

Untersuchung des katalytischen Einflusses von Ceroxid auf die Direktverstromung von Kohlenstoff in einem SOFC-System

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften

Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III
– Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften –
Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplom-Physikerin

Pauline Desclaux



Saarbrücken
2012

Tag des Kolloquiums: 12.10.2012

Dekan: N.N.
Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hempelmann
Prof. Dr. R. Clasen

Vorsitz: Prof. Dr. U. Kazmaier
Akad. Mitarbeiter: Dr. B. Morgenstern

Kurzfassung

Direktkohlenstoff-Brennstoffzellen (DCFC) bieten hohe thermodynamische Wirkungsgrade, die aufgrund der positiven Reaktionsentropieänderung bei der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff 100% geringfügig übersteigt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein DCFC-Teststand weiterentwickelt, der auf dem Konzept einer Festoxidbrennstoffzelle basiert. Dafür befindet sich ein Pressling aus Kohlenstoffpulver anodenseitig in direktem Kontakt mit einer kreisförmigen Elektrolytschicht (Flachzelle mit Standardkathode aus LSM).

Im Zentrum dieser Forschungsarbeit steht die Untersuchung von Elektrokatalysatoren, die unter dieser Konfiguration die Kinetik der Direktoxidation von Kohlenstoff erhöhen. Nach eingehender Literaturrecherche wurde hierfür Ceroxid ausgewählt. Dafür wurde ein Modell entwickelt, in dem die Einzelschritte der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff angegeben werden, um die spezifische Wirkung von Ceroxid mit den Sauerstoffionen darzustellen.

Außerdem wurden modifizierte Anodenbeschichtungen hergestellt, die aus CuO, YSZ und unterschiedlichen Anteilen von GDC bestehen. Diese letzte Anodenkomponente wurde als Katalysator dank seines Ceroxidgehalts (CeO_2) genutzt. Systematische Messungen von Vollzellen wurden im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C durchgeführt, um den katalytischen Einfluss von Ceroxid auf die Kinetik sowie die Reaktionsselektivität der Direktoxidation von Kohlenstoff zu untersuchen.

Abstract

Direct carbon fuel cells (DCFC) offer high thermodynamic efficiencies, slightly exceeding 100% in a wide temperature range due to the positive near-zero value of the reaction entropy change. During this PhD thesis, a DCFC setup has been developed, which is based on the concept of a solid oxide fuel cell. To do that, a pellet of carbon powder is directly placed in contact with the circular thin electrolyte layer at the anode side. Button cells with standard cathodes (LSM-based) have been used.

The focus of the research work has been turned towards the search of electrocatalysts, which enhance kinetics of the direct carbon conversion under this configuration. After an extensive literature research ceria has been selected. Thus, a model has been developed and proposed to explicitly explain the specific effect of ceria in interaction with the oxygen ions in the system. The single steps of the electrochemical oxidation of carbon are given.

Moreover, modified anode layers based on CuO, YSZ and GDC have been developed and deposited on the YSZ electrolytes. Anodes with different GDC contents have been prepared. This anode compound is also catalytic active because of its content

in ceria (CeO_2). Systematic measurements of whole cells have been performed in a temperature range of 750 to 850 °C in order to study the catalytic effect of ceria on the kinetics as well as reaction selectivity of direct conversion of carbon.

Inhaltsverzeichnis

Summary	v
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Stand der Technik [1]	1
1.2.1 Verwendung eines flüssigen Salzschnmelzenelektrolyten	2
1.2.2 Verwendung eines festen oxidkeramischen Elektrolyten	5
1.2.3 Hybridtechnologien	6
1.3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise	9
2 Grundlagen	11
2.1 Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)	11
2.1.1 Grundprinzip	11
2.1.2 Gleichgewichtsspannung und Wirkungsgrad	13
2.1.2.1 Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichts- spannung	13
2.1.2.2 Wirkungsgrad	14
2.1.3 Nernst-Gleichung	15
2.1.4 Zellverluste	16
2.2 Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle (DCFC)	18
2.2.1 Elektrochemie	18
2.2.2 Thermodynamik und Wirkungsgrad	19
2.2.3 Gleichgewichtsspannung	21
2.2.4 Nernstsche Spannung	22
2.3 Boudouard-Gleichgewicht	22
3 Nutzung eines Katalysators an der Anodenseite der DCFC	25
3.1 Begründung	25
3.2 Reaktionsmechanismus für die Direktoxidation von Kohlenstoff in Karbonatschmelzen	26
3.3 Reaktionsmechanismus für die Direktoxidation von Kohlenstoff in einer SOFC	28

3.4	Nutzung von Ceroxid als Katalysator	29
3.4.1	Reaktionsmechanismus für die Dieselrußoxidation	29
3.4.2	Reaktionsmechanismus in einer DCFC	31
3.4.2.1	Vollständige Oxidation von Kohlenstoff	32
3.4.2.2	Partielle Oxidation von Kohlenstoff	32
3.5	Katalytische Aktivität von Ceroxid für die Kohlenstoffmonoxid- Oxidation	33
3.6	Katalytische Aktivität von Ceroxid für das Boudouard-Gleichgewicht	34
4	Brennstoff	35
4.1	Auswahl des Kohlenstoffmaterials	35
4.2	Chemische und physikalische Eigenschaften von Vulcan XC-72	36
4.2.1	Struktur, Teilchengröße und Kristallitparameter	36
4.2.2	Kohlenstoffgehalt und Verunreinigungen	39
4.2.3	BET-Oberfläche und Porengröße	39
4.2.4	Chemische Eigenschaften der Oberfläche	40
4.2.5	Leitfähigkeit	42
4.2.6	Dichte	44
4.2.7	Verbrennungsenthalpie	44
4.2.8	Übersicht der Gesamteigenschaften	45
4.3	Herstellung eines Kohlenstoffpresslings	46
5	Keramikzellen	49
5.1	Begründung der verwendeten Komponenten	49
5.1.1	Elektrolyt	49
5.1.2	Kathode	51
5.1.3	Anode	52
5.1.3.1	Standardanode für Brenngase	52
5.1.3.2	Modifizierte Anode für Kohlenstoff	53
5.2	Hergestellte Anodenbeschichtungen	54
5.3	Ansicht der Zellen und Anoden	54
5.4	Herstellungsverfahren der modifizierten Anodenbeschichtungen	55
6	Aufbau und Messprinzip	57
6.1	Konstruktion des DCFC-Teststandes	57
6.1.1	Aufbau	57
6.1.2	Dichtungskonzept	60
6.1.3	Kontaktierung der Zelle	62
6.1.3.1	Stromabnahme an der Kathodenseite	62
6.1.3.2	Unterschiedliche Konzepte zur Stromabnahme an der Anodenseite	63
6.1.4	Messgeräte und Equipment	66

6.2	Messverfahren und Messtechnik	67
6.2.1	Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien	67
6.2.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	68
6.2.3	Gaschromatographie	70
7	Experimentelle Ergebnisse und Analyse	73
7.1	Nachweis der katalytischen Aktivität von Ceroxid für die Direkt-oxidation von Kohlenstoff	73
7.1.1	Zellcharakterisierung	73
7.1.1.1	Messbedingungen	73
7.1.1.2	Kathodenhalbzelle	73
7.1.1.3	Vollzellen mit CuO-basierten Anoden (55 Vol.%)	75
7.1.2	Diskussion	79
7.1.2.1	Wert der Leerlaufspannung	79
7.1.2.2	Einfluss von Ceroxid auf die Zellverluste	80
7.1.2.3	Einfluss des CuO-Gehalts in der Anodenbeschichtung	84
7.2	Einfluss von Ceroxid auf das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid	85
7.2.1	Abgasanalyse	85
7.2.1.1	Messbedingungen	85
7.2.1.2	Messergebnisse	86
7.2.2	Diskussion	87
8	Zusammenfassung und Ausblick	91
8.1	Zusammenfassung	91
8.2	Ausblick	92
	Abbildungsverzeichnis	93
	Tabellenverzeichnis	97
	Literaturverzeichnis	99
	Danksagung	109
	Eigene Veröffentlichungen und Teilnahmen an Konferenzen	111

Summary

Utilization of carbon in high temperature fuel cells offers at medium term the possibility to directly convert the chemical energy of carbon materials into electricity. As fuel, carbon has the advantage to be an abundant primary energy carrier. Moreover, the thermodynamic efficiency of a direct carbon fuel cell (DCFC) slightly exceeds 100% in a wide temperature range due to the positive near-zero value of the reaction entropy change. As pure carbon dioxide is produced at the anode of a DCFC, it can be easily captured and sequestered. Therefore, a negative carbon dioxide balance is possible, if fuel materials are derived from biomass.

In the last decades, different DCFC concepts have been developed by several research groups. They are classified according to the employed electrolyte type as follows: two possible liquid salt electrolytes (molten carbonate or molten hydroxide) and a solid oxide electrolyte (ceramic layer). Recently, also combined technologies have been developed and investigated. In this work, direct carbon conversion is only studied in a solid oxide fuel cell.

During this PhD thesis, a DCFC setup has been developed at ZAE Bayern, in which a pellet of carbon powder is directly in contact with the circular thin electrolyte layer at the anode side. Button cells with standard cathodes (LSM-based) have been used. The cell temperature is controlled via a tubular furnace, which operates between 700 and 1000 °C. As DCFC systems distinctly differ from classical fuel cells a new concept for current collection has been developed in the anode chamber. The electrical conductivity of the fuel can thus be used because the carbon pellet is placed on the active surface of the anode. Consequently, the requirements of the triple phase boundary on the anode side are decisively changed. In fact, only a two-phase boundary between ionic conducting electrolyte and electronic conducting carbon fuel is sufficient. The electronic connection of the anode is achieved by a platinum mesh at the back side of the carbon pellet, which is pressed against the fuel with a constant pressure.

The focus of the research work has been turned towards the search of electrocatalysts, which enhance kinetics of the direct carbon conversion under this configuration. After an extensive literature research ceria has been selected. Thus, a model has been developed and proposed to explicitly explain the specific effect of ceria in interaction with the oxygen ions in the system. The single steps of the electrochemical oxidation of carbon are given, in analogy with the chemical oxidation of carbon. A part of the single steps for the whole reaction consists of the adsorption of oxygen active species at the surface of carbon particles. The active sites are

here located at surface irregularities, such as edges or steps. Therefore, the carbon structure is also determining the reaction velocity. For this reason, the used carbon black (Vulcan XC-72) has been intensively studied, regarding its physical as well as chemical properties. Analyses such as BET, REM, XRD or EDX have been performed.

In order to test systematically the influence of ceria on the reaction kinetics, modified anode layers based on CuO, YSZ and GDC have been developed and deposited on the YSZ electrolytes. Anodes with different GDC contents have been prepared. Copper is used for its electronic conduction in the electrode while both ceramic composites are ionic conductive. In addition, GDC in the anode layer is also catalytic active because of its content in ceria (CeO_2). By measuring of YSZ cathode half cells as well as whole cells with different anode compositions in the DCFC, the following results have been obtained in an operating temperature range of 750 to 850 °C:

1. Addition of GDC in the anode significantly improved the reaction kinetics. For GDC contents of at least 30 vol%, current densities about 14 times higher can e.g. be achieved compared to half cells without GDC at 800°C and 550 mV.
2. The single steps of the electrochemical direct oxidation of carbon are definitely different from those of the chemical Boudouard reaction. This has been shown by systematic analyses of the anodic off-gas in the DCFC as the obtained CO ratios are much lower (with whole cells as well as cathode half cells) than those of the theoretical Boudouard equilibrium. Thus, the DCFC system is dominated by the complete oxidation of carbon in spite of its high operating temperatures.
3. By determination of each reaction rates it has been found that ceria is catalytic active for both formations of carbon monoxide and carbon dioxide.
4. The achieved CO ratios increase, however, by increasing GDC contents in the anode layer. Thus, GDC catalyzes in particular the partial oxidation of carbon.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	Aktivoberfläche	[cm ²]
a_i	Aktivität einer Spezies i	–
c_i	molare Konzentration einer flüssigen Spezies i	[Mol/L]
c^\ominus	molare Konzentration unter Standardbedingungen; $c^\ominus = 1 \text{ Mol/L}$	[Mol/L]
C	Kapazität	[F]
C_{DL}	Doppelschichtkapazität	[F]
d	Dicke	[mm]
e^-	Elektron mit der negativen Elementarladung $-e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	–
f	Frequenz	[Hz]
f_i	Fugazitätskoeffizient des Gases i ; idealerweise $f_i = 1$	–
F	Faraday-Konstante, $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$	[C/mol]
h	Höhe des Kohlenstoffpresslinges, hier $h = 1 \text{ cm}$	[cm]
I	Strom	[A]
j	Stromdichte	[mA/cm ²]
j_0	Austauschstromdichte	[mA/cm ²]
k	empirische Konstante der Funktion $\rho_s = k/\sqrt{p}$	[$\Omega\text{cm}^2/\text{N}^{0.5}$]
K_B	Gleichgewichtskonstante der Boudouard-Reaktion	–
L	Induktivität	[H]
L_a	Kristallitdurchmesser einer Probe in der Ebene (oder in den Ebenen parallel dazu)	[Å]
L_c	Kristallitdurchmesser einer Probe in der Ebene senkrecht zur Ebene	[Å]
m	benötigte Kohlenstoffmasse, hier knapp 2 g	[g]
n	Anzahl der übertragenen Elektronen bei der Reaktion	–
n_i	Teilchenanzahl der Spezies i	–
dn/dt	Reaktionsrate	[mol/s]
O_{ads}	adsorbierte Sauerstoffspezies an einer Aktivstelle	–
O_O^x	adsorbierte Sauerstoffspezies im Kristallgitter eines Teilchens	–
p	Anpressdruck	[N/mm ²]
p	Gesamtdruck	[bar]
p_i	Partialdruck der Gasspezies i	[bar]
p_0	Sättigungsdruck von Stickstoff, $p_0 = 1 \text{ bar}$	[bar]

p^\ominus	Standarddruck, $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ mit $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$	[bar]
P_{el}	Leistungsdichte	[mW/cm ²]
r_0	Radius eines kugelförmigen Teilchens	[cm]
r	Radius der Kontaktfläche zwischen zwei kugelförmigen Teilchen mit $r < r_0$	[cm]
R	molare Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$	[J/(K.mol)]
R	Widerstand	[Ω]
R_D	Durchtrittswiderstand	[Ω]
R_E	ohmscher Widerstand des Elektrolyten	[Ω]
R_K	Kontaktwiderstand zwischen zwei Kohlenstoffteilchen	[Ω]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
U	Innere Energie des Systems	[J]
$U_{0, \text{Anode}}$	Gleichgewichtspotential an der Anode	[V]
$U_{0, \text{Kathode}}$	Gleichgewichtspotential an der Kathode, üblicher- weise Potentialdifferenz gegen SHE	[V]
$V_{\ddot{O}}$	Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter eines Teilchens	–
x_i	Molenbruch der Spezies i , $0 < x_i < 1$	–
x_{CO}	CO-Anteil im Abgas der Brennstoffzelle	[%]
Z	Impedanz	[Ω]
Z_0	Modul der Impedanz (Konstantwert)	[Ω]
Z'	Realteil der Impedanz	[Ω]
Z''	negative Imaginärteil der Impedanz	[Ω]
Z_{ges}	Gesamtimpedanz	[Ω]
α	Phase einer Spezies (fest, flüssig oder gasförmig)	–
ε	Porosität des Kohlenstoffpresslinges, hier $\varepsilon = 86\%$	[%]
γ	Aktivitätskoeffizient einer verdünnten Flüssigkeit; $0 < \gamma \leq 1$ und idealerweise $\gamma = 1$	–
$\Delta_r G$	Gibbs'sche Freie Energienänderung der Reaktion	[kJ/mol]
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
Δh	spezifische Verbrennungsenthalpie	[kJ/g]
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie	[J/(K.mol)]
ΔU	Zellspannung	[V]
ΔU_0	Leerlaufspannung	[V]
ΔU^{\ominus}_0	thermodynamische Gleichgewichtsspannung	[V]
η	Überpotential in der Zelle	[V]
η_{Anode}	Überpotential in der Anode	[V]
η_B	Brennstoffausnutzungsgrad	[%]
η_{Carnot}	Carnot-Wirkungsgrad	[%]
η_D	Durchtrittsüberpotential	[V]
η_{Diff}	Diffusionsüberpotential	[V]

η_{ges}	Praxis-Gesamtwirkungsgrad	[%]
$\eta_{Kathode}$	Überpotential in der Kathode	[V]
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad	[%]
η_V	Spannungswirkungsgrad	[%]
2θ	Beugungswinkel	[°]
\ominus	Bezeichnung des Standardzustands für eine Substanz in reiner Form bei der jeweiligen Temperatur T und einem Druck $p = 1$ bar	–
μ_i	chemisches Potential der Spezies i	[J/mol]
μ_i^\ominus	chemisches Potential der Spezies i unter Standarddruck	[J/mol]
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient jeder Spezies i , die in der Reaktion beteiligt sind (Edukt: $\nu_i < 0$; Produkt: $\nu_i > 0$)	–
ρ	Dichte eines Materials	[g/cm ³]
$\rho_{Pressling}$	Kohlenstoffpresslingsdichte	[g/cm ³]
$\rho_{Schüttung}$	spezifischer Widerstand einer Schüttung	[Ωcm]
ρ_{spez}	spezifischer Widerstand	[Ωcm]
σ	Leitfähigkeit	[S]
σ_{spez}	spezifische Leitfähigkeit	[S/cm]
Φ	Phasenverschiebung	[rad]
ω	Kreisfrequenz	[rad/s]

Brennstoffzellenart

AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl. <i>alkaline fuel cell</i>)
DCFC	Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle (engl. <i>direct carbon fuel cell</i>)
FB-DCFC	Wirbelschicht-DCFC (engl. <i>fluidized bed direct carbon fuel cell</i>)
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl. <i>molten carbonate fuel cell</i>)
LTA-SOFC	flüssige Zinnanode-SOFC (engl. <i>liquid tin anode SOFC</i>)
PEM-FC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl. <i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i>)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)

Materialien

cermet	Gemisch von Keramik und Metall in einer Elektrode
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
20GDC	GDC mit 20 mol% von CeO ₂ dotiert
Hastelloy X[®]	Austenitische Nickellegierung mit einem Chromanteil von ca. 22% für Hochbeständigkeit gegen Korrosion sowie Oxidation (Bezeichnung: NiCr ₂₂ Fe ₁₈ Mo ₉ Co ₂ W; Werkstoffnr. ~ 2.4665)

Inconel 718[®]	Ausscheidungshärtbare Nickel-Chrom-Legierung mit guter Korrosionsbeständigkeit (Bezeichnung: NiCr ₁₉ Fe ₁₈ Nb ₅ Mo ₃ Ti ₁ -AlCo; Werkstoffnr. 2.4668)
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisenoxid
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit
Macor[®]	Spannend bearbeitbare Glaskeramik, Hauptbestandteile: SiO ₂ (ca. 46%), MgO (ca. 17%) und Al ₂ O ₃ (ca. 16%)
ScSZ	Scandium-stabilisiertes Zirkonoxid
10ScSZ	ScSZ mit 10 mol% von ZrO ₂ dotiert
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
3YSZ	YSZ mit 3 mol% von ZrO ₂ dotiert
8YSZ	YSZ mit 8 mol% von ZrO ₂ dotiert

Messmethoden und -verfahren

BET	Diese Bezeichnung steht für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells: S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
GC	Gaschromatograph
IR- Korrektur	Korrektur der Messwerte einer U-I-Kennlinie mit den ohmschen Verlusten in der Zelle
MFC	Durchflussregler von Gasen (engl. <i>mass flow controller</i>)
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl. <i>normal hydrogen electrode</i>): Elektrode aus Platin in einer sauren Lösung mit Wasserstoffionen; Standardpotential $E_0 = 0,00$ V und Aktivität $a_{H^+} = 1$; Wasserstoff bei 25 °C und unter $p^{\ominus} = 1$ bar
REM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>scanning electron microscopy, SEM</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>transmission electron microscopy</i>)
U-I	Strom-Spannungs-Kurve, ebenfalls U-I-Kennlinie genannt
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

Institutionen

LLNL	Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA
SARA	Scientific Application & Research Associates, Cypress, CA, USA
SRI	Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, USA
ZAE Bayern	Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. Abt. 1 in Garching bei München und Abt. 3 in Erlangen

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Direktkohlenstoff-Brennstoffzellen (engl. *direct carbon fuel cells*, DCFC) bieten mittelfristig die Möglichkeit, einen reichlich verfügbaren Primärenergieträger als Brennstoff zu nutzen. Im Gegensatz zu z.B. Wasserstoff ist ein solcher Brennstoff einfach zu lagern und er kann aus verschiedenen Quellen kommen: u.a. Steinkohle, Braunkohle, verkohlte Biomasse (z.B. Holzkohle) oder kohlenstoffhaltige Abfallstoffe (wie Kunststoff) [2]. Darüber hinaus kann die chemische Energie des Kohlenstoffmaterials direkt in elektrische Energie umgewandelt werden, so dass Hochtemperatur-Brennstoffzellen bei Nutzung von Kohlenstoff effizienter als kohle-gefeuerte Kraftwerke zur Stromerzeugung sind. Außerdem besitzen kohlenstoffhaltige Materialien einen sehr hohen Brennwert bis 20,0 kWh/L [3]. Im Vergleich dazu sind die Brennwerte von flüssigem Wasserstoff 2,4 kWh/L, Benzin 9,0 kWh/L und Diesel 9,8 kWh/L [2].

Der thermodynamische Wirkungsgrad von DCFC-Systemen übersteigt geringfügig 100%, da die Reaktionsentropieänderung bei der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff positiv ist. Darüber hinaus besitzt diese Technologie noch dazu den Vorteil, dass sein Brennstoffausnutzungsgrad bis zu 100 % erreichen kann, weil ein fester Brennstoff in der Brennstoffzelle verwendet wird. Anders gesagt ist die Aktivität des festen Kohlenstoffs nicht gestört, da das Reaktionsprodukt (CO_2) in einer getrennten Gasphase ist.

Das entstehende Abgas an der Anode einer DCFC ist hauptsächlich reines Kohlenstoffdioxid, das relativ einfach ohne weitere Prozess-Schritte sequestriert werden kann. Die Nutzung von karbonisierter Biomasse ermöglicht daher eine negative CO_2 -Bilanz.

1.2 Stand der Technik [1]

Das allererste DCFC-Konzept wurde im Jahr 1896 von William W. Jacques patentiert [4], das aus einem flüssigen Hydroxidschmelzenelektrolyten mit Kohle-Rundstab bestand. Bis in den Siebziger Jahren waren allerdings seine Ergebnisse nicht

reproduzierbar. Studienserien haben schließlich am US-amerikanischen Stanford Research Institute (SRI) gezeigt, dass ein solches System machbar ist. Somit war es klar, dass Strom durch die elektrochemische Oxidation von Kohlenstoff erzeugt werden konnte [5, 6]. Seit den Neunziger Jahren wurde die Brennstoffzellentechnologie deutlich weiter entwickelt.

Bis jetzt werden unterschiedliche DCFC-Konzepte mit drei möglichen Elektrolytarten verwendet: flüssiger Karbonatschmelzenelektrolyt [7], flüssiger Hydroxid-schmelzenelektrolyt [3, 5] und fester oxidkeramischer Elektrolyt [8, 9]. In den zwei ersten Fällen werden eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl. *molten carbonate fuel cell*, MCFC) bzw. eine alkalische Brennstoffzelle (engl. *alkaline fuel cell*, AFC) genutzt. Jedoch sind diese flüssigen Salze bei den hohen Betriebstemperaturen sehr korrosiv, so dass die Materialauswahl (z.B. Zellgehäuse und Stromabnehmer) stark beschränkt ist [10]. Bei Nutzung einer Festoxidbrennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) ist man von diesem Problem nicht betroffen.

In letzter Zeit wurden ebenfalls Hybridtechnologien entwickelt, die eine Kombination unterschiedlicher Konzepte darstellen [10–14]. Zum Beispiel kann ein SOFC-System mit Karbonatschmelzen verwendet werden [15].

Momentan erreichen die besten DCFC-Systeme eine maximale Leistungsdichte bis 450 mW/cm^2 [13]. Darüber hinaus wurden Leistungsdichten von ca. 210 mW/cm^2 bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung einer MCFC mit verteilten Kohlenstoffteilchen im flüssigen Elektrolyten berichtet [16]. Somit ist ein Praxis-Gesamtwirkungsgrad von 60% möglich. Im Vergleich dazu ist es bekannt, dass die PEM-Brennstoffzellen vorläufig die effizienteren Brennstoffzellen sind. Ihre Leistungsdichten liegen bei 300 bis 1000 mW/cm^2 [17].

Die Vorteile und Nachteile jedes DCFC-Konzepts werden nun kurz diskutiert und relevante Ergebnisse erläutert.

1.2.1 Verwendung eines flüssigen Salzsammelenelektrolyten

Karbonatschmelze

Bis jetzt basiert die am häufigsten gebrauchte DCFC auf dem Konzept einer MCFC. Die Kohlenstoffteilchen werden im flüssigen Elektrolyten verteilt. Dieser besteht aus einer eutektischen Karbonatmischung (typischerweise Li_2CO_3 , K_2CO_3 und/oder Na_2CO_3), die die folgenden Vorteile hat: (1) die Kontaktfläche zwischen dem Kohlenstoff und dem Elektrolyten kann unter Verwendung von Karbonatschmelzen erweitert werden, (2) die Schmelztemperatur der eutektischen Karbonatmischung liegt im Bereich von 500 bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und (3) Karbonatschmelzen besitzen eine hohe ionische Leitfähigkeit sowie eine gute chemische Stabilität in Gegenwart von CO_2 [7, 18–20]. Im System sind die Karbonationen (CO_3^{2-}) die Spezies, die an der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff beteiligt sind. Damit sie in der eutektischen Mischung entstehen können, sollen Sauerstoff sowie Kohlenstoffdioxid

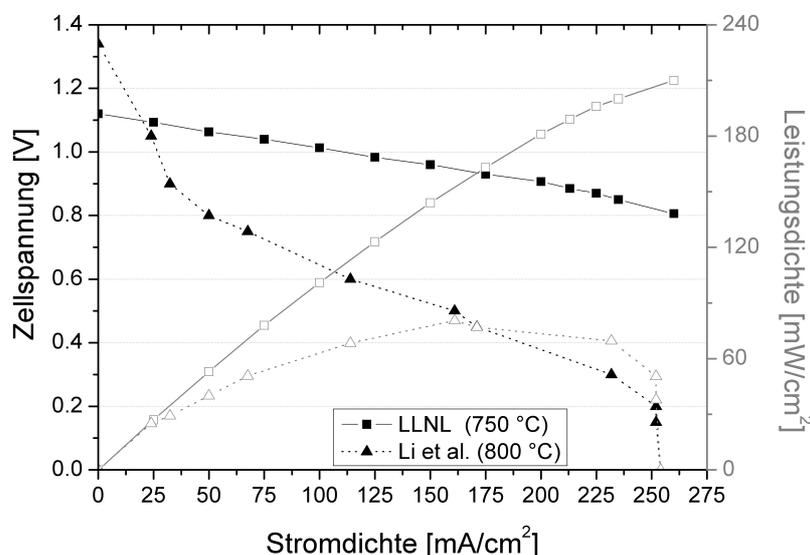


Abbildung 1.1: Vergleich der Zellbetriebsleistung für DCFC basierend auf Karbonatschmelzelektrolyten: am LLNL mit aschefreiem Kohlenstoff bei 750 °C [16] sowie Li und Mitarbeiter mit Aktivkohle bei 800 °C [19].

an der Kathodenseite verwendet werden [2]. Typischerweise liegen die Betriebstemperaturen zwischen 600 und 850 °C.

In den letzten zwei Jahrzehnten haben Cooper und Mitarbeiter am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) in den USA intensiv an diesem DCFC-Konzept gearbeitet [21–23]. Mit Nutzung von aschefreiem Kohlenstoff (Aschegehalt unter 0.2 wt.%) wurden Leistungsdichten von ca. 210 mW/cm² bei 750 °C und bei einer Zellspannung von 0,8 V erreicht [16]. Dies entspricht an diesem Punkt einem Spannungswirkungsgrad von 79%.

In Australien (Universität Queensland) haben Forscher Leistungsdichten von 94 mW/cm² bei 800 °C und bei einer Zellspannung von 0,5 V mit Aktivkohle messen können [19]. Ein Vergleich der Zellbetriebsleistungen ist in Abbildung 1.1 angegeben. Darüber hinaus haben beide Gruppen gezeigt [7, 19], dass die Zellbetriebsleistung stark von Kohlenstoffparametern (wie z.B. Teilchengröße, BET-Oberfläche¹, Kristallinitätsgrad oder Kohlenstoffgehalt) abhängig ist. Somit sind amorphe Kohlenstoffe, d.h. niedriger Kristallinitätsgrad und hohe BET-Oberfläche, in der Regel elektrochemisch reaktionsfähiger als graphitische Materialien. Einfluss der Verunreinigungen (z.B. Schwefel, Silikate und Asche) wurden ebenfalls untersucht [7, 24, 25].

¹„BET“ steht für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells: S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller.

Hydroxidschmelze

Ein weiteres Konzept, das für die Direktoxidation von Kohlenstoff verwendet werden kann, basiert auf einer AFC. Ähnlich wie bei MCFC wird ein flüssiger Elektrolyt benutzt, allerdings besteht er aus Hydroxidschmelzen (typischerweise LiOH, KOH oder NaOH). Da eutektische Hydroxidmischungen bereits zwischen 400 und 750 °C ausreichende ionische Leitfähigkeiten besitzen, sind sie weniger korrosiv. Dementsprechend können günstige Materialien z.B. für die Kathode (basiert auf Nickelschaum) und die Zellgehäuse (Edelstahl) verwendet werden. Darüber hinaus ist eine höhere Reaktionsrate der Direktoxidation von Kohlenstoff mit einem solchen System möglich, weil nur wenige Kohlenstoffmonoxid unter 700 °C (s. Abschnitt 2.3) entsteht [10]. Ein Kohlenstoffstab aus Reingraphit wird als Brennstoff sowie als Anode verwendet und Hydroxidionen (OH^-) sind an der elektrochemischen Reaktion beteiligt. Um eine unabänderliche Beschädigung wegen des Verbrauchs des flüssigen Elektrolyten zu vermeiden, soll deshalb befeuchtete Luft an die Kathodenseite geleitet werden. Außerdem führt der Zusatz von Wasserdampf im Elektrolyten zu einer Erhöhung seiner ionischen Leitfähigkeit, da polare Moleküle hinzugefügt werden [3, 10, 26]. Typischerweise liegen die Betriebstemperaturen dieses Konzepts zwischen 400 und 700 °C.

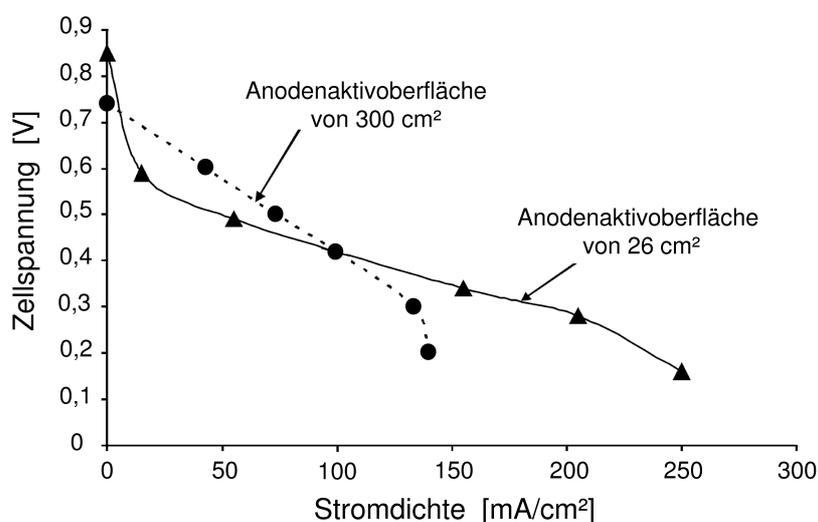


Abbildung 1.2: Zellbetriebsleistung bei 630 °C von zwei DCFC-Prototypen mit unterschiedlichen Anodenaktivoberflächen; Konzept von SARA, basiert auf Hydroxidschmelzenelektrolyten [3].

Seit Mitte der Neunziger Jahre wurde dieses DCFC-Konzept am US-amerikanischen Scientific Application & Research Associates (SARA) entwickelt [27, 28]. Unterschiedliche Prototypen wurden von Zecevic und Mitarbeitern getestet [3], die sich darin unterscheiden: Anodenaktivoberfläche (26 bzw. 300 cm²) und verwendetes Kathodenmaterial. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1.2 für eine Betriebstemperatur

von 630 °C dargestellt. Es wurden niedrigere Stromdichten im zweiten Prototyp trotz seiner höheren Anodenaktivoberfläche gemessen. Das liegt daran, dass der Stofftransport der Reduktionsreaktion von Sauerstoff beschränkt ist. Dies kann dennoch mit einem alternativen Kathodenmaterial verbessert werden, das eine höhere Oberflächenrauigkeit besitzt. Außerdem wurde berichtet, dass eine mittlere Leistungsdichte von 40 mW/cm² über 540 h bei einer Zellspannung von 0,3 V erreicht wurde. Bei diesem Langzeittest lagen die maximalen Leistungsdichtenwerte zwischen 120 und 180 mW/cm² [3].

1.2.2 Verwendung eines festen oxidkeramischen Elektrolyten

Mittels einer SOFC sind Zellbeschädigungen geringer, da keine korrosive Flüssigkeit im Gegensatz zu den beiden oben erwähnten Konzepten verwendet wird. Die Sauerstoffionen (O²⁻) werden direkt durch den festen Elektrolyten befördert, so dass nur Sauerstoff an der Kathodenseite benötigt wird. Somit werden Recyclingkreisläufe vermieden [2, 29]. Das Kohlenstoffpulver befindet sich auf der Anode und soll dennoch in engem Kontakt mit dieser bleiben, was an einer Fest/Fest-Grenzfläche schwierig sein kann [30]. Darüber hinaus sollten Brennstoffe mit einem hohen Kohlenstoffgehalt (möglichst > 90%) im System verwendet werden, damit die Anode in dieser Zeit nicht beschädigt wird. Z.B. können Ascheansammlungen oder Schwefelspuren bis zur Deaktivierung der Elektrode führen [31]. Die Betriebstempe-

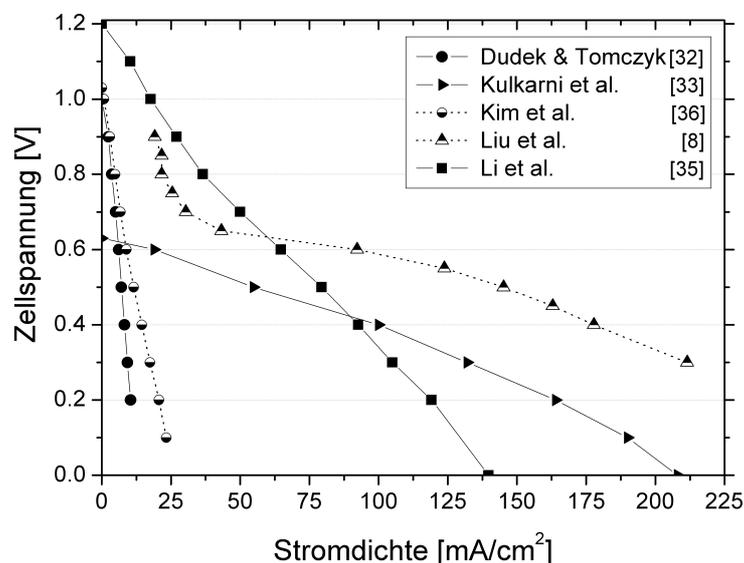


Abbildung 1.3: Vergleich der Strom-Spannung-Kennlinien bei 800 °C für die unterschiedlichen Gruppen, die momentan eine DCFC mit festem oxidkeramischem Elektrolyten verwenden.

raturen sind von dem verwendeten Elektrolytmaterial in der Zelle abhängig und können zwischen 600 und 1000 °C liegen. Zusätzliche Informationen zu diesen Materialien befinden sich in Kapitel 5. Das Grundprinzip einer SOFC wird in Abschnitt 2.1.1 im Detail vorgestellt.

Weltweit arbeiten unterschiedliche Gruppen mit einem SOFC-System, um Kohlenstoff direkt zu verstromen. Als Zelldesign wird teils ein Flachzellenkonzept (engl. *button cells*) [32–36] oder ein Röhrenkonzept (engl. *tubular*) [9,37] verwendet. In Abbildung 1.3 wird eine Übersicht der aktuellen Zellbetriebsleistung bei 800 °C für alle Gruppen angegeben. Dennoch muss dieser Vergleich vorsichtig interpretiert werden, da die verwendeten Zellen sehr unterschiedlich voneinander sein können. Sie unterscheiden sich hauptsächlich dadurch: (1) Zelldesign sowie Zellgröße, (2) verwendetes Material des Elektrolyten sowie der Elektroden und (3) benutztes Kohlenstoffmaterial (z.B. Aktivruß oder Graphit).

1.2.3 Hybridtechnologien

Kombination einer SOFC mit flüssiger Karbonatschmelzenanode

In dieser Hybrid-DCFC werden die Vorteile einer MCFC mit denen einer SOFC kombiniert. Wie bereits in Abschnitt 1.2.2 erwähnt, benötigt ein SOFC-System keinen Recyclingkreislauf, da die Elektrolytschicht die Kathode gegen die Korrosivität von Karbonatschmelzen schützt. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung einer eutektischen Karbonatmischung als sekundäre Anode (1) eine gute Benetzung der

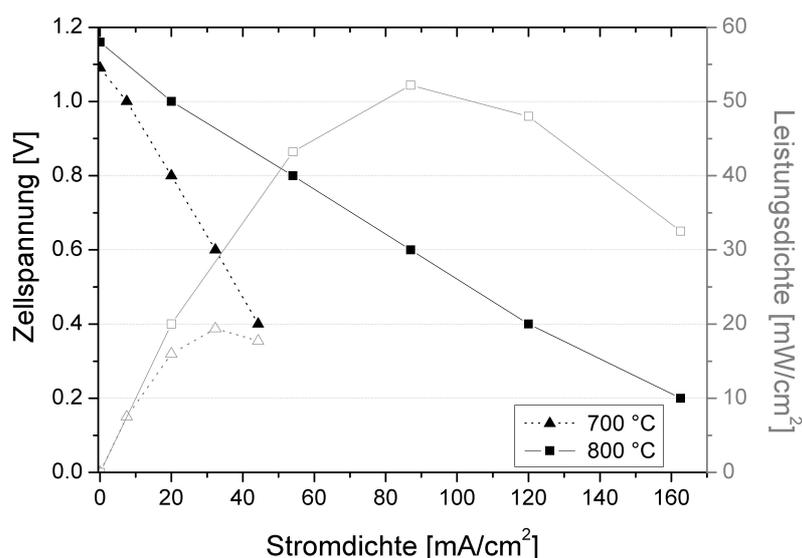


Abbildung 1.4: Erhaltene Strom-Spannungs-Kennlinien der Hybrid-DCFC (Flachzellenkonzept) an der Universität St. Andrews; Messungen bei 700 °C sowie bei 800 °C mit verteilten Rußteilchen in Karbonatschmelzen [38].

verteilten Kohlenstoffteilchen im aufgeschmolzenen Salz und (2) infolgedessen eine erweiterte Reaktionszone [39,40]. Die Oxidation von Kohlenstoff läuft hier innerhalb von zwei Schritten ab und Sauerstoffionen (O^{2-}) sowie Karbonationen (CO_3^{2-}) sind an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt. Hybrid-DCFC werden hauptsächlich zwischen 800 und 1000 °C betrieben wegen der Nutzung des YSZ-Materials als Elektrolyt.

Dieses Konzept wurde zuerst 1998 von Hemmes und Mitarbeitern vorgestellt [41]. Es wurde dann intensiv in Schottland (Universität St. Andrews) in der Gruppe des Professors J. Irvine getestet [38–40,42–47]. Sie benutzen beide Flachzellen- und Röhrenkonzepte. In Abbildung 1.4 sind neue Ergebnisse der Gruppe mit einer Flachzelle angegeben [38]. Ein Vergleich der erhaltenen Strom-Spannungs-Kennlinien ist bei 700 °C und 800 °C für verteilte Rußteilchen in Karbonatschmelzen dargestellt. Bei 800 °C wurden Stromdichten bis 140 mA/cm² bei einer Zellspannung von 0,3 V gemessen.

DCFC mit einem zusätzlichen chemischen Reaktionsschritt

Es gibt zwei unterschiedliche Konzepte, die eine DCFC mit einem zusätzlichen chemischen Reaktionsschritt verwenden. In beiden Fällen basieren sie auf einer SOFC-Zelle:

- **Wirbelschicht-DCFC** (engl. *fluidized bed direct carbon fuel cell*, FB-DCFC)

Das Konzept wurde seit den Neunziger Jahren in den USA (Universität Stanford) entwickelt [48]. Vom Prinzip her läuft es wie folgt: In der Anodenkammer werden die Kohlenstoffteilchen zuerst in einer CO₂-Atmosphäre zu CO bei Hochtemperatur vergast. Es handelt sich um eine Boudouard-Vergasung (s. Abschnitt 2.3). Dann findet die elektrochemische Reaktion der Kohlenstoffmonoxid-Oxidation in einer SOFC-Standardzelle statt. Zusätzliche Informationen zu den Zellmaterialien finden sich in Kapitel 5. Somit wird Kohlenstoff in der FB-DCFC vollständig zu CO₂ umgewandelt. Die rohrförmige SOFC basiert auf dem Elektrolytmaterial YSZ und die Anodenbeschichtung besitzt eine gute Beständigkeit gegen CO. Die Wirbelschicht ermöglicht einen engen Kontakt zwischen dem Gas (CO₂) und den Kohlenstoffteilchen. Darüber hinaus können in diesem System unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien (z.B. Kohle oder verkohlte Biomasse) verwendet werden, da der Brennstoff nicht in Direktkontakt mit der Anode ist. Die Betriebstemperaturen der FB-DCFC liegen über 800 °C.

Zuerst wurde Helium als inertes Gas verwendet, um das Medium zu wirbeln. 2008 wurde berichtet [30], dass eine maximale Leistungsdichte von ca. 140 mW/cm² bei einer Zellspannung von 0,5 V und bei 900 °C gemessen werden konnte. Als Brennstoff wurde synthetischer Kohlenstoff benutzt.

Danach wurde das Konzept weiter entwickelt. Ein CO₂-Recyclingkreislauf wurde in die Anodenkammer gebaut und somit war kein zusätzliches Spülgas mehr in der

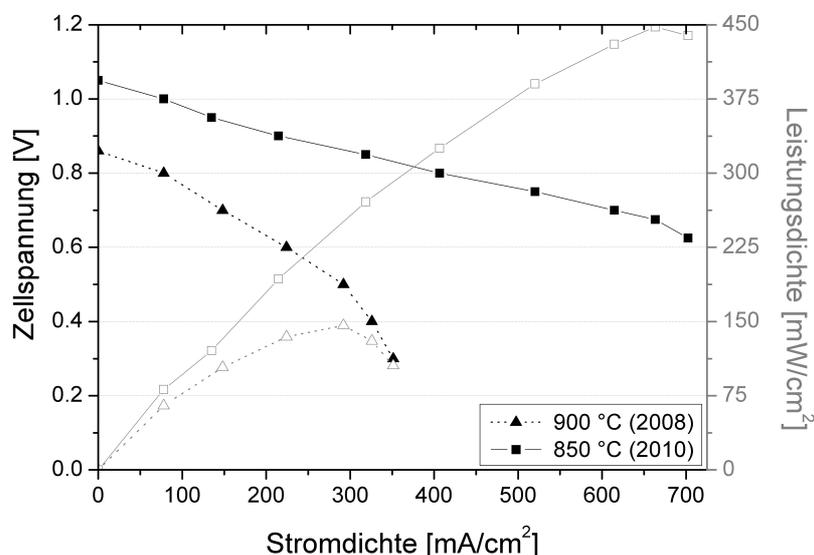


Abbildung 1.5: Vergleich der Zellbetriebsleistung für unterschiedliche Wirbelschicht-DCFC, die beide an der Universität Stanford entwickelt wurden: bei 900 °C mit synthetischem Kohlenstoff [30] sowie bei 850 °C mit vergaster Holzkohle in CO₂ [13].

Wirbelschicht nötig. Vor kurzem hat T. Gür veröffentlicht [13, 49], dass eine maximale Leistungsdichte von 450 mA/cm² in der FB-DCFC bei 0,64 V und 850 °C mit vergaster Holzkohle in CO₂ erreicht wurde. Es ist momentan die höchste DCFC-Betriebsleistung, von der in der Literatur berichtet wurde. Ein Vergleich der Ergebnisse von 2008 und 2011 ist in Abbildung 1.5 angegeben.

- **Flüssige Zinnanode-SOFC** (engl. *liquid tin anode SOFC*, LTA-SOFC)

Diese DCFC wurde in der US-amerikanischen Firma CellTech Power entwickelt [50, 51]. Sie besteht aus einer rohrförmigen SOFC-Standardhalbzelle und einer zinnhaltigen flüssigen Anode. Da der Elektrolyt in Direktkontakt mit der flüssigen Anode ist, kann das Element Sn elektrochemisch zu SnO₂ oxidiert werden. Zinn regeneriert sich dann in einem chemischen Schritt wieder, in dem SnO₂ und Kohlenstoff zusammen reagieren, wodurch CO₂ entsteht. Darüber hinaus können beliebige Kohlenstoffmaterialien in der LTA-SOFC dank einer Membrane zwischen dem Brennstoff und dem zinnhaltigen Bad verwendet werden, da die Verunreinigungen im Kohlenstoff nicht den Prozess stören [2]. Die LTA-SOFC wird hauptsächlich bei 1000 °C wegen kinetischen Gründen betrieben.

2008 wurde berichtet [16], dass eine mittlere Leistungsdichte von 213 mW/cm² in der LTA-SOFC bei 1000 °C und bei einer Zellspannung von 0,64 V erreicht wurde. Dies entspricht an diesem Punkt einem Spannungswirkungsgrad von 82%. Die maximale Leistungsdichte lag dennoch bei 290 mW/cm² (0,57 V). Für die Messung wurde Kohlenstaub verwendet. 2011 stellte der Firmenleiter T. Tao neue Ergebnisse mit

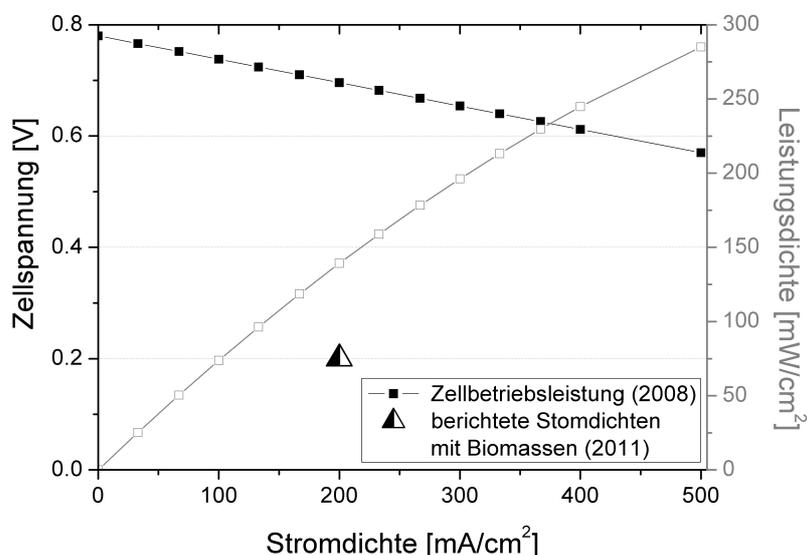


Abbildung 1.6: Erreichte Zellbetriebsleistungen bei 1000 °C mit der LTA-SOFC der Firma CellTech Power: die Daten von 2008 wurden mit Kohlenstaub [16] und die von 2011 mit unterschiedlichen Biomassematerialien [14] gemessen.

Brennstoffen aus Biomasse vor [14]. Es wurden Brennstoffausnutzungsgrade von über 96% erreicht und kurzfristig keine Zellschädigung wegen z.B. Ascheansammlungen oder Schwefelspuren beobachtet. Darüber hinaus konnten Leistungsdichten zwischen 70 und 80 mW/cm² im System gemessen werden. Eine Übersicht der Ergebnisse befindet sich in Abbildung 1.6.

1.3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

In dieser Arbeit beschränkt sich die Aufgabe auf die Direktverstromung von Kohlenstoff in einem SOFC-System. Das Grundprinzip der SOFC sowie die entsprechenden theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 2 beschrieben: Erstens für eine konventionelle SOFC (Betrieb mit Wasserstoff) und dann für eine modifizierte SOFC, die mit Kohlenstoff als Brennstoff betrieben wird.

Es wurde bereits in Abschnitt 1.2.2 erwähnt, dass der Brennstoff möglichst rein sein soll, um eine Beschädigung der Anodenoberfläche aufgrund von z.B. Ascheansammlungen oder Schwefelspuren zu vermeiden. Daher wurde der Furnace-Ruß „Vulcan XC-72“ aufgrund seines extrem hohen Reinheitsgrads sowie seiner hohen elektrochemischen Reaktivität in Brennstoffzellen ausgewählt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenstoffmaterials werden in Kapitel 4 im Detail vorgestellt.

Darüber hinaus war es notwendig einen zweckmäßigen Messaufbau in Betrieb zu setzen, mit dem reproduzierbare Messungen durchgeführt werden konnten. Die

schwierigsten Punkte im Systembau waren das Dichtungskonzept sowie die Kontaktierung der Zelle an der Anodenseite. Dies wird in Kapitel 6 erklärt.

In der Literatur (s. Abschnitt 1.2.2) untersuchen mehrere Gruppen weltweit die Direktverstromung von Kohlenstoff mittels eines SOFC-Konzepts. Sie benutzen entweder eine Standardanode (Nickel-basiert), eine Anode aus poröser Silberleitpaste oder keine richtige Anodenbeschichtung (blanker Elektrolyt). Die Neuheit dieser Arbeit liegt also teilweise darin, dass modifizierte Anodenbeschichtungen speziell für die Verwendung von Kohlenstoff als Brennstoff in der SOFC hergestellt wurden. Dafür wurde Nickel durch Kupfer ersetzt. Dies erfolgte in Zusammenarbeit mit der Abteilung 3 des ZAE Bayern. Die Anodenbeschichtungen wurden auf Standard-Kathodenhalbzellen aufgebracht. Die Vorstellung der Standardmaterialien der SOFC-Zellen sowie der Begründung der neuen Materialien in der Anodenzusammensetzung werden in Kapitel 5 angegeben.

Dennoch besitzt Kupfer im Gegensatz zu Nickel keine katalytische Eigenschaft. Deshalb war eine Literaturrecherche nötig, um einen Katalysator für die Kohlenstoffoxidation zu finden. Als Hauptkandidat bietet sich Ceroxid an dank seiner Fähigkeit entweder Sauerstoffspezies unter reduzierender Atmosphäre zu befreien oder sie unter oxidierender Atmosphäre zu speichern. Außerdem ist Ceroxid bereits als Katalysator für die Rußoxidation in Dieselmotoren bekannt. Mögliche Reaktionsmechanismen sowie neue vorgeschlagene Reaktionsmechanismen (Kohlenstoffoxidation in einer Brennstoffzelle) werden für diesen Katalysator in Kapitel 3 diskutiert.

Schließlich werden die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 7 vorgestellt und analysiert. Ceroxid wird mittels Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) als Katalysator in der Anode verwendet. Aufgrund seiner Dotierung bietet dieses Material zusätzlich eine höhere mechanische Stabilität sowie eine ionische Leitfähigkeit. Dies ist ein neuer Aspekt dieses Themas, da GDC zwar bereits in einem SOFC-System unter Verwendung von Kohlenstoff getestet wurde [33], aber nicht direkt als Komponente in der Anodenbeschichtung. Somit wurden unterschiedliche GDC-Gehalte in der Anodenzusammensetzung getestet, um die katalytische Aktivität von Ceroxid im System unter dieser Konfiguration zu beweisen. Es wurden dazu Messungen durchgeführt, um die Zusammensetzung des Abgases der DCFC zu analysieren. Dadurch kann eine eventuelle Reaktionsselektivität zwischen den beiden Oxidationen von Kohlenstoff aufgezeigt werden.

Kapitel 2

Grundlagen

Dieses theoretische Kapitel wird in drei Teile aufgeteilt. Zuerst werden die Grundlagen einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Erklärung seines Grundprinzips angegeben. Darüber hinaus wird die Bestimmung des Wirkungsgrads in einem solchen System erklärt und der Begriff der Nernst'schen Gleichung wird eingeführt. Die unterschiedlichen Zellverlustarten werden ebenfalls diskutiert.

Im zweiten Hauptteil dieses Kapitels werden die oben erwähnten Grundlagen für eine Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle angepasst. Schließlich wird das Auftreten des Boudouard-Gleichgewichts im System erklärt, das bei Hochtemperatur in Kontakt mit Kohlenstoff stattfindet.

2.1 Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Bei Hochtemperaturen wurden unterschiedliche Brennstoffzellensorten entwickelt, die über 500 °C betrieben werden können: Alkalische Brennstoffzelle (AFC) mit einem flüssigen Elektrolyten aus Hydroxidschmelzen, Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und Festoxidbrennstoffzelle (SOFC). Die beiden ersten Konzepte wurden bereits kurz in Kapitel 1 Abschnitt „Stand der Technik“ eingeführt, allerdings nur unter Verwendung von Kohlenstoff als Brennstoff. In dieser Arbeit wird dennoch nur das Konzept einer Festoxidbrennstoffzelle im Detail vorgestellt: Erstens für konventionelle SOFC (Betrieb mit Wasserstoff) und dann für eine modifizierte SOFC, die mit Kohlenstoff als Brennstoff betrieben wird.

2.1.1 Grundprinzip

Wie der Name der Festoxidbrennstoffzelle vermuten lässt, besitzt diese Brennstoffzellenart eine feste Zelle, die aus einer Festoxidelektrolytschicht zwischen zwei Elektroden besteht. Der Elektrolyt ist für Sauerstoffionen leitfähig, obwohl die beiden Elektroden eine Mischung von ionischen und elektronischen Leitern (s. Kapitel 5) besitzen.

Die Betriebstemperaturen sind durch das Elektrolytmaterial der Zelle bedingt und in der Regel wird Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) verwendet. Dies sorgt also

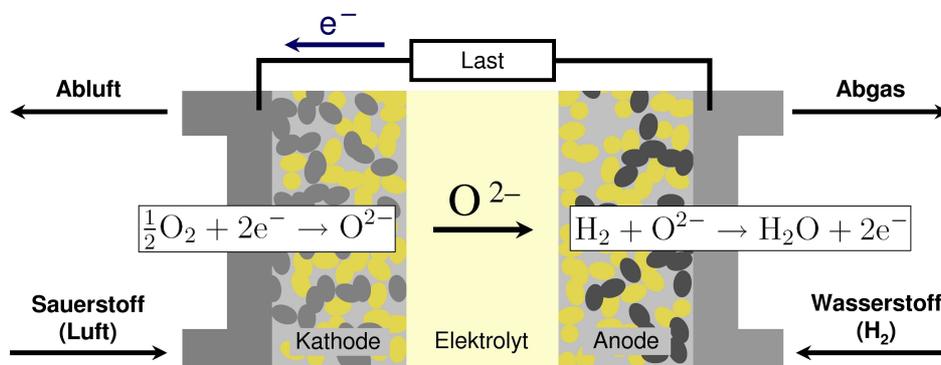


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer SOFC unter Verwendung von Luft (Kathodenseite) und Wasserstoff (Anodenseite).

dafür, dass SOFC-Systeme häufig in einem Temperaturbereich von 800 bis 1000 °C betrieben werden. Zusätzliche Informationen zu diesem Material finden sich in Kapitel 5. Darüber hinaus sind zwei unterschiedliche Zelldesigns für SOFC möglich, die entweder ein Flachzellenkonzept oder ein Röhrenkonzept bieten [52].

Eine schematische Darstellung des Grundprinzips einer SOFC ist unter Verwendung von Luft und Wasserstoff in Abbildung 2.1 angegeben. An der Kathodenseite wird synthetische Luft oder reiner Sauerstoff zugeführt, wo dann die Reduktion von Sauerstoff stattfindet. Die entstehenden Sauerstoffionen (O^{2-}) wandern dann durch die Elektrolytschicht ab. Sobald sie die Anodenbeschichtung erreicht haben, werden sie in den Poren mit dem gasförmigen Brennstoff (hier Wasserstoff) reagieren. An der Anode findet die elektrochemische Wasserstoffoxidation statt, bei der Wasserdampf und Elektronen entstehen. Durch den Transport der Elektronen in der externen Last wird schließlich Strom erzeugt.

Die Halbzellenreaktionen sind für die Kathode bzw. Anode wie folgt angegeben:



Somit ist die Gesamtreaktion in der Brennstoffzelle:



Es ist bekannt, dass die Teilchendichte in einem Festkörper um drei Größenordnungen höher als bei einem Brenngas ist [17]. Deswegen besitzen die Elektroden eine optimierte Struktur mit Poren, damit ihr aktiver Wirkraum im Volumen erweitert wird. Somit kann das Gas sich innerhalb der Schicht verteilen und mit den unterschiedlichen Komponenten reagieren. An der sog. Dreiphasengrenze (engl. *triple phase boundary*) kann eine elektrochemische Reaktion stattfinden, da die Gasteilchen

gleichzeitig in Kontakt mit den beiden ionischen und elektronischen Leitern sind [53]. Dies ist in Abbildung 2.1 zu erkennen: Die hellen bzw. dunklen Ovale bezeichnen den ionischen bzw. elektronischen Leiter in der Elektrode und das Gas ist in grau dargestellt. Darüber hinaus kann ein Katalysator im System eingemischt werden, der die Kinetik der Reaktion an dieser Stelle beschleunigt. Zusätzliche Informationen dazu finden sich ebenfalls in Kapitel 5.

SOFC-Systeme bieten den Vorteil, dass nur Luft an der Kathodenseite benötigt wird, so dass keine Recyclingkreisläufe (wie z.B. bei MCFC) verwendet werden müssen [2]. Darüber hinaus leidet diese Brennstoffzellenart im Gegenteil zu z.B. einer PEM-Brennstoffzelle nicht unter Wasserhaushaltsproblemen und sie besitzt eine gute CO-Beständigkeit. Das liegt daran, dass Kohlenstoffmonoxid in PEM-Systemen zur Deaktivierung des Katalysators in der Membrane führt. Dies findet bei einer SOFC nicht statt und CO kann sogar als Brenngas verwendet werden. Die erzeugte Abwärme kann ebenfalls in Verbindung mit anderen Systemen (z.B. Kraft-Wärme-Kopplungen) genutzt werden [52]. Dennoch ist die Auswahl der Materialien in einer SOFC aufgrund seiner hohen Betriebstemperaturen stark beschränkt und thermische Spannungen können problematisch sein, was ein gutes Dichtungskonzept im System erschwert [52].

2.1.2 Gleichgewichtsspannung und Wirkungsgrad

2.1.2.1 Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung

In einer galvanischen Zelle wird die chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Der Anteil der maximalen elektrischen Energie ist als Änderung der Gibbs'schen Freien Reaktionsenergie $\Delta_r G$ bezeichnet. Die elektrische Arbeit $nF\Delta U_0$ muss also gleich der maximalen elektrischen Energie sein, die von der Zelle geleistet werden kann. Dabei sind n die Zahl der übertragenen Elektronen bei der Reaktion, F die Faraday-Konstante und ΔU_0 die thermodynamische Gleichgewichtsspannung. Somit gilt [53]:

$$\Delta_r G = -nF\Delta U_0. \quad (2.4)$$

Die thermodynamische Gleichgewichtsspannung ist als die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode definiert, so dass $\Delta U_0 = U_{0, Kathode} - U_{0, Anode}$. Hierbei ist $U_{0, Kathode}$ ebenfalls eine Potentialdifferenz, üblicherweise im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode (engl. *normal hydrogen electrode*, NHE). Die beiden Gleichgewichtselektrodenpotentiale sind von an der jeweiligen Elektrode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen bestimmt. Darüber hinaus entspricht die Gleichung (2.4) einem stromlosen Gleichgewichtszustand der Zelle, d.h. es findet kein Reaktionsablauf statt [53, 54].

Unter Standardbedingungen ist der Zustand einer Substanz deren reine Form bei der jeweiligen Temperatur T und einem Druck $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ [54]. In dieser Arbeit ist dieser Standardzustand mit dem Index „ $^\ominus$ “ bezeichnet.

Somit lässt sich der Wert der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung in der Zelle mit der Gleichung (2.4) berechnen und ist folgend in Funktion der Betriebstemperatur T angegeben [54]:

$$\Delta U_0^\ominus(T) = - \frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{nF}. \quad (2.5)$$

Dieser theoretische Wert ermöglicht, verschiedene Brennstoffe und Temperaturen miteinander zu vergleichen (s. Abschnitt 2.2.3).

2.1.2.2 Wirkungsgrad

In einer Brennstoffzelle kann der Gesamtwirkungsgrad auf verschiedene Weise bezeichnet werden. Hier wird der Praxis-Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle berücksichtigt, der als das Produkt unterschiedlicher Faktoren definiert ist: Der thermodynamische Wirkungsgrad, der Spannungswirkungsgrad und der Brennstoffausnutzungsgrad [17].

- Der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} wird als das Verhältnis von der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T)$ zur Reaktionsenthalpie $\Delta_r H(T)$ definiert [53]:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta_r G(T)}{\Delta_r H(T)} = 1 - T \frac{\Delta_r S(T)}{\Delta_r H(T)}. \quad (2.6)$$

Für eine exotherme Reaktion ($\Delta_r H < 0$) sind zwei Fälle zu unterscheiden: Bei Entropieabnahme ($\Delta_r S < 0$) ist der thermodynamische Wirkungsgrad kleiner als eins und Wärme wird in der Zelle frei; Im Gegensatz dazu ist bei Entropiezunahme ($\Delta_r S > 0$) ein thermodynamischer Wirkungsgrad größer als eins möglich. Da $|\Delta_r G(T)| > |\Delta_r H(T)|$ ist, wird sich der Betrag über eins durch eine Entnahme von Wärme aus der Umgebung ausgleichen. Bei der Nutzung von Wärmekraftmaschinen sind so hohe thermodynamische Wirkungsgrade dennoch nicht möglich. Das liegt daran, dass der Carnot-Wirkungsgrad $\eta_{Carnot} = 1 - T_1/T_2$ durch Anfangstemperatur T_1 und Endtemperatur T_2 ($T_1 < T_2$) beschränkt ist. Beispielsweise erreicht er weniger als 80% selbst bei 1000 °C [2].

- Der Spannungswirkungsgrad η_V ist als $\Delta U(I)/\Delta U_0^\ominus$ angegeben [53]. Unter Belastung der Zelle ist die gemessene Spannung niedriger als die thermodynamische Gleichgewichtsspannung, u.a. aufgrund des Durchtrittsüberpotentials, das sich durch die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben lässt (s. Abschnitt 2.1.4). Das bedeutet also, dass je höher das Gesamtüberpotential ist, desto niedriger wird der Beitrag des Spannungswirkungsgrads.
- Der Brennstoffausnutzungsgrad η_B berücksichtigt in der Zelle den Brennstoff, der nicht in Strom umgewandelt wird.

Somit lässt sich der Praxis-Gesamtwirkungsgrad η_{ges} einer Brennstoffzelle wie folgt schreiben [17, 52]:

$$\eta_{ges} = \eta_{th}\eta_V\eta_B = \frac{\Delta_r G(T)}{\Delta_r H(T)} \cdot \frac{\Delta U(I)}{\Delta U_0^\ominus} \cdot \eta_B. \quad (2.7)$$

2.1.3 Nernst-Gleichung

Thermodynamisch betrachtet besteht die Innere Energie U eines Gemischsystems aus drei unterschiedlichen Anteilen [54]: Wärme, mechanische Arbeit und chemische Arbeit. Für eine allgemeine infinitesimale Änderung der Inneren Energie dU ergibt sich:

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

mit μ_i als chemisches Potential der Spezies i und n_i seiner entsprechenden Teilchenanzahl im System.

Damit der Einfluss der Spezieszusammensetzung im System auf die Zellspannung verstanden werden kann, soll der Begriff des chemischen Potentials eingeführt werden. Es beschreibt, wie die Gibbs'sche Freie Energie sich im System verändert, während der Reaktionsablauf stattfindet. Für jede Spezies, die sich an der Reaktion beteiligt, ist ein sog. chemisches Potential bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck vorhanden, das wie folgt definiert ist [17]:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2.9)$$

Die Phase jeder Spezies i (fest, flüssig oder gasförmig) ist mit α bezeichnet. Darüber hinaus teilt μ_i^α sich in zwei Anteile auf: (1) Anteil für konstante Konzentrationen und (2) konzentrationsabhängiger Term. Die Konzentration jeder chemischen Spezies wird durch die Aktivität a_i angegeben, so dass gilt:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \cdot \ln a_i \quad (2.10)$$

Hierbei sind R die molare Gaskonstante, T die Temperatur (in Kelvin angegeben) und μ_i^\ominus das chemische Potential der Spezies i unter Standarddruck. Die Aktivität einer Spezies i ist als a_i bezeichnet. Für ein ideales Gas ist die Aktivität $a_i = f_i p_i / p^\ominus = f_i x_i \cdot p / p^\ominus$, wobei f_i der Fugazitätskoeffizient ist, p_i der Partialdruck jeder Spezies, x_i der Molenbruch, p der Gesamtdruck und $p^\ominus = 1$ bar der Standarddruck. Hierbei müssen $\sum_i p_i = p$ und $\sum_i x_i = 1$ unter Berücksichtigung aller Gasspezies i in der Zusammensetzung stimmen. Für eine Flüssigkeit oder einen Festkörper in reiner Form kann die Aktivität als $a_i = 1$ betrachtet werden. Im Fall einer idealen verdünnten Flüssigkeit ist die entsprechende Aktivität $a_i = \gamma c_i / c^\ominus$ mit

γ dem Aktivitätskoeffizienten, c_i der molaren Konzentration der Spezies i und c^\ominus der Konzentration unter Standardbedingungen (in der Regel 1 Mol/L) [17, 54]. Im Allgemeinen werden die Aktivitäts- bzw. Fugazitätskoeffizienten als eins angenommen.

Mit Kombination der Gleichungen (2.9) und (2.10) kann die Änderung der Gibbs'schen Freien Energie für das System mit i Spezies berechnet werden [17]:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i^\ominus + RT \cdot \ln a_i) dn_i \quad (2.11)$$

Somit bekommt man die Änderung der Gibbs'schen Freien Reaktionsenergie $\Delta_r G$. Diese Gleichung nennt sich van't Hoff'sche Reaktionsisotherme [17]:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} . \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet ν_i den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizient im Reaktionsablauf. Wenn die Spezies ein Produkt der Reaktion ist, ist der stöchiometrische Koeffizient positiv. Im Gegensatz dazu ist er negativ, wenn es sich um ein Edukt handelt.

Nach Gleichung (2.4) erhält man schließlich die Zellspannung bei Nicht-Standardbedingungen. Diese Gleichung ist als Nernst-Gleichung bekannt [17, 54]:

$$\Delta U_0(T) = \Delta U_0^\ominus(T) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (2.13)$$

$\Delta U_0(T)$ bezeichnet die Leerlaufspannung der Zelle bei einer bestimmten Betriebstemperatur und $I = 0$. In der Praxis ist dieser Wert allerdings niedriger als die thermodynamische Gleichgewichtsspannung $\Delta U_0^\ominus(T)$ (s. Abschnitt 2.1.2). Dieses Phänomen wird im nächsten Abschnitt genauer erklärt.

2.1.4 Zellverluste

Bisher wurde nur der stromlose Gleichgewichtszustand betrachtet. Wenn nun ein Strom in der Zelle fließt, sinkt die Zellspannung ab, d.h. ist $\Delta U(I) < \Delta U_0$. Dies liegt daran, dass die Zelle nicht mehr reversibel arbeiten kann, sobald sie in Betrieb ist. Anders gesagt bedeutet das, dass die maximal mögliche Arbeit danach nicht mehr geleistet werden kann. Aber selbst bei $I = 0$ ist die gemessene Leerlaufspannung ΔU_0 niedriger als die thermodynamische Gleichgewichtsspannung ΔU_0^\ominus aufgrund von Mischpotentialen oder anderen parasitären Prozessen (z.B. hohe Aktivierungsverluste in Kombination mit internen Leckströmen [55]).

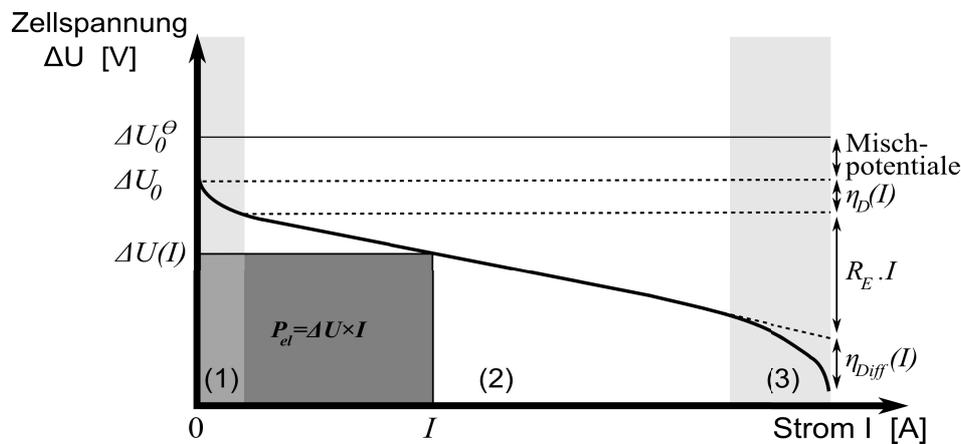


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie.

Die Abweichung der Zellspannung von der Leerlaufspannung nennt man Überpotential, das nachher in dieser Arbeit als $\eta(I)$ bezeichnet wird. Also wird die Zellspannung so definiert [56]:

$$\Delta U(I) = \Delta U_0 - \eta(I) \quad (2.14)$$

Darüber hinaus ist das auftretende Überpotential die Summe der Überpotentiale an beiden Elektroden, so dass $\eta_i = |\eta_{i, Kathode}| + |\eta_{i, Anode}|$ [53].

In Abbildung 2.2 ist eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie dargestellt. Man kann beobachten, dass unterschiedliche Bereiche erscheinen, da unterschiedliche Effekte die Reaktionskinetik beeinflussen:

- Bereich (1): bei kleinen Strömen dominieren die Aktivierungsverluste. Da der Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Elektroden/Elektrolyt eine endliche Geschwindigkeit besitzt, kommt es bei Stromfluss zur Verschiebung der Elektrodenpotentiale in Form eines sog. Durchtrittsüberpotentials $\eta_D(I)$. Das hat zur Folge, dass die Zellspannung in diesem Bereich schnell abfällt. Dies lässt sich durch die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben, die für eine Elektrode den Zusammenhang zwischen der Stromdichte $j = I/A$ (mit A der Aktivoberfläche) und der Elektrodenüberspannung darstellt. Die Aktivierungsenergie kann ebenfalls bestimmt werden. Es muss dennoch beachtet werden, dass die Aktivierungsverluste in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle sehr viel niedriger sind als die bei niedrigen Temperaturen (z.B. PEM-Brennstoffzellen bis 200 °C). Dieser Punkt wird später in der Arbeit diskutiert.
- Bereich (2): mit zunehmender Stromstärke werden Verluste hauptsächlich durch ohmsche Verluste verursacht. Das Überpotential schreibt sich also nach dem ohmschen Gesetz $R_E \cdot I$ und infolgedessen ist der Abfall der Zellspannung linear. Der ohmsche Widerstand R_E besteht aus den Widerständen des Elektrolyten und der Elektroden sowie den Kontaktwiderständen, allerdings trägt

der Elektrolytwiderstand dazu am meisten bei.

- Bereich (3): bei hohen Stromstärke treten zusätzlich Konzentrationsverluste auf, da der Stofftransport zu und von den Elektrodenoberflächen zu langsam wird. Der Diffusionsprozess ist also begrenzt und das Überpotential $\eta_{Diff}(I)$ ist für die Verluste verantwortlich.

Die Zellspannung ergibt sich nach Gleichung 2.14 zu [52, 53, 57]:

$$\Delta U(I) = \Delta U_0 - [\eta_D(I) + R_E \cdot I + \eta_{Diff}(I)] \quad (2.15)$$

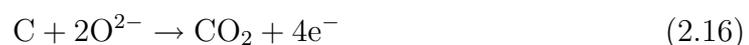
Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Hauptverlust in einer SOFC aus dem ohmschen Verlust des Elektrolyten besteht. Das liegt daran, dass der Betrag des ionischen Widerstands höher als der der elektrischen Widerstände in Elektroden ist. Dadurch wurden die folgenden Widerstände bei 800 °C in den unterschiedlichen Zellschichten einer konventionellen SOFC bestimmt [56]: 50 Ωcm in einem YSZ-Elektrolyten, ca. 10^{-2} Ωcm für eine LSM-basierte Kathode und ca. 10^{-4} Ωcm in einer Cermet-Anode aus Ni-YSZ.

2.2 Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle (DCFC)

Das DCFC-Konzept begrenzt sich hier auf das einer SOFC, in der Kohlenstoff als Brennstoff verwendet wird. Dennoch wurde bereits im Abschnitt 1.2 erwähnt, dass andere Elektrolytkonzepte ebenfalls möglich sind, die einen flüssigen Elektrolyten verwenden: Hydroxidschmelze (400 – 700°C) oder Karbonatschmelze (600 – 850°C). Je nachdem sind Hydroxidionen (OH^-) bzw. Karbonationen (CO_3^{2-}) an der elektrochemischen Reaktion beteiligt. Darüber hinaus bieten Hybridtechnologien die Möglichkeit, die Oxidation von Kohlenstoff innerhalb von zwei Schritten ablaufen zu lassen. Hierbei kann z.B. eine Kombination der Ionen CO_3^{2-} und O^{2-} im System verwendet werden (s. Abschnitt 1.2).

2.2.1 Elektrochemie

An der Anodenseite der Hochtemperatur-Brennstoffzelle kann die elektrochemische Oxidation von Kohlenstoff entweder in einem Vierelektronenprozess oder in einem Zweielektronenprozess stattfinden. Dies sind die sog. vollständigen bzw. partiellen Oxidationen von Kohlenstoff. Die beiden Halbzellenreaktionen lauten:



An der Kathodenseite läuft die oben erwähnte Halbzellenreaktion (2.1) wie in einer konventionellen SOFC. Somit lassen sich die beiden Gesamtreaktionen der Oxidationen von Kohlenstoff so schreiben:



Diese beiden Reaktionen sind exotherm und die Werte ihrer Entropieänderung lassen sich bei 800 °C aus den thermodynamischen Daten der Referenz [58] berechnen.

2.2.2 Thermodynamik und Wirkungsgrad

Die thermodynamischen Daten der beiden Reaktionen der Oxidation von Kohlenstoff sind in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C in Tabelle 2.1 angegeben. Die Werte der Gibbs'schen Freien Energienänderung der Reaktion ($\Delta_r G$) und der Reaktionsenthalpieänderung ($\Delta_r H$) sind beide negativ, was bedeutet, dass beide Reaktionen exergonisch und exotherm sind. Im Fall der vollständigen Kohlenstoffoxidation ist insbesondere zu beobachten, dass der Wert der Reaktionsentropieänderung positiv und betragsmäßig klein ist. Dies lässt sich dadurch erklären:

- die Stoffmenge im Gaszustand bleibt in dieser Reaktion erhalten, da ein Mol des Produkts CO_2 aus einem Mol Sauerstoff entsteht. Dies führt deshalb zu einem Wert der Reaktionsentropieänderung im Bereich von Null ($\Delta_r S = 2,9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ bei 25 °C [7, 58]);
- die Unordnung des Systems nimmt beim Reaktionsablauf zu, da CO_2 mehr Freiheitsgrade als O_2 besitzt. D.h. es muss gelten: $\Delta_r S > 0$.

	C + O ₂ → CO ₂			C + $\frac{1}{2}$ O ₂ → CO		
T [°C]	600	800	1000	600	800	1000
$\Delta_r G$ [kJ/mol]	-395,8	-396,0	-396,1	-189,0	-206,8	-224,2
$\Delta_r H$ [kJ/mol]	-394,4	-395,0	-395,6	-111,2	-112,4	-113,7
$\Delta_r S$ [J/(K·mol)]	1,6	0,9	0,4	89,2	87,9	86,8

Tabelle 2.1: Thermodynamische Daten bei Temperaturen von 600, 800 sowie 1000 °C für die beiden Reaktionen der Oxidation von Kohlenstoff [58].

In Abbildung 2.3 ist die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Wirkungsgrads für verschiedene Reaktionen angegeben. Seine Bedeutung wurde bereits in Abschnitt 2.1.2.2 behandelt und diskutiert. Aufgrund der positiven Reaktionsentropieänderung bei der Oxidation von Kohlenstoff ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) übersteigt der thermodynamische Wirkungsgrad 100%. Darüber hinaus bleibt der Wert relativ konstant über den ganzen Temperaturbereich, da der Betrag der Reaktionsentropie klein gegenüber diesem der Reaktionsenthalpie ist. Somit erreicht man

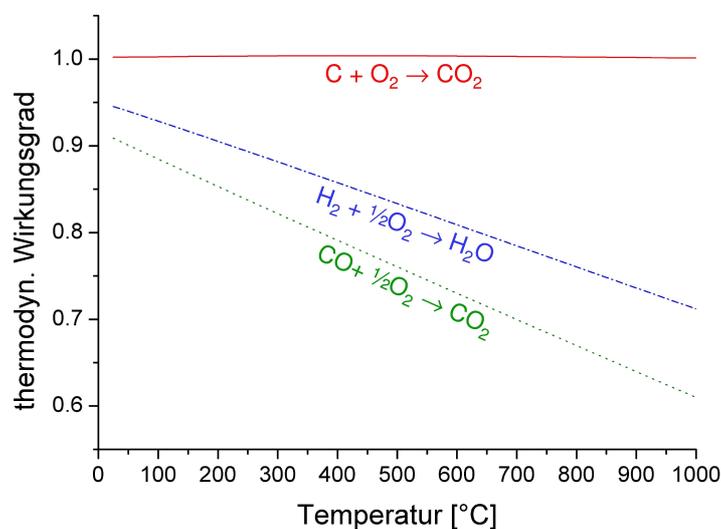


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Wirkungsgrads für verschiedene Reaktionen.

einen Wert von 100,3% bei 800 °C. Im Gegensatz dazu nimmt der thermodynamische Wirkungsgrad bei den Oxidationen von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid stark mit steigender Temperatur ab: bei 800 °C ist η_{th} nur 76% (H₂-Oxidation) und 66% (CO-Oxidation), s. Abbildung 2.3.

Da das Reaktionsprodukt (CO₂ bzw. CO) sich in einer getrennten Gasphase befindet, sind seine Aktivität und die von Kohlenstoff unveränderlich. Also kann in einer DCFC wie in PEM-Brennstoffzellen ein Brennstoffausnutzungsgrad bis 100% erreicht werden. Dies steht im Gegensatz zu wasserstoff-betriebenen SOFC-Systemen, in welchen der entstehende Wasserdampf in der Anodenkammer den Wasserstoffbrennstoff verdünnt, so dass der Brennstoffausnutzungsgrad auf ca. 70% begrenzt ist [7]. In DCFC-Systemen stehen die beiden Oxidationsreaktionen von Kohlenstoff aber in ständiger Konkurrenz zur Boudouard-Reaktion (s. Abschnitt 2.3), bei der das entstehende CO₂ und Kohlenstoff in einem chemischen Reaktionsschritt in CO über 700 °C umgesetzt werden. Diese letzte Reaktion ist dennoch endotherm und betrifft die Brennstoffausnutzung, welche zu einer Verringerung des Praxis-Gesamtwirkungsgrads der DCFC führt.

Es werden typischerweise Spannungswirkungsgrade bis 80% für DCFC erreicht [59]. Somit sind mit DCFC-Systemen Praxis-Gesamtwirkungsgrade bis 80% möglich, die deutlich höher sind als die von kohlegefeuerten Kraftwerken. Diese sind nämlich durch den Carnot-Wirkungsgrad beschränkt (s. Abschnitt 2.1.2.2). Allerdings erreicht man mit Gas- und Dampf-Kraftwerken heutzutage Wirkungsgrade von bis zu 87%.

2.2.3 Gleichgewichtsspannung

Ein Vergleich der erhaltenen Werte der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung ist in Abbildung 2.4 in Abhängigkeit der Temperatur für die oben erwähnten Reaktionen dargestellt. Für die vollständige Oxidation von Kohlenstoff ist die thermodynamische Gleichgewichtsspannung wieder fast konstant, da seine Werte der Gibbs'schen Freien Energienänderung der Reaktion trotz der Temperaturänderung sehr ähnlich bleiben (s. Tabelle 2.1). Somit kann der Wert $\Delta U_0^\ominus = 1,03 \text{ V}$ für Betriebstemperaturen von $700 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ übernommen werden [58]. Im Gegensatz dazu nehmen die thermodynamischen Gleichgewichtsspannungen bei den Oxidationen von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid stark mit steigender Temperatur ab: Bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen sie bei nur $0,98 \text{ V}$ (s. Abbildung 2.4). Darüber hinaus zeigt die Reaktion der partiellen Oxidation von Kohlenstoff eine starke Abhängigkeit von den Betriebstemperaturen. Auf dem Graph können die Werte $1,07 \text{ V}$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1,16 \text{ V}$ bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ abgelesen werden.

Außerdem muss berücksichtigt werden, dass der Kurvenverlauf der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und der partiellen Oxidation von Kohlenstoff gespiegelt ist, da die Summe dieser beiden Reaktionen wieder die Reaktion (2.18) gibt, die nichts anderes als die vollständige Oxidation von Kohlenstoff ist. Bei zunehmenden Temperaturen wird das Entstehen von CO aber gegenüber dem von CO_2 bevorzugt. Dies ist in Abbildung 2.4 mit dem Abschnitt der drei Geraden bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen. Dieses Phänomen ist mit dem Boudouard-Gleichgewicht eng verbunden, das in Abschnitt 2.3 diskutiert wird.

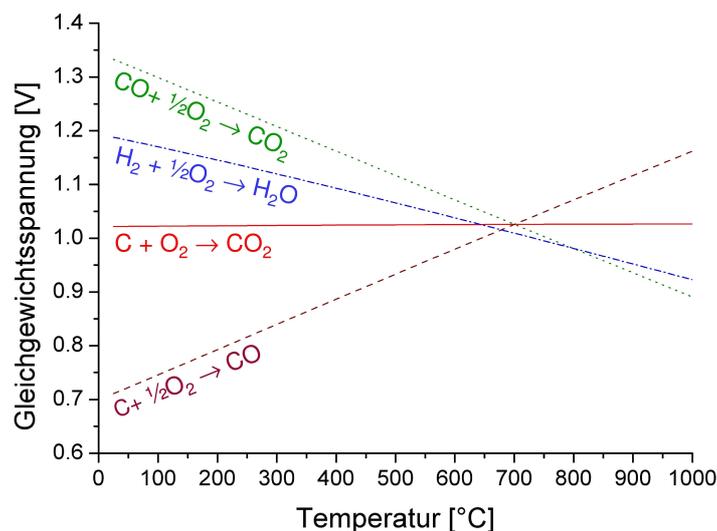


Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung für verschiedene Reaktionen.

2.2.4 Nernstsche Spannung

Die allgemeine Form der Nernst-Gleichung wurde bereits in Abschnitt 2.1.3 angegeben und kann nun für den Fall der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff angepasst werden:

- nach Reaktionen (2.1) und (2.16) erhält man für die vollständige Oxidation, die in einem Vierelektronenprozess abläuft:

$$\Delta U_0(T) = \Delta U_{0,C \rightarrow CO_2}^\ominus(T) + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left(1 \cdot \frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}} \right) \quad (2.20)$$

- nach Reaktionen (2.1) und (2.17) ergibt sich für die partielle Oxidation, die in einem Zweielektronenprozess abläuft:

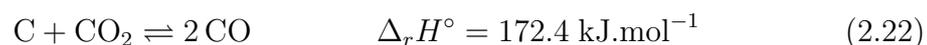
$$\Delta U_0(T) = \Delta U_{0,C \rightarrow CO}^\ominus(T) + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(1 \cdot \frac{p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}} \right) \quad (2.21)$$

Hierbei wird die Kohlenstoffaktivität als $a_c = 1$ gesetzt in Übereinstimmung mit Abschnitt 2.1.3.

In Wirklichkeit besteht das System aus einem Gemisch von CO_2 und CO , in dem die genauen Anteile nicht bekannt sind.

2.3 Boudouard-Gleichgewicht

Zusätzlich zu den elektrochemischen Reaktionen (2.16) und (2.17) reagieren CO und CO_2 in Kontakt mit Kohlenstoff nach dem sog. Boudouard-Gleichgewicht [3, 10]:



Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Aktivität von Kohlenstoff idealerweise eins ist (s. Abschnitt 2.1.3), lässt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2.22) einfach berechnen, sobald die Gaspartialdrücke bekannt sind. Sie kann ebenfalls als Funktion der Betriebstemperatur mit der Gibbs'schen Freien Energienänderung der Reaktion angegeben werden.

Somit gilt [11]:

$$K_B = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} = e^{\Delta_r G(T) / RT} \quad (2.23)$$

Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion (2.22) ist sowohl stark von der Betriebstemperatur (s. Abbildung 2.5) als auch vom angelegten Druck im System abhängig [60]. Bei niedrigen Temperaturen entsteht nur wenig CO . Im Gegensatz dazu wird das Reaktionsgleichgewicht bei Betriebstemperaturen von höher als

700 °C immer mehr in die Richtung der CO-Produktion verschoben. Der CO-Anteil wird wie folgt berechnet:

$$x_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}} \cdot 100 \quad (2.24)$$

Im Gleichgewichtszustand und bei $p = 1$ atm ist der CO-Anteil ca. 25% bei 600 °C und der Wert liegt bei fast 90% bei 800 °C. Da durch diese endotherme Reaktion Kohlenstoff verbraucht wird, führt der Boudouard-Reaktionsablauf zu einem Brennstoffverlust und einem Energieverlust im System. Die Betriebstemperaturen in der DCFC müssen also nach Möglichkeit gesenkt werden, um dies zu vermeiden. Sie liegen momentan über 750 °C (siehe roter Pfeil in Abbildung 2.5).

Darüber hinaus kann das entstehende Kohlenstoffmonoxid weiter elektrochemisch oxidiert werden, um CO₂ in einem zweiten Schritt zu bilden [3].

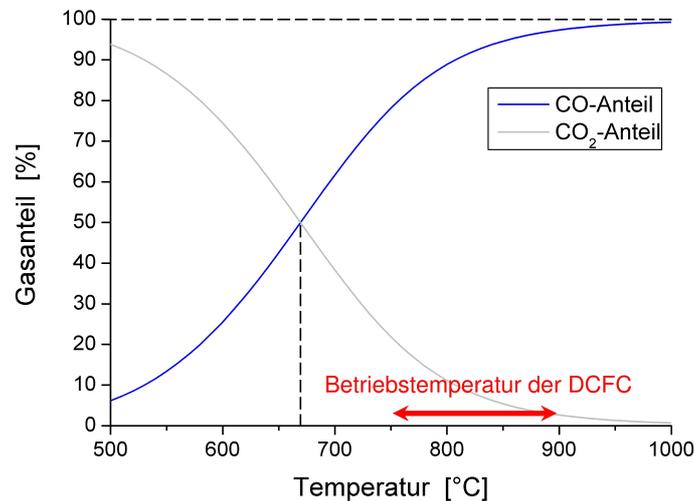


Abbildung 2.5: Verlauf der CO- und CO₂-Anteile im Temperaturbereich 500 – 1000°C im Gleichgewichtszustands der Boudouard-Reaktion. Die Werte sind bei einem Druck von 1 atm = 1,01325 bar angegeben.

Kapitel 3

Nutzung eines Katalysators an der Anodenseite der DCFC

Damit die Direktoxidation von Kohlenstoff in der DCFC mit einem geeigneten Katalysator stattfinden kann, sollte zuvor eine Literaturrecherche durchgeführt werden. In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise erklärt. Zunächst wird angegeben, warum die Nutzung eines Katalysators im System notwendig ist und welche Möglichkeiten man für ein solches System hat. In der Literatur wurden bereits Reaktionsmechanismen für die Direktoxidation von Kohlenstoff in einer Brennstoffzelle vorgeschlagen, die allerdings keinen Katalysator verwenden. Zuerst wird der Reaktionsmechanismus in einem flüssigen Elektrolyten aus Karbonatschmelzen beschrieben und dann wird der in einer SOFC auf dem Elektrolytmaterial YSZ diskutiert.

Als Elektrokatalysator in der DCFC fiel die Entscheidung auf Ceroxid, welches bereits dafür bekannt ist, die Rußoxidation in Dieselmotoren zu begünstigen. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird deshalb angegeben. Mit Nutzung von Kohlenstoff als Brennstoff in einem SOFC-System sind allerdings die Betriebsbedingungen der Rußoxidation unterschiedlich, da kein Sauerstoff in der Anodenkammer ist und die Sauerstoffionen vom Elektrolyten angeliefert werden. Infolgedessen werden neue Reaktionsmechanismen unter dieser Konfiguration für die elektrochemische Oxidation von Kohlenstoff vorgeschlagen. Somit wird die katalytische Aktivität von Ceroxid für die vollständigen sowie für die partiellen Oxidationen von Kohlenstoff diskutiert.

Da die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation im System wegen der porösen Struktur der Anode ablaufen kann, wird der Einfluss von Ceroxid auf diese Reaktion berücksichtigt. Schließlich wird ebenfalls die mögliche katalytische Aktivität von Ceroxid für das Boudouard-Gleichgewicht diskutiert.

3.1 Begründung

Die Betriebstemperaturen der DCFC müssen wegen des Boudouard-Gleichgewichts gesenkt werden, damit weniger Kohlenstoffmonoxid entsteht. Dies bedeutet aber,

dass die Kinetik der ablaufenden Reaktionen ebenfalls abnimmt. Somit wird ein Katalysator im System benötigt. Seine Aufgabe ist die Reaktionen zu beschleunigen, ohne direkt an ihnen beteiligt zu sein. Ein Katalysator kann ebenfalls spezifisch zu einer bestimmten Reaktion sein.

Die Rußoxidation ist eine komplexe Reaktion, die unterschiedliche Zwischenzustände beinhaltet [61,62]. Zwei unterschiedliche Katalysatortypen können geeignet sein, die wie folgt wirken:

- Bildung von Aktivsauerstoffradikalen an der Katalysatoroberfläche und Adsorption vom Kohlenstoff: Dafür können verschiedene Oxide verwendet werden, wie z.B. Ceroxid [63] oder Zirkonoxid [64];
- Bildung von Karbid, d.h. Kohlenstoff löst sich im Katalysator: Die 3d-Übergangsmetalle bieten diese Fähigkeit. Insbesondere sind die Werte der jeweiligen Bildungsenthalpie für die Carbidgeform von Nickel (Ni_3C), Kobalt (Co_2C) und Eisen (Fe_3C) die niedrigsten und knapp höher als Null [65]. Dies bedeutet, dass diese Carbide sich einerseits im Kontakt mit Kohlenstoff bilden können und andererseits sich relativ einfach lösen können. Allerdings sind z.B. Nickelcarbide hochgiftig.

Aufgrund der bestehenden Literaturhinweise in diesem Bereich und der möglichen Giftigkeit von Carbiden in der Brennstoffzelle wurde die Recherche in Richtung eines Katalysators orientiert, der Aktivsauerstoffradikale an seiner Oberfläche bildet, welche dann von Kohlenstoff adsorbiert werden.

3.2 Reaktionsmechanismus für die Direktoxidation von Kohlenstoff in Karbonatschmelzen

2003 wurde ein Reaktionsmechanismus von J. F. Cooper für die Direktoxidation von Kohlenstoff in Karbonatschmelzen vorgeschlagen [3, 7, 10, 22]. Die Nutzung von Karbonatschmelzen als flüssiger Elektrolyt ermöglicht es, die Kontaktfläche zwischen dem Kohlenstoff und dem Elektrolyten zu erweitern (s. Abschnitt 1.2.1).

Da sich der Schmelzelektrolyt bei 700 °C stark aufspaltet, führt es zur Bildung von Sauerstoffionen. Sie sind deshalb die Spezies, die im Reaktionsmechanismus beteiligt sind. Dieses Phänomen wurde mit Nutzung von einem basischen (z.B. Karbonatschmelzen) sowie sauren Elektrolyten (z.B. Kryolith) beobachtet [7]. Das Spalten des Elektrolyten ist für Karbonatschmelze in Reaktion (3.1) bzw. für eine $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mischung in Reaktion (3.2) angegeben:



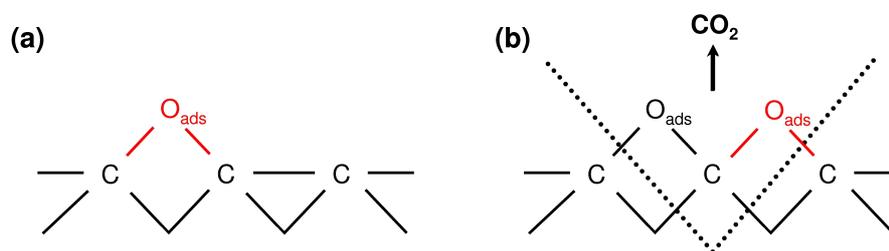
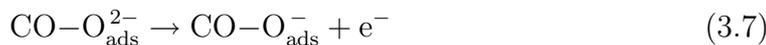
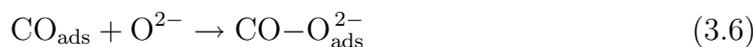


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff in Karbonatschmelzen: (a) Die erste Adsorption findet an einer Aktivstelle der Kohlenstoffoberfläche statt und ein C_2O -Komplex wird gebildet; (b) Ein weiteres Sauerstoffion wird von diesem Komplex adsorbiert, so dass C_3O_2 vorläufig an der Oberfläche entsteht. Schließlich wird an dieser Stelle ein CO_2 -Molekül desorbiert [7, 22].

Der Ablauf der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff teilt sich dann in sieben weitere Schritte auf. An den Aktivstellen werden die Sauerstoffionen von Kohlenstoffatomen adsorbiert. Zwei Adsorptionen finden bei dem Gesamtprozess statt. Sie sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die erste Adsorption wird durch Reaktion (3.3) beschrieben. Daraus folgt dann eine schnelle Entladung, die in zwei Schritten stattfindet. Die Ablaufschritte sind in den Reaktionen (3.4) und (3.5) angegeben:



Ein weiteres Sauerstoffion wird dann an der Aktivstelle CO_{ads} adsorbiert. Diese Reaktion ist in Reaktion (3.6) gezeigt. Sie läuft dennoch relativ langsam ab, da sie kinetisch begrenzt ist. Hohe Überpotentiale sind deshalb nötig, damit die Reaktion weiter bis zum Produkt CO_2 stattfinden kann. Ähnlich wie in den Reaktionen (3.4) und (3.5) erfolgt eine Entladung in zwei Schritten nach der zweiten Adsorption. Dies wird durch die Reaktionen (3.7) sowie (3.8) beschrieben. Somit gilt:



Schließlich findet die Desorption von Kohlenstoffdioxid an der Oberfläche statt. Dies bedeutet, dass sich nicht nur die beiden adsorbierten Sauerstoffatome sondern auch das beteiligte Kohlenstoffatom von der Aktivoberfläche abtrennen werden. Diese Reaktion läuft wie folgt:



3.3 Reaktionsmechanismus für die Direktoxidation von Kohlenstoff in einer SOFC

Der oben genannte Reaktionsmechanismus ist für eine MCFC unter Verwendung von Kohlenstoff gut geeignet, da die Brennstoffteilchen im flüssigen Elektrolyten verteilt werden. In einer SOFC besitzen die Kohlenstoffteilchen mit der Anodenbeschichtung aber nur einen Punktkontakt, so dass die Reaktion nur mit Oberflächen-Sauerstoffspezies stattfinden kann. Es wird dennoch vermutet, dass die elektrochemische Oxidation von Kohlenstoff in einem SOFC-System mit einem ähnlichen Prozess wie in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle ablaufen muss [10].

Im Gegensatz zu einer MCFC werden die Sauerstoffionen in der SOFC direkt vom Elektrolyten (YSZ) angeliefert. Die Übertragung der Sauerstoffspezies läuft deshalb durch das Kristallgitter der Teilchen im Elektrolytmaterial (engl. *bulk transfer*) ab und wird mittels der sog. Kröger-Vink-Bezeichnung beschrieben. Die Sauerstoffspezies, die vom Kristallgitter eines Teilchens adsorbiert werden, sind als O_O^x gekennzeichnet. Ähnlich sind die Sauerstofflückenstellen im Kristallgitter dieses Teilchens als V_O^\bullet angegeben.

2011 erscheint ein möglicher Reaktionsmechanismus in einer SOFC für die Direktoxidation von Kohlenstoff [64]. Er lässt sich von dem in Abschnitt 3.2 inspirieren. Die Autoren nehmen an, dass Carbonyl-Gruppen an der Grenzfläche zwischen den O^{2-} -Ionen von YSZ und dem Brennstoff auftreten. Somit würden die Sauerstoffspezies von Kohlenstoff adsorbiert.

Dank der ionischen Leitfähigkeit des Festoxidelektrolyten ergibt sich also an der Oberfläche der YSZ-Teilchen:

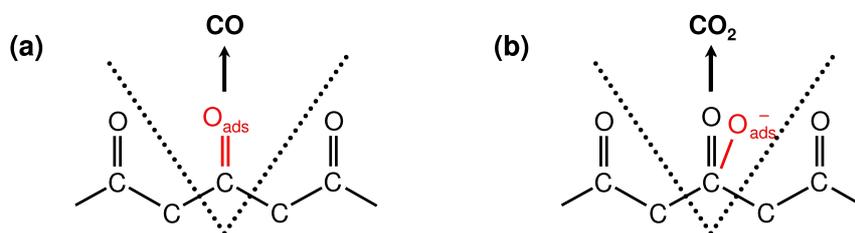


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff auf einer YSZ-Oberfläche: (a) Die erste Adsorption findet an einer Aktivstelle der Kohlenstoffoberfläche mit Bildung einer Carbonyl-Gruppe statt und ein CO-Molekül wird desorbiert; (b) Der Prozess kann ebenfalls an dieser Stelle mit der Adsorption eines weiteren Sauerstoffions ablaufen und somit wird ein CO₂-Molekül desorbiert [64].

Der Ablauf der ersten Adsorption mit der Entladung in zwei Schritten ist der gleiche wie im Reaktionsmechanismus von J. F. Cooper, d.h. es finden die Reaktionen (3.3) bis (3.5) statt. Dennoch wird danach Kohlenstoffmonoxid an der Kohlenstoffoberfläche desorbiert (s. Abbildung 3.2 a). Somit gilt:



Der Prozess kann aber ebenfalls weiter mit einer zweiten Adsorption von Sauerstoffion stattfinden und CO_2 wird dann desorbiert. Dies ist in Abbildung 3.2 b dargestellt und die entsprechenden Schritte befinden sich in den Reaktionen (3.6) bis (3.9).

3.4 Nutzung von Ceroxid als Katalysator

Ceroxid kann für die Nutzung als Katalysator in der DCFC gut geeignet sein, da es bekanntermaßen fähig ist, entweder Sauerstoffspezies unter reduzierender Atmosphäre frei zu setzen oder sie unter oxidierender Atmosphäre zu speichern. Darüber hinaus ist dieser Sauerstoffspeicher bereits als Katalysator für die Rußoxidation in Dieselmotoren bekannt [61, 62] und seine gute katalytische Aktivität in Hochtemperaturbrennstoffzellen wurde für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen [66, 67].

Außerdem kann Ceroxid als Komponente von GDC nicht nur im System als Elektrokatalysator sondern auch als Gemischleiter in reduzierender Atmosphäre betrachtet werden. Somit ist eine Erweiterung der Dreiphasengrenze möglich.

In nächsten Abschnitt wird ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Dieselrußoxidation angegeben. Dazu werden Reaktionsmechanismen für die Nutzung von Ceroxid in der DCFC als Katalysator vorgeschlagen. Dies schließt die vollständigen sowie die partiellen Oxidationen von Kohlenstoff ein.

3.4.1 Reaktionsmechanismus für die Dieselrußoxidation

Ceroxid wird in den Dieselmotoren als Katalysator verwendet, um die Oxidation von Dieselpartikeln (Ruß) zu begünstigen [61–63, 68, 69]. An der Dreiphasengrenze findet die Reaktion in Kontakt mit Sauerstoff statt. Die Rußoxidation ist eine komplexe Reaktion, die unterschiedliche Zwischenzustände beinhaltet. Bei der Reaktion ist die Hauptschwierigkeit einen guten Kontakt zwischen dem Ruß und dem Katalysator zu gewährleisten, da beide Phasen fest sind.

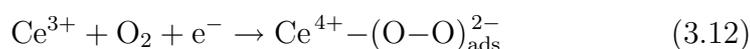
In den Zwischenzuständen würden Hyperoxide (O_2^-) und Peroxydationen (O_2^{2-}) als Aktivsauerstoffspezies involviert. Allerdings wurden diese Sauerstoffgruppen noch nicht unter realistischen Bedingungen der Rußoxidation festgestellt [61, 63].

Zwei Wege sind im Reaktionsmechanismus mit Ceroxid möglich. In beiden Fällen werden Aktivsauerstoffspezies an der Katalysatoroberfläche gebildet und vom Kohlenstoff adsorbiert:

- Die unterschiedlichen Schritte dieses Reaktionsmechanismus sind in Abbildung 3.3 dargestellt:

- Da Cer^(III)oxid (Ce₂O₃) in Kontakt mit Sauerstoff ist, werden die Sauerstoffleerstellen von Ce³⁺ angefüllt und es wird auf die stabilere Form Cer^(IV)oxid (CeO₂) reduziert. Dafür wird ein Elektron bei der Reaktion verbraucht. Zur gleichen Zeit wird ein Peroxydianion (O₂²⁻) an der reduzierenden Oberfläche des Katalysators (Ce⁴⁺) gebildet. Dies ist als Schritt 1* in Abbildung 3.3 angegeben.

So lautet die Reaktion des ersten Schritts:



- Der Überschuss von Aktivsauerstoffen an den Oberflächen der beiden CeO₂-Teilchen führt zu einer Adsorption von zwei Sauerstoffionen (O_{ads}²⁻) an der Aktivstelle von Kohlenstoff. Dieser Zwischenzustand wird in Abbildung 3.3 Schritt 2 dargestellt.

- Vier Elektronen werden freigegeben und ein CO₂-Molekül wird gebildet:

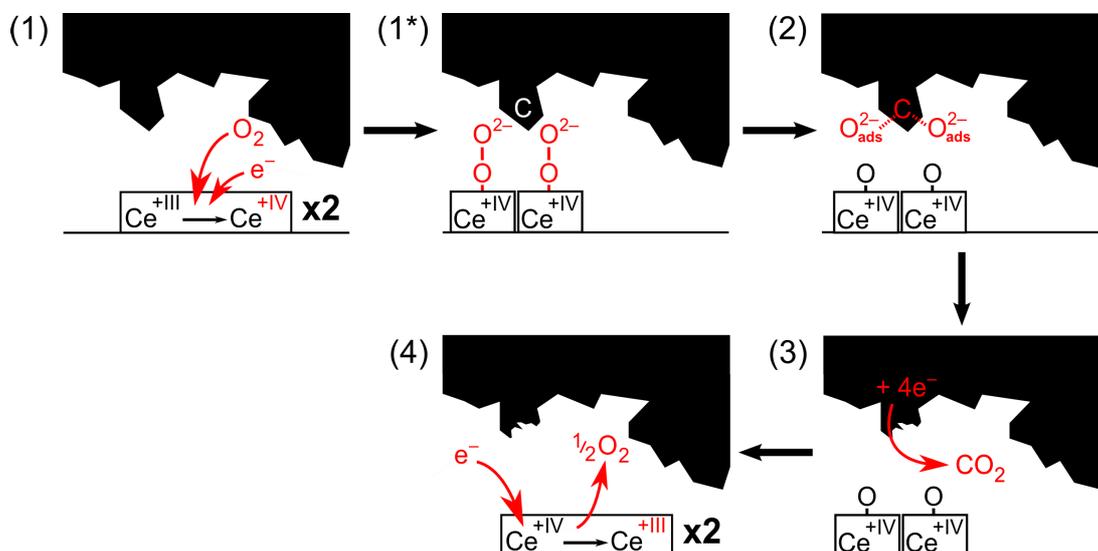
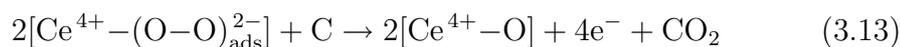


Abbildung 3.3: Mechanismus der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff mit Ceroxid als Katalysator: (1) Cer^(III)oxid reagiert mit O₂, um Cer^(IV)oxid zu bilden; (1*) Gleichzeitig Bildung eines Peroxydianions O₂²⁻ an der reduzierenden Oberfläche des Cer-Teilchens zur Aktivierung des Katalysators; (2) Adsorption von Sauerstoffionen an der Aktivstelle von Kohlenstoff (Zwischenzustand); (3) Bildung von CO₂ sowie Freigabe von vier Elektronen und (4) die Oxidationsstufe von Ceroxid wird wieder von +IV auf +III verringert, d.h. es wird Sauerstoff freigegeben.

4. Schließlich wird Ce^{4+} wieder oxidiert. Die partielle Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} führt zu einer Ausbreitung des Kristallgitters, d.h. es werden Sauerstofffehlstellen gebildet [61]. Darüber hinaus entsteht bei diesem Reaktionsablauf Sauerstoffgas und ein weiteres Elektron wird verbraucht (s. Abbildung 3.3, Schritt 3).
- Ein anderer Weg kann auch in Betracht gezogen werden, der allerdings nie experimentell festgestellt wurde:
 1. An der Grenzfläche Ruß/ CeO_2 könnten Sauerstoffspezies des Katalysatorkristallgitters (O'_{Ce}) von der Kohlenstoffaktivstelle aufgenommen werden:

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{O}'_{\text{Ce}} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_{\text{Ce}}^{\times} \quad (3.14)$$
 2. Dann würden zwei O^- -Ionen aus zwei verschiedenen Katalysatormolekülen an der Aktivstelle von Kohlenstoff adsorbiert (Zwischenzustand).
 3. Wie beim ersten Weg würden vier Elektronen freigegeben sowie ein CO_2 -Molekül gebildet.

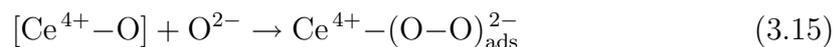
3.4.2 Reaktionsmechanismus in einer DCFC

Im Gegensatz zu der Rußoxidation in Dieselmotoren (s. Abschnitt 3.4.1) sind die Betriebsbedingungen der SOFC mit Nutzung von Kohlenstoff als Brennstoff unterschiedlich: Es befindet sich kein Sauerstoff in der Anodenkammer und die Sauerstoffionen (O^{2-}) werden vom Elektrolyten angeliefert.

In dieser Arbeit befindet sich Ceroxid in der Anode in Form von GDC. D.h. es wird $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ oxid (CeO_2) im SOFC-System eingebracht. Dies hat zur Konsequenz, dass keine Oxidation von Ceroxid wie in Reaktion (3.12) stattfinden kann. Allerdings kann angenommen werden, dass das $\text{Ce}^{(\text{IV})}$ oxid mit den angelieferten Sauerstoffionen des YSZ-Elektrolyten aktiviert werden kann. Somit würden Aktivsauerstoffspezies an der Oberfläche der Ceroxidteilchen gebildet werden, die dann von Kohlenstoff adsorbiert werden könnten.

Studien über die Dieselrußoxidation haben gezeigt, dass bei einer Betriebstemperatur über $450\text{ }^\circ\text{C}$ die beteiligten Aktivsauerstoffspezies Peroxydationen (O_2^{2-}) sind [69].

Unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus in Abschnitt 3.4.1 ergibt sich also in einer Brennstoffzelle:

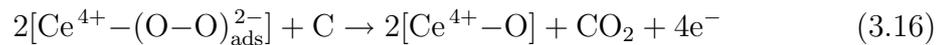


Nach Aktivierung des Katalysators entstehen in der SOFC aus der elektrochemischen Direktoxidation von Kohlenstoff Kohlenstoffdioxid sowie -monoxid. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, erfolgen also die vollständigen bzw. partiellen Oxidationen von Kohlenstoff.

3.4.2.1 Vollständige Oxidation von Kohlenstoff

Nach Bildung eines aktiven Peroxydanions (O_2^{2-}) an der Oberfläche von zwei verschiedenen Ceroxidteilchen kann die vollständige Oxidation von Kohlenstoff stattfinden. Infolgedessen werden die Aktivsauerstoffspezies von Kohlenstoff adsorbiert und es entsteht ein CO_2 -Molekül. Vier Elektronen werden bei der Reaktion frei. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Somit lässt sich die vollständige Oxidation von Kohlenstoff wie folgt schreiben:



Bei Kombination der beiden Reaktionen (3.15) und (3.16) bekommt man wieder die Anodenhalbreaktion (2.16). Es soll dennoch berücksichtigt werden, dass zwei adsorbierte Sauerstoffionen an einer Kohlenstoffaktivstelle für das Entstehen eines CO_2 -Moleküls benötigt werden.

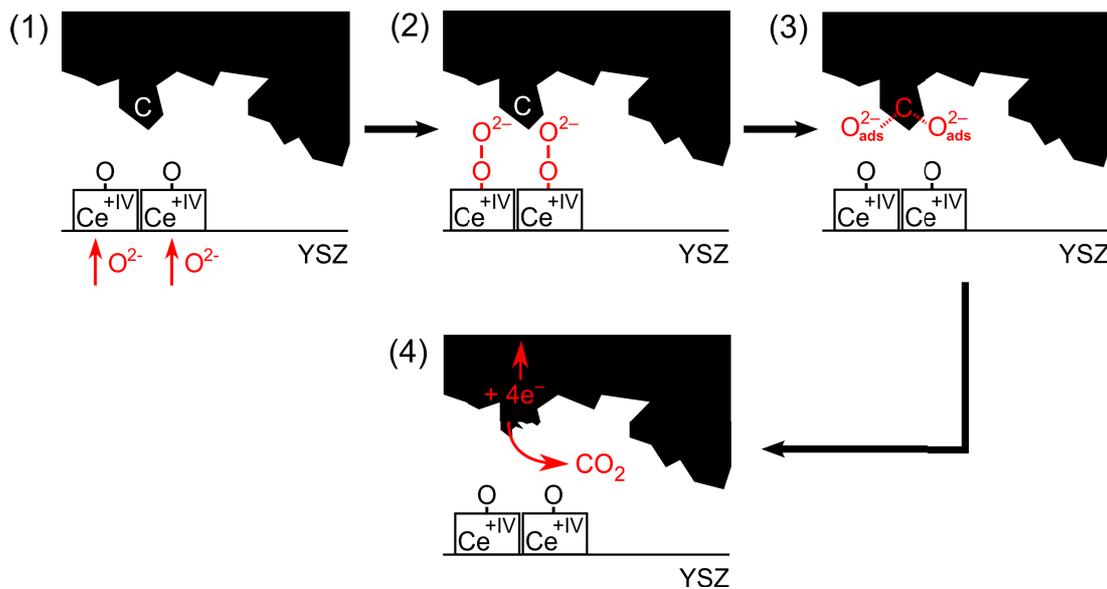
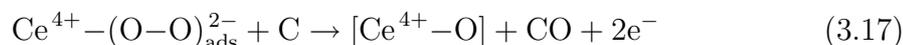


Abbildung 3.4: Mechanismus der vollständigen Oxidation von Kohlenstoff in einem SOFC-System mit Ceroxid als Elektrokatalysator: (1) Sauerstoffionen O^{2-} werden vom YSZ-Elektrolyten bis zum Ceroxid angeliefert; (2) Bildung eines Peroxydanions O_2^{2-} an der reduzierenden Oberfläche des Katalysators zur Aktivierung; (3) Adsorption von zwei Sauerstoffionen an der Aktivstelle von Kohlenstoff (Zwischenzustand) und (4) Bildung eines CO_2 -Moleküls sowie Freigabe von vier Elektronen.

3.4.2.2 Partielle Oxidation von Kohlenstoff

Ähnlich wie für die vollständige Oxidation von Kohlenstoff kann ebenfalls die partielle Oxidation von Kohlenstoff stattfinden. Nach Aktivierung des Katalysators (Ceroxid) wird ein einzelnes Sauerstoffion an einer Aktivstelle von Kohlenstoff

adsorbiert, so dass ein CO-Molekül entsteht. Bei diesem Reaktionsprozess werden deshalb nur zwei Elektronen freigegeben. Es ergibt sich also:



Durch die Summe der Reaktionen (3.15) und (3.17) bekommt man wieder die Anodenhalbreaktion (2.17). Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.5 angegeben.

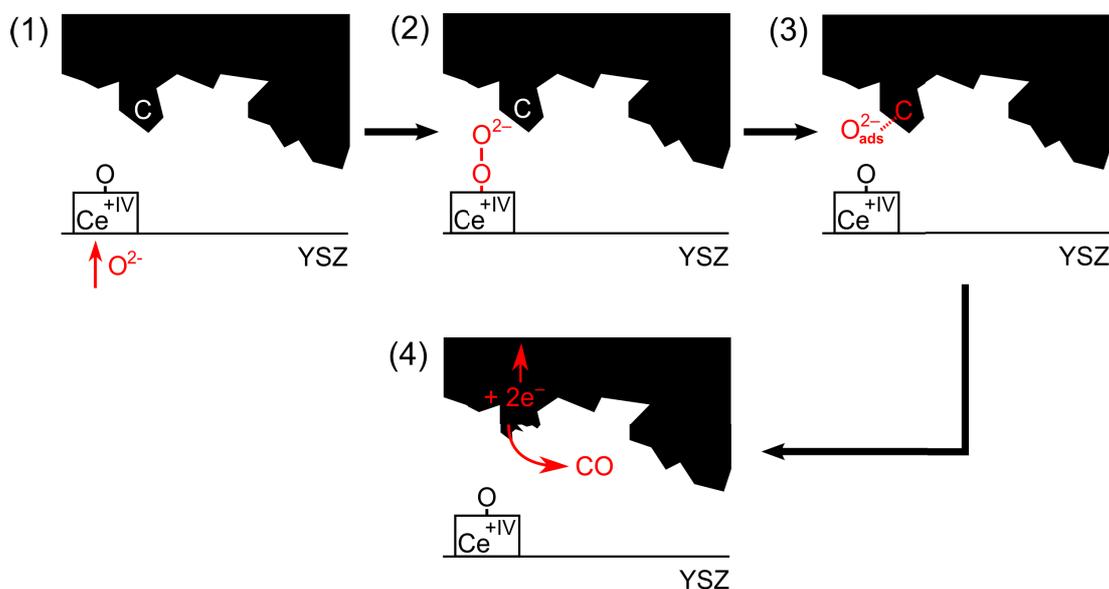


Abbildung 3.5: Mechanismus der partiellen Oxidation von Kohlenstoff in einem SOFC-System mit Ceroxid als Elektrokatalysator: (1) Sauerstoffionen O²⁻ werden vom YSZ-Elektrolyten bis zum Ceroxid angeliefert; (2) Bildung eines Peroxydianions O₂²⁻ an der reduzierenden Oberfläche des Katalysators zur Aktivierung; (3) Adsorption eines Sauerstoffions an der Aktivstelle von Kohlenstoff (Zwischenzustand) und (4) Bildung eines CO-Moleküls sowie Freigabe von zwei Elektronen.

3.5 Katalytische Aktivität von Ceroxid für die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation

Da die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation in der DCFC insbesondere in den Poren der Anodenbeschichtung stattfinden kann, muss deshalb eine mögliche katalytische Aktivität von Ceroxid für diese Reaktion berücksichtigt werden.

Seit den Fünfziger Jahren ist bekannt, dass Ceroxid in einem Temperaturbereich von 200 bis 300 °C für die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation katalytisch aktiv ist [68]. Darüber hinaus wird dieser Katalysator in Dieselmotoren nicht nur wegen seiner Fähigkeit die Verbrennung der Rußteilchen zu beschleunigen, sondern auch die

Kinetik der CO-Oxidation zu CO_2 zu erhöhen eingesetzt [68, 70].

Bei Betriebstemperaturen bis $400\text{ }^\circ\text{C}$ wurde bewiesen, dass die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation mit einer Kombination von Cer- und Kupferoxiden als Katalysator begünstigt werden kann [71, 72]. Dieser Katalysator ist umso effektiver, wenn er durch die Copräzipitationsmethode hergestellt wurde. Somit wird Kupfer im Kristallgitter von Ceroxid beigemischt und Oxidkompositen in der Form $\text{Ce}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_2$ werden gebildet.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Kinetik der CO-Oxidation in einem Temperaturbereich bis $700\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Katalysator Ag/GDC deutlich verbessert werden konnte [73].

Unter Berücksichtigung dieser Studien kann deshalb vermutet werden, dass in einer SOFC die Nutzung von Ceroxid als Katalysator die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation ebenfalls beschleunigen kann.

3.6 Katalytische Aktivität von Ceroxid für das Boudouard-Gleichgewicht

Die Nutzung von Ceroxid als Katalysator in der Brennstoffzelle kann ebenfalls die Kinetik der Boudouard-Reaktion beeinflussen, d.h. das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid würde beschleunigt. Jedoch existieren nur wenige Veröffentlichungen darüber.

Vor kurzem haben Forscher in einem SOFC-System gezeigt, dass GDC mit Nutzung von Biogas sowie bei der Dampfreformierung von Ethanol über $750\text{ }^\circ\text{C}$ das Entstehen von CO durch das Boudouard-Gleichgewicht begünstigt [74, 75]. Dies führt zu geringen Kohlenstoffablagerungen auf der Ni-basierten Anode.

Nach diesen Beobachtungen ist deshalb zu vermuten, dass Ceroxid in der DCFC das Boudouard-Gleichgewicht ebenfalls in Richtung des Entstehens von Kohlenstoffmonoxid noch weiter verschiebt. Dennoch bestehen zurzeit in der Literatur noch keine Daten.

Kapitel 4

Brennstoff

In der DCFC wird Kohlenstoff als Brennstoff verwendet. Verschiedene Kohlenstoffmaterialien sind verfügbar, dennoch wird das Material „Vulcan XC-72“ bevorzugt. Zuerst wird in diesem Kapitel die Begründung zu dieser Auswahl angegeben. Dann werden die verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Brennstoffs im Detail diskutiert. Schließlich wird erklärt, wie ein Kohlenstoffpressling zur Messung hergestellt wurde.

4.1 Auswahl des Kohlenstoffmaterials

Kohlenstoff ist im Gegensatz zu Wasserstoff ein fester Brennstoff. Um möglichst guten Kontakt mit der Anode zu erhalten, sollte er trotzdem „quasi-flüssig“ sein, d.h. aus möglichst kleinen und beweglichen Einzelteilchen bestehen. Da Kohlenstoff aus unterschiedlichen Quellen (z.B. Steinkohle oder verkohlte Biomasse) kommen kann, ist es wichtig seine physikalischen sowie chemischen Eigenschaften zu kennen. Als wesentliche Parameter sind dabei beispielsweise: Kohlenstoffgehalt, Teilchengröße, BET-Oberfläche, Kristallitparameter und elektrische Leitfähigkeit. Darüber hinaus soll der Kohlenstoff, der in der DCFC als Brennstoff verwendet wird, möglichst rein sein, um Ascheablagerung auf der Oberfläche der Anodenbeschichtung zu vermeiden. Dies würde zu einer Deaktivierung der Anode führen.

Bereits durchgeführte Studien haben gezeigt, dass die Kohlenstoffeigenschaften die elektrochemische Reaktivität des Materials teilweise deutlich beeinflussen [7, 10, 76]. Hierbei erhebt K. Kinoshita in seinem Buch darauf Anspruch, dass die chemische Reaktivität eines Kohlenstoffmaterials zur Oxidation also stark von seiner Struktur (BET-Oberfläche und Kristallitparameter) abhängig ist. Dementsprechend bringen Cao und Mitarbeiter in ihrer Veröffentlichung vor, dass amorphe Kohlenstoffmaterialien eine höhere Reaktivität haben, da sie mehr Fehlstellen (z.B. Kanten oder Stufen) an ihrer Oberfläche besitzen, die als aktive Lage einwirken. Cherepy und Mitarbeiter berichten also, dass die reaktivsten Kohlenstoffproben einen niedrigen Kristallinitätsgrad besaßen. In dieser Studie wurden neun unterschiedliche Proben aus Aktivruße, Petrolkoks oder Graphitpulver gemessen. Darüber hinaus wurde bereits von Nürnberger und Mitarbeitern gezeigt, dass die erhaltenen Stromdichtenwerte

mit einem graphitischen Material (ECOPHIT GFG 50M) weitaus niedriger waren als mit einem amorphen Material (Vulcan XC-72) [8]. Somit wurde bestimmt, dass die elektrochemische Reaktivität von Vulcan XC-72 um einen Faktor von bis zu 100 höher ist.

Da das Thema dieser Dissertation sich hauptsächlich auf die Untersuchung der Kinetik und eines Katalysators für die Direktoxidation von Kohlenstoff in einer DCFC beschränkt, wurde das reaktivste Kohlenstoffmaterial in der Vorarbeit von S. Nürnberger ausgewählt, d.h. das Kohlenstoffpulver „Vulcan XC-72“. Seine unterschiedlichen Eigenschaften werden im nächsten Abschnitt angegeben.

4.2 Chemische und physikalische Eigenschaften von Vulcan XC-72

In allen Messungen dieser Arbeit (s. Kapitel 7) wurde das Kohlenstoffmaterial „Vulcan XC-72“ von der Firma Cabot Corporation verwendet. Dieser Furnace-Ruß tritt als ein schwarzes Pulver auf. Um seine wesentlichen Eigenschaften besser zu kennen, wurde der Ruß in Saarbrücken analysiert. In den nächsten Abschnitten werden unterschiedlichen Messverfahren vorgestellt und Messdaten diskutiert.

4.2.1 Struktur, Teilchengröße und Kristallitparameter

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) wurden kreisförmige Teilchen im Bereich 20 – 100 nm gefunden. Die mittlere Teilchengröße ist ca. 60 nm (s. TEM-Aufnahme in Abbildung 4.1 links). Darüber hinaus wurde das Pulver vor der Verwendung in einer Kugelmühle gemahlen, um die größten Agglomerate (bis teilweise 200 μm), die sich zuvor gebildet hatten, zu zerkleinern. Auf der REM-Aufnahme (s. Abbildung 4.1 rechts) sind dennoch Agglomerate bis mindestens 30 μm sichtbar. Diese Aufnahme wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) gemacht.

Ruße gehören aufgrund ihrer Mikrostruktur zu den sog. amorphen Kohlenstoffmaterialien. Dieser Begriff steht für ihre Kristallinität, die deutlich niedriger ist als die von Graphit. Ein Modell für die Mikrostruktur eines Rußes wurde 1939 von H. L. Riley vorgeschlagen, das in Abbildung 4.2 dargestellt ist: Ruße wären ein zufälliges Gemisch von strukturierten Teilen. Dies steht im Gegensatz zum Graphit, der eine organisierte Struktur aus Blättern mit hexagonaler Form besitzt.

Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) ermöglicht es, die Kristallinität einer Probe zu bestimmen. Dafür wird die Probe in der Mitte eines Diffraktometers gelegt und von einer elektromagnetischen Strahlung mit einer Wellenlänge von ca. 0,1 nm bestrahlt. Durch einen Detektor wird dann die Beugung der Strahlung, d.h. des Beugungswinkels, bestimmt. Auf einem typischen XRD-Bild sind unterschiedliche Peaks sichtbar, welche charakteristisch für eine bestimmte Orien-

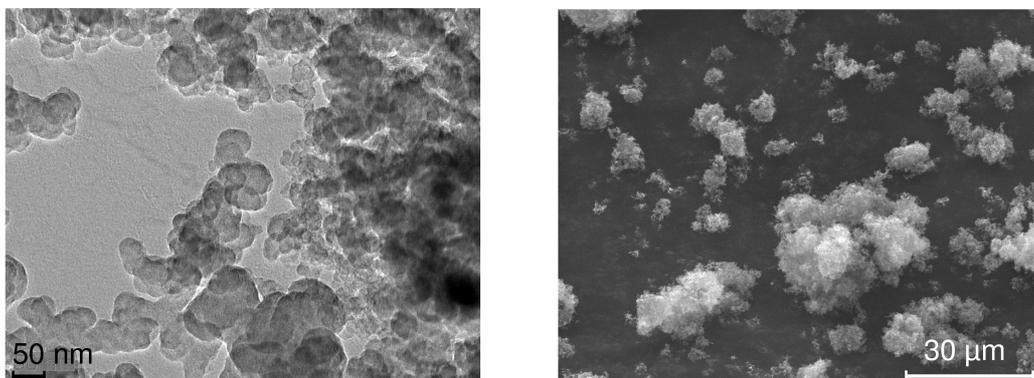


Abbildung 4.1: Links: TEM-Aufnahme von „Vulcan XC-72“ mit kreisförmigen Teilchen im Mittelwert ca. 60 nm groß; Rechts: REM-Aufnahme, die relativ große Agglomerate (bis ca. 50 µm) in Pulver zeigen.

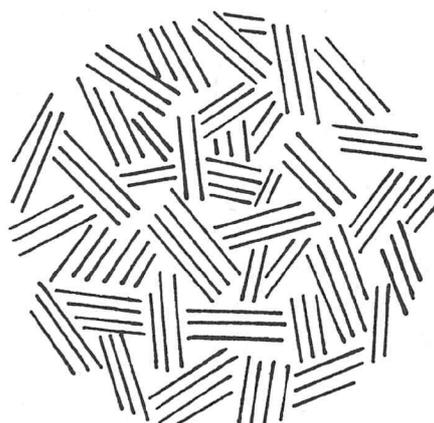


Abbildung 4.2: Modell der Mikrostruktur eines Rußes nach Riley [77].

tierung der Kristallite in der Probe sind. Die Stellen, Intensitäten, Breiten sowie Formen der Peaks liefern wichtige Informationen über die Struktur des Materials. Mit Verwendung dieser Technik haben Studien gezeigt [76], dass die Struktur der Rußteilchen in der Tat nicht amorph ist. In Wirklichkeit besitzen sie ebenfalls Einzelgraphitblätter. Daher wurde in den Achtziger Jahren vorgeschlagen [78], dass Kohlenstoffmaterialien mit hohen BET-Oberflächen (in dieser Studie $2800 \text{ m}^2/\text{g}$) aus graphitblattähnlichen deformierten Bändern bestehen könnten. Dies lässt also vermuten, dass die hohe BET-Oberfläche von der offenen Struktur dieser deformierten Bänder kommt.

In Saarbrücken wurde eine XRD-Analyse für das Material „Vulcan XC-72“ durchgeführt. Die Messdaten werden in Abbildung 4.3 mit der Auftragung der Peakintensitäten als Funktion des Beugungswinkels dargestellt. Als Vergleich ist die

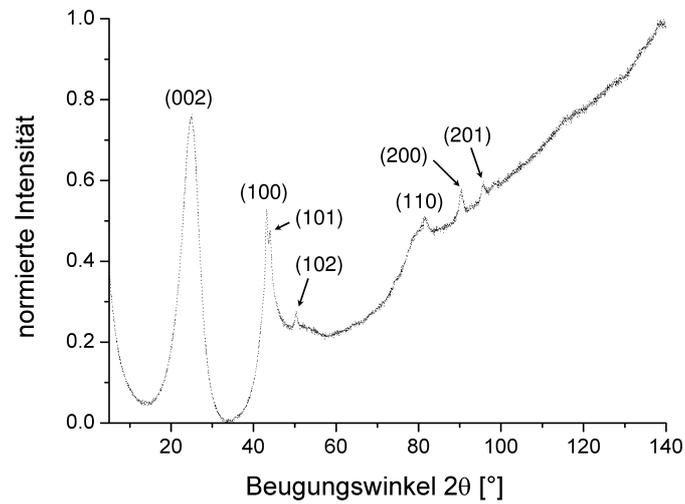


Abbildung 4.3: XRD-Bild für die amorphe Kohlenstoffprobe „Vulcan XC-72“ mit seinen wesentlichen Peakwerten: (002), (100), (101), (102), (110), (200) und (201).

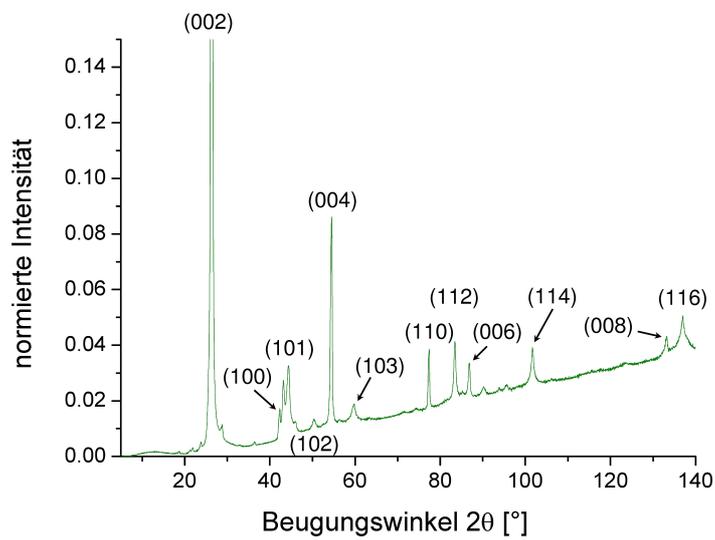


Abbildung 4.4: Als Vergleich ist das XRD-Bild für eine Probe mit hohem Graphitgehalt (hier ECOPHIT GFG 50M) angegeben, die fast alle charakteristischen Peaks von Reingraphit zeigt; Die Intensität des Peakwerts (002) ist 100%.

Probe mit hohem Graphitgehalt „ECOPHIT GFG 50M“ von der Firma SGL Carbon angegeben (s. Abbildung 4.4). Unterschiedliche Peaks sind sichtbar. Insbesondere besitzt der (002)-Peak in beiden Fällen die höhere Intensität (mindestens 80%). Nur mit Beobachtung der Breite dieses Peaks kann man bereits den Kristallinitätsgrad der Probe abschätzen: Je dünner, desto kristalliner ist die Probe (siehe z.B. der (002)-Peak der Probe „ECOPHIT GFG 50M“). Das erhaltene XRD-Bild von Vulcan XC-72 ist übereinstimmend mit denen anderer ähnlicher Ruße [79].

Der Kristallitdurchmesser in der Ebene (oder in den Ebenen parallel dazu) L_a lässt sich mit einem (10)- oder (11)-Signal berechnen, obwohl der der Kristallite in einer Ebene senkrecht zur Ebene L_c in der Regel mit dem (002)-Peak bestimmt wird [76, 80]. Dieser Parameter wird jeweils durch die Beziehung zwischen der Wellenlänge des Röntgenstrahls, der Halbwertsbreite der Beugungslinien am ausgewählten Peak und dem Cosinus des Beugungswinkels 2θ berechnet. Für die Probe „Vulcan XC-72“ wurden die Peaks (002) und (100) ausgewählt und es wurden die folgenden Werte gefunden: $L_a = 44 \text{ \AA}$ und $L_c = 15 \text{ \AA}$. Literaturwerte sind für Ruße $20 < L_a < 48 \text{ \AA}$ und $12 < L_c < 27 \text{ \AA}$ [76]. Dies bedeutet, dass die Kohlenstoffteilchen (hier 20 bis 100 nm) aus einer kreisförmigen Sammlung quasi-graphitischer Kristallite bestehen. Darüber wurde ein Netzebenenabstand von ca. $3,6 \text{ \AA}$ bestimmt. Es wurde bereits gezeigt, dass typischerweise dieser Wert bei $3,5$ bis $3,6 \text{ \AA}$ liegt [76]. Für Graphit ist er jedoch $3,35 \text{ \AA}$. Da der erhaltene Abstandwert höher als der Idealwert ist, kann festgestellt werden, dass die Schichten im Gegensatz zu Graphit in z-Richtung geordnet sind und in x- bzw. y-Richtungen verschoben werden. Eine solche Struktur besitzt z.B. pyrolysiertes Graphit. Im Englischen wird dafür der Begriff *turbostratic* verwendet.

4.2.2 Kohlenstoffgehalt und Verunreinigungen

Gekoppelt an die TEM-Technik ermöglicht die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), die Stoffgehalte der Probe zu bestimmen. Atome in der Probe werden durch einen Elektronenstrahl angeregt und senden dann eine energetische Röntgenstrahlung aus, die charakteristisch für jeweilige Elemente ist.

Wie erwartet, hat die EDX-Analyse gezeigt, dass das Rußpulver einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt von ca. 98% besitzt. Es wurden Spuren von Silizium (1,47 wt.%) sowie Schwefel (0,66 wt.%) detektiert. Diese Elemente sind typische Verunreinigungen in Kohlenstoffmaterialien.

4.2.3 BET-Oberfläche und Porengröße

Durch die Physisorptionstechnik werden die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung in einem Festkörper mittels Gasadsorption bestimmt. Die Adsorption einer Probe bezeichnet die Anlagerung von Teilchen an die Oberfläche bzw. die

Desorption ihre Ablösung von der Oberfläche.

Die ganze Vorbereitung und Messung fand unter Vakuum statt. Als Vorbehandlung wurde das Pulver zuvor 2h lang bei 200 °C aufgeheizt, damit Wasser und die flüchtigen Stoffe verdampft werden konnten. Es wurde Stickstoff über das untersuchte Material geleitet und die Probe wurde mittels flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Die Temperatur der Probe liegt deshalb bei der Messung bei 77 K (-196 °C).

Eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme, sog. BET-Isotherme, kann ermittelt werden, wenn der relative Druck von Stickstoff p/p_0 von 0 bis 1 gesteigert wird. Hierbei ist $p_0 = 1$ bar der Sättigungsdruck von Stickstoff. Bei $p/p_0 = 1$ tritt die Kondensation des gasförmigen Stickstoffs bei der Adsorption der N_2 -Moleküle bei 77,13 K ein. Für einen relativen Druck zwischen 0 und 1 steht das Gas in Kontakt mit einem porösen Feststoff und Stickstoff wird an seiner Oberfläche aufgenommen. Somit bedecken die adsorbierten Gasmoleküle die Oberfläche des Adsorbens (erst nur über eine Monolage) und es kann eventuell zur Füllung der Poren führen. Bei zunehmenden relativen Druckwerten kann dann eine Mehrschichtadsorption beginnen, was typisch für nicht-poröse Materialien ist. Die BET-Isotherme wird in der Praxis für relative Drücke unter 0,30 verwendet [76,81] und die gemessene Menge an adsorbiertem Gas ist proportional zur Oberfläche. Je mehr die Gasmoleküle adsorbiert werden, desto höher ist der gemessene Wert der spezifischen Oberfläche. Darüber hinaus existieren je nach Größe drei unterschiedliche Porenarten: Mikroporen (unter 2 nm), Mesoporen (zwischen 2 und 50 nm) und Makroporen (über 50 nm) [81].

Mit dieser Technik wurde bestimmt, dass das Material „Vulcan XC-72“ mikroporös sowie mesoporös ist. Es wurden mittlere Porenradien von 0,38 bzw. 5,91 nm berechnet. Darüber hinaus wurde eine spezifische Oberfläche von ca. 223 m²/g gemessen. In der Literatur wurde von Werten zwischen 195 und 250 m²/g berichtet [82–84]. Dieser Wert ist relativ hoch und zeigt also, dass das Kohlenstoffmaterial ein Aktivruß ist. Außerdem besitzen einige kommerzielle Aktivrußpulver eine extrem hohe spezifische Oberfläche bis ca. 1500 m²/g (z.B. Black Pearl[®] 2000 von Cabot Corporation). Aktivholzkohlen (z.B. Amoco[®] PX-21 von Anderson Development) können sogar den Wert 2800 m²/g erreichen [78].

Aktivruße werden häufig in Brennstoffzellen verwendet und dienen als Träger eines Katalysators wie beispielsweise in der Membran einer PEM-Brennstoffzelle [84].

4.2.4 Chemische Eigenschaften der Oberfläche

Die Kohlenstoffteilchen sind untereinander mittels kovalenten Bindungen gebunden. Das Element Kohlenstoff besitzt eine Valenz von 4, d.h. es können sich bis zu vier Einzelbindungen pro Atom bilden. Doppel- und sogar Dreifachbindungen sind ebenfalls möglich. Typische Doppelbindungen sind z.B. C=C oder C=O.

Unebenheiten an der Oberfläche eines Kohlenstoffmaterials, wie z.B. Kanten oder Stufen, können seine physikochemischen Eigenschaften beeinflussen, da die Reaktivität der Kohlenstoffatome mit Fehlstellen höher als die der Kohlenstoffatome in der

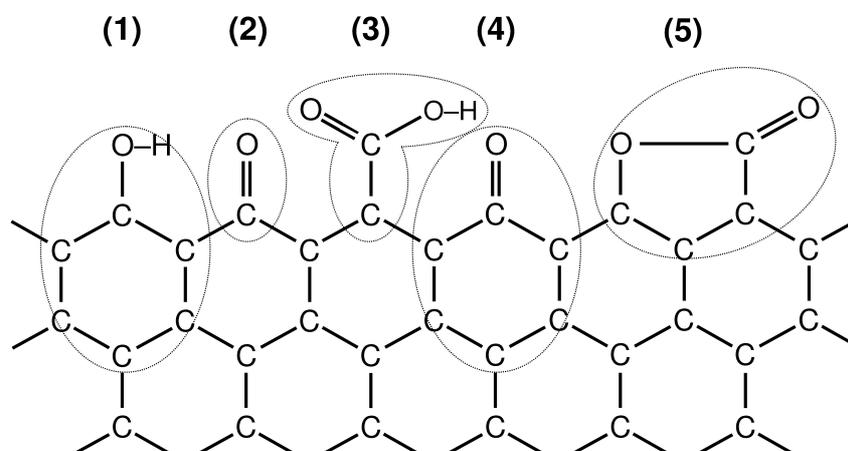


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der unterschiedlichen möglichen funktionellen Gruppen mit Sauerstoff, die an einer Kohlenstoffoberfläche auftreten können: (1) Phenol, (2) Carbonyl, (3) Carboxyl, (4) Chinon und (5) Lacton [76].

Planebene ist. Dementsprechend verändern sich die chemischen Eigenschaften von Kohlenstoff lokal je nach Anteil der Unebenheiten an der Oberfläche. Da das Material „Vulcan XC-72“ eine relativ hohe BET-Oberfläche ($223 \text{ m}^2/\text{g}$) besitzt, können chemische Spezies leicht an der Oberfläche adsorbiert werden [76].

In allgemeinen Rußen sind an der Oberfläche unterschiedliche Gruppen zu erkennen, die Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel oder eventuell Halogene (z.B. Chlor, Brom, Jod) enthalten können. Diese Elemente wurden bei den verschiedenen Herstellungsschritten des Rußes eingeschleppt. Dennoch sind die funktionellen Gruppen, die an der Oberfläche am meisten die physikochemischen Eigenschaften beeinflussen können, die unterschiedlichen Komplexe aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Sie sind in Abbildung 4.5 angegeben: (1) Phenol, (2) Carbonyl, (3) Carboxyl, (4) Chinon und (5) Lacton [76].

Der Anteil funktioneller Gruppen aus Kohlenstoff und Sauerstoff, die sich an einer Kohlenstoffoberfläche bilden können, steigt mit zunehmenden Temperaturen und erreicht einen Maximalwert zwischen 400 und 500°C . Bei höheren Temperaturen entstehen vorzugsweise gasförmige Oxide, wie z.B. CO_2 oder CO , und der Anteil der Oxidgruppen, die an der Oberfläche reagieren, nimmt ab.

In letzter Zeit wurde angenommen [64], dass in Hochtemperaturbrennstoffzellen Carbonyl-Gruppen an der Kohlenstoff/Anode-Grenzfläche entstehen, damit die elektrochemische Reaktion an der Anodenseite ablaufen kann. Zu diesem Ergebnis kam man durch eine Untersuchung der Anodenoberfläche mittels Raman-Spektroskopie. Eine dünne Schicht von Kohlenstoff wurde auf einer SOFC-Standardanode nach Methanspaltung abgelagert.

4.2.5 Leitfähigkeit

Der elektrische Widerstand eines Kohlenstoffmaterials steigt bekanntermaßen bei zunehmenden Temperaturen. Dennoch ist diese Eigenschaft ebenfalls von anderen Parametern abhängig. Z.B. aufgrund der Porosität des Materials oder der Unordnung der Kristallite (s. Abschnitt 4.2.1) können Leerstellen bzw. lokale Fehlstellen elektronischer Träger auftreten, die zu einem höheren elektrischen Widerstand im Material führen.

Für ein beliebiges Material lässt sich der elektrische Widerstand durch den Kehrwert der Leitfähigkeit σ berechnen. Er ist ebenfalls als Funktion des spezifischen Widerstands ρ_{spez} , der Probendicke d sowie ihrer zugehörigen Queroberfläche A definiert, so dass:

$$R = \frac{1}{\sigma} = \rho_{spez} \cdot \frac{d}{A} \quad (4.1)$$

Ähnlich wie für den elektrischen Widerstand ergibt sich eine spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{spez} = 1/\rho_{spez}$, die charakteristisch für jedes Material ist.

Der spezifische Widerstand wird von der Kristallorientierung beeinflusst. Im Fall eines Pulvers wird der elektrische Widerstand der Schüttung berücksichtigt, der durch die Kontaktwiderstände der Teilchen miteinander und den Widerstand innerhalb der verschiedenen Teilchen (engl. *bulk resistance*) angegeben ist. Allerdings trägt der Kontaktwiderstand dazu am meisten bei.

Zwei kugelförmige Teilchen, welche einen Radius r_0 besitzen, haben miteinander eine flache kreisförmige Kontaktfläche. Diese lässt sich durch den Kontaktradius r ($r < r_0$) berechnen. Nach R. Holm ist der exakte Wert des Kontaktwiderstands mit der zugehörigen Kontaktfläche πr^2 [85]:

$$R_K = \frac{\rho_{spez}}{2r} \quad (4.2)$$

Die Gleichung (4.2) wurde ohne besondere Erläuterung angegeben, lässt sich aber ähnlich wie in Gleichung (4.1) schreiben:

$$R_K = \rho_{spez} \cdot \frac{r}{2r^2} \quad (4.3)$$

Die Gleichung (4.2) kann ebenfalls für z.B. Kohlenstoffmaterialien angewendet werden [76, 86]. Da der spezifische Widerstand in einer Schüttung vom Kontaktwiderstand stark beeinflusst wird, müssen sich also die Teilchen möglichst gut berühren, um möglichst niedrige elektrische Widerstände messen zu können. Um die Kontaktfläche zwischen den unterschiedlichen Kohlenstoffatomen zu erhöhen, besteht die Möglichkeit, die Porosität in der Schüttung zu verringern. Dafür soll vorzugsweise ein Kohlenstoffpressling hergestellt werden. Allerdings muss der angelegte Anpressdruck kontrolliert werden, da der elektrische Widerstand ebenfalls stark davon abhängig ist. 1959 wurde eine Verknüpfung zwischen dem spezifischen Schüttungswiderstand und dem Anpressdruck für Kohlenstoffschüttungen von S. Mrozowski

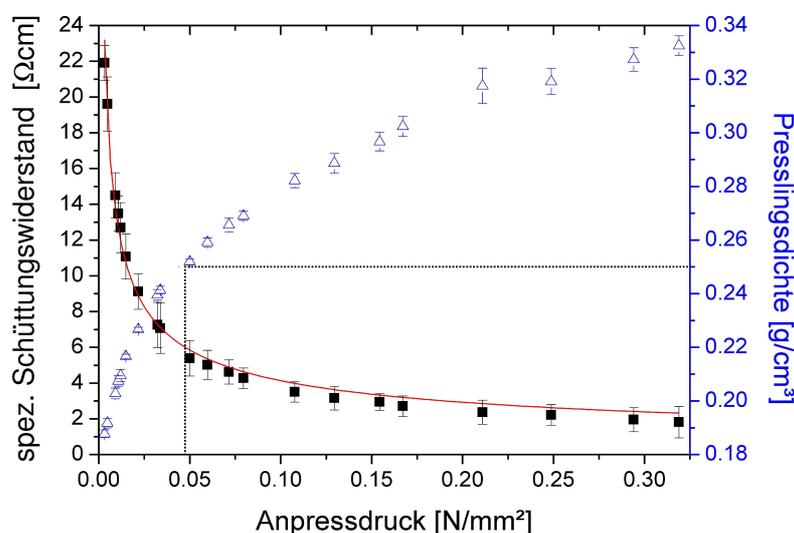


Abbildung 4.6: Darstellung des spezifischen Schüttungswiderstands sowie der Dichte des Kohlenstoffpresslinges als Funktion des angelegten Anpressdrucks; Die Messung wurde bei Raumtemperatur mit dem Furnace-Ruß „Vulcan XC-72“ durchgeführt.

eingeführt. Dafür basierte seine Arbeit auf der Theorie von R. Holm für rein plastische Formänderungen [85]. Somit ist der spezifische Schüttungswiderstand wie folgt mit dem Anpressdruck p verknüpft [76, 87]:

$$\rho_{\text{Schüttung}} = k/\sqrt{p} \quad (4.4)$$

Hierbei ist k eine empirische Konstante.

Um den Einfluss des Anpressdrucks sowie der Dichte des Kohlenstoffpresslinges auf den elektrischen Widerstand der Korngrenzen zu zeigen, wurden deshalb Messungen bei Raumtemperatur mit dem Furnace-Ruß „Vulcan XC-72“ durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Wie erwartet sinkt der spezifische Widerstand der Schüttung bei zunehmenden Anpressdrücken, da die Kohlenstoffkörner miteinander eine bessere Kontaktfläche haben. Infolgedessen nimmt die Dichte des Kohlenstoffpresslinges zu und die Porosität wird verringert. Darüber hinaus kann man beobachten, dass die Anpassung der Messdaten mit der oben erwähnten Funktion (4.4) geeignet ist. Die Konstante k wurde mit einem Wert von $0,13 \pm 0,002 \text{ } \Omega\text{cm}^2/\text{N}^{0,5}$ bestimmt.

Bei einem Anpressdruck von ca. $0,05 \text{ N/mm}^2$ wurde ein spezifischer Schüttungswiderstand von $5,68 \text{ } \Omega\text{cm}$ gemessen. Dies entspricht einer Presslingsdichte von $0,25 \text{ g/cm}^3$ und einer Porosität von 86% (s. Abbildung 4.6). Durch Extrapolation der Messdaten wurde $\rho_{\text{Schüttung}} = 0,31 \text{ } \Omega\text{cm}$ bei einer Presslingsdichte von $0,5 \text{ g/cm}^3$ berechnet. Dieses Ergebnis stimmt mit den Literaturwerten überein [76, 88]: Als spezifischer Widerstand wurden Werte von Schüttungen mit einer Dichte von $0,5 \text{ g/cm}^3$ zwischen $0,2$ bis $1,0 \text{ } \Omega\text{cm}$ bei $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ für Ruße mit einem niedrigen Gehalt an flüchti-

gen Bestandteilen angegeben.

Außerdem ist bekannt, dass amorphe Kohlenstoffmaterialien eine niedrigere Leitfähigkeit als die graphitischen besitzen [89]. Bei Raumtemperatur liegt der spezifische Widerstand von Graphit typischerweise bei $\rho_{spez} = 8,0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ [57,86] und der von amorphem Kohlenstoff wurde mit ca. $21 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ bestimmt [90]. Der deutlich höhere Widerstand der amorphen Kohlenstoffmaterialien lässt sich dadurch erklären: Der Gehalt der graphitischen Blätter ist im Material gering und infolgedessen sind sie nicht unbedingt miteinander in Kontakt. Außerdem kann der Wert des elektrischen Widerstands für einen Ruß aufgrund z.B. seiner Teilchengröße und seinem Aschenanteil stark variieren [76].

4.2.6 Dichte

Die Dichte wurde bei Raumtemperatur mittels eines Helium-Pyknometers durch die Messung des Probenvolumens nach der Methode des Gaspindelverfahrens bestimmt. Mit dieser Technik können dichte sowie poröse Festkörpermateriale gemessen werden, die entweder eine bestimmte Form besitzen oder die pulverförmig sind. Das Pyknometer besteht aus zwei Kammern: Die erste wird als Referenz genommen und in der anderen wird die Probe gemessen. Vom Prinzip her läuft es wie folgt ab: Die beiden Kammer werden zuerst evakuiert. Helium wird dann mit einem Vordruck von 1,5 bar in die Referenzkammer geleitet und der Druck in der Kammer wird nach Schließen des Vorventils gemessen. Danach wird die Leitung zwischen den beiden Kammern geöffnet und Helium wird in der Probenzelle verdrängt. Da die beiden Kammern gleich groß sind, wird der Druck also halbiert. Nach Schließen des Ventils wird der Druck in der Probenzelle gemessen und Helium wird schließlich herausgeblasen. Nach Kalibrierung des Pyknometers wird das Volumen der Probenzelle ohne das untersuchte Material bestimmt. Dann wird das Verfahren mehrmals mit einer Probe wiederholt und ein mittleres Probenvolumen wird berechnet. Außerdem kann das ideale Gasgesetz in diesem Fall verwendet werden, da Helium als Trägergas dient. Da die Probe vor der Messung gewogen wurde, kann die Dichte des Materials bestimmt werden.

Damit das Pulver nicht im ganzen Gerät verteilt wurde, wurde ein metallisches Filterdöschen in der Probenzelle als Behälter verwendet. Als Materialdichte wurden $1,88 \text{ g/cm}^3$ gemessen, die mit dem angegebenen Wert des Herstellers ($1,8 \text{ g/cm}^3$) übereinstimmt.

4.2.7 Verbrennungsenthalpie

Eine Verbrennungsanalyse wurde ebenfalls für das Material „Vulcan XC-72“ durchgeführt. Mittels der Verbrennungskalorimetrie wurde die Verbrennungsenthalpie der Probe bei konstantem Volumen bestimmt. Dafür wurde ein adiabatisches Stahlgefäß (Bombe) in temperiertes Wasser getaucht, welches eine Sauerstoffatmosphäre und

einen Druck von 30 bar besaß. Die Probe befand sich innerhalb des Kalorimeters in einem Glastiegel und wurde nach der Zündung eines Lichtbogens verbrannt. Der Brennwert der Probe wurde dann durch die Erwärmungsmessung des Bombenkalorimeters bestimmt.

In der Literatur ist der Enthalpiewert $\Delta H = -393,4$ kJ/mol bei 20 °C für die Verbrennung von Graphit angegeben, was einer spezifischen Enthalpie von $\Delta h = -32,8$ kJ/g entspricht [57]. Der gemessene Wert von Vulcan XC-72 liegt bei -34,1 kJ/g und ist also betragsmäßig etwa 5% größer als der angegebene Graphitwert.

4.2.8 Übersicht der Gesamteigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffmaterials „Vulcan XC-72“, die in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurden, sind in Tabelle 4.1 gesammelt.

Eigenschaften	Vulcan XC-72	Literaturwerte
Teilchengröße [nm]	20 – 100	30 [76]
Teilchenform	kugelförmig	kugelförmig
Verteilung	nicht sehr homogen	–
Agglomeratgröße [μm]	ca. 30 bzw. 200 ^(a)	–
Kristallitgröße L_a [Å]	44	20 – 48 [76]
Kristallitgröße L_c [Å]	15	12 – 27 [76]
(002)-Netzebenenabstand [Å]	3,6	3,5 – 3,6 [76]
Kohlenstoffgehalt [%]	ca. 98	ca. 98 [91]
Verunreinigungen [wt.%]	Si: 1,47; S: 0,66	flüchtige Anteile < 2,5 (Herst.)
Dichte [g/cm^3]	1,88	1,8 (Hersteller)
Schüttdichte [g/cm^3]	0,03 bzw. 0,31 ^(a)	0,02 – 0,55 (Hersteller)
spez. Oberfläche [m^2/g]	223	195 – 250 [82–84]
Porengröße [nm]	mikro: 0,38; meso: 5,91	–
spez. Verbrennungsenthalpie [kJ/g]	-34,1	-32,8 [57] für Graphit bei 20°C
spez. Schüttungswiderstand [Ωcm] (bei 25°C)	5,68 ^(b) 0,31 ^(c)	Ruße: 0,2 – 1,0 ^(c) [88]
spez. Schüttungsleitfähigkeit [S/cm] (bei 25°C)	0,18 ^(b) 3,19 ^(c)	Ruße: 1,0 – 5,0 ^(c) [88]

Tabelle 4.1: Übersicht der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials „Vulcan XC-72“; ^(a) ohne zuvor das Pulver zu mahlen; ^(b) Daten bei einer Presslingsdichte von 0,25 g/cm³; ^(c) Daten bei einer Presslingsdichte von 0,5 g/cm³.

4.3 Herstellung eines Kohlenstoffpresslinges

Um den Kohlenstoff in der Brennstoffzelle messen zu können, wurde das Pulver in Form eines Presslinges gepresst, welcher dann auf die Anodenseite der Zelle gelegt wurde. In Abschnitt 4.2.5 wurde bereits eine Diskussion über den Einfluss der Porosität auf den elektronischen Widerstand geführt, allerdings wird eine hohe Porosität im System benötigt, damit das entstehende Gas bei dem Versuch durch die Poren des Presslinges herauskommen kann. Dennoch muss der Kohlenstoffpressling dazu mechanisch stabil genug sein, um nicht zu zerbröseln, wenn er transportiert und auf den Elektrolyten gelegt wird. Somit wurde eine Porosität von 86% ausgewählt. Dies bedeutet, dass das Kohlenstoffpulver mit einem homogenen Anpressdruck von ca. $0,05 \text{ N/mm}^2$ gepresst wird.

Jeder Kohlenstoffpressling wurde in einer Presse durch das gleiche Verfahren hergestellt, um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Der innere Durchmesser der Presse von 3,12 cm ermöglicht, dass der Kohlenstoffpressling leicht breiter als die Anodenaktivoberfläche ist. Zur Herstellung eines Presslinges müssen die unterschiedlichen Presslingsparameter (gewünschte Porosität oder Höhe) im Voraus festgelegt werden. Die benötigte Kohlenstoffmasse wurde mit der folgenden Formel bestimmt und dann in die Presse eingebracht:

$$m = \rho(1 - \varepsilon) \cdot A \cdot h \quad (4.5)$$

Hierbei sind ρ die Dichte des Materials, ε die gewünschte Porosität im Pressling, A die Oberfläche und h die gewünschte Höhe des Presslinges. In Tabelle 4.2 wurden die Presslingsparameter für eine gewünschte Höhe von 1 cm angegeben. Daher lässt sich die Presslingsdichte durch das erste Produkt der Gleichung (4.5) bestimmen. D.h. es gilt $\rho_{\text{Pressling}} = \rho(1 - \varepsilon)$.

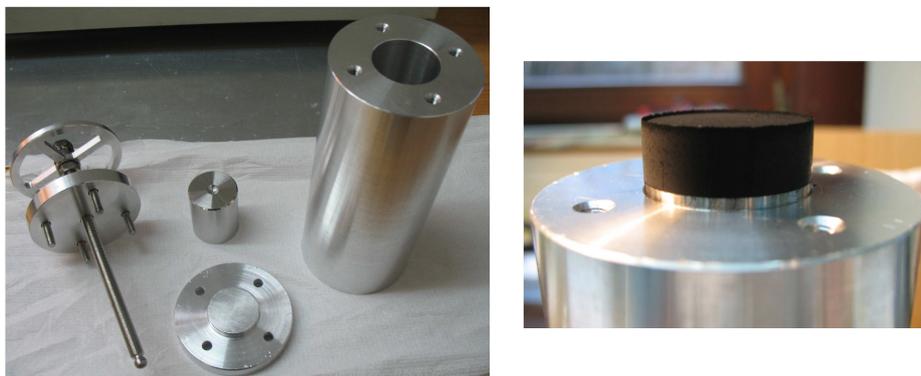


Abbildung 4.7: Links: Ansicht der Presse zur Herstellung eines Kohlenstoffpresslinges; Rechts: Kohlenstoffpressling aus „Vulcan XC-72“ mit einer Höhe von 1 cm (ca. 2 g).

Höhe [cm]	Pulverdichte [g/cm ³]	Porosität [%]	Presslingsdichte [g/cm ³]	einzubringende Pulvermasse [g]
1	1,8	86	0,25	1,927

Tabelle 4.2: Parameter eines Kohlenstoffpresslinges aus dem amorphen Pulver „Vulcan XC-72“ (Cabot Corporation) für eine Höhe von 1 cm.

Abbildung 4.7 zeigt die Presse, in der das Pulver zwischen dem Boden und dem Stempel bis zu einer bestimmten Höhe gepresst wird.

Kapitel 5

Keramikkzellen

In diesem Kapitel allgemeine Informationen über die Keramikkzellen werden angegeben. Erstens wird erklärt, warum diese Komponenten und nicht andere in der Zelle verwendet wurden. Die Zelle besteht aus einer Hauptschicht, dem Elektrolyten, die die mechanische Stabilität der Zelle gewährleistet. Beide Seiten des Elektrolyten werden mit Elektroden beschichtet. Da eine modifizierte Anodenbeschichtung zur Direktverstromung von Kohlenstoff benötigt wird, sollte ein neues Rezept entwickelt werden. Die Anfertigung der Anoden, d.h. Herstellung sowie Beschichtung, wurde in der Abteilung 3 des ZAE Bayern in Erlangen durchgeführt. Das Herstellungsverfahren ist im zweiten Hauptabschnitt angegeben. Am Ende des Kapitels werden Ansichten von Zellen gezeigt, in denen die unterschiedlichen Schichten sichtbar sind.

5.1 Begründung der verwendeten Komponenten

5.1.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt dient als mechanische Basis, wenn die Zelle elektrolytgestützt ist. Seine Anforderungen sind folgend angegeben [92]:

- ausreichende ionische Leitfähigkeit für Sauerstoffionen (O^{2-}), um ihren Übergang zwischen den Elektroden gewährleisten zu können;
- dichte Struktur, um Gasdurchtritt zu verhindern;
- gute chemische Stabilität in reduzierender sowie in oxidierender Atmosphäre. Dazu soll das Material mit denen der Elektroden kompatibel sein;
- hohe mechanische Stabilität, damit die Zelle die gesamte Messung übersteht. Unter Verwendung eines festen Brennstoffs (z.B. Kohlenstoff) ist diese Anforderung insbesondere wichtig.

Da nur wenige Keramikmaterialien diese Bedingungen erfüllen, ist man stark auf die Betriebstemperaturen des Materials beschränkt. Bei Festoxidbrennstoffzellen wird üblicherweise das Elektrolytmaterial Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid verwendet, auch als YSZ abgekürzt. Allerdings ist es erst über 700 °C ausreichend ionisch leitend [93]. Typischerweise wird es im Temperaturbereich 800 – 1000 °C eingesetzt und es

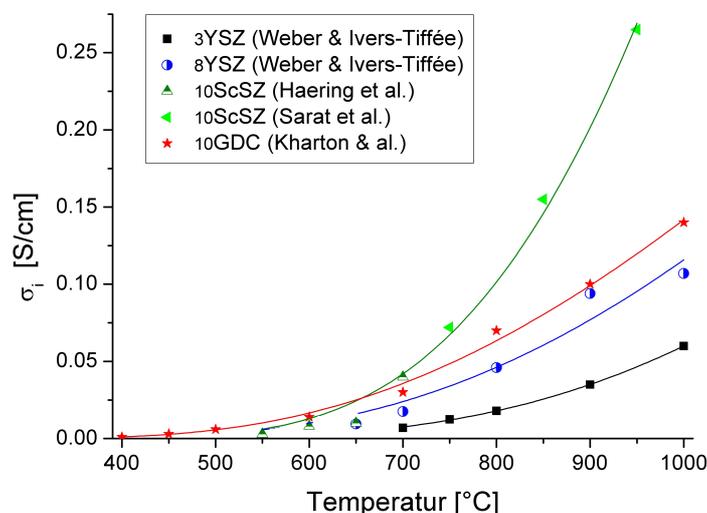


Abbildung 5.1: Darstellung der ionischen Leitfähigkeit von 3YSZ, 8YSZ, 10ScSZ und 10GDC als Funktion der Temperatur.

ist bekannt, dass die ionische Leitfähigkeit von YSZ bei 1000 °C bei einem Wert von 0,1 S/cm liegt [55].

Bei elektrolytgestützten Zellen ist Yttrium mit einer Dotierung von 3 mol% ZrO_2 (3YSZ) besser geeignet als mit einer Dotierung von 8 mol% (8YSZ), da es mechanisch stabiler ist. Dennoch wurden weitere Keramikmaterialien untersucht, in der Hoffnung, die Betriebstemperaturen senken zu können. Somit kann ein kleinerer Elektrolytwiderstand bei gleicher Temperatur im System gemessen werden, was die ohmschen Verluste in der Zelle verringert. Unter anderem können Brennstoffzellen bereits in Temperaturbereichen von 600 bis 800 °C mit Scandium-stabilisiertem Zirkonoxid (ScSZ) und Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) betrieben werden [29,95]. Ihre ionische Leitfähigkeiten sind zwar deutlich höher als die von YSZ (z.B.

Elektrolytmaterial	3YSZ	8YSZ	10ScSZ	10GDC
ionische Leitfähigkeit [S/cm]				
bei 600 °C	0,003	–	0,008	0,015
bei 800 °C	0,018	0,02	0,1	0,09
Quellen	[29,93]	[94]	[95–97]	[29,98]
Zugfestigkeit [MPa]				
bei 25 °C	1200	500	250, 340*	120–170
bei 800 °C	350–400	150–200	–	>170
Quellen	[93,99]		[100]	[101,102]

Tabelle 5.1: Ionische Leitfähigkeit sowie Zugfestigkeit von 3YSZ, 8YSZ, 10ScSZ und 10GDC; (*) 10ScSZ mit Zusatz von 1 mol% Ceroxid (10Sc1CeSZ).

erreicht 10ScSZ bereits 0,1 S/cm bei 800 °C [96]), aber sie besitzen niedrigere mechanische Stabilitäten. Werte der ionischen Leitfähigkeit bei 600 °C sowie bei 800 °C werden in Tabelle 5.1 für die Materialien 3YSZ, 8YSZ, 10ScSZ und 10GDC gesammelt. Ebenfalls sind die Werte ihrer Zugfestigkeit bei Raumtemperatur sowie bei 800 °C angegeben. In Abbildung 5.1 ist dazu die ionische Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolytmaterialien als Funktion der Temperatur dargestellt. In der Regel wird ein Elektrolytmaterial als ausreichend ionisch leitfähig betrachtet, wenn sein Betrag höher als ca. 0,02 S/cm ist.

Darüber hinaus ist anzumerken, dass GDC trotz seiner relativ hohen ionischen Leitfähigkeit ein gemischter Leiter ist. Dies führt zu einem internen Kurzschluss in der Zelle und infolgedessen zu niedrigeren Werten der Leerlaufspannung [29,103,104]. Besonders wird sein elektronischer Beitrag in reduzierender Atmosphäre zunehmen. In dieser Arbeit wurden YSZ-basierte Zellen ausgewählt, da dieses Material: (1) rein ionisch leitend ist, (2) die beste mechanische Stabilität besitzt und (3) kommerziell gut verfügbar ist.

5.1.2 Kathode

Die Kathode soll die folgenden Haupteigenschaften besitzen [92]:

- gute chemische Stabilität in oxidierender Atmosphäre;
- ionische sowie elektronische Leitfähigkeit, um den Übergang von O^{2-} -Ionen bzw. Elektronen in der Elektrode nach Reduktion von Sauerstoff zu gewährleisten. Zusätzlich soll die elektronische Leitfähigkeit ausreichend sein, um die ohmschen Verluste zu minimieren;
- poröse Struktur zum Eintritt des Gases bis zu den aktiven Reaktionsstellen;
- katalytische Aktivität, um die Kinetik der Sauerstoffreduktion zu erhöhen. Für eine optimierte Elektrode führt dies zu niedrigen Polarisationsverlusten in der Elektrode;
- Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Kathode mit dem des Elektrolyten für eine gute Anhaftung.

Die Gemischstruktur der Kathode sowie ihre poröse Struktur ermöglichen es also, dass die Aktivstellen der Elektrodenschicht sich im Volumen verteilen können (s. Abschnitt 2.1.1). Darüber hinaus können die Polarisationsverluste in der Kathode durch eine Verbesserung der Mikrostruktur an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche gesenkt werden [29].

In einer konventionellen SOFC besteht das Kathodenmaterial aus Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) und YSZ. Die LSM-Komposite weist eine Perowskit-Struktur auf und das Material bietet eine höhere elektrische Leitfähigkeit dank der Strontium-Dotierung von Lanthan-Mangan-Oxid. LSM dient ebenfalls als Katalysator für die Sauerstoffreduktion. Somit werden die Standardkathodenbeschichtungen mit einer Doppelschicht hergestellt: (1) die Zwischenschicht aus LSM/YSZ ist für die

Anhaftung der Kathode auf dem Elektrolyten wichtig und (2) die äußere Schicht besteht nur aus dem Katalysator (LSM) für eine höhere Leistung der Elektrode. Unter 800 °C sind die LSM-basierten Kathoden allerdings nicht geeignet, da ihre katalytische Aktivität schrittweise sinkt [56]. Dies führt zu zunehmenden Polarisationsverlusten, die hohe Betriebsleistungen der Zelle verhindern. Deshalb soll eine Elektrode für niedrige Temperaturen (600 – 800 °C) verwendet werden. Beispielsweise wurden Kathoden entwickelt, die aus einer Mischung von Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisenoxid (LSCF) und GDC bestehen. Diese Kombination hat den Vorteil, dass die beiden Materialien relativ ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen [29, 56].

In dieser Arbeit wurden elektrolytgestützte Flachzellen (YSZ-basiert) verwendet. Kathodenhalbzellen der Firma H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG wurden mit einer Standardkathode (Typ ESC2) bestellt und dann in der Abteilung 3 des ZAE Bayern mit einer Anode beschichtet.

Der Elektrolyt besteht aus einer dünnen Scheibe mit einem Durchmesser von 4 cm und einer Dicke von ca. 90 µm. Die beiden Elektroden besitzen einen Durchmesser von 3 cm (dies entspricht also einer Aktivoberfläche von ca. 7,1 cm²) und die Schichtdicke der Kathode liegt bei ca. 35 µm. Eine schematische Darstellung der kommerziellen Kathodenhalbzelle ist in Abbildung 5.2 angegeben.

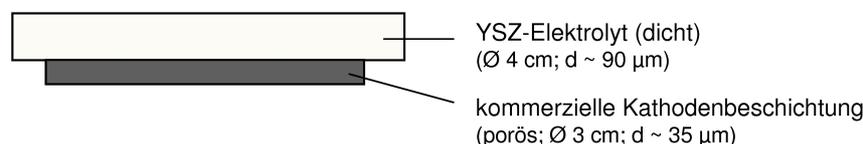


Abbildung 5.2: Schema der verwendeten Halbzelle (YSZ-basiert) mit einer Standardkathode.

5.1.3 Anode

5.1.3.1 Standardanode für Brenngase

Die Anforderungen der Anode sind im Prinzip die gleichen wie die bereits erwähnten im vorherigen Abschnitt für die Kathode [92]. Der einzige Unterschied besteht darin, dass eine gute chemische Stabilität in reduzierender Atmosphäre benötigt wird und dass die Anode für den Brennstoff katalytisch aktiv sein muss. In einer konventionellen SOFC wird 20GDC für seine ionische Leitfähigkeit verwendet und das Nickel-Element bietet nach Reduktion der Schicht eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit sowie eine katalytische Aktivität. Diese nickelhaltigen Anoden wurden entwickelt, um die Wasserstoffoxidation in Festoxidbrennstoffzellen zu optimieren. Da die Elektrode ein Gemisch von Keramik und Metall ist, nennt man

sie oft „Cermet“. Ähnlich wie für die Kathoden besitzen die Standardanoden Mehrschichten: (1) dünne Schicht aus porösem GDC zur Anhaftung der Anode an dem YSZ-Elektrolyten, (2) mittlere Aktivschicht aus NiO/GDC und (3) obere Schicht aus NiO zur katalytischen Aktivität. Die Struktur der Anode der Firma H.C. Starck Ceramics GmbH & Co. KG kann mittels REM mit einem Querschnitt der Zelle visualisiert werden.

Die Nutzung von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenstoffmonoxid als Brennstoff führt zu einer Deaktivierung der Anodenschicht, da Nickel die Kohlenstoffbildung katalysiert [67, 105–108]. Darüber hinaus haben Studien gezeigt, dass Nickel schon durch geringe Mengen an Schwefel, die in Kohlenstoffmaterialien enthalten sein können, deaktiviert wird und Sulfide bildet [109]. Dies hat zur Folge, dass eine nickelhaltige Anode in der DCFC nicht stabil wäre. Beim Betrieb müssen also modifizierte Anoden mit Kohlenstoff verwendet werden.

5.1.3.2 Modifizierte Anode für Kohlenstoff

Eine Kombination von CuO, YSZ und GDC ist deshalb sinnvoll, da Kupfer die folgenden Eigenschaften besitzt [110–112]:

- ausreichende elektronische Querleitfähigkeit;
- gute Toleranz gegenüber Kohlenstoff;
- keine katalytische Aktivität für Spaltung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan [107]) oder Reformierungsreaktionen (Verrußung).

Material	Typ	Schmelztemperatur [°C]	Sintertemperatur [°C]
Cu	Metall	1085	–
CuO	Metalloxid	1327	–
Cu ₂ O		1235	–
YSZ	Keramik	–	~1400
GDC		–	

Tabelle 5.2: Schmelztemperaturen von Kupfer und seinen Oxiden (CuO und Cu₂O) sind deutlich niedriger als die Sintertemperaturen von YSZ und CGO [113, 114].

Somit wird Kupfer statt Nickel für seine elektronische Leitfähigkeit in der Schicht verwendet. YSZ dient als ionischer Leiter und GDC kann sowohl als Katalysator (s. Kapitel 3) als auch als ionischer Leiter in der Anode benutzt werden. Bei der Herstellung solcher Anodenbeschichtungen soll der Sinterprozess unter 1100 °C stattfinden, da das Kupfer-Element und seine entsprechenden Oxide (CuO und Cu₂O) niedrigere Schmelztemperaturen als die konventionellen Sintertemperaturen von YSZ-Elektrolyten besitzen [112, 114]. Die Temperaturwerte werden in Tabelle 5.2 gesammelt. Typischerweise liegt die Sintertemperatur von CuO/YSZ/GDC-Anodenbeschichtungen bei 1050 °C [112].

5.2 Hergestellte Anodenbeschichtungen

Die modifizierten Anoden wurden in der Abteilung 3 des ZAE Bayern in Erlangen hergestellt und mittels Siebdruck (engl. *screen printing*) auf das 3YSZ-Substrat aufgebracht. Jede Anodenschicht besitzt eine Dicke von 5 bis 10 μm und ihre jeweiligen Zusammensetzungen sind in Tabelle 5.3 angegeben. Es wurde ein bestimmter Gehalt von Kupferoxid als Basis ausgewählt, der hier bei ca. 55 Vol.% liegt. Die Zelle Nr. 1, die mit dem vormaligen Verfahren hergestellt wurde, besteht aus zwei Schichten: Eine obere Schicht aus CuO/GDC (55/45 Vol.%) und eine Zwischenschicht aus CuO/YSZ/GDC (31/43/26 Vol.%). Das Herstellungsverfahren wurde inzwischen optimiert, so dass keine Zwischenschicht benötigt wurde. Somit wurde ein CuO-Gehalt von ca. 55 Vol.% festgelegt und jener von 3YSZ und 20GDC wird zwischen 0 und 100% variiert (s. Zellen Nr. 2 bis 5 in Tabelle 5.3).

Nr.	Anodenkomponenten	Zusammensetzung [Vol%]	Herstellungsverfahren
1	CuO/GDC (CuO/YSZ/GDC)	55/45 (31/43/26)	vormaliges
2	CuO/YSZ	54,8/45,2	optimiertes
3	CuO/YSZ/GDC	54,8/30,1/15,1	
4	CuO/YSZ/GDC	54,8/15,1/30,1	
5	CuO/GDC	54,8/45,2	

Tabelle 5.3: Übersicht der unterschiedlichen Anodenzusammensetzungen mit Zusatz von Ceroxid; Was in Klammern gesetzt wird, wird für eine Zwischenschicht in der Anode angegeben.

Bei der Nutzung von Kohlenstoff als Brennstoff in der Hochtemperaturbrennstoffzelle ist eine poröse Struktur der Anode nicht erwünscht, da die Reaktion nur an der Kohlenstoff/Anode-Grenzfläche, d.h. an der Oberfläche der Anode, stattfindet. In den Poren kann also nur gasförmiger Brennstoff (z.B. CO) oxidiert werden. Allerdings konnte diese Voraussetzung in dieser Arbeit nicht erfüllt werden, da Kupferoxid sich in unporösen Anoden vom Gas schlecht reduzieren lässt, was zu sehr niedrigen Zellbetriebsleistungen führt. Die hergestellten Anodenbeschichtungen besitzen deshalb eine poröse Struktur. Ihre Porosität liegt im Mittelwert bei 70%. Dieser Wert ist höher als die Porosität der Standardelektroden (ca. 40%), allerdings sind die modifizierten Anoden dünner (s. Abschnitt 5.3) und daher trotzdem weniger gasdurchlässig.

5.3 Ansicht der Zellen und Anoden

Die oben genannten Vollzellen wurden mit einem Auflichtmikroskop untersucht. Querschnitte der Zellen ermöglichen, ihre unterschiedlichen Schichten anzusehen. Mikroskop-Bilder sind für die Zellen Nr. 1 sowie Nr. 5 in Abbildung 5.3 gezeigt. Die

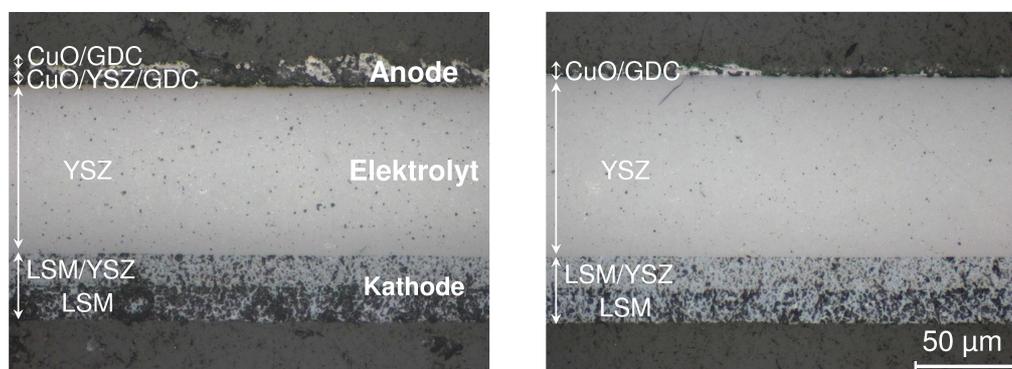


Abbildung 5.3: Querschnitte der YSZ-basierten Zellen mit einer porösen Standardkathode; Links: Zelle Nr. 1 mit Doppelschichtanode aus CuO/YSZ/GDC (Zwischenschicht) und CuO/GDC; Rechts: Zelle Nr. 5 mit einer Anodenschicht aus CuO/GDC.

beiden Elektroden besitzen eine poröse Struktur, obwohl der YSZ-Elektrolyt dicht ist. Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 erwähnt, besteht die Standardkathode aus zwei Schichten: LSM/YSZ (Zwischenschicht) und LSM.

Darüber hinaus sind die Schichtdicken jeder Komponente der jeweiligen Zellen in Tabelle 5.4 angegeben. Der YSZ-Elektrolyt besitzt im Mittelwert eine Schichtdicke von knapp 90 µm. Die Gesamtdicke der Kathode wurde mit ca. 34 µm bestimmt, was bedeutet, dass jede Kathodenschicht mit einer mittleren Dicke von 17 µm hergestellt wurde. Die Schichtdicken der Anodenbeschichtungen sind dennoch je nach dem verwendeten Herstellungsverfahren unterschiedlich. Die Zelle Nr. 1, die mit dem vormaligen Herstellungsverfahren angefertigt wurde, besitzt deshalb wegen ihrer Doppelschichtanode eine Dicke von 14,5 µm. Die Zellen Nr. 2 bis 5 sind ihrerseits dünner und die Anodenschichtdicke ist im Mittelwert 5,3 µm.

Zelle Nr.	1	2	3	4	5
Anode [µm]	14,5	4,3	6,3	5,0	5,5
Elektrolyt [µm]	85,1	90,7	88,7	92,6	89,7
Kathode [µm]	33,7	35,1	33,5	34,4	33,1

Tabelle 5.4: Bestimmung der Schichtdicken für die verwendeten Zellen Nr. 1 bis 5 mit dem Auflichtmikroskop.

5.4 Herstellungsverfahren der modifizierten Anodenbeschichtungen

Die unterschiedlichen Komponenten werden bei der Herstellung der modifizierten Anoden homogen zusammengemischt. Dafür wird ein Schlicker angesetzt, der aus

Füllstoff	CuO	YSZ	GDC	Graphit
Eigenschaft	elektr. Leiter nach Reduktion	ionischer Leiter	Katalysator, ionischer Leiter	Platzhalter
Bezeichnung	Copper Oxide 99+% Nano	TZ-3YS	GDC-20M	TIMREX® KS10 Graphite
Teilchengröße	30 – 50 nm	36 nm	300 – 500 nm	1 – 10 µm
spez. Oberfläche [m ² /g]	13	6,7	5 – 8	16
Dichte [g/cm ³]	6,4	6,05	7,26	2,25
Hersteller	abcr GmbH & Co.KG	Tosoh Corporation	fuelcellmaterials.com	TIMCAL Group

Tabelle 5.5: Parameter der Füllstoffe CuO, YSZ, GDC und Graphit.

einem Lösungsmittel besteht, in dem ein Dispergator, ein Plastifizier, ein Binder und pulverförmige Füllstoffe (Graphit, CuO, YSZ und/oder GDC) verteilt wurden. Die ionische Anbindung der Anode an den Elektrolyten spielt dabei eine wichtige Rolle, da der O²⁻-Iontentransport zwischen einzelnen Kristalliten eingeschränkt ist. Darüber hinaus wurde Graphit als Platzhalter benutzt, da die Teilchen während des Sinterprozesses verbrannt werden und somit Poren in der Beschichtung gebildet werden. Zusätzliche Informationen über die verwendeten Pulver aus CuO, YSZ, GDC und Graphite befinden sich in Tabelle 5.5.

Die Anodenbeschichtung wird dann auf den Elektrolyten mittels Siebdruck aufgebracht. Mit diesem Verfahren wird der Schlicker durch die Maschenöffnungen einer Schablone gepresst. Damit werden Beschichtungen mit einer bestimmten Dicke (unter 10 µm) hergestellt. Danach wird die Anode getrocknet, um die Verdunstung des Lösungsmittels zu ermöglichen. Dennoch muss dieser Prozess möglichst langsam stattfinden, damit keine Rissbildung in der fertigen Beschichtung auftreten kann. Zum Schluss wird die hergestellte Beschichtung gesintert, um die Anbindung der Anode an den Elektrolyten zu ermöglichen. Die Sintertemperatur liegt bei 1050 °C. Es ist dennoch wichtig anzumerken, dass beim Sinterprozess das Ausbrennen von organischen Bestandteilen sowie Graphit zur Bildung von Rissen führen kann, da die Schichtdicke durch den Sintervorgang reduziert wird.

Die Zelle Nr. 1 wurde mit einem anderen Herstellungsverfahren als die Zellen Nr. 2 bis 5 angefertigt. Er wird als „vormaliges Herstellungsverfahren“ bezeichnet (s. Tabelle 5.3). Der Unterschied besteht darin, dass die Anode in zwei Schichten hergestellt wurde und deshalb dicker ist. Dies ist vom Mikroskopbild mit einem Querschnitt der Zelle zu beobachten (s. Abschnitt 5.3 links). Darüber hinaus wurde in diesem Fall das CuO-Pulver der Firma Alfa Aesar GmbH & Co. KG verwendet¹.

¹Copper(II) oxide, NanoArc®; Teilchengröße: 23 – 37 nm; spezifische Oberfläche: 25 – 40 m²/g; Dichte: 6,3 – 6,49 g/cm³.

Kapitel 6

Aufbau und Messprinzip

Dieses Kapitel teilt sich in zwei Teilen. Zuerst wird der DCFC-Messaufbau mit seinen eingebundenen Messgeräten vorgestellt. Ein besonderes Hauptaugenmerk liegt auf dem Dichtungskonzept sowie der Kontaktierung der Zelle, da sie im Systembau die beiden schwierigsten Punkte darstellen. Im zweiten Teil werden dann die Messprinzipien eingeführt. Als Messtechnik werden die Messung von Strom-Spannungskennlinien, die elektrochemische Impedanzspektroskopie und die Gaschromatographie eingesetzt.

6.1 Konstruktion des DCFC-Teststandes

6.1.1 Aufbau

Die vermessenen Zellen werden in einem Ofen zwischen 700 und 850 °C beheizt. Dies bedeutet also, dass die ganze Konstruktion Temperaturen bis mindestens 850 °C aushalten muss. Die Kathode wird mit Luft versorgt, wogegen die Anodenkammer abgedichtet wird. Infolgedessen wird sie beim Betrieb mit Stickstoff gespült, wofür ein Dichtungskonzept entwickelt wurde, das in Abschnitt 6.1.2 vorgestellt wird. Darüber hinaus muss die Anode mit Kohlenstoff versorgt werden und der Strom soll an beiden Elektroden abgegriffen werden.

Die beiden Zellhälften werden nachfolgend vorgestellt. Die Rolle sowie die Eigenschaften verschiedener Bauteile werden ebenfalls angegeben:

- Die Zelle aus YSZ befindet sich in einem Probenhalter aus Glaskeramik (Macor[®]) und die Kathodenbeschichtung liegt auf einer porösen Sintermetallscheibe, die aus einem gegen Korrosion sowie Oxidation hochbeständigen Stahl (Hastelloy X[®]) besteht. Durch seine Poren erreicht die synthetische Luft (20,5% O₂, 79,5% N₂) die Kathodenbeschichtung und seine flachen Flächen gewährleisten, dass die Zelle auf einer flachen Ebene liegt. Darüber hinaus besitzt die Scheibe einen Durchmesser von 4 cm und eine Höhe von 3 mm. Die Kathodenzellhälfte wird in Abbildung 6.1 dargestellt. Als Stromabnehmer wird ein Platin-Netz um die poröse Sintermetallscheibe herum gebogen und mit zwei Platindrähten verbunden. Der keramische Probenhalter liegt auf einem

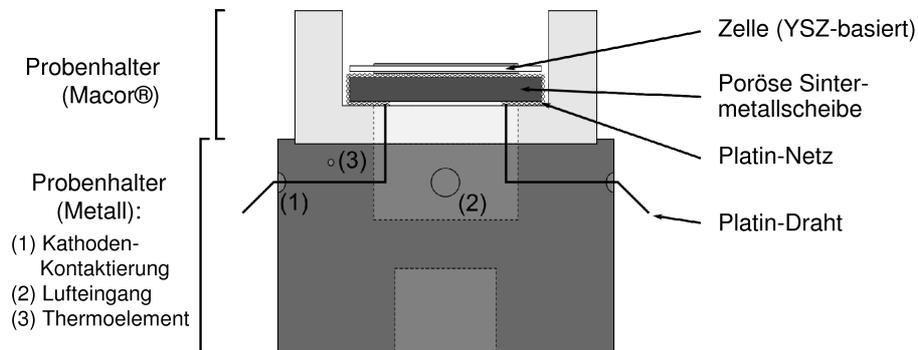


Abbildung 6.1: Schema der Kathodenzellhälfte im Aufbau.

metallischen Probenhalter aus einer Nickel-Basis-Legierung (Inconel 718[®]) und wird mittels einer Stange aus dem gleichen Material an einer bestimmten Höhe gehalten. Um eventuelle Kurzschlüsse mit der Kontaktierung zu vermeiden, werden die Platindrähte mittels Keramikröhrchen durch Bohrungen im Metallprobenhalter geführt (siehe (1) in Abbildung 6.1). Die Zelle wird mit Luft durch zwei zusätzliche Öffnungen im Metallbauteil versorgt, die an der Kathodenseite einen Luftdurchfluss gewährleisten (siehe (2) in Abbildung 6.1). Schließlich befindet sich ein Thermoelement direkt auf Zelloberfläche, damit die Zelltemperatur gemessen werden kann. Es ist mit (3) in Abbildung 6.1 gekennzeichnet.

- An der Anodenseite wird ein Zwischenrohr aus Macor[®] zwischen dem Aluminiumoxidrohr (Länge ca. 40 cm) und der Zelle verwendet, damit die Fläche, die auf die Zelle drückt, glatt bleibt. Das Glaskeramikmaterial hat zum Vorteil, dass kein Diamant benötigt wird, so dass seine Bearbeitung einfacher und exakter ist als mit Aluminiumoxid (Al_2O_3). Das Al_2O_3 -Rohr und das

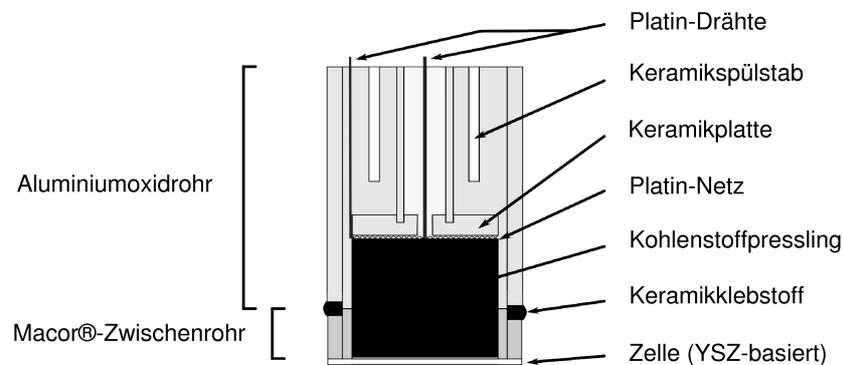


Abbildung 6.2: Schema der Anodenzellhälfte im Aufbau.

Zwischenrohr werden mittels Keramikklebstoff miteinander abgedichtet. Dies ermöglicht, dass die Fertigungstoleranzen beim Schnitt des Aluminiumoxidrohrs mit Klebstoff ausgeglichen werden. Die Anodenzellhälfte ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Darüber hinaus wird Stickstoff in der Anodenkammer durch Keramikspülstäbe eingebracht, um einerseits den Auftritt von Sauerstoff zu vermeiden und andererseits einen Gasdurchfluss zu erzeugen. Der Brennstoff befindet sich auf der Anodenbeschichtung in Form eines Kohlenstoffpresslinges (s. Abschnitt 4.3). Er wird an seiner Rückseite gegen eine Keramikplatte aus Aluminiumoxid gedrückt, an den ein Platin-Netz zur Kontaktierung gespannt wird. Das Netz ist dann mit den Platindrähten verbunden. Die Halterung des Kohlenstoffpresslinges erfolgt mittels einer inneren Keramiksäule (Al_2O_3), an die ein konstantes Gewicht von ca. 2 kg von oben eingestellt wird. Die ganze Konstruktion des oberen Bauteils wird mittels einer metallischen Halterung an einer bestimmten Höhe festgehalten.

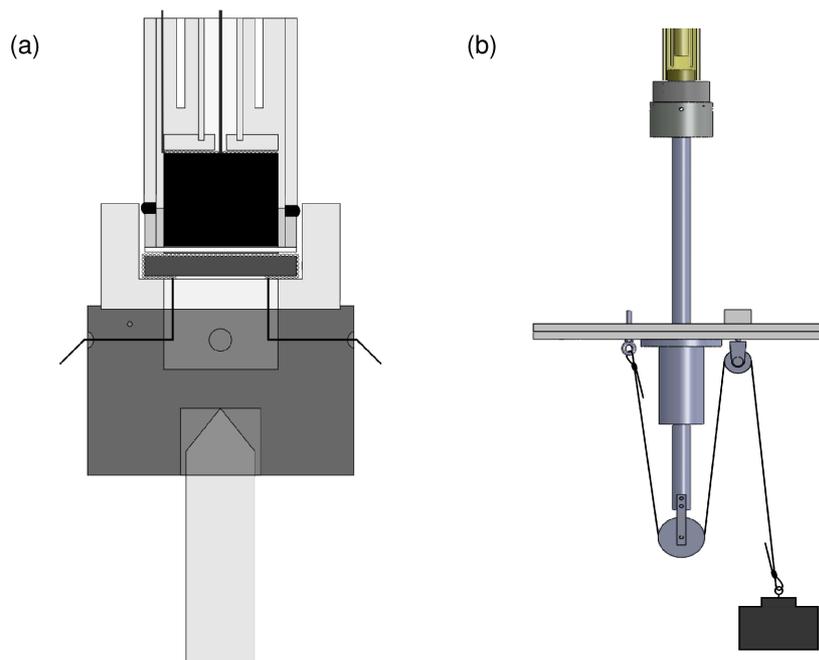


Abbildung 6.3: (a) Zusammenbau der beiden Zellhälften und (b) Ansicht des unteren Aufbauteils mit der Seilzugkonstruktion und angehängtem Gegengewicht.

- Damit die beiden Zellhälften zusammengebaut werden können, wird das obere Keramikrohr an seiner Unterseite gegen die bewegliche/kippbare Kathodenzellhälfte gedrückt (s. Abbildung 6.3 a). Dies erfolgt über eine Metallstange aus Inconel 718[®], die gerade durch zwei Linearkugellager geführt wird. Seine Höhe wird je nach Bedarf angepasst. Der Anpressdruck wird durch eine Seilzugkonstruktion mittels einer Schnur und eines Gegengewichts konstant einge-

stellt (s. Abbildung 6.3 b). Auf der geraden Feststange kann sich die metallische Kathodenzellhälfte leicht wunschgemäß (bis 5°) verkippen, damit die Einstellung mit dem anodenseitigen Keramikrohr gut passt.

6.1.2 Dichtungskonzept

Ein gutes Dichtungskonzept ist bei solchen Betriebstemperaturen eher schwierig, da die Materialauswahl stark beschränkt ist. Es bestehen dennoch verschiedene Möglichkeiten:

- Die Zelle kann mittels einer Schicht von Keramikklebstoff [34] oder Glaslot [36] an die Anodenkammer geklebt werden. Dies hat zum Vorteil, dass die Zelle dicht bleibt, aber sie übersteht eine Messung nicht und die Schicht kann bei der Demontage schwierig abzulösen sein.
- Bei Hochtemperaturen könnten im Prinzip ebenfalls graphitische Dichtungsscheiben verwendet werden. Sie werden zwar teilweise mit Luft verbraucht, aber die Menge sollte reichen, damit die Scheibe dicht bleibt. Allerdings benötigt dieses Konzept einen hohen Anpressdruck, um die Bauteile miteinander abzudichten. Dieser ist daher für die verwendeten YSZ-basierten Zellen nicht geeignet, da es zum Bruch der Zelle vor Abdichtung führen würde.
- Ein metallischer Ring kann auch als Dichtung in der Brennstoffzelle dienen [8, 115]. Wenn das Metall knapp unter seiner Schmelztemperatur liegt, wird es weich und kann sich infolgedessen gut an die angepressten Oberfläche anpassen. Feingold bietet besonders gute Eigenschaften, da es unter den Betriebsbedingungen inert bleibt und bereits bei Raumtemperatur relativ weich ist. Allerdings liegt seine Schmelztemperatur bei 1062 °C, so dass eine Abdichtungstemperatur über 1000 °C benötigt wird. Darüber hinaus führt die Nutzung einer Metalledichtung bei der Abkühlungsphase des Systems wegen ihres höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu zusätzlichen mechanischen Spannungen an der Zelloberfläche.
- Ein weiteres Dichtungssystem besteht aus einer hochpolierten Keramikfläche, die auf glattem Elektrolyt angedrückt wird. Dies hat mehrere Vorteile: (1) Die beiden Materialien besitzen ähnliche thermische Ausdehnungskoeffizienten, (2) der angelegte Anpressdruck ist für Festoxidzellen geeignet und (3) die Elektrolytschicht wird nicht geklebt, so dass die Zelle je nach Bedarf wieder verwendet werden kann. Ein solches Konzept wurde von der Firma FuelCon AG für eine wasserstoff-betriebene SOFC-Einzelzelle verwendet.

Das letzte vorgestellte Dichtungskonzept wurde im Aufbau entwickelt. Dafür dient ein Zwischenrohr aus dem Material Macor[®] als Dichtung (s. Abbildung 6.2). Seine hochpolierte Unterfläche wird auf die glatte Elektrolytschicht mit einem entsprechenden Anpressdruck gedrückt.

Um den benötigten Anpressdruck zwischen den beiden Keramikbauteilen bestimmen zu können, wurde der kleine Aufbau verwendet, der in Abbildung 6.4 dargestellt ist.

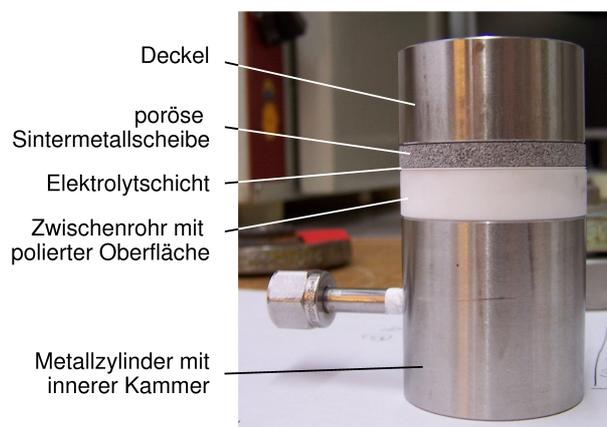


Abbildung 6.4: Aufbau zur Prüfung der Dichtigkeit bei Raumtemperatur.

Das Prinzip ist relativ einfach: Als Basis dient ein Zylinder aus Edelstahl, der eine innere Kammer besitzt und in den Luft eingebracht werden kann. Auf diesen kommt das Zwischenrohr aus Macor[®]. Seine Unterseite wurde zuvor mit dem Metallzylinder mittels Silikon abgedichtet. Auf der hochpolierten Seite des Keramikrohrs liegt die Elektrolytschicht, welche mit der Sintermetallscheibe bedeckt ist. Schließlich kommt noch ein Deckel darauf, der es ermöglicht, das gewünschte Gewicht (1 bis 9 kg) anzulegen. Nachdem ein bestimmter Überdruck von ca. 120 mbar aufgebaut wurde, wurde der Druckabfall in der Zeit gemessen. In Abbildung 6.5 sind die erhaltenen Druckabfälle als Funktion des angelegten Gewichts für drei unterschiedliche Elektrolytschichten dargestellt. Der Druckabfall nimmt ab, wenn zunehmende Gewichte angelegt werden. Die Fläche eines Elektrolyten war allerdings rauher als die der anderen, was die höheren Druckabfallswerte einer Kurve (s. grüne Kreise) erklärt. An dem Graph ist im Allgemeinen zu beobachten, dass der Wert des Druckabfalls relativ konstant für ein Gewicht von mindestens 5,5 kg bleibt. Dieser Wert liegt bei nur ca. 5 mbar/min. Der angelegte Überdruck fällt jedoch nicht ganz ab, da eine Luftdiffusion und Konvektionsströme in der Kammer aufgrund des eingebrachten Gases auftreten. Unter diesen Bedingungen würde es bei Hochtemperatur zu einem hohen Kohlenstoffverbrauch (ca. 1 g/min) führen. Dies ist allerdings im Aufbau nicht der Fall, weil beim Betrieb der Atmosphärendruck verwendet wird.

Nach diesem Vorversuch wurden deshalb 6 kg für den DCFC-Aufbau ausgewählt. Unter Berücksichtigung der Geometrie der Seilzugkonstruktion und der Eigengewichte der unterschiedlichen Bauteile, die von der Metallstange gehalten werden, wurde letztendlich berechnet, dass ein Gegengewicht von ca. 4,8 kg bei der Messung benötigt wird, um die Anodenseite der Zelle abzudichten. Dies entspricht einem Anpressdruck von ca. 0,17 N/mm² zwischen der unteren Fläche des Zwischenrohrs und der Elektrolytoberfläche.

Ein solches Dichtungskonzept zeigt allerdings, dass die Zelle beim Betrieb nicht perfekt dicht ist: Es wurde gezeigt, dass über einem Betrieb von mehr als zwölf

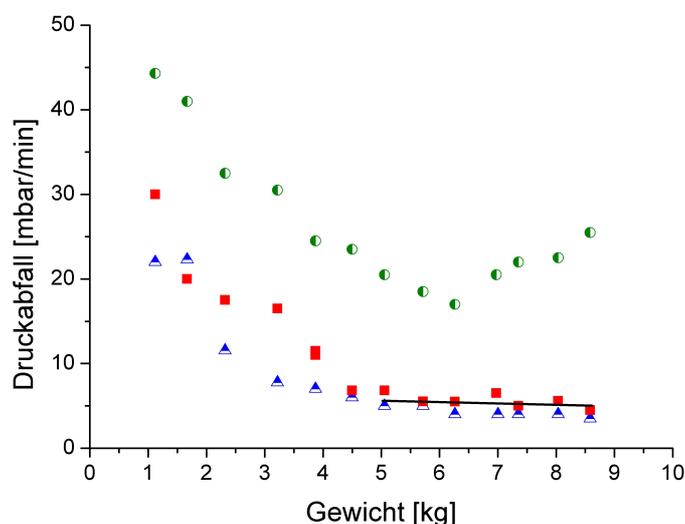


Abbildung 6.5: Gemessener Druckabfall als Funktion des angelegten Gewichts für drei unterschiedliche Elektrolytschichten; Messwerte nach 2 min für einen Anfangsüberdruck von ca. 120 mbar.

Stunden nur sehr wenig Pulver (1 bis 2% der Anfangskohlenstoffmasse) wegen Luftundichtigkeiten verbrannt wurde. Dies bleibt vernachlässigbar unter Berücksichtigung der Betriebszeit und der Gesamtgröße des Kohlenstoffpresslinges. Betroffen sind hauptsächlich die unteren Ränder über einer maximalen Tiefe von 1 mm.

An der Kathodenseite ist dennoch keine Dichtung nötig, da synthetische Luft in die Kammer eingeleitet wird. Es wurde außerdem gezeigt, dass Eindringen von Umgebungsluft keine negativen Auswirkungen auf die Betriebsleistung oder Messungen hat [60].

6.1.3 Kontaktierung der Zelle

6.1.3.1 Stromabnahme an der Kathodenseite

Wie bereits in Abschnitt 6.1.1 erklärt, liegt die Kathodenbeschichtung der Zelle auf einer Sintermetallscheibe, an die ein Platin-Netz gespannt wurde. Dieses ist mit zwei Platindrähten verbunden.

Die Strom- und Spannungsabgriffe werden voneinander getrennt und mittels Keramikröhrchen elektrisch isoliert (s. Abbildung 6.1). Es werden jeweils zwei unterschiedliche Drahtdurchmesser verwendet: 0,5 mm (Stromabgriff) und 0,2 mm (Spannungsabgriff).

6.1.3.2 Unterschiedliche Konzepte zur Stromabnahme an der Anodenseite

Die Kontaktierung der Zelle an der Anodenseite ist in der DCFC ein schwieriger Punkt, da der Brennstoff (fester Kohlenstoff) sich direkt an der Anodenaktivoberfläche befindet. Dies ist der Unterschied zu konventionellen SOFC-Systemen, in welchen ein metallisches Gitter an der Anodenoberfläche als Stromabnehmer verwendet wird. Das Brenngas kommt leicht durch die Gittermaschen und kann sich dann innerhalb der Anode verteilen.

In der DCFC bestehen unterschiedliche Konzepte zur Stromabnahme an der Anodenseite. Entweder erfolgt die Kontaktierung direkt an der Anodenaktivoberfläche (siehe z.B. Abbildung 6.6 a) oder der Stromabgriff wird an die Rückseite des Kohlenstoffpresslings verlegt (s. Abbildung 6.6 b). Dabei wird ausgenutzt, dass der Brennstoff selbst elektronisch leitend ist.

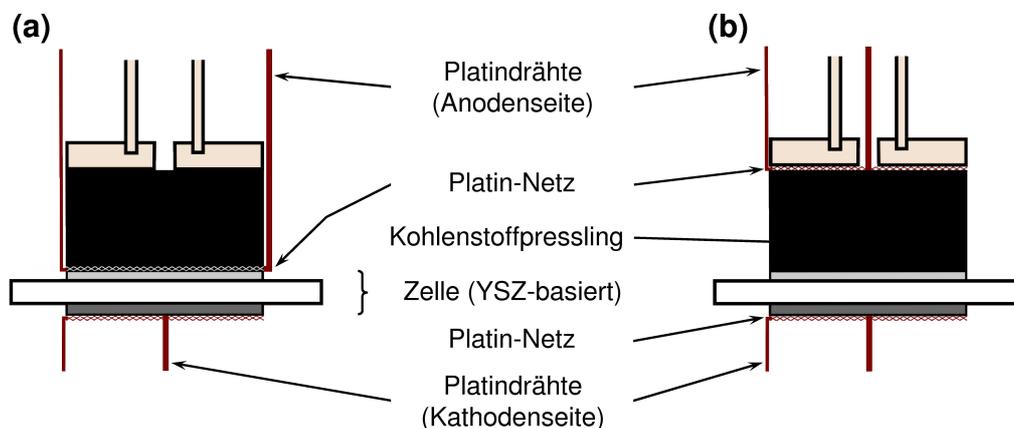


Abbildung 6.6: (a) Kontaktierung direkt an der Anodenoberfläche mittels eines Platinnetzes, ähnlich wie in einer konventionellen SOFC, und (b) Kontaktierung an der Rückseite des Kohlenstoffpresslings mit einem Platinnetz unter Verwendung der elektronischen Leitfähigkeit des Brennstoffs.

Im Fall einer Kontaktierung direkt an der Anodenaktivoberfläche unterscheiden sich dennoch zwei Konzepte: (1) Ein metallisches Netz kann an der Oberfläche der Anode wie in einer konventionellen SOFC verwendet werden oder (2) eine seitliche Kontaktierung aus Metall kann ringförmig um die Anodenbeschichtung herum den Strom abnehmen. Diese drei erwähnten Kontaktierungskonzepte werden nachfolgend beschrieben:

- Wenn ein metallisches Netz (z.B. aus Platin oder Edelstahl) direkt an der Oberfläche der Anodenbeschichtung bzw. des Elektrolyten verwendet wird, werden die Elektronen zwischen zwei Netzmaschen durch die Leitfähigkeit des Brennstoffs geführt (s. Abbildung 6.7 a). Dieses Kontaktierungskonzept hat also den Vorteil, dass man bei der Reaktion gleichzeitig eine elektronische Leitfähigkeit zur Elektronenabnahme sowie einen Kontakt zwischen dem

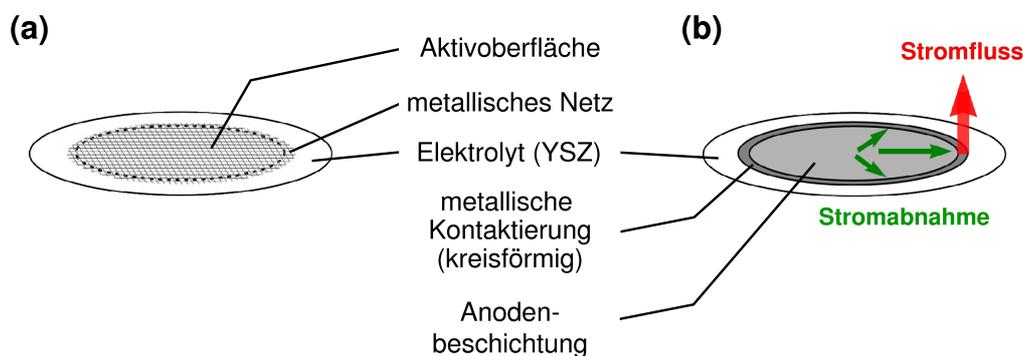


Abbildung 6.7: (a) Metallisches Netz an der Aktivoberfläche der Zelle (hier im Fall einer Kathodenhalbzelle) als Stromabnehmer und (b) seitliche Kontaktierung aus Metall um die Anodenbeschichtung herum.

Brennstoff und der Anodenbeschichtung hat. Dennoch wird nach einer gewissen Zeit das System immer schlechter laufen, da die Kohlenstoffkörner durch die Netzmaschen nicht mehr durchkommen können. Der Brennstoff muss deshalb als eine Schüttung statt eines Presslings betrachtet werden, die eine schlechtere elektronische Leitfähigkeit aufgrund des niedrigeren Anpressdrucks auf die Kohlenstoffkörner besitzt (s. Abschnitt 4.2.5).

- Die Stromabnahme kann direkt an der elektronisch leitenden Anode erfolgen. Da der Brennstoff sich an der Aktivfläche befindet, kann nur eine seitliche Kontaktierung verwendet werden. Dafür besteht die Möglichkeit, einen metallischen Stromabnehmer (z.B. aus Silberleitpaste) um die Anodenbeschichtung herum herzustellen (s. Abbildung 6.7 b). An diesem greifen die Strom- und Spannungsabgriffe aus Platin die Elektronen ab. Die Verbindung zwischen den Platindrähten und dem Stromabnehmer erfolgt mittels Platinleitpaste. Da die Zelle bei Temperaturen bis 850 °C betrieben wird, kann es dennoch sein, dass die Platinleitpaste auf Dauer nicht gut hält. Darüber hinaus wird mit einem solchen Kontaktierungskonzept die seitliche elektronische Leitfähigkeit der Anode anstatt ihrer Querleitfähigkeit verwendet. Da die Stromabnahme nicht in Richtung des Stromflusses erfolgt, ist der Stromabnahmenwiderstand höher als in konventionellen Stromabgriffskonzepten. Die Nutzung eines solchen Stromabnehmers bedeutet also, dass die Anodenbeschichtung ausreichend elektronisch leitend und möglichst unporös sein muss, damit die Elektronen durch die verschiedenen Leitungspfade aus Kupfer über eine maximale Länge von 1,5 cm durchgeführt werden können. Diese Herausforderung ist bei der Herstellung der Anode eher schwierig zu erfüllen.
- Eine weitere Möglichkeit zur Stromabnahme ist eine Kontaktierung durch Anpressen eines metallischen Netzes (z.B. aus Platin) an der Rückseite des Kohlenstoffpresslings (s. Abbildung 6.6 b). Da der Brennstoff selbst elektro-

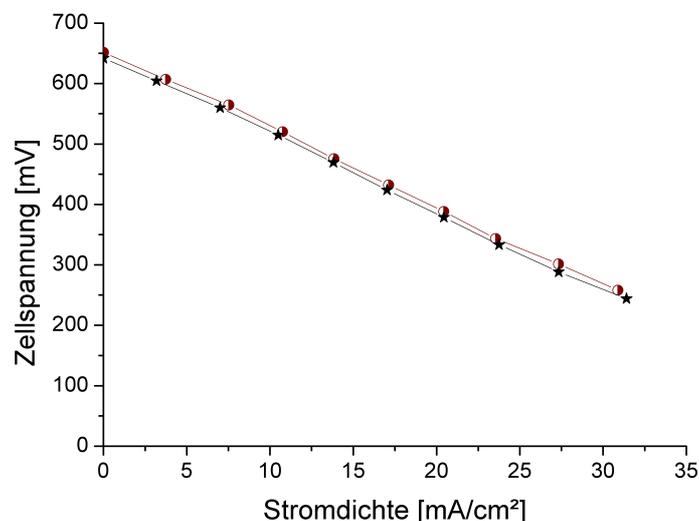


Abbildung 6.8: Messreproduzierbarkeit der U-I-Kennlinien bei 850 °C für zwei unterschiedliche Vollzellen mit einer CuO/GDC-Anodenbeschichtung; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft.

nisch leitend ist, werden die Elektronen, die an der Vorderseite des Presslings d.h. an der Grenzfläche zur Anodenbeschichtung entstehen, durch den Kohlenstoffpressling an die Rückseite geleitet und dort abgegriffen. Dies hat zum Vorteil, dass (1) die Anode selbst nicht elektronisch leitfähig sein muss, (2) keine Dreiphasengrenze ausgebildet werden muss und (3) kein störendes Metallgitter an der Anode den Kontakt mit dem Kohlenstoffpressling behindern kann. Dennoch kann dieses Konzept teilweise zu starken Schwankungen der Messwerte führen, da die Messung vom Anpressdruck des Stromabnehmers auf der Rückseite abhängt. Es ist daher wichtig, dass das Herstellungsverfahren der Kohlenstoffpresslinge reproduzierbar ist, damit ihre innere Struktur u.a. aufgrund ihrer hohen Porosität ähnlich bleibt (s. Abschnitt 4.3).

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen möglichen Stromabgriffskonzepte in der DCFC wurde letztendlich das metallische Netz an der Rückseite des Kohlenstoffpresslings statt einer Kontaktierung direkt an der Anode bevorzugt, da bessere Messwerte erhalten werden konnten. Dieses Stromabnehmerkonzept wurde bereits in Abbildung 6.2 vorgestellt.

Um im Laufe der Doktorarbeit systematische Messungen von Vollzellen durchführen zu können, war es sehr wichtig, dass die untersuchten Effekte (z.B. Eigenschaften der Anodenbeschichtung) nicht durch die Fluktuationen des Presslingswiderstands überdeckt waren. Dies wurde durch die Verwendung eines reproduzierbaren Herstellungsverfahrens der verwendeten Kohlenstoffpresslinge sowie konstanten Messbedingungen im Aufbau erreicht.

Um einen reproduzierbaren Kontakt zwischen den Kohlenstoffkörnern und der

Anode bzw. zwischen aneinander angrenzenden Kohlenstoffkörnern zu erreichen, wurde bei allen Versuchen der Stromabnehmer rückseitig mit einem Gewicht von 2 bis 2,5 kg beschwert.

In Abbildung 6.8 werden z.B. die Strom-Spannungs-Kurven von zwei unterschiedlichen Vollzellen mit einer CuO/GDC-Anodenbeschichtung (Zelle Nr. 5, s. Tabelle 5.3) dargestellt. Hierbei wurde jeweils bei 850 °C und an der Anodenseite bei einer Stickstoffspülrate von 150 cm³/min gemessen. Dies beweist, dass die durchgeführten Messungen mit dem Aufbau auf jeden Fall reproduzierbar sind.

Als Stromabnehmer an der Anodenseite dient ein Netz aus Platin, woran zwei Platindrähte (Strom- bzw. Spannungsabgriff) als Zuleitung befestigt sind. Ähnlich wie an der Kathodenseite werden zwei unterschiedliche Drahtdurchmesser verwendet (s. Abschnitt 6.1.3.1). Die Abtrennung der Strom- und Spannungsabgriffe ermöglicht es, eine Vierpunktmessung durchzuführen: Die Spannung wird extra stromlos über einen Spannungsfühler gemessen, wodurch der Spannungsabfall über die stromführende Leitung nicht mitgemessen wird.

6.1.4 Messgeräte und Equipment

Der Einzelzellaufbau wurde an einen Prüfstand angeschlossen, um die wesentlichen Parameter (z.B. Betriebstemperatur, Druck in der Anodenkammer, Gaszusammensetzung, Gasvolumenströme) zu variieren und zu erfassen. Ein Schaltschema des gesamten Prüfstandes ist in Abbildung 6.9 angegeben. Die folgenden Messgeräte und Sensoren wurden verwendet:

- Rohrofen der Firma *Nabertherm GmbH* (Typ RS 80/300/11 mit Temperatur-Controller P300): Heizung bis 1100 °C und elektrische Leistung von 230 V.
- Thermoelement (Typ N) der Firma *TC Mess- und Regeltechnik GmbH* zur Temperaturmessung: Anwendungstemperatur für Dauerbetrieb 0 – 1100 °C auch in oxidierender Atmosphäre. Damit werden die Zelltemperatur (Sintermetallscheibenhöhe) und die Temperatur in der Mitte der Heizzone des Ofens gemessen. Die Raumtemperatur wurde dennoch mittels eines Thermoelements Typ K abgelesen.
- Durchflussregler (engl. *mass flow controllers*, MFC) der Firma *MKS Instruments Deutschland GmbH* zur Kontrolle der Volumenströme der gewünschten Gase. Es werden N₂ (Anodenseite) und synthetische Luft (Kathodenseite) verwendet. In Abbildung 6.9 sind sie als „MFC1“ bzw. „MFC2“ bezeichnet.
- Drucksensoren der Firma *Keller AG* (Typ PA-21R): Der atmosphärische Druck wird mit dem ersten Sensor gemessen und mittels des zweiten kann der Druck in der Anodenkammer bestimmt werden. Sie werden in Abbildung 6.9 als „Drucksensor 1“ und „Drucksensor 2“ bezeichnet. Durch die Druckdifferenz bekommt man den Überdruck in der Anodenkammer. Dieser ist beim Schließen des Ventils „V2“ möglich, während ein Stickstoff-Durchfluss weiter

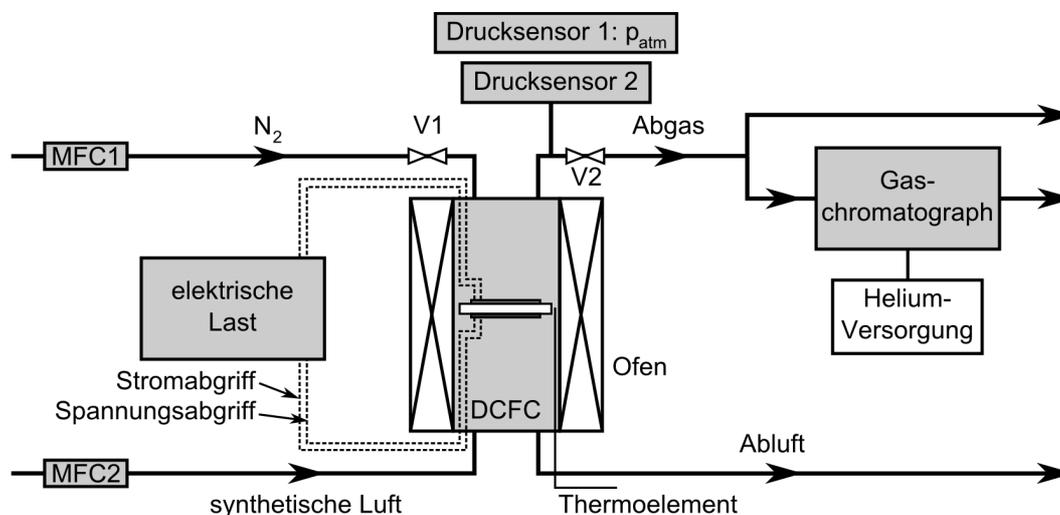


Abbildung 6.9: Schaltschema des gesamten DCFC-Prüfstandes.

eingbracht wird. Typischerweise werden ca. 120 mbar aufgebaut. Dann kann die Dichtigkeit der Zelle beim Schließen der beiden Ventile „V1“ und „V2“ geprüft werden.

- Elektrische Last (NTL 1500M-30) der Firma *F.u.G. Elektronik GmbH*: Zur Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Kennlinien. Dies erfolgt mit automatisierter Datenerfassung.
- Potentiostat (Autolab PGSTAT 302N mit FRA 2 Impedanzmodul) der Firma *Deutsche METROHM GmbH & Co. KG*: Durchführung potentiostatischer und galvanostatischer Messungen sowie Impedanzspektroskopie.
- Gaschromatograph (Micro GC M200) der Firma *Agilent Technologies Deutschland GmbH*: Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung im Abgas der Brennstoffzelle. Eine Vorpumpe ermöglicht es, einen Teil des Abgases in Richtung des Gaschromatographs zu führen. Das Gasgemisch geht dann durch einen Teilchenfilter, um eventuelle Ascheteilchen und Wasserdampf zu entfernen. Im Gaschromatograph dient Helium als Gasträger.

6.2 Messverfahren und Messtechnik

6.2.1 Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien

Bei Experimenten sind Strom und Spannung fest miteinander verknüpft. Es werden entweder potentiostatische oder galvanostatische Messungen durchgeführt. Bei einer potentiostatischen Messung wird die Spannung kontrolliert und die Stromantwort wird gemessen. Letztere ist durch die Elektrochemie des Systems bestimmt. Im Gegensatz dazu wird bei einer galvanostatischen Messung ein Stromwert festgelegt

und die Spannung gemessen [17].

In dieser Arbeit wurden die Strom-Spannungs-Kurven, auch U-I-Kennlinien genannt, potentiostatisch gemessen. Das Prinzip der Strom-Spannungs-Kennlinie wurde bereits in Abschnitt 2.1.4 vorgestellt. Eine Leistungskennlinie der Brennstoffzelle kann ebenfalls geliefert werden, wenn die elektrische Leistungsdichte $P_{el} = j \cdot \Delta U$ als Funktion des Stroms aufgetragen wird. Sie ist charakteristisch für das System unter den gewählten Betriebsparametern.

Alle U-I-Kennlinien wurden mit einer Zweielektrodenanordnung ohne Referenzelektrode gemessen. Sie wurden hauptsächlich mittels der elektronischen Last mit digitaler Datenerfassung aufgezeichnet. Allerdings sollte der Potentiostat mit gemessenen Stromwerten unter ca. 20 mA verwendet werden, da der Grenzbereich des Auflösungsvermögens der elektronischen Last erreicht wurde [60]. In diesem Fall wurden die Daten per Hand erfasst. Der Wert der Leerlaufspannung ΔU_0 wurde außerdem bei der Messung hochohmig (mindestens 100 G Ω) gemessen.

6.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) können wichtige Informationen über die Zelle gesammelt werden. Z.B. können der Elektrolytwiderstand sowie die Elektrodenpolarisation bestimmt werden. Darüber hinaus ermöglicht diese Methode, die Effekte zu trennen, die an der Kathode und/oder an der Anode auftreten.

Wenn kein Strom fließt, wird die Leerlaufspannung des Systems gemessen. Dann wird ein Potential im Wechselstrom in einem bestimmten Frequenzbereich angelegt. Unter potentiostatischer Schaltung wird typischerweise ein Anregungspotential von 1 bis 10 mV angelegt. Dieses Spannungssignal hat die Sinusform $U(t) = U_0 \cdot \cos(\omega t)$. Die resultierende Stromantwort des Systems wird dann gemessen, welche bei einem kleinen Störsignal wieder als Sinussignal $I(t) = I_0 \cdot \cos(\omega t - \Phi)$ dargestellt wird. In der Regel ist die Stromantwort gegenüber dem Eingangssignal mit dem Phasenwinkel Φ verschoben. Somit lautet die Impedanz des Systems [17]:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = Z_0(\omega)e^{i\Phi} = Z_0(\omega) \cdot \cos \Phi + i Z_0(\omega) \cdot \sin \Phi \quad (6.1)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (6.2)$$

Die typische Signalantwort beschreibt einen Halbkreis im Nyquist-Plot (s. Abbildung 6.10 a). In dieser Darstellung ist der negative Imaginärteil der Impedanz $Z''(\omega)$ gegenüber dem Realteil $Z'(\omega)$ aufgetragen. Die Impedanz ist abhängig von der Frequenz und deshalb ebenfalls von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ [17, 116].

Zur Beschreibung von Impedanzspektren wird ein Ersatzschaltbild verwendet. Die Impedanz der bekannten Elemente der Elektrotechnik werden folgendermaßen

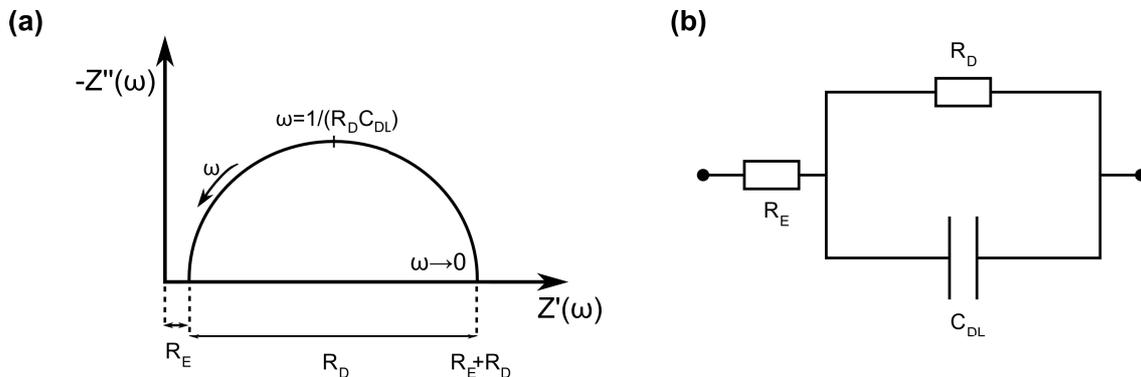


Abbildung 6.10: (a) Impedanzspektrum im Nyquist-Plot; (b) entsprechendes Ersatzschaltbild.

definiert: $Z = R$ für den ohmschen Widerstand R , $Z = 1/i\omega C$ im Fall des Kondensators mit einer Kapazität C und $Z = i\omega L$ im Fall der Spule mit einer Induktivität L . Wenn die Elemente in Serie geschaltet werden, addieren sich die Impedanzen, s. Gleichung (6.3). Im Gegensatz dazu, wenn sie parallel geschaltet werden, addieren sich die inversen Impedanzen, s. Gleichung (6.4) [17].

$$\text{Reihenschaltung} \quad Z_{ges} = \sum_i Z_i \quad (6.3)$$

$$\text{Parallelschaltung} \quad Z_{ges} = \left[\sum_i 1/Z_i \right]^{-1} \quad (6.4)$$

Im einfachsten Fall werden elektrochemische Prozesse, die an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche ablaufen, durch das Ersatzschaltbild der Abbildung 6.10 b beschrieben. Daraus folgt ein Halbkreis im Nyquist-Plot (s. Abbildung 6.10 a). R_E ist der ohmsche Widerstand des Elektrolyten (inkl. Kontaktwiderstände und Elektrodenwiderstände), R_D der Durchtrittswiderstand und C_{DL} der parallel geschaltete Kondensator, der die Doppelschichtkapazität ergibt. Die Impedanz dieser Schaltung ist also:

$$Z = R_E + \frac{R_D}{1 + iR_D \cdot \omega C_{DL}} \quad (6.5)$$

Im Nyquist-Plot befinden sich die Start- und Endpunkte des Spektrums auf der realen Achse der Impedanz. Der Schnittpunkt der Kurve mit der realen Achse stellt für hohe Frequenzen den ohmschen Elektrolytwiderstand R_E dar (s. Abbildung 6.10 a). Bei niedrigen Frequenzen, d.h. $\omega \rightarrow 0$ (Gleichstromfall), erhält man den Gesamtpolarisationswiderstand $R_E + R_D$. Die Kapazität C_{DL} hat keinen direkten Einfluss auf die Form der Kurve, aber es wird durch ihren Wert bestimmt, bei welcher Frequenz der Höhepunkt des Halbkreises erreicht wird.

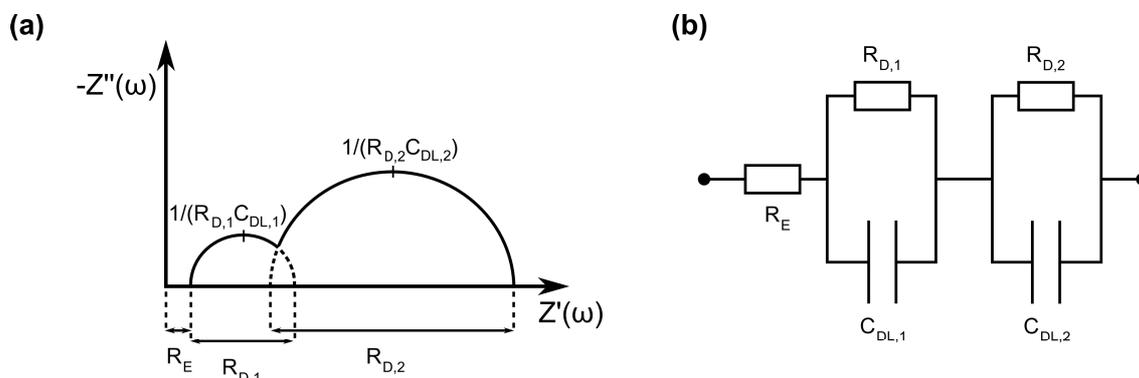


Abbildung 6.11: (a) Impedanzspektrum einer Vollzelle im Nyquist-Plot; (b) entsprechendes Ersatzschaltbild.

Bei der Messung einer Zelle treten zwei Halbkreise auf, die jede Elektrode beschreiben (s. Abbildung 6.11 a). Der linke Halbkreis beschreibt den elektrochemischen Prozess an der Anode, der rechte steht für die Kathodenschicht. Der Kathodenhalbkreis ist deutlich größer als der der Anode, da die Polarisationsverluste in der Regel höher sind [17]. Das entsprechende Ersatzschaltbild ist eine Kombination des bereits in Abbildung 6.10 b angegebenen und eines weiteren Blocks, ebenfalls mit einem Durchtrittswiderstand und parallel geschaltetem Kondensator (s. Abbildung 6.11 b). Die beiden auftretenden Halbkreise können sich mehr oder weniger überschneiden, was die Auswertung schwieriger macht. Die Impedanz einer Vollzelle lässt sich wie folgt schreiben:

$$Z = R_E + \frac{R_{D,1}}{1 + iR_{D,1} \cdot \omega C_{DL,1}} + \frac{R_{D,2}}{1 + iR_{D,2} \cdot \omega C_{DL,2}} \quad (6.6)$$

Die EIS-Messtechnik wird zur Korrektur der Spannungswerte in den Strom-Spannungskurven benötigt, um die Zellspannung zu ermitteln. Nach Bestimmung des jeweiligen Elektrolytwiderstands R_E wird die Steigung der entsprechenden U-I-Kennlinien (Gesamtpolarisationswiderstand $R_E + R_D$) IR-korrigiert. Die Messungen wurden in einem Frequenzbereich von 0,5 MHz bis 0,5 Hz mit 30 Punkten/Dekade durchgeführt. Es wurde ein Anregungspotential von 10 mV festgelegt. Darüber hinaus wurde jeweils bei einem Potential, welches 100 mV unterhalb des Leerlaufspannungswerts lag, gemessen.

6.2.3 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ermöglicht die Auftrennung von Gasgemischen. Somit können die einzelnen Komponenten identifiziert und quantifiziert werden. Ein Gaschromatograph besteht typischerweise aus zwei Modulen (A und B). Jeweils

wird eine Säule, d.h. gewickelte Kapillare, an einem Detektor eingebunden. Jede Säule besitzt aufgrund ihrer Zusammensetzung bestimmte Eigenschaften, die für bestimmte Gasmoleküle verwendet werden. Ihre Temperatur sowie Druck werden getrennt voneinander kontrolliert. Die Gasprobe wird mittels eines Trägergases durch die Trennsäulen transportiert und je nach physikalischen Eigenschaften der einzelnen Gasmoleküle entstehen unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Trägergas. Es ergeben sich unterschiedliche Ad- und Desorptionszeiten, die für jedes Molekül eine besondere zeitliche Verzögerung verursachen. Die Retentionszeit der Moleküle wird dann am Ende jeder Säule durch einen Detektor gemessen und ist charakteristisch für das Molekül. Schließlich kann die Menge der Gaskomponente über die Intensität des Signalausgangs bestimmt werden. Die Darstellung der Intensität des Signals als Funktion der Zeit wird Chromatogramm genannt und die auftretenden Peaks werden nach einer vorgegebenen Methode integriert, so dass einzelne Gaskomponenten zugeordnet und dank einer Kalibrierung in Gasmengen umgerechnet werden.

Für die Messungen wurde ein Mikro-Gaschromatograph verwendet (s. Abschnitt 6.1.4), um das CO/CO₂/N₂-Gasgemisch im Abgas der Brennstoffzelle zu analysieren. Als Trägergas diente Helium und die beiden folgenden Säulen wurden benutzt: Säule A „MolSieve 5A“ (Kapillar: 10 m x 0,32 mm) und Säule B „PLOT U“ (Kapillar: 8 m x 0,32 mm). Die Säule A ermöglicht die Aufspaltung von Permanentgasen (H₂, O₂, N₂, CH₄ und CO), obwohl CO₂ durch die Säule B von den Permanentgasen abgetrennt wird.

Kapitel 7

Experimentelle Ergebnisse und Analyse

7.1 Nachweis der katalytischen Aktivität von Ceroxid für die Direktoxidation von Kohlenstoff

7.1.1 Zellcharakterisierung

7.1.1.1 Messbedingungen

An der Anodenseite befindet sich der Kohlenstoffpressling aus Vulcan XC-72. Zu Beginn des Versuchs besitzt dieser eine Masse von ca. 2 g, eine Höhe von 1 cm und eine Porosität von 86% (s. Abschnitt 4.3).

Die Anodenkammer wird mit 50 bis 250 cm³/min Stickstoff gespült, um zu vermeiden, dass Sauerstoff einströmen kann. An der Kathodenseite wird ein konstanter Volumenstrom von 200 cm³/min mit synthetischer Luft gewährleistet. Die Messungen wurden bei Betriebstemperaturen zwischen 750 und 850 °C durchgeführt.

Zu Beginn der Messung einer Vollzelle sollte die Anodenbeschichtung mit Kohlenstoffmonoxid vorbehandelt werden, um Kupferoxide zu reinem Kupfer zu reduzieren. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurde jeweils der ohmsche Widerstand im System bestimmt, womit alle vorgestellten U-I-Kennlinien IR-korrigiert wurden.

7.1.1.2 Kathodenhalbzelle

In Vorarbeiten sind folgende Punkte bereits bewiesen worden [8, 32, 60]:

- Messreproduzierbarkeit eines Kohlenstoffpresslinges auf blankem YSZ;
- Unabhängigkeit der gemessenen Stromdichtenwerte von der Stickstoffspülrate.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass Stromdichten bis 100 mA/cm² bei einer Zellspannung von 400 mV und bei 1000 °C mit diesem Konzept möglich sind. Dies entspricht einer Leistungsdichte von bis zu 40 mW/cm².

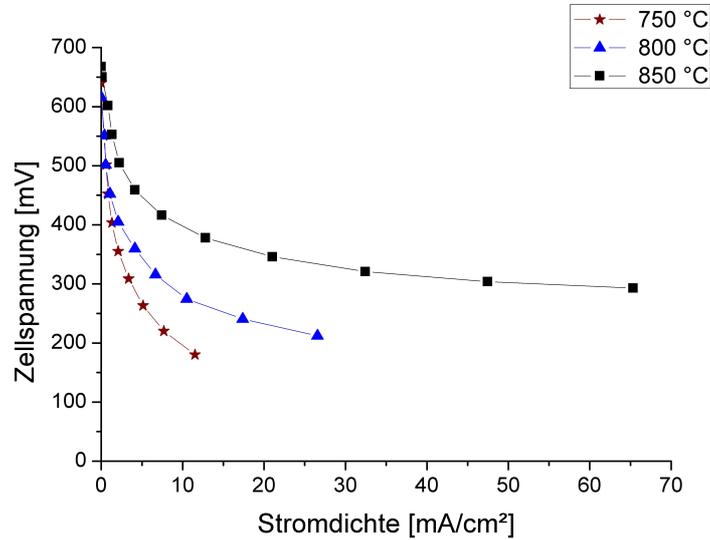


Abbildung 7.1: Gemessene U-I-Kennlinien im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C auf blankem YSZ; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min.

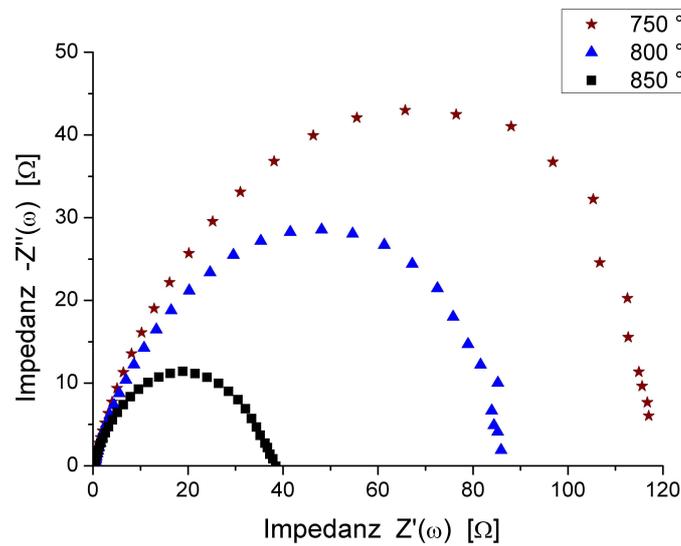


Abbildung 7.2: Darstellung der EIS-Spektren im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C auf blankem YSZ; Angelegtes Potential: ΔU_0 - 100 mV; Anregungspotential: 10 mV.

Für diese Arbeit wurden die Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle gesenkt und auf einen Bereich von 750 bis 850 °C begrenzt.

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kurven sind in Abbildung 7.1 angegeben. Hierbei wurde in der Anodenkammer mit einer konstanten Stickstoffspülrate von 150 cm³/min gemessen.

Die Spannungsmesswerte wurden mittels EIS mit den folgenden ohmschen Widerständen korrigiert: 0,31 Ω bei 850 °C; 0,33 Ω bei 800 °C sowie 0,37 Ω bei 750 °C. Somit erhält man die jeweiligen Zellspannungen. Die entsprechenden EIS-Spektren sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Es ist ein Einzelhalbkreis zu beobachten, der für die Kathodenbeschichtung steht (s. Abschnitt 6.2.2). Der Durchtrittswiderstand der Kathode ist von der Betriebstemperatur abhängig und steigt deshalb bei abnehmenden Temperaturen. Es wurden folgende Werte bestimmt: ca. 40 Ω bei 850 °C; ca. 85 Ω bei 800 °C sowie ca. 120 Ω bei 750 °C.

Bei 850 °C wurden Stromdichten bis ca. 65 mA/cm² bei einer Zellspannung von 300 mV erreicht. Vergleichsweise misst man nur ca. 8 mA/cm² bei 800 °C bzw. ca. 4 mA/cm² bei 750 °C. Darüber hinaus sind hohe Aktivierungsverluste in den erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven sichtbar. Dies ist in Abbildung 7.1 im Bereich kleiner Stromdichten (bis ca. 20 mA/cm²) mit dem schnellen Abfall der jeweiligen Kurven zu erkennen. Da die Kinetik der Reaktionen von der Betriebstemperatur stark abhängig ist, führen abnehmende Temperaturen infolgedessen zu niedrigeren Messwerten und höheren Aktivierungsverlusten.

7.1.1.3 Vollzellen mit CuO-basierten Anoden (55 Vol.%)

Die YSZ-basierten Kathodenhalbzellen wurden am ZAE Bayern mit einer modifizierten Anodenbeschichtung hergestellt und angefertigt (s. Kapitel 5). Für jede Anodenzusammensetzung wurden jeweils zwei Vollzellen gemessen, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in Tabelle 7.1 aufgezeigt.

Die gemessenen Strom-Spannungs- sowie die entsprechenden Strom-Leistungs-Kur-

Nr.	Anodenkomponenten	Zusammensetzung [Vol%]	GDC-Gehalt [Vol%]
1	CuO/GDC (CuO/YSZ/GDC)	55/45 (31/43/26)	45,0 (26,0)
2	CuO/YSZ	54,8/45,2	0
3	CuO/YSZ/GDC	54,8/30,1/15,1	15,1
4	CuO/YSZ/GDC	54,8/15,1/30,1	30,1
5	CuO/GDC	54,8/45,2	45,2

Tabelle 7.1: Übersicht der unterschiedlichen Anodenzusammensetzungen mit Zusatz von Ceroxid; Zellnummer nach Tabelle 5.3 angegeben.

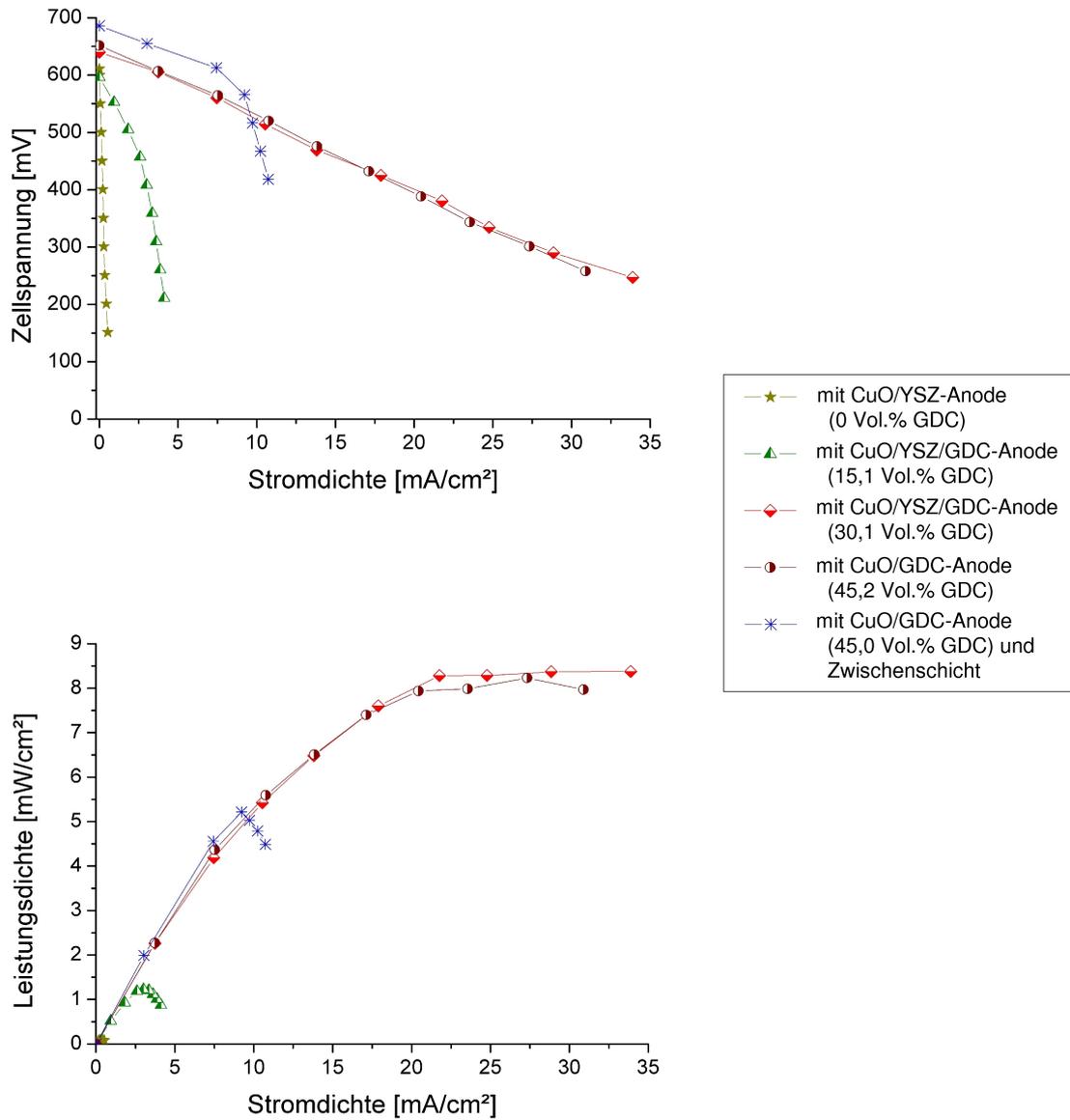


Abbildung 7.3: Gemessene U-I-Kennlinien sowie Strom-Leistungs-Kurven bei 850 °C für die unterschiedlichen Vollzellen (Zellen Nr. 1 bis 5); Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min.

Zellnr.	ohmscher Widerstand R_E [Ω]
1	0,24
2	0,38
3	0,38
4	0,26
5	0,20

Tabelle 7.2: Bestimmung der entsprechenden ohmschen Widerstände R_E bei 850 °C mittels EIS zur Korrektur der vorgestellten U-I-Kennlinien in Abbildung 7.3.

ven sind für die unterschiedlichen Anodenbeschichtungen in Abbildung 7.3 dargestellt. Die Messdaten sind für 850 °C und eine Stickstoffspürate von 150 cm³/min angegeben.

Die Spannungsmesswerte der vorgestellten U-I-Kennlinien wurden jeweils mittels EIS korrigiert. Der Wert des Elektrolytwiderstands lässt sich im EIS-Spektrum am Schnittpunkt der Messkurve mit der Achse des Realteils der Impedanz $Z'(\omega)$, d.h. bei $Z''(\omega) = 0 \Omega$, bestimmen (s. Abschnitt 6.2.2). Diese erhaltenen Werte von R_E befinden sich in Tabelle 7.2. In den gemessenen EIS-Spektren überlappten sich allerdings die beiden Halbkreise besonders stark, so dass sie schwer voneinander differenzierbar waren. Darüber hinaus war der Halbkreis der Kathode im angestellten Frequenzbereich (0,5 MHz – 0,5 Hz) so breit, dass nur sein Anfang sichtbar war. In der Regel steht der erste (der kleinste) für die Anodenbeschichtung, obwohl der zweite die Kathodenbeschichtung beschreibt.

Auf den beiden Graphen der Abbildung 7.3 ist zu erkennen, dass ein Zusatz von Ceroxid die Zellbetriebsleistungen erhöht. Somit konnten Stromdichten bis ca. 34 mA/cm² bei 850 °C und 250 mV gemessen werden. Allerdings wird eine Grenze erreicht, die zwischen 15 und 30 Vol.% von Ceroxid in der Anode liegt. Infolgedessen zeigen die Zellen mit einem Ceroxidgehalt von 30 und 45 Vol.% (Zellen Nr. 4 bzw. 5) ähnliche Betriebsleistungen. Darüber hinaus sind keine Aktivierungsverluste im Bereich niedrigerer Stromdichten im Gegensatz zu den Messungen auf blankem YSZ sichtbar. Dazu muss dennoch berücksichtigt werden, dass die gemessene Leerlaufspannung für alle Messungen kleiner als die Gleichgewichtszellspannung unter Standardbedingungen (1,03 V) ist. Dieser Punkt wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Für die Erhöhung der Zellbetriebsleistungen durch einen Zusatz von Ceroxid in der Anodenbeschichtung lassen sich zwei Gründen anführen:

- Kein oder zu wenig Ceroxid (bis mindestens 15 Vol.%) in der Anode führt zu sehr niedrigen Stromdichten wegen einer Begrenzung der ionischen Leitfähigkeit in der Schicht. Da der CuO-Gehalt konstant bleibt, lässt dies also vermuten, dass Ceroxid die ionische Leitfähigkeit in der Anode verbessert.
- Wenn Ceroxid im System katalytisch aktiv ist, muss also die Kinetik der Reaktionen verbessert werden. Dies wird in Abschnitt 7.1.2 diskutiert.

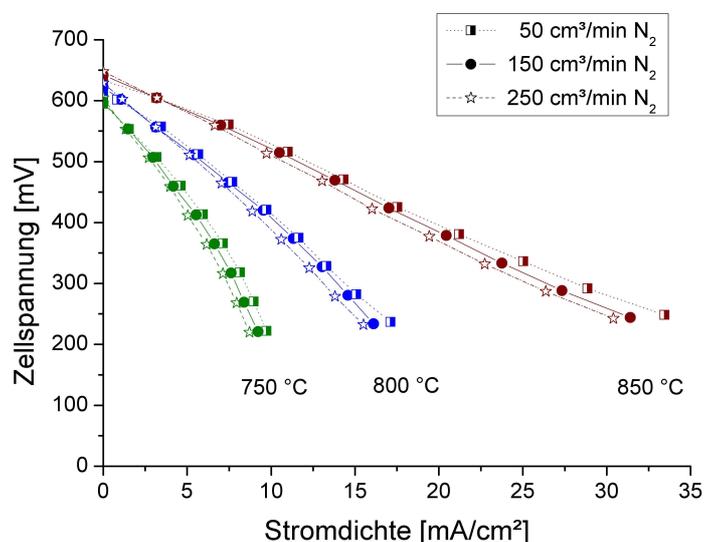


Abbildung 7.4: Gemessene U-I-Kennlinien für die Vollzelle Nr. 5 (CuO/GDC-Anodenbeschichtung) in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur (750 – 850 °C) und der Stickstoffspülrate (50 bis 250 cm³/min); Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft.

In Abbildung 7.3 zeigt die Zelle Nr. 1 (mit Doppelschichtanode) sowohl eine erhöhte Leerlaufspannung als auch eine ähnliche Steigung ihrer U-I-Kennlinie wie die der beiden Zellen Nr. 4 und 5. Da in diesem Fall die Gesamtanodenschicht bis zu dreimal dicker ist als die anderen, nimmt der Leerlaufspannungswert vermutlich aufgrund des höheren Beitrags der Kohlenstoffmonoxid-Oxidation in den Poren der Anode zu. Bei 850 °C liegt die thermodynamische Gleichgewichtsspannung dieser elektrochemischen Reaktion bei 0,96 V [58]. Dennoch sind die Betriebsleistungen dieser Zelle eingeschränkt, da ein Diffusionsprozess ab ca. 8 mA/cm² aufgrund einer Begrenzung des Stofftransports in der Zelle sichtbar ist. Dies liegt vermutlich an der inneren Struktur der Doppelschichtanode. Daher wird angenommen, dass die ionische Leitfähigkeit an der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten verändert wird. Somit könnten die Elektronen in den beiden Schichten transportiert werden, obwohl die Sauerstoffionen in der Zwischenschicht eingesperrt würden. Es muss hier zusätzlich betont werden, dass für diese Anode ein anderes Herstellungsverfahren als für die anderen Anodenbeschichtung verwendet wurde (s. Kapitel 5).

In Abbildung 7.4 ist der Einfluss der Betriebstemperatur sowie der Stickstoffspülung in der Anodenkammer auf die gemessenen Stromdichten gezeigt. Die Messdaten sind für die Zelle Nr. 5 (CuO/GDC-Anode) angegeben. Wie bereits in Abschnitt 7.1.1.2 erwähnt, sind die Zellbetriebsleistungen von der angelegten Temperatur abhängig, da die Kinetik der entsprechenden Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen langsamer läuft. Darüber hinaus kann man beobachten, dass bei gleicher angelegter Spannung der gemessene Stromdichtenwert umso höher ist je niedriger die angelegte Stickstoffspülrate ist. Beispielsweise wurden die folgenden Stromdichtenwerte

bei 850 °C und einer Zellspannung von 250 mV gemessen:

$$\begin{array}{l|l} j = 33,5 \text{ mA/cm}^2 & 50 \text{ cm}^3/\text{min Stickstoff} \\ j = 31 \text{ mA/cm}^2 & 150 \text{ cm}^3/\text{min Stickstoff} \\ j = 29,5 \text{ mA/cm}^2 & 250 \text{ cm}^3/\text{min Stickstoff} \end{array}$$

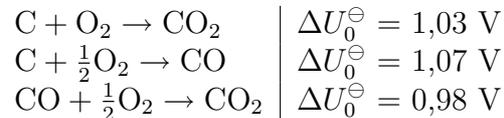
Dieses Phänomen lässt sich durch die Porosität der Anodenbeschichtung erklären. Das Kohlenstoffmonoxid, das an der Aktivoberfläche entsteht, wird in den Poren zusätzlich elektrochemisch verstromt.

7.1.2 Diskussion

7.1.2.1 Wert der Leerlaufspannung

Bei der Messung YSZ-basierter Zellen in der DCFC wurden Leerlaufspannungen von höchstens 700 mV bei 850 °C gemessen (s. Abbildungen 7.1 und 7.3). Dieser Wert ist deutlich niedriger als der der thermodynamischen Gleichgewichtszellspannung für die Direktoxidation von Kohlenstoff (s. Abschnitt 2.2.3).

Für die drei möglichen elektrochemischen Anodenreaktionen beträgt die jeweilige Gleichgewichtszellspannung bei 850 °C:



Um die tatsächlichen niedrigen Werte der gemessenen Leerlaufspannung allein mit der Nernst-Gleichung (s. Abschnitt 2.1.3) zu erklären, müssten extrem niedrige Werte für die Aktivitäten der Ausgangsstoffe (C bzw. CO) an der Anodenseite angenommen werden. Für die Messung ohne Anodenbeschichtung ergeben sich z.B. folgende Werte:

$$\begin{array}{l|l} \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 & a_{\text{C}}/(p_{\text{CO}_2}/p^\ominus) = 2 \times 10^{-6} \\ \text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} & a_{\text{C}}/(p_{\text{CO}}/p^\ominus) = 4 \times 10^{-4} \\ \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 & p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = 6 \times 10^{-3} \end{array}$$

Die oben berechneten Aktivitätsanteile sind allerdings so gering, dass der niedrige Leerlaufspannungswert nicht nur durch die Nernst-Gleichung erklärt werden kann. Experimentell werden die Strom-Spannungs-Kurven potentiostatisch aufgenommen und der Wert der Leerlaufspannung wird bei $I = 0$ bestimmt. Allerdings ist der nominale Nullwert der Stromdichte nicht genau Null, d.h. es können Ströme in der Größenordnung einiger Mikroampere fließen. Dies hat zur Folge, dass der richtige Leerlaufspannungswert in Wirklichkeit höher als der angegebene Wert ist.

Wie jedoch z.B. bei J. Larminie und A. Dicks diskutiert, ist eine weitere Ursache

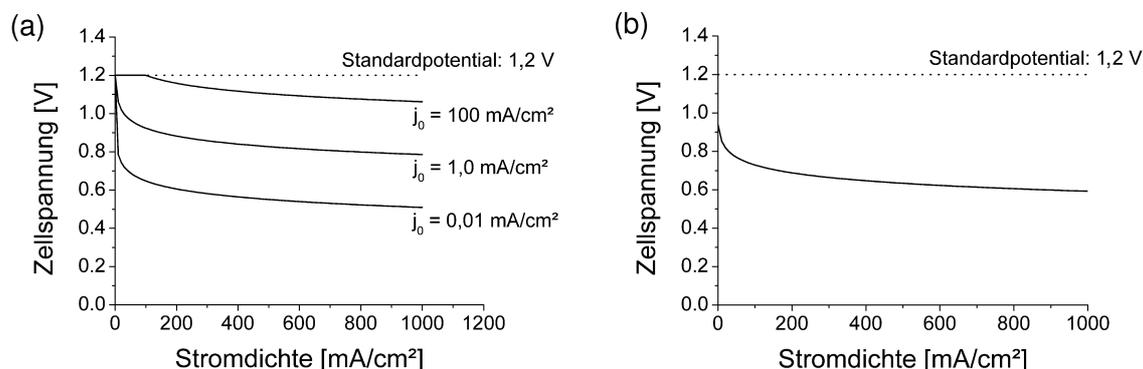


Abbildung 7.5: (a) Einfluss des Austauschstromdichtenwertes auf die gemessene Zellspannung und (b) Spannungsabfall im Leerlaufzustand durch hohe Aktivierungsverluste in Kombination mit internen Leckströmen. Daten für eine PEM-Brennstoffzelle bei Niedertemperatur aus [55] aufgenommen.

für niedrige Messwerte der „Leerlaufspannung“, vor allem für PEM-Brennstoffzellen bei Niedertemperatur [55]: Hohe Aktivierungsverluste in Kombination mit internen Leckströmen. Sie können elektrochemisch (z.B. Transport von wenigen Elektronen durch das Elektrolytmaterial) sowie chemisch (Permeation von Gasen wie z.B. Sauerstoff) sein. Niedrige Werte der Austauschstromdichte führen im Bereich kleiner Stromdichten zu sehr großen Spannungsverlusten (s. Abbildung 7.5 a) und interne Leckströme verschieben den Anfangsteil der Kurve nach links, so dass diese wie „abgeschnitten“ aussehen kann (s. Abbildung 7.5 b).

2011 wurde bereits in der Literatur von ähnlichen Werten der Leerlaufspannung mit einem solchen Konzept berichtet [34, 38]. Kulkarni und Mitarbeiter stellten Strom-Spannungs-Kurven bei 700 °C mit Leerlaufspannungen zwischen 0,73 und 0,76 V vor. Die Messungen wurden in Helium- sowie CO₂-Atmosphären an der Anodenseite der Zelle mit dem gleichen Brennstoff wie in dieser Arbeit (d.h. Vulcan XC-72) durchgeführt [34]. Außerdem wurde von Jiang und Irvine in einer neuen Veröffentlichung gezeigt, dass die elektrochemische Reaktionsrate von Kohlenstoff höher ist, wenn Karbonatschmelzen in der SOFC verwendet werden [38]. Somit scheint es, dass die gemessenen Leerlaufspannungswerte mit Nutzung von Kohlenstoff in einer konventionellen SOFC begrenzt werden. Im System, in dem die Kohlenstoffteilchen in Karbonatschmelzen verteilt wurden, konnte eine Leerlaufspannung von 1,08 V bei 700 °C gemessen werden, obwohl nur ca. 0,71 V in der SOFC unter Verwendung von Kohlenstoff mit einer Stickstoffspülung erreicht wurden.

7.1.2.2 Einfluss von Ceroxid auf die Zellverluste

Die Zellverluste sind in der Anode verringert dank der Nutzung von Ceroxid. Sie enthalten hauptsächlich ein Mischpotential, Aktivierungsverluste und die ohmschen Verluste (s. Abschnitt 2.1.4). Diese unterschiedlichen Beiträge werden nun diskutiert:

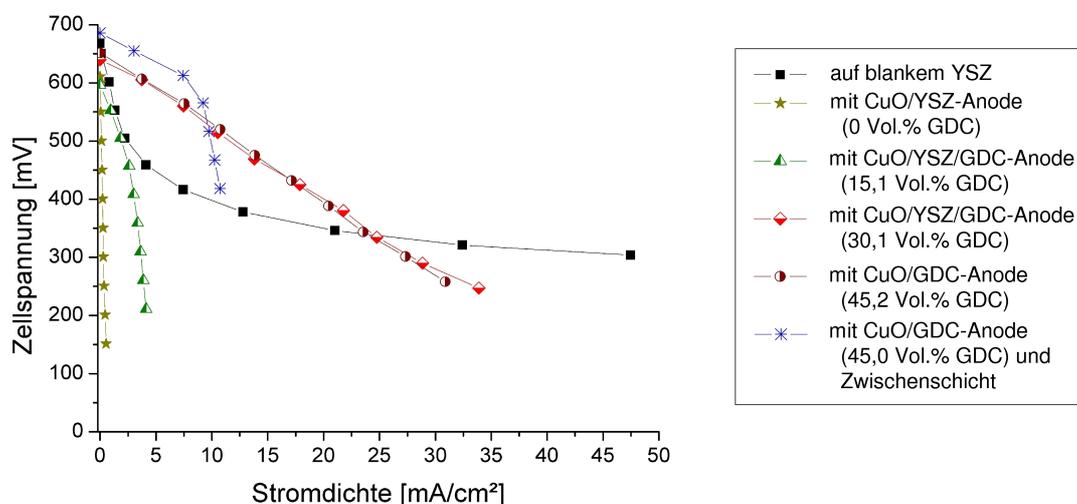


Abbildung 7.6: Vergleich der gemessenen U-I-Kennlinien bei 850 °C zwischen den unterschiedlichen Vollzellen (Nr. 1 bis 5) und der Messung auf blankem YSZ-Elektrolyten; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min.

- Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erwähnt, besteht das DCFC-System in Wirklichkeit aus einem Gemisch von CO₂ und CO, in dem die genauen Anteile nicht bekannt sind. Außerdem muss eine geringe Menge von Sauerstoff in der Anodenkammer berücksichtigt werden, da Luftundichtigkeiten nicht auszuschließen sind.
- Im vorherigen Abschnitt wurde angenommen, dass man im System hohe Aktivierungsverluste in Kombination mit internen Leckströmen bei niedrigen Stromdichten hat. Dies führt also zu einer Verschiebung des Anfangsteils der Kurve nach links (s. Abbildung 7.5 b).

In Abbildung 7.6 sind die U-I-Kennlinien der unterschiedlichen Vollzellen bei 850 °C als Vergleich zu der Messung auf blankem YSZ für eine Stickstoffspülung von 150 cm³/min angegeben. Die Strom-Spannungskurven der jeweiligen Vollzellen haben die Form einer Geraden und es sind keine Aktivierungsverluste mehr zu sehen.

Da die Aktivierungsverluste in den Vollzellen verringert sind, kommt es im System zu höheren Austauschstromdichten. Dies beweist also, dass Ceroxid in der DCFC als Katalysator eine eindeutige Rolle spielt.

- Die ohmschen Verluste bilden in den DCFC-Zellen die Hauptverluste. In den Abbildungen 7.6 sowie 7.7 ist zu erkennen, dass die ohmschen Verluste dennoch in den Vollzellen höher sind als die in der Kathodenhalbzelle. Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, aber kann sich durch eine mögliche Beschädigung der Kathodenbeschichtung erklären lassen. Da beim Sinterprozess bis zu 1050 °C zur Anfertigung der Anodenbeschichtungen benötigt werden (s. Kapitel 5),

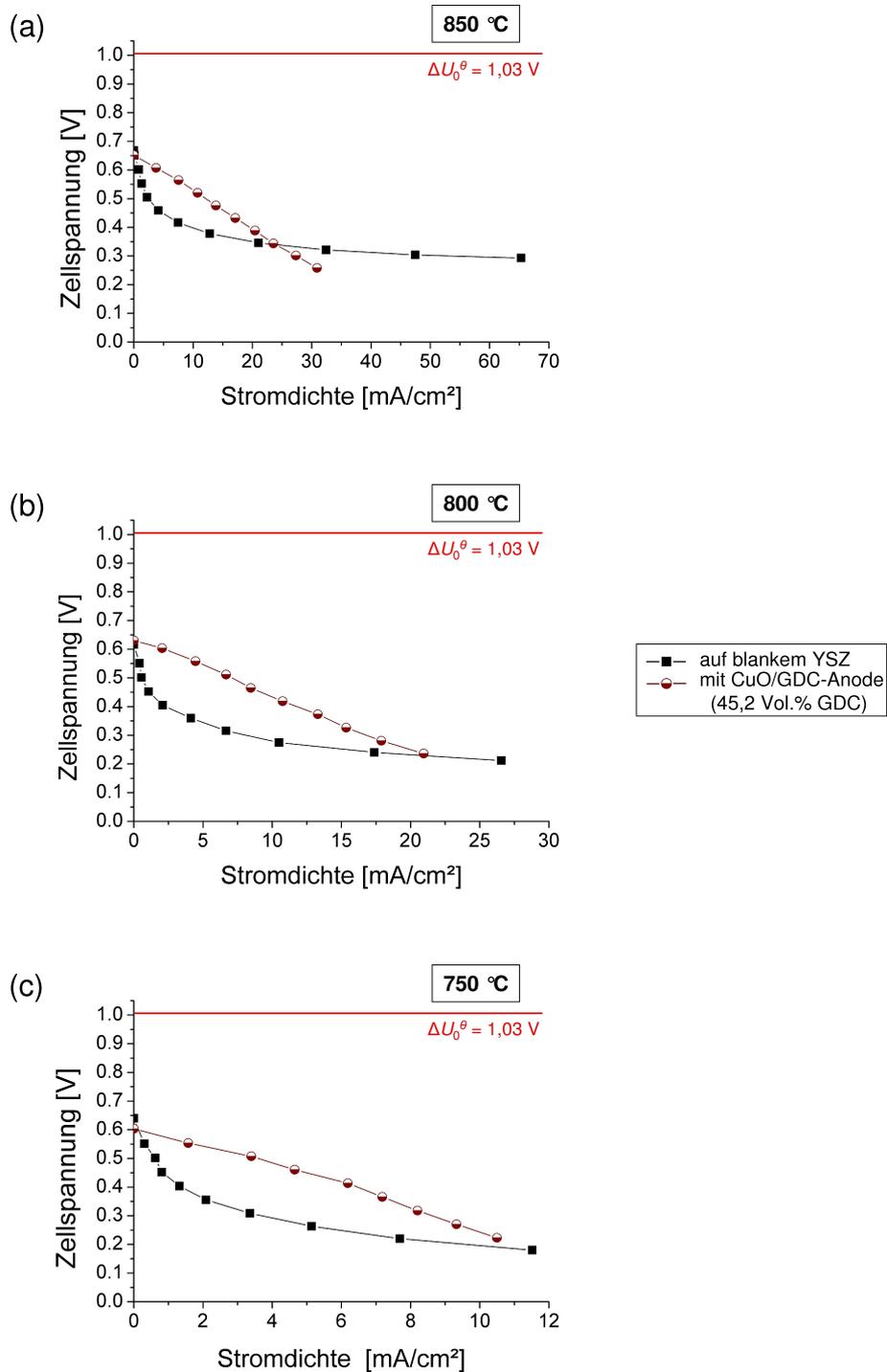


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen den erhaltenen U-I-Kennlinien auf blankem YSZ und mit einer CuO/GDC-Anode (a) bei 850 °C, (b) bei 800 °C und (c) bei 750 °C; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min.

könnte dies zu lokalen thermischen Schocks in der Kathodenschicht führen. Die unterschiedlichen Werte des ohmschen Widerstands sind in Tabelle 7.3 im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C für die Vollzelle mit einer CuO/GDC-Anode sowie für die YSZ-Kathodenhalbzelle dargestellt. Dafür wurden die Steigungen der jeweiligen Kurven bestimmt.

Temperatur [°C]	ohmscher Widerstand [Ω]	
	Vollzelle (CuO/GDC-Anode)	YSZ-Kathodenhalbzelle
850	$0,09 \pm 0,86 \times 10^{-4}$	$0,01 \pm 1,49 \times 10^{-4}$
800	$0,14 \pm 2,71 \times 10^{-4}$	$0,02 \pm 3,24 \times 10^{-4}$
750	$0,23 \pm 7,31 \times 10^{-4}$	–

Tabelle 7.3: Bestimmung der Steigung der vorgestellten U-I-Kennlinien in Abbildung 7.7 im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C.

Dennoch muss dabei berücksichtigt werden, dass die Vollzelle mit einer CuO/GDC-Anodenbeschichtung bei niedrigen Betriebstemperaturen (800 sowie 750 °C) trotz ihrer höheren ohmschen Verluste im Vergleich zur Messung auf blankem YSZ besser läuft. Dies ist in den Abbildungen 7.7 sowie 7.8 zu erkennen. Der Erhöhungsfaktor wurde in Abbildung 7.8 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dafür wurde der Anteil der gemessenen Stromdichten bei einer Zellspannung von 550 mV bestimmt. Es ist zu beobachten, dass bei Betriebstemperaturen unter 850 °C die erhaltenen Erhöhungsfaktoren höher sind. Anbei wurden folgende Werte für den Erhöhungsfaktor bestimmt: knapp 14 bei 800 °C, ca. 8 bei 750 °C und nur ca. 6,5 bei 850 °C. Der Wert bei 800 °C ist deutlich höher als die beiden anderen, da die gemessene Stromdichte der Kathodenhalbzelle besonders niedrig war. Beispielsweise sind die entsprechenden Stromdichten bei einer Zellspannung von ca. 300 mV sowohl für die Vollzelle als auch für die Kathodenhalbzelle in Tabelle 7.4 aufgezeigt.

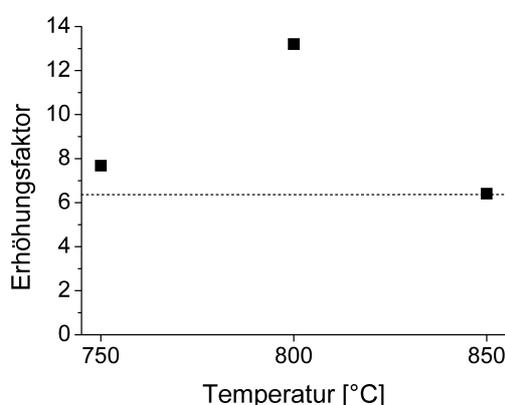


Abbildung 7.8: Auftragung des Erhöhungsfaktors als Funktion der Betriebstemperatur; Zellspannung von 550 mV und Stickstoffspülung von $150 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Temperatur [°C]	Stromdichte [mA/cm ²]	
	Vollzelle (CuO/GDC-Anode)	YSZ-Kathodenhalbzelle
850	27,4	65,4
800	16,8	8,8
750	8,7	4,0

Tabelle 7.4: Gemessene Stromdichtenwerte im Temperaturbereich 750 – 850 °C bei ca. 300 mV für die vorgestellten U-I-Kennlinien in Abbildung 7.7.

Somit kann angenommen werden, dass Ceroxid trotz der niedrigeren Systemkinetik bei mittleren Betriebstemperaturen (700 – 800 °C) gut geeignet ist.

7.1.2.3 Einfluss des CuO-Gehalts in der Anodenbeschichtung

In der Anodenbeschichtung ist es insbesondere wichtig, dass sich geschlossene Wege mit den ionischen sowie elektronischen Leitern bilden können, um trotz der Porosität einen guten Sauerstoffionen- bzw. Elektronentransport durch die Schicht zu gewährleisten. Deshalb wurde die Struktur der CuO/GDC-Anodenbeschichtung (54,8/45,2 Vol.%) untersucht. In Abbildung 7.9 werden unterschiedliche REM-Aufnahmen der Anodenoberfläche gezeigt, welche mit Vergrößerungen von 10 000 sowie 1000 aufgenommen wurden. Sowohl die poröse Struktur der Anodenbeschichtung als auch einige Kohlenstoffreste sind zu erkennen. Kohlenstoffagglomerate befinden sich z.B. im dritten Bild oben und links sowie an der Oberseite des ersten Bilds (s. das mittlere Agglomerat).

Das Rasterelektronenmikroskop kann zusätzlich mit einem Rückstreuungselektronendetektor ausgerüstet werden, der es ermöglicht, die verschiedenen Komponenten einer Probe durch Kontraste zu unterscheiden. Ihre jeweiligen Verteilungen liefern daher wichtige Informationen. Dafür wird ein kreisförmiger Detektor verwendet, der typischerweise aus einem Halbleiter (z.B. Silikon) besteht. Er besitzt ein Loch in der Mitte. Vom Prinzip her funktioniert diese Technik wie folgt: Durch das Loch wird die Probe von einfallenden Elektronen bestrahlt und die Rückstreuungselektronen der unterschiedlichen Komponenten werden detektiert. Der Reflexionsgrad ist vom Einfallswinkel sowie vom Elektronenstrahl abhängig. Je größer die Ordnungszahl eines Teilchens in der Probe ist, desto mehr Rückstreuungselektronen werden ausgesendet. Bei Nutzung eines solchen Detektors wird deshalb Kupferoxid dunkel dargestellt, während GDC als hell auftritt. Darüber hinaus werden die Poren schwarz dargestellt.

Die beiden rechten Aufnahmen der Abbildung 7.9 wurden mit dieser Technik aufgenommen. Es ist zu erkennen, dass (1) die GDC-Teilchen sich an der Oberfläche der Anode teilweise abgelagert haben und (2) sich relativ große Agglomerate von Kupferoxid (bis ca. 4 µm) gebildet haben.

Als Kontaktierungskonzept an der Anodenseite der Zelle werden dennoch die entste-

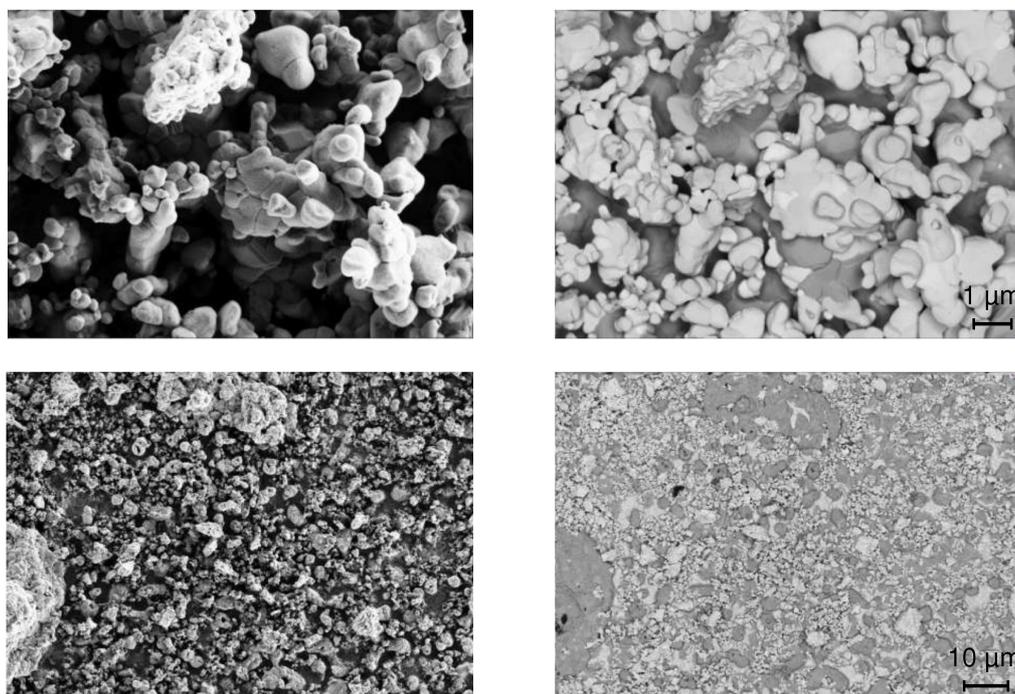


Abbildung 7.9: Links: REM-Aufnahme von der Oberfläche der CuO/GDC-Anode (mit 45,2 Vol.% von GDC) und rechts: gleiche Aufnahme mittels Rückstreuungselektronendetektor, um Kontraste erscheinen zu lassen (hell: GDC; dunkel: CuO; schwarz: Poren). Vergrößerungen von 10 000 (oben) bzw. 1000 (unten) wurden aufgenommen.

henden Elektronen durch den Kohlenstoffpressling abgegriffen (s. Abschnitt 6.1.3). Dies bedeutet, dass eine elektronische Leitfähigkeit in der Anodenbeschichtung nicht unbedingt notwendig ist, da Kohlenstoff im System als Brennstoff sowie als Stromabnehmer betrachtet wird. Unter diesen Bedingungen sollte der CuO-Gehalt der Anodenbeschichtung reduziert werden. Das hätte zur Konsequenz, dass die Zellbetriebsleistungen erhöht werden könnten, da sich durch die Anode mit dem ionischen Leiter auf jeden Fall geschlossene Wege bilden würden.

7.2 Einfluss von Ceroxid auf das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid

7.2.1 Abgasanalyse

7.2.1.1 Messbedingungen

Zur Messung der Gaszusammensetzung im Abgas der Brennstoffzelle wurde ein Gaschromatograph „Micro GC M200“ verwendet (s. Kapitel 6).

Damit die Messdaten der verschiedenen Gasanalysen miteinander vergleichbar bleiben, wurden einige Messparameter des Gaschromatographs festgelegt:

- Temperatur jeder Säule: 100 °C (Säule A) und 70 °C (Säule B);
- Druck jeder Säule: $19,6 \pm 1$ psi (Säule A) und $20,0 \pm 1$ psi (Säule B);
- *Backflush* in der Säule A: 12,0 s;
Die angegebene Zeit muss länger als die Retentionszeit von Kohlenstoffdioxid (ca. 10 s) sein, damit es von dem Gasgemisch abgetrennt wird.

Die Messungen wurden dazu galvanostatisch bei einer konstanten Stickstoffspülrate von $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ durchgeführt. Es wurden Stromdichten zwischen 2 und $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ für einen Temperaturbereich von 750 bis 850 °C verwendet. Bei höheren Betriebstemperaturen wurden allerdings Stromdichten von $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ausgewählt.

Die Kalibrierung des Gaschromatographs erfolgt mit einem Gasgemisch, das eine bekannte Zusammensetzung besitzt: 10,20% CO; 10,30% CO₂ und 79,50% N₂. Aus mehreren Kalibrierungsmessungen wurde bestimmt, dass der Messfehler des CO-Anteils bei ca. 0,7% liegt.

7.2.1.2 Messergebnisse

Zusätzlich zu den Strom-Spannungs-Kurven und den EIS-Messungen wurde eine Analyse des Brennstoffzellenabgases mit dem Gaschromatograph für jede Zellart durchgeführt. Wie bereits in Abschnitt 2.3 erklärt, wurde der CO-Anteil der Gasanalysenmessdaten bestimmt. In Abbildung 7.10 sind die erreichten CO-Anteile im Temperaturbereich von 750 bis 1000 °C für Voll- sowie YSZ-Kathodenhalbzellen dargestellt. Die Messdaten auf blankem YSZ bei Betriebstemperaturen zwischen 900 und 1000 °C wurden aus Vorarbeiten aufgenommen [8, 32].

In Abbildung 7.10 zeigen die Ergebnisse eindeutig, dass die erhaltenen CO-Anteile (mit Voll- sowie Kathodenhalbzellen) weitaus geringer sind als die, die im theoretischen Boudouard-Gleichgewicht zu erwarten waren. Dies ist ein neuer Aspekt der DCFC. Somit ist bewiesen, dass im System trotz der hohen Betriebstemperaturen nicht das Boudouard-Gleichgewicht sondern die Direktoxidationen von Kohlenstoff vorherrschend sind.

Durch die niedrigen CO-Anteile des Abgases in der DCFC kann also geschlussfolgert werden, dass die Kinetik der Direktoxidation von Kohlenstoff anders ist als die der chemischen Boudouard-Reaktion. Bei der primären elektrochemischen Reaktion entsteht auf jeden Fall sehr viel mehr Kohlenstoffdioxid als nach dem Boudouard-Gleichgewicht zu erwarten gewesen wäre. Unter den Messbedingungen der DCFC hat das System außerdem nicht die Zeit, den Gleichgewichtszustand der Boudouard-Reaktion zu erreichen. Aufgrund der Stickstoffspülung in der Anodenkammer kann vermutlich nur ein Teil des entstehenden Kohlenstoffdioxids mit Kohlenstoff reagieren.

2010 wurde bereits von Vorarbeiten berichtet, dass die Kohlenstoffmonoxid-Oxidation an der dichten YSZ-Oberfläche vernachlässigbar ist [8]. Da die vorgestellten

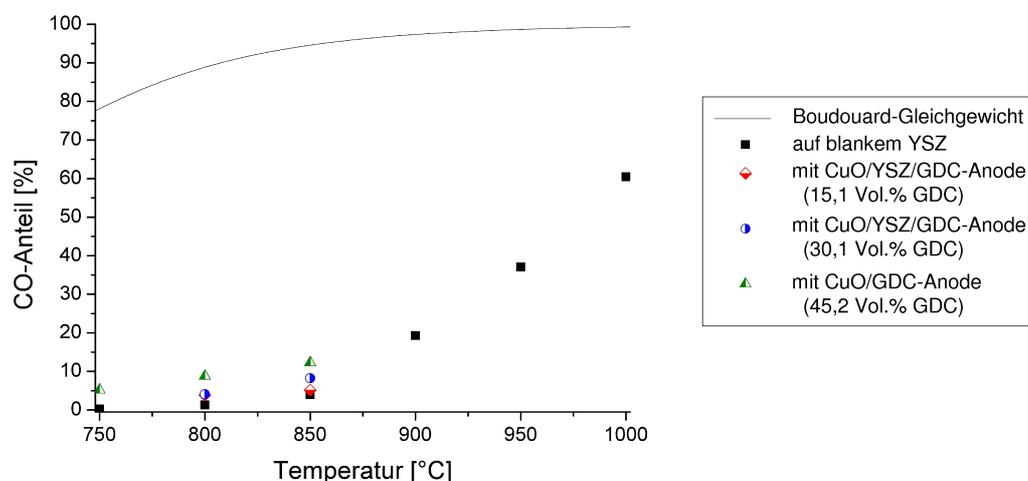


Abbildung 7.10: Entstandene CO-Anteile im Abgas der Brennstoffzelle für Voll- sowie YSZ-Kathodenhalbzellen im Vergleich zum theoretischen Boudouard-Gleichgewicht; Temperaturbereich: 750 bis 1000 °C; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min.

CO-Anteile bei einer Kathodenhalbzelle noch niedriger sind als bei Vollzellen, kann angenommen werden, dass der Gehalt von Kohlenstoffmonoxid im Abgas nicht nur aufgrund des Boudouard-Gleichgewichts zunimmt. Ceroxid spielt deshalb eindeutig eine Rolle als Katalysator für die Direktoxidation von Kohlenstoff.

Darüber hinaus ermöglichen die unterschiedlichen Anodenzusammensetzungen der Vollzellen, den Einfluss von Ceroxid auf das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid im Abgas der Brennstoffzelle zu untersuchen. Der GDC-Gehalt in der Anodenbeschichtung scheint die entstandenen CO-Anteile im Abgas zu beeinflussen. Dies wird im nächsten Abschnitt genauer diskutiert.

7.2.2 Diskussion

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, kann ein Zusatz von Ceroxid den CO-Anteil im Abgas der Brennstoffzelle mehr oder weniger verändern. Es wird nun in diesem Abschnitt diskutiert, wie der GDC-Gehalt in der Anodenbeschichtung die Gaszusammensetzung des DCFC-Abgases beeinflussen kann und welche Reaktionen begünstigt werden können.

In Abbildung 7.11 ist der CO-Anteil als Funktion des GDC-Gehalts in der Anode bei 800 sowie bei 850 °C aufgetragen. Die erreichten CO-Anteile steigen in beiden Fällen bei zunehmenden GDC-Gehalten. Die Tendenz der Zunahme wird durch zwei Geraden charakterisiert. Dieses Ergebnis lässt also vermuten, dass je mehr GDC in der Anodenbeschichtung verwendet wird, desto mehr Kohlenstoffmonoxid entsteht im Abgas. Beispielsweise wurden die folgenden Gasgehalte im Abgas bei 850 °C für eine Vollzelle mit einer Anode aus CuO/GDC gemessen: ca. 0,09% von CO und

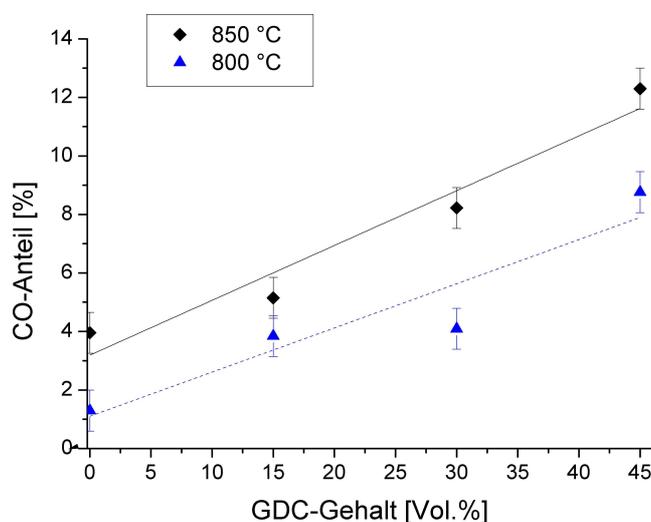


Abbildung 7.11: Einfluss des GDC-Gehalts in der Anode auf die erreichten CO-Anteile im Abgas der Brennstoffzelle bei 800 sowie 850 °C; angelegte Stromdichten: 2 bis 5 mA/cm²; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min.

0,66% von CO₂, daher ein CO-Anteil von $x_{\text{CO}} = 12,3\%$.

In der DCFC können aber nur vier unterschiedliche Reaktionen in der Anodenkammer stattfinden: Die vollständigen sowie partiellen Oxidationen von Kohlenstoff, das Boudouard-Gleichgewicht und eventuell dazu die elektrochemische Kohlenstoffmonoxid-Oxidation. Es wurde bereits in Abschnitt 7.2.1.2 gezeigt, dass nach Berücksichtigung des anodenseitigen Abgases das Boudouard-Gleichgewicht im System keine wesentliche Rolle spielt (s. Abbildung 7.10). Da das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid eindeutig bei zunehmenden GDC-Gehalten erhöht wird, kann angenommen werden, dass die Reaktion der partiellen Oxidation von Kohlenstoff von Ceroxid katalysiert wird.

Die genaue Zusammensetzung zwischen den beiden Oxidationen von Kohlenstoff ist derzeit weder in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur noch von der Stickstoffspülrate an der Anodenseite bekannt. Dennoch kann der Einfluss von GDC für diese beiden Reaktionen bestimmt werden. Dafür wurde die Reaktionsrate jeder Reaktion berechnet. Nach den Gleichungen (2.18) bzw. (2.19) lauten die vollständigen bzw. partiellen Oxidationen von Kohlenstoff wie folgt:



Nach dem Faradayschen Gesetz lässt sich die Reaktionsrate dn/dt jeder elektrochemischen Reaktion so schreiben:

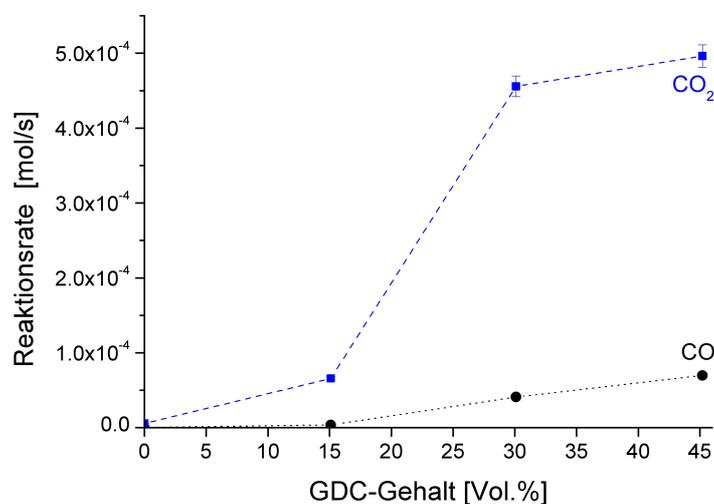


Abbildung 7.12: Bestimmung der Reaktionsrate als Funktion des GDC-Gehalts bei 850 °C für die vollständigen sowie partiellen Direktoxidationen von Kohlenstoff; Stromdichtenwerte bei 300 mV nach den Messdaten der Abbildung 7.6.

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = \frac{I_{\text{CO}_2}}{4F} \quad (7.1)$$

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = \frac{I_{\text{CO}}}{2F} \quad (7.2)$$

Die Indizien „CO₂“ und „CO“ stehen für den Produktstoff der jeweiligen Reaktion. Der Stromwert, der bei den Messungen erhalten wurde, kann als „Gesamtstrom“ bezeichnet werden. Er besteht aus der Summe des Stroms jeder elektrochemischen Reaktion. D.h. es gilt:

$$I = I_{\text{CO}_2} + I_{\text{CO}} \quad (7.3)$$

I_{CO_2} und I_{CO} ergeben sich nach Einführung des CO-Anteils x_{CO} und mit Kombination der Gleichungen (7.1) bis (7.3).

In Abbildung 7.12 sind die Reaktionsraten bei 850 °C als Funktion des GDC-Gehalts dargestellt. Für jede unterschiedliche Anodenzusammensetzung, d.h. Gehalte von 0 bis ca. 45 Vol.%, wurden die Stromdichtenwerte bei einer Zellspannung von 300 mV aufgenommen (s. Abbildung 7.6). Auf dem Graph ist zu erkennen, dass sowohl für die vollständige als auch die partielle Oxidation von Kohlenstoff die Reaktionsraten aufgrund von Ceroxid zunehmen. Die Reaktionsrate der Reaktion $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ist allerdings deutlich höher.

Dieses Ergebnis beweist also, dass GDC für die beiden Reaktionen der Direktoxidation von Kohlenstoff katalytisch aktiv ist. Das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid wird eindeutig erhöht, dennoch wird an der Anodenaktivfläche trotz allem viel mehr

Kohlenstoffdioxid produziert. Im System wird der Zusammenhang zwischen CO und CO₂ in Richtung des Entstehens von Kohlenstoffmonoxid verschoben, was in Übereinstimmung mit dem Boudouard-Gleichgewicht ist.

Es muss dabei berücksichtigt werden, dass die elektrochemische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid im System ebenfalls für einen Teil des Entstehens von Kohlenstoffdioxid verantwortlich sein kann. Da diese Reaktion hauptsächlich innerhalb der Poren der Anodenbeschichtung stattfindet, könnte Ceroxid ihre Kinetik beeinflussen. Jedoch betragen die Schichtdicken der jeweiligen verwendeten Anoden höchstens 6 µm, d.h. sie sind bis zu etwa sechsmal dünner als Standardelektroden. Infolgedessen ist diese Reaktion im DCFC-System nicht vorherrschend. Darüber hinaus kann ebenfalls die Einführung des Katalysators im System einen Einfluss auf die Kinetik der Boudouard-Reaktion haben. Das bedeutet also, dass das Entstehen von Kohlenstoffmonoxid beschleunigt werden könnte (siehe Abschnitt 3.6). In der DCFC läuft diese Reaktion insbesondere im Kohlenstoffpressling ab. Ceroxid kommt allerdings nur bei Verwendung des Materials „GDC“ als Komponente der Anodenbeschichtung vor. Unter diesen Betriebsbedingungen kann deshalb angenommen werden, dass eine Erhöhung der Reaktionskinetik für das Boudouard-Gleichgewicht aufgrund von Ceroxid nicht möglich ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der Direktoxidation von Kohlenstoff in einem SOFC-System untersucht. Dafür wurde ein Modell entwickelt, in dem die Einzelschritte der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff in Analogie zur chemischen Kohlenstoffoxidation explizit angegeben werden. Es wurde gezeigt, dass je mehr ein Kohlenstoffmaterial Unebenheiten an seiner Oberfläche besitzt, desto reaktiver ist es. Dies bedeutet also, dass die BET-Oberfläche möglichst hoch sein muss. Daher wurden die physikalischen sowie chemischen Eigenschaften des Brennstoffs im Detail untersucht. Darüber hinaus ist die elektronische Leitfähigkeit des pulverförmigen Materials auch eine wichtige Eigenschaft, da die anodenseitige Stromabnahme im Aufbau an der Rückseite des Kohlenstoffpresslings erfolgt. Der Anpressdruck des Presslings muss also kontrolliert werden, um eine Messreproduzierbarkeit gewährleisten zu können.

Als Schwerpunkt der Arbeit wurden modifizierte Anodenbeschichtungen auf kommerzielle Kathodenhalbzellen (YSZ-basiert) aufgebracht, die speziell für die Verwendung von Kohlenstoff hergestellt wurden. Sie basieren auf Kupferoxid und besitzen zusätzlich YSZ und GDC als ionische Leiter. GDC wurde auch innerhalb der Anoden als Katalysator verwendet. Dabei wurde der GDC-Anteil systematisch variiert. Die Messungen von Voll- sowie Kathodenhalbzellen wurden im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C und in einer Stickstoffatmosphäre (Anodenkammer) durchgeführt. Dank der unterschiedlichen Anodenzusammensetzungen in der DCFC konnten die folgenden Hauptergebnisse erhalten werden:

1. Der Zusatz von GDC in der Anode erhöht die Reaktionskinetik deutlich. Ab etwa 30 Vol.% ist z.B. die Stromdichte bei 800 °C und 550 mV im Vergleich zur Halbzelle ohne GDC um einen Faktor 14 größer.
2. Die Einzelschritte der elektrochemischen Direktoxidation von Kohlenstoff sind anders als die bei der chemischen Boudouard-Reaktion. Dies konnte durch eine systematische Analyse des Anodenabgases der DCFC gezeigt werden, da die erreichten CO-Anteile (mit Vollzellen sowie Kathodenhalbzellen) weitaus geringer sind als die vom theoretischen Boudouard-Gleichgewicht. Somit wird

das DCFC-System trotz seiner hohen Betriebstemperaturen von der vollständigen Oxidation von Kohlenstoff dominiert.

3. Durch Bestimmung der jeweiligen Reaktionsraten konnte gezeigt werden, dass Ceroxid sowohl für die Kohlenstoffmonoxid- als auch für die Kohlenstoffdioxidbildung katalytisch aktiv ist.
4. Die erhaltenen CO-Anteile steigen jedoch bei zunehmenden GDC-Gehalten in der Anodenbeschichtung. D.h. je mehr GDC in der Anodenbeschichtung verwendet wird, desto mehr Kohlenstoffmonoxid entsteht im Abgas. GDC katalysiert daher insbesondere die partielle Oxidation von Kohlenstoff.

Der experimentelle Nachweis der katalytischen Aktivität von Ceroxid im DCFC-System wurde sich zusätzlich auf vorgeschlagene Reaktionsmechanismen gestützt, die den Ablauf der vollständigen sowie partiellen Oxidation von Kohlenstoff dank des Katalysators „Ceroxid“ erklären können.

8.2 Ausblick

In der Zukunft wäre sinnvoll mit den folgenden Punkten das Thema fortzusetzen:

- Mittels Gaschromatographanalyse konnte das Verhältnis zwischen Kohlenstoffdioxid und -monoxid im Abgas der Anodenkammer gemessen werden. Es sollte aber bestimmt werden, welcher Anteil des entstehenden Kohlenstoffmonoxids der partiellen Kohlenstoffoxidation oder des Boudouard-Gleichgewichts zugeschrieben werden kann.
- Die katalytische Aktivität von Ceroxid sollte ebenfalls für die elektrochemische Kohlenstoffmonoxid-Oxidation untersucht werden. Dafür könnten Vollzellen mit einer modifizierten Anode in einer CO/CO₂-Atmosphäre gemessen werden. Durch die Variation des GDC-Gehalts in der Anodenbeschichtung wäre ein möglicher Effekt über die Reaktionskinetik sichtbar.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich der Zellbetriebsleistung für DCFC basiert auf Karbonatschmelzenelektrolyten: am LLNL mit aschefreiem Kohlenstoff bei 750 °C [16] sowie Li und Mitarbeiter mit Aktivkohle bei 800 °C [19].	3
1.2	Zellbetriebsleistung bei 630 °C von zwei DCFC-Prototypen mit unterschiedlichen Anodenaktivoberflächen; Konzept von SARA, basiert auf Hydroxidschmelzenelektrolyten [3].	4
1.3	Vergleich der Strom-Spannung-Kennlinien bei 800 °C für die unterschiedlichen Gruppen, die momentan eine DCFC mit festem oxidkeramischem Elektrolyten verwenden.	5
1.4	Erhaltene Strom-Spannungs-Kennlinien der Hybrid-DCFC (Flachzellenkonzept) an der Universität St. Andrews; Messungen bei 700 °C sowie bei 800 °C mit verteilten Rußteilchen in Karbonatschmelzen [38].	6
1.5	Vergleich der Zellbetriebsleistung für unterschiedliche Wirbelschicht-DCFC, die beide an der Universität Stanford entwickelt wurden: bei 900 °C mit synthetischem Kohlenstoff [30] sowie bei 850 °C mit vergaster Holzkohle in CO ₂ [13].	8
1.6	Erreichte Zellbetriebsleistungen bei 1000 °C mit der LTA-SOFC der Firma CellTech Power: die Daten von 2008 wurden mit Kohlenstaub [16] und die von 2011 mit unterschiedlichen Biomassematerialien [14] gemessen.	9
2.1	Schematische Darstellung einer SOFC unter Verwendung von Luft (Kathodenseite) und Wasserstoff (Anodenseite).	12
2.2	Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie.	17
2.3	Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Wirkungsgrads für verschiedene Reaktionen.	20
2.4	Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtsspannung für verschiedene Reaktionen.	21
2.5	Verlauf der CO- und CO ₂ -Anteile im Temperaturbereich 500 – 1000°C im Gleichgewichtszustands der Boudouard-Reaktion. Die Werte sind bei einem Druck von 1 atm = 1,01325 bar angegeben.	23
3.1	Schematische Darstellung der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff in Karbonatschmelzen: (a) Die erste Adsorption findet an einer Aktivstelle der Kohlenstoffoberfläche statt und ein C ₂ O-Komplex wird gebildet; (b) Ein weiteres Sauerstoffion wird von diesem Komplex adsorbiert, so dass C ₃ O ₂ vorläufig an der Oberfläche entsteht. Schließlich wird an dieser Stelle ein CO ₂ -Molekül desorbiert [7, 22].	27

- 3.2 Schematische Darstellung der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff auf einer YSZ-Oberfläche: (a) Die erste Adsorption findet an einer Aktivstelle der Kohlenstoffoberfläche mit Bildung einer Carbonyl-Gruppe statt und ein CO-Molekül wird desorbiert; (b) Der Prozess kann ebenfalls an dieser Stelle mit der Adsorption eines weiteren Sauerstoffions ablaufen und somit wird ein CO₂-Molekül desorbiert [64]. 28
- 3.3 Mechanismus der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff mit Ceroxid als Katalysator: (1) Cer^(III)oxid reagiert mit O₂, um Cer^(IV)oxid zu bilden; (1*) Gleichzeitig Bildung eines Peroxydianions O₂²⁻ an der reduzierenden Oberfläche des Certeilchens zur Aktivierung des Katalysators; (2) Adsorption von Sauerstoffionen an der Aktivstelle von Kohlenstoff (Zwischenzustand); (3) Bildung von CO₂ sowie Freigabe von vier Elektronen und (4) die Oxidationsstufe von Ceroxid wird wieder von +IV auf +III verringert, d.h. es wird Sauerstoff freigegeben. 30
- 3.4 Mechanismus der vollständigen Oxidation von Kohlenstoff in einem SOFC-System mit Ceroxid als Elektrokatalysator: (1) Sauerstoffionen O²⁻ werden vom YSZ-Elektrolyten bis zum Ceroxid angeliefert; (2) Bildung eines Peroxydianions O₂²⁻ an der reduzierenden Oberfläche des Katalysators zur Aktivierung; (3) Adsorption von zwei Sauerstoffionen an der Aktivstelle von Kohlenstoff (Zwischenzustand) und (4) Bildung eines CO₂-Moleküls sowie Freigabe von vier Elektronen. 32
- 3.5 Mechanismus der partiellen Oxidation von Kohlenstoff in einem SOFC-System mit Ceroxid als Elektrokatalysator: (1) Sauerstoffionen O²⁻ werden vom YSZ-Elektrolyten bis zum Ceroxid angeliefert; (2) Bildung eines Peroxydianions O₂²⁻ an der reduzierenden Oberfläche des Katalysators zur Aktivierung; (3) Adsorption eines Sauerstoffions an der Aktivstelle von Kohlenstoff (Zwischenzustand) und (4) Bildung eines CO-Moleküls sowie Freigabe von zwei Elektronen. 33
- 4.1 Links: TEM-Aufnahme von „Vulcan XC-72“ mit kreisförmigen Teilchen im Mittelwert ca. 60 nm groß; Rechts: REM-Aufnahme, die relativ große Agglomerate (bis ca. 50 µm) in Pulver zeigen. 37
- 4.2 Modell der Mikrostruktur eines Rußes nach Riley [77]. 37
- 4.3 XRD-Bild für die amorphe Kohlenstoffprobe „Vulcan XC-72“ mit seinen wesentlichen Peakwerten: (002), (100), (101), (102), (110), (200) und (201). 38
- 4.4 Als Vergleich ist das XRD-Bild für eine Probe mit hohem Graphitgehalt (hier ECOPHIT GFG 50M) angegeben, die fast alle charakteristischen Peaks von Reingraphit zeigt; Die Intensität des Peakwerts (002) ist 100%. . 38
- 4.5 Schematische Darstellung der unterschiedlichen möglichen funktionellen Gruppen mit Sauerstoff, die an einer Kohlenstoffoberfläche auftreten können: (1) Phenol, (2) Carbonyl, (3) Carboxyl, (4) Chinon und (5) Lacton [76]. 41
- 4.6 Darstellung des spezifischen Schüttungswiderstands sowie der Dichte des Kohlenstoffpresslinges als Funktion des angelegten Anpressdrucks; Die Messung wurde bei Raumtemperatur mit dem Furnace-Ruß „Vulcan XC-72“ durchgeführt. 43

4.7	Links: Ansicht der Presse zur Herstellung eines Kohlenstoffpresslinges; Rechts: Kohlenstoffpressling aus „Vulcan XC-72“ mit einer Höhe von 1 cm (ca. 2 g).	46
5.1	Darstellung der ionischen Leitfähigkeit von 3YSZ, 8YSZ, 10ScSZ und 10GDC als Funktion der Temperatur.	50
5.2	Schema der verwendeten Halbzelle (YSZ-basiert) mit einer Standardkathode. 52	
5.3	Querschnitte der YSZ-basierten Zellen mit einer porösen Standardkathode; Links: Zelle Nr. 1 mit Doppelschichtanode aus CuO/YSZ/GDC (Zwischenschicht) und CuO/GDC; Rechts: Zelle Nr. 5 mit einer Anodenschicht aus CuO/GDC.	55
6.1	Schema der Kathodenzellhälfte im Aufbau.	58
6.2	Schema der Anodenzellhälfte im Aufbau.	58
6.3	(a) Zusammenbau der beiden Zellhälften und (b) Ansicht des unteren Aufbauteils mit der Seilzugkonstruktion und angehängtem Gegengewicht. . . .	59
6.4	Aufbau zur Prüfung der Dichtigkeit bei Raumtemperatur.	61
6.5	Gemessener Druckabfall als Funktion des angelegten Gewichts für drei unterschiedliche Elektrolytschichten; Messwerte nach 2 min für einen Anfangsüberdruck von ca. 120 mbar.	62
6.6	(a) Kontaktierung direkt an der Anodenoberfläche mittels eines Platinnetzes, ähnlich wie in einer konventionellen SOFC, und (b) Kontaktierung an der Rückseite des Kohlenstoffpresslinges mit einem Platinnetz unter Verwendung der elektronischen Leitfähigkeit des Brennstoffs.	63
6.7	(a) Metallisches Netz an der Aktivoberfläche der Zelle (hier im Fall einer Kathodenhalbzelle) als Stromabnehmer und (b) seitliche Kontaktierung aus Metall um die Anodenbeschichtung herum.	64
6.8	Messreproduzierbarkeit der U-I-Kennlinien bei 850 °C für zwei unterschiedliche Vollzellen mit einer CuO/GDC-Anodenbeschichtung; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm ³ /min; Kathodenseite: 200 cm ³ /min synthetische Luft.	65
6.9	Schaltschema des gesamten DCFC-Prüfstandes.	67
6.10	(a) Impedanzspektrum im Nyquist-Plot; (b) entsprechendes Ersatzschaltbild. 69	
6.11	(a) Impedanzspektrum einer Vollzelle im Nyquist-Plot; (b) entsprechendes Ersatzschaltbild.	70
7.1	Gemessene U-I-Kennlinien im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C auf blankem YSZ; Kathodenseite: 200 cm ³ /min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm ³ /min.	74
7.2	Darstellung der EIS-Spektren im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C auf blankem YSZ; Angelegtes Potential: ΔU_0 - 100 mV; Anregungspotential: 10 mV.	74

- 7.3 Gemessene U-I-Kennlinien sowie Strom-Leistungs-Kurven bei 850 °C für die unterschiedlichen Vollzellen (Zellen Nr. 1 bis 5); Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min. 76
- 7.4 Gemessene U-I-Kennlinien für die Vollzelle Nr. 5 (CuO/GDC-Anodenbeschichtung) in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur (750 – 850 °C) und der Stickstoffspülrate (50 bis 250 cm³/min); Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft. 78
- 7.5 (a) Einfluss des Austauschstromdichtenwerts auf die gemessene Zellspannung und (b) Spannungsabfall im Leerlaufzustand durch hohe Aktivierungsverluste in Kombination mit internen Leckströmen. Daten für eine PEM-Brennstoffzelle bei Niedertemperatur aus [55] aufgenommen. 80
- 7.6 Vergleich der gemessenen U-I-Kennlinien bei 850 °C zwischen den unterschiedlichen Vollzellen (Nr. 1 bis 5) und der Messung auf blankem YSZ-Elektrolyten; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min. 81
- 7.7 Vergleich zwischen den erhaltenen U-I-Kennlinien auf blankem YSZ und mit einer CuO/GDC-Anode (a) bei 850 °C, (b) bei 800 °C und (c) bei 750 °C; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min. 82
- 7.8 Auftragung des Erhöhungsfaktors als Funktion der Betriebstemperatur; Zellspannung von 550 mV und Stickstoffspülung von 150 cm³/min. 83
- 7.9 Links: REM-Aufnahme von der Oberfläche der CuO/GDC-Anode (mit 45,2 Vol.% von GDC) und rechts: gleiche Aufnahme mittels Rückstreuungselektronendetektor, um Kontraste erscheinen zu lassen (hell: GDC; dunkel: CuO; schwarz: Poren). Vergrößerungen von 10 000 (oben) bzw. 1000 (unten) wurden aufgenommen. 85
- 7.10 Entstandene CO-Anteile im Abgas der Brennstoffzelle für Voll- sowie YSZ-Kathodenhalbzellen im Vergleich zum theoretischen Boudouard-Gleichgewicht; Temperaturbereich: 750 bis 1000 °C; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min. 87
- 7.11 Einfluss des GDC-Gehalts in der Anode auf die erreichten CO-Anteile im Abgas der Brennstoffzelle bei 800 sowie 850 °C; angelegte Stromdichten: 2 bis 5 mA/cm²; Kathodenseite: 200 cm³/min synthetische Luft; Anodenseite: Stickstoffspülung von 150 cm³/min. 88
- 7.12 Bestimmung der Reaktionsrate als Funktion des GDC-Gehalts bei 850 °C für die vollständigen sowie partiellen Direktoxidationen von Kohlenstoff; Stromdichtenwerte bei 300 mV nach den Messdaten der Abbildung 7.6. . . . 89

Tabellenverzeichnis

2.1	Thermodynamische Daten bei Temperaturen von 600, 800 sowie 1000 °C für die beiden Reaktionen der Oxidation von Kohlenstoff [58].	19
4.1	Übersicht der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials „Vulcan XC-72“; ^(a) ohne zuvor das Pulver zu mahlen; ^(b) Daten bei einer Presslingsdichte von 0,25 g/cm ³ ; ^(c) Daten bei einer Presslingsdichte von 0,5 g/cm ³	45
4.2	Parameter eines Kohlenstoffpresslinges aus dem amorphen Pulver „Vulcan XC-72“ (Cabot Corporation) für eine Höhe von 1 cm.	47
5.1	Ionische Leitfähigkeit sowie Zugfestigkeit von 3YSZ, 8YSZ, 10ScSZ und 10GDC; (*) 10ScSZ mit Zusatz von 1 mol% Ceroxid (10Sc1CeSZ).	50
5.2	Schmelztemperaturen von Kupfer und seinen Oxiden (CuO und Cu ₂ O) sind deutlich niedriger als die Sintertemperaturen von YSZ und CGO [113, 114].	53
5.3	Übersicht der unterschiedlichen Anodenzusammensetzungen mit Zusatz von Ceroxid; Was in Klammern gesetzt wird, wird für eine Zwischenschicht in der Anode angegeben.	54
5.4	Bestimmung der Schichtdicken für die verwendeten Zellen Nr. 1 bis 5 mit dem Auflichtmikroskop.	55
7.1	Übersicht der unterschiedlichen Anodenzusammensetzungen mit Zusatz von Ceroxid; Zellnummer nach Tabelle 5.3 angegeben.	75
7.2	Bestimmung der entsprechenden ohmschen Widerstände R_E bei 850 °C mittels EIS zur Korrektur der vorgestellten U-I-Kennlinien in Abbildung 7.3. .	77
7.3	Bestimmung der Steigung der vorgestellten U-I-Kennlinien in Abbildung 7.7 im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C.	83
7.4	Gemessene Stromdichtenwerte im Temperaturbereich 750 – 850 °C bei ca. 300 mV für die vorgestellten U-I-Kennlinien in Abbildung 7.7.	84

Literaturverzeichnis

- [1] DESCLAUX, P., M. RZEPKA, U. STIMMING und R. HEMPELMANN: *Actual State of Technology in Direct Carbon Fuel Cells*. Z. Phys. Chem., 2012. In press, DOI: 10.1524/zpch.2012.0253.
- [2] DESCLAUX, P., S. NÜRNBERGER und U. STIMMING: *Innovations in Fuel Cell Technologies*, Kapitel 6: Direct Carbon Fuel Cells, Seiten 190–211. RSC Energy and Environment Series No. 2. R. Steinberger-Wilckens & W. Lehnert (Hrsg.), RSC Publishing, 2010. ISBN: 978-1-84973-033-4.
- [3] ZECEVIC, S., E.M. PATTON und P. PARHAMI: *Carbon-air fuel cell without a reforming process*. Carbon, **42** (10):1983–1993, 2004.
- [4] JACQUES, W.W: *Method of converting potential energy of carbon into electrical energy*, Patent US 555511 A, 3. März 1896.
- [5] WEAVER, R.D., L. TIETZ und D. CUBICCIOTTI: *Direct Use of Coal in a Fuel Cell: Feasibility Investigation*. Technischer Bericht EPA-650/2-75-040, Report for USA EPA, Office of R&D, 1975.
- [6] WEAVER, R.D. und L. NANIS: *Electrochemical Oxidation of Carbon in a Molten Carbonate Coal-Air Fuel Cell*. In: *Proceedings of the Third International Symposium on Molten Salts*, Band 81-9, Seiten 316–333. G. Mamantov, M. Blander und G.P. Smith (Hrsg.), The Electrochemical Society, 1981.
- [7] CHEREPY, N.J., R. KRUEGER, K.J. FIET, A.F. JANKOWSKI und J.F. COOPER: *Direct Conversion of Carbon Fuels in a Molten Carbonate Fuel Cell*. J. Electrochem. Soc., **152** (1):A80–A87, 2005.
- [8] NÜRNBERGER, S., R. BUSSAR, P. DESCLAUX, B. FRANKE, M. RZEPKA und U. STIMMING: *Direct carbon conversion in a SOFC-system with a non-porous anode*. Energy Environ. Sci., **3** (1):150–153, 2010.
- [9] LIU, R.Z., C.H. ZHAO, J.L. LI, F.R. ZENG, S.R. WANG, T.L. WEN und Z.Y. WEN: *A novel direct carbon fuel cell by approach of tubular solid oxide fuel cells*. J. Power Sources, **195** (2):480–482, 2010.
- [10] CAO, D., Y. SUN und G. WANG: *Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments*. J. Power Sources, **167** (2):250–257, 2007.

- [11] HEMMES, K. und M. CASSIR: *A Theoretical Study of the Carbon/Carbonate/Hydroxide (Electro-) Chemical System in a Direct Carbon Fuel Cell*. Seiten 395–400, Paper Nr. FUELCELL2004–2497, Im Tagungsband *AMSE Second International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, Rochester, NY, USA, 14.–16. Juni 2004.
- [12] CASSIR, M., S.J. MCPHAIL und A. MORENO: *Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high-temperature fuel cells in the carbon cycle*. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012. In press, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.006.
- [13] GÜR, T.M., M. HOMEL und A.V. VIRKAR: *High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal*. *J. Power Sources*, **195** (4, Sp. Iss.):1085–1090, 2010.
- [14] TAO, T., M. KOSLOWSKE, J. BRODIE und J BENTLEY: *Operation of Liquid Tin Anode Fuel Cell on Multiple Biomass Feedstocks*. Vortrag gehalten beim *220th ECS Meeting*, Boston, MA, USA, 9.–14. Okt. 2011. Meeting-Abstract Nr. 472.
- [15] JAIN, S.L., B.J. LAKEMAN, K.D. POINTON und J.T.S. IRVINE: *Carbon-air fuel cell development to satisfy our energy demands*. *Ionics*, **13** (6):413–416, 2007.
- [16] RASTLER, D: *Program on Technology Innovation: Systems Assessment of Direct Carbon Fuel Cells Technology*. Technischer Bericht 1016170, Electric Power Research Institute (EPRI), April 2008.
- [17] O’HAYRE, R., S.W. CHA, W. COLELLA und F.B. PRINZ: *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley & Sons, 2006. ISBN: 0-471-74148-5.
- [18] PEELEN, W.H.A., M. OLIVRY, S.F. AU, J.D. FEHRIBACH und K. HEMMES: *Electrochemical oxidation of carbon in a 62/38 mol% Li/K carbonate melt*. *J. Appl. Electrochem.*, **30** (12):1389–1395, 2000.
- [19] LI, X., Z.H. ZHU, R. DE MARCO, A. DICKS, J. BRADLEY, S. LIU und G.Q. LU: *Factors That Determine the Performance of Carbon Fuels in the Direct Carbon Fuel Cell*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47** (23):9670–9677, 2008.
- [20] LI, X., Z.H. ZHU, J. CHEN, R. DE MARCO, A. DICKS, J. BRADLEY und G. Q. LU: *Surface modification of carbon fuels for direct carbon fuel cells*. *J. Power Sources*, **186** (1):1–9, 2009.
- [21] COOPER, J.F., R. KRUEGER und N. CHEREPY: *Fuel cell apparatus and method thereof*, Patent US 2002/0106549 A1, 8. Aug. 2002.
- [22] COOPER, J.F: *Reactions of the Carbon Anode in Molten Carbonate Electrolyte*. Vortrag gehalten beim *Direct Carbon Fuel Cell Workshop*, NETL, Pittsburg, PA, USA, 30. Juli 2003. URCL-PRES-154747.
- [23] COOPER, J.F: *Direct Conversion of Coal and Coal-Derived Carbon in Fuel Cells*. Vortrag gehalten bei *ASME Second International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, Rochester, NY, USA, 14.–16. Juni 2004. URCL-PRES-202196.

- [24] LI, X., Z.H. ZHU, R. DE MARCO, J. BRADLEY und A. DICKS: *Modification of Coal as a Fuel for the Direct Carbon Fuel Cell*. J. Phys. Chem. A, **114** (11):3855–3862, 2010.
- [25] LI, X., Z.H. ZHU, R. DE MARCO, J. BRADLEY und A. DICKS: *Evaluation of raw coals as fuels for the direct carbon fuel cell*. J. Power Sources, **195** (13):4051–4058, 2010.
- [26] HACKETT, G.A., J.W. ZONDLO und R. SVENSSON: *Evaluation of carbon materials for use in a direct carbon fuel cell*. J. Power Sources, **168** (1):111–118, 2007.
- [27] PESAVENTO, P.V: *Carbon-air fuel cell*, Patent US 2001/6200697 B1, 13. März 2001.
- [28] ZECEVIC, S., E.M. PATTON und P. PARHAMI: *Means of stabilizing electrolyte in a direct carbon-air fuel cell based on a molten metal hydroxide electrolyte*, Patent US 2005/0282063 A1, 22. Dez. 2005.
- [29] WEBER, A. und E. IVERS-TIFFÉE: *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*. J. Power Sources, **127**:273–283, 2004.
- [30] LEE, A.C., S. LI, R.E. MITCHELL und T.M. GÜR: *Conversion of Solid Carbonaceous Fuels in a Fluidized Bed Fuel Cell*. Electrochem. Solid-State Lett., **11** (2):B20–B23, 2008.
- [31] HEMMES, K., M. HOUWING und N. WOUDESTRA: *Modeling of a Methane Fuelled Direct Carbon Fuel Cell System*. Seiten 515–521, Paper no. FUELCELL2005–74175, Im Tagungsband *ASME Third International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, Ypsilanti, MI, USA, 23.–25. Mai 2005.
- [32] DESCLAUX, P., S. NÜRNBERGER, M. RZEPKA und U. STIMMING: *Investigation of direct carbon conversion at the surface of a YSZ electrolyte in a SOFC*. Int. J. Hydrogen Energy, **36** (16):10278–10281, 2011.
- [33] DUDEK, M. und P. TOMCZYK: *Composite fuel for direct carbon fuel cell*. Catal. Today, **176**:388–392, 2011.
- [34] KULKARNI, A., S. GIDDEY und S.P.S BADWAL: *Electrochemical performance of ceria-gadolinia electrolyte based direct carbon fuel cells*. Solid State Ion., **194** (1):46–52, 2011.
- [35] RADY, A.C., S. GIDDEY, S.P.S. BADWAL, B.P. LADEWIG und S. BHATTACHARYA: *A review of fuels for direct carbon fuel cells*. Energy Fuels, **26** (3):1471–1488, 2012.
- [36] LI, C., Y.X. SHI und N.S. CAI: *Effect of contact type between anode and carbonaceous fuels on direct carbon fuel cell reaction characteristics*. J. Power Sources, **196** (10, Sp. Iss):4588–4593, 2011.

- [37] KIM, J.P., H. LIM, C.H. JEON, Y.J. CHANG, K.N. KOH, S.M. CHOI und J.H. SONG: *Performance evaluation of tubular fuel cells fuelled by pulverized graphite*. J. Power Sources, **195** (22, Sp. Iss.):7568–7573, 2010.
- [38] JIANG, C.R. und J.T.S. IRVINE: *Catalysis and oxidation of carbon in a hybrid direct carbon fuel cell*. J. Power Sources, **196** (17, Sp. Iss.):7318–7322, 2011.
- [39] POINTON, K., B. LAKEMAN, J. IRVINE, J. BRADLEY und S. JAIN: *The development of a carbon-air semi fuel cell*. J. Power Sources, **162** (2):750–756, 2006.
- [40] JAIN, S.L., Y. NABAE, B.J. LAKEMAN, K.D. POINTON und J.T.S. IRVINE: *Solid state electrochemistry of direct carbon/air fuel cells*. Solid State Ion., **179** (27-32):1417–1421, 2008.
- [41] PEELEN, W.H.A., K. HEMMES und J.H.W. DE WIT: *Carbon a major energie carrier for the future? Direct carbon fuel cells and molten salt coal/biomass gasification*. High Temp. Mater. Process., **2** (4):471–482, 1998.
- [42] JAIN, S.L., J.B. LAKEMAN, K.D. POINTON und J.T.S. IRVINE: *A Novel Direct Carbon Fuel Cell Concept*. J. Fuel Cell Sci. Technol., **4** (3):280–282, 2007.
- [43] JAIN, S.L., J.B. LAKEMAN, K.D. POINTON und J.T.S. IRVINE: *Carbon Content in a Direct Carbon Fuel Cell*. ECS Trans., **7** (1):829–836, 2007.
- [44] NABAE, Y., K.D. POINTON und J.T.S. IRVINE: *Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DCFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte*. Energy Environ. Sci., **1** (1):148–155, 2008.
- [45] NABAE, Y., K.D. POINTON und J.T.S. IRVINE: *Ni/C Slurries Based on Molten Carbonates as a Fuel for Hybrid Direct Carbon Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., **156** (6):B716–B720, 2009.
- [46] JAIN, S.L., J.B. LAKEMAN, K.D. POINTON, R. MARSHALL und J.T.S. IRVINE: *Electrochemical performance of a hybrid direct carbon fuel cell powered by pyrolysed MDF*. Energy Environ. Sci., **2**:687–693, 2009.
- [47] BONACCORSO, A.D. und J.T.S. IRVINE: *Development of tubular Hybrid-DCFC*. Vortrag gehalten beim *220th ECS Meeting*, Boston, MA, USA, 9.–14. Okt. 2011. Meeting-Abstract Nr. 479.
- [48] GUR, T.M. und A. DUSKIN: *Steam-Carbon Cell for Hydrogen Production*, Patent WO 2008/016355 A2, 7. Feb. 2008.
- [49] GÜR, T.M.: *Mechanistic Modes for Solid Carbon Conversion in High Temperature Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., **157** (5):B751–B759, 2010.
- [50] TAO, T.: *Direct Carbon Conversion*. Vortrag gehalten beim *Direct Carbon Fuel Cell Workshop*, NETL, Pittsburg, PA, USA, 30. Juli 2003.

- [51] MCPHEE, W. und T. TAO: *Direct Conversion of Coal and Bio-Mass Using A Liquid Tin Anode Fuel Cell*. Vortrag gehalten beim *Fuel Cell Seminar 2008*, Phoenix, AZ, USA, 27.–30. Okt. 2008.
- [52] KURZWEIL, P: *Brennstoffzellentechnik*. Vieweg, 1. Auflage, 2003. ISBN: 3-528-03965-5.
- [53] CARRETTE, L., K.A. FRIEDRICH und U. STIMMING: *Fuel Cells – Fundamentals and Applications*. *Fuel Cells*, **1** (1):5–39, 2001.
- [54] ATKINS, P.W. und J. DE PAULA: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 4. Auflage, 2006. ISBN: 3-527-31546-2.
- [55] LARMINIE, J. und A. DICKS: *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley & Sons, 2000. ISBN: 0-471-49026-1.
- [56] SINGHAL, S.C. und K. KENDALL: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 2003. ISBN: 1-85617-387-9.
- [57] KUCHLING, H: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 17. Auflage, 2001. ISBN: 3-446-21760-6.
- [58] BARIN, I. und O. KNACKE: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Band 1. Springer-Verlag, 1973. ISBN-10: 3540060537.
- [59] LEE, A.C., R.E. MITCHELL und T.M. GÜR: *Thermodynamic analysis of gasification-driven direct carbon fuel cells*. *J. Power Sources*, **194** (2):774–785, 2009.
- [60] NÜRNBERGER, S: *Kinetische Untersuchungen an der Direkt-Kohlenstoff-Brennstoffzelle*. Diplomarbeit, Technische Universität München, Nov. 2008.
- [61] MACHIDA, M., Y. MURATA, K. KISHIKAWA, D.J. ZHANG und K. IKEUE: *On the Reasons for High Activity of CeO₂ Catalyst for Soot Oxidation*. *Chem. Mater.*, **20** (13):4489–4494, 2008.
- [62] GROSS, M.S., M.A. ULLA und C.A. QUERINI: *Catalytic oxidation of diesel soot: New characterization and kinetic evidence related to the reaction mechanism on K/CeO₂ catalyst*. *Appl. Catal., A*, **360**:81–88, 2009.
- [63] GROSS, M.S., M.A. ULLA und C.A. QUERINI: *Diesel particulate matter combustion with CeO₂ as catalyst. Part I: System characterization and reaction mechanism*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **352**:86–94, 2012.
- [64] LI, C., Y.X. SHI und N.S. CAI: *Mechanism for carbon direct electrochemical reactions in a solid oxide electrolyte direct carbon fuel cell*. *J. Power Sources*, **196** (2):754–763, 2011.
- [65] MESCHEL, S.V. und O.J. KLEPPA: *Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal carbides by high temperature reaction calorimetry*. *J. Alloys Compd.*, **257**:227–233, 1997.

- [66] ZAMAR, F., A. TROVARELLI, C. DE LEITENBURG und G. DOLCETTI: *CeO₂-based Solid Solutions with the Fluorite Structure as Novel and Effective Catalysts for Methane Combustion*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., Seiten 965–966, 1995.
- [67] MCINTOSH, S. und R.J. GORTE: *Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells*. Chem. Rev., **104** (10):4845–4865, 2004.
- [68] TROVARELLI, A: *Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials*. Catal. Rev., **38** (4):439–520, 1996.
- [69] GROSS, M.S., B.S. SÁNCHEZ und C.A. QUERINI: *Diesel particulate matter combustion with CeO₂ as catalyst. Part II: Kinetic and reaction mechanism*. Chem. Eng. J., **168** (1):413–419, 2011.
- [70] RANGA RAO, G. und B.G. MISHRA: *Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials*. Bull. Catal. Soc. India, **2** (5):122–134, 2003.
- [71] DANIELL, W., N.C. LLOYD, C. BAILEY und P.G. HARRISON: *Copper-Cerium Oxide Catalysts for CO Oxidation: An EXAFS and XRD Study*. J. Phys. IV France, **7** (C2):C2–963 und C2–964, 1997.
- [72] GAMARRA, D., G. MUNUERA, A.B. HUNGRÍA, M. FERNÁNDEZ-GARCÍA, J.C. CONESA, P.A. MIDGLEY, X.Q. WANG, J.C. HANSON, J.A. RODRÍGUEZ und A. MARTÍNEZ-ARIAS: *Structure–Activity Relationship in Nanostructured Copper–Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts*. J. Phys. Chem. C, **111** (29):11026–11038, 2007.
- [73] WANG, F.Y., S. CHENG und B.Z. WAN: *Porous Ag-CGO cermets as anode materials for ITSOFC using CO fuel*. Catal. Commun., **9** (7):1595–1599, 2008.
- [74] LAYCOCK, C.J., J.Z. STANFORTH und R.M. ORMEROD: *Biogas as a fuel for solid oxide fuel cells and synthesis gas production: effects of ceria-doping and hydrogen sulfide on the performance of nickel-based anode materials*. Dalton Trans., **40** (20):5494–5504, 2011.
- [75] COSTA, L.O.O. DA, A.M. DA SILVA, F.B. NORONHA und L.V. MATTOS: *The study of the performance of Ni supported on gadolinium doped ceria SOFC anode on the steam reforming of ethanol*. Int. J. Hydrogen Energy, **37** (7):5930–5939, 2012.
- [76] KINOSHITA, K: *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. Wiley & Sons, 1988. ISBN: 978-0-471-84802-8.
- [77] RILEY, H.L. *Chem. Ind.*, **58**:391, 1939.
- [78] KONNERT, J.H. und P. D'ANTONIO: *Diffraction evidence for distorted graphite-like ribbons in an activated carbon of very large surface area*. Carbon, **21** (3):193–196, 1983.

- [79] UNGÁR, T., J. GUBICZA, G. RIBÁRIK, C. PANTEA und T.W. ZERDA: *Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis*. Carbon, **40** (6):929–937, 2002.
- [80] MURDIE, N., C.P. JU, J. DON und M.A. WRIGHT: *Carbon-Carbon Materials and Composites*, Kapitel 5: Carbon-Carbon Matrix Materials, Seiten 105–168. J.D. Buckley & D.D. Edie (Hrsg.), Noyes Publications, 1993. ISBN: 0-8155-1324-0.
- [81] ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C.W. FAIRBRIDGE, D.H. EVERETT, J.H. HAYNES, N. PERNICONE, J.D.F. RAMSAY, K.S.W. SING und K.K. UNGER: *Recommendations for the characterization of porous solids*. Pure & Appl. Chem., **66** (8):1739–1758, 1994.
- [82] KINOSHITA, K. und J.A.S. BETT. In: *Corrosion problems in energy conversion and generation*, Seite 43. C.S. Tedmon (Hrsg.), The Electrochemical Society, 1974. ISBN: 101-516-518.
- [83] O'REILLY, M.J. und R.A. MOSHER: *Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy*. Carbon, **21** (1):47–51, 1983.
- [84] CARMO, M., A.R. DOS SANTOS, J.G.R. POCO und M. LINARDI: *Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications*. J. Power Sources, **173** (2):860–866, 2007.
- [85] HOLM, R: *Electric Contacts Theory and Application*. Springer-Verlag, 4. Auflage, 1967. ISBN: 3-540-03875-2.
- [86] GRISDALE, R.O: *The Properties of Carbon Contacts*. J. Appl. Phys., **24** (10):1288–1296, 1953.
- [87] MROZOWSKI, S. In: *Proceedings of the third conference on carbon*, Seite 495. S. Mrozowski, M.L. Studebaker und P.L. Walker (Hrsg.), Pergamon Press, 1959.
- [88] DELHAES, P. und F. CARMONA. In: *Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances*, Band 17, Seite 121. P.L. Walker (Hrsg.), Dekker, 1981. ISBN: 0824712099.
- [89] ESPINOLA, A., P.MOURENTE MIGUEL, M.R. SALLES und A.R. PINTO: *Electrical properties of carbons – resistance of powder materials*. Carbon, **24** (3):337–341, 1986.
- [90] BOSSEL, U.G: *Final report on SOFC Data: Facts & Figures*. Swiss Federal Office of Energy, April 1992. Forschungsbericht.
- [91] SCHMIDT, H: *^{129}Xe -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit*. Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [92] MINH, N.Q. und T. TAKAHASHI: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier, 1995. ISBN: 0-444-89568-X.

- [93] BADWAL, S.P.S., F.T. CIACCHI, K.M. GIAMPIETRO, V. LAWRIE und R.D. SKALA: *Zirconia-Yttria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. Band 1, Seiten 199–206. J. Huijsmans (Hrsg.), Im Tagungsband *Fifth European Solid Oxide Fuel Cells Forum*, Luzern, Schweiz, 1.–5. Juli 2002.
- [94] EG & G SERVICES, PARSONS INC. UND SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION: *Fuel Cell Handbook*. 5. Auflage, 2000.
- [95] BADWAL, S.P.S, F.T. CIACCHI und D. MILOSEVIC: *Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation*. *Solid State Ion.*, **136-137** (Sp. Iss):91–99, 2000.
- [96] HAERING, C., A. ROOSEN, H. SCHICHL und M. SCHNÖLLER: *Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part II: Scandia-stabilised zirconia*. *Solid State Ion.*, **176** (3-4):261–268, 2005.
- [97] SARAT, S., N. SAMMES und A. SMIRNOVA: *Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for the intermediate temperature solid oxide fuel cells*. *J. Power Sources*, **160** (2, Sp. Iss):892–896, 2006.
- [98] KHARTON, V.V., F.M. FIGUEIREDO, L. NAVARRO, E.N. NAUMOVITCH, A.V. KOVALEVSKY, A.A. YAREMCHENKO, A.P. VISKUP, A. CARNEIRO, F.M.B. MARQUES und J.R. FRADE: *Ceria-based materials for solid oxide fuel cells*. *J. Mater. Sci.*, **36** (5):1105–1117, 2001.
- [99] Tosoh Corporation, Homepage der Firma mit den Eigenschaften der verkauften YSZ-Materialien: <http://www.tosoh.com/Products/es+basic2-grades.htm> [Stand: 28.05.2012].
- [100] UKAI, K., M. YOKOYAMA, J. SHIMANO, Y. MIZUTANI und O. YAMAMOTO: *An Overview of Scandia Stabilized Zirconia Electrolyte Developed for SOFC Application*. In: *Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, Band 210 of *Ceramic Transactions*, Seiten 185–190. D.L. Jiang, Y.P. Zeng, M. Singh und J. Heinrich (Hrsg.), Wiley & Sons, 2010. ISBN: 978-0-470-40842-1.
- [101] ATKINSON, A. und A. SELÇUK: *Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes*. *Solid State Ion.*, **134** (1-2):59–66, 2000.
- [102] REDDY, K.R. und K. KARAN: *Sinterability, Mechanical, Microstructural and Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. *J. Electroceram.*, **15** (1):45–56, 2005.
- [103] MOGENSEN, M., N.M. SAMMES und G.A. TOMPSETT: *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. *Solid State Ion.*, **129** (1-4):63–94, 2000.
- [104] GELLINGS, P.J. und H.J.M. BOUWMEESTER: *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, 1997. ISBN: 0-8493-8956-9.

- [105] PARK, S., J.M. VOHS und R.J. GORTE: *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell*. Nature, **404**:265–267, 2000.
- [106] GORTE, R.J., S. PARK, J.M. VOHS und C.H. WANG: *Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell*. Adv. Mater., **12** (19):1465–1469, 2000.
- [107] KIM, H., C. LU, W.L. WORRELL, J.M. VOHS und R.J. GORTE: *Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells*. J. Electrochem. Soc., **149** (3):A247–A250, 2002.
- [108] TU, H., H. APFEL und U. STIMMING: *Performance of Alternative Oxide Anodes for the Electrochemical Oxidation of Hydrogen and Methane in Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells, **6** (3-4):303–306, 2006.
- [109] LI, S., A.C. LEE, R.E. MITCHELL und T.M. GÜR: *Direct carbon conversion in a helium fluidized bed fuel cell*. Solid State Ion., **179** (27-32):1549–1552, 2008.
- [110] JÖRGER, M: *CuO-CGO Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*. Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Schweiz, 2004.
- [111] MCINTOSH, S., J.M. VOHS und R.J. GORTE: *Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs*. J. Electrochem. Soc., **150** (10):A1305–A1312, 2003.
- [112] LEE, J.J., J.H. MYUNG, H.J. KO und S.H. HYUN: *Preparation and Performance of CuO-GDC Anode Supported Unit Cells for Direct Utilization of Hydrocarbon Fuels*. ECS Trans., **25** (2):1143–1148, 2009.
- [113] LEE, J.J., J.H. MYUNG, H.J. KO und S.H. HYUN: *Preparation and Performance of CuO-GDC Anode Supported Unit Cells for Direct Utilization of Hydrocarbon Fuels*. Meeting-Abstract Nr. 1565 im Rahmen des 216th ECS Meeting, Wien, Österreich, 4.–9. Okt. 2009.
- [114] HAN, K.R., Y. JUNG, C.S. KIM und H. LEE: *Preparation of Cu/GDC Cermet Anode by Sintering via Surface Modification with MgO sol*. Adv. Sci. Tech., **45**:1371–1376, 2006.
- [115] BIEBER, M: *Messmethoden zur Untersuchung der Kohlenstoffablagerung an nickelhaltigen SOFC-Anoden beim Betrieb mit Methan*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2010.
- [116] MACDONALD, J.R. und W.R. KENAN: *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. J.R. Macdonald (Hrsg.), Wiley & Sons, 1987. ISBN: 0471-83122-0.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum November 2008 bis Juli 2012 am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern), Abteilung 1 in Garching bei München. Die experimentellen Versuche wurden im Rahmen des drittmittelfinanzierten Projekts „AiF-DCFC“ durchgeführt.

Das IGF-Vorhaben 16507 N der Forschungsvereinigung DECHEMA wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie gefördert.

Ich möchte mich besonders bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Hempelmann, für seine wertvolle Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen bedanken. Als erster Berichterstatter meines Promotionskolloquiums hat er dazu das ganze administrative Verfahren koordiniert.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Stimming für die interessante Themenstellung und für seine Mitbetreuung. Seine Tätigkeit als wissenschaftlicher Leiter am ZAE Bayern bis September 2011 hat mir ermöglicht, diese Forschungsarbeit an diesem Institut erstellen zu können.

Herrn Prof. Clasen möchte ich ebenfalls für die freundliche Übernahme als zweiter Berichterstatter meiner Dissertation danken. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Kazmaier und Herrn Dr. Morgenstern, welche beim Promotionskolloquium die Rolle des Vorsitzenden bzw. des akademischen Vertreters übernommen haben.

Bei allen Mitarbeitern des ZAE Bayern Abteilung 1 möchte ich mich für das gute Arbeitsklima bedanken. Insbesondere gilt ein herzlicher Dank meinem Gruppenleiter Dr. Matthias Rzepka für seine Geduld und die wissenschaftliche Betreuung am Institut. Es war jederzeit möglich, im Laufe dieser Arbeit wertvolle Diskussionen zu führen. Am Anfang meiner Promotion wurde ich von Simon Nürnberger in das DCFC-Thema eingeführt, wofür ich mich bei ihm bedanken möchte. Meinen Kollegen der EWS-Gruppe danke ich auch: Holger Fink für seine fast dreijährige Unterstützung und Christian Schirmer für die Weiterführung der Forschungsarbeit im Rahmen dieses Projekts.

Unseren Projektpartnern des ZAE Bayern Abteilung 3 in Erlangen möchte ich ebenfalls für die enge Zusammenarbeit danken. Mit vielem Beharren auf der Herstellung sowie Anfertigung der Anodenbeschichtungen konnten letztendlich ordentliche Vollzellen präpariert werden. Ohne sie hätte ich nicht diese experimentellen Ergebnisse

hervorbringen können. Gemeint sind insbesondere Dr. Edda Stern sowie ihre Mitarbeiter Michael Woiton, Madeleine Heyder, Michael Ehrl und Tom Engl.

Ebenfalls gilt mein Dank den Mitarbeitern des Lehrstuhls E19 am Physik-Department der TU München für die nette Zusammenarbeit in all den Jahren meiner Promotion. Weiterhin gilt mein Dank: Michael Werhahn für die hilfreichen Diskussionen sowie die gegenseitige Hilfe und Siegfried Schreier, der sich gerne mit mir über das Thema unterhalten hat und bei technischen Fragen immer für mich da war.

Auch beim gesamten Arbeitskreis von Prof. Hempelmann möchte ich mich bedanken. Seine Mitarbeiter haben mich von Anfang an sehr freundlich in der Gruppe aufgenommen und integriert. Bei meiner Zeit in Saarbrücken zur Analyse des Kohlenstoffbrennstoffs hat mich Jens Mitzel sehr unterstützt. Ich möchte ebenfalls Silvia Kuhn für ihre gute Laune und die TEM- bzw. REM-Aufnahmen danken.

Da ich diese Dissertation nicht in meiner Muttersprache verfasst habe, hat sich mein Bürokollege Volker Graf um die Sprachkorrektur gekümmert. Er hat die Qualität des Textes vermutlich deutlich verbessert, weshalb ich mich bei ihm ganz herzlich dafür bedanken möchte.

Mein besonderer Dank gilt meinem Freund Andreas, der mich während der gesamten Arbeit weit mehr als nur unterstützt hat. Da er ebenfalls Doktorand ist, hat er ganz genau gewusst, was „promovieren“ bedeutet. Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern, meinen beiden Schwestern sowie meiner Familie bedanken. *Merci pour le soutien constant que vous m'avez apporté pendant toutes ces années malgré la distance qui nous sépare, que ce soit au cours de ma scolarité, mes études ou la période de ma thèse. Sans vous, je n'aurais sans doute pas pu en arriver jusque là!*

Pauline Desclaux

Eigene Veröffentlichungen und Teilnahmen an Konferenzen

Veröffentlichungen

- P. Desclaux, M. Rzepka, U. Stimming und R. Hempelmann: Actual State of Technology in Direct Carbon Fuel Cells *Z. Phys. Chem.*, in press, 2012. DOI: 10.1524/zpch.2012.0253.
- P. Desclaux, S. Nürnberger, M. Rzepka und U. Stimming: Investigation of direct carbon conversion at the surface of a YSZ electrolyte in a SOFC. *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** (16), 10278–10281, 2011.
- P. Desclaux, S. Nürnberger und U. Stimming: Innovations in Fuel Cell Technologies, Kapitel 6: Direct Carbon Fuel Cells, Seiten 190–211. R. Steinberger-Wilckens and W. Lehnert (Ed.), *RSC Publishing*, 2010.
- S. Nürnberger, R. Buřar, P. Desclaux, B. Franke, M. Rzepka und U. Stimming: Direct carbon conversion in a SOFC-system with a non-porous anode. *Energy Environ. Sci.*, **3** (1), 150–153, 2010.

Konferenzen/Workshops

- International Workshop on Electrocatalysis, 25.-27.03.2012, Saarbrücken, Deutschland; Vortrag zum Thema: „Direct Conversion of Carbon in a High Temperature Fuel Cell Using Ceria as Catalyst“ (P. Desclaux, M. Rzepka, E. Stern, M. Woiton, U. Stimming, R. Hempelmann).
- 220th Meeting of The Electrochemical Society, 9.-14.10.2011, Boston, USA; Vortrag zum Thema: „Direct Carbon Conversion in a SOFC system“ (P. Desclaux, M. Rzepka, U. Stimming).
- Fuel Cells Science & Technology 2010, 06.-07.10.2010, Zaragoza, Spanien; Vortrag zum Thema: „Direct Carbon Conversion in a SOFC system“ (P. Desclaux, S. Nürnberger, M. Rzepka, U. Stimming).
- 3rd European Fuel Cell Technology & Applications Conference, 15.-18.12.2009, Rom, Italien; Poster zum Thema: „Development of a Direct Carbon Fuel Cell“ (P. Desclaux, S. Nürnberger, U. Stimming).
- 11th International Fischer Symposium, 26.-31.07.2009, Benediktbeuern, Deutschland; Poster zum Thema: „Development of a Direct Carbon Fuel Cell“ (P. Desclaux, S. Nürnberger, U. Stimming).