

Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

**von der Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe
genehmigte**

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. André Weber

aus Bensberg

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 7. 2002

Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

Korreferent: Prof. Dr. Detlev Stöver

Karlsruhe: 2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit behandelt unterschiedliche Themengebiete im Bereich der Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (solid oxide fuel cell), die im Rahmen verschiedener Projekte am IWE in den vergangenen 6 Jahren untersucht worden sind.

Ein erster Schwerpunkt lag auf der Entwicklung elektrischer Meßtechnik im Hinblick auf eine in-situ Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen unter realen Betriebsbedingungen, die eine Erfassung der verschiedenen in der Zelle auftretenden Verluste ermöglicht (Kap. 4.3). In Anbetracht der Tatsache, daß in jedem Brennstoffzellensystem eine große Anzahl von Zellen in einem Zellstapel (Stack) verschaltet sind, reicht die elektrische Charakterisierung einer Einzelzelle unter idealen Bedingungen nicht aus, um die zu erwartende Leistungsfähigkeit der verwendeten Werkstoffe und Komponenten im System zu beurteilen. Die Zellen sind in einem Stack unterschiedlichen Bedingungen (Gasflüsse, Gaszusammensetzung, Temperatur, Stromdichte) ausgesetzt, entsprechend muß die elektrische Charakterisierung einer Einzelzelle orts aufgelöst unter den lokalen Betriebsbedingungen erfolgen. Erst dann erhält man relevante Informationen in bezug auf die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Zellen und kann daraus Betriebsgrenzen für das System vorhersagen.

Die Optimierung der SOFC-Meßtechnik ging mit einer umfassenden elektrischen Charakterisierung eines zuvor bei Siemens entwickelten Standardzelltyps einher (Kap. 5.1), der auf Werkstoffen und Elektrodenstrukturen, die heute bei den meisten SOFC-Entwicklern Verwendung finden, basiert. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen der (La,Sr)MnO₃-Kathode (LSM) und dem aus 8 mol% Y₂O₃ dotiertem ZrO₂ (8YSZ) bestehenden Festelektrolyten gelegt. Des Weiteren wurde das Betriebsverhalten der Nickel/8YSZ-Cermet Anode im Hinblick auf Leistungsfähigkeit und Degradationsprozesse bei hoher elektrischer Belastung und Brenngasausnutzung sowie im Betrieb mit technisch relevanten Brenngasen (Methan, Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Gemische) untersucht.

Das Optimierungspotential der Kathode in bezug auf die Leistungsfähigkeit bei niedrigen Betriebstemperaturen wurde anhand alternativer Zusammensetzungen im La_(1-x-u)(Sr,Ca)_xM_TO₃-System (M_T = Co, Fe, Mn), deren intrinsische Materialeigenschaften (Leitfähigkeit, katalytische Aktivität) deutliche Vorteile erwarten lassen, evaluiert (Kap. 5.2). Dabei wurde der Schwerpunkt auf die Untersuchung der Kompatibilität zwischen Kathodenwerkstoff und 8YSZ-Festelektrolyt gelegt und die Wechselwirkungen zwischen den Materialien unter Betriebsbedingungen getestet. Mit der Veränderung der Zusammensetzung in Richtung einer höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit ging die Entwicklung geeigneter Herstellungsverfahren für mehrschichtige Kathodenstrukturen (Dünnschichtkathoden, Schutzschichten) einher, die sich für den Einsatz dieser Werkstoffe als unabdingbar erwiesen.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	1
1.1 Funktionsprinzip der Brennstoffzelle	1
1.2 Thermodynamik, Zellspannung und Wirkungsgrade von Brennstoffzellen	2
1.2.1 Zellspannung	2
1.2.2 Wirkungsgrade	5
1.3 Verlustmechanismen	6
1.3.1 Ohmsche Verluste	7
1.3.2 Polarisationsverluste	7
1.3.3 Verluste durch Stofftransportprozesse	8
1.3.4 Strom/Spannungs-Kennlinien	9
1.4 BSZ-Systeme	11
1.4.1 Entwicklungsgeschichte der Brennstoffzelle	11
1.4.2 Überblick über die technisch relevanten BSZ-Typen	12
1.4.3 Anforderungen an Werkstoffe und Komponenten für BSZ	15
1.4.4 Baukonzepte für Brennstoffzellen	18
1.4.5 Betriebsstoffe und deren Aufbereitung	21
1.4.6 Anforderungen an BSZ-Systeme	23
1.4.7 Möglichkeiten und Grenzen von BSZ	24
2 Werkstoffe für die SOFC und deren Eigenschaften	27
2.1 Elektrolyt	27
2.2 Elektroden	33
2.2.1 Kathode	33
2.2.2 Anode	40
2.3 Interkonnektoren und Dichtungsmaterialien	42
2.4 Entwicklungsziele für SOFC-Werkstoffe und Verbundstrukturen	42
3 Ziele dieser Arbeit	45
3.1 Elektrische Charakterisierungsverfahren	45
3.2 Charakterisierung von Standardzellen	46
3.3 SOFC für abgesenkte Betriebstemperaturen	46
4 Verfahrenstechnik, Analytik und elektrische Charakterisierung	47
4.1 Herstellung und Analyse von Werkstoffen und Verbundstrukturen	47
4.1.1 Verfahrenstechnik	47
Präparation oxidkeramischer Pulver	47
Folienziehen	48
Siebdruck	48
Sintern	49
4.1.2 Analytik	49
Röntgendiffraktometrie	49
Partikelgrößenmeßtechnik	50
Thermische Analyse	50
REM/EDX	51
TEM	52
4.2 Hochtemperatur-Meßtechnik	52
4.2.1 Leitfähigkeitsmessungen	52
4.2.2 Elektrische Charakterisierung von Einzelzellen	53
4.3 Möglichkeiten und Grenzen der elektrischen Charakterisierung von Einzelzellen	57
4.3.1 Einfluß von Testumgebung und Betriebsparametern	57
4.3.2 Kontaktierung und Dichtung	58
4.3.3 Brenngaszusammensetzung und Brenngasausnutzung	59
4.3.4 Bestimmung anoden- und kathodenseitiger Verluste über Referenzelektroden	60
4.3.5 Impedanzspektroskopie	66

5	Eigenschaften von Werkstoffen und Komponenten für die SOFC	73
5.1	Elektrolytgestützte Standardzellen für Betriebstemperaturen > 800 °C	73
5.1.1	Betriebsverhalten der Standardzelle	74
	Verlustmechanismen	74
	Veränderungen im Betrieb: Formierung und Degradation	79
	Diskussion	81
5.1.2	Eigenschaften des LSM/YSZ-Systems unter Betriebsbedingungen	85
	Elektrisches Verhalten bei der Inbetriebnahme	85
	Elektrisches Verhalten bei dynamischer Belastung	86
	Veränderung der Mikrostruktur im Betrieb	88
	Diskussion	90
5.1.3	Leistungsfähigkeit und Stabilität von Ni/YSZ-Cermet Anoden	94
	Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung	94
	Stabilität von Ni/YSZ-Cermet Anoden im H ₂ -Betrieb	96
	Oxidation kohlenstoffhaltiger Brenngase an Ni/YSZ-Cermet Anoden	97
	Stabilität der Ni/YSZ-Cermet Anode bei Betrieb mit CH ₄ und CO	101
	Diskussion	104
5.2	Kathodenwerkstoffe und -strukturen für abgesenkte Betriebstemperaturen	106
5.2.1	Werkstoffeigenschaften im La _(1-x-y) (Sr,Ca) _x M _T O _{3-δ} -System	107
	Zusammensetzungen	107
	Pulvereigenschaften und Sinterverhalten	108
	Elektrische Leitfähigkeit	109
	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	109
	Chemische Kompatibilität zu Elektrolytwerkstoffen	110
	Diskussion	112
5.2.2	Eigenschaften von La _{1-x} (Sr,Ca) _x M _T O _{3-δ} -Kathoden unter Betriebsbedingungen	114
	Leistungsfähigkeit	114
	Formierung und Stabilität	118
	Diskussion	121
5.2.3	CeO ₂ -basierte Schutzschichten	125
	Herstellung der Kathodenstruktur	125
	Leistungsfähigkeit	127
	Formierung	129
	Diskussion	130
6	Zusammenfassung und Ausblick	133
6.1	Elektrische Charakterisierungsverfahren für Einzelzellen	133
6.2	Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten	135
7	Anhang	141
7.1	Thermodynamische Wirkungsgrade von BSZ und Wärmekraftmaschine	141
7.2	Theoretische Zellspannung einer H ₂ /O ₂ -Zelle mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyt	142
7.3	Theoretische Zellspannung bei anderen Brennstoffen	147
7.4	Gasfluß, Stromäquivalent und Brenngasausnutzung	149
7.5	Zellspannung einer Sauerstoffkonzentrationszelle mit mischleitendem Elektrolyten	150
7.6	Verluste	151
7.7	Lokale Brenngaszusammensetzung und Stromdichte im Stack	153
7.8	Meilensteine der BSZ-Entwicklung	155
7.9	Konstanten, physikalische Größen und Abkürzungen	156
8	Quellenverzeichnis	159
8.1	Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	159
8.2	Diplomarbeiten	161
8.3	Weitere Forschungsprojekte / Projektanträge	162
8.4	Literatur und weitere Quellen	163

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Prinzip der Brennstoffzelle	1
Abbildung 1.2: Planarer Brennstoffzellen-Stack	2
Abbildung 1.3: Strom/Spannungsverlust-Kennlinien für verschiedene Verlustmechanismen	9
Abbildung 1.4: Prinzipieller Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie einer BSZ.....	9
Abbildung 1.5: Strom/Spannungs-Kennlinie einer SOFC-Einzelzelle	10
Abbildung 1.6: Brennstoffzellentypen	12
Abbildung 1.7: Elektrochemischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Leistungsdichte	16
Abbildung 1.8: Typen von BSZ-Elektroden.....	17
Abbildung 1.9: Baukonzepte für Brennstoffzellen.....	19
Abbildung 1.10: Planare, bipolare Baukonzepte für SOFC-Stacks.....	19
Abbildung 1.11: Tubulare und planare Baukonzepte für SOFC-Stacks	20
Abbildung 1.12: Planare Zellkonzepte für die SOFC	20
Abbildung 1.13: Brennstoffaufbereitung für verschiedene BSZ-Typen.....	21
Abbildung 1.14: Elektrische Nettowirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungsanlagen	26
Abbildung 1.15: Emissionsvergleich Gasmotor, PAFC und SOFC	26
Abbildung 2.1: Werkstoff- und Gefügeeigenschaften der SOFC	27
Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in Festelektrolyten.....	28
Abbildung 2.3: Einfluß der Dotierung auf die Leitfähigkeit von ZrO_2	29
Abbildung 2.4: Phasendiagramme für die Systeme $Y_2O_3 - ZrO_2$ und $Sc_2O_3 - ZrO_2$	30
Abbildung 2.5: Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks	31
Abbildung 2.6: Sauerstoffspezies und Reaktionspfade bei der Sauerstoffreduktion.....	34
Abbildung 2.7: Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.....	36
Abbildung 2.8: Chemisches Potentialdiagramm des Systems La-Mn-Zr-O	37
Abbildung 2.9: Typen elektronisch und mischleitender Kathoden	38
Abbildung 2.10: Eigenschaften des Systems $La_{1-x}(Sr,Ca)_xM_TO_{3+\delta}$	39
Abbildung 2.11: Transportprozesse in einer Ni/YSZ-Cermet Anode	41
Abbildung 4.1: Leitfähigkeits- und Leitwertmessungen.....	53
Abbildung 4.2: Meßplatz für Einzelzellen	54
Abbildung 4.3: Einfluß von Testumgebung, Gaszusammensetzung und Gasfluß	57
Abbildung 4.4: Kontaktwiderstände zwischen Kontaktnetzen und Elektroden	58
Abbildung 4.5: Vergleich theoretische Zellspannung / Leerlaufspannung	60
Abbildung 4.6: Verschaltung der Einzelzelle mit Referenzelektroden	61
Abbildung 4.7: Ersatzschaltbild der Einzelzelle mit Referenzelektroden	62
Abbildung 4.8: Potentialverteilung im Elektrolyten bei versetzten Elektroden	63
Abbildung 4.9: Strom/Spannungs-Kennlinien mit Referenzelektroden	64
Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen der Zellen mit versetzten Elektroden	65
Abbildung 4.11: Ersatzschaltbild und Impedanzspektrum	66
Abbildung 4.12: In-situ IS an Einzelzellen	67
Abbildung 4.13: Bestimmung des Elektrolytwiderstand R_0 einer Standardzelle	69
Abbildung 4.14: In-situ IS über Referenzelektroden	69
Abbildung 4.15: Impedanzspektren von Einzelzellen	70
Abbildung 4.16: Impedanzspektrum und RELAX-Verteilungsfunktion	72
Abbildung 5.1: Bruchfläche einer Standardzelle.....	73
Abbildung 5.2: Strom/Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Gasflüssen	74
Abbildung 5.3: Strom/Spannungs-Kennlinien bei simulierter Brenngasausnutzung	75
Abbildung 5.4: Impedanzspektren unter Belastung und äquivalenter Brenngasausnutzung	76
Abbildung 5.5: RELAX-Verteilungsfunktionen der Spektren einer Impedanzmeßreihe	77
Abbildung 5.6: Flächenspezifische Leitwerte der Komponenten einer Standardzelle	79
Abbildung 5.7: Strom/Spannungs-Kennlinien einer Standardzelle	80
Abbildung 5.8: Zeitverhalten einer Standardzelle.....	81
Abbildung 5.9: Induktiver Prozeß bei 10 mHz, Zeitverhalten und Impedanzspektrum	83

Abbildung 5.10: Veränderung des Widerstandes der Kathode bei der Inbetriebnahme.....	85
Abbildung 5.11: Strom/Spannungs-Kennlinien von Standardzellen mit LSM-Kathode	86
Abbildung 5.12: Veränderung des Widerstandes der Kathode bei erneuter Belastung	87
Abbildung 5.13: Verhalten bei Lastwechseln	87
Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen von LSM-Kathoden vor und nach Betrieb.....	88
Abbildung 5.15: TEM-Aufnahmen der Grenzfläche LSM/8YSZ vor und nach Betrieb.....	89
Abbildung 5.16: Lanthanleerstellenkonzentration und kathodischen Überspannung	90
Abbildung 5.17: Grenzfläche LSM/8YSZ nach Betrieb	91
Abbildung 5.18: Transportprozesse an der Grenzfläche LSM/YSZ	92
Abbildung 5.19: Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität bei hoher Brenngasausnutzung	95
Abbildung 5.20: Veränderung der Mikrostruktur der Anode	96
Abbildung 5.21: Leistungsfähigkeit mit H ₂ und CH ₄ (SCR=1) bei geringer Gasausnutzung.....	98
Abbildung 5.22: Leistungsfähigkeit mit H ₂ und Methan (SCR=1) bei niedrigem Gasfluß	98
Abbildung 5.23: Leistungsfähigkeit mit H ₂ , CO und CH ₄	99
Abbildung 5.24: Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Stromdichte und des SCR.....	100
Abbildung 5.25: Einfluß der Betriebstemperatur bei CO/H ₂ - und CH ₄ /H ₂ O-Mischungen.....	100
Abbildung 5.26: Langzeitstabilität im Betrieb mit Methan	102
Abbildung 5.27: Veränderung des Impedanzspektrums bei Langzeitbetrieb mit Methan	102
Abbildung 5.28: Oszillation der Arbeitsspannung bei Betrieb mit CO	103
Abbildung 5.29: Sinterdichte in Abhängigkeit der Sinterterperatur	108
Abbildung 5.30: Elektrische Leitfähigkeit	109
Abbildung 5.31: Thermische Ausdehnungskoeffizienten im System La(Sr,Ca)M ₇ O _{3+δ}	110
Abbildung 5.32: Diffraktogramme von La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃ + LSGM nach therm. Auslagerung.....	111
Abbildung 5.33: Ablauf einer Einzelzellmessung	114
Abbildung 5.34: Temperaturabhängigkeit der Leistungsfähigkeit	115
Abbildung 5.35: Struktur von Standardkathode und MOD-Dünnschichtkathode	116
Abbildung 5.36: Leistungsfähigkeit von LSM- und LSC-Kathoden auf 8YSZ-Substrat	117
Abbildung 5.37: Langzeitverhalten einer Zelle mit La _{0,8} Ca _{0,2} Mn _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ -Kathode	118
Abbildung 5.38: Langzeitverhalten einer Zelle mit La _{0,75} Sr _{0,2} Mn _{0,90} Co _{0,10} O ₃ -Kathode.....	119
Abbildung 5.39: Mehrfache Formierung einer Zelle mit La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ -Kathode.....	120
Abbildung 5.40: Verlauf der ersten Formierung verschiedener Kathoden.....	120
Abbildung 5.41: GCO-Siebdruckschichten auf 8YSZ-Substrat.....	126
Abbildung 5.42: La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /GCO-Kathode auf 8YSZ-Substrat	126
Abbildung 5.43: Leistungsfähigkeit der La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /GCO-Kathode	127
Abbildung 5.44: Impedanzspektren einer Zelle mit La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /GCO-Kathode	128
Abbildung 5.45: Widerstandsanteile der Einzelzelle mit La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /GCO-Kathode	128
Abbildung 5.46: Formierung einer Zelle mit La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /GCO-Kathode.....	129
Abbildung 5.47: Zeitlicher Verlauf von R _{Kathode} bei elektrischer Belastung	130
Abbildung 5.48: TEM-Aufnahmen der Grenzfläche La _{0,8} Ca _{0,2} Fe _{0,7} Co _{0,3} O ₃ /GCO	132
Abbildung 7.1 Reaktionen und Potentialverläufe.....	146
Abbildung 7.2 theoretische Zellspannung	148
Abbildung 7.3 Bestandteile des Brenngases bei Methanbetrieb.....	149
Abbildung 7.4: Berechnete Verluste in der Einzelzelle	152
Abbildung 7.5: Stromdichteverteilung in einer Stackebene.....	153

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Vergleich der verschiedenen Brennstoffzellentypen.....	15
Tabelle 1.2: Anforderungen an BSZ-Systeme [1]	24
Tabelle 1.3: Möglichkeiten von BSZ-Systemen [1]	25
Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile verschiedener Festelektrolyte für die SOFC {18}.....	33
Tabelle 4.1: Meßablauf	55
Tabelle 4.2: Spannungen und Leckagen bei verschiedenen H ₂ -Durchflußmengen	61
Tabelle 5.1: Prozesse in der Standard-Einzelzelle (7).....	78
Tabelle 5.2: Zusammensetzungen und deren Eigenschaften im La _{1-x} (Sr,Ca) _x M _T O ₃ -System	107
Tabelle 5.3: Eigenschaften von Kathoden der Zusammensetzung La _{1-x} (Sr,Ca) _x M _T O ₃	122
Tabelle 7.1: thermodynamische Daten für verschiedene Brennstoffzellenreaktionen [2]	141
Tabelle 7.2: thermodynamische Daten verschiedener Reaktanden und Reaktionsprodukte.....	148
Tabelle 7.3: Stromäquivalente für verschiedene Betriebsgase.....	150

1 Grundlagen

1.1 Funktionsprinzip der Brennstoffzelle

Die elektrochemischen Energiewandler werden in der Regel in drei Klassen galvanischer Elemente unterteilt. Während bei den primären und sekundären Zellen die in den Elektroden gespeicherte chemische Energie irreversibel (Einwegbatterie) bzw. reversibel (Akkumulator) in elektrische Energie umgesetzt wird, werden bei tertiären Zellen (Brennstoffzellen) die Reaktanden und Reaktionsprodukte kontinuierlich zu- bzw. abgeführt. Die Zelle selbst verändert sich hingegen nicht. Dies ermöglicht, zumindest theoretisch, eine unbeschränkte Betriebsdauer einer tertiären Zelle.

Brennstoffzellen (BSZ) sind als elektrochemische Energiewandler in der Lage die chemische Energie eines Brennstoffs auf direktem Wege in elektrische Energie umzuwandeln. In einer idealen, verlustfreien Zelle kann die freie Reaktionsenthalpie der in der Zelle ablaufenden chemischen Reaktion vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden. Theoretisch ist mit einer Brennstoffzelle somit der maximale Wirkungsgrad bei der Umwandlung chemischer in elektrische Energie möglich, die bei allen Wärmekraftmaschinen vorhandene Beschränkung durch den Carnot-Wirkungsgrad entfällt (siehe auch Anhang 7.1). Die chemische Reaktion des Brennstoffs, in der Regel ein brennbares Gas (BG) wie Wasserstoff oder Erdgas, mit dem Oxidationsmittel (OM), Sauerstoff oder Luft, wird in der Zelle in zwei räumlich durch einen Elektrolyten getrennte elektrochemische Teilreaktionen aufgespalten. Der Elektrolyt hat die Funktion einer Membran, die eine direkte Reaktion zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel verhindert, aber den Transport von aus dem Brennstoff oder dem Oxidationsmittel in einer elektrochemischen Teilreaktion gebildeten Ionen zulässt.

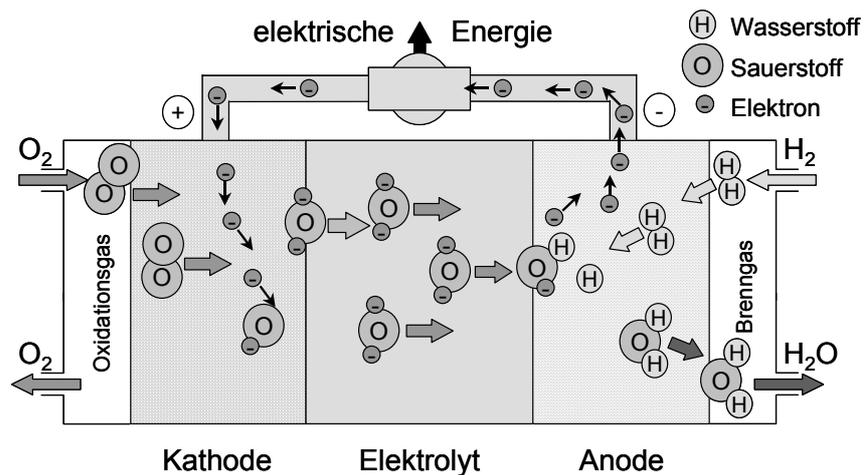


Abbildung 1.1: Prinzip der Brennstoffzelle

Hier verdeutlicht am Beispiel der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC. Ein gasdichter sauerstoffionenleitender Festelektrolyt trennt Brenngas (H_2) und Oxidationsgas (O_2). Sauerstoffionen, die unter Aufnahme von Elektronen in der Kathode gebildet werden können durch den Festelektrolyten diffundieren und an der Anode unter Abgabe der mitgeführten Elektronen mit dem dort vorhandenen Wasserstoff reagieren. Die Elektronen fließen über einen externen Lastkreis zurück zur Kathode und verrichten dabei elektrische Arbeit. [1]

Die elektrochemischen Teilreaktionen laufen in den beidseitig des Elektrolyten liegenden porösen, elektronisch leitenden Elektroden ab. In der Kathode wird der Sauerstoff aus dem Oxidationsmittel reduziert, dabei werden Elektronen "verbraucht" und es kommt zu einer positiven Aufladung der Kathode. In der Anode wird der Brennstoff durch Reaktion mit den durch den Elektrolyten angelieferten Ionen oder durch Einbau in den Elektrolyten oxidiert, es werden Elektronen freigesetzt und die Anode negativ aufgeladen. Die daraus resultierende elektrische Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, eine Zellspannung von ca. 1 V, führt zu einem Stromfluß über einen extern angeschlossenen elektrischen Verbraucher. In Abhängigkeit von Zelltyp und Betriebsbedingungen werden in BSZ-Systemen mittlere Stromdichten zwischen 100 mA/cm^2 und 1 A/cm^2 erzielt. Die niedrigen Zellspannungen einer einzelnen BSZ erfordern die serielle Verschaltung vieler Einzelzellen um technisch nutzbare Spannungen zu erzielen. Dies geschieht i.a. durch Verbindungselemente (Interkonnektoren, bipolare Platten), welche die einzelnen Zellen in einem Zellstapel (Stack) verbinden.

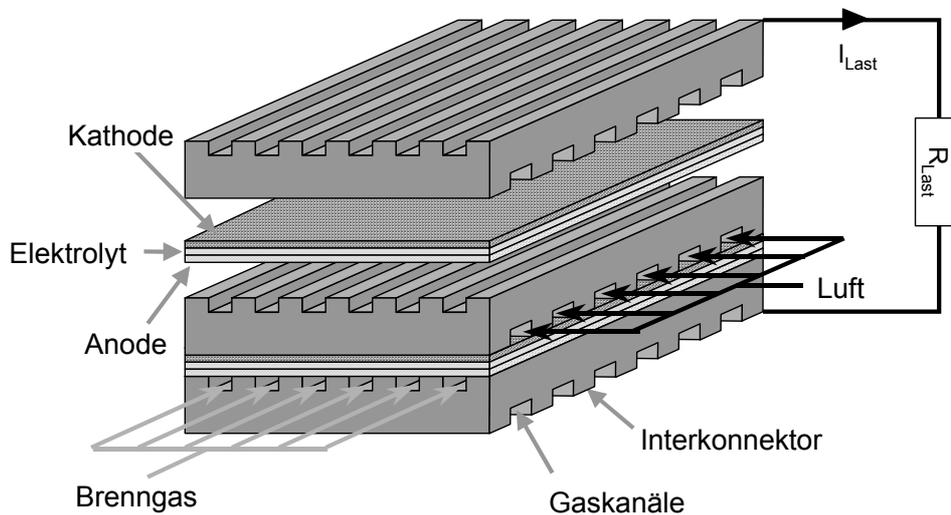


Abbildung 1.2: Planarer Brennstoffzellen-Stack

Um technisch nutzbare Spannungen zu erzielen werden eine Reihe von Zellen in einer Einheit (Stack) über Interkonnektoren seriell miteinander verbunden. Das hier dargestellte planare Stackkonzept ist das am häufigsten verwendete. Es kommt bei allen BSZ-Typen zum Einsatz. [1]

1.2 Thermodynamik, Zellspannung und Wirkungsgrade vom Brennstoffzellen

1.2.1 Zellspannung

Die Zellspannung, die sich zwischen den Elektroden einer Brennstoffzelle einstellt, ist eine Größe die von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Neben den Gaszusammensetzungen an den Elektroden spielen Druck, Temperatur, Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien sowie die elektrische Belastung und der Innenwiderstand der Zelle eine Rolle. Man unterscheidet i.a. zwischen der theoretischen Zellspannung U_{th} , die über die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion bestimmt ist, der Leerlaufspannung U_L , die im Leerlauf zwischen den Elektroden meßbar ist sowie der elektromotorischen Kraft EMK und der Arbeitsspannung U_a in einem definierten Betriebspunkt.

Die theoretische Zellspannung stellt sich im Falle einer unbelasteten bzw. verlustfreien, idealen Brennstoffzelle zwischen den Elektroden ein. Unter einer idealen Brennstoffzelle soll eine Zelle mit folgenden Eigenschaften verstanden werden:

- gasdichter und idealer, d.h. rein ionenleitender Elektrolyt
- Gaszusammensetzungen an den Elektroden unveränderlich
- Reaktanden und Reaktionsprodukte lokal im thermodynamischen Gleichgewicht
- isothermer ($T = \text{const.}$) und isobarer ($p = \text{const.}$) Betrieb

Ist die Zelle zudem verlustfrei, ist der Innenwiderstand R_i der Zelle gleich null d.h.:

- ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und elektronische Leitfähigkeit der Elektroden $\sigma_{\text{ion}} \rightarrow \infty$
- ideale, d.h. verlustfreie Elektroden

Läuft eine chemische Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ab, so verrichtet die Volumenänderung der Reaktionsstoffe während der Reaktion eine nichtreversible Volumenarbeit an der Umgebung. Diese Arbeit äußert sich in einer Entropieänderung ΔS , die nicht genutzt werden kann. Daraus ergibt sich, daß die Differenz von gesamter Enthalpieänderung der Reaktion ΔH und in der Entropie gebundener Enthalpie $T\Delta S$ - die freie Reaktionsenthalpie ΔG - die maximal nutzbare Arbeit ist. Die Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion wird in die Reaktionsentropie ΔS (bzw. $T\cdot\Delta S$) und die freie Reaktionsenthalpie ΔG aufgespalten. Im Falle einer idealen, verlustfreien BSZ muß die gesamte freie Reaktionsenthalpie ΔG in Form von elektrischer Energie an einen Verbraucher abgegeben werden, da laut der Voraussetzungen keine andere Energieform zur Verfügung steht (Anhang 7.1). Zwischen den Elektroden stellt sich unabhängig von der Belastung die theoretische Zellspannung U_{th} ein. Ist die Zelle nicht verlustfrei, d.h. sie besitzt einen Innenwiderstand $R_i > 0 \Omega$, so liegt diese Spannung nur im Leerlauf ($I_{\text{last}} = 0 \text{ A}$) an.

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (1.1)$$

Die Herleitung für (1.1) wird in Anhang 7.2 für eine einfache H_2/O_2 -Zelle durchgeführt, für andere Brennstoffe kann die theoretische Zellspannung prinzipiell auf gleichem Wege bestimmt werden (Anhang 7.3). Bei Einsatz ein und desselben Brenngases in verschiedenen Zelltypen oder unter verschiedenen Betriebszuständen treten unterschiedliche theoretische Zellspannungen auf. Dies liegt zum einen an der Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie, zum anderen können verschiedene, der elektrochemischen Teilreaktion vorgelagerte chemische Reaktionsschritte, einen veränderten Reaktanden für die eigentliche Zellreaktion bereitstellen. Beispielsweise verhält sich Methan (Erdgas) in einer Niedertemperaturbrennstoffzelle (PEMFC) aufgrund der zu geringen katalytischen Aktivität der Elektroden wie ein Inertgas, d.h. es findet keine elektrochemische Methanoxidation statt. In einer Hochtemperaturzelle stellt sich die theoretische Zellspannung entsprechend der Brenngaszusammensetzung unter Berücksichtigung einer vorgelagerten Reformierung ein.

Die Leerlaufspannung U_L ist die Spannung, die zwischen den Elektroden einer realen Zelle ohne elektrische Belastung gemessen wird. Sie kann aufgrund folgender Ursachen unter der theoretischen Zellspannung liegen:

- Der Zellaufbau oder Elektrolyt sind nicht gasdicht, eine direkte Reaktion zwischen Brenngas und Oxidationsmittel führt zu einer Veränderung der Konzentrationen von Reaktanden- und Reaktionsprodukten.
- Der Elektrolyt besitzt zusätzlich eine elektronische Teilleitfähigkeit. Elektronen können von der Anode zur Kathode durch den Elektrolyten transportiert werden und schließen die Zelle intern kurz.
- Die Reaktanden und Reaktionsprodukte in den Elektroden sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Ist die katalytische Aktivität der Elektroden zu gering, laufen die elektrochemischen Teilreaktionen zu langsam oder nur unvollständig ab, die Zellspannung wird nicht (vollständig) aufgebaut.
- Der Innenwiderstand der Zelle und des Meßgerätes liegen in vergleichbarer Größenordnung.

Die letzten beiden Punkte sollten unter normalen Betriebsbedingungen keine Rolle spielen. Undichtigkeiten im Zell- bzw. Stackaufbau sind hingegen oftmals die Ursache für eine Leerlaufspannung kleiner der entsprechend der Gaszusammensetzungen erwarteten theoretischen Zellspannung. Ebenso führt ein mischleitender Elektrolyt mit der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} und der elektronischen Leitfähigkeit σ_e ($\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p$ mit Elektronen- σ_n und/oder Löcherleitfähigkeit σ_p) wie auch interne Kurzschlüsse zwischen den Verbindungselementen des Stacks zu einer verringerten Leerlaufspannung (siehe Anhang 7.5). Die elektromotorische Kraft EMK entspricht der aufgrund des Gasumsatzes in der Zelle verringerten Leerlaufspannung. Sie wäre die Spannung die im Falle einer nichtidealen aber verlustfreien Zelle an den Elektroden anliegen würde.

Die Arbeitsspannung U_a einer Brennstoffzelle ist die Spannung, die sich in einem definierten Betriebspunkt zwischen den Elektroden einstellt. Bei elektrischer Belastung mit einem Laststrom I_{Last} wird die Leerlaufspannung aufgrund der Veränderung der Gaszusammensetzung in/an den Elektroden sowie verlustbehafteter Reaktionen und Transportprozesse (ohmsche und polarisationsbedingte Spannungsverluste) herabgesetzt. Im allgemeinen lassen sich die Verluste durch einen Innenwiderstand R_i beschreiben, der sich aus den Beiträgen $R_{i,k}$ der einzelnen Anteile zusammensetzt:

$$U_a = U_L - R_i \cdot I_{Last} = U_L - I_{Last} \cdot \sum_k R_{i,k} = U_L - \sum_k U_{v,k} \quad (1.2)$$

In einem realen BSZ-System weisen die einzelnen Verlustanteile meist nichtlineare Abhängigkeiten von den verschiedenen Betriebsparametern (Laststrom, Gaszusammensetzungen, Gasflüsse, Druck, Temperatur) auf. Obwohl eine BSZ im allgemeinen als Gleichstromquelle verstanden wird, zeigt sich bei näherer Betrachtung, daß das System Zeitkonstanten im Bereich von 10^{-6} s (Ladungstransport- und Elektrodenprozesse) bis $> 10^6$ s (Degradationsprozesse) aufweist und daher in vielen Fällen als zeitvariant zu betrachten ist. Die daraus resultierende Dynamik der Zelle, des Stacks und des BSZ-Systems ist bei der Realisierung von Betriebsführungs- und Regelungskonzepten zu berücksichtigen.

1.2.2 Wirkungsgrade

Entsprechend lassen sich auch die Wirkungsgrade für eine BSZ bzw. ein BSZ-System definieren.

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist der im Falle einer idealen, verlustfreien Brennstoffzelle theoretisch erreichbare Wirkungsgrad. Durch die Verluste, die im Betrieb auftreten, ist der reale Wirkungsgrad jedoch geringer. Die verschiedenen Wirkungsgrade sind im folgenden aufgeführt:

$$\text{thermodynamischer Wirkungsgrad: } \eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.3)$$

$$\text{elektrochemischer Wirkungsgrad: } \eta_{\text{el}} = \frac{U_a}{U_{\text{th}}} = -\frac{nFU_a}{\Delta G} \quad (1.4)$$

$$\text{praktischer Wirkungsgrad: } \eta_p = -\frac{nFU_a}{\Delta H} \quad (1.5)$$

$$\text{Faraday-Wirkungsgrad: } \eta_f = \frac{I_{\text{last}}}{I_m} \quad (1.6)$$

$$\text{Brenngasausnutzung: } \beta_f = \frac{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}} \quad (1.7)$$

$$\text{Brennstoffaufbereitung: } \eta_{\text{Ref}} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{fuel}}} \quad (1.8)$$

$$\text{elektrischer Systemwirkungsgrad: } \eta_{\text{elS}} = \frac{W_{\text{el}}}{nFU_a} \quad (1.9)$$

Der elektrochemische Wirkungsgrad ist das Verhältnis Arbeitsspannung / theoretische Zellspannung in einem definierten Arbeitspunkt. Hier wird die Differenz zwischen theoretischer Zellspannung und Leerlaufspannung (s.o.) und die Verluste durch den Innenwiderstand der Zelle berücksichtigt. Der praktische Wirkungsgrad ist das Verhältnis der von der Zelle gelieferten elektrischen Energie zur im Brennstoff enthaltenen Energie (hier wird in der Regel der untere Heizwert des Brenngases eingesetzt). Der Faraday-Wirkungsgrad entspricht der Brenngasnutzung der Zelle d.h. dem Verhältnis des von der Zelle gelieferten Stromes I_{last} zum Stromäquivalent I_m des in der Zelle verbrauchten Brennstoffs. Die Brenngasausnutzung β_f gibt an, wieviel des zugeführten Brennstoffs in der Zelle umgesetzt wird (Anhang 7.4). Der Wirkungsgrad der Brennstoffaufbereitung in den der Zelle vorgeschalteten Reformern ist das Verhältnis der Reaktionsenthalpie der Reaktanden, die in der Zelle umgesetzt werden können, zur Reaktionsenthalpie des Brennstoffs, der dem System zugeführt wird. Dieser hängt entscheidend davon ab, mit welchem Brennstoff ein BSZ-System betrieben wird. Geht man von davon aus, daß Wasserstoff zur Verfügung steht, der in allen BSZ-Typen direkt umgesetzt werden kann, ist keine Brenngasreformierung notwendig, d.h. $\eta_{\text{Ref}} = 1$. Wird der Wasserstoff hingegen aus anderen Brennstoffen erzeugt, so können dabei erhebliche Verluste durch Veränderung der Reaktionsenthalpie wie auch elektrische Verluste durch zusätzliche Aggregate, die hier dem elektrischen Systemwirkungsgrad zugeordnet werden, auftreten (Kap. 1.4.5).

Der elektrische Systemwirkungsgrad ist das Verhältnis der von den Zellen gelieferten elektrischen Energie zur vom System an das Netz gelieferten Energie. Hier gehen weitere elektrische Verluste bzw. der Eigenverbrauch durch die folgenden Komponenten ein:

- Verdichter
- Brenngasversorgung und Aufbereitung (Pumpen, Kompressoren)
- Kühlung/Beheizung der Zellen und externer Komponenten
- weitere externe Hilfsaggregate
- Netzankopplung (Wechselrichter)

Im elektrischen Nettowirkungsgrad des Brennstoffzellensystems fließen die verschiedenen Wirkungsgrade ein. Der elektrische Nettowirkungsgrad liegt in der Regel deutlich unter dem thermodynamischen Wirkungsgrad. Er ergibt sich damit zu:

$$\eta_{\text{elektrisch}} = \eta_{\text{th}} \cdot \eta_{\text{el}} \cdot \eta_{\text{f}} \cdot \beta_{\text{f}} \cdot \eta_{\text{Ref}} \cdot \eta_{\text{elS}} = \frac{\text{gewonnene elektrische Energie}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}} \quad (1.10)$$

Liefert das BSZ-System zusätzlich Nutzwärme (BHKWs, Prozeßdampf) wird zusätzlich ein thermischer Wirkungsgrad definiert:

$$\eta_{\text{thermisch}} = \frac{\text{gewonnene Nutzwärme}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}} \quad (1.11)$$

Der Gesamtwirkungsgrad des BSZ-Systems ergibt sich dann zu:

$$\eta_{\text{gesamt}} = \eta_{\text{elektrisch}} + \eta_{\text{thermisch}} \quad (1.12)$$

Es ist zu beachten, daß die Wirkungsgrade nicht eindeutig definiert bzw. genormt sind. In der Literatur werden bei der Betrachtung des Wirkungsgrades von BSZ-Systemen verschiedene Verlustanteile nicht berücksichtigt, z.B. wird oft die Brenngasausnutzung oder die der Zelle bzw. dem System vorgelagerte Brennstoffaufbereitung vernachlässigt.

1.3 Verlustmechanismen

Im Betrieb treten in einer Brennstoffzelle verschiedene Verluste auf, denen unterschiedliche Mechanismen und Prozesse zugrunde liegen. Die Arbeitsspannung und damit der Wirkungsgrad einer BSZ wird maßgeblich von diesen Verlusten bestimmt. Die verschiedenen Verlustanteile lassen sich als Widerstände $R_{i,k}$ oder als Spannungsverluste $U_{v,k}$ darstellen. Im Falle einer inhomogenen elektrischen Belastung der Zelle, die insbesondere dann auftritt wenn Gaszusammensetzung, Druck und/oder Temperatur vom Ort abhängig sind oder der Stromtransport entlang der Elektroden zu einer elektrischen Potentialdifferenz über die Elektrodenfläche führt, zeigen die verschiedenen Verlustanteile ebenfalls eine Ortsabhängigkeit. Im allgemeinen wird zwischen drei Arten von Verlusten unterschieden: ohmschen Verlusten, Durchtritts- oder Aktivierungspolarisationsverlusten und Diffusionspolarisationsverlusten. Zudem tritt bei mit dem Strom variierender Brenngasausnutzung noch ein „scheinbarer“ Verlust U_L - EMK durch den mit dem Strom steigenden Gasumsatz auf [1],[2].

1.3.1 Ohmsche Verluste

Ein ohmscher Spannungsverlust tritt aufgrund eines elektronischen Feldstromes ($j_f = \sigma \cdot E$) auf. Des Weiteren werden die Verluste durch den Ionentransport im Elektrolyten in der Regel den ohmschen Verlusten zugeordnet obwohl der Ionentransport im Elektrolyten aufgrund eines elektrochemischen Potentialgradienten erfolgt. Ohmsche Verluste können in einer Brennstoffzelle prinzipiell im Elektrolyten, den Elektroden und den Elementen zur Verbindung oder Kontaktierung der Elektroden (Stromsammler) auftreten. Sie werden sowohl von den elektronischen bzw. ionischen Leitfähigkeiten der Zellkomponenten als auch der Zellgeometrie und der daraus resultierenden Stromverteilung bestimmt. Neben den ohmschen Verlusten in den eigentlichen Zell- bzw. Stackkomponenten können zusätzliche ohmsche Verluste an Grenzflächen durch unvollständigen Kontakt (Stromeinschnürung) oder degradationsbedingte Zwischenschichten (z.B. Korrosionsschichten) auftreten. Ohmsche Widerstände werden im allgemeinen als belastungsunabhängig und zeitinvariant betrachtet. Im Falle einer Erwärmung der Zelle aufgrund der Verlustleistung ist dies nicht mehr der Fall. Da die Leitfähigkeiten vieler Werkstoffe, speziell die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten, meist eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, ändern sich die ohmschen Widerstände der Zellkomponenten mit der meist belastungsabhängigen Betriebstemperatur und können zudem ein thermisch bedingtes Hystereseverhalten aufweisen. Der ohmsche Anteil des Innenwiderstandes einer BSZ ist somit auch von der Belastung der Zelle bzw. dem Betriebspunkt abhängig.

1.3.2 Polarisationsverluste

Durchtritts- oder Aktivierungspolarisation tritt bei den elektrochemischen Teilreaktionen, d.h. der Oxidation bzw. Reduktion von Bestandteilen der Betriebsgase zum Ein- oder Ausbau als Ion in den Elektrolyten auf. Der genaue Ablauf der elektrochemischen Reaktionen auf atomarer Ebene ist in den meisten Fällen noch ungeklärt. Es ist anzunehmen, daß in realen Elektrodenstrukturen eine Reihe serieller und paralleler Reaktionsschritte ablaufen. In vielen Fällen ist ein Prozeß geschwindigkeitsbestimmend (rds: rate determining step), d.h. der Polarisationswiderstand der Elektrode wird unter gegebenen Betriebsbedingungen von diesem Prozeß bestimmt. Dieser Schritt stellt eine Energiebarriere für den Ablauf der Reaktion dar. Ein stark vereinfachendes Modell aus der Elektrochemie wird häufig zur Beschreibung dieser Verlustanteile verwendet [3]. Dies führt auf die Butler-Volmer-Gleichung welche die Stromdichte j als Funktion des durchtrittspolarisationsbedingten Spannungsverlustes U_D (oftmals auch als Überspannung η_D bezeichnet) wiedergibt:

$$j(U_D) = j_D^+(U_D) + j_D^-(U_D) = j_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot nF}{RT} \cdot U_D} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot nF}{RT} \cdot U_D} \right) \quad (1.13)$$

Die Austauschstromdichte j_0 ist ein Maß für die Leistungsfähigkeit einer Elektrode, sie entspricht dem im Leerlauf ($U_D = 0$, $j = 0$) in beide Richtungen gleichermaßen über die Elektrode fließenden Strom. Der Durchtrittsfaktor α beschreibt die Unsymmetrie zwischen kathodischem und anodi-

schem Ast der Strom/Spannungs-Kennlinie der Elektrode. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Stromdichte und Spannungsverlust sinkt der Polarisationswiderstand der Durchtritts-/Aktivierungspolarisation mit steigender Stromdichte. Dieses Verhalten zeigen viele reale Elektroden/Elektrolyt-Systeme, die Butler-Volmer-Gleichung wird häufig zur mathematischen Beschreibung der Strom/Spannungs-Kennlinie verwendet. Speziell bei niedrigen Stromdichten und Überspannungen bestimmen Durchtrittspolarisation das Verhalten der Elektrode maßgeblich. In Elektroden realer BSZ-Systeme unter Betriebsbedingungen müssen dagegen in der Regel weitere Prozesse berücksichtigt werden.

1.3.3 Verluste durch Stofftransportprozesse

Diffusionspolarisation tritt im Falle eines Konzentrationsgradienten einer an der Reaktion beteiligten Spezies auf. Im Gasvolumen poröser Elektrodenstrukturen erfolgt der Stofftransport im wesentlichen über Gasdiffusionsprozesse. Die Verluste durch Diffusionspolarisation steigen mit der Stromdichte und der Länge des Diffusionsweges (z.B. Dicke der porösen Elektrode). Porosität und Porenverteilung spielen eine entscheidende Rolle. Der Diffusionsstrom J_d eines Teilchens wird durch den Diffusionskoeffizienten D und den Konzentrationsgradienten dc/dx bestimmt, d.h. im Falle einer gegebenen Teilchenstromdichte J bzw. elektrischen Stromdichte j stellt sich ein entsprechender Konzentrationsgradient ein.

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (1.14)$$

Dieser führt zu einem Absinken der Konzentration des Teilchens in Richtung des Teilchenstromes. Im Falle von Gasdiffusion in einer porösen Elektrodenstruktur verursacht der diffusive Stofftransport von der Elektrodenoberfläche zur elektrochemisch aktiven Zone an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt eine Verarmung der betreffenden Spezies. Dies hat ein Absinken der Zellspannung entsprechend Gleichung (7.40) zur Folge. Der Spannungsverlust durch Gasdiffusionspolarisation bei Luftbetrieb ($p(O_2) = 0,21$) in einer Kathode der Dicke d und einem effektiven Diffusionskoeffizienten D ergibt sich zu:

$$U_{Gd} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left(p_{O_2} \cdot \left[1 - (1 - p_{O_2}) \cdot \exp \left(\frac{j \cdot d}{4 \cdot F \cdot D \cdot c_{ges}} \right) \right]^{-1} \right) \quad (1.15)$$

Die verringerte Konzentration der Reaktanden in der elektrochemisch aktiven Zone führt nicht nur zum Absinken der Zellspannung entsprechend (1.15). Sie hat auch einen Einfluß auf die elektrochemischen Prozesse und damit auf die Durchtrittspolarisationsverluste. Weiterhin treten Diffusionspolarisationseffekte in mischleitenden Elektrodenwerkstoffen mit vergleichsweise geringer ionischer Leitfähigkeit auf ($t_i \ll 0,5$). Aufgrund einer wesentlich höheren elektronischen Leitfähigkeit ist das elektrische Potential praktisch konstant. Der ionische Feldstrom $j_{f,ion}$ wird zu null. Die Ionen werden in diesen Materialien dann nur aufgrund des Konzentrationsgradienten transportiert.

1.3.4 Strom/Spannungs-Kennlinien

In Abbildung 1.3 ist der prinzipielle Verlauf von Strom/Spannungs-Kennlinien, welche von den zuvor aufgeführten Verlusten dominiert werden, dargestellt. Ein rein ohmscher Innenwiderstand führt bei konstanter Temperatur zu einer Geraden, bestimmen die elektrochemischen Durchtrittsreaktionen das Verhalten der Elektrode, so sinkt der Innenwiderstand mit steigender Stromdichte, ist ein Diffusionsprozeß mit einhergehender Verarmung der Reaktanden maßgeblich, so steigt der Innenwiderstand mit der Stromdichte. In einer realen BSZ treten in der Regel die verschiedenen Verlustanteile gleichzeitig auf. Die Strom/Spannungs-Kennlinie einer Zelle oder eines BSZ-Systems enthält die ohmschen Verlustanteile der verschiedenen Komponenten und Grenzflächen sowie die verschiedenen Polarisationsverlustanteile der Elektroden.

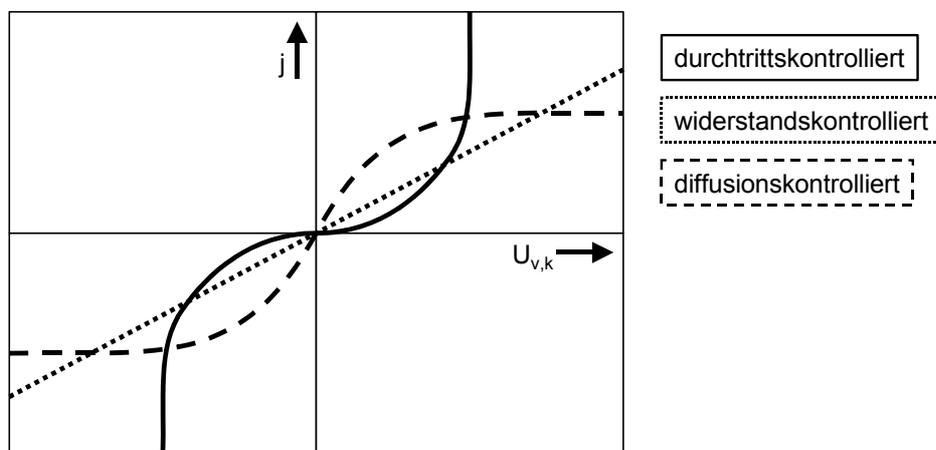


Abbildung 1.3: Strom/Spannungsverlust-Kennlinien für verschiedene Verlustmechanismen

Typische Strom/Spannungsverlust-Verläufe für die verschiedenen Verlustmechanismen in Brennstoffzellen (vereinfacht). Im allgemeinen tritt an einer BSZ-Elektrode niemals nur ein Verlustmechanismus auf, es kann aber ein Elektrodenprozeß unter bestimmten Betriebsbedingungen die Strom/Spannungs-Charakteristik der Elektrode maßgeblich beeinflussen. [1]

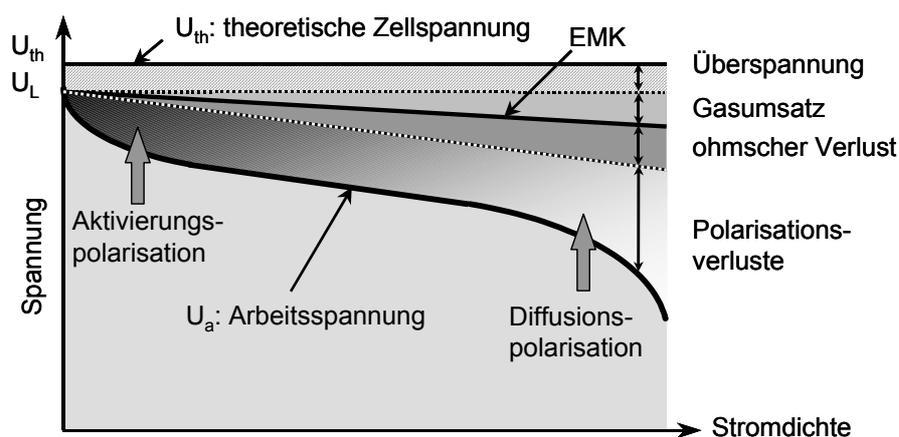


Abbildung 1.4: Prinzipieller Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie einer BSZ

Die verschiedenen Verlustanteile, die in einer Brennstoffzelle unter Betriebsbedingungen auftreten, senken die thermodynamisch maximal erreichbare theoretische Zellspannung (in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung ca. 0,9 bis 1,2 V) auf die meist deutlich niedrigere Arbeitsspannung (in Abhängigkeit von Belastung und weiteren Betriebsbedingungen 0,5 bis 0,8 V) ab. Der Umfang der verschiedenen Verlustanteile ist in der Skizze frei gewählt. [1]

In Abbildung 1.4 ist die Strom/Spannungs-Kennlinie einer BSZ skizziert. Neben den zuvor beschriebenen Verlustanteilen wird die Spannung noch entsprechend dem Gasumsatz verringert. Abbildung 1.5 zeigt die Strom/Spannungs-Kennlinie einer SOFC-Einzelzelle bei der die verschiedenen Verlustanteile andeutungsweise zu erkennen sind.

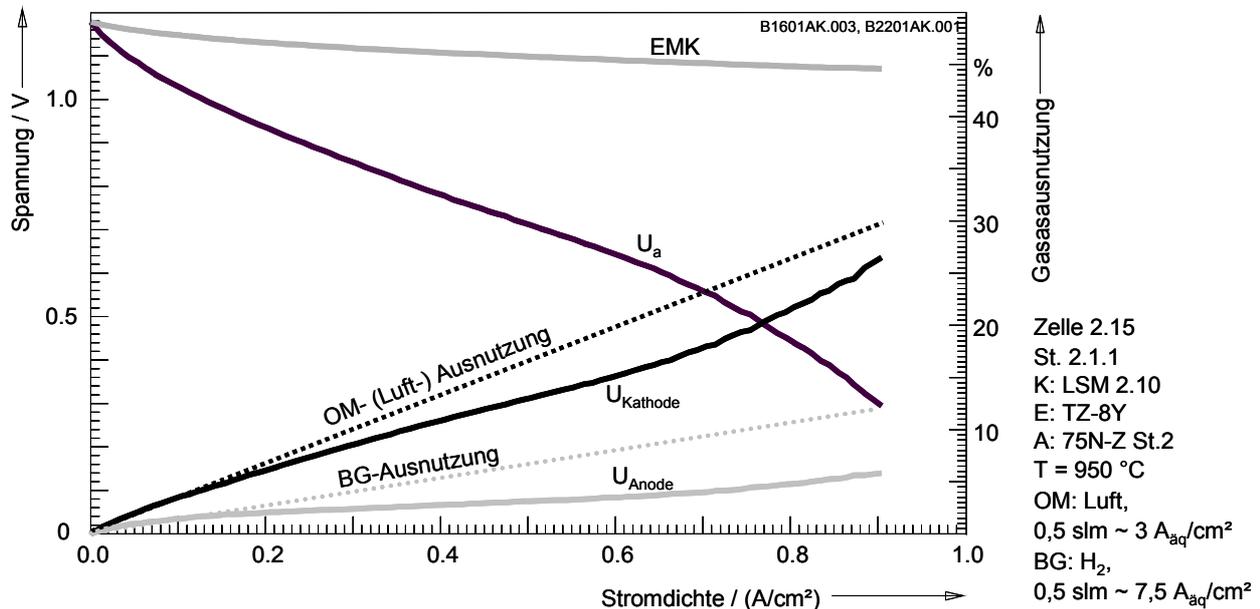


Abbildung 1.5: Strom/Spannungs-Kennlinie einer SOFC-Einzelzelle

Strom/Spannungs-Kennlinie einer Standard-Einzelzelle (Kap. 5.1), die hier verwendete Meßtechnik wird in Kap. 4.3 diskutiert.

Während die Erfassung und physikalische Modellierung der Verlustmechanismen in einzelnen Modellelektroden mit entsprechendem experimentellen Aufwand möglich ist, fehlen komplexe Modelle zur Beschreibung des Betriebsverhaltens von Einzelzellen, BSZ-Stacks und kompletten BSZ-Systemen weitgehend. Die einzelnen Verlustanteile in den Elektroden und in weiteren Zell- und Stackkomponenten zeigen in der Regel nicht nur eine signifikante Abhängigkeit von den extern vorgegebenen Betriebsparametern (zugeführte Gase, elektrische Belastung), sondern beeinflussen sich auch gegenseitig. Das Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse sowie deren Wechselwirkungen und Veränderungen (Degradationsprozesse) unter Betriebsbedingungen sind nicht nur für die Entwicklung von Zellen und Stack, sondern auch für eine optimale Betriebsführung von BSZ-Systemen von entscheidender Bedeutung.

1.4 BSZ-Systeme

1.4.1 Entwicklungsgeschichte der Brennstoffzelle

Die Geschichte der Brennstoffzelle beginnt im Jahre 1839, als der Engländer Sir William Grove die erste Brennstoffzellenbatterie vorstellte, in der er durch „Umkehrung der Elektrolyse“ aus Wasserstoff und Sauerstoff elektrischen Strom erzeugen konnte. Die erste Dynamomaschine wurde im Jahre 1866 von Werner von Siemens gebaut. Seit dieser Zeit basiert die großtechnische Erzeugung elektrischer Energie auf der Umwandlung von chemischer Energie fossiler Brennstoffe bzw. Kernenergie in Wärme, aus der anschließend in Wärmekraftmaschinen Bewegungsenergie und mittels eines Generators elektrische Energie gewonnen wird.

Obwohl also das Prinzip der Brennstoffzelle schon 27 Jahre vor dem Bau der ersten Dynamomaschine bekannt war, konnte sie sich nicht gegen das „elektrodynamische Prinzip“ durchsetzen. Die Gründe dafür liegen auf der Hand: Die Vorteile der Brennstoffzelle, der höhere thermodynamische Wirkungsgrad eines elektrochemischen Energiewandlers, war zum Zeitpunkt der Entdeckung dieses Prinzips noch nicht bekannt. Die Leistungsfähigkeit damaliger BSZ-Systeme lag aufgrund vielfältiger Probleme weit unter technisch brauchbaren Größen. Ein noch fehlendes Verständnis der thermodynamischen und kinetischen Prozesse in einer BSZ erschwerte eine gezielte Material- und Zellentwicklung. Im Gegensatz dazu waren Wärmekraftmaschinen und Generatoren mit „vorhandenen“ Technologien realisierbar. Mit dem Verständnis der Beziehung zwischen thermischer und elektrochemischer Energie eines Brennstoffes wurde um die Jahrhundertwende klar, daß zumindest in der Theorie elektrochemische Energiewandler unabhängig von der Systemgröße höhere Wirkungsgrade im Vergleich zu Wärmekraftmaschinen ermöglichen. Mit dieser Erkenntnis setzte eine stürmische Entwicklung diverser Brennstoffzellentypen mit unterschiedlichen Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien für verschiedene Brennstoffe ein. Es zeigte sich aber bald, daß das Verständnis der Thermodynamik alleine nicht ausreicht um ein effizientes BSZ-System zu realisieren. Während in Wärmekraftmaschinen chemische Prozesse in makroskopischen Dimensionen ablaufen, ist für die BSZ ein Verständnis der elektrochemischen Prozesse im atomaren Maßstab von Bedeutung. Einige grundlegende Zusammenhänge wurden im Laufe der damaligen Forschungsarbeiten erkannt, für viele fehlte das notwendige Grundwissen in den Bereichen Materialwissenschaft, Elektrochemie und Elektrokatalyse wie auch die analytischen Techniken zur Aufklärung der relevanten Prozesse. Die Anforderungen konventioneller Verbrennungstechnologien an den eingesetzten Brennstoff waren und sind zudem meist sehr gering. Damalige Brennstoffzellen benötigten hingegen sehr reine Reaktanden, die gebräuchlichen Brennstoffe führten zu einem schnellen Versagen der Zellen. Mit den Raumfahrtprogrammen in den 60er Jahren setzte eine verstärkte Entwicklung nicht nur für diesen sehr speziellen Einsatzbereich ein. Seitdem wurden verschiedene BSZ-Typen für die zentrale und dezentrale Energieversorgung sowie für mobile Einsatzzwecke entwickelt. Ein Überblick über die Meilensteine der BSZ-Entwicklung ist in Anhang 7.8 gegeben.

1.4.2 Überblick über die technisch relevanten BSZ-Typen

Im allgemeinen unterscheidet man die verschiedenen Brennstoffzellentypen anhand des verwendeten Elektrolyten. Ein weiteres Unterscheidungskriterium ist die Betriebstemperatur. Diese wird im wesentlichen vom Elektrolyten bestimmt, damit ergibt sich eine Aufteilung in Niedertemperaturzellen (NTBSZ) mit Betriebstemperaturen bis 200 °C:

- AFC: Alkaline Fuel Cell (alkalische BSZ)
- PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane (Polymer-Elektrolyt-Membran BSZ)
- PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsäure BSZ)

und Hochtemperaturzellen (HTBSZ) mit Betriebstemperaturen über 600 °C:

- MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell (Schmelzkarbonat-BSZ)
- SOFC: Solid Oxide Fuel Cell (Festelektrolyt-BSZ)

Die PAFC deren Betriebstemperatur mit 200 °C über der von AFC und PEMFC (80 °C) liegt, wird auch häufig als Mitteltemperatur-BSZ bezeichnet. In Abbildung 1.6 sind der prinzipielle Aufbau und die Wirkungsweise der verschiedenen technisch relevanten Brennstoffzellentypen dargestellt.

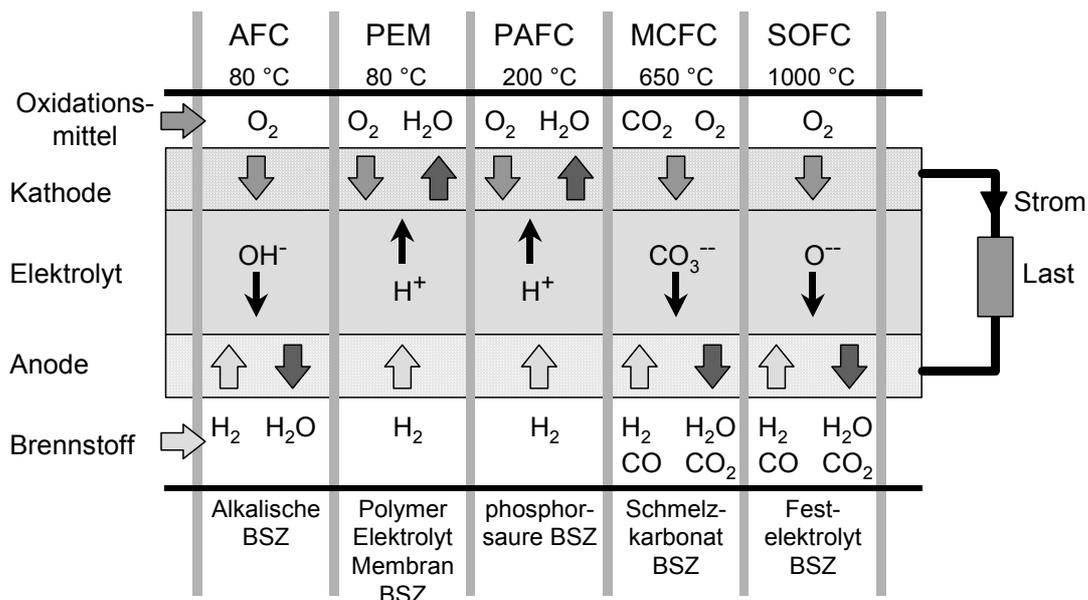


Abbildung 1.6: Brennstoffzellentypen

Der prinzipielle Aufbau der verschiedenen technisch relevanten Brennstoffzellentypen ist sehr ähnlich. Die Typen unterscheiden sich im Hinblick auf die verwendeten Elektrolyte und die daraus resultierenden Betriebstemperaturen und elektrochemischen Reaktionen. Bei den hier aufgeführten Reaktanden wurden nur die Spezies berücksichtigt die in die elektrochemischen Teilreaktionen direkt eingehen. Sie können den Zellen in verschiedenen Formen (beispielsweise ein Erdgas/Wasserdampf-Gemisch, das intern in einer MCFC oder SOFC zu H₂ und CO reformiert wird) mit unterschiedlichen Verunreinigungen zugeführt werden. [5]

Die alkalische Brennstoffzelle AFC (Alkaline Fuel Cell) war die erste, die als BSZ-System für die Raumfahrt bereits in den 60er Jahren technische Verwendung fand. Für einen großtechnischen Einsatz z.B. in Kraftfahrzeugen oder zur dezentralen Energieversorgung werden ihr trotz akzeptablem Wirkungsgrad und Leistungsdichte kaum Chancen eingeräumt, da an die Qualität der Gase

(H₂, Luft/O₂) hohe Anforderungen gestellt werden. Soll die AFC nicht mit hochreinem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben werden, wird das System sehr komplex da eine aufwendige Brennstoffaufbereitung, CO₂-Abscheidung und Elektrolytregenerierung integriert werden muß.

Die PEMFC (Polymer Electrolyte- oder Proton Exchange Membrane Fuel Cell), die ebenfalls den Niedertemperatur-Brennstoffzellen zuzuordnen ist, stellt diesbezüglich deutlich geringere Anforderungen. In der PEMFC wird ein protonenleitender Polymermembran-Festelektrolyt verwendet. Der Ionen-transport erfolgt über H₃O⁺-Ionen und wird vom Wassergehalt der Membran entscheidend beeinflusst. Ein Austrocknen der Membran im Betrieb muß durch kontrollierte Befeuchtung der Gase vermieden werden. Aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur, sind in den Elektrodenstrukturen Edelmetalle (Platin) als Katalysator notwendig. In den letzten Jahren ist das Interesse an diesem BSZ-Typ, nicht zuletzt durch die erfolgreiche Entwicklung des Nekar bei Daimler-Chrysler, gestiegen. Neben dem Einsatz in Kraftfahrzeugen, der inzwischen von fast allen Automobilherstellern verfolgt wird, kommt die PEMFC auch für die stationäre Energieversorgung mit elektrischer und thermischer Energie in Frage. Derartige Konzepte werden beispielsweise von [Ballard](#) oder [Vaillant](#) verfolgt. Ein entscheidender Nachteil der PEMFC ist die Beschränkung auf Wasserstoff. Um PEMFC-Systeme derzeit am Markt zu etablieren zu können, ist eine aufwendige Brennstoffreformierung notwendig, die zur Verfügung stehende Brennstoffe (Erdgas, Methanol, Benzin... allg.: C_mH_n) in H₂ und CO₂ (ein CO-Gehalt > 10 ppm führt zur Deaktivierung des Pt-Katalysators) umsetzt. Einen Ausweg könnte hier die mit Methanol arbeitende DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) bieten, dieser Zelltyp befindet sich zur Zeit aber noch in einem frühen Entwicklungsstadium.

Die PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) und MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) sind BSZ-Systeme mit flüssigem bzw. schmelzflüssigem Elektrolyten für den stationären Einsatz in Blockheizkraftwerken. Die PAFC ist derzeit das am weitesten entwickelte System, weltweit ist eine Vielzahl kleinerer Einheiten (100 kW ... 1 MW) im Einsatz. Die PC25 ein 200 kW PAFC-System das von dem Firmenkonsortium ONSI, [IFC International Fuel Cells \(United Technologies Corp.\)](#) und [Toshiba](#) entwickelt wurde, ist das bisher einzige in größeren Stückzahlen (ca. 200 Einheiten) vertriebene BSZ-System. Die bisher größten realisierten BSZ-Systeme mit einer elektrischen Leistung von 11 MW sind ebenfalls PAFC-Systeme. Die PAFC wird im allgemeinen mit Erdgas betrieben. Die Betriebstemperatur von etwa 200 °C reicht für die direkte Umsetzung des Erdgases nicht aus, deshalb ist eine externe Reformierung notwendig. Der Zelle wird ein H₂/CO₂-Gemisch mit einem CO-Anteil < 1 % zugeführt. Die Brenngasaufbereitung, die aufgrund der höheren CO-Toleranz der PAFC einfacher zu realisieren ist als bei der PEMFC, wird von den Herstellern beherrscht, erhöht aber die spezifischen Systemkosten.

Die MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) arbeitet bei einer Betriebstemperatur von ca. 650 °C mit einer Lithium- oder Kaliumkarbonatschmelze als Elektrolyt. Auch in der MCFC ist eine Erdgasreformierung notwendig, die aber in die Zelleinheit integriert werden kann. Die CO-Problematik entfällt

bei diesem Zelltyp. Die Bereitstellung von CO_2 für die kathodenseitige Teilreaktion (siehe Tabelle 1.1) erfordert zusätzlichen Aufwand. Ein weiteres Problem stellt die Abdichtung des chemisch aggressiven, schmelzflüssigen Elektrolyten dar. Die MCFC befindet sich noch im Entwicklungsstadium, bisher wurden erst wenige MCFC-Systeme mit Leistungen zwischen einigen Kilowatt bis zu 2 MW installiert. In Europa entwickelt die [MTU](#) / Friedrichshafen in Kooperation mit weiteren Partnern das Hot Module Konzept, das auf einem MCFC Stack der Firma [FCE](#) basiert. Bei diesem MCFC-System der 300 kW Leistungsklasse sind Stack, Reformierung und CO_2 -Rückgewinnung in einem thermisch isolierten Druckbehälter integriert, was eine deutliche Kostenreduktion bei nur geringfügig niedrigerem Wirkungsgrad ($> 50\%$) ermöglicht.

Obwohl die erste SOFC bereits 1937 von Preis und Bauer realisiert worden war, begann die eigentliche Entwicklung von SOFC-Komponenten, SOFC-Stacks und Systemen erst ab 1962 bei Westinghouse in den USA. Der Einsatz eines Festelektrolyten verringert die Korrosionsprobleme, die durch den flüssigen Elektrolyten in der MCFC auftreten. Zudem werden Stackdesigns ermöglicht, die völlig von dem bisher für alle Brennstoffzellen verwendeten planaren Aufbau abweichen. Die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) erfordert bis heute aufgrund der thermisch aktivierten Ionenleitung in keramischen Festelektrolyten die höchsten Betriebstemperaturen. Diese bieten einerseits Vorteile, die elektrochemischen Teilreaktionen laufen auch ohne Edelmetallkatalysatoren ab und es können preiswerte Elektrodenmaterialien eingesetzt werden. Zudem können verschiedene Brennstoffe intern, d.h. in der Zelle selbst, reformiert werden. Die SOFC ist in der Lage H_2 und CO elektrochemisch umzusetzen. An neuen Anodenmaterialien zur direkten elektrochemischen Umsetzung weiterer Brennstoffe (Erdgas, Kohlegas,...) wird zur Zeit intensiv gearbeitet. Andererseits werden die höchsten Anforderungen an die Werkstoffe für die Zelleinheit und externe Komponenten (Gasleitungen, Wärmetauscher, ...) gestellt. Die SOFC besitzt im Vergleich zu den anderen BSZ-Typen das höchste Entwicklungspotential. Die Entwicklung neuer Werkstoffe und Herstellungstechnologien aber auch die Flexibilität hinsichtlich des Zell- und Systemdesigns (alle Komponenten sind keramische oder metallische Festkörper) läßt den größten Spielraum hinsichtlich Leistungssteigerung und Kostensenkung erwarten. Eine entscheidende Rolle wird dabei die Absenkung der Betriebstemperatur auf $600 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$ (stationäre Anlagen für Erdgasbetrieb) und darunter (kleine mobile Einheiten) spielen. Die SOFC befindet sich im Hinblick auf Systeme ebenfalls noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Bisher wurden SOFC-Systeme mit Leistungen zwischen 1 kW_{el} , die in Verbindung mit einem integrierten Zusatzheizgerät den Energiebedarf eines Einfamilienhauses abdecken können ([Sulzer Hexis](#)), und $320 \text{ kW}_{\text{el}}$ für die dezentrale stationäre Energieversorgung ([Siemens Westinghouse](#)) realisiert. Das erste 1 MW SOFC-Kraftwerk soll 2003 am EnBW Kraftwerksstandort Marbach den Betrieb aufnehmen. [Global Thermoelectric](#) entwickelt zusammen mit Delphi Automotive und BMW SOFC-Systeme für den mobilen Einsatz als Auxiliary Power Units in Kraftfahrzeugen.

Tabelle 1.1: Vergleich der verschiedenen Brennstoffzellentypen

	AFC	PEMFC (DMFC⁴)	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Kalilauge 35 - 50 % KOH	Polymer	Phosphorsäure SiC/PTFE-Matrix	(Li,K,Na) ₂ CO ₃ – schmelze in MgO-Matrix	Keramik
Ionen	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Betriebstemp.	60 - 90 °C (200 - 230 °C)	50 - 120 °C	160 - 220 °C	620 - 660 °C	800 - 1000 °C (600 - 800 °C)
Brennstoff ¹	H ₂	H ₂ (Methanol ⁴)	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO, CH ₄ ,...
Teilreaktion Anode	H ₂ + 2 OH ⁻ → 2 H ₂ O + 2 e ⁻	H ₂ → 2 H ⁺ + 2 e ⁻	H ₂ → 2 H ⁺ + 2 e ⁻	H ₂ + CO ₃ ²⁻ → H ₂ O + CO ₂ + 2 e ⁻	H ₂ + O ²⁻ → H ₂ O + 2 e ⁻
Katalysator (A)	Ag, Pt, Pd, Ru	Pt, Ru	Pt	-	-
Anode	Ni, C, PTFE, Kunststoffe	Kohlenstoff	Kohlenstoff PTFE	Ni-Legierungen	Ni/Keramik- Verbundwerk- stoff
Oxidationsgas	O ₂ (Luft)	O ₂ / Luft	Luft	Luft (+CO ₂)	Luft
Teilreaktion Kathode	½O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → 2OH ⁻	½O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	½O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	½O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	½O ₂ + 2e ⁻ → O ²⁻
Katalysator	Ag, Au, Pt, Pd	Pt	Pt	-	-
Kathode	C, Kunststoffe, PTFE, NiO	Kohlenstoff	Kohlenstoff PTFE	Ag ₂ O, NiO	Metalloxide
Interkonnektor	Metalle	Graphit, Metal- le, Kunststoffe	Graphit, Metal- le, Kunststoffe	Metalle	Keramiken Me- talle
Wirkungsgrad ²	50 - 60 % (H ₂)	50 - 60 % (H ₂)	46 % (Erdgas)	56 % (Erdgas)	65 % (Erdgas)
Leistungsdichte ³	≈ 3 kW/m ²	≈ 5 kW/m ²	≈ 2 kW/m ²	≈ 1 kW/m ²	≈ 3,5 kW/m ²

¹ der Zelle direkt zugeführt, d.h. in der Zelle, z.T. in mehreren Zwischenschritten, umgesetzter Brennstoff. Der Einsatz anderer Brennstoffe (Erd- und Kohlegas, Methanol, Diesel, Kraftstoff, ...) ist mit entsprechender Reformertechnologie prinzipiell möglich.

² maximaler Systemwirkungsgrad unter realen Betriebsbedingungen, bei Betrieb mit dem angegebenen Brenngas

³ Literaturdaten, z.T. starke Abweichungen je nach System und Betriebsbedingungen

⁴ direct methanol fuel cell, direkter Betrieb mit Methanol (die Leistungsdichte der DMFC liegt z.Zt. noch deutlich unter der PEMFC) (aus [2], [5], [6], [7])

1.4.3 Anforderungen an Werkstoffe und Komponenten für BSZ

Die Anforderungen an Werkstoffe, Stack- und Systemkomponenten ergeben sich zum einen aus den geforderten Wirkungsgraden des BSZ-Systems und den maximal zulässigen Systemkosten (Kosten pro Kilowatt elektrischer Leistung). Die Kosten und der Wirkungsgrad des BSZ-Stacks als Kernstück des Systems sind hierbei von großer Bedeutung, sie können durch den Einsatz preiswerterer Materialien und Herstellungstechnologien wie auch durch eine Erhöhung der Leistungsdichte optimiert werden. Die Arbeitsspannung der Einzelzellen ist in der Regel auf Werte zwischen 0,5 und 0,8 V beschränkt. Das Verhältnis von Arbeitsspannung zu theoretischer Zellspannung geht direkt über den elektrochemischen Wirkungsgrad in den elektrischen Nettowirkungsgrad des Systems ein, daher ist eine möglichst hohe Arbeitsspannung gefordert. Auf der anderen Seite stehen die Systemkosten d.h. die Kosten pro Kilowatt elektrischer Leistung. Um diese gering zu halten, ist eine

möglichst hohe Leistungsdichte, d.h. hohe Stromdichte gefordert. Diese senkt die Zellspannung und damit den Wirkungsgrad entsprechend des Innenwiderstandes der Zelle ab. Ein möglichst niedriger Innenwiderstand der Zelle bzw. des Stacks ist daher ein entscheidendes Kriterium für die Materialauswahl wie auch für das Elektroden-, Zell- und Stackdesign. Typische Werte für den flächenbezogenen Innenwiderstand (ASR: Area Specific Resistance) von Brennstoffzellen liegen zwischen $0,1$ und $1 \Omega\text{cm}^2$. Bei einem akzeptablen elektrochemischen Wirkungsgrad von ca. 80 % sind Leistungsdichten zwischen 100 mW/cm^2 und 1 W/cm^2 realisierbar (Abbildung 1.7).

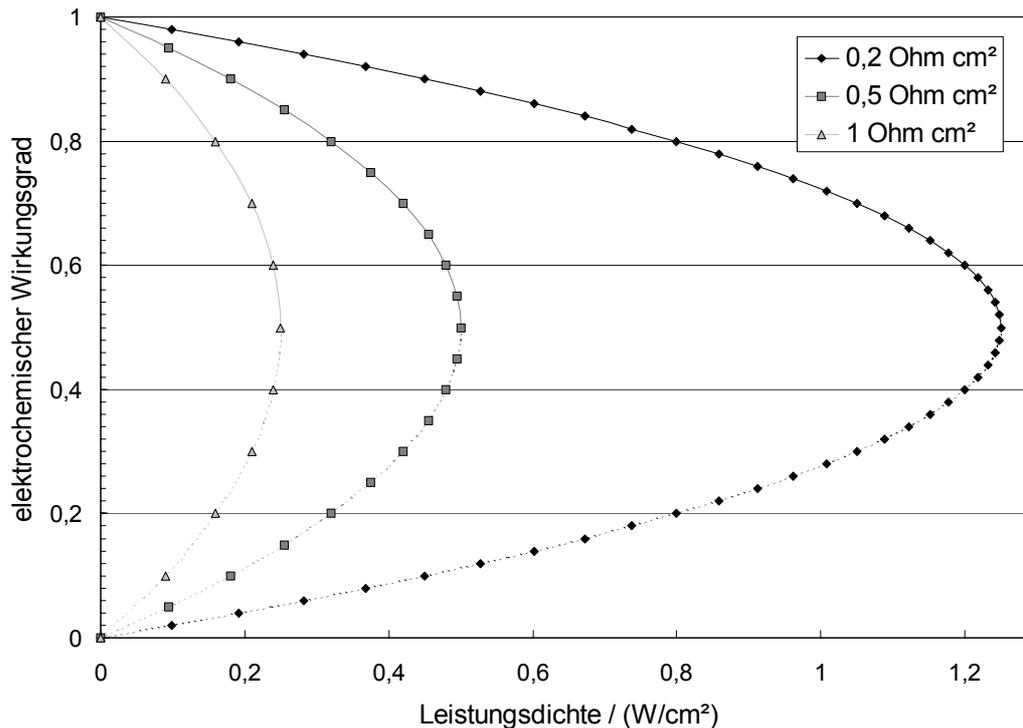


Abbildung 1.7: Elektrochemischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Leistungsdichte

Elektrochemischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Leistungsdichte einer BSZ mit einem konstanten Innenwiderstand von $0,2$; $0,5$ bzw. $1 \Omega\text{cm}^2$ bei einer theoretischen Zellspannung von 1 V . Die Gasausnutzung und die Nichtlinearität des Innenwiderstandes wurden nicht berücksichtigt.

Prinzipiell müssen die einzelnen Komponenten in den verschiedenen BSZ-Typen dieselben Anforderungen erfüllen. Das Kernstück der Zelle, der Elektrolyt, bestimmt im wesentlichen die weiteren Betriebsbedingungen und Grenzen eines BSZ-Systems. Die minimale Betriebstemperatur wird von der thermisch aktivierten ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten bzw. den ebenfalls thermisch aktivierten elektrochemischen Reaktionen in den Elektroden festgelegt. Die maximale Betriebstemperatur wird von der Stabilität der Zell- und Stackkomponenten begrenzt. Mit steigender Betriebstemperatur altert in der Regel die Zelle bzw. der Stack schneller. In vielen Fällen führt das Überschreiten einer Grenztemperatur zu einer Phasenumwandlung in einer Zell- oder Stackkomponente (im einfachsten Falle zum Verdampfen eines flüssigen Elektrolyten), welche eine meist irreversible Zerstörung der Zelle zur Folge hat. Der Elektrolyt muß bei Betriebstemperatur sowohl in

Kontakt mit dem Oxidationsmittel an der Kathode als auch mit dem Brenngas an der Anode die notwendige chemische Stabilität besitzen und einen akzeptablen flächenbezogenen Widerstand aufweisen. Dieser kann über die ionische Leitfähigkeit bzw. die Temperatur wie auch die Dicke des Elektrolyten beeinflusst werden. Des weiteren muß der Elektrolyt eine hohe Überführungszahl $t_i \approx 1$ (siehe Anhang 7.5) aufweisen, gasdicht sein und die Elektroden gegeneinander isolieren. Die beiden letzten Anforderungen begrenzen unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Herstellungstechnologien die minimale Elektrolytdicke.

Die Elektroden sollten unter Betriebsbedingungen eine möglichst hohe elektronische Leitfähigkeit und eine hohe katalytische Aktivität für die elektrochemische Reaktion aufweisen. Bei Niedertemperaturzellen ist im elektrochemisch aktiven Bereich der Elektrode ein Katalysator (meist Platin oder Platinlegierungen) notwendig, diese Elektroden bestehen in der Regel aus einer porösen, elektronisch leitenden Trägerstruktur in die Katalysatorpartikel eingebracht sind. Bei den Hochtemperaturzellen reicht die katalytische Aktivität der verwendeten Elektrodenmaterialien (Anode: Nickel, Kathode: Metalloxide) aus. Zum An- und Abtransport der Reaktanden und Reaktionsprodukte ist eine ausreichende Porosität bzw. ein mischleitendes Elektrodenmaterial erforderlich. Im Falle rein elektronisch leitender Elektrodenmaterialien (Metalle, Kohlenstoff) muß eine ausreichende Porosität vorhanden sein. Die Elektrode besteht aus einer elektronisch leitenden Matrix, die Poren können mit den an der Reaktion beteiligten Gasen (Abbildung 1.8, links) und/oder dem Elektrolytmaterial (Abbildung 1.8, rechts) gefüllt sein.

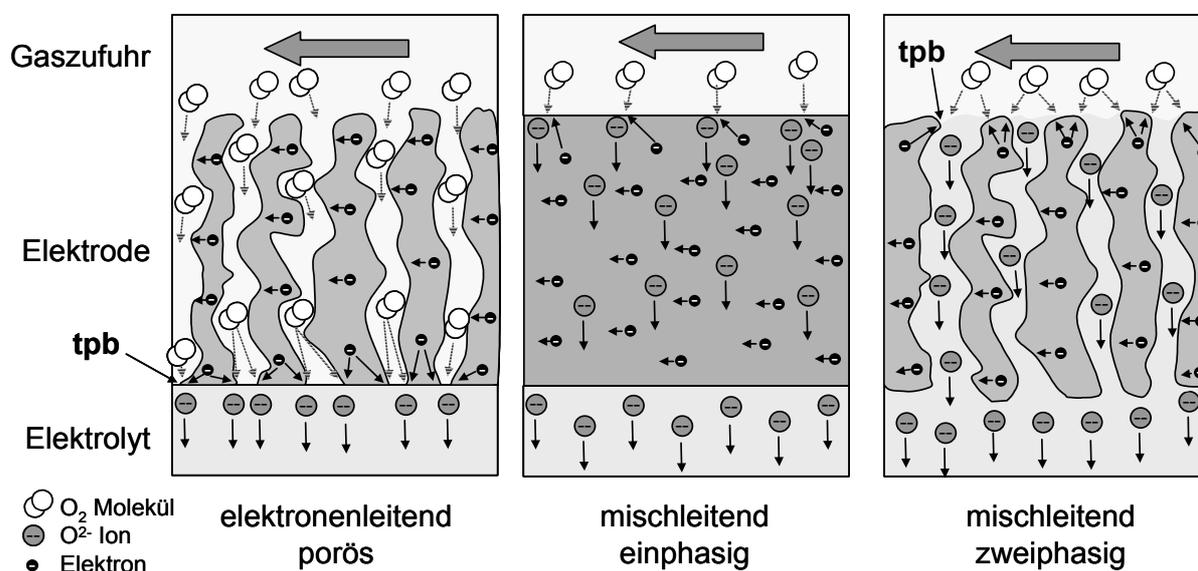


Abbildung 1.8: Typen von BSZ-Elektroden

In den meisten Fällen sind die Elektroden poröse, elektronisch leitende Strukturen deren Poren mit dem Reaktionsgas (links) und/oder Elektrolytmaterial (rechts) gefüllt sind. In diesem Fall sind die elektrochemischen Reaktionen auf die Dreiphasengrenze Elektronenleiter/Elektrolyt/Gasphase (tpb: three phase boundary) beschränkt. Der Einsatz eines einphasigen, mischleitenden Materials (Mitte) ist ebenfalls möglich, die elektrochemischen Reaktionen werden dadurch auf die gesamte Oberfläche der Elektrode ausgedehnt.

Die elektrochemischen Reaktionen sind auf die Dreiphasengrenze Elektronenleiter/Elektrolyt/Gasphase (tpb: three phase boundary) beschränkt, eine hohe Anzahl elektrochemisch aktiver Dreiphasengrenzen ist von Vorteil. Im Falle eines einphasigen, mischleitenden Elektrodenmaterials (Abbildung 1.8, Mitte) findet die elektrochemische Reaktion an der gesamten Grenzfläche Elektrode/Gasphase statt, im Elektrodenmaterial werden Ionen und Elektronen transportiert. Weitere Anforderungen an die Elektrodenwerkstoffe sind chemische und thermomechanische (Festelektrolyte) Kompatibilität zum Elektrolyten.

Die Verbindungselemente zwischen den einzelnen Zellen müssen in Abhängigkeit von der Anordnung der Zellen im Stack unterschiedliche Anforderungen erfüllen (Kap. 1.4.4). Im Falle einer bipolaren Verschaltung der Zellen sind diese am höchsten. Der Interkonnektor muß gasdicht und sowohl in der Brenngas- als auch in der Oxidationsgasatmosphäre unter Betriebsbedingungen chemisch stabil sein. Zudem muß er eine hohe elektronische Leitfähigkeit und einen geringen Übergangswiderstand zu den Elektroden aufweisen. Speziell bei aggressiven, flüssigen Elektrolyten und/oder hohen Betriebstemperaturen ist eine entsprechende Korrosionsbeständigkeit gefordert.

Ähnliche Anforderungen gelten für im Stack verwendete Dichtungselemente. Sie müssen unter den jeweiligen Randbedingungen eine ausreichende chemische Stabilität aufweisen. Bei den Niedertemperaturzellen stellt die Abdichtung zwischen Zellen und Interkonnektoren im Stack kein größeres Problem dar. Die Stackkomponenten können mit Dichtungselementen aus Kunststoff verbunden oder mit Epoxidharzen verklebt werden. Mit steigender Betriebstemperatur steigen die Anforderungen an die Dichtungselemente zwischen den einzelnen Stackkomponenten, zudem müssen thermomechanische Spannungen, die bei inhomogener Temperaturverteilung im Stack auftreten, ausgeglichen werden. Dies ist insbesondere bei der SOFC eine schwierige Entwicklungsaufgabe die auch beim Stackdesign berücksichtigt werden muß.

1.4.4 Baukonzepte für Brennstoffzellen

Aufgrund der typischen Leistungsdichten ($< 1 \text{ W/cm}^2$) und Arbeitsspannungen ($< 1 \text{ V}$) von Einzelzellen, werden für technisch nutzbare Leistungen eine große Anzahl von Zellen seriell verschaltet, um eine akzeptable Spannung für einen Wechselrichter oder elektrischen Verbraucher zu erhalten. Die Einzelzellen werden zusammen mit den Interkonnektoren bzw. Separatoren sowie weiteren Verbindungs- und Dichtungselementen zu Stacks (Zellstapeln) zusammengefügt. Dieser Zellverbund, versehen mit elektrischen und Gasversorgungsanschlüssen, bildet in den meisten Fällen die kleinste Zelleinheit in einem BSZ-System, die bei Versagen ausgetauscht werden kann.

Es existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten die einzelnen Zellen anzuordnen. Bei der bipolaren Verschaltung werden jeweils Anode und Kathode aufeinanderfolgender Zellen durch einen gasdichten, elektrisch leitfähigen Interkonnektor verbunden. Der Vorteil einer bipolaren Verschaltung liegt in den kurzen, senkrecht zum Elektrolyten verlaufenden Strompfaden. Die ohmschen Verluste durch den Stromtransport in den Elektroden sind dementsprechend gering. Der Nachteil dieses Prinzips

liegt in den hohen Anforderungen an Interkonnektor und Dichtungselemente. Bei der monopolaren Verschaltung werden abwechselnd jeweils die Anoden und die Kathoden zweier aufeinanderfolgender Zellen verbunden. Die Verbindungselemente müssen gasdurchlässig und elektrisch isolierend sein. Zudem ist die chemische Stabilität nur unter den reduzierenden Bedingungen an der Anode oder oxidierenden Bedingungen an der Kathode erforderlich. Nachteilig ist, daß der Stromtransport in den Elektroden parallel zum Elektrolyten erfolgt, der Weg und damit der ohmsche Widerstand sind wesentlich größer. Dies erfordert möglichst dicke Elektrodenschichten mit hoher el. Leitfähigkeit.

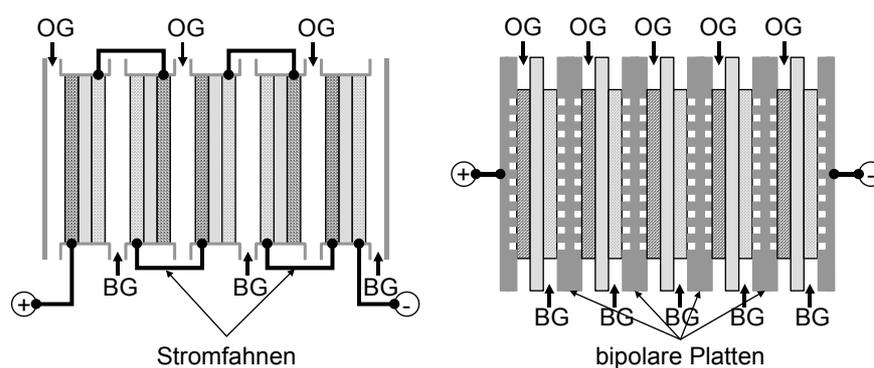


Abbildung 1.9: Baukonzepte für Brennstoffzellen

Das monopolare (links) und das bipolare (rechts) Baukonzept unterscheiden sich im Hinblick auf die ohmschen Verluste und die Anforderungen an Separatoren bzw. Interkonnektoren. [1]

Für die meisten BSZ-Systeme, speziell die mit flüssigen Elektrolyten, kommt ausschließlich das planare Stackdesign zum Einsatz. Bei der SOFC ist die Realisierung verschiedener Zell- und Stackdesigns möglich, da alle Komponenten aus keramischen oder metallischen Festkörpern bestehen.

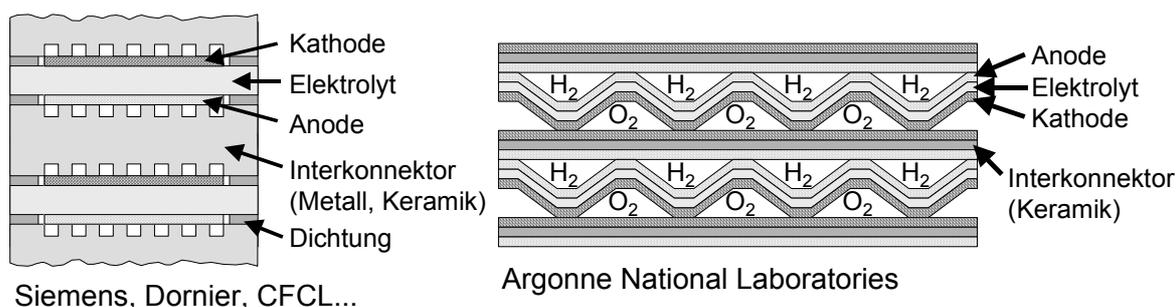


Abbildung 1.10: Planare, bipolare Baukonzepte für SOFC-Stacks

In planaren bipolaren SOFC-Stacks werden die Zellen über metallische oder keramische Interkonnektoren und Dichtungselemente verbunden. Beim monolithischen Konzept wird der Stack als keramischer Körper in einem Schritt hergestellt (rechts). Das monolithische Baukonzept könnte die höchsten Leistungsdichten liefern ($> 1\text{ MW/m}^3$), scheidet aber bisher an materialtechnischen Problemen (Skizzen nicht maßstäblich). [1]

In planaren bipolaren SOFC-Stacks werden metallische oder keramische Interkonnektoren verwendet (Abbildung 1.10). Die maximale Größe planarer, keramischer Einzelzellen liegt herstellungsbedingt zur Zeit bei ca. 500 cm^2 . Um größere Zellflächen zu realisieren müssen mehrere Zellen pro Stackebene parallel eingesetzt werden. Ein Problem liegt bei großflächiger Kontaktierung und Ab-

dichtung zwischen Einzelzellen und bipolaren Platten. Dies kann durch die Minimierung bzw. vollständige Vermeidung von Kontakt- bzw. Dichtflächen gelöst werden, wie es im tubularen Stackdesign von [Siemens Westinghouse](#) realisiert ist. Bei den tubularen und planaren Konzepten in Abbildung 1.11 liegt eine abgewandelte monopolare Verschaltung vor. Dadurch werden großflächige Interkonnektoren und Dichtungen vermieden. Die Leistungsdichte dieser Systeme ist in der Regel niedriger, da höhere Widerstände in den Elektroden in Kauf genommen werden müssen.

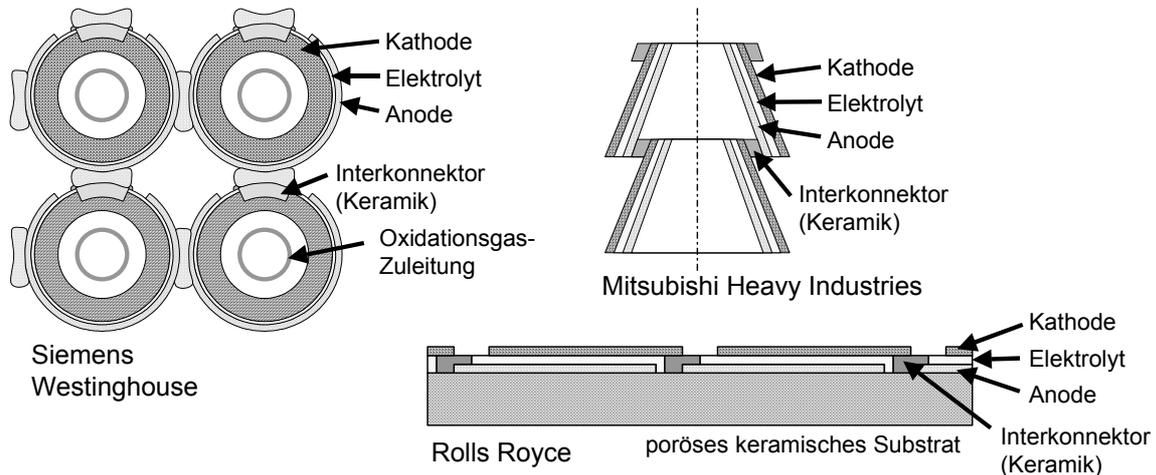


Abbildung 1.11: Tubulare und planare Baukonzepte für SOFC-Stacks

Die hier verwendeten Anordnungen sind der monopolaren Verschaltung ähnlich. Der Stromtransport erfolgt parallel zur Elektrolytoberfläche. Dies hat höhere ohmsche Verluste zur Folge. Ein entscheidender Vorteil dieser Anordnungen ist, daß keine großflächigen Interkonnektoren und Hochtemperatur-Dichtungen im Stack benötigt werden. [1]

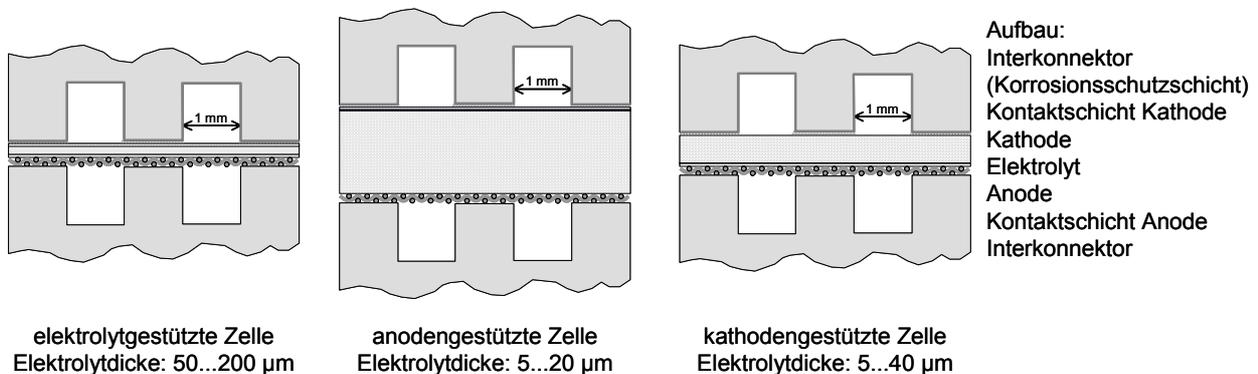


Abbildung 1.12: Planare Zellkonzepte für die SOFC

Verschiedene Zellkonzepte für planare Stacks. Elektrolytgestützte Zellen werden zur Zeit bei [Sulzer Hexis](#) und [CFCL](#) verwendet, elektrodengestützte Konzepte mit Dünnschichtelektrolyten, die eine Absenkung der Betriebstemperatur ermöglichen, werden von praktisch allen SOFC-Entwicklern verfolgt aber bislang nur bei [Siemens Westinghouse](#) in größerem Umfang eingesetzt. [1]

Neben der Form und Verschaltung der Zellen im Stack unterscheiden sich die verschiedenen Konzepte im Aufbau des elektrochemisch aktiven Mehrschichtverbundes. Dieser basiert meist auf einem tragenden Element (Elektrolyt-, Elektroden- oder elektrisch/elektrochemisch inaktives Substrat) auf dem die weiteren Funktionsschichten mittels verschiedenster Verfahren (CVD, EVD, Sputtern, Siebdruck, Plasmaspritzen, ...) aufgebracht werden.

1.4.5 Betriebsstoffe und deren Aufbereitung

Praktisch alle Brennstoffzellentypen funktionieren mit reinem Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel. Im Falle der MCFC muß dem Oxidationsmittel eine entsprechende Menge CO_2 für die elektrochemische Reaktion an der Kathode beigemischt werden. Wird Luft statt reinem Sauerstoff verwendet, steigen in der Regel die Polarisationsverluste an der Kathode. Die daraus resultierende Absenkung des Wirkungsgrades ist bei Verwendung optimierter Elektrodenstrukturen gering, so daß der Betrieb mit Luft ebenfalls kein Problem darstellt.

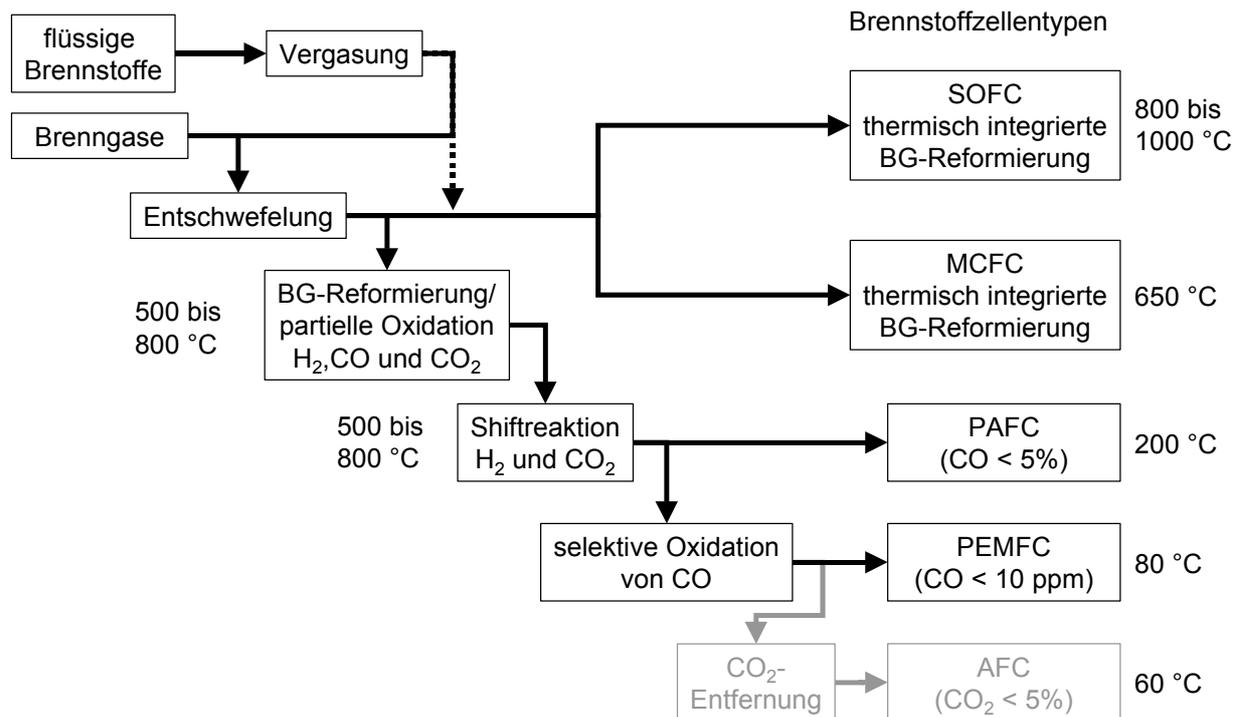
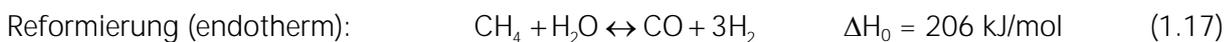


Abbildung 1.13: Brennstoffaufbereitung für verschiedene BSZ-Typen

Neben Wasserstoff können prinzipiell alle verfügbare Brennstoffe wie Erdgas, Butan, Propan, Erdöl, Diesel, Benzin, Kerosin, verschiedene Alkohole, Bio- und Klärgas und selbst Kohle (Kohlevergasung) in Brennstoffzellen umgesetzt werden. Die entscheidende Frage ist, ob sich der Aufwand für die Brennstoffaufbereitung lohnt. Dieser steigt mit sinkender Betriebstemperatur der Zelle. Dabei erhöht sich nicht nur die Anzahl der zusätzlichen Systemkomponenten (Filter, katalytische Reaktoren, Steuerungs- und Regelungstechnik...), es sinkt auch der elektrische Nettowirkungsgrad des Systems, da ein Teil der im Brennstoff enthaltenen Energie bei der Gasaufbereitung verloren geht. [8]

Die bei den NTBSZ durch den Elektrolyten bestimmte maximale Betriebstemperatur begrenzt die thermisch aktivierten elektrochemischen / elektrokatalytischen Reaktionen in den Elektroden. Damit wird die Auswahl der Betriebsstoffe eingeschränkt, es können in der Zelle selbst nur Brennstoffe zum Einsatz kommen, die auch elektrochemisch oder katalytisch umgesetzt werden können. Der Betrieb des Systems mit anderen Brennstoffen ist zwar prinzipiell möglich, erhöht aber den Aufwand für die Gasaufbereitung erheblich und senkt den elektrischen Nettowirkungsgrad des Systems ab. In Abbildung 1.13 sind die notwendigen Stufen zur Brenngasaufbereitung für die verschiedenen BSZ-Typen zusammengestellt. Im Falle von Verunreinigungen im Brenngas (CO_2 , CO , H_2S , ... je nach BSZ-Typ) kann der Katalysator bzw. die Elektrode "vergiftet" werden, d.h. die elek-

trokatalytisch aktiven Oberflächen werden mit diesen Spezies belegt und stehen für die Zellreaktion nicht mehr zur Verfügung. Diese teilweise irreversiblen Vergiftungsprozesse hängen von der Betriebstemperatur, den verwendeten Katalysatorwerkstoffen und der Katalysatorbelegung bzw. der Morphologie der Elektrode ab. Die Anforderungen an die Reinheit der Brenngase sinken i.a. mit steigender Betriebstemperatur und Druck. Im Falle der Niedertemperaturzellen kann durch die Erhöhung der Katalysatorbelegung (Edelmetallkatalysatoren) die Toleranz gegenüber Verunreinigungen vergrößert werden. Dies hat aber höhere Material- und Systemkosten zur Folge. Durch Optimierung der Elektrodenmaterialien und Strukturen kann die Toleranz gegenüber Verunreinigungen ebenfalls signifikant erhöht d.h. die Degradation der Elektrode durch Vergiftung reduziert werden. Bei der SOFC kann dem BSZ-Stack entschwefeltes Erdgas direkt zugeführt werden. Ein direkter elektrochemischer Umsatz des Erdgases, das hauptsächlich aus Methan (CH₄) und anderen höheren Kohlenwasserstoffen besteht, ist bei den bisher realisierten SOFC-Systemen nicht möglich, es muß zuvor durch interne Dampfreformierung (IR: Internal Reforming) und/oder katalytische, partielle Oxidation (CPO: Catalytic Partial Oxidation) in H₂ und CO umgesetzt werden [9]. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der vorhandenen Katalysatoren (meist Ni) ein Gleichgewicht entsprechend der folgenden Reaktionen einstellt:



Die Reaktion (1.16) muß unbedingt vermieden werden, da das Aufspalten von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff zu einer Kohlenstoffablagerung im Stack bzw. in der Elektrode und dadurch zu einem Versagen führt. Aus diesem Grund ist eine ausreichende Menge Wasserdampf mit dem Brenngas zuzuführen, bei der SOFC wird in der Regel mit einem S/C-Verhältnis (S/C: Steam/Carbon) von 2,5 gearbeitet. Bei der internen Reformierung ist die Reaktionsenthalpie der Reformierung zu beachten. Es handelt sich um eine endotherme Reaktion, die Wärme verbraucht. Das heißt, daß dem System an der Stelle, an der diese Reaktion abläuft, Wärme entzogen wird. Dies kann, insbesondere wenn die Reaktion auf den Bereich der Brenngaszuführung an der katalytisch aktiven Anode beschränkt ist, zu einer inhomogenen Temperaturverteilung im Stack führen [VIII]. Läuft die Reaktion hingegen über die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßig verteilt ab, kann sie einen Beitrag zur Kühlung des Stacks liefern. So entsteht unter "normalen" Betriebsbedingungen im Stack eine Verlustwärme von etwa 500 kJ/mol CH₄, die zu einem beträchtlichen Teil (ca. 40 %) für die Reformierung genutzt werden kann [10]. Thermodynamisch betrachtet wird die Verlustwärme aus der Zelle in chemische Energie umgesetzt, die anschließend für die elektrochemischen Reaktionen zur Verfügung steht.

Bei der katalytischen, partiellen Oxidation wird "ein Teil des Erdgases direkt verbrannt". Durch Zuführung von Sauerstoff bzw. Luft wird das Erdgas katalytisch in H_2 , H_2O , CO und CO_2 aufgespalten. Zusätzlich enthält das entstehende Brenngas dann noch den in der Luft vorhandenen Stickstoff. Die partielle Oxidation verläuft exotherm.

partielle Oxidation:
$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 + 2N_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 + 2N_2 \quad \Delta H_0 = -247 \text{ kJ/mol} \quad (1.19)$$

Die partielle Oxidation hat zumindest thermodynamisch einen geringeren Wirkungsgrad der Brenngasaufbereitung zur Folge. Der dem Brenngas zugeführte Stickstoff wirkt sich auf den Wasserstoffpartialdruck und damit auch auf die Polarisationsverluste in der Anode aus. Ein Vorteil der CPO ist, daß kein Dampf und die zu seiner Bereitstellung erforderlichen Komponenten benötigt werden. Für einfache kleine BSZ-Systeme kann diese Einsparung zusätzlicher Komponenten ein entscheidender Vorteil sein.

Bei der SOFC kann auf Katalysatoren in der Regel verzichtet werden, da die konventionellen Ni/YSZ-Cermet Anoden selbst bei niedrigen Betriebstemperaturen ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) ausreichende katalytische Wirkung besitzen. Bei Temperaturen $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ist sie derart hoch, daß die inhomogene Temperaturverteilung aufgrund der Abkühlung des Stacks im Bereich des Brenngaseinlasses ein Problem darstellt. Aus diesem Grund muß bei SOFC-Systemen oft auf eine indirekte, interne Reformierung an einer thermisch integrierten Katalysatorstruktur zurückgegriffen werden. Auswege bieten alternative Anodenmaterialien mit reduzierter katalytischer Aktivität, die eine Verteilung der Reformierung über die gesamte Zellfläche ermöglichen. Wird die katalytische Aktivität für die Reaktion (1.16) verringert, kann dem Brenngas ein deutlich geringerer Wasserdampfanteil zugeführt werden ($S/C < 2$). Dies hat eine höhere theoretische Zellspannung zur Folge. Die weitere Reformierung erfolgt dann mit dem bei der elektrochemischen Reaktion entstehenden Wasserdampf. Optimal wäre eine Anode in der Erdgas bzw. CH_4 direkt in einer elektrochemischen Reaktion umgesetzt werden kann. Dies würde nicht nur einen höheren Wirkungsgrad sondern auch ein deutlich vereinfachtes System ermöglichen. An Anodenstrukturen, die diese Anforderungen erfüllen, wird zur Zeit intensiv gearbeitet [11]. Der Betrieb der SOFC mit anderen Brennstoffen wie Propan, Butan, Heizöl, Diesel, Kerosin oder Biogas ist ebenfalls möglich [12]. Für eine im SOFC-Stack thermisch integrierte Aufbereitung dieser Brennstoffe sind teilweise weitere Systemkomponenten und spezielle Katalysatoren erforderlich.

1.4.6 Anforderungen an BSZ-Systeme

Die primären Anforderungen an ein BSZ-System sind ein möglichst hoher elektrischer Netto- bzw. Gesamtwirkungsgrad bei möglichst niedrigen leistungsspezifischen Kosten. Wie aus dem vorhergehenden Kapitel deutlich wird, werden diese nicht alleine von der BSZ bzw. dem BSZ-Stack sondern vom gesamten System bestimmt, da dieses mit den vorhandenen Brennstoffen betrieben werden muß. Die Anzahl der für das System erforderlichen Komponenten wird im wesentlichen von den

Anforderungen an die Betriebsstoffe, die dem BSZ-Stack direkt zugeführt werden können, bestimmt. Abhängig vom Einsatzbereich (stationär/mobil) ergeben sich weitere Anforderungen bezüglich der Lebensdauer, Betriebszyklen und Lastwechselbeständigkeit sowie der Inbetriebnahmezeit.

Tabelle 1.2: Anforderungen an BSZ-Systeme [1]

	stationäre Anwendungen	mobile Anwendungen
el. Nettowirkungsgrad	30 ... 70 %	$> \eta_{\text{Verbrennungsmotor}}$
Leistungsdichte	0,1 ... 1 W/cm ²	$\geq 1 \text{ W/cm}^2$
Systemkosten	1000 ... 2000 DM/kW	~ 200 DM/kW
Brennstoffe	Erdgas, Kohlegas, Heizöl,...	Benzin, Diesel
Oxidationsgas	Luft	Luft
Lebensdauer (Betriebsdauer)	$\geq 40000 \text{ h}$	$\geq 2000 \text{ h}$
Alterung	$\leq 1 \mu\text{V/h}$	$\leq 10 \mu\text{V/h}$
Betriebszyklen	≥ 100	≥ 5000
Inbetriebnahmezeit	$< 1 \text{ Tag}$	$< 30 \text{ sec}$

Um diesen Anforderungen im Falle der SOFC gerecht zu werden sind an erster Stelle die derzeitigen Kosten um einen Faktor 10 ... 100 zu senken. Einen wesentlichen Beitrag werden dabei die Kosten für den Stack leisten müssen, der Einsatz neuer Materialien und Herstellungsverfahren, die Entwicklung von Zellen, die bei vergleichbarem Wirkungsgrad höhere Leistungsdichten ermöglichen, und die Verbesserung der Langzeitstabilität unter realen Betriebsbedingungen (Lastwechsel, thermische Zyklierung) sind unumgänglich. Eine Verringerung der Kosten wie auch der Degradationserscheinungen sollte auch durch eine Absenkung der Betriebstemperatur um etwa 200 - 300 °C erzielt werden können, da dann im Stack (Interkonnektoren) wie auch in den externen Aggregaten kostengünstigere Werkstoffe eingesetzt werden können. Dazu sind neue Werkstoffe und Zellkonzepte notwendig, die einen effizienten Betrieb bei abgesenkten Betriebstemperaturen ermöglichen. Degradationsprozesse in der Zelle wie Interdiffusion, Korrosion und Verdichtung der Elektroden sollten bei niedrigerer Temperatur deutlich langsamer ablaufen, dieser Vorteil kann unter Umständen durch den Einsatz anderer Materialsysteme zunichte gemacht werden.

1.4.7 Möglichkeiten und Grenzen von BSZ

Die verschiedenen BSZ-Typen und die im Falle der SOFC unterschiedlichen Baukonzepte, die für den stationären Einsatz in Frage kommen, unterscheiden sich aus Nutzersicht im wesentlichen durch

- die leistungsspezifischen Kosten
- die erreichbaren Systemwirkungsgrade
- die Betriebstemperatur bzw. durch das Temperaturniveau der Nutzwärme
- das einsetzbare Brennstoffspektrum.

Die NTBSZ-Systeme (AFC, PEMFC, PAFC) benötigen Wasserstoff als Brennstoff für den Stack. Für den Betrieb mit Erdgas ist ein Reformier mit Gasreinigung erforderlich, damit werden die Systemkosten erhöht und der Gesamtwirkungsgrad reduziert. Der Einsatz von anderen Brennstoffen ist bei

Nutzung entsprechender Reformertechnik auch denkbar aber mit entsprechend höherem Aufwand verbunden. Das Temperaturniveau der Abgase liegt relativ niedrig ($< 200\text{ °C}$), eine Nutzung in nachgeschalteten Turbinen oder als Prozeßdampf ist z. Zt. nicht rentabel.

Die HTBSZ-Systeme (MCFC, SOFC) können die im Stack produzierte Abwärme direkt für die Reformierung des Brenngases verwenden, dadurch wird der Wirkungsgrad dieser Systeme im Erdgasbetrieb deutlich erhöht. Bei der SOFC liegt dieser noch etwas günstiger als bei der MCFC, da hier kein CO_2 -Kreislauf erforderlich ist. Die hohe Betriebstemperatur eröffnet die vielseitige Nutzung der Abwärme, in kleinen Anlagen zur Gebäudeheizung, in größeren zur Prozeßdampfversorgung oder zur Kopplung mit nachgeschalteten Gas- und/oder Dampfturbinen zur weiteren Steigerung des elektrischen Wirkungsgrades. Der effiziente Einsatz verschiedener Brenngase wie z.B. Klär- und Biogas oder Kohlegas aber auch flüssiger Brennstoffe (Heizöl, Benzin) ist in den HTBSZ ohne übermäßigen Aufwand möglich. Die Kosten für die Systemkomponenten steigen aber in der Regel mit steigender Betriebstemperatur ebenfalls an, da z.B. für Wärmetauscher, Leitungen und Reformer hochtemperaturbeständige Werkstoffe (HT-Legierungen) und aufwendige Bearbeitungsverfahren erforderlich werden. (Eine Ausnahme bilden die Katalysatoren, mit sinkender Betriebstemperatur werden in der Regel größere Mengen hochwertigerer (Edelmetall-) Katalysatoren notwendig.)

Tabelle 1.3: Möglichkeiten von BSZ-Systemen [1]

	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Betriebstemperatur	60-80 °C	200 °C	650 °C	bis 1000 °C
Brennstoff zur Zelle	Wasserstoff (H_2) ¹⁾	Wasserstoff (H_2) ¹⁾	H_2 , Erdgas, Biogas, Kohlegas ²⁾	H_2 , Erdgas, Biogas, Kohlegas ²⁾
El. Nettowirkungsgrad (mit Erdgas)	38 – 42 %	38 – 42 %	50 – 55 %, mit GUD $> 65\%$ ³⁾	50 – 55 %, mit GUD $> 65\%$ ³⁾
Anwendung	mobil, BHKW	KWK	KW, KWK	KW, KWK
Typische Leistung	2 – 200 kW_{el}	200 kW_{el}	200 kW – 10 MW	1 kW – 10 MW
Entwicklungsstand	Prototyp 3 kW_{el} , 200 kW_{el}	Kleinserie 200 kW_{el} , 11 MW_{el}	Demonstration 250 kW_{el} , 2 MW_{el}	Demonstration 1 kW_{el} , 250 kW_{el}

1) Bei Einsatz eines Reformers auch Erdgas oder Biogas

2) interne Reformierung möglich

3) Systemstudien für Anlagen $> 10\text{ MW}$, bisher 220 kW_{el} SOFC + Mikroturbine: 57 %

KW: Kraftwerk, KWK: Kraft-Wärme-Kopplung

Die wichtigste Motivation bei der Entwicklung der SOFC sind die hohen erreichbaren Wirkungsgrade, die im Bereich von einigen 100 kW über 50 % und im Leistungsbereich einiger 10 MW mit GUD-Kopplung um 70 % liegen können, jeweils um etwa 10 Prozentpunkte über konventionellen Technologien wie Gas- oder Dieselmotor sowie Gasturbine und GUD-Kraftwerk. Im Vergleich zwischen PAFC und SOFC werden die aufgrund der hohen Betriebstemperaturen und der damit verbundenen internen Reformierung höheren elektrischen Nettowirkungsgrade bei Erdgasbetrieb deutlich (Abbildung 1.14).

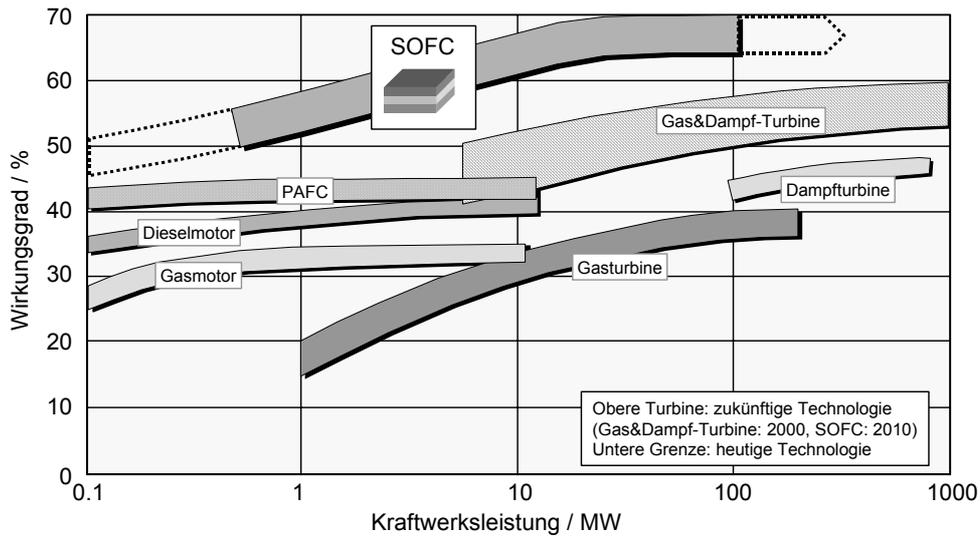


Abbildung 1.14: Elektrische Nettowirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungsanlagen

Systemstudien zufolge sollten mit SOFC-Systemen die höchsten elektrischen Nettowirkungsgrade erreichbar sein, da die Abgase in nachgeschalteten Gas- und/oder Dampfturbinen genutzt werden können. Inzwischen liegen die elektrischen Nettowirkungsgrade der verschiedenen Technologien wieder dichter als hier gezeigt zusammen, da die konventionellen Technologien wieder stark aufgeholt haben. [5]

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Absenkung der Emissionen (Stickoxide, Kohlenmonoxid und höhere Kohlenwasserstoffe, Abbildung 1.15) der sich im Vergleich zum Gasmotor für NTBSZ- und HTBSZ-Systeme aufgrund niedrigerer Betriebstemperaturen und höherer Wirkungsgrade ergibt.

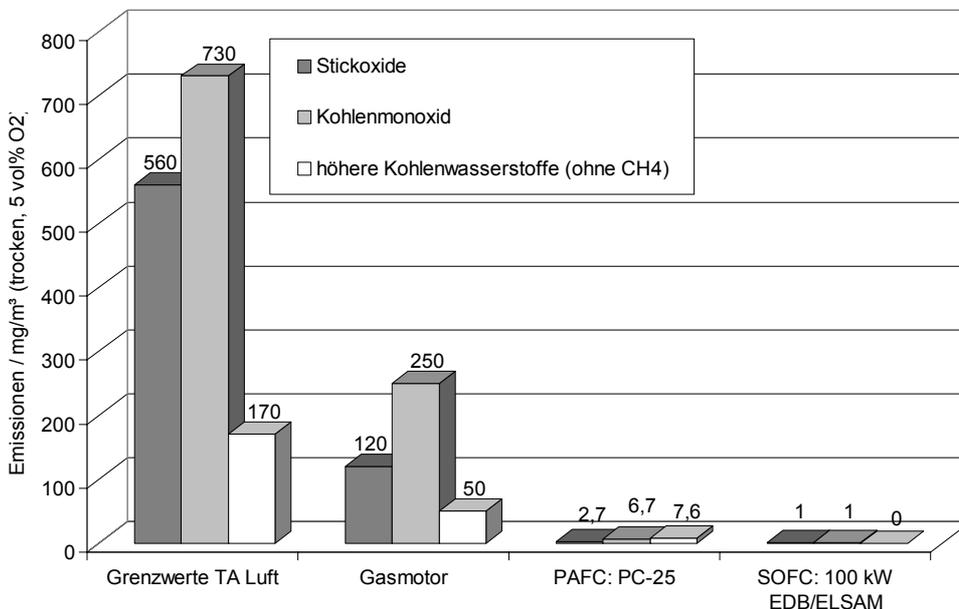


Abbildung 1.15: Emissionsvergleich Gasmotor, PAFC und SOFC

Im Vergleich zu konventionellen Technologien (hier Gasmotor mit $\lambda = 1$ und Dreiwege-Katalysator) verursachen BSZ-Systeme wesentlich geringere Schadstoffemissionen. [4]

2 Werkstoffe für die SOFC und deren Eigenschaften

Das Grundelement der SOFC, die Einzelzelle, besteht aus einer drei- oder mehrschichtigen keramischen Verbundstruktur. Der gasdichte Festelektrolyt trennt die beiden porösen Elektroden und leitet nur die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode (Alternativ wären auch protonenleitende Festelektrolyten möglich, diese befinden sich z.Zt. noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium und werden im folgenden nicht weiter betrachtet). An der Kathode entstehen aus molekularem Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen Sauerstoffionen, die durch den Elektrolyten wandern und an der Anode unter Abgabe von Elektronen mit dem Brenngas zu Wasserdampf und CO_2 reagieren (siehe Abbildung 1.1).

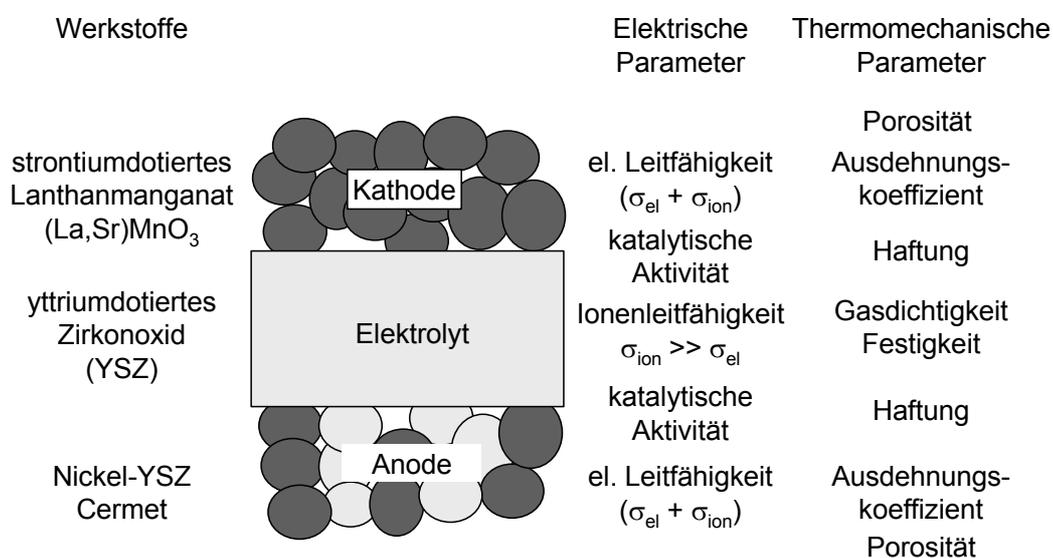


Abbildung 2.1: Werkstoff- und Gefügeeigenschaften der SOFC

Die Komponenten der SOFC-Einzelzelle müssen verschiedene elektrische und elektrokatalytische wie auch chemische, mechanische und thermomechanische Eigenschaften erfüllen. [1]

Die Materialanforderungen sind bei Betriebstemperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C extrem hoch. Die eingesetzten Werkstoffe müssen sowohl elektrische und elektrokatalytische Eigenschaften im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Zelle als auch chemische, mechanische und thermomechanische Eigenschaften im Hinblick auf die (Langzeit-) Stabilität der Zelle erfüllen.

2.1 Elektrolyt

Das Standard-Elektrolytmaterial der SOFC ist yttriumdotiertes Zirkonoxid (YSZ) [13]-[16]. In der Elementarzelle des Kristallgitters von kubischem YSZ bilden die O^{2-} -Ionen ein dichtgepacktes Teilgitter. Die Bindung ist überwiegend ionisch, was dem Zirkonoxid seine hervorragende chemische Stabilität und den hohen Schmelzpunkt von weit über 2000 °C verleiht. Durch Zugabe der Dotierung wird nicht nur die kubische Struktur vom Schmelzpunkt bis zur Raumtemperatur stabilisiert (ab ca. $8\text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$: 8YSZ) sondern auch die Sauerstoffionenleitfähigkeit des YSZ erzeugt, da durch den Einbau von zwei Y^{3+} -Ionen auf die Gitterplätze von Zr^{4+} jeweils eine Sauerstoffleerstelle im Gitter

entsteht. Die Anzahl der beweglichen Ladungsträger (d.h. bewegliche Sauerstoffionen) entspricht der Anzahl der Sauerstoffleerstellen, da der Transport der Sauerstoffionen über Platzwechsel im Kristallgitter (Sauerstoffion springt auf Leerstellenplatz) erfolgt [17].



Die maximale ionische Leitfähigkeit wird bei YSZ mit einer Dotierstoffkonzentration von ca. 8 ... 10 mol% Y_2O_3 erreicht, bei höherer Dotierung des ZrO_2 bilden sich Sauerstoffleerstellencluster aus, so daß die Leitfähigkeit nicht weiter ansteigt. Die geringe elektronische Leitfähigkeit von dotiertem Zirkonoxid beruht darauf, daß die Elektronen im Gitter lokalisiert sind da die Kationen wie auch die Sauerstoffionen ihre Wertigkeit unter den gegebenen Randbedingungen nicht ändern. Bei typischen Betriebstemperaturen und Sauerstoffpartialdrücken ($0,21 \dots 10^{-20}$ atm) der SOFC liegt die Überföhrungszahl t_i nahezu bei 1.

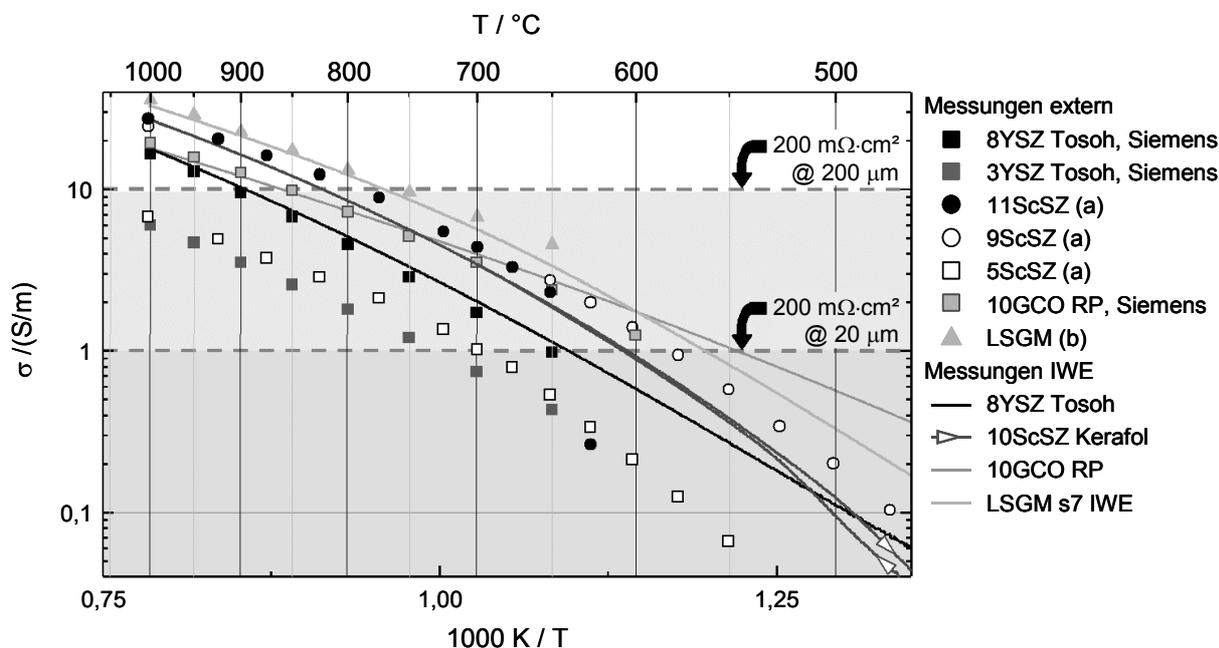


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in Festelektrolyten

Die thermisch aktivierte Sauerstoffionenleitfähigkeit in oxidkeramischen Festelektrolyten bedingt in Abhängigkeit von der technisch realisierbaren Elektrolytdicke Betriebstemperaturen zwischen 600 und 1000 °C. [1], [18], [19], (a) aus [20], (b) aus [23]

Für die ionische Leitfähigkeit in keramischen Festelektrolyten ist das Produkt der Konzentration der zur Verfügung stehenden, beweglichen Ladungsträger, d.h. hier die Konzentration der Sauerstoffleerstellen $[V_O^{**}]$ und ihrer Beweglichkeit $B_{V_O^{**}}$ maßgebend.

$$\sigma(T) = 2 \cdot e_0 \cdot B_{V_O^{**}}(T) \cdot [V_O^{**}] \tag{2.2}$$

Während die Ladungsträgerkonzentration in der Regel durch die Dotierung bzw. Zusammensetzung des Festelektrolyten vorgegeben ist, zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund der thermisch aktivierten Platzwechselforgänge eine exponentielle Temperaturabhängigkeit.

Die thermisch aktivierte ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten bedingt die hohen Betriebstemperaturen für die SOFC.

$$B_{V_0}(T) = B_{V_0}^0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (2.3)$$

Die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit E_A ändert sich bei vielen Festelektrolytssystemen mit der Temperatur. Dies kann durch Phasenumwandlungen sowie durch die verschiedenen Widerstandsanteile (Bulk- und Korngrenz Widerstand), die unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen, bedingt sein. Fremdstoffe durch verunreinigte Ausgangsmaterialien oder Verunreinigungen, die während des Herstellungsprozesses eingetragen werden, können die Sauerstoffionenleitfähigkeit in keramischen Festelektrolyten maßgeblich beeinflussen. Ebenso spielt die Mikrostruktur des keramischen Festelektrolyten (Korngrößenverteilung, Poren), die im wesentlichen von der Beschaffenheit der Ausgangsstoffe und dem Herstellungsprozeß abhängt, eine entscheidende Rolle [24]-[26].

Eine signifikant höhere ionische Leitfähigkeit des Zirkonoxids kann durch die Dotierung mit Scandium anstelle von Yttrium erzielt werden [20],[21], da der Ionenradius der Sc^{3+} -Ionen (81 pm) im Vergleich zu Y^{3+} -Ionen (92 pm) näher an dem des Zr^{4+} (79 pm) liegt. In scandiumdotiertem Zirkonoxid (ScSZ), das mit einer Dotierung von ca. 10 mol% Sc_2O_3 die höchste Leitfähigkeit aufweist, besitzen die Sauerstoffionen bzw. Leerstellen aufgrund der geringeren Verzerrung des Kristallgitters durch die kleineren Sc^{3+} -Ionen eine höhere Beweglichkeit.

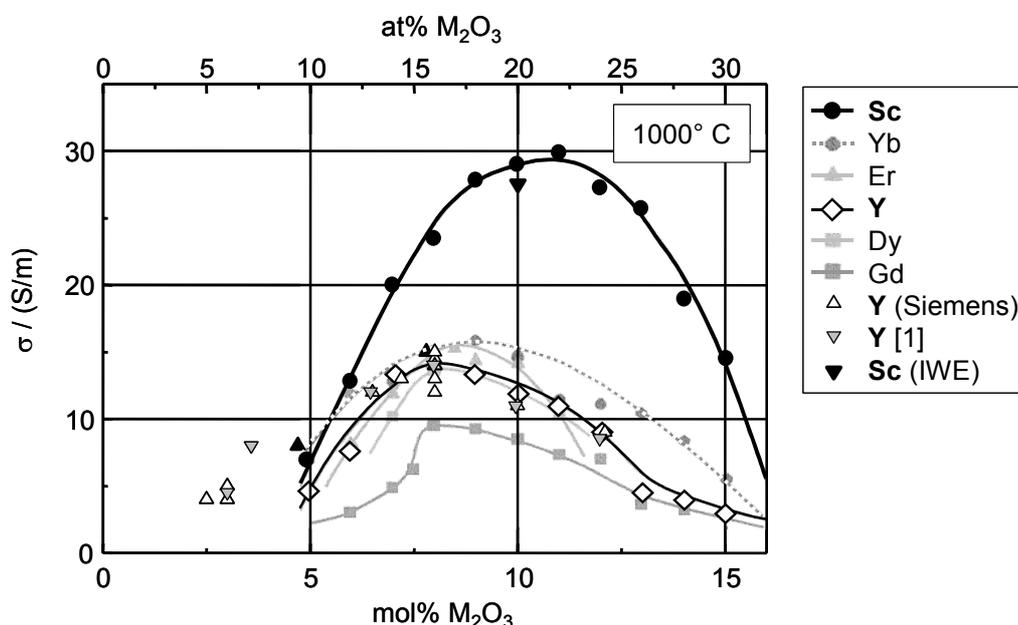


Abbildung 2.3: Einfluß der Dotierung auf die Leitfähigkeit von ZrO_2

Die Sauerstoffionenleitfähigkeit in dotiertem Zirkonoxid wird von der Art und Konzentration der Dotierung bestimmt. Weitere wichtige Faktoren stellen die Reinheit des Ausgangsmaterials sowie die Mikrostruktur des gesinterten keramischen Festelektrolyten dar. Verunreinigungen (z.B. Si), die sich an Korngrenzen anlagern sowie isolierende Zweitphasen oder Poren können die ionische Leitfähigkeit beeinträchtigen oder eine zusätzliche elektronische Leitfähigkeit zur Folge haben. [19],[20]

Im Gegensatz zum 8YSZ findet im 10ScSZ beim Absenken der Temperatur bei ca. 500 °C – 600 °C eine Phasenumwandlung von der kubischen in die rhomboedrische Phase statt (Abbildung 2.4). Dies ist mit einer geringeren Beweglichkeit und höheren Aktivierungsenergie der Beweglichkeit verbunden. In diesem Temperaturbereich sinkt die Leitfähigkeit unter die des 8YSZ ab (Abbildung 2.2). Eine derartige Abnahme der Leitfähigkeit wurde bei Dotierstoffkonzentrationen ≤ 9 mol% Sc_2O_3 nicht beobachtet [20] obwohl nach den bislang existierenden Phasendiagrammen (Abbildung 2.4) auch hier eine Phasenumwandlung stattfinden müßte. Die Phasenumwandlung kann durch eine geringere Sc-Konzentration oder weitere Dotierstoffe (z.B. Y_2O_3 , CeO_2 [20]-[22]) vermieden werden. Die Phasenumwandlung ist mit keiner signifikanten Längenänderung verbunden, welche hohe mechanische Spannungen auf die Elektroden ausüben würde. Ein Abplatzen von Elektroden-schichten aufgrund mechanischer Spannungen wurde bislang nicht beobachtet.

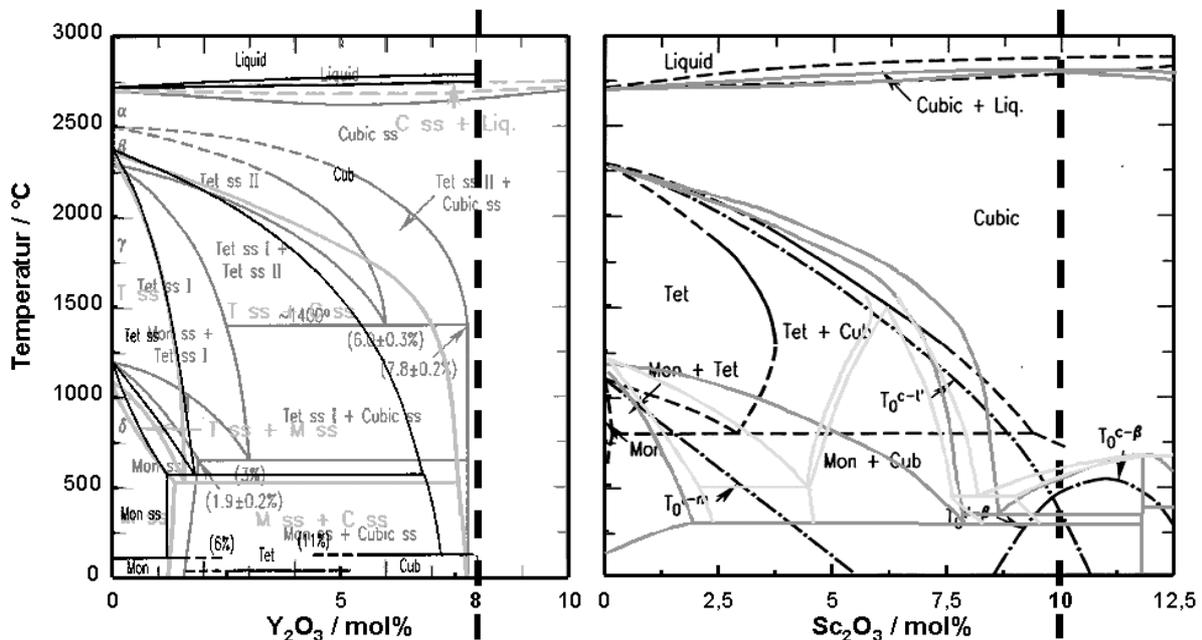


Abbildung 2.4: Phasendiagramme für die Systeme $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Während YSZ mit einer Dotierstoffkonzentration von 8 – 10 mol% Y_2O_3 bis Raumtemperatur in der kubischen Phase vorliegt findet im Falle von ScSZ eine Phasenumwandlung bei ca. 500 °C statt. In obigen Abbildungen sind verschiedene Phasendiagramme der Systeme $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ aus [27] überlagert.

Ein Nachteil von YSZ und ScSZ ist der hohe Rohstoffpreis für die Dotierstoffe, speziell das Scandiumoxid. Kostengünstigere Dotierstoffe wie beispielsweise Mg oder Ca haben aber eine deutlich geringere Ionenleitfähigkeit zur Folge und kommen daher für den Einsatz in der SOFC nicht in Frage. Dieser Nachteil kann durch den Einsatz einer geringeren Dotierstoffkonzentration von 3 - 5 mol% Y_2O_3 bzw. Sc_2O_3 vermindert werden. Obwohl in diesem Fall eine geringere Sauerstoffionenleitfähigkeit vorliegt, sind diese Zusammensetzungen insbesondere für selbsttragende Elektrolytsubstrate von Vorteil, da das teilstabilisierte Zirkonoxid (TZP) eine wesentlich höhere mechanische Stabilität aufweist.

Neben dotiertem Zirkonoxid waren in den letzten 10 Jahren weitere sauerstoffionenleitende Festelektrolyte Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Das größte Potential im Hinblick auf einen Einsatz in der SOFC wurde dotiertem Ceroxid und Lanthangallaten eingeräumt.

Ceroxid (CeO_2) besitzt im Vergleich zu Zirkonoxid bei entsprechender Dotierung mit dreiwertigen Kationen (z.B. Gd, Sm, Y) eine speziell auch bei niedrigeren Betriebstemperaturen höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit. Ein entscheidender Nachteil des Ceroxids ist, daß es in reduzierenden Bedingungen, wie sie auf der Anodenseite der SOFC auftreten, Sauerstoff abgibt und damit seine Wertigkeit ändert [28],[29].

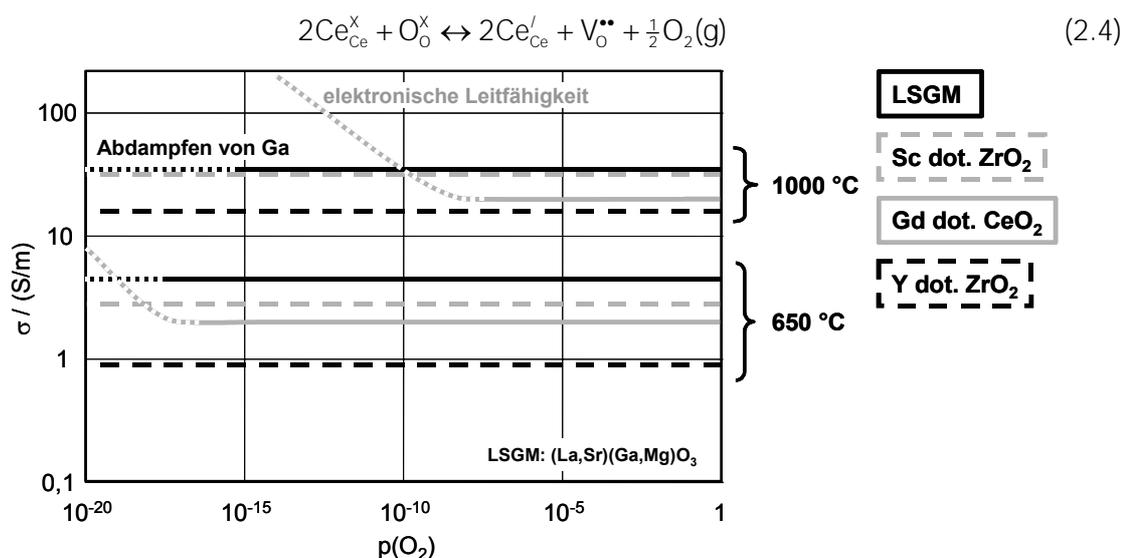


Abbildung 2.5: Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks

Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Y- bzw. Sc-dotierten Zirkonoxiden zeigt im für die SOFC interessanten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Im Falle von dotierten Ceroxiden steigt bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken die Leitfähigkeit aufgrund der zusätzlich einsetzenden ionischen Leitfähigkeit. LSGM ist bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Betriebstemperaturen problematisch da Gallium abdampft. [18]

Durch Wertigkeitswechsel der Kationen ($\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$, Transport lokalisierter Ladungsträger über einen Small Polaron Hopping Mechanismus) entsteht eine zusätzlich elektronische Leitfähigkeit, die zu einem partiellen Kurzschluß der Zelle führt. Dies führt zu einer verringerten Leerlaufspannung, da im unbelasteten Fall ein Sauerstoffionenstrom entsprechend dem elektronischen Leckstrom durch den Elektrolyten fließt und eine entsprechende Menge Brenngas „verbraucht“ (Anhang 7.5). Die daraus resultierende Verringerung des Wirkungsgrades wird speziell bei niedrigen Betriebstemperaturen (500 °C – 700 °C) durch die höhere ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten kompensiert [30]. Weitere Punkte, die gegen die Verwendung von dotiertem Ceroxid als tragendes Elektrolytsubstrat sprechen, sind die im Vergleich zum YSZ geringere mechanische Stabilität sowie die Gitteraufweitung unter reduzierenden Bedingungen (ca. 2 % lineare Ausdehnung bei Variation des $p(\text{O}_2)$ von 10^{-10} auf 10^{-20}). Ein entscheidender Vorteil von dot. Ceroxid gegenüber Zirkonoxid ist die höhere chemische Kompatibilität gegenüber elektrochemisch aktiven Kathodenmaterialien.

Während an der Grenzfläche Kathode / dot. Zirkonoxid in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kathodenwerkstoffes und den Herstellungsbedingungen (Sinter Temperatur) isolierende Zweitphasen auftreten können, die den Polarisationswiderstand der Kathode erheblich vergrößern, wurde dies an der Grenzfläche Kathode / dot. Ceroxid nicht beobachtet [31]. Daher bietet sich der Einsatz von dot. Ceroxid als „Schutzschicht“ an der Grenzfläche Kathode / YSZ-Festelektrolyt an. Dot. Ceroxid ist als keramische Phase in einem Anoden-Cermet eine interessante Alternative zu YSZ, da es unter den dort vorherrschenden Bedingungen mischleitend ist [32]. Zellverbunde mit Ceroxid-Zwischenschichten wie auch mehrschichtige (Dünnschicht-) Elektrolyte wurden und werden von verschiedenen Gruppen entwickelt und getestet ([33]-[35]).

Tritt in derartigen Verbundstrukturen eine Phasengrenze dot. Zirkonoxid / dot. Ceroxid auf so muß bei Herstellung und im Betrieb eine Interdiffusion an der Grenzfläche vermieden werden, da (dotierte) Zirkonoxid/Ceroxid-Mischkristalle im Vergleich zum dot. Zirkonoxid bzw. dot. Ceroxid eine wesentlich geringere ionische Leitfähigkeit aufweisen [36]. Aufgrund der geringfügig unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Zirkonoxid und Ceroxid wie auch des meist unterschiedlichen Sinterverhaltens der Ausgangsstoffe ist die Optimierung der Grenzfläche Zirkonoxid/Ceroxid im Hinblick auf Interdiffusion, Poren- und Rißbildung entscheidend.

Lanthangallate, in der Regel LSGM: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-d}$ mit $x, y \approx 0,1 \dots 0,2$, sind seit ihrer Entdeckung [37], [38] Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. LSGM besitzt zwischen 500 und 1000 °C, dem derzeit diskutierten Betriebstemperaturbereich der SOFC, die höchste Sauerstoffionenleitfähigkeit. Zudem besitzt LSGM eine hervorragende chemische Stabilität gegenüber den meisten Kathodenmaterialien, die Ausbildung von störenden Fremdphasen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt wurde nicht beobachtet. Allerdings können hohe Herstellungs- oder Betriebstemperaturen zu einer Interdiffusion an der Grenzfläche Kathode/LSGM führen [39]. Die Eindiffusion von Bestandteilen wie Fe, Mn und insbesondere Co aus der Kathode führen zu einem Anstieg der elektronischen Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials [40] und können im Extremfall einen Kurzschluß der Zelle zur Folge haben. Weitere Nachteile sind der hohe Rohstoffpreis für Gallium bzw. Galliumoxid und die geringe mechanische Stabilität von LSGM. Aus diesem Grund ist es fraglich, ob LSGM als tragendes Elektrolytsubstrat in der SOFC sinnvoll eingesetzt werden kann. Weiter Nachteile von LSGM sind die geringe chemische Kompatibilität gegenüber dem Standardanodenwerkstoff Nickel bzw. Nickeloxid (Ausbildung von Fremdphasen) [39] sowie die geringe Stabilität in reduzierenden Atmosphären. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffpartialdrücken gehen in relativ kurzer Zeit erhebliche Anteile des im Perowskitgitter gebundenen Galliums in die Gasphase über [41]. Dies kann in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen zu einer Galliumverarmung und somit zu einem Versagen des Elektrolyten führen. Dieses Problem könnte unter Umständen durch weitere Dotierung und angepaßte Anodenwerkstoffe gelöst werden. Obwohl bisherige Untersuchungen von SOFC-Einzelzellen mit LSGM-Festelektrolyten im besonderen bei niedrigen Betriebs-

temperaturen z.T. hervorragende Ergebnisse lieferten, bleibt es fraglich ob LSGM im Hinblick auf Kosten und Langzeitstabilität unter Betriebsbedingungen als Festelektrolyt in der SOFC eine reelle Chance hat. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Festelektrolyte für die SOFC sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile verschiedener Festelektrolyte für die SOFC {18}

	YSZ	GCO	LSGM	ScSZ
+	Stabilität in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären mechanische Stabilität (speziell 3YSZ) Langzeitstabilität über mehr als 40.000 h unter Betriebsbedingungen nachgewiesen Rohstoffe und Elektrolytsubstrate am Markt verfügbar	chemische Kompatibilität gegenüber den meisten Kathodenmaterialien hohe elektronische Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen (Einsatz in der Anode)	chemische Kompatibilität gegenüber den meisten Kathodenmaterialien	Stabilität in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären mechanische Stabilität (speziell 3...5ScSZ) bessere Langzeitstabilität im Vergleich zu YSZ
-	geringe ionische Leitfähigkeit (speziell 3YSZ) chemisch inkompatibel gegenüber verschiedenen Kathodenmaterialien	Kurzschluß durch elektronische Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen mechanische Stabilität	Ga-Evaporation chemisch inkompatibel gegenüber NiO mechanische Stabilität	Kosten und Verfügbarkeit von Scandiumoxid

2.2 Elektroden

Im Gegensatz zu Zellen mit flüssigen oder Polymermembran-Elektrolyten beschränkt der thermische Ausdehnungskoeffizient und die mechanische Festigkeit eines keramischen Festelektrolyten (YSZ mit $\alpha = 10,5-11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, GCO und LSGM geringfügig höher) die Auswahl der Werkstoffe für Elektroden und weitere Komponenten des SOFC-Stacks. Die Elektrodenwerkstoffe wie auch der Interkonnektor müssen in der SOFC im Hinblick auf ihr thermomechanisches Verhalten an den Elektrolyten angepaßt werden. Sie müssen bei Betriebstemperatur in den oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen speziell auch an den Grenzflächen zu den anderen Zellkomponenten eine ausreichende chemische Stabilität aufweisen. Die Anforderungen im Hinblick auf katalytische Aktivität sind aufgrund der hohen Betriebstemperatur bei der SOFC einfacher zu erfüllen, auf den Einsatz von Edelmetallen kann verzichtet werden.

2.2.1 Kathode

In Abbildung 2.6 sind mögliche Transportwege für verschiedene Sauerstoffspezies ($\text{O}_2(\text{g})$, $\text{O}_x(\text{ad})$, O^{2-}) bei der Sauerstoffreduktion in einer Kathodenstruktur für die SOFC dargestellt. Der exakte Ablauf der einzelnen Reaktionsschritte, die dabei auftretenden Sauerstoffspezies und die Transportprozesse im Bereich der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt sind bislang weitgehend ungeklärt. Der Umfang der damit verbundenen Polarisationsverlustanteile hängt sowohl von der Material-

zusammensetzung und der Mikrostruktur der Kathode als auch von den aktuellen Betriebsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Stromdichte bzw. Spannungsverlust) ab. Während für mischleitende Kathodenmaterialien mit hoher Sauerstoffionenleitfähigkeit auf Basis separat ermittelbarer Materialparameter (Sauerstoffdiffusions- und Oberflächendurchtrittskoeffizienten) der vornehmlich im Bulk ablaufende Sauerstofftransport über entsprechende Modelle [42] beschrieben werden kann, stehen exakte Informationen über die an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen und Transportprozesse (Art der Sauerstoffspezies, Ort der Reaktion, Oberflächendiffusionskoeffizienten) weitgehend aus. Ein umfassendes, allgemein gültiges Modell zur Beschreibung der Sauerstoffreduktion fehlt.

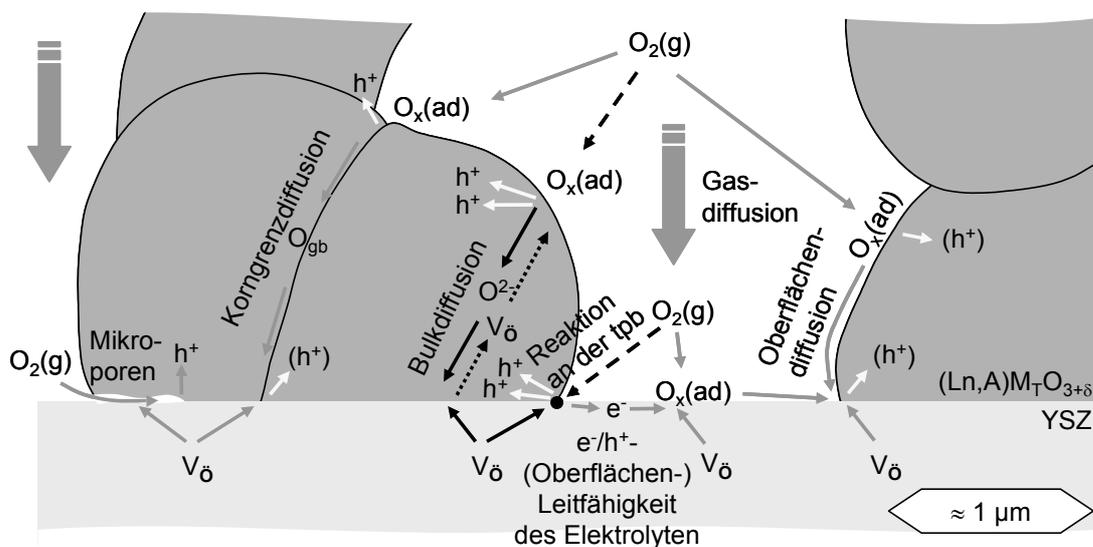


Abbildung 2.6: Sauerstoffspezies und Reaktionspfade bei der Sauerstoffreduktion

Die Reduktion des molekularen Sauerstoffs aus der Gasphase ($O_2(g)$) erfolgt über mehrere serielle und/oder parallele Reaktionsschritte (Adsorption, Dissoziation, Ionisation) und Transportprozesse (Gas-, Oberflächen-, Korngrenz- und Bulkdiffusion). [32]

Auf eine detaillierte Beschreibung verschiedener in der Literatur zu findender Modelle für die Sauerstoffreduktion in SOFC-Kathoden sei hier verzichtet. Eine Zusammenstellung unterschiedlicher, auf experimentellen Untersuchungen basierender Reaktionsmodelle findet sich in [32].

Entsprechend der zuvor genannten möglichen Transportwege und Reaktionen können ganz allgemein die folgenden Anforderungen an eine Kathodenstruktur für die SOFC gestellt werden:

- hohe elektronische Leitfähigkeit , zusätzliche ionische Leitfähigkeit ist von Vorteil
- ausreichend hohe, offene Porosität
- möglichst hohe elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion
- chemische Stabilität in oxidierenden Atmosphären (Luft) z.T. mit geringem Wasserdampf und CO_2 -Anteil bei Temperaturen bis zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (bzw. bis zur Herstellungstemperatur)
- chemische und thermomechanische Kompatibilität zum Festelektrolyten, auch bei lastwechselbedingten Sauerstoffpartialdruckvariationen ($10^{-5} < p(O_2) < 1$)
- optimierte, langzeitstabile Mikrostruktur; kein Nachsintern/Verdichtung bei Betriebstemperatur
- Strukturstabilität bei Last- und Temperaturzyklen

Als Kathodenmaterial werden heute ausschließlich elektronisch- bzw. mischleitende Metalloxide eingesetzt, die in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen bis 1000 °C die notwendige Stabilität aufweisen. In der Regel werden Perowskite (ABO_3) der Zusammensetzung $LnM_TO_{3+\delta}$ (Ln: Lanthanide, M_T : Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ...), die zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit auf dem A-Platz mit Strontium oder Kalzium dotiert sind, verwendet. Durch gezielte Dotierung bzw. Wahl der Zusammensetzung kann die elektronische und ionische Leitfähigkeit wie auch der thermische Ausdehnungskoeffizient in weiten Grenzen variiert und somit ein für den Elektrolyten maßgeschneiderter Kathodenwerkstoff entwickelt werden.

In SOFC-Systemen werden unter anderem auch aus Kostengründen in der Regel Lanthan oder im Fall von tragenden Kathodensubstraten preiswertere Mischungen aus verschiedenen Lanthaniden (La, Pr, Nd, ...) [43] auf dem A-Platz eingesetzt. Andere Zusammensetzungen mit Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, ... wurden in verschiedenen Studien (z.B. [39] [44] [47]) untersucht und lieferten im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit der Kathode teilweise bessere Werte. Der Schwerpunkt bisheriger Arbeiten lag auf La-basierten Perowskiten, die im Vergleich zu anderen Kathodenwerkstoffen mit wesentlich höherem Aufwand für den Einsatz in der SOFC entwickelt wurden [13]-[15],[45],[46].

Auf dem B-Platz wird in der Regel Mangan verwendet, dotiertes Lanthanmanganat ($(La,Sr)MnO_3$ (LSM) mit Strontiumanteilen zwischen 15 und 30 % ist das bisher am weitesten verbreitete Kathodenmaterial für die SOFC. Es wurde und wird in den Stacks nahezu aller SOFC-Entwickler eingesetzt [48]...[58]. LSM besitzt im Vergleich zu 8YSZ einen geringfügig höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die chemische Kompatibilität zu YSZ ist zufriedenstellend.

LSM mit unterschiedlichem Strontiumanteil und variiertes Stöchiometrie ist im Hinblick auf seine Defektchemie und elektrische Eigenschaften [59]...[62], thermodynamische Stabilität in Kontakt mit dem Elektrolyten (YSZ) [63]...[68], elektrochemischen Eigenschaften als Kathodenmaterial [70]...[78], Einfluß der Mikrostruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften der Kathode [79]...[81] in den oben genannten (und vielen weiteren) Arbeiten untersucht worden. Die für den Einsatz von LSM als Kathode in der SOFC wichtigen Aspekte sind im folgenden zusammengefaßt.

Lanthanmanganat ist ein p-Halbleiter. Der Ladungsträgertransport erfolgt in Form einer Polaronenleitung (small polaron hopping) durch auf den Übergangsmetallionen (Mn^{3+}) lokalisierte Defektelektronen (Mn^{4+}). Im undotierten Lanthanmanganat liegt in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck ein Teil des Mangans als Mn^{4+} vor. Dies muß aus Elektroneutralitätsgründen durch Kationenleerstellen oder Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen kompensiert werden. Da letztere in der Perowskitstruktur unmöglich sind [62] ergibt sich die Elektroneutralitätsbedingung wie folgt:

$$[Mn_{Mn}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = 3[V_{La}^{///}] + 3[V_{Mn}^{///}] \quad (2.5)$$

Die Konzentration der Ladungsträger und damit die elektronische Leitfähigkeit kann durch Dotierung mit niederwertigen Kationen (Sr) auf dem A-Platz (z.B. Sr^{2+}) weiter erhöht werden, dann gilt:

$$[Mn_{Mn}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = 3[V_{La}^{III}] + 3[V_{Mn}^{III}] + [Sr_{La}^{\prime}] \quad (2.6)$$

Die Konzentration der Sauerstoff- bzw. Kationenleerstellen wird über den Oxidationszustand des Mangans vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung und der Temperatur bestimmt. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck wird Mangan reduziert ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$), die Konzentration der Kationenleerstellen nimmt ab bzw. es entstehen zusätzliche Sauerstoffleerstellen.

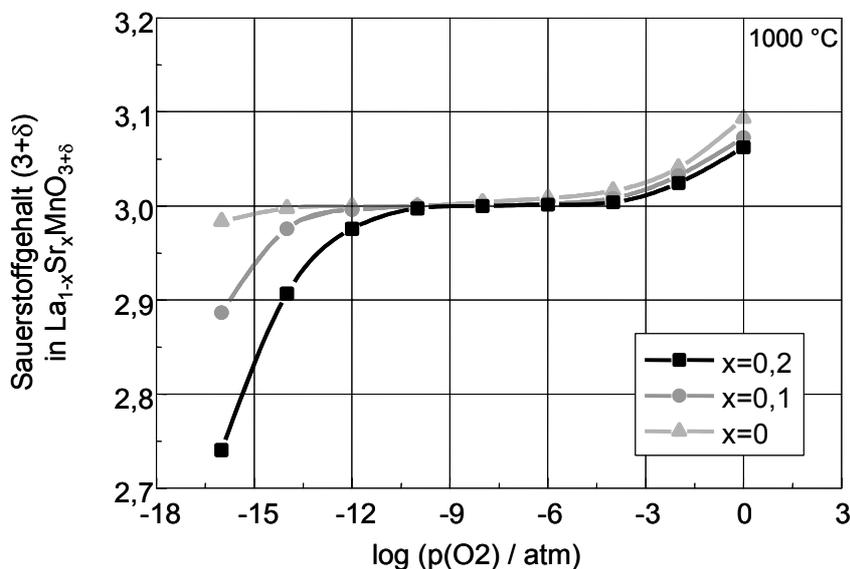
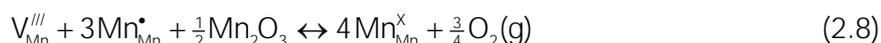
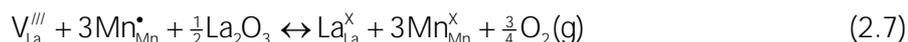


Abbildung 2.7: Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Lanthanmanganate zeigen in oxidierenden Atmosphären ($10^{-6} \text{ atm} < p(O_2) < 1 \text{ atm}$) einen Sauerstoffüberschuß bzw. Kationenleerstellen, bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken bilden sich Sauerstoffleerstellen aus. [61]

Steht in diesem Fall freies Lanthanoxid und/oder Manganoxid zur Verfügung so kann es in das Perowskitgitter eingebaut werden:



Andernfalls entstehen Sauerstoffleerstellen:



HREM-Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich bei den Kationenleerstellen in $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ im wesentlichen um A-Platz Defizite V_{La}^{III} handelt [4],[82],[83]. Demzufolge liegt in der stöchiometrischen Zusammensetzung in Luft ($p(O_2) = 0,21$) überschüssiges Lanthan vor. Dieses kann in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren (Größe und Morphologie der La_2O_3 - bzw. $La(OH)_3$ -Partikel,) mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden (Tabelle 5.2, Anteile i.d.R. $\leq 1\%$). Wird ein derartiges Kathodenmaterial bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1400 °C mit dem YSZ-Elektrolyten versintert, entsteht an der Grenzfläche LSM/YSZ eine Lanthanzirkonatschicht ($La_2Zr_2O_7$), ein Isolator, der die elektrischen Eigenschaften der Kathode beeinträchtigen kann:



Mit steigender (Sinter-) Temperatur und längerer thermischer Behandlung/Auslagerung nimmt die Dicke der Schicht zu, da Mangan aus dem Kathodenmaterial in das YSZ eindiffundiert, während das freigesetzte Lanthan, welches eine wesentlich geringere Löslichkeit in YSZ besitzt, mit dem Zirkon zu Lanthanzirkonat reagiert [84],[85]. Aus diesem Grund sollten Sintertemperatur und Zeit für eine LSM-Kathode möglichst niedrig gehalten werden (1100 – 1200 °C, 1 – 5 h).

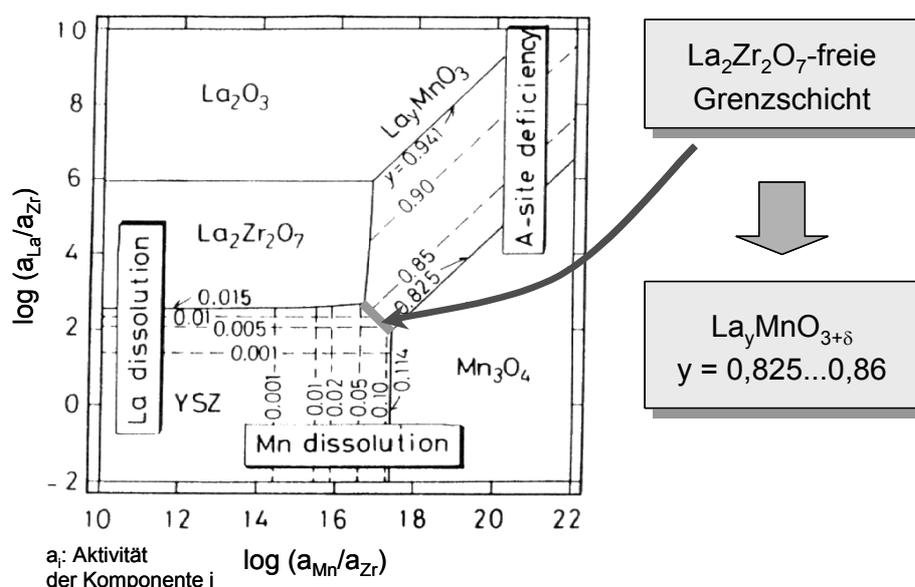


Abbildung 2.8: Chemisches Potentialdiagramm des Systems La-Mn-Zr-O

Im La-Mn-Zr-O System existiert zwischen La_yMnO_3 und ZrO_2 nur im Bereich $0,825 < y < 0,86$ ein stabiler Bereich, höhere La-Anteile haben die Ausbildung einer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase zur Folge (hier: $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ bar}$, $T = 1300 \text{ °C}$) [87]

In Abbildung 2.8 ist das chemische Potentialdiagramm des Systems La-Mn-Zr-O dargestellt. Ohne näher auf die Konstruktion des Diagramms [86] einzugehen, sei hier nur darauf hingewiesen, daß im Bereich einer direkten Grenzlinie zwischen zwei Phasen (z.B. zwischen La_yMnO_3 und YSZ für $0,825 < y < 0,86$) diese stabil nebeneinander vorliegen können. Für höhere y Werte ist die Ausbildung einer Lanthanzirkonat-Phase zu erwarten.

Da LSM in oxidierender Atmosphäre eine verschwindend geringe Sauerstoffleerstellenkonzentration besitzt, ist der Sauerstoffionentransport im Festkörper zu vernachlässigen. Mit dem in [42] vorgestellten Modell ergibt sich für den alleinigen Sauerstoffionentransport durch den Festkörper (Durchtritt an der LSM-Oberfläche → Diffusion im LSM-Bulk → Übertritt in den Festelektrolyten an der Grenzfläche LSM/YSZ) unter Berücksichtigung typischer Strukturparameter poröser LSM-Kathoden ein flächenbezogener Polarisationswiderstand von ca. $100 \Omega\text{cm}^2$. Der Innenwiderstand (ohmsche und Polarisationsanteile von Kathode, Elektrolyt und Anode zusammen) von hochentwickelten SOFC-Einzelzellen mit LSM-Kathode liegt unter gleichen Randbedingungen deutlich unter $1 \Omega\text{cm}^2$. Es ist daher davon auszugehen, daß die elektrochemischen Teilreaktionen über die Dreiphasen-

grenzen Kathode / Gasraum / Elektrolyt ablaufen. In einer porösen LSM-Kathodenstruktur mit einer typischen Schichtdicke zwischen 20 und 200 µm erfolgt der Sauerstoff-(ionen)-transport zur Dreiphasengrenze im wesentlichen in den Poren (Gasdiffusion). Zudem kann angenommen werden, daß Sauerstoff an der LSM-Oberfläche adsorbiert wird und die adsorbierten Spezies entlang der Oberfläche zur Dreiphasengrenze diffundieren. Im Falle eines sehr hohen Spannungsabfalls an der Kathode, der in der SOFC unter realen Betriebsbedingungen nicht auftreten sollte, kann die Absenkung der Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt zur lokalen Ausbildung von Sauerstoffleerstellen im LSM führen (siehe Abbildung 2.7), die Bereiche werden sauerstoffionenleitend, durch den zusätzlichen Transportpfad wird der Widerstand der Kathode verringert ([70]-[72]). Im Vergleich zu strontium- bzw. kalziumdotierten Lanthanmanganat, dem derzeitigen Standardkathodenmaterial, kann die elektronische und ionische Leitfähigkeit wie auch die katalytische Aktivität durch den Einsatz anderer Übergangsmetalle wie Fe, Ni und/oder Co auf dem B-Platz signifikant erhöht werden [88],[89]. In der Zusammensetzung $La_{1-x}(Sr,Ca)_xM_T O_{3+\delta}$ steigt elektronische wie auch die Sauerstoffionenleitfähigkeit bzw. der Diffusionskoeffizient und die Oberflächenaustauschrate mit steigender Dotierung auf dem A-Platz sowie in der Reihe $Cr < Mn, Fe < Co, (Ni)$ auf dem B-Platz.

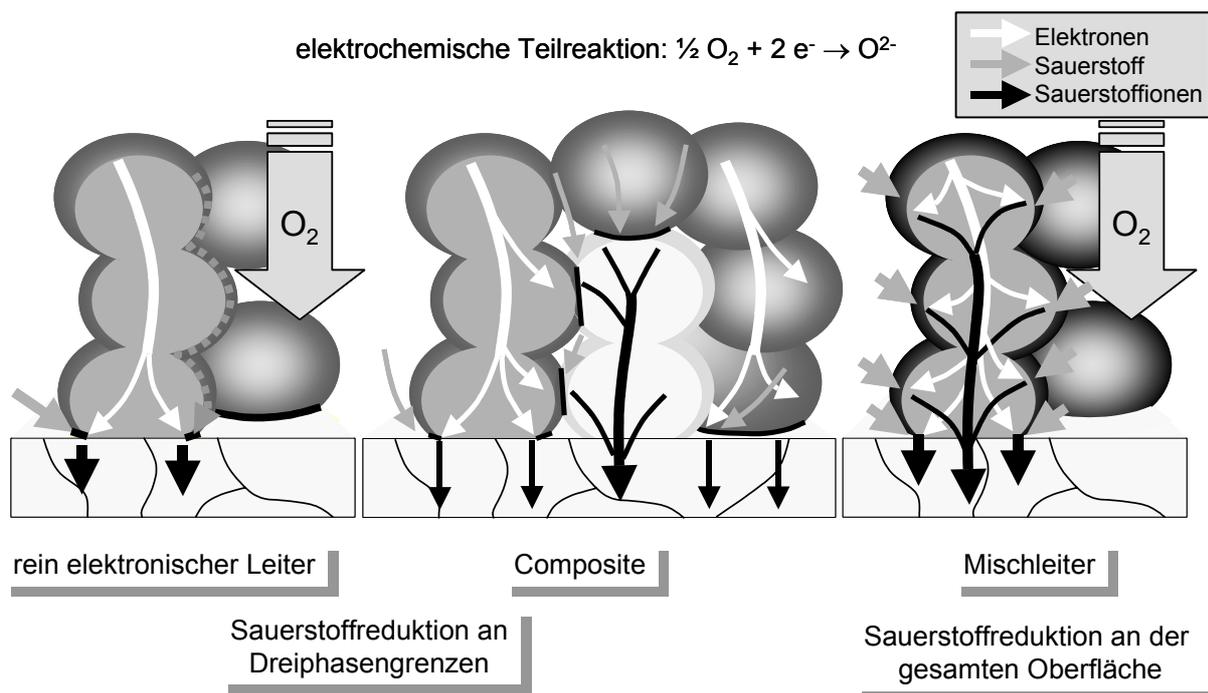


Abbildung 2.9: Typen elektronisch und mischleitender Kathoden

Während das Standardkathodenmaterial LSM nur eine vernachlässigbar geringe ionische Leitfähigkeit besitzt und die elektrochemischen Reaktionen auf die Dreiphasengrenze beschränkt sind, ermöglichen mischleitende Kathodenwerkstoffe die Ausdehnung der elektrochemisch aktiven Zone auf die gesamte Oberfläche. Im Falle einer Composite-Kathode, bestehend aus einer elektronisch und einer ionisch leitenden Phase, kann die elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen in das Volumen der Kathode ausgedehnt werden. {21},{32}

Theoretisch lassen mischleitende Kathodenmaterialien niedrigere Verluste bei der Reduktion des Sauerstoffs erwarten, da die elektrochemischen Teilreaktionen nicht auf die Dreiphasengrenze Kathode / Elektrolyt / Gasraum beschränkt sind (Abbildung 2.9, [45],[90]). In einer mischleitenden Kathode kann der Sauerstoff an der gesamten Kathodenoberfläche bzw. der inneren Oberfläche der porösen Kathodenstruktur reduziert werden um als Sauerstoffion durch den Festkörper an die Grenzfläche Kathode/Elektrolyt zu diffundieren. Der Einbau der Sauerstoffionen in den Elektrolyten kann dann an der gesamten Kontaktfläche Kathode/Elektrolyt erfolgen. Prinzipiell könnte eine derartige Kathode, eine ausreichende ionische Leitfähigkeit vorausgesetzt, auch als dichte Schicht aufgebracht werden, während für ein Material ohne oder mit geringer ionischer Leitfähigkeit eine offene Porosität und möglichst viele Dreiphasengrenzen unverzichtbar sind. Mit den zur Verfügung stehenden Materialien, ist der elektrochemisch aktive Bereich mischleitender Kathodenstrukturen auf eine Entfernung von wenigen μm von der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt beschränkt [42]. Eine offenporöse Kathodenstruktur ist auch hier von Vorteil da die Diffusion molekularen Sauerstoffs in den Poren im Vergleich zur Diffusion von Sauerstoffionen im Festkörper deutlich geringere Verluste hervorruft. Der Sauerstofftransport in einer mischleitenden Kathode wird vom Sauerstoffdiffusionskoeffizienten D und die Oberflächenaustauschrate k des eingesetzten Kathodenwerkstoffs bestimmt [91]. In Abbildung 2.10 sind Daten beispielhaft für das $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ -System zusammengestellt. Die hier aufgeführten Werte für D und k wurden durch ^{18}O -Austauschexperimenten ermittelt. Unter Betriebsbedingungen ändert sich die Sauerstoffionenleitfähigkeit entsprechend der sauerstoffpartialdruckabhängigen Konzentration der Sauerstoffleerstellen.

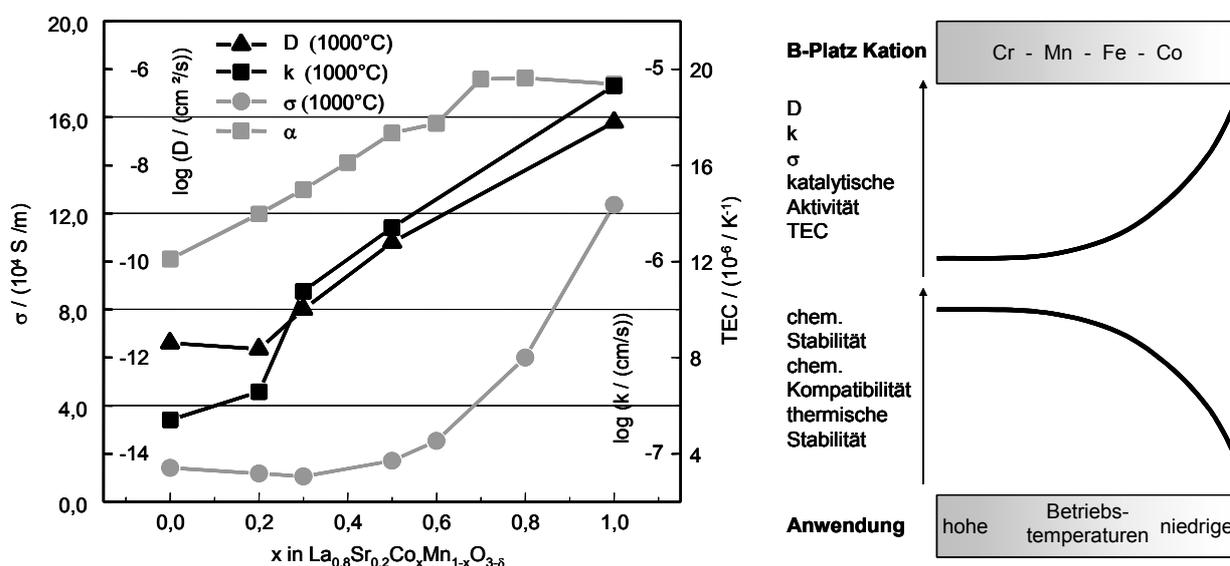


Abbildung 2.10: Eigenschaften des Systems $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_{3+\delta}$

Einfluß des B-Platz Kations im System $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_{3+\delta}$ am Beispiel $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$: Thermischer Ausdehnungskoeffizient (TEC: Thermal Expansion Coefficient), elektronische Leitfähigkeit σ , Sauerstoffdiffusionskoeffizient D und Oberflächenaustauschrate k . [4],[89]

Dotierte Lanthankobaltate, die im Hinblick auf elektronische Leitfähigkeit σ , Sauerstoffdiffusionskoeffizient D und Oberflächenaustauschrate k ideal erscheinen, scheiden nicht nur aufgrund des hohen TEC als Kathodenschicht in Verbindung mit einem YSZ-Elektrolyten aus. Beim Einsatz von Zusammensetzungen mit hohem Kobaltanteil auf dem B-Platz erfolgt eine Reaktion zwischen Kathode und Elektrolyt, die eine Ausbildung von Sekundärphasen ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3) an der Grenzfläche zur Folge hat [46],[92],[93]. Die Zweitphasen, die insbesondere beim Aufsintern der Kathodenschicht aber auch unter Betriebsbedingungen entstehen, führen zu einem deutlich höheren Polarisationswiderstand und einer schnellen Degradation der Kathode. Durch Verringerung des Kobaltanteils auf etwa 20 % kann der thermische Ausdehnungskoeffizient an den des YSZ besser angepaßt werden. Zusammensetzungen wie $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ liefern dennoch in direkter Verbindung mit dem YSZ-Elektrolyten keine zufriedenstellende Performance, in Verbindung mit einer Ceroxid-Schutzschicht bzw. einem mehrschichtigen Elektrolyten wurden aber speziell bei niedrigen Betriebstemperaturen deutlich höhere Leistungen im Vergleich zu einer LSM-Kathode erreicht werden [35],[94],[95]. Im Hinblick auf eine langzeitstabile Mikrostruktur und Porosität, die durch Sinterprozesse im Betrieb wie auch Belastungs- und Temperaturzyklen nicht beeinträchtigt wird, sind für diese Kathoden deutlich niedrigere Betriebstemperaturen notwendig, da das Material ansonsten mit der Zeit verdichtet wird.

2.2.2 Anode

Die Anforderungen an ein Anodenmaterial für die SOFC sind im folgenden zusammengestellt:

- hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit
- möglichst hohe elektrokatalytische Aktivität für die anodischen Teilreaktionen
- angepaßte katalytische Aktivität (interne Reformierung)
- optimierte, langzeitstabile Mikrostruktur (Porosität)
- chemische Stabilität in reduzierenden Atmosphären (H_2 , CO) mit hohem Wasserdampf und CO_2 -Anteil bei Temperaturen bis zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$
- chemische und thermomechanische Kompatibilität zum Festelektrolyten (thermozyklierbar)
- Strukturstabilität bei Reduktions/Oxidations-Zyklen
- Stabilität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen und Verunreinigungen ($\text{H}_2\text{S}, \dots$)

In der reduzierenden Atmosphäre des Brenngases können Metalle als Elektrodenmaterial eingesetzt werden. Dabei ist zu beachten, daß in einem SOFC-Stack im Bereich des Brenngasauslasses aufgrund der Brenngasausnutzung von über 80 % ein hoher Wasserdampf- und CO_2 -Anteil im Brenngas enthalten sind. Dies schließt die Verwendung vieler Metalle aus. Das am häufigsten verwendete Anodenmaterial ist Nickel. Um den hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Nickel ($18 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) zu kompensieren und um die Dreiphasengrenze Nickel/YSZ/Brenngas zu vergrößern, wird in der Regel ein Ni/YSZ-Cermet (Ceramic-Metal) verwendet das aus einer ionenleitenden und einer elektronenleitenden Phase besteht. Ni/YSZ-Cermet Anoden kommen bei fast allen SOFC-Herstellern zum Einsatz [48]...[58]. Bei der Herstellung geht man in der Regel von Nickeloxid aus,

das mit YSZ vermischt zu einer Elektrodenstruktur verarbeitet wird. Da das Nickel oxidiert vorliegt, können die notwendigen thermischen Behandlungsschritte (Sinterprozesse) in Luft erfolgen, die Umwandlung in metallisches Nickel erfolgt in der Regel erst bei der Inbetriebnahme des Stacks.

Die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität einer Ni/YSZ-Cermet Anode wird, abgesehen von Verunreinigungen und anderen Produktionsfehlern, im wesentlichen von der Mikrostruktur des Cermet bestimmt. Um eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit zu erhalten, muß in dem Cermet eine durchgehende Ni-Matrix vorliegen. Das Ni/YSZ-Mischungsverhältnis muß unter Berücksichtigung der Morphologie der Ausgangsstoffe optimiert werden. Dabei muß ein Kompromiß zwischen elektrischer Leitfähigkeit (hoher Nickelanteil, große Ni-Partikel) und thermischem Ausdehnungskoeffizienten (geringer Nickelanteil, optimierte Partikelgrößenverteilung von Ni und YSZ) gefunden werden. Für einen geringen Polarisationswiderstand ist eine dreidimensionale Durchdringungsstruktur von elektronenleitendem Nickel und ionenleitendem YSZ mit einer großen Anzahl elektrochemisch aktiver Dreiphasengrenzen (d.h. möglichst feine Ni- und YSZ-Partikel) notwendig. Eine Ursache für die Degradation der Anode ist die Agglomeration/Versinterung des Nickels, welche eine Verringerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen zu Folge hat. Dieser Effekt kann ebenfalls durch eine geeignete Mikrostruktur vermindert werden, z.B. eine Stabilisierung der Ni-Partikel durch ein YSZ-Gerüst, das ein Versintern des Nickels verhindert [96]-[105].

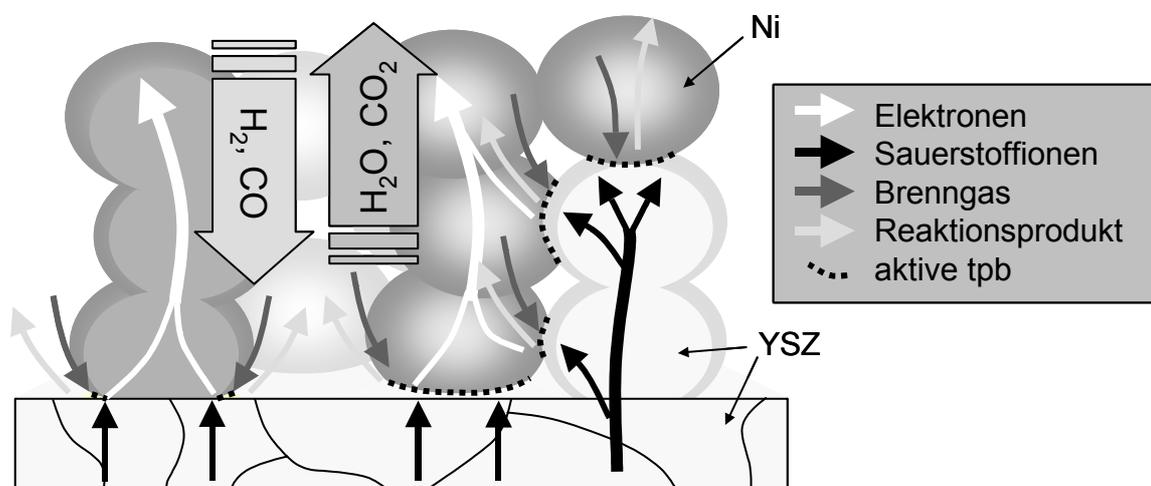


Abbildung 2.11: Transportprozesse in einer Ni/YSZ-Cermet Anode

Im Gegensatz zu metalloxidbasierten Kathodenstrukturen sind Elektronen bzw. Sauerstoffionentransport in einer Ni/YSZ-Cermet Anode auf die metallische (Ni) bzw. keramische (YSZ) Phase beschränkt. Entscheidend ist, dass beide Phasen jeweils eine durchgängige Matrix bilden. Weisen einzelne Ni- oder YSZ-Partikel keinen elektrischen Kontakt zum Interkonnektor bzw. zum Elektrolytsubstrat auf, bleiben sie inaktiv. [1]

Im Falle einer Ni/YSZ-Cermet Anode sollte die SOFC nicht mit reinem Erdgas oder Methan betrieben werden können, da dies eine Kohlenstoffablagerung auf dem katalytisch aktiven Nickel in der Anodenstruktur zur Folge hat (siehe Kap. 1.4.5). In der Regel werden SOFC-Systeme mit Wasserdampf/Methan-Verhältnissen (S/C-ratio: steam to carbon ratio) von ca. 2 betrieben um eine Auf-

kohlung der Anode wie auch der Brenngaszuleitungen im Stack zu vermeiden. Das zugeführte Erdgas/Wasserdampf-Gemisch wird zudem in einem im Stack thermisch integrierten Reformer (vor-)reformiert, um eine Zerstörung der Zelle aufgrund thermisch induzierter mechanischer Spannungen im Stack, die sich durch die am Brenngaseinlaß aufgrund der hohen katalytischen Aktivität von Nickel „schlagartig“ ablaufende endotherme Reformierungsreaktion ergeben, zu vermeiden.

2.3 Interkonnektoren und Dichtungsmaterialien

Als Interkonnektor werden in der SOFC keramische und/oder metallische Werkstoffe eingesetzt. In Abhängigkeit vom Zell- und Stackdesign (Kap. 1.4.4) und der Betriebstemperatur werden unterschiedliche Anforderungen an den Interkonnektor gestellt. Für den oberen Temperaturbereich mit Betriebstemperaturen $> 900\text{ °C}$ bieten keramische Werkstoffe, meist dotierte Lanthanchromate (LaCrO_3) Vorteile im Hinblick auf chemische Stabilität und Korrosionsbeständigkeit. Spezielle Hochtemperaturlegierungen (z.B. $\text{CrFe5Y}_2\text{O}_3$) mit an den Elektrolyten angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten können ebenfalls verwendet werden. Während keramische Interkonnektoren in der oxidierenden Atmosphäre der Kathode keine Korrosionsprobleme zeigen, ist bei Verwendung von metallischen Interkonnektoren im oberen Betriebstemperaturbereich ($800 - 1000\text{ °C}$) der Einsatz einer keramischen Schutzschicht unumgänglich. Derartige Schutzschichten bestehen in der Regel aus einem Metalloxid wie es in der Kathode (LSM) oder für einen keramischen Interkonnektor (LSCr) Verwendung findet.

Auch an die Dichtungsmaterialien, die innerhalb des SOFC-Stacks Verwendung finden, werden hohe Anforderungen gestellt. Häufig kommen Glas- oder Glaskeramik-Lote zum Einsatz, der Stack wird bei Temperaturen $> 1000\text{ °C}$ gefügt. Die großflächige Abdichtung planarer Stacks stellt ein bisher nicht zufriedenstellend gelöstes Problem dar. Speziell für den mobilen Einsatz von SOFC-Systemen müssen flexible Dichtungsmaterialien entwickelt werden. Da alle SOFC-Komponenten vollständig aus keramischen und/oder metallischen Festkörpern gefertigt werden, bestehen beim Design der Zelle und des Stacks größere Freiheiten. Verschiedene SOFC-Systeme kommen so ohne oder nur mit geringen Dichtungsflächen innerhalb des Stacks aus (Siemens-Westinghouse / Sulzer-Hexis).

2.4 Entwicklungsziele für SOFC-Werkstoffe und Verbundstrukturen

Wie bei allen zur Zeit in der Entwicklung stehenden Brennstoffzellen liegt auch bei der SOFC das Ziel in der Realisierung hocheffizienter, kostengünstiger Systeme. Für die SOFC-Einzelzelle leitet sich daraus die Forderung nach einem hohen elektrochemischen Wirkungsgrad ab, eine hohe Leistungsdichte, die sich nicht nur in den Herstellungskosten sondern auch im Raumbedarf und Gewicht des Systems widerspiegeln wird, erfordert einen geringen Innenwiderstand der Zelle, der über den angestrebten Betriebszeitraum ($\sim 40.000\text{ h}$ für stationäre Systeme) nur minimal ansteigen darf ($< 0,1\text{ \%}$ / 1000 h). Geringe leistungsspezifische Investitionskosten können einerseits über eine

hohe Leistungsdichte andererseits aber auch über kostengünstige Rohstoffe und Herstellungsverfahren realisiert werden. Es ist davon auszugehen, daß es in der Zukunft verschiedene Konzepte und Einsatzgebiete für die SOFC geben wird, die Einzelzellen müssen dabei an die jeweiligen Anforderungen angepaßt werden.

Eines der wichtigsten Ziele der derzeitigen SOFC-Entwicklung ist eine deutliche Absenkung der Betriebstemperatur auf 600 - 800 °C für stationäre, erdgasbetriebene Systeme und darunter für zukünftige mobile Anwendungen. Damit können für den Interkonnektor und andere Systemkomponenten wesentlich günstigere Werkstoffe eingesetzt werden, die Degradation der Zell- und Stackkomponenten verlangsamt und Anfahrzeiten verkürzt werden.

Die Entwicklung von Anoden zur internen Reformierung oder direkten elektrochemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Erdgas (Hauptbestandteil Methan), stellt einen weiteren Schwerpunkt der internationalen Forschung dar [11], [VIII], [IX]. Die Verringerung der katalytischen Aktivität durch alternative Werkstoffe (z.B. Fe anstelle von Ni) oder eine geeignete Mikrostruktur (geringe Ni-Oberfläche, gecoatetes Ni) kann zu einer homogen über der Zellfläche verteilten Methanreformierung beitragen. Der Einsatz verschiedener mischleitender Metalloxide (dot. Ceroxid, Ti dot. YSZ, Perowskite) als Anode oder keramische Phase in einer Cermet-Anode scheint vielversprechend für die direkte Oxidation von Methan und auch anderen höheren Kohlenwasserstoffen, da diese z.T. eine Umsetzung ohne Kohlenstoffablagerungen ermöglichen [33],[34],[107],[108]. Da Nickel aufgrund seiner katalytischen Aktivität für das Methan-Cracking als „Stromsammler“ in der Anode ungeeignet scheint, werden in letzter Zeit verstärkt andere Metalle oder Keramiken mit geringerer Aktivität untersucht [106],[95]. Bislang stehen Zusammensetzungen die alle Anforderungen an eine SOFC-Anode erfüllen aber noch aus [109].

3 Ziele dieser Arbeit

3.1 Elektrische Charakterisierungsverfahren

Die Kombination von Verfahrenstechnik, Analytik und elektrischer Charakterisierung bildet die Grundlage für die Entwicklung neuer Werkstoffe und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. Während in dieser Arbeit auf die im Zeitraum 1989-1996 bei Siemens entwickelte Verfahrenstechnik für Werkstoffe, Elektroden und Einzelzellen (Kap. 4.1.1) zurückgegriffen werden konnte und die eingesetzte physikalisch/chemische Werkstoffanalytik auf Standardverfahren beruhte (Kap. 4.1.2), existieren bislang weder standardisierte elektrische Charakterisierungsverfahren für Hochtemperatur-Brennstoffzellen noch sind entsprechende Testanlagen am Markt erhältlich.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit wurde daher auf die Qualifizierung, Optimierung und Weiterentwicklung der elektrischen Hochtemperatur-Meßtechnik gelegt. Ausgehend von dem bei Siemens eingesetzten Meßplatzkonzept für SOFC-Einzelzellen (Kap. 4.2.2) sollte zum einen die bestehende Meßtechnik im Hinblick auf Fehler, Grenzen und Verbesserungsmöglichkeiten untersucht werden. Zum anderen stand eine Erweiterung der ursprünglich auf eine vergleichende Untersuchung von Zellen unter idealisierten Bedingungen (H_2/O_2 - bzw. H_2 /Luft-Betrieb) ausgelegten Meßplätze im Hinblick auf die in-situ Charakterisierung von Einzelzellen unter realen Betriebsbedingungen im Blickfeld (Kap. 4.3). Dies erfordert, daß die verschiedenen in einem BSZ-Stack lokal auftretenden Randbedingungen (Gasflüsse, Gaszusammensetzung, Temperatur, Stromdichte) exakt auf die Einzelzelle abgebildet werden. Die Kenntnis der Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit wie auch des Langzeitverhaltens von den simulierten lokalen Betriebsbedingungen bildet die Grundlage für die Berechnung der Leistungsdichteverteilung im Stack und ermöglicht Aussagen über die zu erwartenden Degradationsraten im System.

Neben der effektiven Leistungsfähigkeit der Zelle im Stack ist der Zusammenhang zwischen den lokalen Betriebsbedingungen, den in der Zelle ablaufenden Prozessen und dem Umfang der dabei auftretenden Verlustanteile in Elektrolyt, Anode und Kathode für die Optimierung der Zelle von entscheidender Bedeutung. Da diese Prozesse Zeitkonstanten im Bereich von wenigen μ -Sekunden (Ladungsträgertransport, elektrochemische Prozesse) bis hin zu Hunderten von Stunden (Degradationsprozesse) aufweisen, sind die relevanten Kenngrößen mit entsprechender Auflösung aufzunehmen. Während „langsame“ Degradationsprozesse im Zeitbereich ermittelt werden können (Veränderung der Zellspannung nach einem Lastsprung) lag ein Ziel der Arbeit in der quantitativen Erfassung des durch die verschiedenen Polarisationsverluste hervorgerufenen komplexen Innenwiderstands der Zelle im Frequenzbereich, die mittels „in-situ“ Impedanzspektroskopie realisiert werden sollte. (Kap. 4.3.5).

3.2 Charakterisierung von Standardzellen

Die bei Siemens entwickelten „Standardzellen“ basieren auf Materialsystemen, die weltweit von SOFC-Entwicklern und Herstellern eingesetzt werden. Während umfangreiche Informationen bezüglich Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Standardzelle unter idealen Bedingungen zu Anfang dieser Arbeit bereits vorlagen, war das Verhalten bei Inbetriebnahme und unter dynamischer Belastung sowie die Ursachen für Degradationsprozesse im Langzeitbetrieb weitgehend unverstanden. Hier galt es Modelle für in der Zelle ablaufende Prozesse zu entwickeln, welche die meßtechnisch und mikrostrukturanalytisch erfaßten Effekte qualitativ beschreiben. Die Untersuchung der Standardzelle unter realen Betriebsbedingungen wie hohe Brenngasausnutzung und der Betrieb mit technisch relevanten Brenngasen (Erdgas bzw. (vor-) reformiertes Erdgas) war ebenfalls von großer Bedeutung. Hier stellte sich die Frage, inwieweit mit der Standardzelle bzw. den Standardmaterialien die Anforderungen an ein SOFC-System im Hinblick auf Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität erfüllt werden können und welche werkstoffwissenschaftlichen Ansätze für eine Optimierung der Zelle erfolgversprechend sind. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sollten als Grundlage für die Entwicklung von alternativen Elektrodenstrukturen und neuartigen Zellkonzepten im Rahmen dieser Arbeit und anderer Projekte genutzt werden.

3.3 SOFC für abgesenkte Betriebstemperaturen

Schon zu Beginn dieser Arbeit stand bei den meisten SOFC-Entwicklern eine Absenkung der mittleren Betriebstemperatur von ca. 950 °C auf 700 ... 800 °C und darunter im Blickpunkt, da dies enorme Vorteile im Hinblick auf Langzeitstabilität und Systemkosten erwarten läßt. Die elektrische Charakterisierung der Standardzelle hatte gezeigt, daß schon bei den bisher üblichen hohen Temperaturen der größte Teil der Verluste an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt anfällt. Die Polarisationsverluste an der Standardkathode zeigten zudem die stärkste Temperaturabhängigkeit, so daß die Leistungsfähigkeit der Standardzelle insbesondere bei abgesenkter Betriebstemperatur von der Kathode bestimmt wird (Kap. 5.1.2). Daher wurde ein weiterer Schwerpunkt auf die Entwicklung und Charakterisierung alternativer Kathodenmaterialien und Elektrodenstrukturen gelegt. Basierend auf dem bei Siemens erarbeiteten Vorwissen und dem in dieser Arbeit gewonnenen Kenntnisstand sollten aus den in der Literatur zahlreich diskutierten Zusammensetzungen erfolgversprechende ausgewählt, im Hinblick auf die Eignung als Kathodenmaterial charakterisiert (Kap. 5.2.1) und unter realen Betriebsbedingungen als Kathodenstruktur getestet werden (Kap. 5.2.2). Die Untersuchungen sollten auf mischleitende Perowskite des $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_{3-\delta}$ -Systems (M_T : Übergangsmetalle) beschränkt bleiben, wobei Zusammensetzungen mit hohem ionischen Leitfähigkeitsanteil und zugleich ausreichender chemischer Kompatibilität gegenüber dem Standard-Festelektrolyten (YSZ) im Mittelpunkt standen waren. Alternativ sollte das Potential von Schutzschichten, die den Einsatz ansonsten inkompatibler Zusammensetzungen ermöglichen, evaluiert werden.

4 Verfahrenstechnik, Analytik und elektrische Charakterisierung

Im diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung von Werkstoffen, Elektrodenstrukturen und Einzelzellen vorgestellt. Neben den in Kap. 4.1 beschriebenen präparativen und analytischen Verfahren lag ein wesentlicher Schwerpunkt der Arbeit auf der (Weiter-) Entwicklung der Hochtemperatur-Meßtechnik zur Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen unter realen Betriebsbedingungen (Kap. 4.3) [25].

4.1 Herstellung und Analyse von Werkstoffen und Verbundstrukturen

Im folgenden werden die weitgehend standardisierten Verfahren vorgestellt, die zur Herstellung von Werkstoffen und Verbundstrukturen (Einzelzellen) und der Charakterisierung ihrer strukturellen und morphologischen Eigenschaften eingesetzt worden sind.

4.1.1 Verfahrenstechnik

Präparation oxidkeramischer Pulver

Die im Rahmen dieser Arbeit als Kathoden- und Elektrolytwerkstoff verwendeten Perowskite wurden bei Siemens ZT, München und am IWE über das Mixed Oxide Verfahren hergestellt. Dabei wurde weitgehend auf die bei Siemens entwickelte Verfahrenstechnik mit entsprechend angepaßten Herstellungsparametern zurückgegriffen. Beim Mixed Oxide Verfahren werden als Ausgangsstoffe die Oxide (z.T. auch Karbonate) der Kationen des späteren Produktes entsprechend der gewünschten Zusammensetzung gemischt und anschließend einer thermischen Behandlung (Kalzination) unterzogen. Bei geeigneter Kalzinationstemperatur (hier i.d.R. 1100 ... 1300 °C) entsteht durch Interdiffusionsprozesse die Zusammensetzung mit der gewünschten Kristallstruktur. Um ein phasenreines, monomodales Pulver zu erzielen sollten die Ausgangsstoffe eine geeignete Morphologie aufweisen, die u. U. durch vorheriges Aufmahlen und/oder eine thermische Behandlung angepaßt werden muß. Eine ungünstige Partikelgrößenverteilung der Ausgangsstoffe, speziell Bestandteile mit großen Kristalliten oder Agglomeraten, kann eine unvollständige Umsetzung zur Folge haben bzw. werden für ein phasenreines Produkt eine deutlich höhere Kalzinationstemperatur und / oder längere Kalzinationsdauer erforderlich. Dies führt zu verstärktem Partikelwachstum und Versinterung der Körner, welches die weitere Verarbeitung der Pulver erschwert bzw. unmöglich macht. Nach der Kalzination muß das Pulver in der Regel aufgemahlen werden um Agglomerate zu zerstören und die Partikelgrößenverteilung an die gestellten Anforderungen anzupassen. Mit dem Mixed Oxide Verfahren war es in den meisten Fällen möglich einphasige, monomodale Pulver mit einer mittleren Partikelgröße (d_{50}) zwischen ca. 0,3 und 3 µm herzustellen.

Zur Herstellung porenfreier keramischer Proben (z.B. Elektrolyte) ist der Einsatz möglichst feiner Pulver mit hoher Sinteraktivität vorteilhaft. Um ein keramisches Pulver mit sehr feinen Primärpartikeln (10 ... 100 nm) zu realisieren werden andere, meist aufwendigere Herstellungsverfahren (Sprühtrocknung, Fällung, ...) die hier nicht weiter beschrieben werden sollen, notwendig. Die ver-

wendeten Elektrolytwerkstoffe, dotiertes Zirkon- und Ceroxid, aber auch das im Anoden-Cermet verwendete Nickeloxid, wurden nicht am IWE hergestellt, da diese Materialien in der geforderten Qualität am Markt verfügbar sind.

Folienziehen

Die in dieser Arbeit hergestellten SOFC-Einzelzellen bestehen aus einer selbsttragenden, mehrschichtigen Verbundstruktur, bei der eine funktionale Komponente (hier Elektrolyt) die tragende Funktion übernimmt. Die weiteren Funktionsschichten wurden in Dick- und / oder Dünnschichttechnik auf dieses Substrat aufgebracht (Abbildung 1.12).

Die Substrate werden aus einer keramischen Grünfolie in z.T. mehreren Sinterschritten gebrannt. Zur Herstellung der Grünfolien wird ein keramisches Pulver in einem Bindersystem dispergiert. Der entstehende Schlicker wird auf eine Trägerfolie gegossen. Im folgenden Trocknungsprozeß werden die leichtflüchtigen Bestandteile des Bindersystems entfernt. Die entstehende Grünfolie besteht aus einer flexiblen, organischen Matrix in der die keramischen Partikel gebunden sind. Da sich die Homogenität der Grünfolie (Dicke, Verteilung der keramischen Partikel) direkt auf die strukturellen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Substrats auswirken, wurden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Grünfolien ausschließlich auf professionellen Folienziehmaschinen extern gefertigt.

Siebdruck

Zur Herstellung von Elektrodenstrukturen und andere Funktionsschichten wurde in den meisten Fällen das Siebdruckverfahren verwendet. Dazu wird der Werkstoff als keramisches Pulver mit geeigneter Morphologie und Partikelgrößenverteilung in einem Bindersystem dispergiert. Für die Pastenherstellung wurden bei Siemens ZT entwickelte Bindersysteme eingesetzt.

In der Siebdruckanlage befindet sich das auf einem Metallrahmen aufgespannte Sieb (ein Metallgewebe, in dem die nicht zu bedruckenden Bereiche mit einer Kunststoffbeschichtung aufgefüllt sind) in einem definierten Abstand (Absprung) über dem Substrat. Im ersten Schritt wird der offene Bereich des Siebs über ein Füllrakel mit der Paste gefüllt. Anschließend wird diese aus dem Sieb über das Druckrakel auf das Substrat gedruckt. Die leichtflüchtigen Bestandteile des Bindersystems werden anschließend in einem Trocknungsprozeß entfernt. Die keramischen Partikel werden über die verbleibenden organischen Bestandteile auf dem Substrat fixiert. Die Dicke der späteren Funktionsschicht kann über die aufgebrachte Pastenmenge, die von der Viskosität der Siebdruckpaste, dem Siebtyp sowie Absprung und Rakeldruck beeinflusst wird, und dem Feststoffgehalt der Paste bestimmt werden. Die untersuchten Elektrodenstrukturen wurden bei Siemens ZT und am IWE auf einer EKRA microtronic Siebdruckanlage mit optischem Positionierungssystem (Genauigkeit ca. 100 µm) hergestellt, wobei sich an den bei Siemens erarbeiteten Druckparametern orientiert wurde.

Sintern

Die Herstellung keramischer Proben und Verbundstrukturen erfolgte über die Sinterung von uniaxial verpreßten Grünkörpern, Grünfolien bzw. siebgedruckten Schichten. Beim Sinterprozeß wird die im Grünkörper enthaltene Oberflächenenergie durch thermisch aktivierte Umlagerung von Atomen minimiert. Bei der Sinterung werden im ersten Schritt die Oberflächen der einzelnen Körner geglättet, zwischen den Körnern bilden sich Sinterhälse aus. Mit steigender Sintertemperatur und / oder Dauer nimmt die Porosität des Sinterkörpers ab, die anfangs offene Porosität wird zunehmend in eine geschlossene umgewandelt, die mittlere Korngröße nimmt zu. Die Sinteraktivität, d.h. die Neigung eines keramischen Werkstoffs zu Sintern, hängt nicht nur von seiner Zusammensetzung, sondern auch von der Morphologie und Partikelgrößenverteilung des Ausgangspulvers ab. Pulver mit kleinen Primärpartikeln und großer (innerer) Oberfläche zeigen eine höhere Sinteraktivität. Dies ist zur Realisierung dichter Elektrolytschichten von Vorteil, da die Sinterung bei niedriger Sintertemperatur (= geringere Kosten) erfolgen kann. Zur Herstellung poröser Elektrodenstrukturen sind demnach Pulver mit geringerer Sinteraktivität von Vorteil. Um eine definierte Porosität und Porenverteilung zu erhalten ist eine geeignete Partikelgrößenverteilung im Ausgangspulver erforderlich. Bei der Sinterung von Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle, speziell porösen Elektrodenstrukturen, ist zu beachten, daß das Bauteil bei hohen Temperaturen über lange Zeiträume betrieben werden soll. Um weitere Gefügeveränderungen durch Nachsintern im Betrieb zu Unterbinden, sollte die Sintertemperatur deutlich über der späteren Betriebstemperatur liegen. Neben der Sinteraktivität spielt die Sinterschwindung bei der Herstellung mehrschichtiger Verbundstrukturen eine entscheidende Rolle. Werden die einzelnen Schichten sukzessiv aufgebracht und gesintert, so können die einzelnen Sinterprozesse separat optimiert werden. Eine Verformung (Aufwölbung) der Verbundstruktur ist in der Regel auf Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten zurückzuführen, da bei Sintertemperatur ein spannungsfreier Zustand vorliegt. Im Falle einer kogesinterten Verbundstruktur schwinden die einzelnen Schichten entsprechend ihrer Ausgangsmikrostruktur und Sinteraktivität. Eine Verformung ist in der Regel auf unterschiedliche Sinterschwindung der einzelnen Schichten zurückzuführen. Um einen ebenen Sinterkörper zu realisieren, ist das Sinterverhalten der einzelnen Schichten u.U. durch Veränderung der Pulvermorphologie der Ausgangsstoffe und der Zusammensetzung und Mikrostruktur der Grünschichten anzupassen.

4.1.2 Analytik

Röntgendiffraktometrie

Um den Phasenbestand eines keramischen Pulvers oder Sinterkörpers zu analysieren, wird die Beugung von Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterebenenabstände der Kristalle liegt, ausgenutzt. Ein Kristallgitter erzeugt in Abhängigkeit von der Kristallstruktur und

den Gitterebenenabständen ein charakteristisches Beugungsmuster. Ein Vergleich mit den in der JCPDS- (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Datenbank abgelegten Referenz-Diffraktogrammen ermöglicht unter Berücksichtigung der Kenntnis über die in der Probe enthaltenen Elemente eine sichere Bestimmung der enthaltenen Phasen. Neue Zusammensetzungen bzw. solche mit veränderten Dotierstoffkonzentrationen, die eine vorgegebene Gitterstruktur aufweisen sollten, können mit ähnlichen Zusammensetzungen verglichen werden. Zweitphasen, die beispielsweise durch unvollständige Umsetzung bei der Kalzination entstanden sind, weisen in der Regel eine andere Kristallstruktur auf und können somit einfach identifiziert werden. Die Nachweisgrenze liegt bei ausreichender Kristallinität bei etwa 1 ... 2 %, amorphe Zweitphasen können nicht detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Siemens D 5000 Röntgendiffraktometer mit Hochtemperaturzusatz für die folgenden Untersuchungen verwendet:

- Qualitätskontrolle bei der Pulverherstellung, Bestimmung des Phasenbestandes und etwaiger Fremdphasen
- Optimierung von Kalzinationsprozessen, Bestimmung der optimalen Kalzinationstemperatur und -dauer
- Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie zu Untersuchung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Phasenumwandlungen (thermisch induzierte Phasenumwandlungen können mit einer schlagartigen Volumenänderung einhergehen, die daraus resultierenden mechanischen Spannungen können zu einer Zerstörung der Verbundstruktur führen)
- Untersuchung der chemischen Kompatibilität von Werkstoffen unter Herstellungs- und Betriebsbedingungen, Bestimmung des Phasenbestandes thermisch ausgelagerter Pulvermischungen (z.B. Kathoden- + Elektrolytmaterial), Interdiffusion und Ausbildung von Fremdphasen

Partikelgrößenmeßtechnik

Die Partikelgrößenverteilung in einem Pulver kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein CILAS 1064 Partikelsizer, in dem die Partikelgrößen des in einer Suspension dispergierten Pulver mit dem Prinzip der Laser-Beugung ermittelt werden, eingesetzt. Dieses Gerät ist in der Lage Partikel zwischen 0,1 und 500 µm zu erfassen. Vor und während der Messung wird die Suspension mit Ultraschall beaufschlagt. Dies kann zu einer Zerstörung von Agglomeraten führen, so daß sich die Partikelgrößenverteilung eines Pulvers mit der Anzahl der Meßzyklen verändert. Aus diesem Grund werden in der Regel mehrere Messungen mit derselben Suspension hintereinander durchgeführt. Die Veränderung der Partikelgrößenverteilung mit der Zeit gibt Aufschluß über das Vorhandensein und die Stabilität der Agglomerate. Bei der Weiterverarbeitung der Pulver ist zu beachten das instabile Agglomerate beispielsweise aufgrund der mechanischen Belastung bei der Siebdruckpastenherstellung (Dispergierung) zerstört werden können und somit die Partikelgrößenverteilung in der Paste von der am Pulver gemessenen abweicht.

Thermische Analyse

Unter die thermische Analyse fallen Verfahren, die Aufschlüsse über die thermischen Eigenschaften einer Probe liefern. Mit der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Netzsch-Thermoanalyse-System

können der thermische (Längen-) Ausdehnungskoeffizient und die Sinterschwindung (Dilatometrie), die Wärmekapazität inkl. Phasenumwandlungs- und Reaktionswärmen (DSC: Differential Scanning Calorimetry) sowie die Veränderung der Masse mit der Temperatur (TG: Thermo-Gravimetry) bestimmt werden. Da auf DSC- und TG-Ergebnisse hier nicht weiter eingegangen wird, sei auf eine genauere Beschreibung verzichtet.

Die thermische Ausdehnung eines Werkstoffs wird durch die mit steigender Temperatur zunehmenden thermischen Schwingungen der Atome hervorgerufen. Der thermische Längenausdehnungskoeffizient TEC (Thermal Expansion Coefficient) eines Werkstoffs bzw. einer Probe der Ausgangslänge l_0 , die bei einer Temperaturänderung um ΔT ihre Länge um Δl ändert, ist wie folgt definiert:

$$\text{TEC} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (4.1)$$

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der verwendeten Materialien spielt bei der Entwicklung keramischer Verbundstrukturen eine entscheidende Rolle, da diese in der Regel (bei konventionellen keramischen Herstellungsverfahren) bei hohen Temperaturen gesintert wird. Beim nachfolgenden Abkühlen treten im Falle stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten hohe mechanische Spannungen auf, die zu einer Verformung, Delamination oder Rißbildung in einer mehrschichtigen Verbundstruktur führen können. Im Falle von HT-Komponenten wie beispielsweise SOFC-Einzelzellen wird das Problem durch die hohen Betriebstemperaturen noch verschärft, da die Verbundstruktur mehrfach thermisch zyklierbar sein muß.

Die Messungen wurden in einem Netzsch Dilatometer DIL 402C an dichtgesinterten Probenkörpern von ca. 1 cm Länge durchgeführt. Entscheidend ist, dass die Probe während der Messung keine weiteren irreversiblen Längenänderungen durch Sinterprozesse, Evaporation von Bestandteilen oder Interdiffusion an den Kontaktflächen zum Meßsystem erfährt. Neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann im Dilatometer auch die Sinterschwindung und -kinetik eines Werkstoffs zur Optimierung des Sinterprozesses charakterisiert werden.

REM/EDX

Die Untersuchung der Mikrostruktur von Elektroden und Einzelzellen erfolgte im Rasterelektronenmikroskop (REM), für die Elementanalyse wurde die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) im REM eingesetzt. Im Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mit einem über ein elektromagnetisches Linsensystem gesteuerten Elektronenstrahl abgetastet. Mittels verschiedener Detektoren können Informationen über Topologie und Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. In der Regel wird aus den durch den Primärstrahl aus der Probe herausgelösten Sekundärelektronen über den SE-Detektor die Topologie der Probenoberfläche ermittelt. Die Auswertung der rückgestreuten Elektronen über den BSE- (Back Scattered Electron) Detektor liefert Informationen über Zusammen-

setzung der Probe, da die Rückstreuung mit der Ordnungszahl bzw. der Masse der Atome ansteigt. Durch den auftreffenden Primärstrahl werden auch Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgelöst. Die Wiederbesetzung dieser Energieniveaus geht mit der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung einher, die Informationen über die in der Probe vorliegenden Elemente enthält. Die Detektion und Auswertung erfolgt mit einem am REM angeflanschten EDX-System. Die räumliche Auflösung des EDX ist auf ca. 1 μm beschränkt, da ein entsprechendes Volumen vom Primärstrahl angeregt wird.

Für die Aufnahmen stand am IWE anfangs ein Zeiss DSM 940 zur Verfügung, später kam ein LEO 1530 mit Feldemissionskathode und In-Lense Detektor hinzu, welches um den Faktor 100 höhere Auflösungen (2 statt ~ 200 nm @ 20 kV) bei variabler Beschleunigungsspannung (200 V ... 30 kV) ermöglicht. Ein entscheidender Vorteil dieses Gerätes ist der niedrigere Kathodenstrom bei geringer Spannung, da auf eine die Submikrostruktur verfälschende leitfähige Sputterschicht verzichtet werden kann.

TEM

Eine deutlich höhere Auflösung im Hinblick auf Mikrostruktur und Elementverteilung wird mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) möglich. Im TEM wird der gedünnte Objektbereich einer Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt und, vom Strahlengang her vergleichbar mit einem Lichtmikroskop, durch weitere elektromagnetische Linsensysteme vergrößert abgebildet. Direkt durchgehende und elastisch gestreute Elektronen liefern Informationen über Gefüge und Feinstruktur der Probe, über inelastisch gestreute Elektronen (EELS) wie auch emittierte Röntgenstrahlen (EDX) können Informationen über die Atomarten gewonnen werden. Der Vorteil der höheren Auflösung speziell auch bei der Elementverteilung (EDX) ist im Gegensatz zum REM mit einer sehr aufwendigen Probenpräparation verbunden. Die durchstrahlten Bereiche müssen Dicken kleiner 50 nm aufweisen, die Dünnung der Probe ohne Schädigung der zu untersuchenden Submikrostruktur ist insbesondere bei den hier untersuchten keramischen Grenzflächen ein aufwendiges Unterfangen. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten TEM-Untersuchungen wurden bei Siemens ZT durchgeführt.

4.2 Hochtemperatur-Meßtechnik

4.2.1 Leitfähigkeitsmessungen

Die elektronischen und ionischen Leitfähigkeitsanteile und deren Abhängigkeit von Betriebsparametern wie Temperatur und Zusammensetzung der umgebenden Gasatmosphäre sind bei der Materialauswahl für Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle wichtige Größen. Die elektrische Leitfähigkeit (ionische + elektronische) der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten und entwickelten Werkstoffe wurde als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks, der durch Variation der Gaszusammensetzung eingestellt wurde, ermittelt. Die Messungen wurden an dichtgesinterten

Keramikkörpern (Länge ~ 12 mm, Querschnittsflächen von einigen mm², 5 mm Meßelektrodenabstand) Substraten und siebgedruckten, porösen Elektrodenschichten (Bahnwiderstandsmessung) durchgeführt. Da die Widerstände der Zuleitungen und der (Gegen-) Elektroden in der Größenordnung der Widerstände des zu untersuchenden Objekts lagen, wurden entweder Vierpunkt- oder Impedanzmessungen (siehe Kap. 4.3.5) durchgeführt. Bei Leitfähigkeitsmessungen an sauerstoffionenleitenden Elektrolytwerkstoffen ($t_i \approx 1$) stellt die Zersetzungsspannung des Materials eine Grenze dar. Ein Überschreiten dieser durch eine zu hohe Überspannung an den Elektroden kann zu einer Zersetzung (Reduktion) des Materials führen. Auf die separate Bestimmung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeitsanteile wurde verzichtet, da entsprechende Werte in der Literatur zu finden waren.

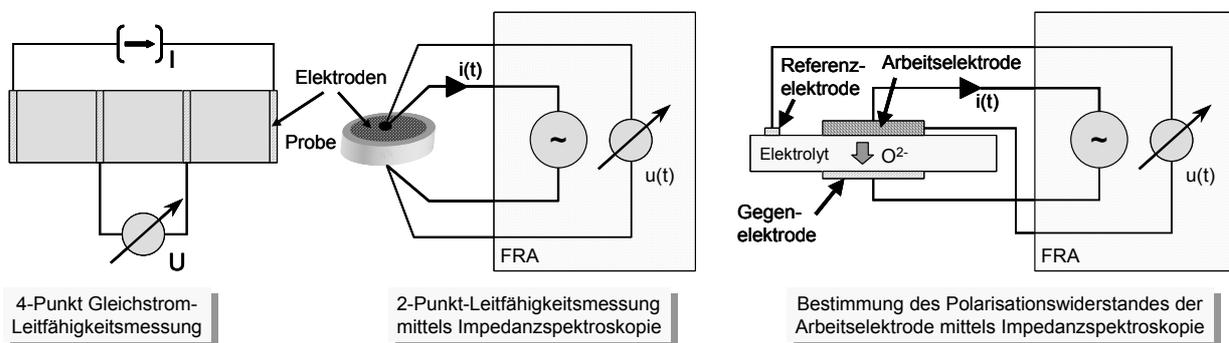


Abbildung 4.1: Leitfähigkeits- und Leitwertmessungen

Die Bestimmung der el. Leitfähigkeit eines Materials wurde in der Regel über 4-Punkt Gleichstrommessungen realisiert (links). Auf die Charakterisierung von Werkstoffen (Mitte) und Einzelelektroden (rechts) mittels Impedanzspektroskopie wurde weitgehend verzichtet.

4.2.2 Elektrische Charakterisierung von Einzelzellen

Die elektrische Charakterisierung von Einzelzellen spielt bei der Entwicklung neuer Werkstoffe und Verbundstrukturen für die SOFC eine entscheidende Rolle. Während die separate elektrische bzw. elektrochemische Charakterisierung eines Werkstoffes oder einer Elektrodenstruktur nur eingeschränkt Aussagen bezüglich der Eignung für den Einsatz in der SOFC zulässt, kann in Einzelzellmessungen die Funktionalität einer in einem Zellkonzept integrierten Elektrodenstruktur nachgewiesen werden. Probleme durch unzureichende chemische oder thermomechanische Kompatibilität der einzelnen Schichten einer Verbundstruktur werden oftmals erst bei der elektrischen Charakterisierung der Einzelzelle sichtbar. Daher ist es sinnvoll, bei der Entwicklung eines neuen Zelltyps, einzelne Zellen im ersten Schritt in einer inerten Umgebung, d.h. unter Verwendung von Materialien, die keine Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Zelle haben, zu untersuchen. Im zweiten Schritt sollte dann eine Untersuchung der Einzelzelle in einer stacknahen Umgebung (Shortstack), d.h. in Kontakt mit den im Stack eingesetzten Materialien (Interkonnektor, Schutz- und Funktionsschichten, Lote) erfolgen. Erst wenn die hier erzielten Ergebnisse die Anforderungen erfüllen, ist an die Erprobung des Zelltyps in einem größeren Stack zu denken.

Die für Einzelzellmessungen eingesetzten Meßplätze beruhen auf einem bei Siemens entwickelten Konzept, das im Rahmen dieser Arbeit in verschiedenen Punkten modifiziert und erweitert wurde. In Abbildung 4.2 ist der Aufbau des Meßplatzes skizziert. Die Zelle befindet sich in einem keramischen Testgehäuse (Housing) aus Aluminiumoxid (99,7 % Al_2O_3). Diese gasdichte, hochtemperaturbeständige, elektrisch isolierende Oxidkeramik ist sowohl in reduzierenden als auch oxidierenden Atmosphären chemisch stabil, reagiert nicht mit den Komponenten der Zelle und hat einen akzeptablen thermischen Ausdehnungskoeffizienten so daß bei Temperaturwechseln keine übermäßige mechanische Belastung der Zelle auftritt. Eine gasdichte Fügung an den Kontaktflächen zum Housing erfolgt über Goldrahmen, die bei einer Fügtemperatur von ca. 1000 °C ausreichend weich werden und den Übergang Zelle/Housing abdichten. Eine unzureichende Dichtung hat eine verringerte Zellspannung und unter Umständen eine schnellere Degradation der Zelle zur Folge.

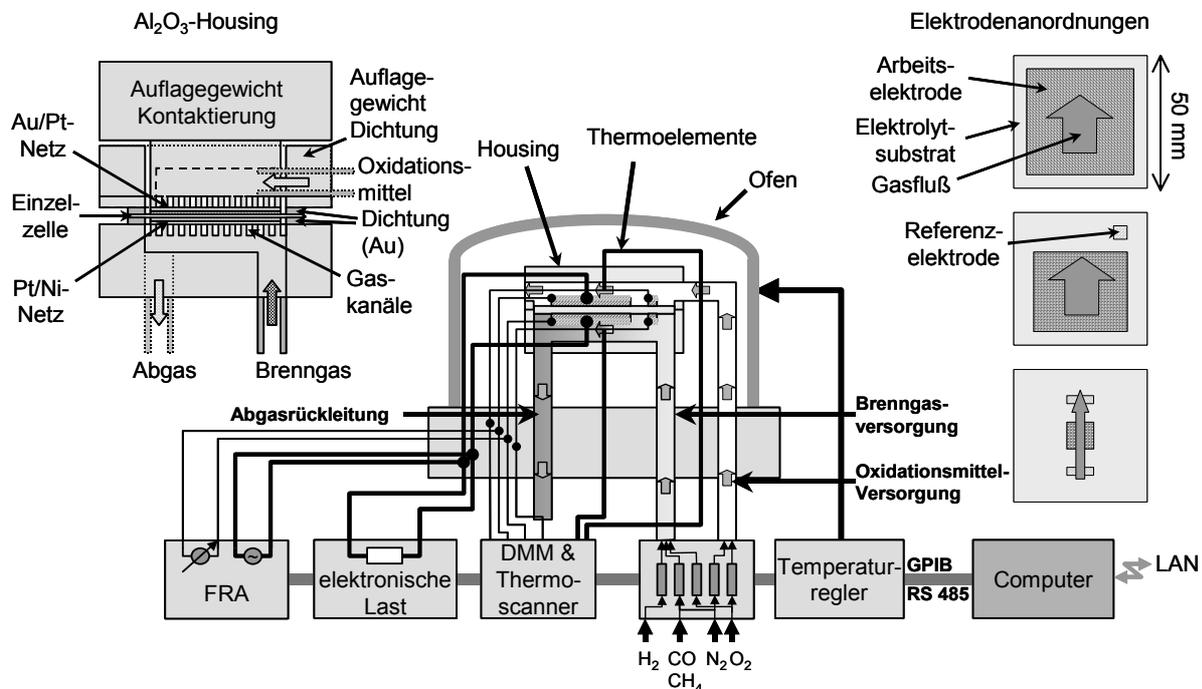


Abbildung 4.2: Meßplatz für Einzelzellen

Prinzipieller Aufbau der Einzelzellmeßplätze bestehend aus dem im Ofen integrierten Housing mit der Zelle, einer Gasmischbatterie zur Bereitstellung verschiedener Oxidations- und Brenngasmischungen, einer elektronischen Last zur elektrischen Belastung der Zelle, Digitalmultimeter zur Erfassung von Spannungen, Strömen und Temperaturen und ggf. einem Impedanzmeßgerät (FRA Frequency Response Analyzer) für Impedanzmessungen unter Betriebsbedingungen. {25}

Die Zelle wird an den Elektroden mit der jeweiligen Gaszusammensetzung, d.h. dem Oxidationsmittel (OM) an der Kathode und dem Brenngas (BG) an der Anode über in das Housing eingearbeitete Gaskanäle versorgt. Da die in einer Einzelzelle entstehende Verlustwärme nicht ausreicht um die Meßanordnung auf Betriebstemperatur zu halten, der gesamte Meßaufbau ist in einem elektrisch beheizten Ofen untergebracht. Über die Ofentemperatur kann die Betriebstemperatur der Einzelzelle vorgegeben werden, sie ist somit in einem weiten Bereich (500 °C ... 1000 °C) variabel und un-

abhängig vom Betriebszustand der Zelle. Im Gegensatz dazu wird in Stacks die Betriebstemperatur von den im Stack entstehenden Verlusten und der Kühlung durch das Oxidationsmittel (Luft) sowie endotherme katalytische Reaktionen (interne Reformierung) bestimmt und ist somit nicht frei wählbar. Die Einzelzelle wird im Meßplatz mit einer elektronischen Last, einer geregelten Konstantstromsenke die einen elektrischen Verbraucher simuliert, belastet (2). Die Zellspannung sowie weitere Referenz- und Verlustspannungen werden über ein Digitalmultimeter gemessen. Die Temperatur der Zelle wird an verschiedenen Punkten über Thermoelemente aufgenommen.

Der gesamte Meßplatz wird über einen PC gesteuert. Die elektrische Charakterisierung einer Einzelzelle läuft in verschiedenen größtenteils automatisierten Phasen ab. Während der gesamten Messung werden Zellspannung, Strom, Temperatur usw. protokolliert. Der Meßablauf ist in Tabelle 4.1 wiedergegeben.

Tabelle 4.1: Meßablauf

Nr.	Meßphase	Arbeitsschritte
1.	Vorbereitungen	Einbau der Zelle in das Testgehäuse, Eingabe der Zelldaten und Meßparameter
2.	Fügephase	Aufheizen der Zelle auf ~ 1000 °C, Fügen der Zelle über Goldrahmen
3.	Reduktion	definierte Veränderung des Gasgemisches an der Anode Reduktion des NiO in der Anode zu metallischem Nickel
4.	Formierung	Langsames Erhöhen der elektrischen Belastung zum Einfahren der Zelle
5.	elektrische Charakterisierung	Strom/Spannungs-Kennlinien und Impedanzmessungen bei Variation der Betriebsparameter, Langzeituntersuchungen (Betriebsdauer > 500h)
6.	Ende der Messung	Abkühlen der Zelle unter definierten Bedingungen, Ausbau, Post-Test-Analyse

Nach Einbau der Zelle in das Housing erfolgt das Aufheizen und Fügen. In dieser Phase werden die Zellen in der Regel anodenseitig mit Stickstoff und kathodenseitig mit Luft gespült. Anschließend wird die Anode mit Brenngas beaufschlagt. Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Ni/YSZ-Cermetanoden, die nach der Herstellung als NiO/YSZ-Composite vorliegen, erfolgt die Reduktion des NiO zu metallischem Nickel. Die Mikrostruktur des Cermets und damit auch die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Anode wird von den Reduktionsparametern (Temperatur, zeitlicher Verlauf des Sauerstoffpartialdrucks) beeinflusst, eine langsame Reduktion durch schrittweise Veränderung der Brenngaszusammensetzung (N₂/H₂-Mischungen) hat sich als vorteilhaft erwiesen. Wird nach Beendigung der Reduktionsphase eine Zellspannung nahe der theoretischen erreicht, d.h. ist die Zelle hinreichend dicht, kann sie elektrisch charakterisiert werden. Bei der ersten elektrischen Belastung laufen, in Abhängigkeit vom Aufbau der Zelle, den verwendeten Materialien und Herstellungsbedingungen sowie den Betriebsbedingungen, irreversible Veränderungen in der Zelle ab, die in der Regel eine Verringerung des Innenwiderstandes zur Folge haben {3}. Diese „Formierung“ (siehe Kap. 5.1.2) der Zelle sollte im Hinblick auf eine optimale Leistungsfähigkeit aber auch Langzeitstabilität im nachfolgenden Betrieb ausgeführt werden [VII],[31]. In der Regel erfolgte dies durch eine langsame Erhöhung der Stromdichte (0,1 mA/cm²-sec). Erst nach der Formierung ist die Her-

stellung vollständig abgeschlossen, die Zelle liegt nun in einem betriebsbereiten Zustand vor und sollte in der Lage sein ihre Nennleistung abzugeben.

In der folgenden Meßphase wird die Leistungsfähigkeit der Zellen unter verschiedenen Betriebsbedingungen erfaßt. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Arbeitsspannung einer BSZ wird anhand von Strom/Spannungs-Kennlinien ermittelt (Abbildung 1.4). Dabei wird in der Regel die Stromdichte schrittweise bis zu einem vorgegebenen Endwert bzw. bis zum Erreichen einer minimalen Zellspannung erhöht und anschließend wieder schrittweise verringert. Eine Hysterese in der Strom/Spannungs-Kennlinie deutet auf einen nicht eingeschwungenen Zustand hin, der auf eine nichtstationäre Temperaturverteilung oder langsame Veränderungsprozesse an den Elektroden zurückgeführt werden kann. Aus einer Strom/Spannungs-Kennlinie kann der eigentlich interessierende Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad und Leistungsdichte der Zelle unter den gegebenen Betriebsbedingungen berechnet werden. Der komplexe, differentielle Innenwiderstand der Zelle kann über einen weiten Frequenzbereich (10 mHz – 1 MHz) mit dem Verfahren der Impedanzspektroskopie, die eine Aufteilung der Verluste auf die verschiedenen elektrochemischen Teilprozesse ermöglicht, bestimmt werden. Langzeitmessungen unter konstanter elektrischer Belastung bzw. konstanter Stromdichte über Zeiträume > 1000 h liefern zusammen mit impedanzspektroskopischen Untersuchungen Informationen über Degradationsprozesse im Elektrolyten und den Elektroden. Nach Abschluß der elektrischen Charakterisierung wird die Zelle im unbelasteten Zustand bei geeignet gewählten Gaszusammensetzungen, die eine chemische oder mikrostrukturelle Veränderung der Elektroden unterbinden, abgekühlt. Die folgende post-mortem Analyse im Raster- und gegebenenfalls auch Transmissionselektronenmikroskop gibt Aufschluß über betriebsbedingte, mikrostrukturelle und chemische Veränderungen in den einzelnen Funktionsschichten.

4.3 Möglichkeiten und Grenzen der elektrischen Charakterisierung von Einzelzellen

Die elektrische Charakterisierung von Einzelzellen sollte in dieser Arbeit nicht auf den Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Zelltypen unter idealen Betriebsbedingungen beschränkt bleiben. Ein Ziel lag in der Entwicklung und Verifikation meßtechnischer Verfahren, welche Informationen in bezug auf Leistungsfähigkeit, elektrischer Verluste und Langzeitstabilität in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie Betriebstemperatur, Gaszusammensetzungen und elektrischer Belastung liefern. Dabei sind die im BSZ-System herrschenden Bedingungen möglichst exakt nachzubilden um Voraussagen über die von diesem Zelltyp im System zu erwartende Leistung, Dynamik und Beständigkeit zu ermöglichen. Im folgenden sind einige im Rahmen dieser Arbeit angestellte Betrachtungen zur elektrischen Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen zusammengestellt {25}.

4.3.1 Einfluß von Testumgebung und Betriebsparametern

In Abbildung 4.3 sind Strom/Spannungs-Kennlinien von Einzelzellen gleichen Typs, die unter unterschiedlichen Bedingungen getestet worden sind, gegenübergestellt. Die bei 0,7 V Zellspannung (typischer Betriebspunkt) erreichte Leistungsdichte liegt zwischen $0,35 \text{ W/cm}^2$ und ca. 2 W/cm^2 .

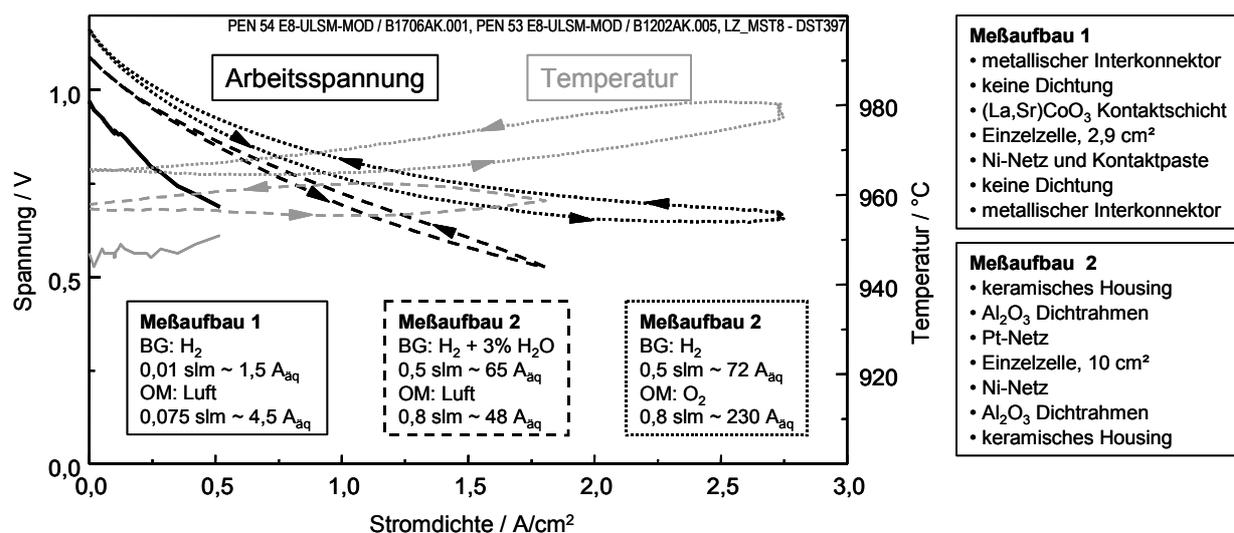


Abbildung 4.3: Einfluß von Testumgebung, Gaszusammensetzung und Gasfluß

Strom/Spannungs-Kennlinien eines in [1] entwickelten Zelltyps in verschiedenen Testaufbauten und unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Zellperformance von Testumgebung und Betriebsparametern. Die Hysterese in der Kennlinie ist größtenteils auf die Erwärmung der Zelle zurückzuführen. {25}

Die maximale Leistung ergibt sich in einem weitgehend optimierten Meßaufbau, in dem die Zelle gedichtet eingebaut ist. Die Verwendung von reinem Wasserstoff und Sauerstoff, die zudem im Überschuß zugeführt werden (Ausnutzung Brenngas: ~ 40 %, Oxidationsmittel: ~ 12 %), ist für ein BSZ-System unrealistisch. Obwohl die nominale Betriebstemperatur (im unbelasteten Zustand gemessen) ca. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt, zeigt sich aufgrund der inneren Verluste der Zelle eine in ca. 5 mm Abstand im keramischen Testgehäuse gemessene Temperatur von $980 \text{ }^\circ\text{C}$. Es ist davon auszugehen, daß die Temperatur der Zelle selbst deutlich darüber liegt. Im Gegensatz dazu zeigt die gleiche

Zelle in der stacknahen Testumgebung bei nahezu vollständiger Ausnutzung des Brenngases, 30 % Ausnutzung der zugeführten Luft und einer gemessenen Betriebstemperatur von 950 °C eine „realistische“ Leistungsdichte von 350 mW/cm². Dies zeigt, daß ein Vergleich von Ergebnissen, die in verschiedenen Testaufbauten unter unterschiedlichen Bedingungen ermittelt worden sind, praktisch unmöglich ist und der direkte Vergleich der Resultate verschiedener Arbeitsgruppen unterbleiben sollte. Die Einführung standardisierter Charakterisierungsverfahren für Brennstoffzellen, die einen objektiven Vergleich verschiedener Zellen ermöglichen, wäre wünschenswert und soll im Rahmen von [XI] und [XII] angegangen werden.

4.3.2 Kontaktierung und Dichtung

Während in einem Stack die Kontaktierung der Elektroden mit entsprechenden Funktionsschichten über die bipolaren Platten erfolgt, wird bei Messungen an Einzelzellen der Strom in der Regel über entsprechend dimensionierte Kontaktnetze abgeführt. Der Spannungsabfall in der Netzebene sollte bei Stromdichten bis ca. 1 A/cm² auf wenige mV beschränkt bleiben, ansonsten wird die Zelle inhomogen belastet und eine geringere Leistungsfähigkeit vorgetäuscht. Die Arbeitsspannung wird in der Regel zwischen den Kontaktnetzen gemessen. Daher fließt der Übergangswiderstand zwischen Kontaktnetz und Elektrode in den Innenwiderstand der Zelle ein und muß durch geeignete Materialauswahl gering gehalten werden. In Abbildung 4.4 sind die flächenbezogenen Widerstandswerte für verschiedene Stromsammler dargestellt.

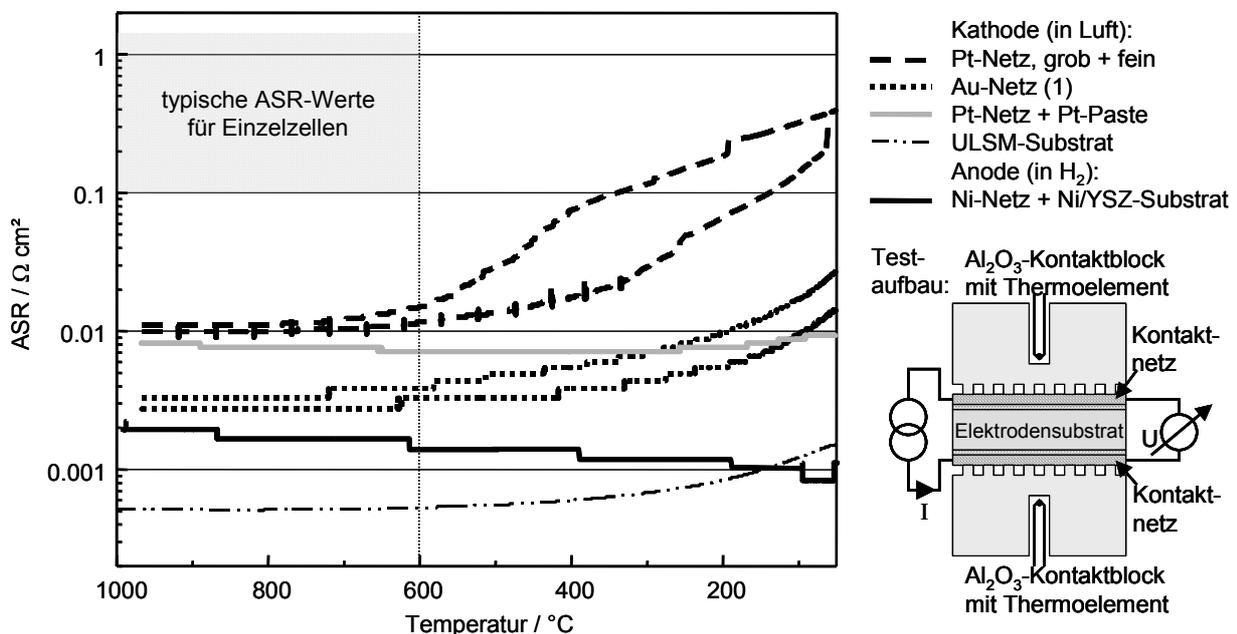


Abbildung 4.4: Kontaktwiderstände zwischen Kontaktnetzen und Elektroden

Zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes wurde die Anordnung Kontaktnetz / Elektrodensubstrat / Kontaktnetz unter Bedingungen (Gase, Temperaturen, Anpreßdruck) wie sie bei Einzelzellmessungen auftreten untersucht. Im relevanten Temperaturbereich liegt der Kontaktwiderstand 1 bis 2 Größenordnungen unter typischen ASR- (Area Specific Resistance) Werten für Einzelzellen. {25}

Sie liegen, eine vollständige Kontaktierung der Elektrodenfläche vorausgesetzt, 1 bis 2 Größenordnungen unter dem Innenwiderstand der Zelle. Die optimale Kontaktierung der Zelle wurde mit einem Goldnetz auf der Kathodenseite und einem Ni-Netz auf der Anodenseite erzielt. Beim Test der Zelle im (Short-) Stack kann in Abhängigkeit von den verwendeten Schutz- und Kontaktschichten ein wesentlich höherer Kontaktwiderstand auftreten.

Die hier verwendeten Golddichtungen ermöglichen keine 100%ige Abdichtung, typische Leckraten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt, sie können über Gleichung (7.40) aus der Leerlaufspannung berechnet werden. Eine Befeuchtung des Brenngases (Kap. 4.3.3) ermöglicht die Einstellung einer konstanten Leerlaufspannung für alle Zellen unabhängig von der Qualität der Abdichtung und ist für den Vergleich von Kennlinien und Impedanzspektren vorteilhaft (siehe auch Kap. 4.3.5).

4.3.3 Brenngaszusammensetzung und Brenngasausnutzung

Hochtemperaturbrennstoffzellensysteme, die heute zwischen Feldtest und Markteinführung stehen, werden in der Regel mit (vorreformiertem) Erdgas gespeist, einer Mischung aus H_2 , H_2O , CO , CO_2 und CH_4 (siehe auch Kap. 1.4.5). Die genaue Zusammensetzung hängt von der Auslegung und dem aktuellen Betriebspunkt des jeweiligen Systems ab. Um die Einzelzellen unter diesen Bedingungen testen zu können, wurden die Meßplätze auf den Betrieb mit verschiedenen Gaszusammensetzungen, die über MFC's (Mass Flow Controller) eingestellt werden, umgestellt. Damit wurde eine Charakterisierung der Zellen mit Methan/Wasserdampf-Mischungen (interne Reformierung), und simulierten Reformatzusammensetzungen möglich (Kap. 5.1.3).

Die einzelnen Zellen/Zellbereiche in einem Stack sehen durch den Gasumsatz der im Gasstrom vorgeschalteten Bereiche unterschiedliche Gaszusammensetzungen. Eine Aussage über die Leistungsfähigkeit eines Zelltyps im System kann nur durch geeignete Integration der Leistungsdaten der untersuchten Einzelzelle bei entsprechenden Gaszusammensetzungen an Anode (H_2 / H_2O oder $CO+H_2 / CO_2+H_2O$) und Kathode (O_2 / N_2) erfolgen.

Die Einzelzellen wurden daher bei verschiedenen, simulierten Gasausnutzungen charakterisiert (siehe auch Anhang 7.4). Dies ermöglicht auch bei kleinen Elektrodenflächen die Realisierung hoher Brenngasausnutzungen ohne die Strömungsgeschwindigkeit der Gase herabsetzen zu müssen. Somit kann das Betriebsverhalten für verschiedene Bereiche eines Stacks im Hinblick auf Leistungsfähigkeit und Degradation gezielt untersucht werden (Kap. 5.1.3). Da sich die Zufuhr von Wasser in Form von Wasserdampf (Membranbefeuchter) als unzuverlässig erwiesen hatte, wurde die Brenngasausnutzung wie auch die Zufuhr von Wasserdampf für die Methanreformierung durch einen der Zelle vorgeschalteten Brenner realisiert. In diesem wird bei Temperaturen oberhalb der Zündtemperatur dem Brenngasgemisch eine entsprechende Menge Sauerstoff zugeführt, so daß die Reaktionsprodukte H_2O und CO_2 spontan entstehen. Mit dem hier realisierten Aufbau (5) wurde es möglich Brenngasausnutzungen zwischen 3 und 100 % mit hoher Genauigkeit zu simulieren. Im Hinblick auf die Methanreformierung bleibt anzumerken, daß aufgrund der exothermen Verbrennung

von Wasserstoff dem Brenngas zusätzliche Wärme zugeführt wird, die sich auf die Temperatur (-verteilung) an der Zelle auswirkt.

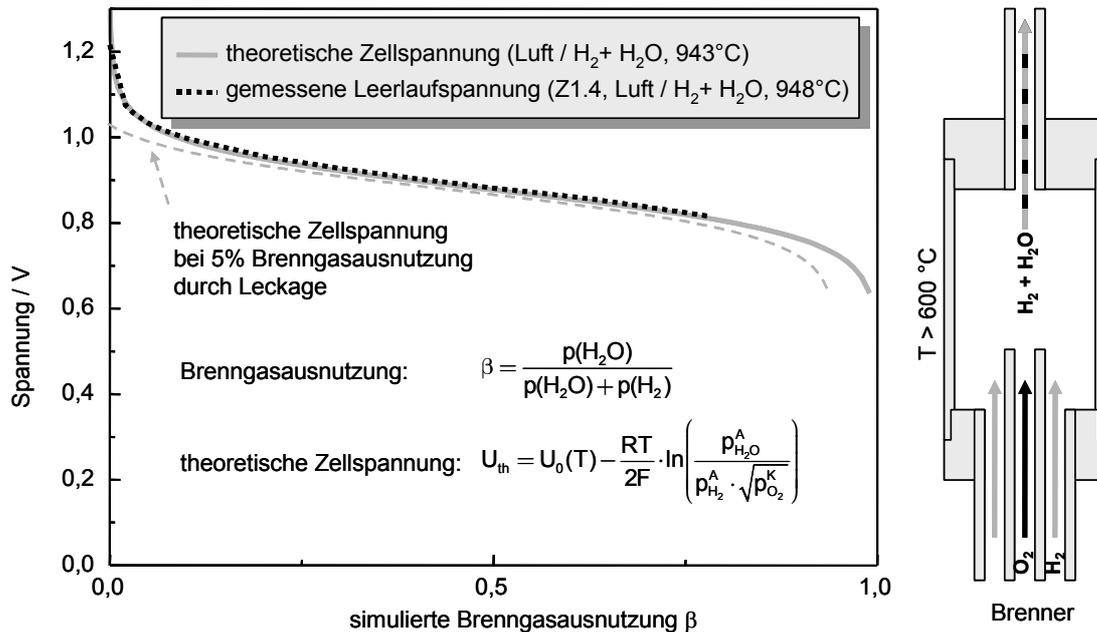


Abbildung 4.5: Vergleich theoretische Zellspannung / Leerlaufspannung

Theoretische Zellspannung und gemessene Leerlaufspannung als Funktion der simulierten Brenngasausnutzung (H₂O-Anteil im Brenngas H₂). In der Regel (gute Dichtung) liegt die zusätzliche Brenngasausnutzung durch Leckagen unter 1 %. Der Wasserdampf wurde durch Zufuhr von O₂ zum Brenngas (H₂) in einem der Zelle vorgeschalteten Brenner erzeugt. (5),{25}

4.3.4 Bestimmung anoden- und kathodenseitiger Verluste über Referenzelektroden

Der Verlauf einer Strom/Spannungs-Kennlinie liefert unzureichende Informationen über die verschiedenen, in der Zelle auftretenden Verlustmechanismen (siehe Kap. 1.3.4). Aussagen über den Umfang einzelner Verlustanteile wie auch die Zuordnung dieser zu Kathode, Elektrolyt und Anode sind selbst mit größerem Aufwand, wie z.B. Kennlinienmessung bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und unterschiedlichen Temperaturen, nur eingeschränkt möglich.

Es existieren prinzipiell 2 Möglichkeiten, die elektrischen Eigenschaften einer einzelnen Elektrode zu erfassen. Die Verwendung einer praktisch verlustfreien Gegenelektrode und eines ideal leitenden Elektrolyten scheidet hier aus, da bei den untersuchten Zellen alle Komponenten weitgehend optimiert sind und die Verluste aller Komponenten in der gleichen Größenordnung liegen. Alternativ kann die an der untersuchten Elektrode (Arbeitselektrode) abfallende Spannung über eine Referenzelektrode, d.h. eine stromlose Elektrode auf konstantem Potential, bestimmt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einzelzellen besaßen in der Regel 1 oder 2 Paar Referenzelektroden. An den Referenzelektroden, die während der Messung unbelastet bleiben (kein el. Stromfluß), stellt sich ein elektrisches Potential entsprechend der umgebenden Gasatmosphäre ein. Abbildung 4.6 zeigt die Verschaltung einer Zelle mit jeweils einem Paar Referenzelektroden im Gasstrom vor und hinter den Arbeitselektroden (siehe auch Abbildung 4.2, rechts unten).

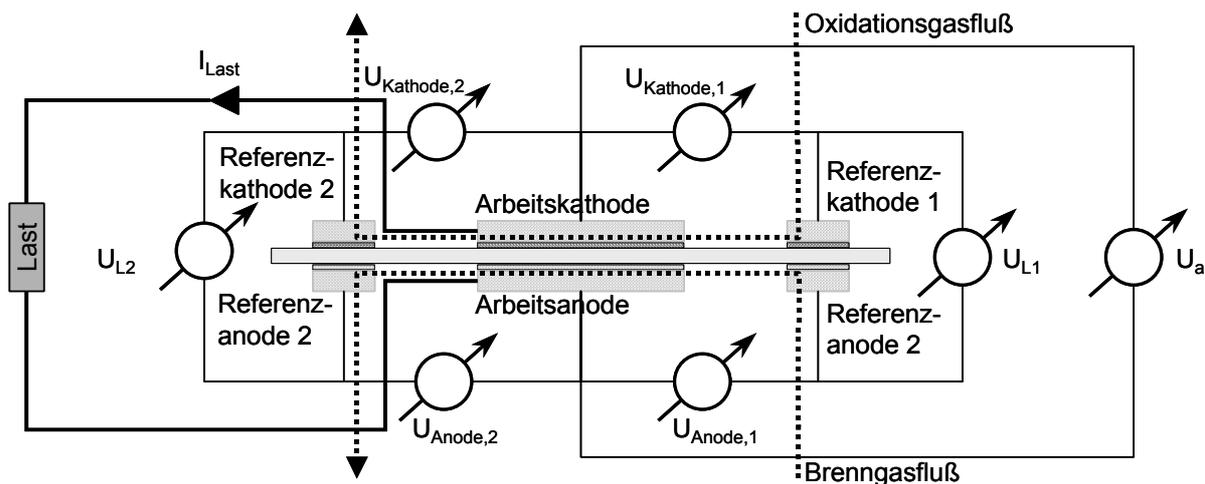


Abbildung 4.6: Verschaltung der Einzelzelle mit Referenzelektroden

Anordnung der Elektroden bei Einzelzellen mit 1 cm² Elektrodenfläche. Die Referenzelektroden sind vor und hinter der Arbeitselektrode im Gasstrom angeordnet und liefern neben den Spannungsverlusten an Anode und Kathode Informationen über die Veränderung der Gaszusammensetzungen durch Leckagen und den Gasumsatz an der Zelle. {25}

Diese Anordnung liefert über die Spannungen U_{L1} und U_{L2} die lokalen Leerlaufspannungen vor und hinter den Arbeitselektroden. Über die chemische Potentialdifferenz des Sauerstoffs zwischen Anoden- und Kathodenseite kann auf die Gaszusammensetzungen vor und hinter den Arbeitselektroden geschlossen und der Gasumsatz durch die elektrische Belastung wie auch durch Leckagen bestimmt werden. Die (nicht meßbare) EMK an der elektrisch belasteten Arbeitselektrode entspricht in etwa dem Mittelwert der beiden Leerlaufspannungen. Im Falle der Zellen mit 10 cm² Elektrodenfläche (Abbildung 4.2, rechts mittig) entspricht die EMK in etwa der über die Referenzelektroden gemessenen Leerlaufspannung U_L . Somit wird ein in-situ Monitoring von EMK, Dichtigkeit und Brenngasumsatz möglich. Tabelle 4.2 gibt typische Werte für die Spannungen bei 950 °C und Betrieb mit Luft / Wasserstoff an.

Tabelle 4.2: Spannungen und Leckagen bei verschiedenen H₂-Durchflußmengen

Brenngas: Durchfluß:	H₂ 0,5 slm	H₂ 0,25 slm	H₂ 0,1 slm	H₂ 0,05 slm	H₂ 0,02 slm	O₂-Leckage / slm
U_{L1} / mV	1166	1138	1099	1066	1016	0,0008 – 0,0014
$U_a(0 A)$ / mV	1170	1140	1098	1062	1008	0,0009 – 0,0013
U_{L2} / mV	1156	1125	1083	1048	996	0,0012 – 0,0017

Zur Erfassung des korrekten Spannungsverlustes einer Elektrode im Betrieb sind bei Verwendung von Referenzelektroden verschiedene Voraussetzungen zu erfüllen. Zum einen muß die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode im unbelasteten Fall 0 V betragen bzw. die durch unterschiedliche Sauerstoffaktivitäten bedingte Offsetspannung kompensiert werden. Die Offsetspannungen aufgrund von Leckagen steigen mit sinkendem Gasfluß (Tabelle 4.2) und anodenseitig mit steigender Reinheit des Brenngases (Abbildung 4.5, Gleichung (1.1)). Um diese gering zu halten wurden die Zellen meist mit hohen Gasflüssen und > 3% H₂O-Anteil betrieben.

Des Weiteren müssen die durch den Stromfluß im Elektrolyten bedingten Potentialunterschiede zwischen Arbeits- und Referenzelektrode kompensiert werden. Besitzt der Elektrolyt eine bekannte, konstante Leitfähigkeit so kann der Spannungsverlust im Elektrolyten bei geeigneten Elektrodenanordnungen berechnet oder aber auch über dynamische Messungen (Impedanzspektroskopie, Current Interrupt) bestimmt werden. Bei den hier verwendeten Elektrodenanordnungen wird, wie aus dem Ersatzschaltbild in Abbildung 4.7 ersichtlich, der Spannungsverlust im Elektrolyten auf die Spannungsverluste an Kathode und Anode aufgeteilt. Im Idealfall liegt der Elektrolyt zwischen den Referenzelektroden auf dem Potential mittig zwischen Arbeitskathode und Anode. In diesem Fall kann jeweils die Hälfte des (berechneten) Spannungsverlusts im Elektrolyten von den gemessenen Spannungsverlusten an den Elektroden subtrahiert werden, um die eigentlichen Polarisationsverluste der Elektroden zu erhalten. Sind Anode und Kathode nicht exakt übereinander angeordnet, ergibt sich die in Abbildung 4.7 rechts skizzierte Feldlinien- und Potentialverteilung, der Elektrolyt zwischen den Referenzelektroden nimmt ein nicht direkt bestimmbares Potential an.

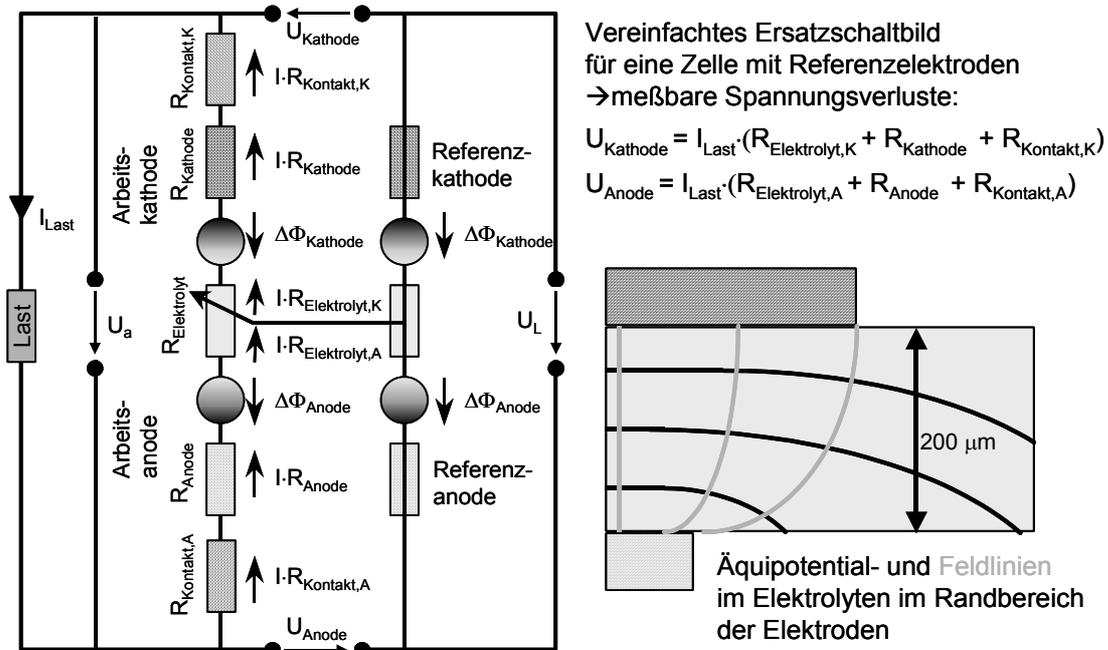


Abbildung 4.7: Ersatzschaltbild der Einzelzelle mit Referenzelektroden

Bei dem hier gewählten Ersatzschaltbild wird der Elektrolytwiderstand auf die gemessenen Spannungsverluste U_{Kathode} und U_{Anode} aufgeteilt. Die Aufteilung erfolgt entsprechend der durch den Versatz der Elektroden im Randbereich bestimmten Potentialverteilung im Elektrolyten. Nur bei exakt übereinanderliegenden Elektroden gilt $R_{\text{Elektrolyt,K}} = R_{\text{Elektrolyt,A}}$. Bei dem Ersatzschaltbild ist zu beachten, das R_{Kathode} und R_{Anode} i.d.R. nichtlineare Polarisationswiderstände sind. [1], [25]

Der Einsatzmöglichkeiten und Grenzen sowie die ideale Anordnung von Arbeits- und Referenzelektroden wurden bereits von verschiedenen Gruppen intensiv untersucht (z.B. [110]-[112]). Insbesondere bei der Charakterisierung einzelner Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung (Arbeitselektrode / Referenzelektrode / Gegenelektrode), der Standardtechnik bei der elektrochemischen Charakterisierung von Elektrodenstrukturen, können im Falle einer ungünstigen geometrischen Anord-

nung erhebliche Fehler auftreten. Da häufig nicht optimierte Platinelektroden als Gegenelektroden Verwendung finden, die einen weitaus höheren Polarisationswiderstand als die zu untersuchende Arbeitselektrode aufweisen, kann durch einen fälschlicherweise mitgemessenen Polarisationswiderstandanteil der Gegenelektrode die Messung signifikant verfälscht werden. Andererseits kann auch durch inhomogene Stromdichteverteilung in der Arbeitselektrode in Kombination mit einer falschen Positionierung der Referenzelektrode ein Polarisationswiderstand kleiner dem Realen gemessen werden. Abhilfe schaffen in diesem Fall Probengeometrien, wie sie beispielsweise in [110] vorgeschlagen werden. Mit diesen Anordnungen können jedoch nur Modellelektroden, nicht aber komplette Zellen mit realistischen Elektrolytdicken, die mit großtechnisch einsetzbaren Fertigungsverfahren produziert wurden, charakterisiert werden.

Im Falle der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an Einzelzellen sind Referenzelektroden im Gegensatz zur oben beschriebenen Dreielektrodenanordnung nicht zwingend erforderlich. Für die Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Zelle reicht die Arbeitsspannung aus. Sie liefern aber, neben dem Leerlaufspannungswert, weitere Informationen über Verluste und Degradationsprozesse an Kathode und Anode. Der post-mortem Vergleich der Mikrostruktur von Referenz- und Arbeitselektroden zeigt auf ob mikrostrukturelle Veränderungen im Betrieb auf Temperatur und Gaszusammensetzung oder auf die elektrische Belastung zurückzuführen sind {3}, {4}.

Um eine Abschätzung der Fehler, die beim Einsatz von Referenzelektroden an planaren Einzelzellen auftreten, zu ermöglichen, wurde zum einen die Potentialverteilung in der Zelle in Abhängigkeit vom Versatz der Arbeitselektroden mittels FEM bestimmt.

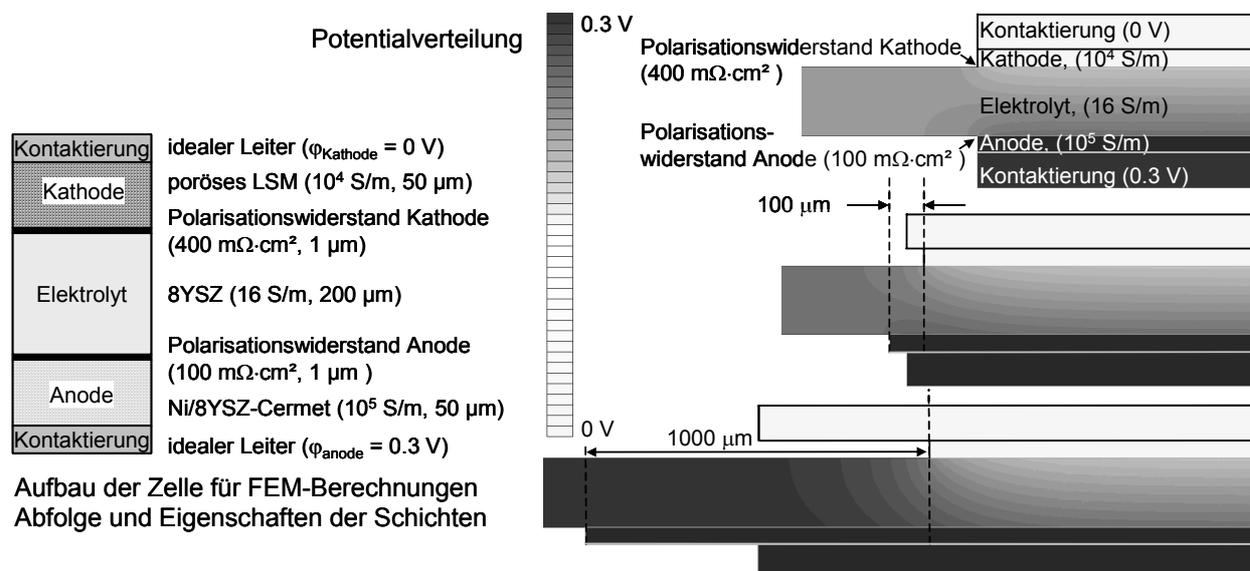


Abbildung 4.8: Potentialverteilung im Elektrolyten bei versetzten Elektroden

Über ein einfaches Modell wurde mittels FEM (Maxwell) die Potentialverteilung in der Zelle berechnet. Im Falle eines Versatzes $< 100 \mu\text{m}$ liegt der Elektrolyt zwischen den Referenzelektroden (ca. 5 mm entfernt links) auf einem Potential des Elektrolyten zwischen den Arbeitselektroden. {25}

Dafür wurde ein einfaches, elektrisches Modell der Zelle gewählt, zur Beschreibung der verlustbehafteten, elektrochemischen Reaktionen (Polarisationswiderstände) wurden 1 µm dicke Schichten mit entsprechenden niedrigen Leitfähigkeiten zwischen Elektroden und Elektrolyt eingefügt (Abbildung 4.8, links). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8, rechts dargestellt. Die Untersuchungen zeigten, daß ein Versatz der Elektroden von etwa 100 µm, der mit der verwendeten Siebdruckanlage mit optischer Positioniereinrichtung zu realisieren ist, bei 200 µm Elektrolytdicke lediglich zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Elektrolytverluste führt, nicht aber ein Anteil des Polarisationswiderstandes der gegenüberliegenden Arbeitselektrode fälschlicherweise mitgemessen wird. Im Falle eines Versatzes > 500 µm tritt hingegen ein erheblicher Fehler auf, die gemessenen anoden- und kathodenseitigen Überspannungen sind zur Beurteilung der Einzelelektroden unbrauchbar da der Elektrolyt zwischen den Referenzelektroden auf einem Potential in der Arbeitselektrode liegt. Der Einsatz von Referenzelektroden bzw. einer Referenzelektrode ist demzufolge auch für elektroden-gestützte Zellkonzepte (Abbildung 1.12) mit Dünnschichtelektrolyt unzulässig, da in diesem Fall das Substrat als Arbeitselektrode bis unter die Referenzelektrode reicht.

Neben den FEM-Simulationen wurden Messungen an Zellen mit definiertem Versatz der Elektroden mit der in Abbildung 4.6 dargestellten Elektrodengeometrie durchgeführt. Vorteil dieser Anordnung ist, das der Versatz der Arbeitselektroden in Bezug zum Referenzelektrodenpaar 1 genau entgegengesetzt zum Referenzelektrodenpaar 2 vorliegt.

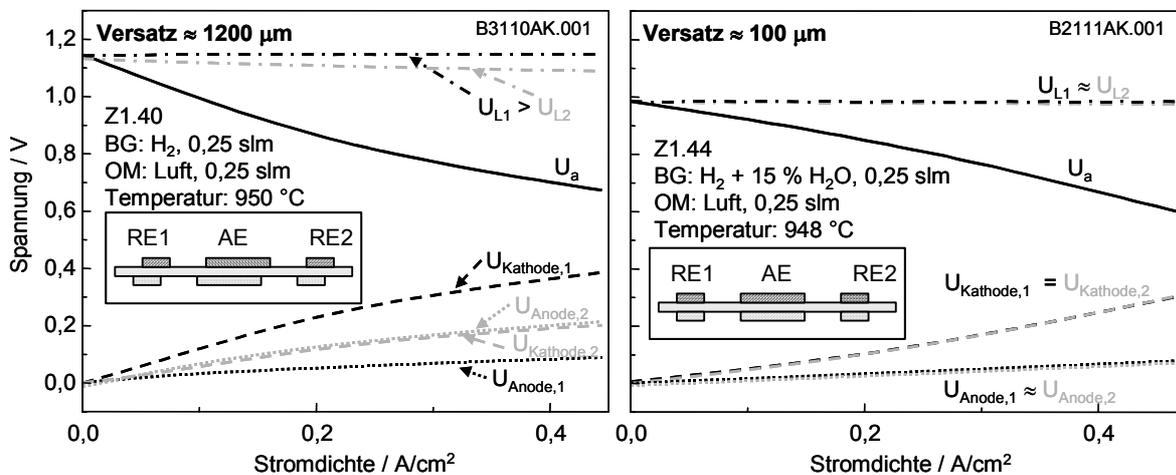


Abbildung 4.9: Strom/Spannungs-Kennlinien mit Referenzelektroden

Die Strom/Spannungs-Kennlinie links wurde an einer Zelle mit 1,2 mm versetzten Elektroden in trockenem Wasserstoff / Luft gemessen während die Zelle im rechten Bild einen Versatz von < 100 µm aufwies und als Brenngas Wasserstoff mit 15 % Wasserdampfanteil verwendet wurde. In diesem Fall wird eine akzeptable Abweichung zwischen den über Referenzelektrodenpaar 1 und 2 gemessenen kathoden- und anodenseitigen Verlusten erzielt. {25}

Entsprechend der resultierenden Verschiebung der Potentiale im Elektrolyten werden verfälschte kathoden- und anodenseitigen Überspannungen gemessen. Dies wird in Abbildung 4.9 links deutlich, die über das Referenzelektrodenpaar 1 bestimmten Spannungsverluste weichen von denen über das Referenzelektrodenpaar 2 gemessenen bei einem Versatz der Elektroden um ca. 1,2 mm

deutlich ab. Ein weiteres Problem tritt durch den Gasumsatz speziell an der Anode auf. Bei Verwendung von trockenem Wasserstoff täuscht der Brenngasumsatz an der Anode (sowie Leckagen im Aufbau) einen zusätzlichen Verlust vor, die Lage der Referenzanode im Bezug zur Arbeitsanode (hier im Gasstrom U_{L1} davor und dahinter U_{L2}) hat damit einen Einfluß auf den gemessenen Spannungsverlust. Sind die Elektroden lediglich geringfügig versetzt und wird der Einfluß des Gasumsatzes durch eine simulierte Brenngasausnutzung unterdrückt (Abbildung 4.9, rechts), stimmen die Meßwerte von Referenzelektrodenpaar 1 und 2 überein. Die Differenz zwischen U_{L1} und U_{L2} liegt bei wenigen mV und spiegelt sich in der Differenz der Spannungsverluste $U_{Anode,1}$ und $U_{Anode,2}$ wieder.

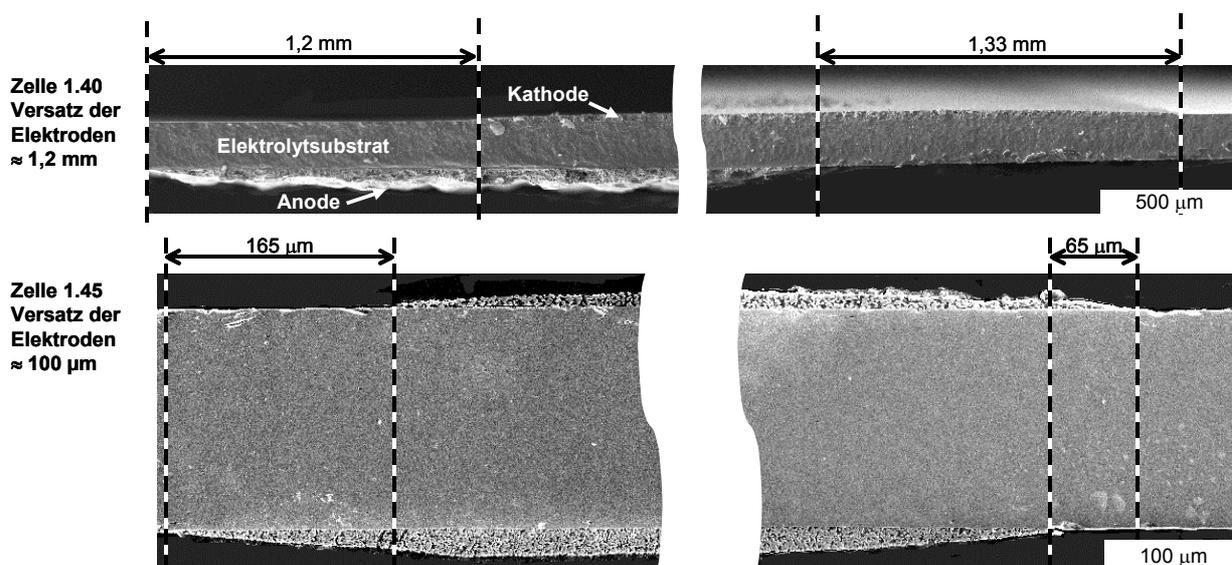


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen der Zellen mit versetzten Elektroden

Nach der elektrischen Charakterisierung wurden die Zellen im Hinblick auf den Versatz der Elektroden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dargestellt sind die Bruchfläche einer Zelle mit ca. 1,2 mm Versatz und der Querschliff einer Zelle mit ca. 100 µm Versatz. Die mit der hier verwendeten Siebdrucktechnik erzielbare Positioniergenauigkeit liegt bei ca. 100 µm. {25}

Die FEM-Simulationen und Messungen haben gezeigt, daß bei entsprechend genauer Positionierung der Elektroden die gemessenen kathoden- und anodenseitigen Spannungsverluste verwertbar sind. Die Elektrodenanordnung in Abbildung 4.6 ist dabei vorteilhaft, da der Fehler durch den Versatz der Elektroden im einfachsten Fall durch Mittelwertbildung der entsprechenden Verlustspannungen minimiert werden kann. Der Fehler aufgrund der ungleichmäßigen Aufteilung der Elektrolytverluste, der auch bei geringem Versatz der Elektroden auftritt, kann mit Hilfe von Impedanzmessungen über die Referenzelektroden (siehe 4.3.5) korrigiert werden.

4.3.5 Impedanzspektroskopie

In der Regel ist davon auszugehen, daß in einer Zelle verschiedene seriell und parallel ablaufende verlustbehaftete Reaktionen und Transportprozesse auftreten. Detaillierte Informationen über Umfang und Eigenschaften der einzelnen Prozesse können nicht aus oben beschriebenen Gleichstrommessungen gewonnen werden. Strom/Spannungs-Kennlinien liefern lediglich den Spannungsverlust bzw. den (meist nichtlinearen) Innenwiderstand der Zelle, d.h. die Summe aller auftretenden Verluste. Weitere Informationen über die physikalischen Prozesse, welche diese Verluste verursachen, erhält man aber nur eingeschränkt. Für den Fall, daß ein Prozeß die Verluste dominiert (oftmals als rds: rate determining step bezeichnet) kann über die Abhängigkeit von weiteren Betriebsparametern auf den zugrundeliegenden physikalischen Mechanismus geschlossen werden. Im Falle einer weitgehend optimierten Zelle, in der verschiedene Verlustmechanismen an beiden Elektroden in vergleichbarer Größenordnung auftreten, ist dies hingegen nicht möglich. Informationen über Umfang und Ursache einzelner Verlustanteile sind aber für ein Verständnis der in der Zelle ablaufenden Prozesse erforderlich und bilden eine unverzichtbare Grundlage für die gezielte Optimierung der Verbundstruktur {33}, (7).

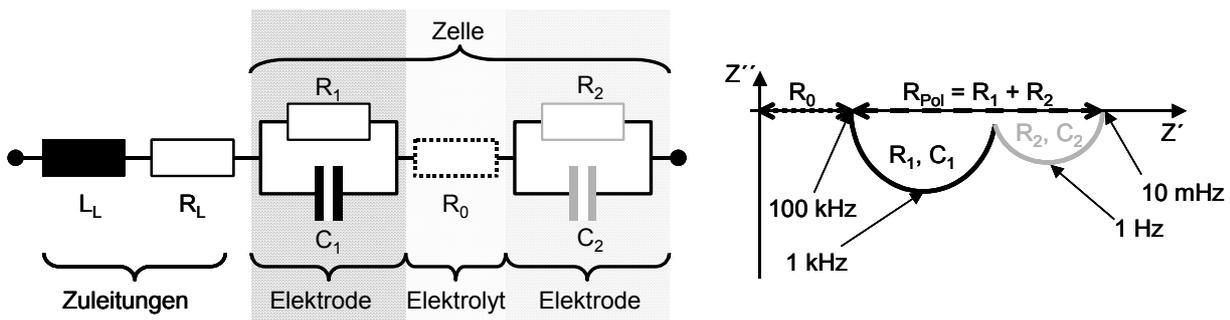


Abbildung 4.11: Ersatzschaltbild und Impedanzspektrum

Stark vereinfachtes Ersatzschaltbild und Impedanzspektrum einer Zelle. Jede Elektrode kann im einfachsten Fall durch ein RC-Element beschrieben werden, der Elektrolyt verhält sich (im hier betrachteten Frequenzbereich) wie ein ohmscher Widerstand. Zusätzliche Elemente, die oftmals induktiven Charakter aufweisen, treten aufgrund der Zuleitungen auf. Besitzen die Prozesse der einzelnen Elektroden hinreichend unterschiedliche Zeitkonstanten, so sind diese im Nyquist-Diagramm in Form von zwei partiell überlagerten Halbkreisen zu erkennen. [1]

Das elektrische Verhalten einer Elektrode, d.h. einer Struktur in der über einen oder mehrere Reaktionsschritte ein Übergang zwischen elektronischer und ionischer Leitung stattfindet, kann im einfachsten Fall durch die Parallelschaltung einer Doppelschichtkapazität C_{DS} und eines Durchtrittswiderstandes R_D beschrieben werden. In der Ortskurvendarstellung zeigt sich ein derartiger Relaxationsprozeß als Halbkreis, für kleine Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) ist $\underline{Z} = R_D$ (Gleichstromwiderstand der Elektrode) im Scheitelpunkt $\underline{Z}(\omega_0) = \frac{1}{2} \cdot (R_D - j \cdot R_D)$ gilt $\omega_0 = 1 / (R_D \cdot C_{DS})$ mit der Relaxationsfrequenz $f_0 = \omega_0 / 2\pi$ und der Relaxationszeitkonstanten $\tau = 1/\omega_0 = R_D \cdot C_{DS}$. Für $\omega \rightarrow \infty$ wird die Impedanz zu Null, da die Doppelschichtkapazität den Widerstand kurzschließt. Prozesse wie Diffusion, Absorption oder Oberflächentransport müssen i.d.R. durch wesentlich komplexere Ersatzschaltbilder wie sie

beispielsweise in [113]-[115] zu finden sind beschrieben werden. Treten in einer Elektrodenstruktur ein oder mehrere derartige verlustbehaftete (Transport-) Prozesse auf ergibt sich eine frequenzabhängige Impedanz mit den charakteristischen (Relaxations-) Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse. Die verschiedenen Prozesse werden im Impedanzspektrum sichtbar wenn ihre Zeitkonstanten hinreichende Abstände untereinander aufweisen.

Die Erfassung von Impedanzspektrern der Zellen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit Frequency Response Analyzern (FRA's) vom Typ Solartron 1260. Diese wurden der elektronischen Last parallelgeschaltet und prägen der Zelle, additiv zum Laststrom I_{Last} , einen sinusförmiger Wechselstrom $i(t)$ mit geringer Amplitude ($< 6 \text{ mA/cm}^2$) auf (Abbildung 4.12). Die daraus resultierende Spannungsänderung an der Zelle $u(t)$, deren Amplitude im mV-Bereich liegt, wird vom Gerät erfaßt und die Impedanz, der differentielle, komplexe Innenwiderstand der Zelle im Arbeitspunkt berechnet ($Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega)$). Für die hier gewählte Verschaltung ist eine hochohmige Stromsenke mit einem Innenwiderstand deutlich über dem der Zelle Voraussetzung. Zur Beschreibung des Zellverhaltens kann niemals eine einzelne Impedanzmessung herangezogen werden, da der differentielle Innenwiderstand der Zelle aufgrund der nichtlinearen Widerstandsbeiträge der Elektroden von dem Betriebspunkt abhängt. Die Veränderung des Impedanzspektrums mit der Stromdichte ist in Abbildung 4.12, rechts skizziert. Die Impedanzspektrern wurden in der Regel über einen Frequenzbereich von 100 mHz – 1 MHz mit einer Auflösung ≥ 10 Meßpunkten pro Dekade bestimmt.

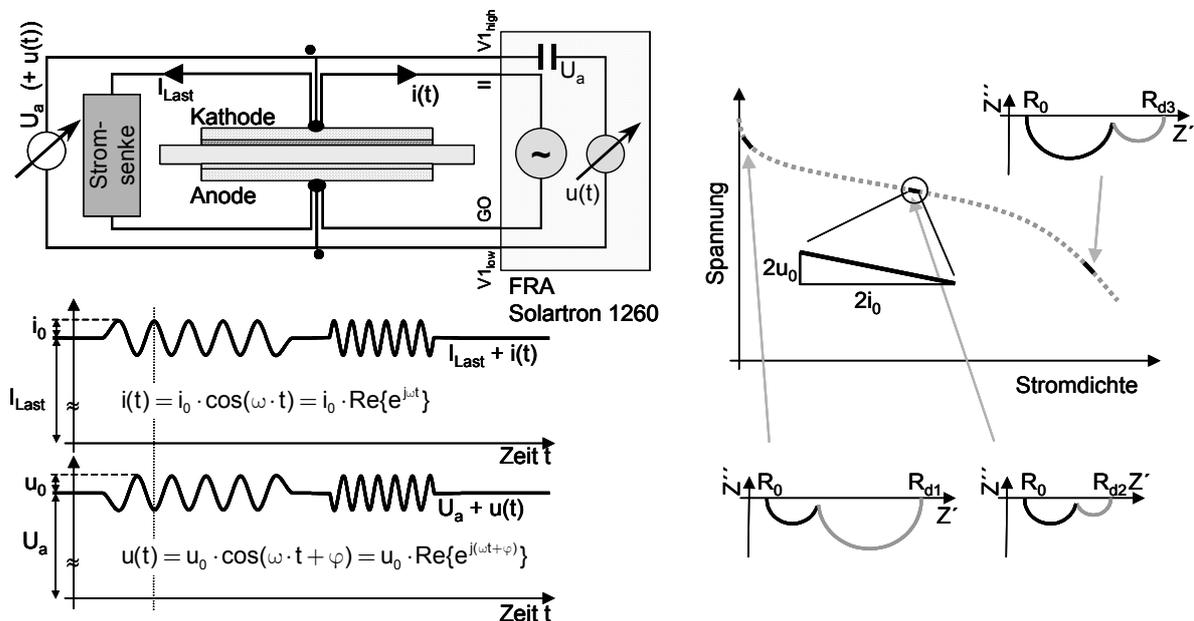


Abbildung 4.12: In-situ IS an Einzelzellen

Verschaltung der Zelle und zeitlicher Verlauf von Strom und Spannung bei einer Impedanzmessung. Die Last wird als Galvanostat betrieben, der Laststrom I_{Last} muß konstant gehalten werden damit der aufgeprägte Wechselstrom vollständig durch die Zelle fließt (links). Das Impedanzspektrum einer Zelle verändert sich in der Regel mit dem eingestellten Betriebspunkt, da nur der differentielle Innenwiderstand im aktuellen Arbeitspunkt gemessen wird (rechts).

Die Impedanz bzw. der (Polarisations-) Widerstand einzelner Prozesse in einer SOFC-Einzelzelle liegt zwischen ca. $100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ und $10 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$. Bei einer aktiven Elektrodenfläche von 10 cm^2 müssen Impedanzen bis hinab zu ca. $10 \text{ m}\Omega$ erfaßt werden können. Eine degradationsbedingte Veränderung von Widerstandsanteilen in dieser Größenordnung, die sich in der Regel im Bereich von wenigen Prozent pro 1000 h Betriebsdauer abspielt, ist aufgrund des gerätebedingten Meßfehlers nicht möglich. Eine weitere Voraussetzung für den Einsatz der Impedanzspektroskopie ist, daß die Zelle in dem Bereich der sinusförmigen Strom- und Spannungsänderung ein hinreichend lineares, zeitinvariantes Verhalten zeigt. Dies limitiert zum einen die zulässige Amplitude von Strom und Spannung zum anderen kann eine Impedanzmessung nur in einem stationären Betriebspunkt durchgeführt werden.

Die Impedanzspektroskopie an elektrochemischen Systemen bietet speziell im Hochtemperaturbereich eine Vielzahl von Fehlerquellen. Da das Potential einer Elektrode in bezug auf eine Referenz- oder Gegenelektrode von der Sauerstoffaktivität abhängt, ist diese während der Messung konstant zu halten. Schwankungen von Druck, Gaszusammensetzung oder Gasfluß können im unteren Frequenzbereich ($< 1 \text{ Hz}$) zu erheblichen Meßfehlern führen. Die Messung in elektrisch beheizten Öfen kann, in Abhängigkeit von der Anordnung der Heizelemente und Zuleitungen sowie dem verwendeten Leistungssteller, zu einer induktiven Einkopplung von Störspannung führen. Diese können durch bifilar gewickelte Heizelemente, Schaltvorgänge im Nulldurchgang oder die Verwendung einer Gleichspannungsheizung mit hinreichender Glättung minimiert werden. Weitere Störungen und Fehler treten aufgrund der Leitungen insbesondere im Hochtemperaturbereich auf, da hier die Materialauswahl eingeschränkt ist und keine standardisierten Kabel und Steckverbinder eingesetzt werden können. Dimensionierung und Führung der Leitungen im HT-Bereich wirken sich aber entscheidend auf die Qualität der Meßergebnisse aus.

Um unter diesen Randbedingungen in dem für die SOFC interessanten Frequenzbereich von ca. 10 mHz bis zu einigen hundert kHz Impedanzmessungen mit hinreichender Genauigkeit durchführen zu können waren verschiedene Veränderungen an dem von Siemens übernommenen Meßplatzkonzept notwendig auf die hier nicht im Detail eingegangen werden soll (3),(7).

Die erzielbare Genauigkeit der Impedanzmessungen an Einzelzellen spiegelt sich in Abbildung 4.13 wieder. Der mittels Impedanzspektroskopie gemessene Widerstand des Elektrolytsubstrates ist hier dem aus 4-Punkt Leitfähigkeitsmessungen berechneten Wert gegenübergestellt, der Fehler liegt trotz der kleinen Absolutwerte unter 5% . Kleine aktive Elektrodenflächen (1 cm^2) haben im Hinblick auf impedanzspektroskopische Untersuchungen an hochentwickelten Einzelzellen den Vorteil, daß zum einen die Veränderung der Gaszusammensetzung über der Elektrodenfläche vernachlässigbar ist, zum anderen die höheren absoluten Widerstandswerte geringere Meßfehler zur Folge haben. Aus diesem Grund wurde ein Großteil der Messungen mit der in Abbildung 4.6 dargestellten Elektrodenanordnung durchgeführt.

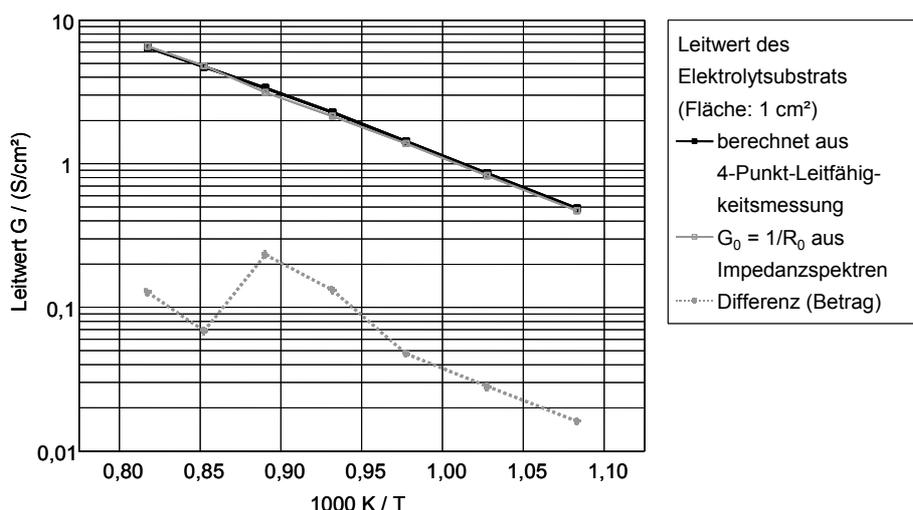


Abbildung 4.13: Bestimmung des Elektrolytwiderstandes R_0 einer Standardzelle

Vergleich des Elektrolytwiderstands R_0 (hier als Leitwert G_0 dargestellt) aus Impedanzspektren einer Standardzelle (Kap. 5.1) und 4-Punkt Leitfähigkeitsmessungen an einem Elektrolytsubstrat. Die Differenz liegt ca. 2 Größenordnungen unter den Meßwerten.

Neben der Impedanz der Zelle wurden zusätzlich die Einzelimpedanzen von Kathode und Anode entsprechend der in Abbildung 4.14 skizzierten Verschaltung gemessen.

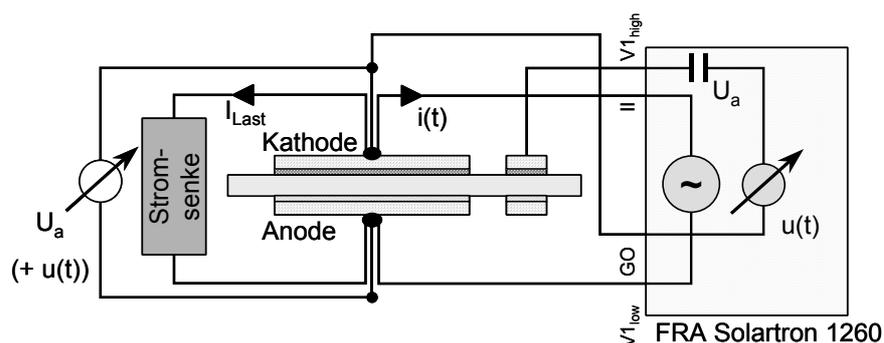


Abbildung 4.14: In-situ IS über Referenzelektroden

Verschaltung der Zelle für Impedanzmessungen über Referenzelektroden (hier Kathode). Die unbelastete Referenzelektrode bleibt auf konstantem Potential, die Impedanz der Einzelelektroden ergibt sich aus dem Verhältnis von der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode zum aufgeprägten Wechselstrom.

Abbildung 4.15 gibt Impedanzspektren von Einzelzellen und deren Elektroden wieder, die mit einer optimierten Meßanordnung aufgenommen worden sind. Unter der Randbedingung, daß der Einfluß des Gasumsatzes an den Elektroden vernachlässigbar bleibt (simulierte Brenngasausnutzung hier 15 %) und der Elektrodenversatz gering ausfällt (hier ca. 100 μm), unterscheiden sich die über das Referenzelektrodenpaar 1 und 2 gemessenen Impedanzen nur, entsprechend des Potentialverlaufs im Elektrolyten, um einen konstanten Betrag (Abbildung 4.15, oben). Die unvermeidliche Veränderung der Gaszusammensetzung über der Elektrodenfläche bei Einsatz von reinem Wasserstoff (Abbildung 4.15, Mitte) wie auch die nicht exakte Anordnung der Elektroden (Abbildung 4.15, unten) hat einen signifikanten Einfluß auf die Impedanzspektren.

Der Unterschied zwischen den jeweiligen über RE1 und RE2 gemessenen Spektren macht deutlich, daß unter diesen Randbedingungen (Abbildung 4.15, Mitte und unten) über Referenzelektroden aufgenommene Impedanzspektren nicht mehr tolerierbare Fehler enthalten. Eine Zuordnung einzelner aus den Spektren ermittelter Verlustmechanismen zu der jeweiligen Elektrode ist demnach nur bei strikter Einhaltung entsprechender Randbedingungen möglich [25].

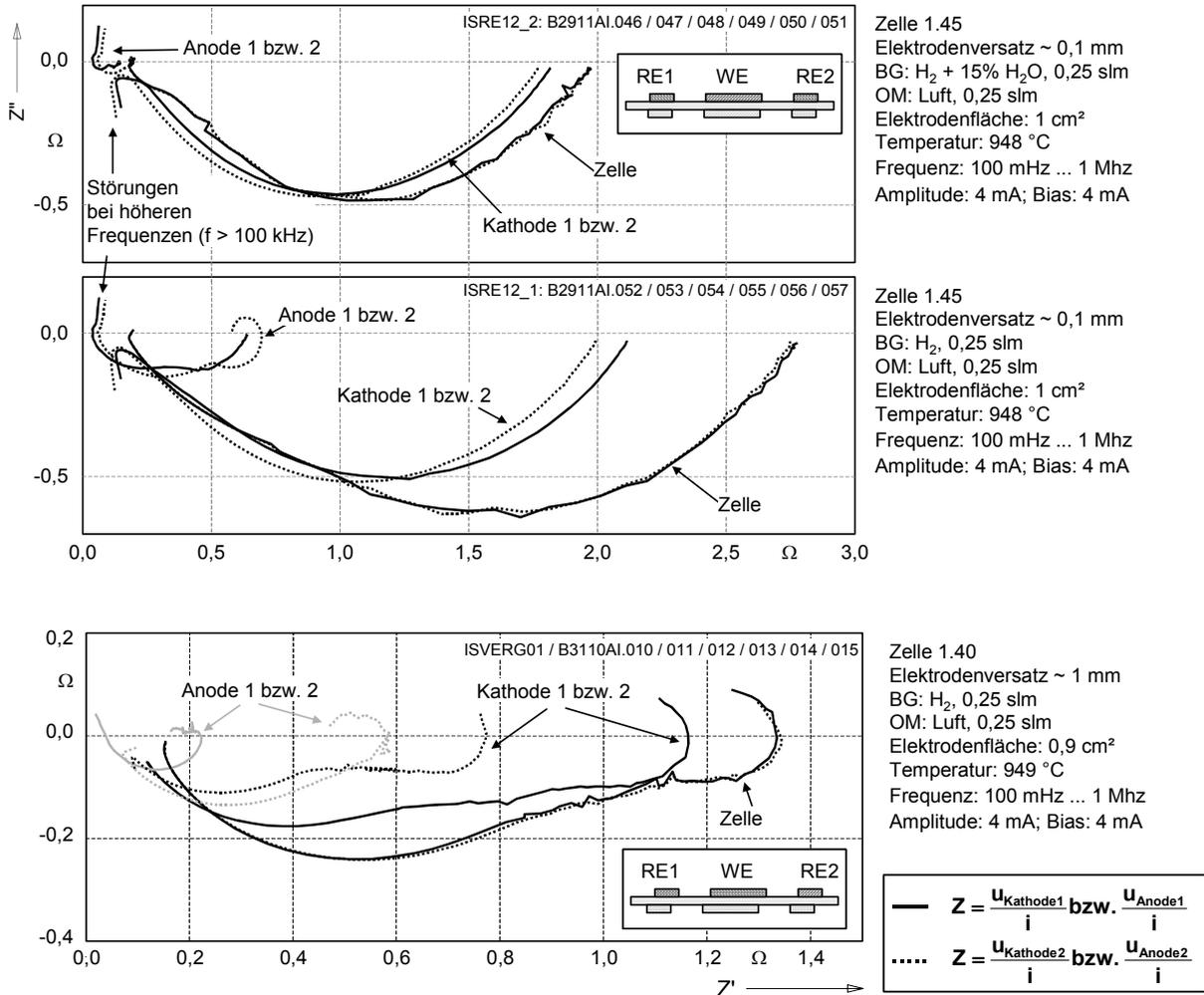


Abbildung 4.15: Impedanzspektren von Einzelzellen

Impedanzspektren von Einzelzellen. Dargestellt sind die Impedanz der Zelle und die Einzelimpedanzen von Kathode und Anode, die mit einer Meßanordnung entsprechend Abbildung 4.6 aufgenommen worden sind. [25]

Zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung des elektrochemischen Systems Brennstoffzelle werden in unterschiedlichen Betriebspunkten (Temperatur , Gaszusammensetzung, elektrische Belastung) Spektren aufgenommen. Ein Impedanzspektrum enthält Informationen über die im Betriebspunkt in der Elektrode bzw. Zelle auftretenden Verlustanteile. Diese müssen durch geeignete Verfahren ermittelt werden. In der Regel wird ein elektrisches Ersatzschaltbild der Zelle entworfen dessen Größen aus den Meßdaten angefüttet werden können. Der Zusammenhang zwischen den Ersatzschaltbildgrößen und den Betriebsparametern der Zelle ermöglicht nun eine physikalische

Interpretation des Ersatzschaltbildes, es besteht die Möglichkeit die genaueren Ursachen für die verschiedenen Verlustanteile herauszufinden und die Zelle dann entsprechend zu optimieren. Ein grundsätzliches Problem stellt der Entwurf des Ersatzschaltbildes dar, da die (willkürlich) vorgegebene Struktur bereits Annahmen über die in der Zelle ablaufenden physikalischen Prozesse enthält. Ein Ersatzschaltbild genügt einfachen Anordnungen (z.B. Impedanz einer einzelnen Elektrode mit einem rds), zur Beschreibung des Verhaltens einer Zelle mit verschiedenen, in der gleichen Größenordnung auftretenden Verlustanteilen sind in der Regel eine Vielzahl weiterer Informationen zur Verifizierung notwendig.

Zur Analyse von Impedanzspektrern und Identifizierung von Verlustmechanismen wurde am IWE ein Verfahren entwickelt, das eine direkte, numerische Bestimmung der verschiedenen im Impedanzspektrum enthaltenen Relaxationsprozesse ermöglicht [7],[9],[33],[7],[121]. Bei diesem Verfahren wird durch Fourier-Analyse des Impedanzspektrums eine Verteilungsfunktion von Relaxationszeiten berechnet, die angibt, wie die Prozesse über den Dynamikbereich verteilt sind. Die Impedanz $Z(\omega)$ wird dabei in den frequenzunabhängigen Anteil R_0 und den Polarisationsanteil $Z_{\text{Pol}}(\omega)$ zerlegt, wobei der letztere durch die Serienschaltung einer beliebigen Anzahl von RC-Elementen mit den Relaxationszeitkonstanten $\tau_i = 1/\omega_{0i} = R_i \cdot C_i$ beschrieben wird.

$$Z_{\text{Pol}} = \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega\tau_i} = \sum_i \left(R_i \cdot \int_0^{\infty} \frac{\delta(\tau - \tau_i)}{1 + j\omega\tau} d\tau \right) = R_{\text{Pol}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (4.2)$$

R_{Pol} beschreibt dabei den Gesamtpolarisationswiderstand, d.h. die Summe der Polarisationswiderstände R_i der RC-Elemente, die Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ spiegelt die Verteilung der Prozesse über der Relaxationszeitkonstanten wieder. Ein einzelnes, ideales RC-Element mit der Relaxationszeitkonstanten τ_i ergibt dabei in der Verteilungsfunktion eine Diracfunktion $\gamma(\tau) = R_i \cdot \delta(\tau - \tau_i)$ am Punkt τ_i . Daraus resultiert auch ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens, liegen im Impedanzspektrum Prozesse in bezug auf ihre Relaxationszeitkonstante nahe beieinander so ergibt sich in der Nyquist- oder Bode-Darstellung eine Überlappung der Anteile der Prozesse. Die Identifizierung der einzelnen Prozesse aus dem Impedanzspektrum wird schwierig bzw. unmöglich, beim Anfitten der Meßdaten mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes wird das Ergebnis von der Struktur des mehr oder weniger willkürlich gewählten Ersatzschaltbildes, d.h. vom Bearbeiter abhängen. Gelingt es, die Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ über ein analytisches oder numerisches Verfahren aus den Meßdaten zu bestimmen, so ist eine deutlich höhere Auflösung der Prozesse zu realisieren.

Zur Berechnung der Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ wird beim RELAX-Verfahren lediglich der Imaginärteil der Meßdaten benötigt, da dieser über die Kramers-Kronig-Transformation mit dem Realteil eindeutig verknüpft ist. Für eine unendliche Reihe von RC-Elementen ergibt sich:

$$Z''_{\text{Pol}} = -R_{\text{Pol}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \cdot \gamma(\tau) d\tau \quad (4.3)$$

Der Übergang auf logarithmische Variablen ($x = \ln(\omega/\omega_0)$, $y = \ln(\omega \cdot \tau)$, $dy = 1/\tau d\tau$, $g(y-x) = \gamma(\tau) \cdot \tau$, da logarithmische Abtastung der Impedanz über der Frequenz) führt auf:

$$Z''_{\text{Pol}}(\omega) = -\frac{R_{\text{Pol}}}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^y}{1+e^{2y}} \cdot g(y-x) dy = -\frac{R_{\text{Pol}}}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \text{sech}(y) \cdot g(y-x) dy = -\frac{R_{\text{Pol}}}{2} \cdot \text{sech}(x) * g(x) \quad (4.4)$$

Die Faltung läßt sich mittels Fouriertransformation in ein algebraisches Produkt überführen. Daher läßt sich im Bildbereich die Bildfunktion von $g(x)$ einfach berechnen und nach anschließender Rücktransformation können $g(x)$ und $\gamma(\tau)$ bestimmt werden. Da das RELAX-Verfahren für die eine weitgehend automatisierte Analyse der diskret über der Frequenz abgetasteten Impedanzspektren entwickelt wurde, erfolgt die Berechnung der Verteilungsfunktionen auf numerischem Wege. Daraus resultieren zwangsläufig Fehler, die eine „Verbreiterung“ der Dirac-Funktionen zur Folge haben. Selbst bei idealen, synthetischen Daten läßt sich in der Verteilungsfunktion keine Dirac-Funktion mehr finden. Zur Minimierung der Fehler sind die Meßdaten vorher in geeigneter Weise zu konditionieren (Filterung, Glättung, Extrapolation). Auf eine detailliertere Beschreibung des Verfahrens sei hier verzichtet, sie ist in [116]-[121] zu finden.

In Abbildung 4.16 ist daß Impedanzspektrum einer Einzelzelle der daraus berechneten Verteilungsfunktion gegenübergestellt. Hier wird deutlich, daß eine direkte Identifikation aller Prozesse aus dem Spektrum nahezu aussichtslos ist. Dagegen werden in der Verteilungsfunktion die benötigten Informationen über Anzahl, Relaxationszeitkonstanten und Widerstandsbeiträge der einzelnen Prozesse sichtbar.

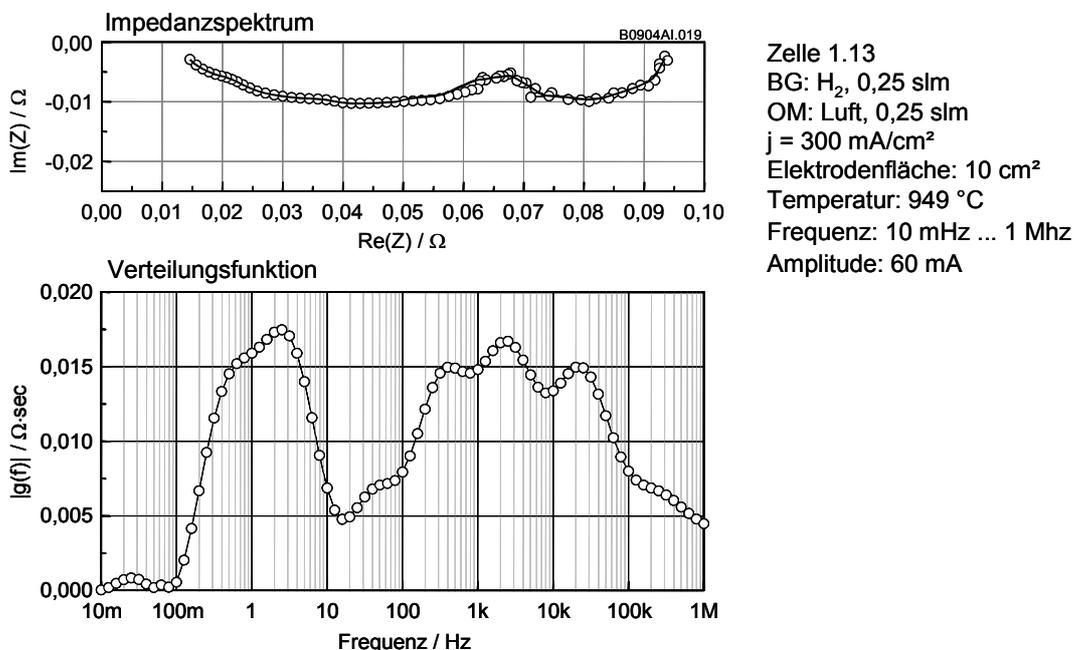


Abbildung 4.16: Impedanzspektrum und RELAX-Verteilungsfunktion

Der Vergleich von Nyquist-Diagramm und Verteilungsfunktion eines Impedanzspektrums macht deutlich, daß sich das Spektrum aus deutlich mehr Prozessen zusammensetzt als sich in den konventionellen Darstellungsformen erkennen lassen.

5 Eigenschaften von Werkstoffen und Komponenten für die SOFC

5.1 Elektrolytgestützte Standardzellen für Betriebstemperaturen > 800 °C

Unter Standardzellen seien hier die zu Beginn der Arbeit bei Siemens zur Verfügung stehenden, elektrolytgestützten Zellen (Typenbezeichnung: St. 2.1.1 bzw. St. 2.4.1) verstanden. Diese bestehen aus einem 150 µm dicken Elektrolytsubstrat aus 8 mol% Y_2O_3 dotiertem ZrO_2 auf das die Elektroden, eine LSM-Kathode der Zusammensetzung $La_{0,8-u}Sr_{0,2}MnO_3$ ($u=0$ bzw. $u=0,05$) und eine Ni/YSZ-Cermet Anode, im Siebdruckverfahren aufgebracht und gemeinsam bei 1300 °C für 5 h eingesintert worden sind [4].

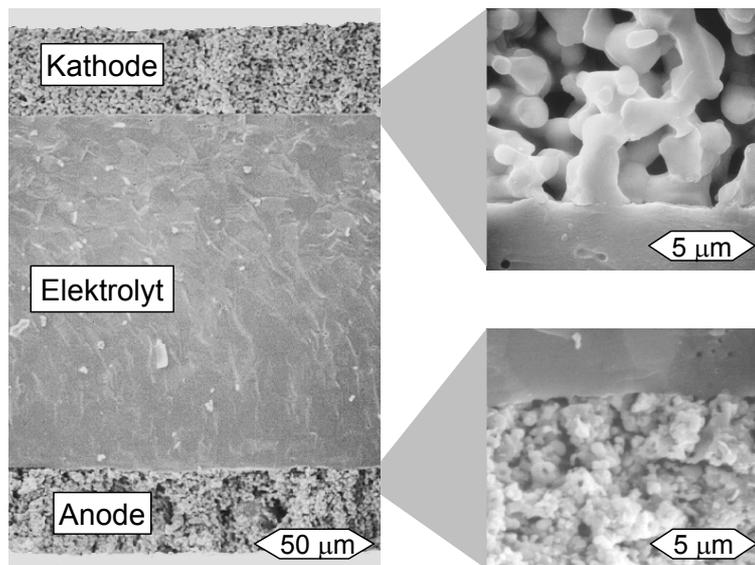


Abbildung 5.1: Bruchfläche einer Standardzelle

Querschnittsaufnahme einer Standardzelle. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Bruchfläche, die Grenzflächen Kathode/Elektrolyt und Anode/Elektrolyt sind rechts vergrößert dargestellt.

Diese Zelltypen sind für den Einsatz in größeren, stationären SOFC-Systemen zwischen 1991 und 1996 in der Zentralen Forschung und Entwicklung der Siemens AG entwickelt worden. Der Einsatz ist auf Betriebstemperaturen zwischen 800 und 1000 °C beschränkt (typische Betriebstemperatur: 950 °C). Während bei Siemens die Untersuchungen unter idealen Bedingungen durchgeführt wurden, d.h. Betrieb mit Luft bzw. Sauerstoff und Wasserstoff bei geringer Gasausnutzung, erfolgten im Rahmen dieser Arbeit weitergehende Untersuchungen im Hinblick auf die Änderung der Leistungsfähigkeit durch reversible und irreversible Prozesse im Betrieb (Formierung, Degradation), das Betriebsverhalten bei hoher Brenngasausnutzung und im Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen (CO , CH_4). Dieser Zelltyp wird im Rahmen verschiedener am IWE laufender Projekte als Referenz zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit neuer Werkstoffe, Elektrodenstrukturen und Zellkonzepte herangezogen und dient auch in dieser Arbeit als Vergleichsbasis für alternative Kathodenmaterialien und Strukturen (Kap. 5.2.2/5.2.3).

5.1.1 Betriebsverhalten der Standardzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Standard-Einzelzellen elektrisch charakterisiert um Informationen über die unter realen Betriebsbedingungen in der Zelle ablaufenden Prozesse und die damit verbundenen Verluste zu erlangen. Die elektrischen Eigenschaften der Zellen wurden mittels Impedanzspektroskopie und Strom/Spannungs-Kennlinien unter verschiedenen Betriebsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzungen und -Flüsse, el. Belastung) erfaßt. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Untersuchung der Zelldynamik, d.h. der meist langsamen Veränderung des Innenwiderstandes nach einer Veränderung der Betriebsbedingungen.

Verlustmechanismen

Der Umfang der verschiedenen in der Zelle auftretenden Verluste wird maßgeblich von den Betriebsbedingungen bestimmt. In Abbildung 5.2 sind Strom/Spannungs-Kennlinien einer Standardzelle, die bei unterschiedlichen Gasflüssen an Anode und Kathode aufgenommen wurden, gegenübergestellt. Mit sinkendem Brenngasfluß (H_2) sinkt die Leerlaufspannung aufgrund unvermeidbarer Leckagen sowie die Steigung der über die Referenzelektroden bestimmten EMK ($-dU_L/dj$). Der Einfluß des OM-Flusses auf die Leerlaufspannung und den Verlauf der EMK ist dagegen vernachlässigbar. Ab ca. 30 % Ausnutzung macht sich die zugeführte Luftmenge in der Kennlinie bemerkbar.

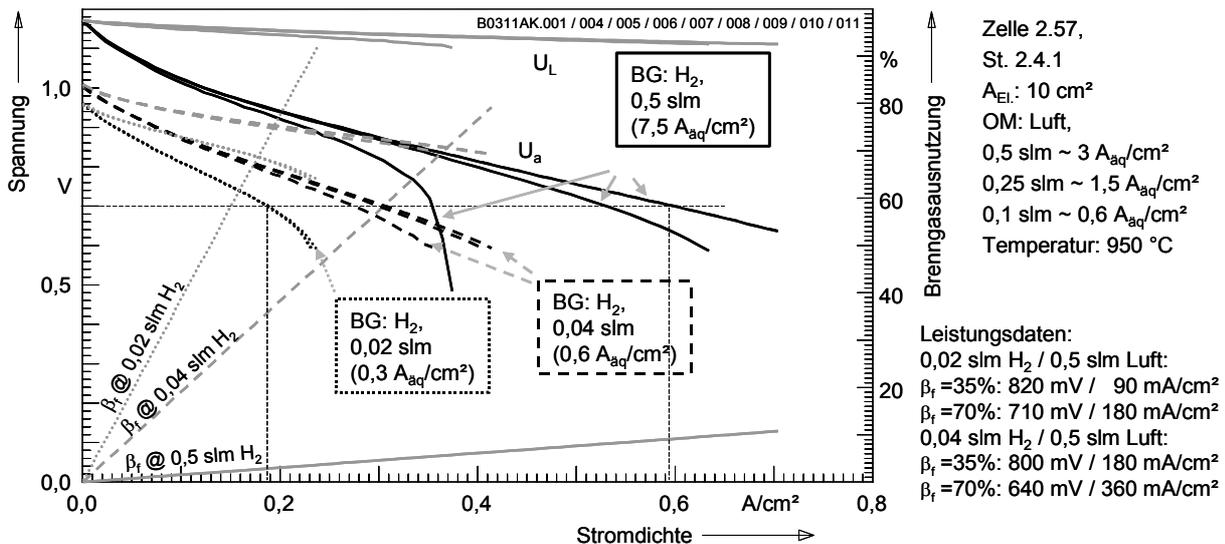


Abbildung 5.2: Strom/Spannungs-Kennlinien bei verschiedenen Gasflüssen

Strom/Spannungs-Kennlinien einer Standardzelle bei unterschiedlichen BG- und OM-Flüssen. Die Strom/Spannungs-Kennlinie der Zelle verändert sich maßgeblich mit der zugeführten Gasmenge, durch die variierende Veränderung der Gaszusammensetzung mit der Stromdichte treten verschiedene „Verlustmechanismen“ in Erscheinung. {25}

Während bei hohem BG-Fluß und geringen Stromdichten ein entsprechend Abbildung 1.3 „durchtrittskontrollierter Prozeß“ vorzuliegen scheint, zeigt die Kennlinie mit sinkendem Fluß bis hin zu hohen Brenngasausnutzungen ein nahezu „ohmsches“ Verhalten. Bei hoher BG- bzw. OM-Ausnutzung (BG: > 70 %, Luft: > 60 %) tritt ein „diffusionskontrollierter“ Prozeß auf. Wird die Brenngasausnutzung hingegen bei hohen Gasflüssen simuliert (Abbildung 5.3), zeigt die Zelle einen

nahezu konstanten Innenwiderstand, es sind weder durchtritts- noch diffusionskontrollierte Prozesse erkennbar. Die Leistungsdichte bei gegebener Zellspannung wird im wesentlichen von der Brenngaszusammensetzung bestimmt. Vergleicht man nominell gleiche Arbeitspunkte der Zelle (gleiche Brenngasausnutzung und Stromdichte) in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 im Hinblick auf Leistungsdichte bzw. Zellspannung so ergibt sich trotz der unterschiedlichen Formen der Kennlinien ein Unterschied kleiner 5 %, der mit dem zusätzlichen Brenngasverbrauch durch Leckagen und lokale Unterversorgung aufgrund niedriger Gasströmungen im Falle der nicht simulierten Brenngasausnutzung zu erklären ist.

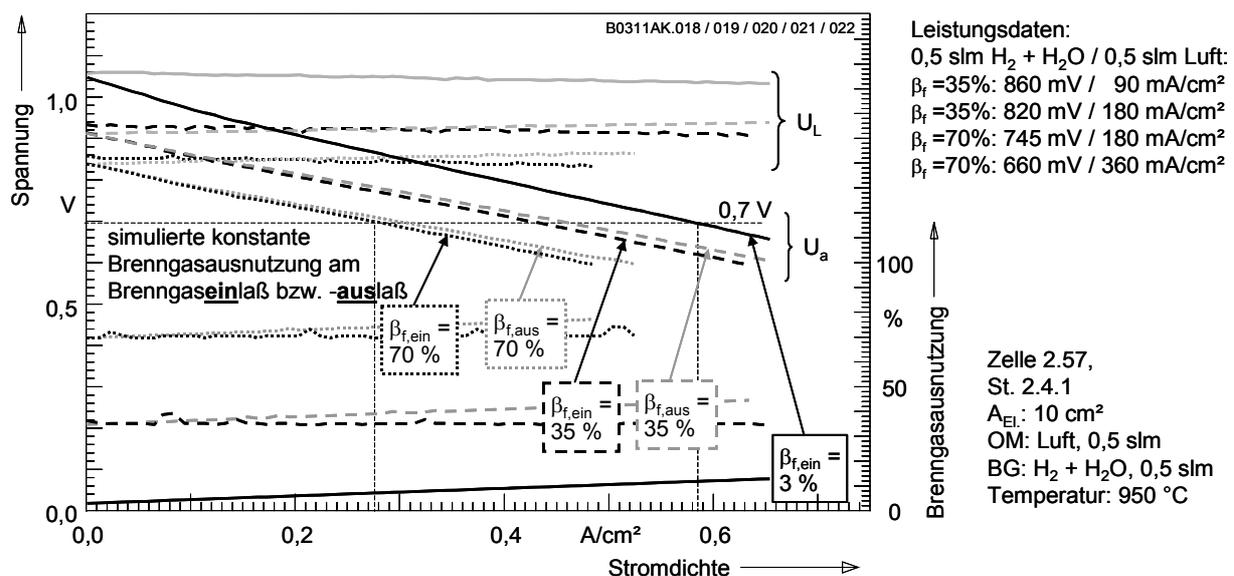


Abbildung 5.3: Strom/Spannungs-Kennlinien bei simulierter Brenngasausnutzung

Eine simulierte Brenngasausnutzung (hier konstante Zusammensetzung am Gaseinlaß bzw. Auslaß) durch Zugabe von Sauerstoff bzw. Wasserdampf bei hohen Gasflüssen führt lediglich zu einer verringerten Leerlaufspannung entsprechend Gleichung (7.40). Die Steigung und Form der Kennlinie wird im Gegensatz zu Abbildung 5.2 kaum von der Gaszusammensetzung beeinflusst, die Zelle zeigt ein nahezu ohmsches Verhalten. [25]

Über die verschiedenen (Polarisations-) Verluste entsprechend Kap. 1.3, die in Elektrolyt, Anode und Kathode in Abhängigkeit von den aktuellen Betriebsbedingungen in einem Arbeitspunkt anfallen, lassen sich anhand der Kennlinien keine Aussagen treffen. Quantitative Aussagen über den Beitrag einzelner Prozesse zum Innenwiderstand der Zelle sind nicht möglich. Die Betriebsbedingungen, unter denen die Kennlinie aufgenommen wird, wirken sich maßgeblich auf scheinbare Verlustanteile aus. Kommen zusätzliche Referenzelektroden unter Berücksichtigung der in Kap. 4.3.4 diskutierten Randbedingungen zum Einsatz, lassen sich die in der Zelle auftretenden Verluste auf Anode und Kathode aufteilen. So wird in Abbildung 4.9 rechts deutlich, daß der größte Teil der Verluste in einer Standardzelle unter typischen Betriebsbedingungen an der Kathode anfällt.

Um weitere Informationen über Anzahl und Umfang der am Innenwiderstand der Zelle beteiligten Reaktionen und Transportprozesse zu erhalten, wurden Standardzellen systematisch mittels in-situ Impedanzspektroskopie untersucht. Durch Impedanzmeßreihen (IMR), in denen jeweils ein Be-

triebsparameter variiert wurde, werden Rückschlüsse auf die Ursachen der verschiedenen Prozesse ermöglicht. Als Beispiel sind in Abbildung 5.4 Impedanzspektren, die bei elektrischer Belastung der Zelle mit Stromdichten zwischen 0 und 800 mA/cm² aufgenommen wurden (oben), und Spektren, die bei simulierter, den Strömen entsprechender Brenngasausnutzung gemessen wurden (unten), verglichen. Der Polarisationswiderstand der Zelle sinkt mit von 0 auf 12,3 % steigendem H₂O-Anteil im Brenngas um mehr als 50 % ab (Abbildung 5.4, unten). Dies spielt sich im wesentlichen im niederfrequenten Bereich des Spektrums ab.

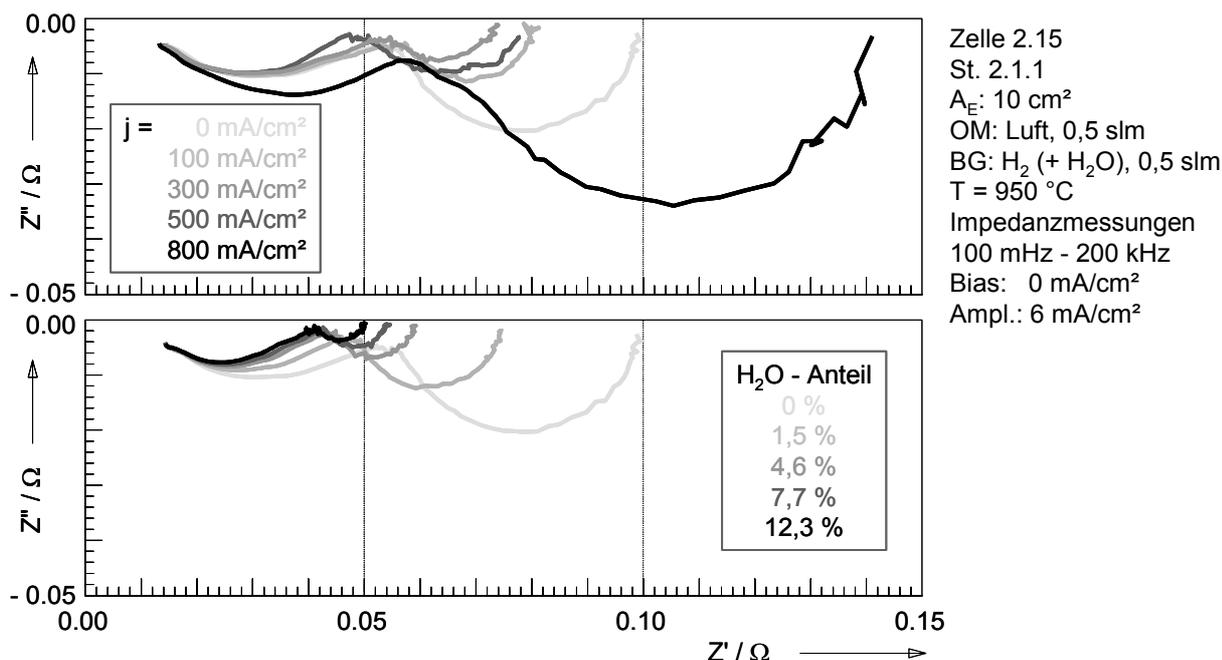


Abbildung 5.4: Impedanzspektren unter Belastung und äquivalenter Brenngasausnutzung
 Impedanzspektren einer Einzelzelle bei unterschiedlichen Stromdichten (0 ... 800 mA/cm², oben) und entsprechenden simulierten Brenngasausnutzungen (0 ... 12,3 %, unten).

Der gleiche Effekt ist bei der Erhöhung der elektrischen Belastung von 0 auf 100 mA/cm² zu erkennen, wohingegen bei höheren Stromdichten der Polarisationswiderstand mit der Stromdichte deutlich ansteigt. Daraus folgt, daß hier im niederfrequenten Bereich des Spektrums mindestens zwei Prozesse vorliegen. Der Polarisationswiderstand des einen steigt mit der Stromdichte, der des anderen sinkt mit dem H₂O-Anteil im Brenngas und damit mit der Stromdichte. Ein Vergleich mit der Strom/Spannungs-Kennlinie, die unter ansonsten gleichen Bedingungen aufgenommen wurde (Abbildung 1.5), wie auch Impedanzmessungen über die Referenzelektroden ließen erkennen, daß das Absinken mit steigender Brenngasausnutzung wie nicht anders zu erwarten auf einen Prozeß an der Anode, der Anstieg mit steigender Stromdichte aber auf einen Prozeß an der Kathode zurückzuführen ist. Die Zuordnung der zwei sichtbaren „Halbkreise“ im Impedanzspektrum der Einzelzelle zu jeweils einem elektrochemischen Prozeß an Anode und Kathode wäre falsch, in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen treten sowohl an der Anode als auch an der Kathode Prozesse mit Relaxationsfrequenzen im hoch- wie auch niederfrequenten Bereich des Spektrums auf.

Da sich die herkömmlichen Fit-Verfahren aufgrund der Anzahl der Prozesse als untauglich erwiesen, erfolgte die Auswertung mit dem in Kap. 4.3.5 beschriebenen RELAX-Verfahren. Als Beispiel sind in Abbildung 5.5 die Verteilungsfunktionen der Impedanzspektren einer IMR dargestellt. Es wird deutlich das eine größere Anzahl von Prozessen in der Zelle abläuft, deren Auftreten, Anteil am Polarisationswiderstand und Relaxationsfrequenz von den aktuellen Betriebsbedingungen, hier der Stromdichte, abhängt. Ein Vergleich mit den Spektren in Abbildung 5.4 zeigt, das im niederfrequenten Bereich im Leerlauf ein dominierender Prozeß bei einer Relaxationsfrequenz von 1 bis 2 Hz auftritt der sich mit steigender Stromdichte zu geringfügig höheren Frequenzen verschiebt. Sein Beitrag zum Polarisationswiderstand sinkt mit steigender Stromdichte ab, bei 400 mA/cm² ist er kaum noch auszumachen, dafür treten 2 weitere Prozesse bei niedrigeren Frequenzen in Erscheinung, die mit der Stromdichte weiter anwachsen.

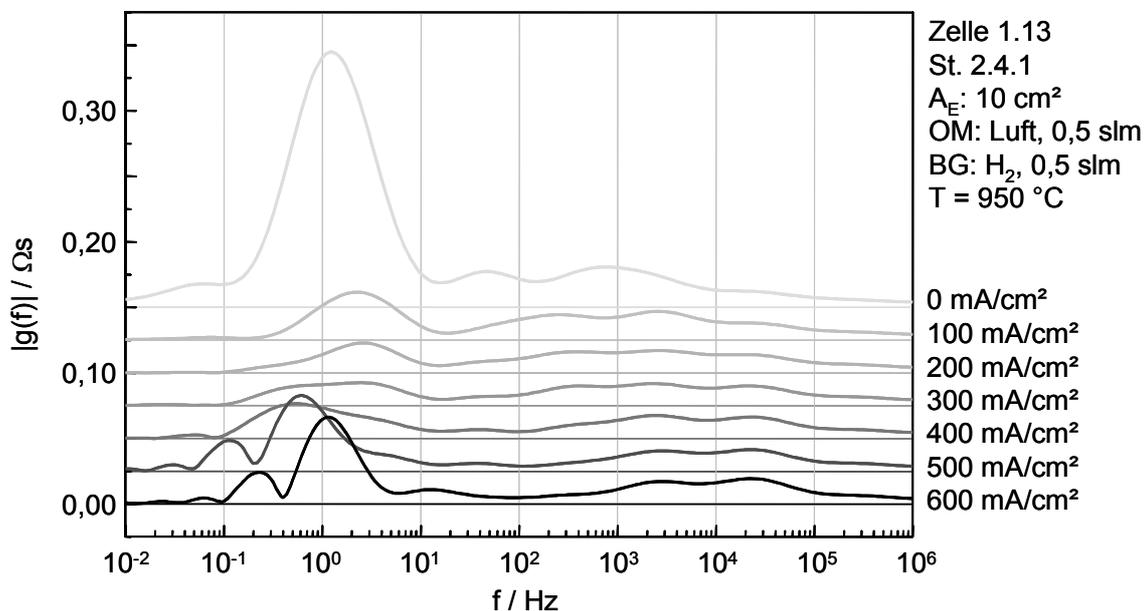


Abbildung 5.5: RELAX-Verteilungsfunktionen der Spektren einer Impedanzmeßreihe

Über das RELAX-Verfahren berechnete Verteilungsfunktion der Relaxationsprozesse einer Standardzelle bei Variation der Stromdichte. (Die Graphen sind zu besserer Übersichtlichkeit in Y-Richtung verschoben)

Die aus den unter variierten Betriebsbedingungen aufgenommenen Impedanzmeßreihen ermittelten Prozesse und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Betriebsparametern sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, daß das RELAX-Verfahren parallel zu dieser Arbeit entwickelt wurde [121]. Die Auflösung des Verfahrens, d.h. die maximale Anzahl von Prozessen die in einem Frequenzintervall separiert werden können, wurde und wird noch verbessert. Obwohl mit der hier verwendeten Version schon deutlich mehr Informationen aus dem Spektrum gezogen werden konnten als es mit den herkömmlichen Verfahren möglich ist, soll nicht ausgeschlossen werden, daß durch die laufende Weiterentwicklung des RELAX-Verfahrens in Zukunft weitere bzw. genauere Informationen aus den Spektren zugänglich werden.

Tabelle 5.1: Prozesse in der Standard-Einzelzelle (7)

Nr.	f_0	ESB	Elektrode	Eigenschaften des Prozesses
1	10 mHz	RL	Kathode	induktiver Prozeß an der Kathode
2	40 mHz	RC	Kathode	R_{Pol} steigt mit Stromdichte und sinkendem $p(\text{O}_2)$
3	0,4 Hz	RC	Kathode	R_{Pol} steigt mit Stromdichte und sinkendem $p(\text{O}_2)$
4	2,5 Hz	RLC	Anode	R_{Pol} sinkt mit steigender Temperatur und Brenngasausnutzung, Prozeß 4 dominiert bei stromlosen Betrieb mit reinem H_2
5	6 Hz	RC	Kathode	dominiert vor Formierung, starke Überlagerung mit Prozeß 4, R_{Pol} sinkt mit steigender Temperatur
6	100 Hz	RC	K + A	R_{Pol} sinkt linear mit steigender Stromdichte bis ca. 300 mA/cm ² sowie $p(\text{O}_2)$, f_0 sinkt mit $p(\text{H}_2)$ → Überlagerung von 2 Prozessen (A+K)
7	3 kHz	RC	K + A	R_{Pol} steigt mit sinkender Stromdichte und Temperatur, bei hoher Belastung sinkt R_{Pol} mit steigendem $p(\text{O}_2)$, bei niedriger Belastung umgekehrt, R_{Pol} sinkt mit $p(\text{H}_2)$, f_0 sinkt mit $p(\text{O}_2)$, Stromdichte und Betriebsdauer → Überlagerung von 2 Prozessen (A+K)
8	30 kHz	RC	Kathode	R_{Pol} steigt mit sinkendem $p(\text{O}_2)$ und Temperatur, f_0 sinkt mit $p(\text{O}_2)$ und Stromdichte, Beitrag zur Degradation
9	500 kHz	RC	Anode?	R_{Pol} steigt mit sinkender Temperatur, HF-Störungen

f_0 : Relaxationsfrequenz (H_2/Luft -Betrieb, 0 mA/cm², 950 °C falls Prozeß in diesem Betriebspunkt auftritt)

ESB: Ersatzschaltbild – RL: Parallelschaltung Widerstand+Induktivität, RC: Widerstand+Kapazität, RLC: Widerstand+Kapazität+Induktivität

R_{Pol} : Beitrag des Prozesses zum Gesamtpolarisationswiderstand

$p(\text{H}_2)$: Wasserstoffanteil bei H_2/N_2 -Mischungen als BG

$p(\text{O}_2)$: Sauerstoffanteil im OM

Wie auch aus Tabelle 5.1 zu entnehmen ist zeigen fast alle Prozesse eine Abhängigkeit von der Betriebstemperatur, ihr Beitrag zum Polarisationswiderstand steigt mit sinkender Temperatur da die zugrundeliegenden Transportmechanismen sind in der Regel thermisch aktivierte Prozesse sind.

Der flächenspezifische Widerstand der Einzelzelle setzt sich aus den Widerstandsbeiträgen der einzelnen Komponenten zusammen, wobei der die Anteile der Elektroden vom Polarisationswiderstand dominiert werden. Die flächenspezifischen Leitwerte von Kathode, Elektrolyt und Anode einer Standard-Einzelzelle sind in Abbildung 5.6 über der reziproken Temperatur für unterschiedliche Betriebspunkte aufgetragen.

Da mehrere Prozesse den Polarisationswiderstand einer Elektrode maßgeblich beeinflussen können, hängen die Leitwerte der Elektroden von den weiteren Betriebsbedingungen (Stromdichte, Gaszusammensetzung) ab. Zudem unterscheiden sich der Leitwert (j/U_{Kathode} bzw. j/U_{Anode}) und der mittels Impedanzspektroskopie bestimmte differentielle Leitwert (dj/du_{Kathode} bzw. dj/du_{Anode}) im Arbeitspunkt aufgrund der Nichtlinearität der Kennlinie. Daraus resultiert für Anode und Kathode ein breiter Bereich in dem der flächenbezogene Leitwert bei ein und derselben Temperatur liegen kann. Die Temperaturabhängigkeit wird von den Aktivierungsenergien der beteiligten Prozesse bestimmt und hängt damit ebenfalls von den Betriebsbedingungen ab.

Wird als Brenngas lediglich Wasserstoff berücksichtigt, so wird der flächenspezifische Leitwert der Anode maßgeblich von der Brenngasausnutzung d.h. dem Wasserdampfanteil im Brenngas bestimmt. Der niedrigste differentielle Leitwert der Anode wird bei Betrieb mit reinem Wasserstoff im

Leerlauf erreicht, der höchste ebenfalls im Leerlauf bei etwa 50 % (simulierter) Brenngasausnutzung. Der Leitwert (j/U_{Anode}) lag in der Regel zwischen diesen Grenzen und weist eine geringere Temperaturabhängigkeit auf. Bei anderen Brenngasen, Vergiftung oder Degradation der Anode, können deutlich niedrigere flächenspezifische Leitwerte auftreten.

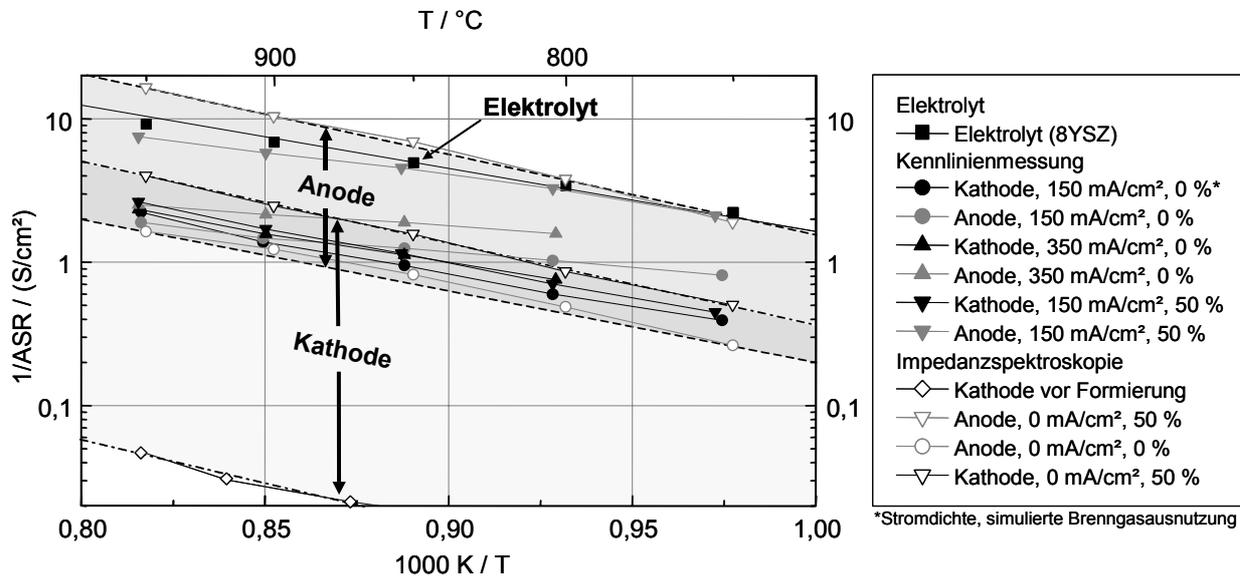


Abbildung 5.6: Flächenspezifische Leitwerte der Komponenten einer Standardzelle

Flächenbezogene Leitwerte ($1/ASR$) von Kathode, Anode und Elektrolyt der Standardzelle über der Betriebstemperatur. Die offenen Symbole geben den differentiellen Leitwert (aus Impedanzspektren), die geschlossenen den aus der Kennlinie ermittelten Leitwert (j/U_{Kathode} bzw. j/U_{Anode}) im jeweiligen Arbeitspunkt wieder.

Die Kathode weist im Vergleich zur Anode meist niedrigere flächenspezifischen Leitwerte (Luftbetrieb) und eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur auf (Aktivierungsenergie: $\sim 1,2$ eV). Diese Werte zeigen, daß im besonderen für niedrigere Betriebstemperaturen (< 800 °C) eine Optimierung der Kathode unumgänglich wird. Die untere Grenze ergibt sich vor der Veränderung der Kathode bei der Inbetriebnahme der Zelle (Formierung, siehe folgenden Abschnitt und Kap. 5.1.2).

Veränderungen im Betrieb: Formierung und Degradation

In Abbildung 5.7 sind zwei typische Strom/Spannungskennlinien einer Standardzelle, die unter exakt gleichen, idealen Betriebsbedingungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen worden sind, gegenübergestellt. Die erste wurde nach ca. 50 h Betrieb gemessen, die Stromdichte bei 0,7 V Arbeitsspannung (typischer Bezugswert) beträgt 500 mA/cm² (ansteigende Stromdichte und Temperatur) bzw. 530 mA/cm² (abnehmende Stromdichte und Temperatur). Die Hysterese in der Kennlinie ist nur teilweise auf die Temperaturerhöhung durch die in der Zelle anfallenden Verluste zurückzuführen. Nach ca. 300 Betriebsstunden ist die Leistungsfähigkeit der Zelle gestiegen, die Stromdichte beträgt jetzt 627 mA/cm² (ansteigende Stromdichte). Die Zunahme der Leistungsdichte um ca. 25 % läßt sich im wesentlichen auf die Verringerung des kathodenseitigen Spannungsverlusts zurückführen (-51 mV bei 300 mA/cm²), die Kathode hat sich im Betrieb deutlich verbessert.

Dieser Prozeß wird im folgenden als Formierung der Kathode bezeichnet (Kap. 5.1.2). Zudem ist die Leerlaufspannung geringfügig angestiegen (+6 mV bei 300 mA/cm²), da die Fügung der Zelle innerhalb der ersten 100 Betriebsstunden dichter geworden ist. Der Spannungsverlust an der Anode ist ebenfalls leicht angestiegen (16 mV bzw. 10 mV nach Korrektur um die erhöhte Leerlaufspannung bei 300 mA/cm²), die Anode degradiert bei elektrischer Belastung im Betrieb (Kap. 5.1.3).

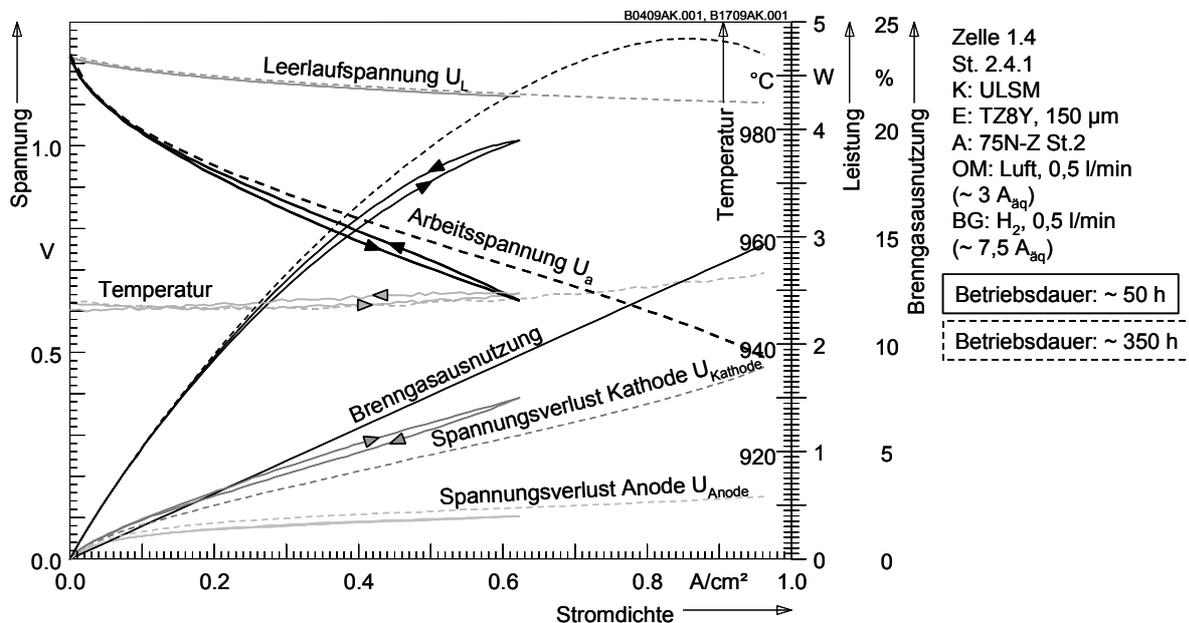


Abbildung 5.7: Strom/Spannungs-Kennlinien einer Standardzelle

Unter idealen Bedingungen (950 °C, Luft/H₂, max. 15 % Brenngasausnutzung) aufgenommene Strom/Spannungs-Kennlinien einer Standardzelle nach 50 h und 350 h Betrieb zeigen deutliche Unterschiede. Die über Referenzelektroden ermittelten Spannungsverluste lassen die Formierung der Kathode und eine Degradation der Anode erkennen.

In Abbildung 5.8 ist der Verlauf der Arbeitsspannung sowie der anoden- und kathodenseitigen Spannungsverluste bei dynamischer Veränderung der Stromdichte über der Zeit dargestellt. Änderungen der Stromdichte oder anderer Betriebsparameter, die eine Auswirkung auf die in der Zelle anfallenden Verluste haben, führen zu einer sofortigen Veränderung der Arbeitsspannung entsprechend dem aktuellen Innenwiderstand. Der neue Betriebspunkt zieht eine meist langsame Veränderung des Innenwiderstandes der Zelle nach sich, die zu einem Ansteigen oder Absinken der Arbeitsspannung führt. Hier muß zwischen reversiblen Prozessen unterschieden werden, die zu einem stabilen Endwert der Arbeitsspannung führen (z.B. Temperaturänderung durch Veränderung der Verluste) und irreversiblen die eine kontinuierliche Veränderung der Spannung nach sich ziehen (Veränderungen in der Mikrostruktur der Elektrode, Degradationsprozesse). Die verschiedenen Prozesse, die sich in Umfang und Zeitkonstanten unterscheiden, treten parallel auf, ihre Überlagerung ergibt den Verlauf der Arbeitsspannung über der Zeit.

Bei der Inbetriebnahme steigt die Leistungsfähigkeit der Zelle in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen über Zeiträume von einigen Stunden bis hin zu mehreren Wochen an. Dies ist auf

Veränderungen an der Kathode zurückzuführen, die eine Verringerung des kathodenseitigen Polarisationswiderstandes zur Folge haben (Kap. 5.1.2). In der Regel wird im galvanostatischen Betrieb nach einigen 100 h ein Maximum der Arbeitsspannung durchlaufen. Danach sinkt diese aufgrund verschiedener Degradationsprozesse an Anode (Kap. 5.1.3) und Kathode langsam ab. Die Degradationsrate wird dabei maßgeblich von den Betriebsbedingungen bestimmt. Hohe Betriebstemperaturen, Stromdichten und Gasausnutzungen sowie zyklische Belastungs- und Temperaturwechsel haben eine schnellere Degradation der Zelle zur Folge.

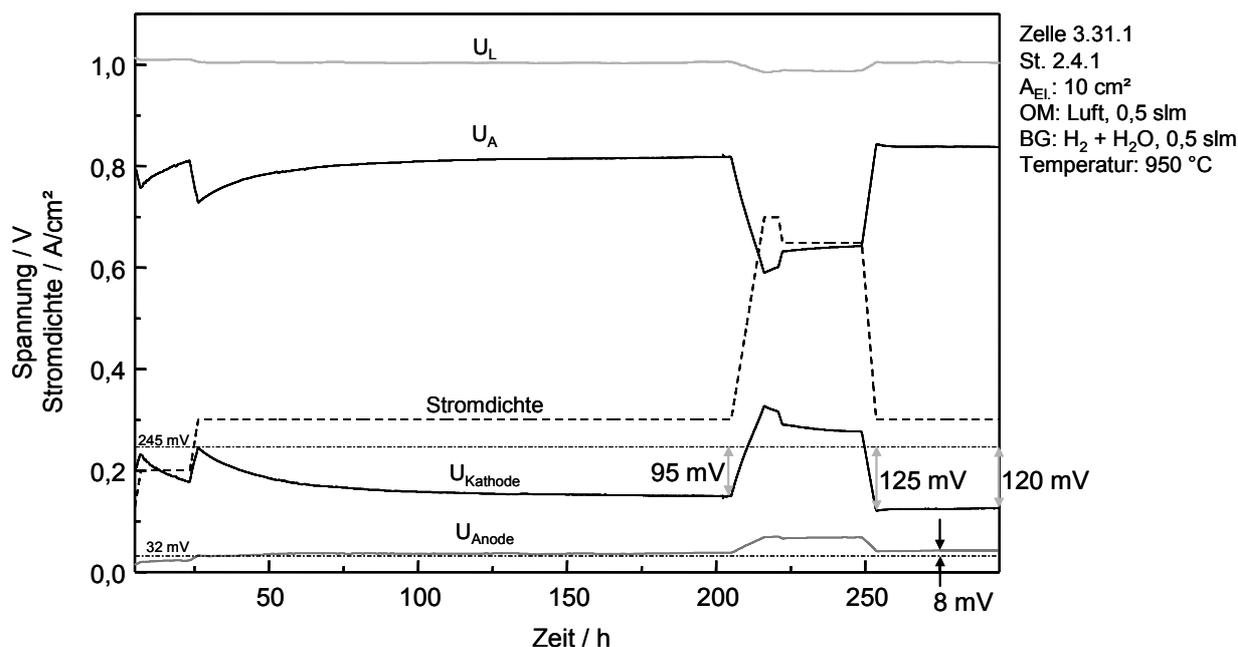


Abbildung 5.8: Zeitverhalten einer Standardzelle

Die Veränderung der Belastung (galvanostatischer Betrieb) führt zu einer dem aktuellen Innenwiderstand entsprechenden Veränderung der Arbeitsspannung. Der neue Arbeitspunkt zieht eine langsame Veränderung des Innenwiderstandes der Zelle nach sich, entsprechend steigt bzw. fällt die Arbeitsspannung. Während diese Prozesse an der Kathode in größerem Umfang und z.T. reversibel ablaufen, ist im Rahmen der hier betrachteten Zeiträume eine geringe, kontinuierliche Degradation der Anode zu beobachten.

Diskussion

Das Betriebsverhalten der SOFC (-Einzelzelle) wird von den in der Zelle ablaufenden Reaktionen und Transportprozessen und den dabei anfallenden Verlusten bestimmt. Die einzelnen Prozesse tragen zum Innenwiderstand der Zelle bei, ihre Beiträge hängen nicht nur von den aktuell vorgegebenen Betriebsbedingungen (Gaszusammensetzungen, Stromdichte, ...) sondern auch von der Vorgeschichte der Zelle ab. Die Zelle muß als ein zeitvariantes System betrachtet werden, in dem parallel reversible und irreversible Veränderungen im Betrieb ablaufen.

Nimmt man an, daß die Bruttoreaktion in der Zelle über eine Reihe serieller Prozesse d.h. (elektro-) chemischer Teilreaktionen und Transportmechanismen abläuft, so wird der Ablauf eines jeden Prozesses, d.h. die durch diesen Prozeß anfallenden Verluste, von seinen jeweiligen Randbedingungen

beeinflusst. Betrachtet man beispielsweise die Gasdiffusion in den Poren einer Elektrode (Gl. (1.15)) so werden die resultierenden Verluste durch die Strukturparameter der Elektrodenschicht (Dicke, Porosität) und den vorgegebenen Betriebsparametern wie Gaszusammensetzung und Stromdichte bestimmt. Im Fall der Kathode wären diese Verluste direkt mit der Absenkung der Sauerstoffkonzentration in den elektrochemisch aktiven Bereich an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt gekoppelt, diese wird sich zudem auf den Ablauf der folgenden Reaktionsschritte (Adsorption, Dissoziation, ...) auswirken und die dabei anfallenden Verluste beeinflussen. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, daß sich die resultierende Sauerstoffaktivität auch auf die lokalen Materialeigenschaften (el. Leitfähigkeit, Stöchiometrie, Stabilität) auswirkt. Nur im Falle eines einzigen geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses, d.h. das alle vor- und nachgeschalteten Prozesse praktisch verlustfrei sind, können dessen Randbedingungen durch die einstellbaren Betriebsparameter (Gaszusammensetzungen, Temperatur, Stromdichte) direkt vorgegeben werden. Ansonsten sind die Prozesse gekoppelt. Die Veränderung eines Betriebsparameters kann sich daher auf alle Prozesse und auch auf die anderen Betriebsparameter auswirken, so ändern sich bei Veränderung der Stromdichte weitere Größen wie die Gaszusammensetzung und Temperatur und es werden alle Prozesse in der Zelle beeinflusst (Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5).

Die quantitative Auswertung der Impedanzspektren im Hinblick auf eine physikalische oder systemtheoretische Modellierung der Verlustmechanismen in der Zelle war nicht Bestandteil dieser Arbeit, diesbezügliche Ergebnisse finden sich in {7}, {9}, (5), (7), [116]-[121]. Im folgenden sollen deshalb nur einige Prozesse, die im weiteren (Kap. 5.1.2 und 5.2.2) von Interesse sind, diskutiert werden.

Bei niedrigen Frequenzen treten in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen teilweise „induktive“ Prozesse auf, die im Ersatzschaltbild im einfachsten Fall durch die Parallelschaltung einer Induktivität und eines Widerstandes beschrieben werden können. Wird dieses RL-Element durch einen Stromsprung angeregt, so klingt die Spannung exponentiell ab. Dieser Spannungsverlauf wird auch in der Zelle (z.B. U_{Kathode} in Abbildung 5.8) nach einer Änderung der Stromdichte beobachtet. Nun handelt es sich in der Elektrode mit Sicherheit nicht um eine konventionelle Induktivität aber ein sich nach einer Stromänderung exponentiell verändernder Widerstand führt zu einer äquivalenten Impedanz. Nimmt man eine Widerstandsschicht der Dicke d mit der Leitfähigkeit σ (wobei es sich hier nicht um eine elektronische oder ionische Leitfähigkeit handeln muß, ebenso kann es sich um die Beeinflussung der Durchtrittsreaktion durch bzw. über diese Schicht handeln) an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt an, die mit einer Rate proportional der an ihr abfallenden Spannung abgebaut wird, so läßt sich dieser Prozeß mit einer einfachen Differentialgleichung beschreiben:

$$-\frac{\partial d}{\partial t} = k' \cdot U = k' \cdot \frac{j \cdot d}{\sigma} = k \cdot d \quad (5.1)$$

Dabei sind k' und k im einfachsten Fall Konstanten welche den Zusammenhang zwischen der Abbaurrate der Schicht und der an ihr abfallenden Spannung herstellen.

Die Lösung dieser Differentialgleichung liefert eine Exponentialfunktion, die den zeitlichen Verlauf des Widerstandsanteils R_k dieser Schicht wiedergibt:

$$R_k(t) = R_{k0} \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_k}} \quad (5.2)$$

Ein ähnliches Ergebnis liefert die Veränderung des Widerstandsanteils eines oder mehrerer Transportprozesse durch eine spannungsabhängige Veränderung der Konzentrationen der an diesen Prozessen beteiligten (Sauerstoff-) Spezies [70]. Die Veränderung der Temperatur aufgrund der Änderung der elektrischen Belastung (Stromdichte) ruft ebenfalls einen vergleichbaren Effekt hervor. In der Zelle wird entsprechend der Verluste Wärme produziert, ein sprunghafter Anstieg der Verlustleistung führt aufgrund der Wärmekapazitäten von Zelle und Housing zu einer zeitverzögerten Erhöhung der Zelltemperatur auf einen entsprechenden Endwert (Abbildung 5.12). Eine Linearisierung des Zusammenhangs zwischen Betriebstemperatur und Innenwiderstand der Zelle, die aufgrund der geringen Temperaturänderung vertretbar ist, ergibt somit auch den Widerstandsverlauf in Gl. (5.2). Des weiteren können induktive Prozesse bei Verwendung von Referenzelektroden zur Bestimmung der Impedanz einer einzelnen Elektrode aufgrund von Gastransportprozessen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode auftreten. Der Wasserdampfanteil im Brenngas variiert mit der sinusförmigen Stromanregung, das Potential der im Gasstrom hinter der Arbeitsanode liegenden Referenzanode RE2 ändert sich entsprechend mit einer von der Gasströmung bestimmten Zeitverzögerung. Dieser Effekt ist in Abbildung 4.15, Mitte zu erkennen, tritt aber bei entsprechend gewählten Randbedingungen (> 5 % H₂O Anteil im Brenngas) aber auch in der Impedanz der kompletten Einzelzelle nicht auf.

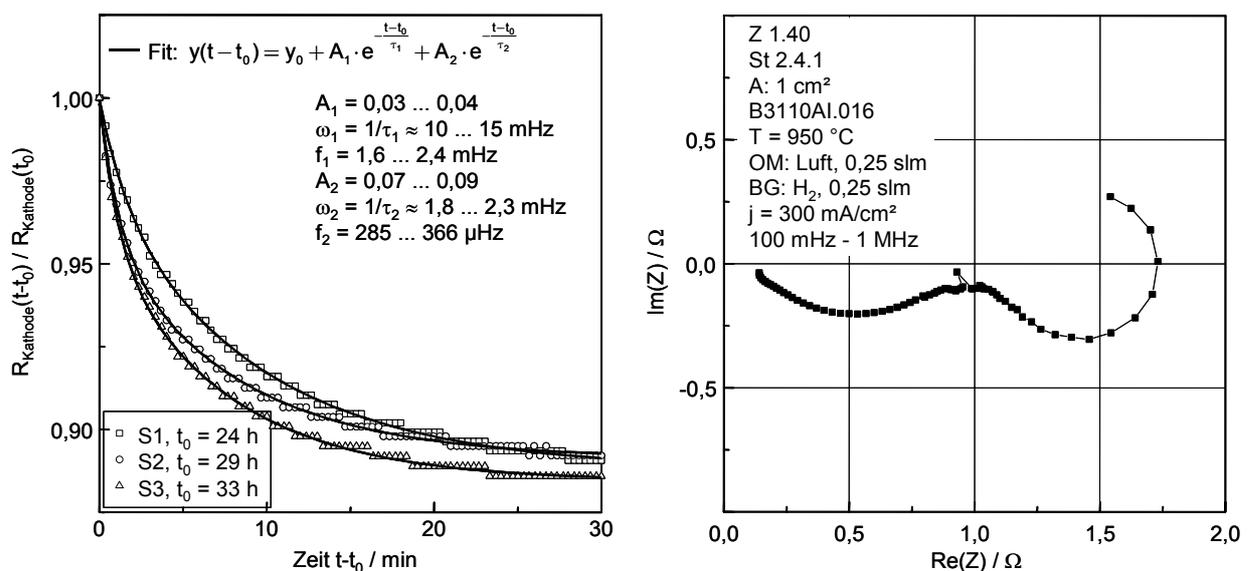


Abbildung 5.9: Induktiver Prozeß bei 10 mHz, Zeitverhalten und Impedanzspektrum

Verlauf des kathodenseitigen Widerstandes ($R_{\text{Kathode}}(t) = U_{\text{Kathode}}(t) / j$) nach einem Stromsprung von 0 auf 300 mA/cm² (links) und Impedanzspektrum der Zelle welches 30 min nach dem Sprung aufgenommen wurde.

Die normierten Widerstandsverläufe $R_{\text{Kathode}}(t)$ nach Stromsprüngen ($0 \rightarrow 300 \text{ mA/cm}^2$) sind in Abbildung 5.9 links dargestellt, es zeigte sich das die Verläufe mit 2 Zeitkonstanten (2 Prozessen) im Rahmen der Meßgenauigkeit und zeitlichen Auflösung gut beschrieben werden können. Die Verschiebung t_{k0} kann dabei für beide Prozesse auf den Zeitpunkt des Stromsprunges t_0 gesetzt werden. Die Zeitkonstanten der Prozesse von etwa 65 ... 95 Sekunden und knapp 10 Minuten liegen in Bereichen, die vom Impedanzspektrum nicht mehr erfaßt werden. Im Impedanzspektrum in Abbildung 5.9 rechts zeigt sich bei niedrigen Frequenzen ebenfalls ein induktiver Prozeß mit einer Relaxationsfrequenz f_0 von 10 ... 15 mHz (Tabelle 5.1, Prozeß 1) entsprechend einer Zeitkonstanten von etwa 10 ... 15 Sekunden. Der niederfrequente Prozeß mit der Zeitkonstanten τ_2 hängt allem Anschein nach mit der Formierung bzw. reversiblen Veränderungen an der Kathode zusammen, das hier stark vereinfachte Modell einer Widerstandsschicht, die unter Belastung reduziert wird, kann mit den Ergebnissen aus Kap. 5.1.2 qualitativ nachvollzogen werden. Der zweite Prozeß ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den belastungsbedingten Temperaturanstieg zurückzuführen. Betrachtet man den gemessenen Temperaturanstieg an der Kathode so liegt dieser in Abhängigkeit der genauen Positionierung des Thermoelements bei etwa 5 K (Abbildung 5.12). Die Zeitkonstante der Änderung der gemessenen Temperatur ist aufgrund des räumlichen Abstandes zur Kathode größer. Unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie des flächenspezifischen Leitwertes der Kathode (Abbildung 5.6), wäre die Veränderung (A_1 in Abbildung 5.9) des kathodenseitigen Widerstandes mit einem Temperaturanstieg von etwa 5 K zu erklären.

5.1.2 Eigenschaften des LSM/YSZ-Systems unter Betriebsbedingungen

Elektrisches Verhalten bei der Inbetriebnahme

Bei der ersten elektrischen Belastung einer Standardzelle ist eine signifikante Verringerung des Innenwiderstandes zu beobachten. Der Polarisationswiderstand der Kathode sinkt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der LSM-Kathode ($\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, $u=0\dots0,1$), den Herstellungsbedingungen (Sintertemperatur der siebgedruckten Kathodenschicht) und dem vorgegebenen Belastungsprofil auf einen Bruchteil des Anfangswiderstands ab. Dieser Vorgang wird als Formierung der Zelle bzw. der Kathode bezeichnet und kann als letzter Schritt des Herstellungsprozesses der Zelle bzw. des Stacks aufgefaßt werden. In Abbildung 5.10 ist der zeitliche Verlauf der Zellspannung und des kathodenseitigen Widerstandes ($R_{\text{Kathode}} = U_{\text{Kathode}} / j$) bei langsamer Erhöhung ($10 \mu\text{A}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$) der Stromdichte auf $j = 300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ für unterschiedliche LSM-Kathoden dargestellt.

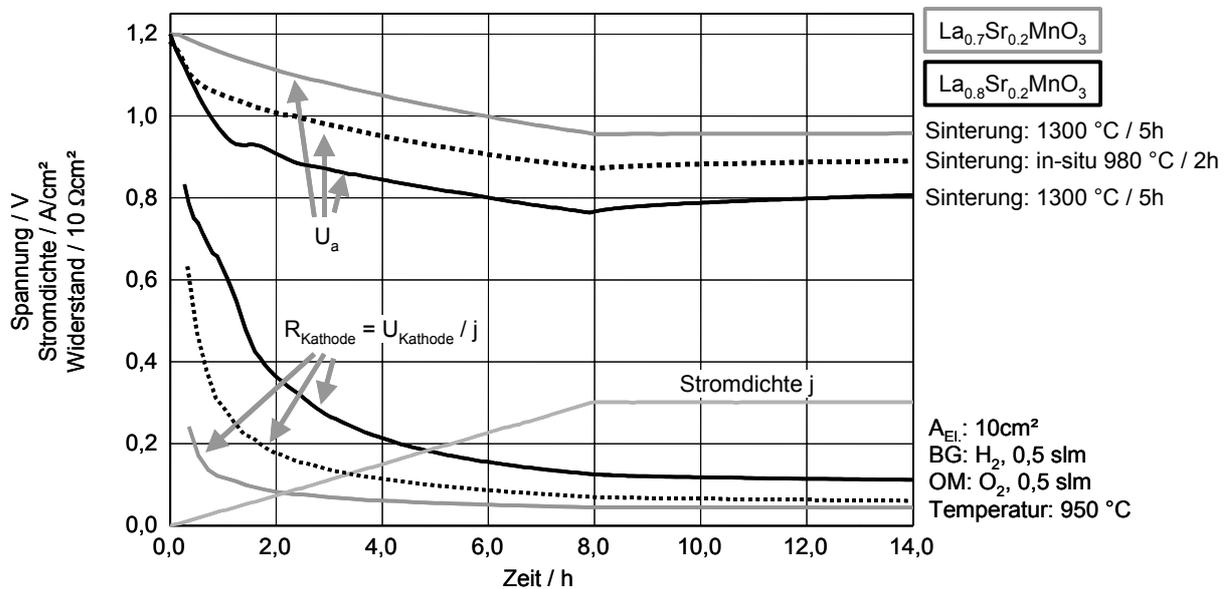


Abbildung 5.10: Veränderung des Widerstandes der Kathode bei der Inbetriebnahme

Bei der ersten elektrischen Belastung der Zelle mit LSM-Kathode sinkt der Widerstand der Kathode deutlich ab. Anfangswiderstand und Umfang der Verringerung hängen von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen der Kathode ab. {3}

Die stöchiometrische Zusammensetzung, die mit dem Standardsinterprogramm 5 h lang bei 1300 °C aufgesintert wurde, zeigt den höchsten Anfangswiderstand, mit steigendem A-Platz-Defizit u in $\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ sinkt der Anfangswiderstand deutlich ab. Alternativ kann ein niedrigerer Wert bei dem stöchiometrischen Material durch verringerte Sintertemperaturen und Zeiten erzielt werden (hier $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$: Sinterung in der Fügephase zu Beginn der Messung bei 980 °C für 2h). Allerdings reicht die für eine stabile Kathodenstruktur ideale Sintertemperatur von 1100 – 1200 °C für eine ausreichende Haftung der Anode nicht aus. Anode und Kathode wären dann getrennt zu sintern was mit nicht unerheblichen Mehrkosten in der Produktion verbunden wäre.

Die Dauer der Formierung (Zeit bis zum Erreichen der maximalen Leistungsfähigkeit) wird wesentlich vom Ausgangszustand der Kathode und den eingestellten Betriebsparametern (Temperatur, Stromdichte, Gaszusammensetzung) bestimmt, sie liegt zwischen ca. 24 h und mehreren Wochen (bei deutlich niedrigeren Betriebstemperaturen und Stromdichten). Nach abgeschlossener Formierung unterscheiden sich die Zellen im Hinblick auf die maximale Leistungsfähigkeit nicht mehr (Abbildung 5.11). Bei einer Zellspannung von 0,7 V sollte unter idealen Bedingungen in dem hier eingesetzten Meßaufbau (Abbildung 4.2) bei 950 °C und Verwendung von Wasserstoff als Brenngas eine Stromdichte von $1 \pm 0,1 \text{ A/cm}^2$ in Sauerstoff bzw. $0,6 \pm 0,1 \text{ A/cm}^2$ in Luft erreicht werden.

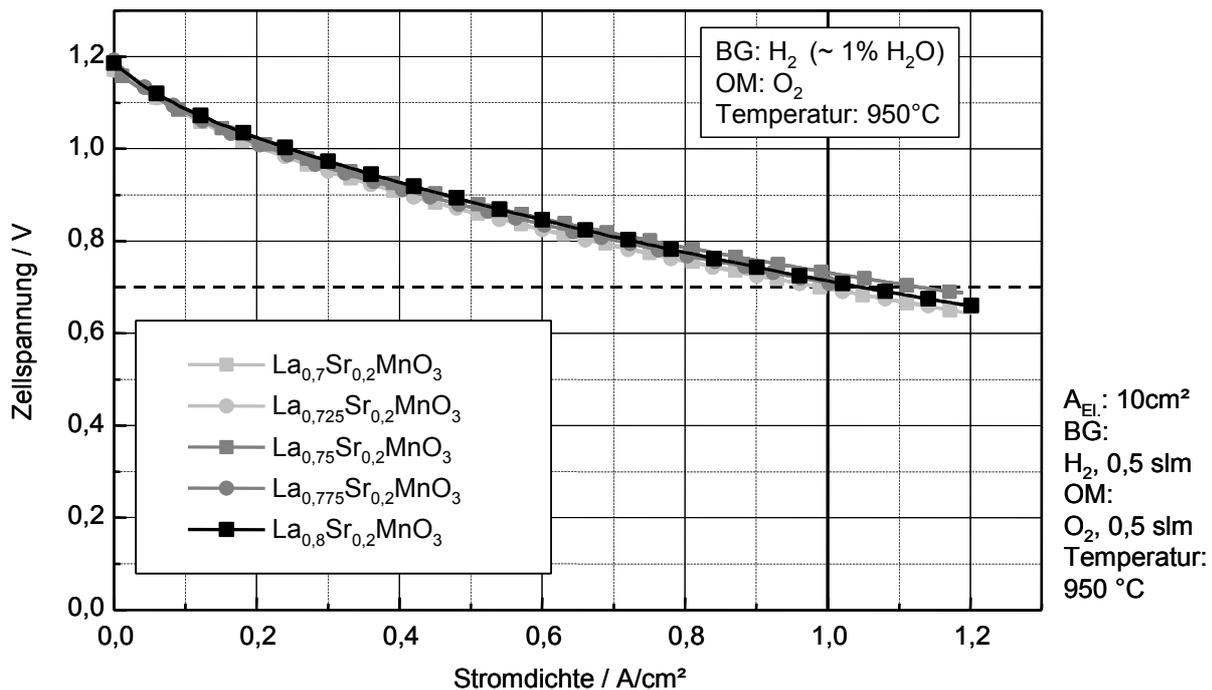


Abbildung 5.11: Strom/Spannungs-Kennlinien von Standardzellen mit LSM-Kathode

Nach Abschluß der Formierung zeigen Standardzellen mit $\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kathode ($u=0 \dots 0,1$) unter Berücksichtigung der üblichen Streuung die gleiche Leistung. Die Sinterbedingungen haben in weiten Grenzen (950...1300 °C) ebenfalls keinen Einfluß auf die endgültige Leistungsfähigkeit. {3}

Elektrisches Verhalten bei dynamischer Belastung

Wird die Zelle nach abgeschlossener Formierung für längere Zeit bei Betriebstemperatur (950 °C) nicht belastet, so ist bei anschließender Belastung eine erneute Formierung der Kathode in geringem Umfang zu beobachten. Hierbei handelt es sich nicht um eine weitere Verringerung des Widerstands der Kathode, vielmehr ist der Widerstand im unbelasteten Zustand angestiegen und sinkt bei erneuter Belastung wieder auf den ursprünglichen Wert ab (Abbildung 5.12). Die in der Nähe der Kathode (ca. 3 ... 5 mm Abstand) gemessene Temperatur steigt mit der Stromdichte ebenfalls an, die Veränderung des kathodenseitigen Widerstandes kann aber nur zum Teil auf den Temperaturanstieg zurückgeführt werden.

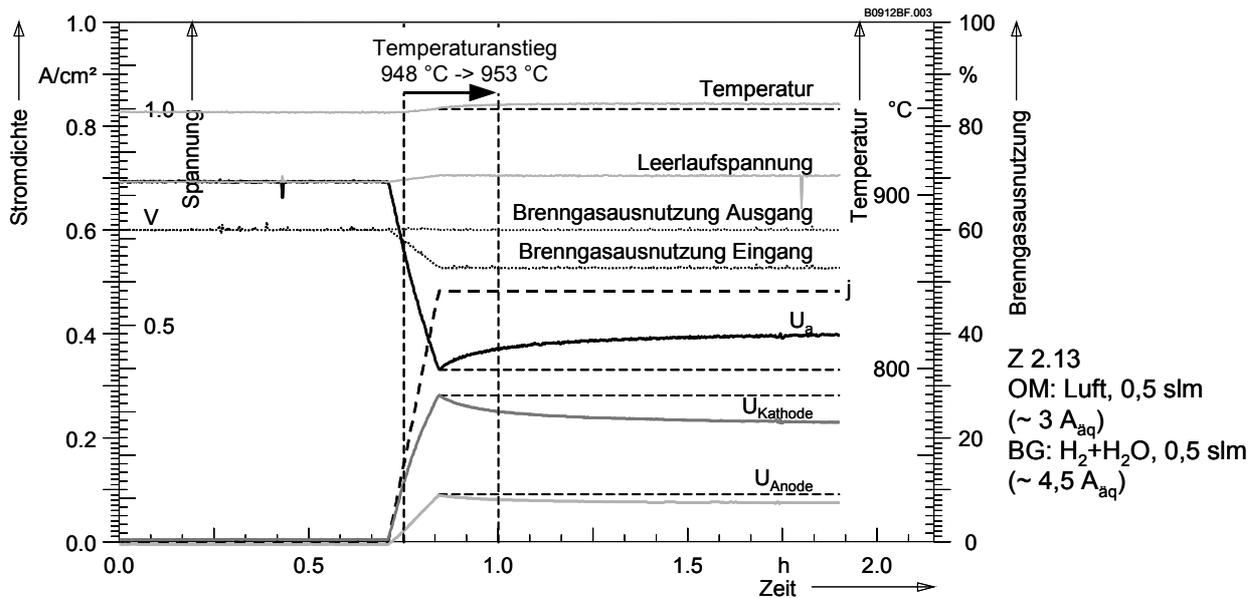


Abbildung 5.12: Veränderung des Widerstandes der Kathode bei erneuter Belastung

Bei erneuter elektrischer Belastung der Zelle nach längerer Zeit ohne elektrische Belastung sinkt der Widerstand der Kathode erneut ab, nachdem er über den stromlosen Zeitraum angestiegen ist.

Im Falle einer Veränderung der elektrischen Belastung sind ähnliche Effekte zu beobachten, wird der Strom erhöht, so sinkt die Zellspannung entsprechend dem aktuellen Innenwiderstand ab und steigt dann langsam wieder an. Beim Verringern der Stromdichte steigt die Zellspannung und sinkt anschließend wieder ab (Abbildung 5.13).

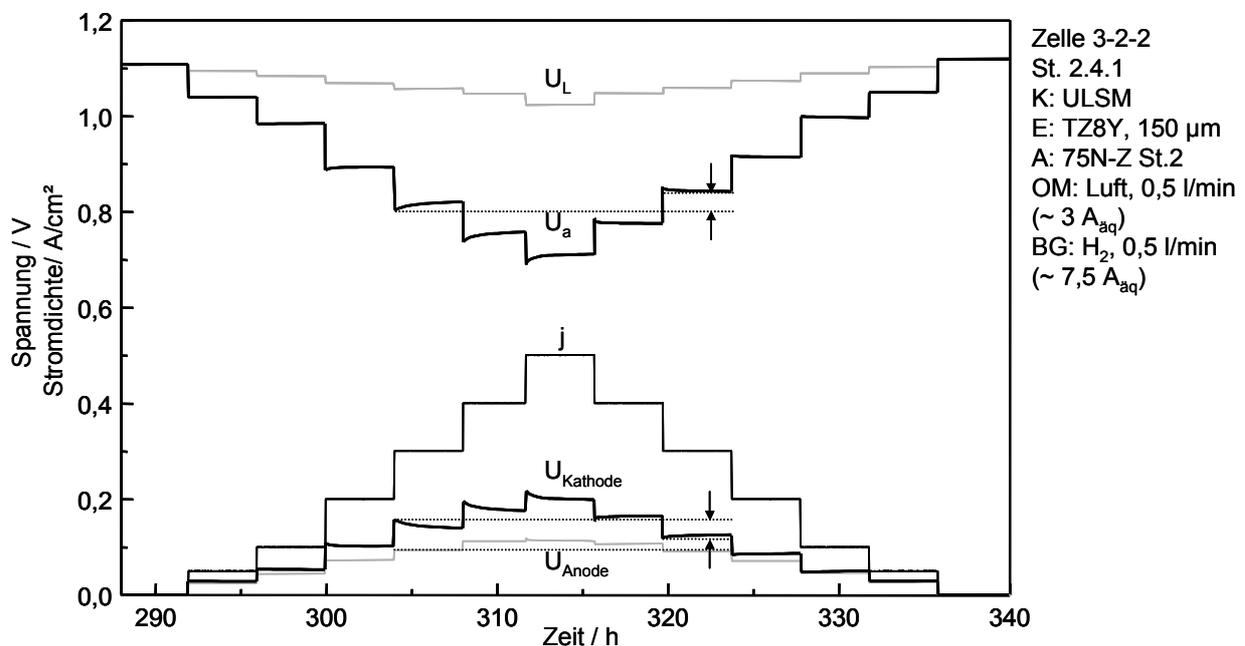


Abbildung 5.13: Verhalten bei Lastwechseln

Stufenweise Be- und Entlastung der Zelle. Der Unterschied in der Zellspannung zwischen Belastung und Entlastung ist für die Veränderung der Stromdichte von 200 auf 300 mA/cm^2 bzw. von 300 auf 200 mA/cm^2 markiert. Er ist im wesentlichen auf die Veränderung des kathodenseitigen (Polarisations-) Widerstandes zurückzuführen.

Veränderung der Mikrostruktur im Betrieb

In Abbildung 5.14 sind REM-Aufnahmen der Mikrostruktur einer Kathodenschicht der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ und der La-defizitären Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ im Ausgangszustand (nach dem Sintern bei $1300\text{ °C} / 5\text{ h}$) und nach ca. 200 h Betrieb bei 950 °C und einer mittleren Stromdichte von 300 mA/cm^2 gegenübergestellt.

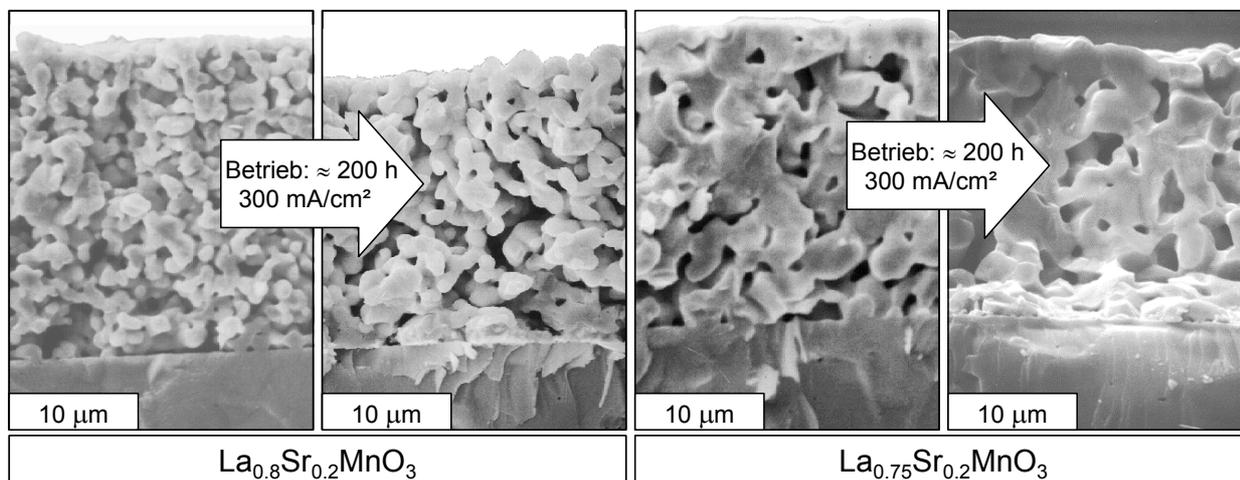


Abbildung 5.14: REM-Aufnahmen von LSM-Kathoden vor und nach Betrieb

Im Betrieb (Stromfluß) findet eine Veränderung der Mikrostruktur der Kathode statt. Die Porosität der Schicht nimmt durch Sinterprozesse ab, die Kontaktfläche zum Elektrolyten wird vergrößert. Diese Effekte treten insbesondere bei der stöchiometrischen Zusammensetzung ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) auf.

Es ist deutlich zu erkennen, daß im Fall der stöchiometrischen Zusammensetzung, insbesondere an der Grenzfläche LSM/YSZ, eine signifikante Veränderung der Mikrostruktur stattfand. Die anfangs wenigen Kontaktpunkte haben sich ausgedehnt und großflächige Kontaktbereiche gebildet. Porosität und Schichtdicke haben durch ein Nachsintern im Betrieb abgenommen. Im Falle der $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kathode ist schon im Ausgangszustand die Porosität geringer und die Versinterung mit dem Elektrolyten großflächiger. Die Veränderung der Mikrostruktur fällt bei dieser Zusammensetzung (wie auch bei allen anderen La-defizitären Zusammensetzungen) geringer aus. Die Veränderung der Mikrostruktur im Betrieb tritt bei allen LSM-Kathoden auf. Der wesentliche Anteil läuft während der Inbetriebnahme bei der Formierung ab. Untersuchungen der Mikrostruktur der im Betrieb stromlosen Referenzelektroden, die ansonsten dieselben Bedingungen wie die Arbeitselektroden sehen, lassen keine mikrostrukturellen Veränderungen an dieser im Ausgangszustand gleichen Elektrodenstruktur erkennen. Demnach ist die Veränderung der Mikrostruktur der Arbeitselektrode direkt mit der elektrischen Belastung der Zelle gekoppelt, im unbelasteten Fall verändert sich die Mikrostruktur praktisch nicht.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (Abbildung 5.15) der Grenzfläche LSM/YSZ haben gezeigt, daß im Falle der stöchiometrischen Zusammensetzung ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) an der Grenzfläche zwischen LSM und YSZ vor Inbetriebnahme der Zelle eine durchgängige, etwa 100 nm dicke Lanthanzirkonatschicht (LZO) vorliegt, die beim Aufsintern der Kathodenschicht

(1300 °C / 5 h) auf das Elektrolytsubstrat entstanden ist. Das Entstehen der LZO-Schicht kann auf das im stöchiometrischen LSM vorhandene freie La bzw. Lanthanoxid zurückgeführt werden. La_2O_3 Anteile ≤ 1 mol% ließen sich in den stöchiometrischen LSM-Pulvern mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen. Zudem kann an der Grenzfläche LSM/YSZ Lanthanoxid freigesetzt werden falls Mangan aus dem Perowskit in den Elektrolyten eindiffundiert. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von Lanthan in YSZ diffundiert dieses in geringerem Umfang in den Elektrolyten und bildet an der Grenzfläche LZO. Im Falle der La-defizitären Zusammensetzung ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) existiert diese LZO-Schicht nicht, da zum einen kein freies Lanthanoxid vorliegt, zum anderen das Mangan, welches beim Sintern bevorzugt in den Elektrolyten diffundiert, über den vorhandenen Manganüberschuß in der Kathode abgedeckt wird. Dies deckt sich auch mit XRD-Untersuchungen an La-defizitären Zusammensetzungen bei denen ein mit dem La-Defizit steigender Manganoxidanteil (< 3 mol% Mn_3O_4) aber kein freies Lanthanoxid nachgewiesen werden konnte (Tabelle 5.2). Im Falle der La-defizitären Zusammensetzungen existiert nach dem Aufsintern der Kathodenschicht ein direkter Übergang zwischen $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Korn und YSZ-Oberfläche. Die Veränderung der Mikrostruktur der Kathodenschicht bei der Inbetriebnahme der Zelle hat Auswirkungen auf die Verhältnisse an der Grenzfläche. Vorhandene Lanthanzirkonatschichten werden abgebaut, an der Grenzfläche entstehen Mikroporen ($\varnothing \approx 100 \dots 500$ nm), die mit zur Vergrößerung der Dreiphasengrenze beitragen.

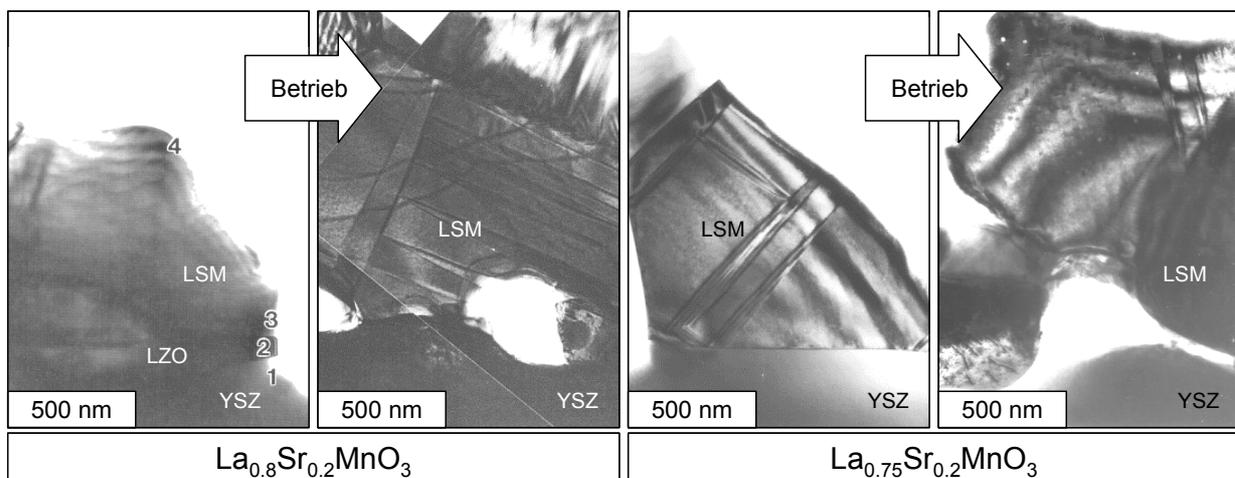


Abbildung 5.15: TEM-Aufnahmen der Grenzfläche LSM/8YSZ vor und nach Betrieb

Vor Betrieb liegt bei der $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kathode eine bis zu 200 nm Dicke, durchgängige Lanthanzirkonatschicht (LZO) zwischen Kathodenmaterial und YSZ-Elektrolyten vor, die bei der $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Kathode nicht zu finden ist. Unter el. Belastung verändert sich die Mikrostruktur, LZO wird abgebaut. {3}

Die chemische und mikrostrukturelle Veränderung der Grenzfläche LSM/YSZ bei der Inbetriebnahme der Zelle bestimmt deren maximale Leistungsfähigkeit maßgeblich. Es hat sich gezeigt, daß eine langsame Erhöhung der Stromdichte ($10 \dots 100 \mu\text{A}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$), insbesondere bei stöchiometrischen LSM-Kathoden, vorteilhaft ist, während die direkte Beaufschlagung der Zelle mit dem geforderten Laststrom zu einer „Zerstörung“ der Kathodenstruktur führt.

Diskussion

In Abbildung 5.16 ist der „Sauerstoffüberschuß“ δ bzw. die diesem entsprechende Lanthanleerstellenkonzentration $[V_{La}^{///}]$ im Gleichgewichtszustand von LSM ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3+\delta}$) über dem kathodenseitigen Spannungsverlust $U_{Pol,Kathode}$ aufgetragen. Unter der Voraussetzung, daß die über dem elektrochemisch aktiven Bereich der Kathode anliegenden Differenz in der Sauerstoffaktivität direkt mit dem vom Polarisationswiderstand der Kathode verursachten Spannungsverlust $U_{Pol,Kathode}$ korreliert, kann aus dem meßtechnisch erfaßbaren kathodenseitigen Spannungsverlust auf die Sauerstoffaktivität bzw. den Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche LSM/YSZ geschlossen werden. Dieser stellt den Zusammenhang zwischen $U_{Pol,Kathode}$ und δ bzw. $[V_{La}^{///}]$ entsprechend Abbildung 2.7 her.

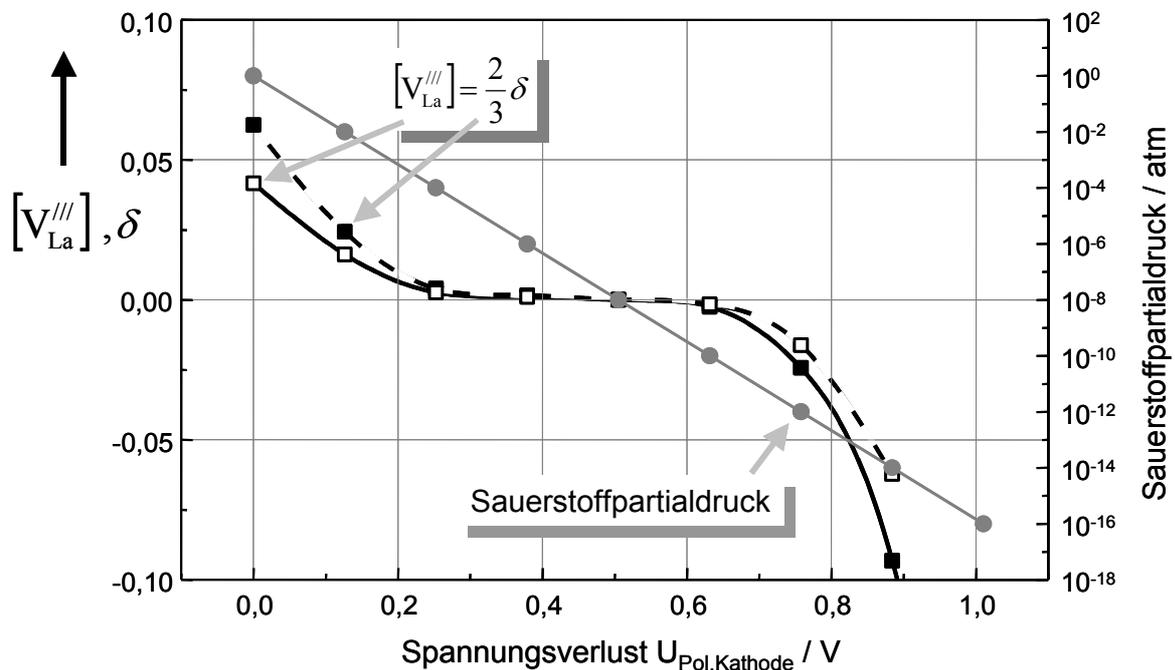


Abbildung 5.16: Lanthanleerstellenkonzentration und kathodischen Überspannung

Abhängigkeit der Lanthan- bzw. Sauerstoffleerstellenkonzentration in LSM vom kathodenseitigen Spannungsverlust $U_{Pol,Kathode}$. Der entsprechende Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Kathode Elektrolyt ist ebenfalls eingetragen. Bei einem Wert von etwa 300 mV geht die Leerstellenkonzentration gegen 0. (Werte für $\delta(p(O_2))$ aus [61])

Wird die Zelle elektrisch belastet, sinkt die Sauerstoffaktivität im grenzflächennahen Bereich der LSM-Kathode ab. Die Leerstellenkonzentration im Kathodenmaterial wird sich an den neuen Gleichgewichtszustand anpassen. Wie aus den TEM-Untersuchungen ersichtlich, wird die im Falle der stöchiometrischen LSM-Kathode vorhandene Lanthanzirkonatschicht im Betrieb weitgehend abgebaut. Da anschließend keine weiteren La-Phasen zu finden sind und die Löslichkeit von La im YSZ gering ist, muß davon ausgegangen werden, daß das freigesetzte Lanthan in das Perowskitgitter der Kathode eingebaut wird. Die lokal vorherrschenden, niedrigen Sauerstoffaktivität führt zur Reduktion des Mn ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$) die eine Veränderung der Leerstellenkonzentration im Perowskit zur Folge hat. Dies kann als treibende Kraft für die Zersetzung der LZO-Schicht angesehen werden.

Entsprechend diesem Modell liefere die folgende Bruttoreaktion ab:



Das in der LZO-Phase vorliegende Zirkon verbliebe als ZrO_2 an der Grenzfläche. Der Nachweis yttriumarmer bzw. yttriumfreier Zirkonoxidbereiche an der Grenzfläche LSM/YSZ (Abbildung 5.17) unterstützt dieses Modell.

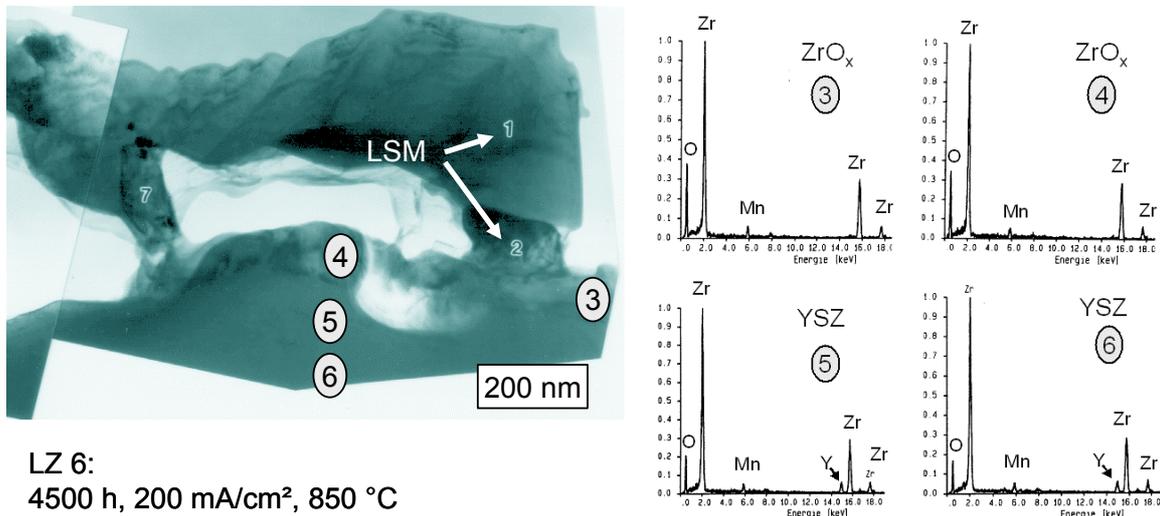
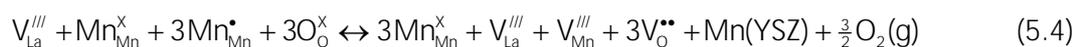


Abbildung 5.17: Grenzfläche LSM/8YSZ nach Betrieb

Im Betrieb wurde die zuvor durchgängig vorhandene Lanthanzirkonatschicht vollständig abgebaut, an der Grenzfläche LSM/8YSZ entstand eine ca. 100 nm Dicke yttriumarme bzw. yttriumfreie Zirkonoxidschicht (Meßpunkt 3 und 4). {21}

Wird durch den Einsatz von La-defizitärem LSM ($\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $u=0,05\dots 0,1$) die Ausbildung einer Lanthanzirkonatschicht verhindert, so muß, der hier vorgestellten Modellvorstellung entsprechend, bei der Inbetriebnahme (reduzierte Sauerstoffaktivität) Mn freigesetzt werden.



Das freigesetzte Mangan kann aufgrund der im Vergleich zum Lanthan höheren Löslichkeit in das YSZ diffundieren ($\text{Mn}(\text{YSZ})$). Untersuchungen der Mangankonzentration im Elektrolyten (EDX im TEM) an der Grenzfläche LSM/YSZ ergaben, das bei Kathoden der Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ schon vor Betrieb eine höhere Mangankonzentration vorlag (7 at.%), die im Betrieb weiter anstieg (8 ... 10 at.%), während bei der stöchiometrischen Zusammensetzung keine Veränderung der Mn-Konzentration im Elektrolyten durch den Betrieb der Zelle erkennbar war (5 ... 6 at.%). Die EDX-Untersuchungen im TEM sind auf kleine Bereiche in einzelnen YSZ-Körnern beschränkt, das hat den Vorteil das die Werte nahe an der Grenzfläche (Abstand < 100 nm) mit hoher Ortsauflösung bestimmt werden können, ermöglicht aber keine repräsentativen, quantitativen Aussagen. Die Untersuchung der Mangankonzentration im grenzflächennahen Bereich des Elektrolyten mittels Mikrosonde lieferte qualitativ stimmige Ergebnisse, im Falle La-defizitärer LSM-Kathoden war Mn nach Betrieb in höherer Konzentration tiefer in den Elektrolyten eindiffundiert.

Wird die LSM-Kathode nach der Formierung entlastet und bleibt für einen längeren Zeitraum bei Betriebstemperatur stromlos, so muß davon ausgegangen werden, daß erneut eine Lanthanzirkonatschicht aufgebaut werden kann. Als Lanthanquelle dient zum einen das bei erneuter Ausbildung von Lanthanleerstellen aufgrund steigender Sauerstoffaktivität im Perowskit freigesetzte Lanthan (Gl. (5.3)), zum anderen das bei der Diffusion von Mangan in den Elektrolyten aufgrund geringerer Löslichkeit verbleibende Lanthan. Der Umfang der LZO-Bildung sollte im Vergleich zum Sinterprozeß geringer ausfallen (~ 400 K Temperaturdifferenz), selbst nach über 100 h ohne elektrische Belastung findet eine erneute „Formierung“ der Kathode nur in deutlich geringerem Umfang statt. Die „schnellen“ und „langsamen“ Transportprozesse in einer LSM-Kathode sind in Abbildung 5.18 zusammengestellt. Zum einen werden die an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Spezies, Elektronen im LSM, Sauerstoff in der Gasphase und als adsorbierte Sauerstoff an Oberflächen sowie Sauerstoffionen im Elektrolyten und im Bereich der Dreiphasengrenze im LSM, in großen Mengen und mit hoher Geschwindigkeit transportiert. Da das Kathodenmaterial praktisch ideal leitend ist sind elektrische Potentialgradienten in der Schicht vernachlässigbar, für den Transport von Sauerstoff (-Ionen) ist ein entsprechender chemischer Potentialgradient erforderlich.

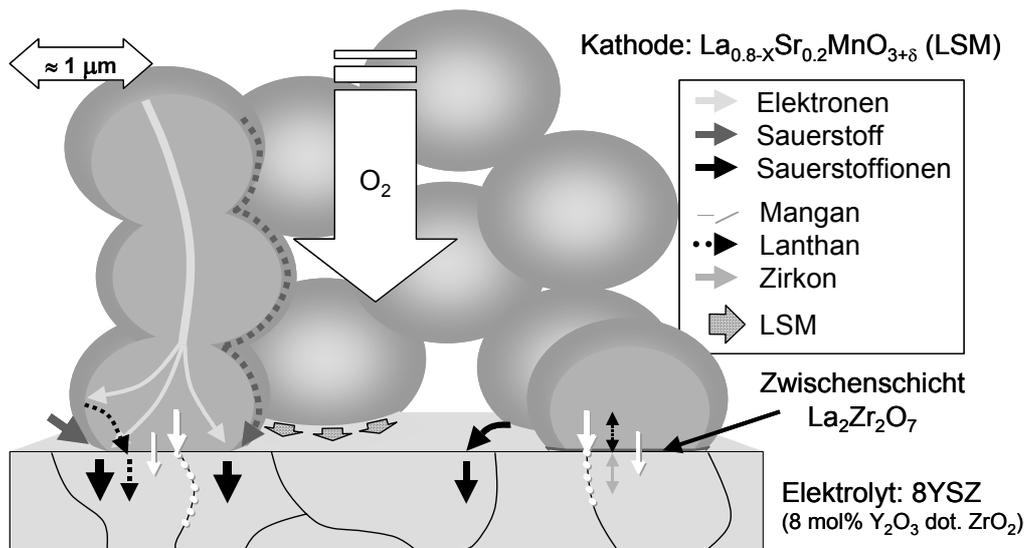


Abbildung 5.18: Transportprozesse an der Grenzfläche LSM/YSZ

Neben der Sauerstoffreduktion und zugehörigen Transportvorgängen laufen im Betrieb, speziell bei der ersten Inbetriebnahme der Zelle, an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt Interdiffusions- und Materialtransportprozesse ab. Diese gehen mit einer deutlichen Veränderung der Mikrostruktur einher.

Damit sinkt die Sauerstoffaktivität in den betroffenen Bereichen an der Grenzfläche entsprechend dem Spannungsverlust ab. Dies hat zur Folge, daß sich ein der Sauerstoffaktivität entsprechender Gleichgewichtszustand im LSM an der Grenzfläche einstellt. Da dieser in dem betrachteten Aktivitätsbereich über Leerstellen im Metallgitter realisiert wird, verändert sich die Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen mit der elektrischen Belastung. Dies hat den Transport von Kationen nach Veränderung der elektrischen Belastung zur Folge, freigesetzte Kationen können in das Elektrolyt-

substrat diffundieren (Mn) oder zur Ausbildung einer isolierenden Zwischenschicht führen (La). Während erstere im Elektrolyten „verloren gehen“ (Eindringtiefe von Mn nach ca. 1000 Betriebsstunden ~ 5 ... 20 µm), kann eine LZO-Schicht nach Erhöhung der elektrischen Belastung wieder abgebaut werden.

Die Langzeitstabilität des Verbundes LSM-Kathode / YSZ-Elektrolyt wird demzufolge entscheidend von der Mangandiffusion in das Elektrolytsubstrat beeinflusst. Diffundieren große Mengen Mangan in den Elektrolyten, so kann das verbleibende Lanthan selbst bei hoher elektrischer Belastung (niedriger Sauerstoffaktivität) nicht mehr vollständig im Perowskiten gebunden werden, d.h. ein Teil der Lanthanzirkonatschicht bleibt bestehen. Während im statischen Betrieb nach Einstellen des Gleichgewichts weiteres Mangan direkt aus dem LSM in das YSZ diffundieren muß, ergeben sich bei dynamischer Betriebsweise (zyklische Änderung der el. Belastung) Zeiträume in denen „freies“ Mangan an der Grenzfläche zur Verfügung steht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Leistungsfähigkeit einer LSM-Kathode nach entsprechender Formierung unabhängig vom La-Defizit ist. Niedrige Herstellungs- und Betriebstemperaturen wie auch ein statischer Betrieb sind im Hinblick auf die Mangandiffusion in den YSZ-Elektrolyten vorteilhaft. Da diese Prozesse einen entscheidenden Einfluß auf die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Kathode haben, erfolgen weitergehende Untersuchungen zur quantitativen Beschreibung und systemtheoretische Modellierung der hier diskutierten Effekte im Rahmen von [VII].

5.1.3 Leistungsfähigkeit und Stabilität von Ni/YSZ-Cermet Anoden

Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung

SOFC-Systeme werden i.a. mit einer Brenngasausnutzung $> 80\%$ betrieben, da ansonsten die aviierten elektrischen Nettowirkungsgrade $> 50\%$ (Gleichung (1.10)), in die die Brenngasausnutzung mit eingeht, nicht erreicht werden können. Eine höhere Brenngasausnutzung (90 ... 100 %) ist nicht möglich, da bei dieser Brenngaszusammensetzung zum einen die metallische Komponente der Cermet Anode (Ni) oxidieren, zum anderen die EMK (Abbildung 7.2) und damit Arbeitsspannung und elektrochemischer Wirkungsgrad zu weit absinken würde. Der Brenngasumsatz führt im Falle anionenleitender Elektrolyte (O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} -Ionen) zu einer kontinuierlichen Veränderung der Brenngaszusammensetzung im Gasstrom entlang der Anode (siehe Abbildung 7.5). Am Gaseinlaß liegt „reines“ Brenngas vor während am Gasauslaß ein Großteil des Brenngases verbraucht sein sollte. Die elektromotorische Kraft ist demnach am Einlaß höher als am Auslaß. Berücksichtigt man, daß eine planare Zelle durch die Interkonnektoren über die gesamten Elektrodenflächen auf nahezu gleichem elektrischen Potential gehalten wird ($U_a = \text{const.}$), so ergibt sich bei einer vorgegebenen Arbeitsspannung eine dem Innenwiderstand der Zelle entsprechende Stromdichteverteilung. Die Veränderung der Oxidationsgaszusammensetzung spielt dagegen eine geringere Rolle, da in der Regel eine hohe Gasausnutzung bei Luftbetrieb auf der Kathodenseite nicht erforderlich ist bzw. ein z.T. erheblicher Luftüberschuß zur Kühlung des Stacks benötigt wird.

Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit der Standardzellen in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung an Anode und Kathode wurden Kennlinienfelder durch Variation der simulierten Brenngasausnutzung (0-80 %, siehe Kap. 4.3.3) bei Betriebstemperaturen zwischen 850 und 950 °C aufgenommen. Die Leistungsfähigkeit einer Standardzelle ist in dem Konturplot in Abbildung 5.19 links als Funktion der Stromdichte und der simulierten Brenngasausnutzung d.h. dem H_2O -Anteil im Brenngas (H_2) wiedergegeben. Aus dem Diagramm wie auch aus Abbildung 7.2 wird ersichtlich, daß eine Brenngasausnutzung $> 80\%$ eine Arbeitsspannung $U_a \leq$ der Leerlaufspannung bei einer Brenngaszusammensetzung aus 80 % H_2O und 20 % H_2 (818 mV bei 950 °C, OM: Luft) erfordert. Im Stack ändert sich die Stromdichte $j(x)$ vom Gaseinlaß zum Gasauslaß entsprechend dem Verlauf der Äquipotentiallinie der Arbeitsspannung. Für eine vorgegebene Arbeitsspannung U_a kann der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Brenngasausnutzung aus dem Kennlinienfeld bestimmt und durch ein geeignetes Polynom $j(\beta_f)$ approximiert werden. Damit lassen sich entsprechend Anhang 7.7 unter der Annahme, daß entlang der Gaskanäle (Abbildung 1.2) die Gasdiffusion vernachlässigbar ist (laminare Strömung ohne Rückdiffusion der Reaktionsprodukte), die Stromdichte und Brenngasausnutzung bzw. Zusammensetzung des Brenngases in Abhängigkeit von der Position im Stack berechnen. Der Verlauf von Stromdichte und Brenngasausnutzung sind in Abbildung 5.19 rechts über dem Ort im Stack zwischen Brenngaseinlaß und Brenngasauslaß für verschiedene Ar-

beitsspannungen und Temperaturen aufgetragen. Die Luftausnutzung und der damit verbundene Anstieg des Innenwiderstandes der Zelle sowie die Temperaturverteilung (Wärmesenken durch die zugeführten Gase und Wärmeabfuhr an die Umgebung, Wärmequellen durch Verluste) sind hier nicht berücksichtigt. Die mittlere Stromdichte kann durch Integration über die lokalen Stromdichten ermittelt werden, dabei spielen die Abmessungen des Stacks keine Rolle. Es muß lediglich vorausgesetzt werden, daß die Menge Brenngas zugeführt wird, die unter den gegebenen Randbedingungen zwischen Gaseinlaß und Auslaß entsprechend der geforderten Brenngasausnutzung umgesetzt werden kann.

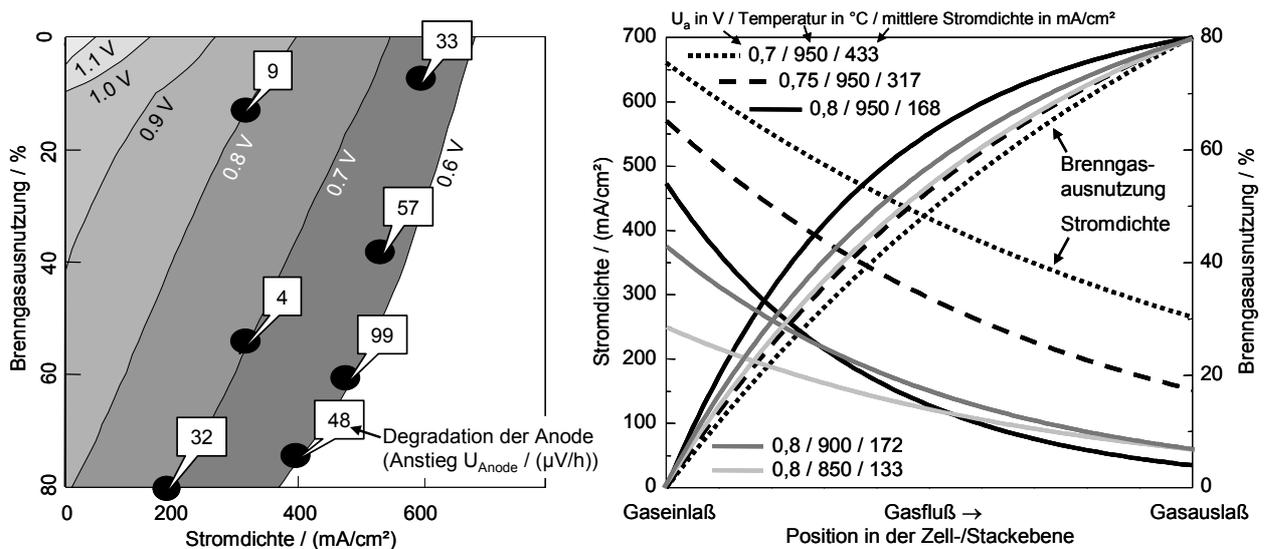


Abbildung 5.19: Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität bei hoher Brenngasausnutzung

Zellspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und simulierter Brenngasausnutzung und Degradation der Anode in verschiedenen Arbeitspunkten (Langzeitmessungen 700...1000 h) (links) und berechnete Stromdichteverteilung in der Stackebene bei 80 % Brenngasausnutzung für verschiedene Arbeitsspannungen und Betriebstemperaturen. Für die Standardzelle ergeben sich durch Integration über die lokale Stromdichte mittlere Stromdichten zwischen 133 und 433 mA/cm². {4}

Aus Abbildung 5.19 rechts ist zu entnehmen, daß mit sinkender Zellspannung und Temperatur die Stromdichteverteilung in der Stackebene homogener wird. Wird eine Arbeitsspannung nahe der EMK bei maximaler Brenngasausnutzung gefordert so sind in diesem Bereich aufgrund des geringen Spannungsverlustes ($EMK - U_a$) nur entsprechend niedrige Stromdichten möglich. Bei 0,8 V und 950 °C ist ein großer Teil des Stacks praktisch inaktiv. Entgegen der typischen Temperaturabhängigkeit der Verluste zeigt die Zelle bei 0,8 V Arbeitsspannung und 900 °C eine höhere Leistungsdichte im Vergleich zu einer Arbeitstemperatur von 950 °C. Dies läßt sich mit der Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung im Falle der Verwendung von Wasserstoff als Brenngas erklären. Die Leerlaufspannung und damit auch die Arbeitsspannung bei geringen Stromdichten liegt bei 900 °C höher als bei 950 °C. Damit ergibt sich für etwa 2/3 der aktiven Fläche bei 900 °C eine höhere Stromdichte und damit insgesamt eine höhere Leistungsdichte.

Stabilität von Ni/YSZ-Cermet Anoden im H₂-Betrieb

Wie schon in Abbildung 5.7 ersichtlich wurde, ist unter Betriebsbedingungen eine Degradation der Anode zu beobachten. Die Abhängigkeit der Degradationsrate von den Betriebsparametern Stromdichte, Brenngasausnutzung (H₂O-Anteil in H₂) und Temperatur wurde an Einzelzellen mit Standard Ni/YSZ-Cermet Anode in einer Reihe von Langzeitversuchen über 700 bis 1200 h unter konstanten Betriebsbedingungen untersucht. Die Degradationsrate wurde aus dem Anstieg des anodenseitigen Spannungsverlustes (ΔU_{Anode} in $\mu\text{V/h}$) ermittelt. Dabei wurden schlagartig auftretende Degradationseffekte, die zu einem sprunghaften Anstieg des anoden- und kathodenseitigen Spannungsverlustes führten, nicht berücksichtigt (diese sind meist auf den Ausfall eines Teils der aktiven Zellfläche aufgrund der partiellen Delamination einer Elektrode zurückzuführen). Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5.19 für eine Betriebstemperatur von 950 °C zusammengefasst, bei niedrigeren Betriebstemperaturen (≤ 850 °C) konnte in Langzeittests bis zu mehreren 1000 h keine Degradation festgestellt werden.

Um Rückschlüsse auf die in der Anode ablaufenden Degradationsprozesse ziehen zu können, wurde die Mikrostruktur von Arbeits- und Referenzanode nach den Langzeittests im Rasterelektronenmikroskop untersucht und mit der Mikrostruktur vor Betrieb verglichen. In Abbildung 5.20 sind die REM-Aufnahmen der Anoden gegenübergestellt.

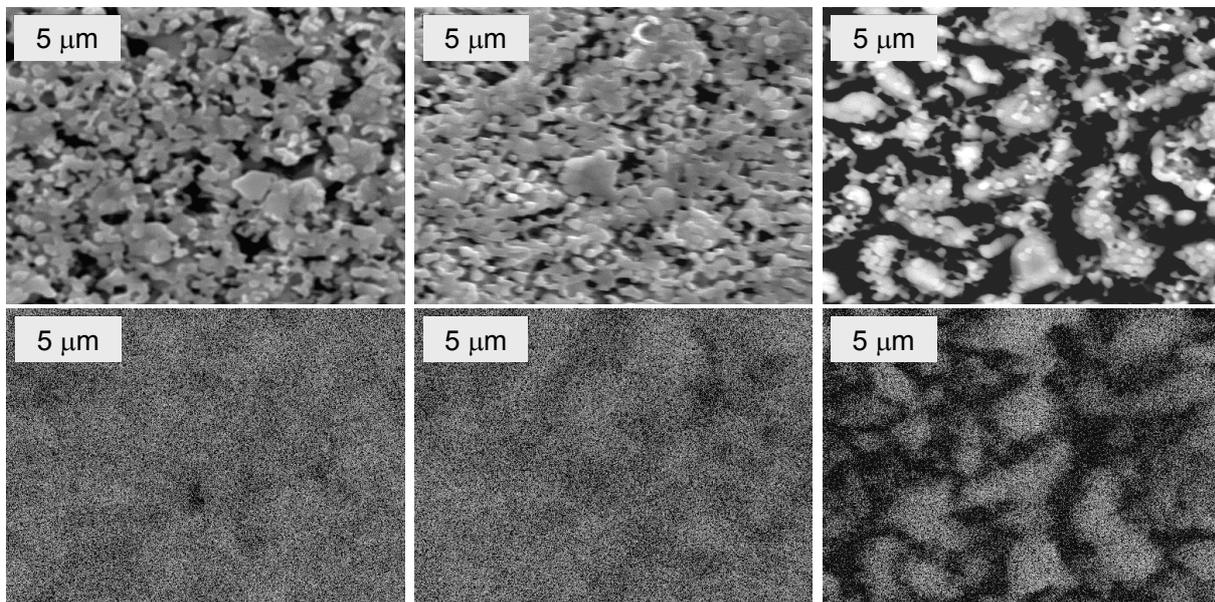


Abbildung 5.20: Veränderung der Mikrostruktur der Anode

Im Betrieb verändert sich die Mikrostruktur der Anode im wesentlichen durch die elektrische Belastung. Während die Referenzanode (Mitte) im Vergleich zur Ausgangssituation (links) kaum Unterschiede aufweist, zeigt sich in der Arbeitsanode (rechts) eine deutliche Veränderung. Die Agglomeration ist in den Nickel-Verteilungsbildern (unten) zu erkennen. {4}

Während sich die Mikrostruktur der Referenzanode im Vergleich zum Ausgangszustand nach 1000 h bei 950 °C und 80 % simulierter Brenngasausnutzung kaum verändert hat, zeigen sich in der Mikrostruktur der Arbeitsanode, die zusätzlich mit einer Stromdichte von 200 mA/cm² belastet

wurde, deutliche Veränderungen. An den über EDX im REM aufgenommenen Ni-Verteilungsbildern ist zu erkennen, daß die elektrische Belastung zu einer Agglomeration der ursprünglich fein verteilten Nickelpartikel ($d_{50} < 1 \mu\text{m}$) führte. Damit geht eine Verringerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze einher, die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den groben Partikeln in der Ni-Matrix und den YSZ-Partikeln die in Kontakt mit dem Elektrolyten stehen ist kleiner. Ni-Agglomeration in der Anode wurde bei allen Zellen, die längere Zeit in Betrieb waren, festgestellt. Eine quantitative Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Agglomeration (Agglomeratgröße) und Degradation der Anode war nicht möglich.

Oxidation kohlenstoffhaltiger Brenngase an Ni/YSZ-Cermet Anoden

Wie in Kap. 1.4.5 und 2.2.2 dargelegt, setzen die heute in allen SOFC-Systemen verwendeten Ni/YSZ- bzw. Ni/GCO-Cermet Anoden Kohlenwasserstoffe (Erdgas) nach externer oder interner/thermisch integrierter Reformierung bzw. partieller Oxidation um. Dabei wird in der Regel davon ausgegangen, daß nur der Wasserstoff elektrochemisch oxidiert wird, während CO über die Shiftreaktion (Gleichung (1.18)) in CO_2 umgesetzt wird ([9]). Verschiedenen Untersuchungen zufolge läuft die elektrochemische Oxidation von CO wesentlich langsamer ab, der Polarisationswiderstand der Anode liegt deutlich höher ([122]-[124]). Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich der Einsatz von CO/H_2 -Gemischen (Hauptbestandteile in versch. Synthesegasen, Braunkohlegas), simulierten Reformaten ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Gemische realisiert über $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ -Mischungen) und intern reformiertem Methan ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) auf die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Ni/YSZ-Cermet Anode auswirkt. Die Untersuchungen blieben nicht auf typische Zusammensetzungen mit Wasserdampf zu Methan Verhältnissen von $\text{SCR} > 2$ beschränkt, die Zellen wurden auch in Bereichen, die eine Kohlenstoffablagerung an der Anode erwarten lassen (CH_4 -Cracking, Gl. (1.16)), betrieben.

In Abbildung 5.21 und Abbildung 5.22 sind Strom/Spannungs-Kennlinien einer Einzelzelle bei Betrieb mit Wasserstoff, simuliertem Reformat (75 % H_2 + 25 % CO) und intern reformiertem Methan ($\text{SCR} = 1$) bei niedriger bzw. hoher Brenngasausnutzung gegenübergestellt. Im Falle geringer Brenngasausnutzung zeigt die Zelle bei interner Reformierung eine geringere Leerlaufspannung und Leistung, die um ca. 10 K niedrigere Zelltemperatur (gemessen im Kathodengasraum ca. 3 mm von der Zelle entfernt) läßt darauf schließen, daß die endotherme Reformierung an der Anode abläuft. Die niedrigere Leerlaufspannung kann auf einen höheren Wasserdampfanteil im Brenngas (kein vollständiger Umsatz bei der Reformierung) zurückgeführt werden. Bei hoher Gasausnutzung, die hier durch reduzierte Gasflüsse realisiert wurde, ist die Leistungsfähigkeit der Zelle unabhängig von dem zugeführten Brenngas (unterschiedliche Brenngasausnutzung durch Betriebsgrenzen der verwendeten MFC's). Die Temperaturdifferenz zwischen interner Reformierung und Reformat- bzw. Wasserstoffbetrieb fällt geringer aus, da die aus der Umgebungswärme abzudeckende Reaktionsenthalpie dem CH_4 -Massenstrom proportional ist.

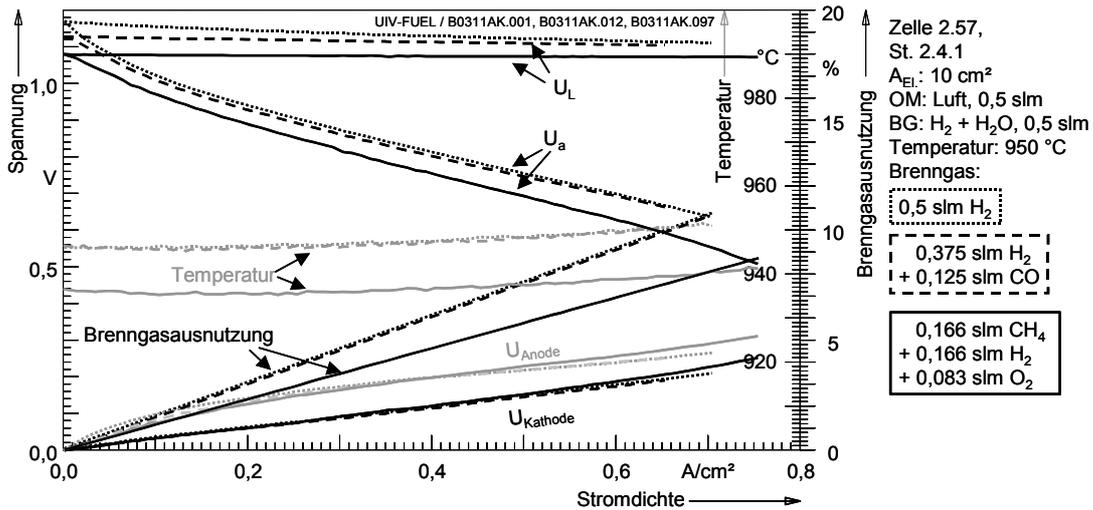


Abbildung 5.21: Leistungsfähigkeit mit H₂ und CH₄ (SCR=1) bei geringer Gasausnutzung

Strom/Spannungs-Kennlinien von Standardzellen mit verschiedenen Brenngaszusammensetzungen bei niedriger Brenngasausnutzung. Im Wasserstoffbetrieb wird die höchste Leistungsfähigkeit erzielt, die Werte für simuliertes Reformat (CH₄+H₂O→CO+3H₂) sind vergleichbar. Wird ein Methan/Wasserdampf-Gemisch zugeführt sinkt die Leerlaufspannung, der Innenwiderstand der Zelle verändert sich nicht. Bei interner Methanreformierung sinkt die Zelltemperatur um etwa 10 K ab. [27]

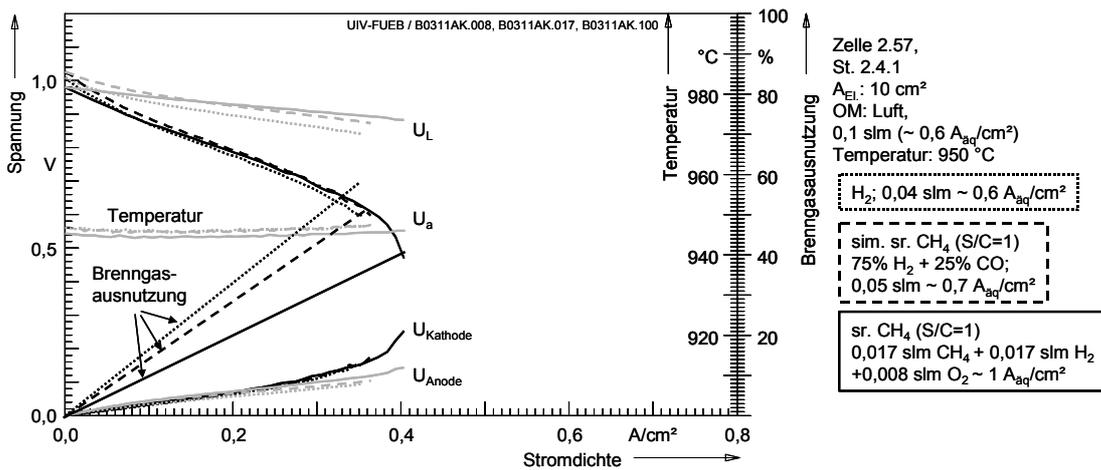


Abbildung 5.22: Leistungsfähigkeit mit H₂ und Methan (SCR=1) bei niedrigem Gasfluß

Strom/Spannungs-Kennlinien von Standardzellen mit verschiedenen Brenngaszusammensetzungen bei hoher Gasausnutzung. Leerlaufspannung und Leistungsfähigkeit unterscheiden sich nicht wesentlich, die Temperatur im Methanbetrieb ist nur geringfügig niedriger.

In Abbildung 5.23 sind Strom/Spannungs-Kennlinien der Standardzelle bei Betrieb mit reinem Wasserstoff, Methan und Kohlenmonoxid gegenübergestellt. Der Betrieb mit CO und CH₄ ist möglich, die Leistungsfähigkeit der Zelle liegt bei allen Brenngasen in der gleichen Größenordnung. Deutliche Unterschiede ergeben sich in der Form der Kennlinie. Die Leerlaufspannung im Wasserstoffbetrieb liegt hier bei 1,170 V, dies entspricht einer theoretischen Zellspannung bei 0,5 % Brenngasausnutzung (durch Leckagen). Bei Methanbetrieb wird die höchste Leerlaufspannung von 1,278 V entsprechend einer für diesen Meßaufbau sehr niedrigen Brenngasausnutzung durch Lecks von 0,05 % erreicht. Die sich im CO-Betrieb einstellende Leerlaufspannung von 1,105 V entspricht der theoretischen Zellspannung der CO-Oxidation bei 1,13 % Brenngasausnutzung.

Im Betrieb mit reinem Methan sind 2 Kennlinienbereiche mit unterschiedlicher Steigung zu erkennen, die anodenseitige Verlustspannung zeigt, daß die zugrundeliegenden Prozesse an der Anode ablaufen. Der steil abfallende Bereich kann als „direkte“ Oxidation (unter Umständen über verschiedene Zwischenschritte) von Methan interpretiert werden [125],[126]. Mit steigender Stromdichte steigt die durch Reformierung mit dem Produktwasserdampf gebildete H₂-Konzentration im Brenngas, die Oxidation von CH₄ wird durch interne Reformierung und nachgeschaltete elektrochemische Wasserstoffoxidation abgelöst. Ab ca. 80 mA/cm² weist die Kennlinie die gleiche Steigung wie im Wasserstoffbetrieb auf. Im Betrieb mit reinem CO ist keine stabile Kennlinie aufzunehmen, da die Arbeitsspannung oszilliert (Abbildung 5.28). Die hier als Kennlinie dargestellten Punkte ergaben sich zufällig aus der Abtastung der oszillierenden Arbeitsspannung.

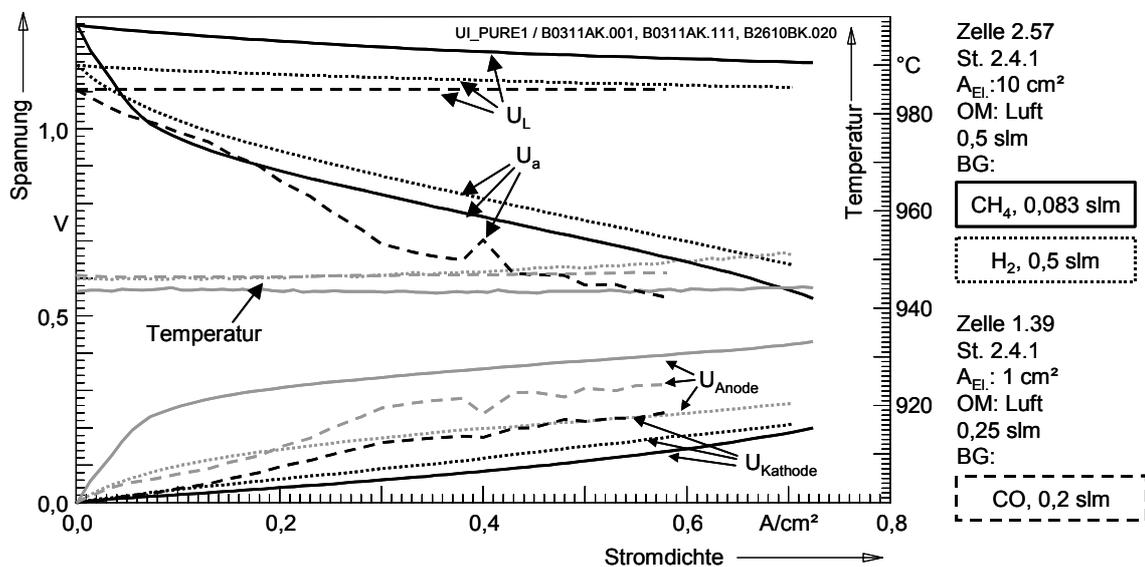


Abbildung 5.23: Leistungsfähigkeit mit H₂, CO und CH₄

Strom/Spannungskennlinien von Standardzellen bei Betrieb mit reinem H₂, CO und CH₄ zeigen, daß die Oxidation dieser Brenngase an der Ni/YSZ-Cermet Anode möglich ist und die Leistungsfähigkeit der Zelle nicht maßgeblich beeinflusst wird. Der Verlauf der Kennlinie im CO-Betrieb ist auf die oszillierende Arbeitsspannung zurückzuführen. [27]

In Abbildung 5.24 ist die Zellspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und SCR für simuliertes Reformat und interne Reformierung gegenübergestellt. Im ersten Fall sinkt die Leistungsfähigkeit mit steigendem SCR. Dies kann im wesentlichen auf die sinkende EMK durch den Wasserdampf und CO₂-Anteil zurückgeführt werden. Ein SCR < 1 kann hier nicht realisiert werden, da der Sauerstoff über das CO in der gleichen Menge wie der Kohlenstoff in die Gasmischung eingebracht wird. Bei interner Reformierung ergibt sich ein Maximum der Leistungsfähigkeit bei einem SCR von etwa 0,5. Bei diesem Wert wird hier durch interne Reformierung auch bei kleinen Stromdichten schon genügend Wasserstoff zur Verfügung gestellt, der Wasserdampfanteil im Brenngas hat aber noch keine übermäßige Verringerung der Leerlaufspannung zur Folge. Die hier erreichte Leerlaufspannung von 1,125 V entspricht der theoretischen Zellspannung bei Luft/H₂-Zelle mit einem Wasserdampfanteil von 1,15 %.

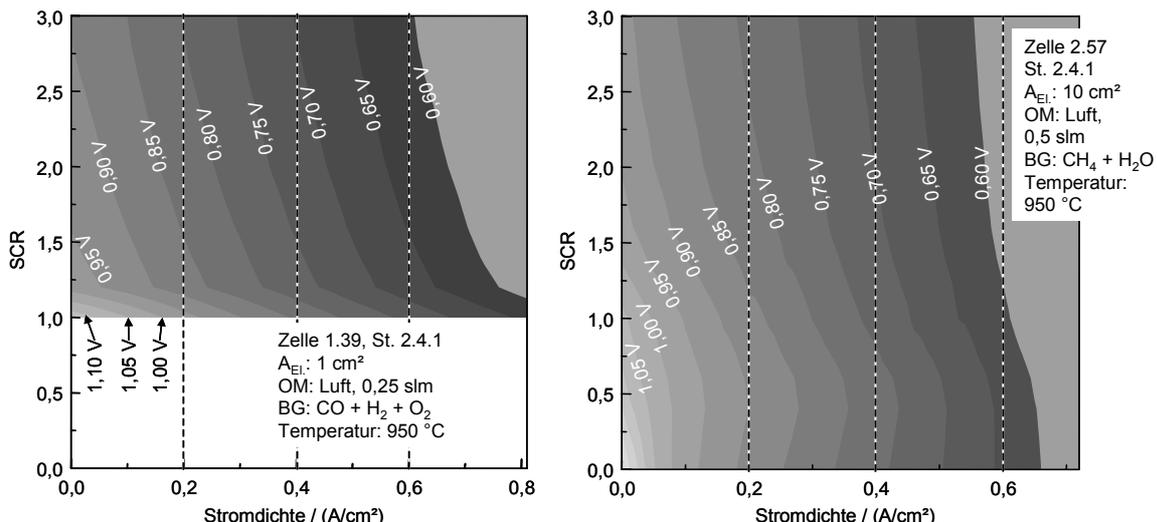


Abbildung 5.24: Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit der Stromdichte und des SCR

Kennfelder der Standardzelle aus Strom/Spannungs-Kennlinien bei Variation des Steam to Carbon Ratio (SCR). Die Leistungsfähigkeit bei Verwendung simulierten Reformats (Gasgemisch aus H₂, CO und O₂ entsprechend der H-, C- und O-Anteile im Methanreformat) ist im Vergleich zum Betrieb mit intern reformierten Methan insbesondere bei niedrigem SCR höher. (Temperaturmessung im Leerlauf ohne Berücksichtigung der internen Reformierung) {27}

In Abbildung 5.25 ist die Stromdichte bei 0,7 V Zellspannung in Abhängigkeit von Temperatur und CO-Anteil bei Verwendung von CO/H₂-Mischungen als Brenngas (links) und dem SCR bei der internen Reformierung von Methan (rechts) wiedergegeben.

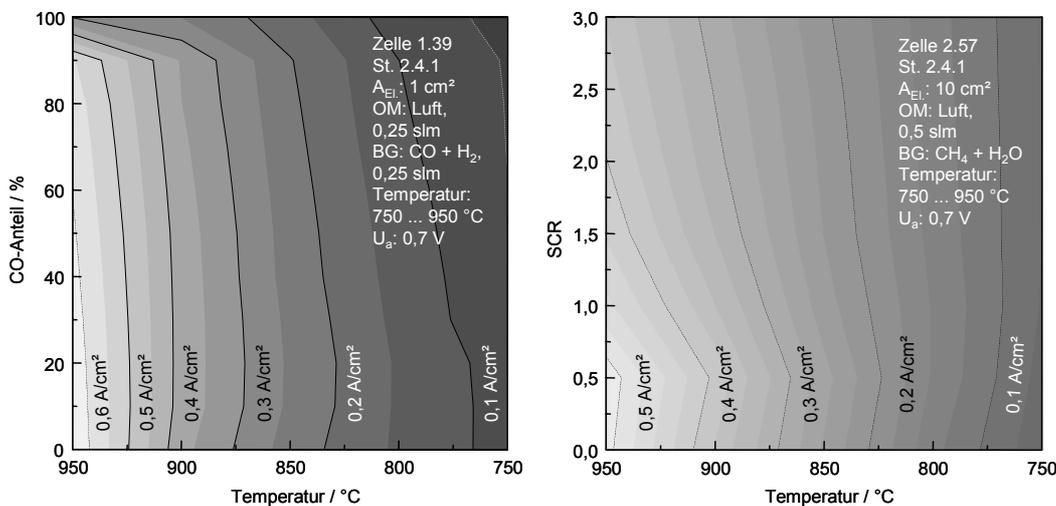


Abbildung 5.25: Einfluß der Betriebstemperatur bei CO/H₂- und CH₄/H₂O-Mischungen

Temperaturabhängigkeit der Stromdichte bei 0,7 V Arbeitsspannung in Abhängigkeit vom CO-Anteil in H₂/CO-Mischungen und dem SCR bei interner Reformierung von Methan. Mit sinkender Betriebstemperatur verringert sich die Abnahme der Stromdichte bei hohem CO-Anteil. Bei interner Methan-Reformierung wird bei niedrigen Temperaturen (und Stromdichten) die maximale Leistungsfähigkeit bei hohem SCR erzielt. {27}

Während bei hohen Temperaturen eine deutliche Verringerung der Stromdichte bei hohem CO-Anteil bzw. Verwendung von reinem CO auftritt, fällt dieser Effekt bei niedrigen Temperaturen weniger stark ins Gewicht. Dies läßt sich mit der Aufteilung der Verluste auf Anode und Kathode

erklären. Die geringere Stromdichte bei niedrigen Betriebstemperaturen wird im wesentlichen durch die höheren Widerstände von Elektrolyt und Kathode hervorgerufen. Die Änderung des dann ohnehin niedrigen Polarisationswiderstandes der Anode aufgrund eines höheren CO-Anteils fällt weniger ins Gewicht. Bei interner Reformierung (Abbildung 5.25, rechts) zeigt sich mit sinkender Betriebstemperatur eine Verschiebung der maximalen Stromdichtedichte hin zu höherem SCR. Dies kann auf die Veränderung des Innenwiderstandes der Zelle mit dem SCR zurückgeführt werden. Bei hohen Temperaturen sinkt der Innenwiderstand mit steigendem SCR nur geringfügig, die Zellspannung sinkt mit steigendem SCR ($SCR > 0,5$) unabhängig von der Stromdichte. Mit sinkender Temperatur wird der Einfluß des SCR auf den Innenwiderstand der Zelle größer, bei Stromdichten zwischen 10 und 80 mA/cm² überschneiden sich die Kennlinien, so daß bei 0,7 V Arbeitsspannung die maximale Leistungsfähigkeit bei höherem SCR erreicht wird.

Stabilität der Ni/YSZ-Cermet Anode bei Betrieb mit CH₄ und CO

Das Verhalten der Zelle bei Betrieb mit Methan ($SCR = 0$) über 1000 h Betriebsdauer ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Arbeitsspannung sinkt über ca. 500 h kontinuierlich ab und steigt dann wieder langsam an. Die Impedanzspektren Abbildung 5.27 zeigen, daß der ohmsche Anteil R_0 über ca. 500 h ansteigt während die Polarisationsverluste kontinuierlich abnehmen. Die Verringerung des Polarisationswiderstandes ist zumindest teilweise auf die Formierung der Kathode zurückzuführen, dies läßt sich auch am Verlauf von $U_{Kathode}$ in Abbildung 5.26 während der ersten 100 h erkennen. Die über Referenzelektroden gemessene Leerlaufspannung steigt nach dem Umschalten von Wasserstoff auf Methan auf 1,220 V und sinkt innerhalb einer Stunde auf Werte unter 1,1 V ab. Nach ca. 300 h stellt sich ein stabiler Wert von ~ 1,07 V ein. Die gemessenen Spannungsverluste $U_{Kathode}$ und U_{Anode} sind ebenfalls instabil.

Nach dem Langzeittest zeigten sich an der Referenzanode und im Bereich des Brenngaseinlasses der Arbeitsanode (< 10 % der Elektrodenfläche) Kohlenstoffablagerungen in geringem Umfang. Die Anodenstruktur wie auch das zur Kontaktierung verwendete Nickelnetz war in diesen Bereichen vollständig zersetzt (schwarz-graues Pulver). Die restliche Anodenfläche war hingegen intakt, es zeigte sich weder Delamination noch außergewöhnliche mikrostrukturelle Veränderungen. Vergleichbar mit den Langzeituntersuchungen in Wasserstoff trat eine Agglomeration des Nickels auf. Im Gegensatz dazu war bei Zellen, die über kürzere Zeiträume in reinem Methan und Kohlenmonoxid mit wechselnder elektrischer Belastung betrieben wurden (Strom/Spannung-Kennlinien und Impedanzspektren unter variierenden Betriebsbedingungen), eine massive Degradation sowie Kohlenstoffablagerung über die gesamte Anode zu beobachten. Dieser Effekt wurde durch den Betrieb bei niedrigeren Temperaturen noch verstärkt. Die Verwendung einer Referenzanode ist hier nicht sinnvoll, da diese durch Kohlenstoffablagerung beeinträchtigt wird. Bei der Aufnahme von Kennfeldern entsprechend Abbildung 5.24 wurde die Anode zwischen den einzelnen Strom /Spannungs-

Kennlinien mit einem wasserdampfreichen Brenngasgemisch gespült um Kohlenstoffablagerung zu beseitigen. Wird die Anode über längere Zeiträume (> 5 h) ohne ausreichende elektrische Belastung reinem Methan oder CO ausgesetzt so hat dies eine irreversible Schädigung bis hin zur vollständigen Aufkohlung und Delamination zur Folge.

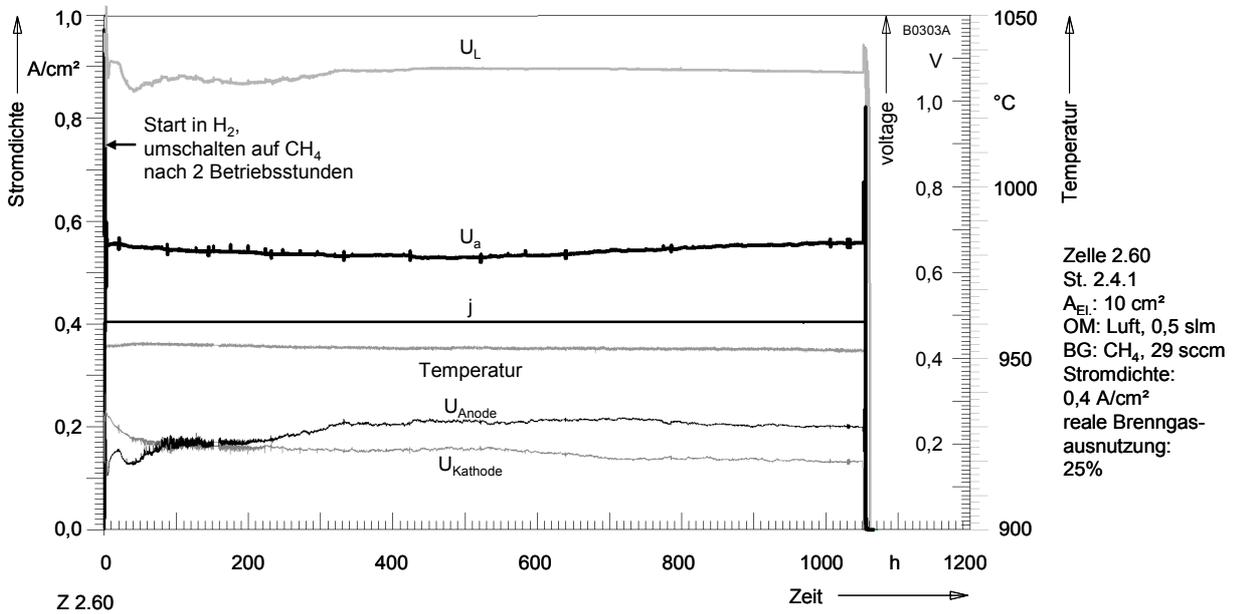


Abbildung 5.26: Langzeitstabilität im Betrieb mit Methan

Der Betrieb der Standardzelle mit Methan (SCR = 0) war über einen Zeitraum von mehr als 1000 h bei einer Stromdichte von 400 mA/cm² und 25 % Brenngasausnutzung (nicht simulierte) ohne übermäßige Degradation möglich. {27}

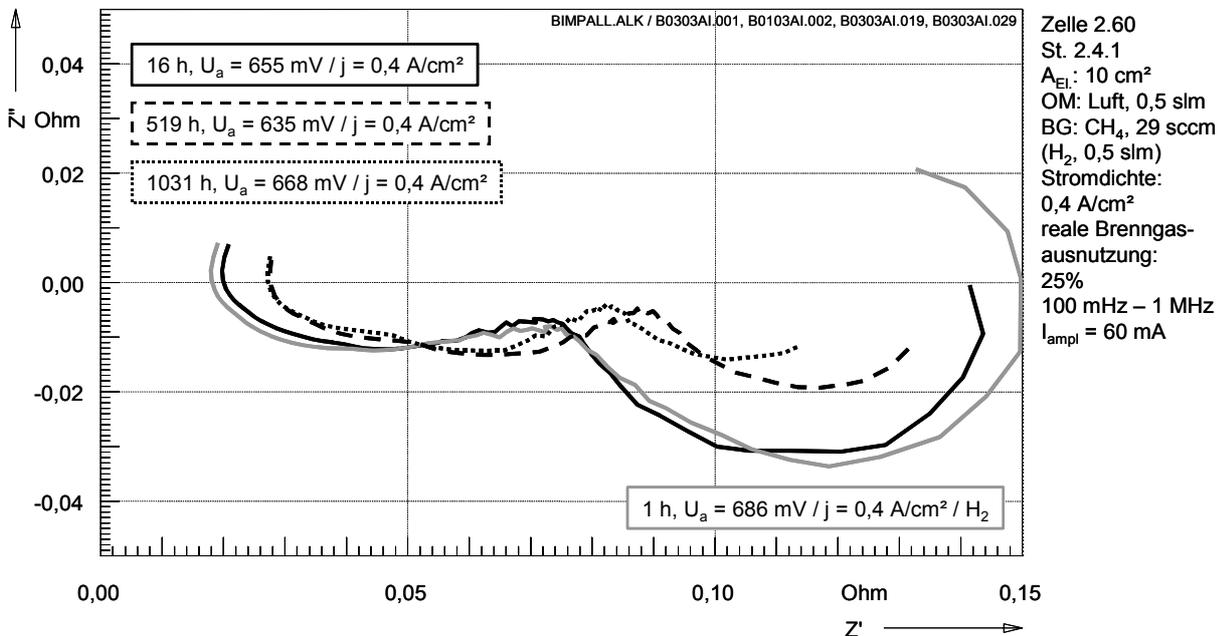


Abbildung 5.27: Veränderung des Impedanzspektrums bei Langzeitbetrieb mit Methan

Während der gesamten Betriebszeit von 1000 h sinkt der Polarisationswiderstand der Standardzelle kontinuierlich ab. Der Elektrolytwiderstand steigt innerhalb der ersten 500 h an. Dies kann mit der Degradation des Elektrolytmaterials und der Abnahme der aktiven Elektrodenfläche erklärt werden. {27}

Obwohl die Verwendung von Kohlenmonoxid als Brenngas in realen SOFC-Systemen nicht vorgesehen ist, wurde die CO-Oxidation an der Ni/YSZ-Cermet Anode aufgrund der unerwartet hohen Leistung genauer untersucht. Die über Referenzelektroden bestimmte Leerlaufspannung liegt im H₂-Betrieb bei 1,167 V, dies entspräche dem theoretischen Wert bei 0,52 % H₂O in H₂, im Falle von CO liegt sie bei 1,084 V entsprechend 1,63 % CO₂ in CO. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Gasflüsse (250 sccm H₂, 100 sccm CO) und nimmt man in beiden Fällen etwa gleiche Leckraten an, so wird auch bei CO eine Leerlaufspannung nahe der theoretischen Zellspannung erreicht. Wird CO ohne Beimengung von Wasser oder Wasserstoff als Brenngas verwendet so stellt sich bei Belastung der Zelle keine stabile Arbeitsspannung ein. Bei einer Stromdichte von 400 mA/cm² wurde eine Oszillation der Arbeitsspannung über einen Zeitraum von über 100 h beobachtet, deren Frequenz mit der Betriebsdauer absinkt. Die mittlere Leistungsdichte lag bei ca. 300 mW/cm². In Abbildung 5.28 ist zu erkennen, dass diese Oszillation nur bei Verwendung von CO auftritt, bei Wasserstoff ist die Zellspannung höher und stabil. Der Verlauf der Arbeitsspannung über der Zeit ist rechts vergrößert dargestellt. Sie sinkt vom Maximum mit zunehmender Steigung bis zu einem konstanten minimalen Wert ab und steigt dann schlagartig wieder an. Bemerkenswert ist, daß sich neben dem anodenseitigen auch der kathodenseitige Spannungsverlust periodisch verändert. Dies könnte mit der periodischen Deaktivierung eines Teils der aktiven Anodenfläche erklärt werden. In diesem Fall wird der Stromfluß auf den restlichen Bereich der Zelle beschränkt, die Stromdichte und damit die Verluste an Anode und Kathode steigen gleichermaßen an.

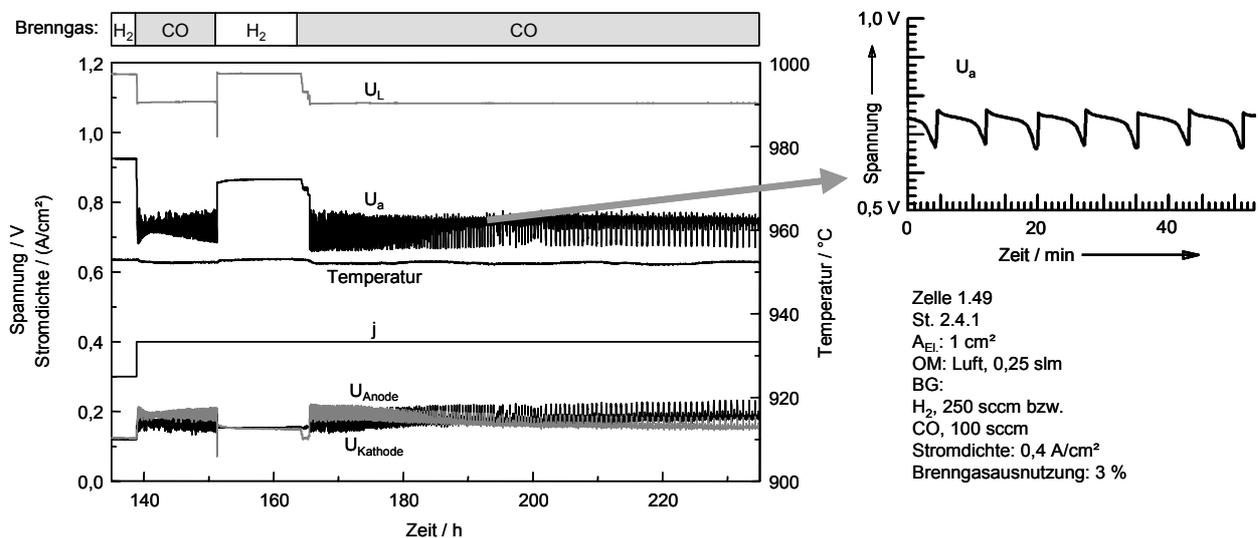


Abbildung 5.28: Oszillation der Arbeitsspannung bei Betrieb mit CO

Der Betrieb der Standardzelle mit CO als Brenngas ist ebenfalls möglich, die Leistungsdichte ist im Vergleich zum Wasserstoffbetrieb geringfügig niedriger. Die Arbeitsspannung oszilliert im CO-Betrieb, während bei Wasserstoffbetrieb eine höhere, stabile Arbeitsspannung beobachtet wird

Diskussion

Die hier durchgeführten Untersuchungen an der Ni/YSZ-Cermet Anode der Standardzelle haben gezeigt, daß die Leistungsfähigkeit unter idealen Bedingungen in einem weiten Temperaturbereich zufriedenstellend ist. Die Verluste an der Anode fallen auch bei niedrigen Betriebstemperaturen kaum ins Gewicht, im Betrieb liegt der Beitrag der Anode zum Innenwiderstand der Zelle unter allen Randbedingungen deutlich unter dem der Kathode. Bei hoher Brenngasausnutzung im Stack reicht die Leistungsfähigkeit der Standardzelle nicht an die geforderten Werte ($U_a = 0,8 \text{ V} / j = 300 \text{ mA/cm}^2 / \beta_f = 80 \% \{4\}, [4]$) heran. Dies liegt aber weniger an der Anode, da der größte Teil der Verluste auch bei höherer Brenngasausnutzung an der Kathode anfällt.

Ein entscheidender Punkt in dem eine Optimierung der Anode unumgänglich ist, ist die Langzeitstabilität. Die Degradationsraten der Anode liegen gerade bei hohen Stromdichten und hoher Brenngasausnutzung deutlich über den geforderten Werten (Degradation $< 1 \% / 1000 \text{ h}$ für die gesamte Zelle). Eine Absenkung der Betriebstemperatur auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ und darunter würde entscheidende Vorteile im Hinblick auf die Degradation nicht nur der Anode bringen. Um in diesem Temperaturbereich die geforderten Leistungsdichten zu erreichen, muß in erster Linie die Leistungsfähigkeit der Kathode und die Leitfähigkeit bzw. Schichtdicke des Elektrolyten optimiert werden (Kap. 5.2). Es ist zwar abzusehen, daß sich die Degradation der Anode unter moderaten Betriebsbedingungen mit der Betriebsdauer verringern wird, da die Agglomeration der ursprünglich sehr feinen Ni-Partikel ($d_{50} < 0,5 \text{ }\mu\text{m}$) mit steigender Agglomeratgröße abnehmen wird. Dennoch sollte die Entwicklung langzeitstabiler Anodenstrukturen mit hoher Leistungsdichte ein vorrangiges Ziel bleiben. Zudem sind noch weitere in Kap. 2.2.2 genannte Anforderungen zu erfüllen, auf die hier nicht eingegangen wurde. Diesbezügliche Arbeiten erfolgen im Rahmen von [VIII] und [IX].

Ein Schwerpunkt der hier durchgeführten Untersuchungen, die Oxidation kohlenstoffhaltiger Brenngase, lieferte unerwartete Ergebnisse. Entgegen der allgemeinen Vorstellung sind auch mit einer Ni/YSZ-Cermet Anode Methan und CO „direkt“ oxidierbar. Während in anderen Arbeiten spezielle Anodenstrukturen unter Verwendung alternativer Materialsysteme zur Realisierung einer direkten Methanumsetzung an der Anode entwickelt wurden, konnte dies hier durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen realisiert werden. Entscheidend für den Methanbetrieb mit $\text{SCR} = 0$ ist, daß genügend Wasserdampf durch die Oxidation des Methans gebildet wird um eine Kohlenstoffablagerung in der Anode zu unterbinden. Die Zelle muß ständig in Betrieb bleiben, da die Leistungsfähigkeit der Anode im Leerlauf durch Kohlenstoffablagerung beeinträchtigt wird.

Eine direkte Übertragung dieser Ergebnisse auf einen Stack zieht mit Sicherheit weitere Probleme nach sich. Katalytisch aktive Komponenten (Ni-Kontaktnetz zwischen Anode und bipolarer Platte) aber auch der metallische Interkonnektor und die Gasverteiler wären dem Methan bzw. Erdgas bei hohen Betriebstemperaturen direkt ausgesetzt. Kohlenstoffablagerung und weitere Wechselwirkungen mit den metallischen Komponenten lassen ein Versagen des Stacks erwarten.

Eine hochentwickelte Anodenstruktur, die in der Lage ist beliebige Kohlenwasserstoffe „direkt“ zu oxidieren, hilft hier alleine nicht weiter. Das eigentliche Problem bei der „direkten Oxidation“ von Methan wird weniger die elektrochemisch aktive Anode selbst sein, hier können schon mit vorhandenen Materialsystemen zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, vielmehr müssen die weiteren Komponenten des Stacks stabil und inert bezüglich Cracking von Methan sein. Da die Leistungsfähigkeit der Zelle mit steigendem SCR aufgrund der verringerten EMK abnimmt, bleibt zu überlegen, in welchem Bereich dieser im (dynamischen) Betrieb variiert werden kann. Eine zeitweise Verringerung des SCR bei hohem Leistungsbedarf bietet die Möglichkeit die Leistungsgrenzen eines Stacks auszudehnen.

5.2 Kathodenwerkstoffe und -strukturen für abgesenkte Betriebstemperaturen

Wie aus Abbildung 5.6 zu entnehmen ist, fällt der größte Teil der Verluste in der Standardzelle in der Kathode, genauer gesagt durch den Polarisationswiderstand der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt (LSM/YSZ), an. Eine Absenkung dieser Verluste ist daher ein vorrangiges Ziel. Schon für die elektrolytgestützten Zellen für Betriebstemperaturen um 900 °C zeigt die Differenz zwischen geforderter und erreichbarer mittlerer Leistungsdichte (240 und 130 mW/cm² bei $U_a = 0,8$ V, $\beta_f = 80$ %), daß der Innenwiderstand der Zelle deutlich verringert werden muß. Für die Absenkung der Betriebstemperatur auf 750 ... 850 °C, die noch mit elektrolytgestützten Zellen zu realisieren wäre, aber schon enorme Vorteile im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Zellen und des Stacks einbringt, ist LSM in der bisherigen Form nicht einsetzbar. Eine weitere Absenkung der Betriebstemperatur in den Bereich 550 ... 650 °C, die den Einsatz von (Elektroden-) gestützten Dünnschichtelektrolyten erfordert, ist ebenfalls nur mit geeigneten Kathodenmaterialien und Strukturen zu realisieren.

Die Optimierung der Kathode kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen kann die (Mikro-) Struktur, im besonderen die Morphologie der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt, optimiert werden. Speziell für elektronisch leitende Kathodenmaterialien wie LSM, bei denen der Sauerstofftransport vorwiegend über die Dreiphasengrenze erfolgt, kann durch eine geeignete Grenzflächenstruktur der Polarisationswiderstand der Kathode deutlich verringert werden (Abbildung 2.9 Mitte), [58]. Diesbezügliche Forschungsaktivitäten wurden am IWE parallel zu dieser Arbeit in [I] durchgeführt. Eine andere Möglichkeit liegt in der Entwicklung alternativer Kathodenmaterialien, in denen dieselben Transportprozesse mit geringeren Verlusten ablaufen oder zusätzliche Transportwege für den Sauerstoff zur Verfügung stehen. Im ersten Fall, Zusammensetzungen mit vernachlässigbarer ionischer Leitfähigkeit, wird die (elektro-) katalytische Aktivität, die Transporteigenschaften der Oberfläche (Abbildung 2.6) sowie die chemische Kompatibilität zum Elektrolyten von der Zusammensetzung bestimmt. Der prinzipielle Transportmechanismus sollte hier gleich bleiben. Mischleitende Kathodenmaterialien (Abbildung 2.9, rechts) ermöglichen zusätzlich den Sauerstofftransport im Kathodenmaterial und sollten daher einen niedrigeren Polarisationswiderstand aufweisen. Bei vielen Zusammensetzungen wird dieser Vorteil durch die Ausbildung isolierender Fremdphasen an der Grenzfläche zum Elektrolyten (YSZ) zunichte gemacht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Reihen von Kathodenmaterialien, Perowskite der Zusammensetzung $\text{La}_{(1-x-u)}(\text{Sr}, \text{Ca})_x \text{M}_T \text{O}_3$ (M_T : Übergangsmetalle Mn, Fe, Co) mit variierender Dotierung bzw. B-Platz Besetzung, hergestellt und charakterisiert. Nach einer Vorauswahl auf Basis der in Kap. 5.2.1 ermittelten Werkstoffeigenschaften wurden geeignete Zusammensetzungen als siebgedruckte Kathode in Einzelzellmessungen elektrisch charakterisiert (Kap 5.2.2). Die Eigenschaften von Zellen mit zusätzlicher Schutzschicht zur Vermeidung isolierender Zwischenschichten an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt werden in Kap. 5.2.3 diskutiert.

5.2.1 Werkstoffeigenschaften im $\text{La}_{(1-x-u)}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_3$ -SystemZusammensetzungen

In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Kathodenmaterialien zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Zusammensetzungen und deren Eigenschaften im $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_3$ -System

Mischkristallreihe	Zusammensetzung	d_{50}	XRD ¹	$T_{\text{Kalz/Sinter}}^2$	σ_{Bulk}^4	TEC ³	Komp. ⁵
		μm		$^{\circ}\text{C}$	10^3S/m	10^{-6}K^{-1}	(3)8YSZ
LSM $\text{La}_{0.8-u}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ $0 \leq u \leq 0.1$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	(3,1)	La_2O_3^*	1200/1550	13,0	12,1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7^*$
	$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$		Mn_3O_4^*	1150/1500	18,0	11,9	-
	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	2,8	Mn_3O_4^*	1150/1450	20,0	11,8	-
	$\text{La}_{0.725}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	2,5	Mn_3O_4	1150/1450	21,2	11,7	-
	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	2,9	Mn_3O_4	1150/1450	22,2	11,9	-
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$		Mn_3O_4^*	1450	20,8	12,0	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7^*$
	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_3$		Mn_3O_4^*	1450	21,1	11,8	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$		-	1450	13,0	14,0	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ SrZrO_3 [46]
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$		-	1350	13,0	16,2	
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_3$		-	1350	24,0	17,6	
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$		-	1350	65,0	19,3	
LSC $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$		-	1350	121,0	19,2	
	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$		-	1350	118,0	20,0	
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$		-	1350	103,0	21,4	
	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$		-	1350	87,0	23,0	
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$		-	1350	13,2	14,8	
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	(2,8)	-	1200/1550	21,0	11,2	$(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$
	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	2,4	-	1200/1550	5,6	11,6	-
	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	2,7	Mn_3O_4	1200/1550	8,6	13,0	-
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	2,1	-	1150/1350	16,2	11,5	$(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$
	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	2,6	-	1150/1350	21,6	15,1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	2,8	-	1200/1500	10,1	11,1	$(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$
	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	3,2	-	1200/1500	2,9	11,3	-
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	(2,7)	FeLaO_3	1050/1350	23,2	15,6	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Fe_3O_4
	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	(2,8)	$\text{FeLaO}_3,$ Fe_3O_4	1050/1350	27,8	15,9	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Fe_3O_4
	$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$	(3,7)	$\text{FeLaO}_3,$ CaFeO_4	1050/1350	16,0	16,1	$(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$ Fe_3O_4
	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	(3,1)	$\text{FeLaO}_3,$ CaFeO_4	1050/1350	44,4	18,4	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Fe_3O_4)
	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$	(3,1)	FeLaO_3	1050/1350	76,9	20,4	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (CoO)

¹Fremdphasen (*an der Nachweispengrenze)

²Kalzinationstemperatur / Sintertemperatur f. dichte Sinterkörper (10 h Haltezeit)

³techn. TEC (25 – 1000 $^{\circ}\text{C}$)

⁴Leitfähigkeit 1000 $^{\circ}\text{C}$ / Luft,

⁵Fremdphasen in Pulvermischung mit (3) bzw. 8 mol% Y_2O_3 dot ZrO_2 nach Auslagerung bei 1300 $^{\circ}\text{C}$ / 5h

grau: Standardzusammensetzungen (LSM) und zuvor bei Siemens untersuchte Zusammensetzungen [46]

Pulvereigenschaften und Sinterverhalten

Die Kathodenmaterialien wurden mit dem in 4.1.1 beschriebenen Mixed Oxide Verfahren hergestellt. Dabei wurde die Kalzinationstemperatur im Hinblick auf die Phasenreinheit und die Partikelgrößenverteilung im hergestellten Pulver optimiert. Die XRD-Untersuchungen zeigten, daß die meisten der Zusammensetzungen phasenrein hergestellt werden konnten (kein kristalliner Fremdphasenanteil > 2 %). Im LSM-System liegt der Perowskit hexagonal verzerrt vor, es treten die in Kap. 5.1.2 diskutierten Fremdphasen auf. Im (La,Ca)(Mn,Co)-System liegt ein pseudokubischer Perowskit mit orthorhombischer Überstruktur vor, bis auf (7) sind die Pulver phasenrein. Im (La,Ca)(Co,Fe)-System wurden teilweise eine weitere Perowskitphase und andere Fremdphasen vorgefunden. Die Lanthankobaltate (LSC) konnten ebenso wie die weiteren Zusammensetzungen phasenrein hergestellt werden. Alle Pulver wiesen ähnliche Partikelgrößenverteilungen auf, eine Voraussetzung die für die Herstellung siebgedruckter Kathodenschichten mit vergleichbarer Mikrostruktur unabdingbar ist. Die mittlere Partikelgröße (d_{50}) liegt zwischen 2,5 und 3,5 μm , Deutliche Unterschiede zeigten sich sowohl in den erforderlichen Kalzinationstemperaturen (1050 ... 1200 °C, bei 10 h Kalzinationsdauer) als auch in den Sintertemperaturen, die zur Herstellung dichter Keramikproben für Leitfähigkeits- und Dilatometermessungen benötigt werden.

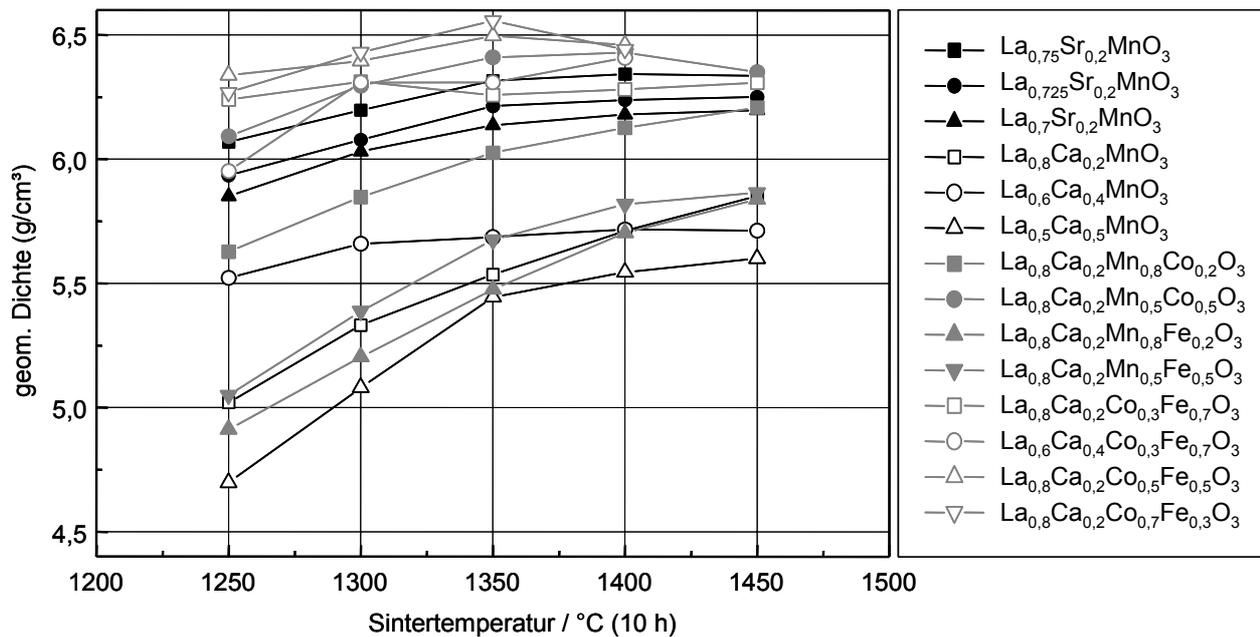


Abbildung 5.29: Sinterdichte in Abhängigkeit der Sintertemperatur

Sintereigenschaften verschiedener Zusammensetzungen aus Tabelle 5.2. Die Sinterversuche wurden an uniaxial verpreßten Grünkörpern (15 mm \varnothing , ca. 2mm dick, Preßkraft 30 kN) durchgeführt.

Die auf der Zusammensetzung beruhende unterschiedliche Sinteraktivität der Pulver macht sich auch in der Mikrostruktur der Kathodenschicht bemerkbar (Abbildung 5.14), so daß trotz gleicher Pulvermorphologie Unterschiede hinsichtlich der Mikrostruktur der gesinterten Kathodenschichten nicht zu vermeiden waren.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit aller Zusammensetzungen, die mittels 4-Punkt Leitfähigkeitsmessungen (Kap. 4.2.1) an dichtgesinterten Keramikproben ermittelt wurde, liegt in Bereichen in denen keine nennenswerten ohmschen Verluste in der Kathode zu erwarten sind. Auch die Bahnwiderstände ($R_B = 1/(\sigma \cdot d)$, d : Schichtdicke) der siebgedruckten und gesinterten Kathodenschichten wiesen akzeptable Größen auf, insofern die Schichten nicht durch Risse oder Delamination (siehe thermischer Ausdehnungskoeffizient) beschädigt waren.

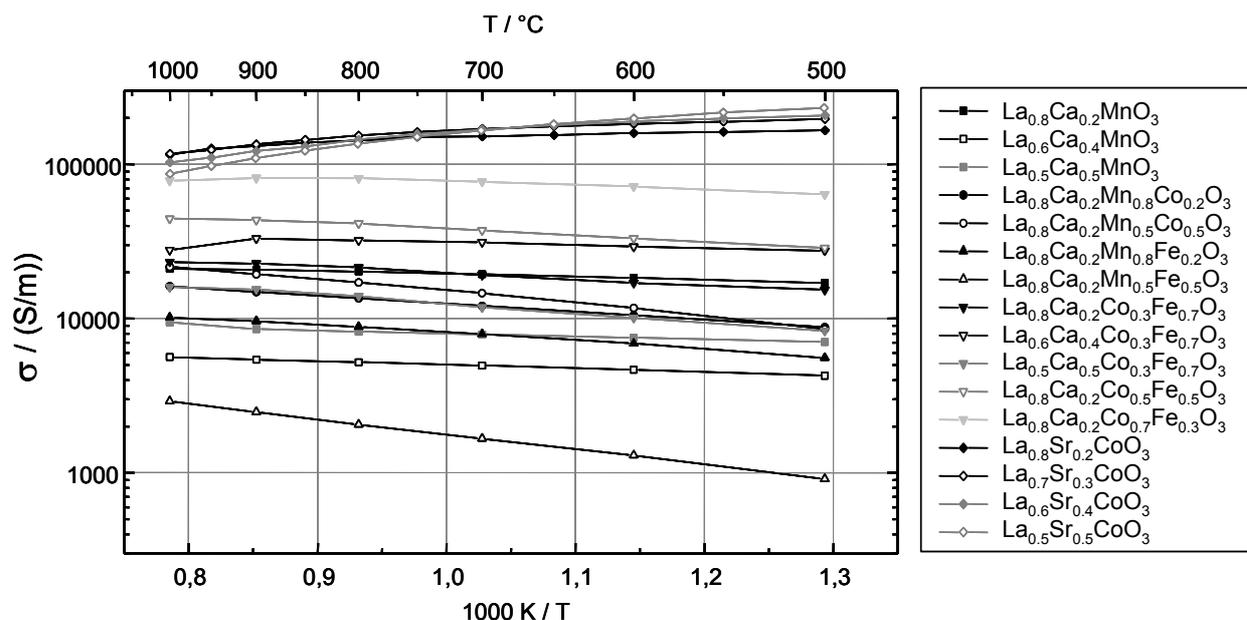


Abbildung 5.30: Elektrische Leitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeit verschiedener Zusammensetzungen aus Tabelle 5.2 in Abhängigkeit von der Temperatur in Luft. Die Leitfähigkeit wurde mittels 4-Punkt-Gleichstrommessungen an dichtgesinterten Proben ermittelt.

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist eine entscheidende Größe für die Verwendbarkeit eines Kathodenmaterials. Die Ausdehnungskoeffizienten der Elektroden sollten für Zellkonzepte, die bei Temperaturen oberhalb der Betriebstemperatur hergestellt werden (spannungsfreier Zustand bei Sintertemperatur), geringfügig über dem des Elektrolyten liegen, da in diesem Fall von Raumtemperatur bis Betriebstemperatur immer eine Druckspannung auf den Elektrolyten ausgeübt wird. Liegen die Ausdehnungskoeffizienten der Schichten in der Verbundstruktur zu weit auseinander, kann es in Abhängigkeit von den Materialeigenschaften und Schichtdicken zu Rissen, Delamination oder Bruch der Zelle führen. In Abbildung 5.31 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Kathoden der Zusammensetzung $\text{La}(\text{Sr}/\text{Ca})\text{M}_T\text{O}_{3+\delta}$ zusammengestellt. Wie zu entnehmen ist, steigt der TEC mit der Sr- und Ca-Dotierung auf dem A-Platz sowie dem Co-Anteil auf dem B-Platz. Das Mn/Fe-Verhältnis hat keinen signifikanten Einfluß auf den TEC.

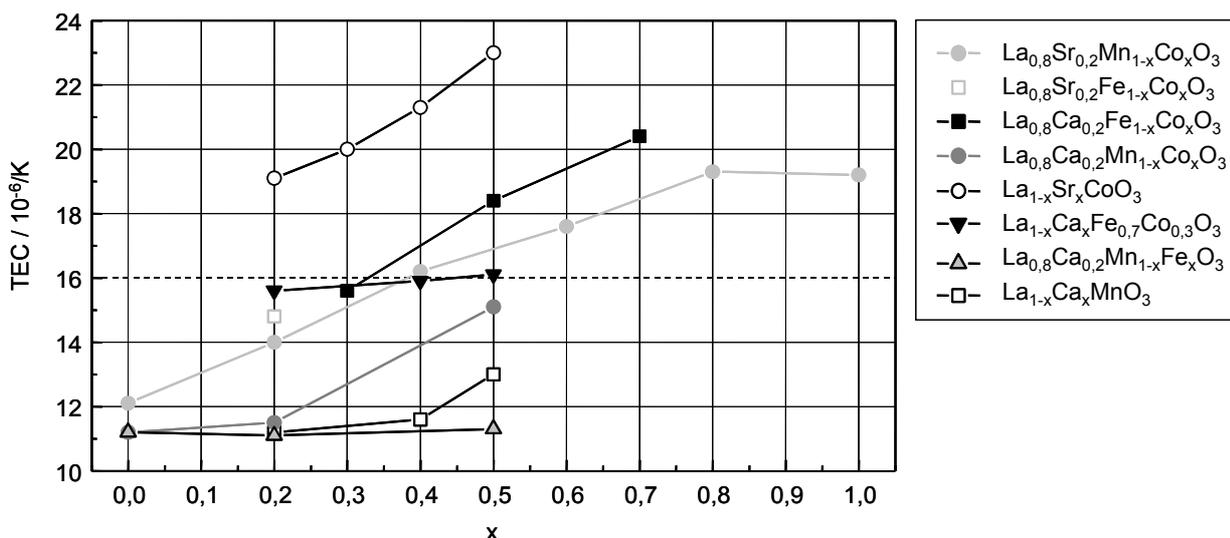


Abbildung 5.31: Thermische Ausdehnungskoeffizienten im System $\text{La}(\text{Sr},\text{Ca})\text{M}_T\text{O}_{3+\delta}$

Einfluß der Besetzung des A- und B-Platzes auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (tech. TEC, 25 ... 1000 °C) von Perowskiten im $(\text{La},\text{Sr},\text{Ca})(\text{Mn},\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ -System.

Im Falle siebgedruckter, gesinterter Kathodenschichten (Schichtdicke 20...200 μm) stellt ein TEC von etwa $14 - 16 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ die obere Grenze dar, bei höheren Werten reißen bzw. platzen die Schichten beim Abkühlen nach dem Sinterprozeß vom Elektrolytsubstrat ab. Wird das gleiche Material hingegen als wenige 100 nm dicke Dünnschichtkathoden aufgebracht, so konnten Zusammensetzungen mit einem $\text{TEC} \geq 20 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ zum Einsatz kommen [90], {8}.

Chemische Kompatibilität zu Elektrolytwerkstoffen

Als chemische Kompatibilität zwischen zwei Werkstoffen sei hier das Verhalten der Werkstoffe an ihrer Grenzfläche unter Herstellungs- und Betriebsbedingungen im Hinblick auf die Verwendung verstanden. Ein Kathoden- und ein Elektrolytwerkstoff sind chemisch kompatibel, wenn weder beim Sintern der Kathodenschicht auf das Elektrolytsubstrat (oder umgekehrt) noch im späteren Betrieb die Ausbildung von Fremdphasen (z.B. Lanthanzirkonat siehe Kap. 5.1.2) oder Interdiffusionsprozesse die elektrischen Eigenschaften des Verbundes beeinträchtigen. Da es bei keiner Materialkombination möglich ist Reaktions- und Interdiffusionsprozesse bei einem Sintervorgang vollständig zu unterbinden, entscheidet letztendlich der Umfang, in dem diese Prozesse unter den geforderten Herstellungs- und Betriebsbedingungen auftreten, ob die Materialpaarung geeignet ist.

Eine ausreichende chemische Kompatibilität zwischen Kathoden- und Elektrolytmaterial ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz des Verbundes in der SOFC. Ein diesbezüglicher Mangel kann nicht durch andere herausragende Eigenschaften des Kathodenmaterials kompensiert werden, da die elektrischen Eigenschaften im Bereich der elektrochemisch aktiven Grenzfläche bei chemischer Inkompatibilität durch die entstehenden Fremdphasen bestimmt werden.

Die Kompatibilität der verschiedenen Kathodenmaterialien zu für den einen Einsatz in der SOFC möglichen Elektrolyten (8YSZ, 3YSZ, GCO, LSGM, siehe Kap. 2.1) wurde im ersten Schritt durch

thermische Auslagerung von Pulvermischungen und anschließende Untersuchung im Röntgendiffraktometer (Kap. 4.1.2) überprüft. Die Mischungen aus 50 gew.% Elektrolyt- und 50 gew.% Kathodenpulver wurden nach Homogenisierung für 5 h bei 1300 °C entsprechend dem Sinterprogramm der Standardzelle in Luft ausgelagert, für die Pulvermischungen mit LSGM wurden weitere Versuche mit den für diesen Elektrolyten interessanten Kathodenmaterialien bei 1000 ... 1200 °C durchgeführt.

Bei den Pulvermischungen mit GCO konnte in keinem Fall die Ausbildung einer Fremdphase beobachtet werden. Eine geringe Schwankung der Gitterkonstante des GCO (< 0,5 %) könnte unter Umständen auf die Interdiffusion von Bestandteilen aus der Kathode zurückzuführen sein. Während sich bei GCO die Anteile des Kathoden- und Elektrolytmaterials im Diffraktogramm nicht veränderten, wurde im Fall von LSGM bei hohen Temperaturen (ab 1200 °C) insbesondere bei interessanten mischleitenden Kathodenmaterialien (LSC) eine auf Interdiffusion zurückzuführende Veränderung der Gitterkonstanten der Perowskite beobachtet. In Abbildung 5.32 wird sichtbar, wie sich der LSGM-Anteil bis zu einer Auslagerungstemperatur von 1300 °C vollständig zurückgebildet hat, aus den Bestandteilen ist ein homogener Perowskit entstanden. Im Temperaturbereich zwischen 1000 bis 1200 °C sind zudem geringe Anteile $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ als Fremdphase entstanden.

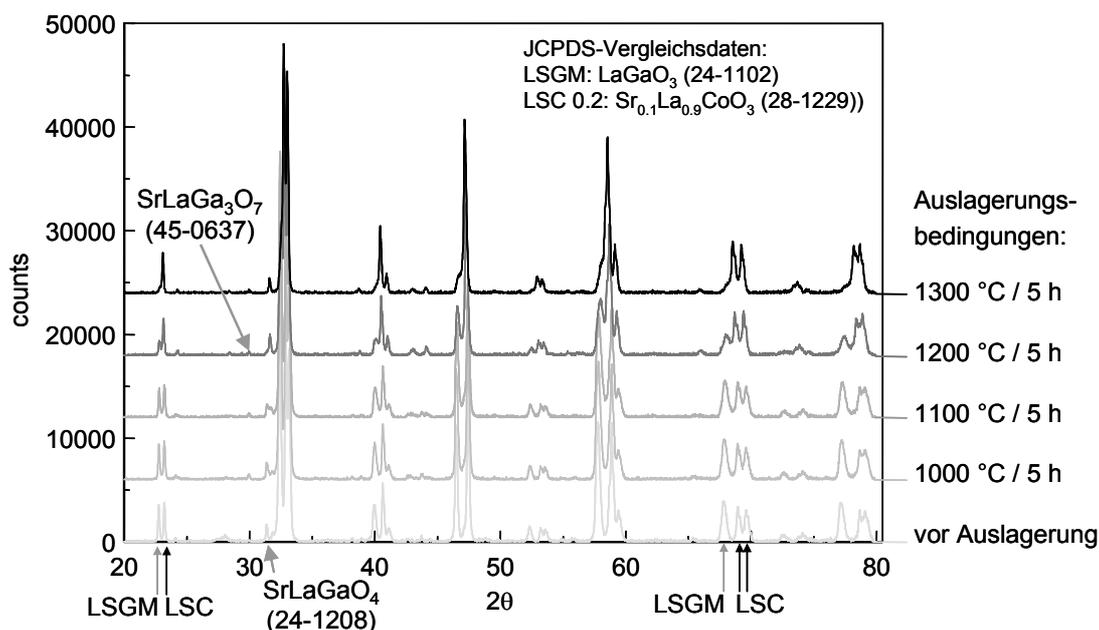


Abbildung 5.32: Diffraktogramme von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ + LSGM nach therm. Auslagerung

Nach Auslagerung der Pulvermischung bei 1000 ... 1300 °C verringern sich ab 1200 °C die LSGM-Peaks, durch Interdiffusion entsteht ein homogener Perowskit. Zudem wurde bei 1000 bis 1200 °C $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ in geringer Menge festgestellt, der SrLaGaO_4 -Anteil aus dem LSGM bleibt erhalten.

Die aus dem LSGM-Pulver herrührende SrLaGaO_4 -Zweitphase wird in der Regel erst bei hohen Temperaturen (Sintertemperatur des LSGM > 1400 °C) zurückgebildet. Da sie in Pulvern mit akzeptabler Morphologie nicht vermieden werden konnte, tritt sie auch hier in der Pulvermischung als stabile Zweitphase auf.

Im Hinblick auf ihre Kompatibilität zu 8YSZ lassen sich die Kathodenmaterialien in 3 Gruppen einteilen. Zum einen solche, die abgesehen von geringfügiger Interdiffusion keinerlei Wechselwirkung mit dem Elektrolyten zeigen (La-defizitäres LSM), des weiteren Zusammensetzungen, bei denen Lanthanzirkonat in geringem Umfang entsteht aber ein Abbau unter Betriebsbedingungen möglich scheint (z.B. stöchiometrisches LSM), und solche, bei denen ein großer Anteil der Pulvermischung in andere Phasen umgesetzt wird. Zu letzter Gruppe zählen alle Zusammensetzungen mit höherem Co-Anteil ($> 10\%$), wobei der Fremdphasenanteil mit dem Co-Gehalt steigt. Bei diesen Zusammensetzungen ist zudem eine auf Interdiffusion zurückzuführende Veränderung der Gitterkonstanten $> 0,5\%$ des 8YSZ zu beobachten. Im Fall von 3YSZ sind die Ergebnisse ähnlich, der Anteil des entstehenden Lanthanzirkonats ist aber deutlich höher, die LZO-Bildung tritt zudem bei weiteren Zusammensetzungen auf. Teilweise wird der Perowskit vollständig umgesetzt. Bei Ca-haltigen Kathodenmaterialien wandelt sich das tetragonale 3YSZ in kubisches Zirkonoxid um, da Ca aus dem Kathodenmaterial in das ZrO_2 -Gitter eingebaut wird.

Diskussion

Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Zusammensetzungen wurden auf Basis der bei Siemens erarbeiteten Ergebnisse [46] mit dem Ziel ausgewählt, die Leistungsfähigkeit der Kathode durch eine verbesserte Kompatibilität zum Festelektrolyten (YSZ) in Kombination mit einer möglichst hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit zu steigern. Auf die separate Bestimmung der Sauerstoffionenleitfähigkeit bzw. der Sauerstoffdiffusionskoeffizienten wurde hier verzichtet, da diese Informationen zum einen für viele der Zusammensetzungen in der Literatur zu finden sind (z.B. [88]) bzw. anhand vorhandener Literaturdaten abgeschätzt werden können. Zum anderen beeinflussen die für das reine Material bestimmten Werte den Widerstand der Kathode in Verbindung mit einem YSZ-Elektrolyten nicht maßgeblich, vielmehr wird die Kompatibilität, insbesondere der Umfang der Ausbildung von Fremdphasen an der Grenzfläche, die Leistungsfähigkeit der Kathode bestimmen.

Wie in Kap. 2.2.1 diskutiert, wird die Sauerstoffionenleitfähigkeit im System $La_{(1-x-u)}(Sr,Ca)_xM_TO_3$ maßgeblich von den Übergangsmetallen bestimmt. Wird z.B. im LSM ein Teil des Mangans durch Kobalt ersetzt so steigt die Sauerstoffionenleitfähigkeit mit dem Kobaltanteil (Abbildung 2.10). Eine leistungsfähige Kathode konnte aber aufgrund mangelnder thermomechanischer und chemischer Kompatibilität zum Festelektrolyten YSZ im System $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_3$ mit $y > 0,2$ nicht realisiert werden, die Ausbildung von Lanthan- und Strontiumzirkonat Zweitphasen an der Grenzfläche führte zu einer signifikanten Erhöhung des Polarisationswiderstandes.

Möglichkeiten und Grenzen die Kompatibilität zu YSZ zu steigern wurden anhand der Zusammensetzungen im System $(La,Ca)(Mn,Fe,Co)O_3$ untersucht. Der Einsatz von Ca anstelle von Sr verhindert die Ausbildung von $SrZrO_3$, die Ausbildung von LZO bei Standardsinterbedingungen ($1300\text{ °C} / 5\text{ h}$) wie auch der thermische Ausdehnungskoeffizient steigt mit dem Kobaltanteil.

Schon aus letztgenanntem Grund kommt im System $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ nur die Zusammensetzungen mit 30% Kobaltanteil in Frage. Die anderen ließen sich aufgrund des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht auf ein YSZ-Elektrolytsubstrat aufsintern, hier kam es zu Rissen und Delamination. Aber auch im Fall von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ ist aufgrund der hohen Fremdphasenanteile mit erheblichen Problemen bei Verwendung des Standardsinterverfahrens zu rechnen. Damit kommen diese Zusammensetzungen als direkt auf einem YSZ-Elektrolyten aufgesinterte Kathodenschichten nicht in Frage.

Die Zusammensetzungen im System $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ sowie auch die kobalthaltigen Zusammensetzungen $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ zeigten im Vergleich dazu eine höhere Kompatibilität zu YSZ (niedrigerer TEC, keine oder geringere Fremdphasenanteile nach thermischer Auslagerung), daher wurden weitere Untersuchungen der Materialien als siebgedruckte Kathodenschicht in Einzelzellen vorgenommen. Das gleiche gilt für die Zusammensetzungen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ mit $y = 0,05$ und $0,1$.

Neben diesen Zusammensetzungen, bei denen das Hauptaugenmerk auf eine akzeptable Kompatibilität zum Festelektrolyten YSZ gelegt wurde, wurden weitere Zusammensetzungen untersucht, die in Verbindung mit YSZ nicht geeignet sein sollten. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wurde als mischleitendes Kathodenmaterial für Betriebstemperaturen unter 750 °C im Hinblick auf das im Rahmen von [II] als alternativen Dünnschichtelektrolyten in Betracht gezogene LSGM charakterisiert. LSC zeigte im Vergleich zu YSZ in Verbindung mit LSGM eine deutlich bessere Kompatibilität, bei hohen (Sinter-) Temperaturen muß allerdings mit Problemen aufgrund von Interdiffusion gerechnet werden. Da sich im Laufe der Arbeit zeigte, daß LSGM aufgrund verschiedener Kriterien (Kap. 2.1) als Elektrolyt für die SOFC wenig geeignet ist, wird hier auf die Diskussion weiterer Ergebnisse verzichtet {14}, {28}.

5.2.2 Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden unter Betriebsbedingungen

Mit den Kathodenmaterialien aus Tabelle 5.2, die aufgrund der vorangegangenen Kompatibilitätsuntersuchungen nicht prinzipiell auszuschließen waren, wurden elektrolytgestützte Einzelzellen analog zur Standardzelle hergestellt und elektrisch charakterisiert. Zum Vergleich kamen auch inkompatible Materialien ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, LSC) zum Einsatz. Die Charakterisierung erfolgte unter weitgehend idealen Bedingungen (Luft/ H_2 -Betrieb, geringe Gasausnutzung) in einem Temperaturbereich zwischen 700 und 950 °C mittels Kennlinienmessungen und Impedanzspektroskopie. Zudem wurde untersucht, ob und in welchem Umfang eine Formierung der Kathode bei Inbetriebnahme und Veränderung der elektrischen Belastung auftritt und inwiefern die Kathode bei konstanter Belastung innerhalb der Untersuchungszeiträume (300 ... 1000 h) degradiert. In Abbildung 5.33 ist der Ablauf einer Einzelzellmessung dargestellt. Formierung und Degradation der Kathode treten dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Material in unterschiedlichem Ausmaß auf.

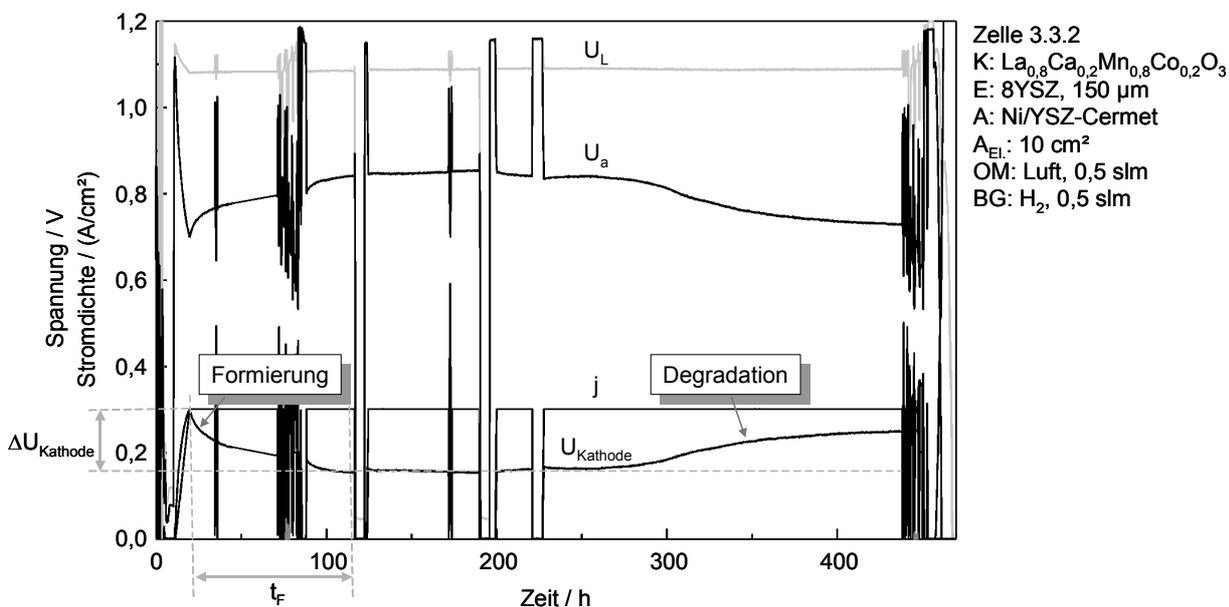


Abbildung 5.33: Ablauf einer Einzelzellmessung

Ablauf einer Einzelzellmessung. Die Kathoden wurden im Hinblick auf Leistungsfähigkeit, Formierung und (Langzeit-) Stabilität über Zeiträume von 300 ... 1000 h untersucht.

Leistungsfähigkeit

Die Leistungsfähigkeit, hier in Form der Stromdichte bei 0,7 V Arbeitsspannung der Zelle im H_2 /Luft-Betrieb und geringer Gasausnutzung, ist in Abbildung 5.34 über der Betriebstemperatur für die verschiedenen Kathodenmaterialien aufgetragen. Die untersuchten Zellen unterschieden sich lediglich im Hinblick auf das verwendete Kathodenmaterial, die weiteren Komponenten (8YSZ-Elektrolytsubstrat, Dicke 150 μm und Ni/8YSZ-Cermet Anode) und Herstellungsbedingungen (Sinter Temperatur 1300 °C / 5h) waren identisch. Die Kennlinien, aus denen diese Daten ermittelt wurden, sind, insofern dies möglich war, nach Formierung der Zelle in einem weitgehend stabilen Zu-

stand aufgenommen worden. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert über alle Messungen von Zellen mit der betreffenden Kathode. Der Übersichtlichkeit halber ist die Standardabweichung nur für die Zusammensetzung LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) angegeben. Die relativ große Standardabweichung, die auch bei den anderen Kathodenzusammensetzungen in ähnlichem Umfang auftrat, ist weniger auf Meßfehler (unvollständige Kontaktierung, Undichtigkeiten) zurückzuführen, vielmehr liegt die Streuung der Leistungsfähigkeit im Zeitpunkt bzw. Formierungszustand der Kathode bei der Kennlinienmessung begründet. Insbesondere bei Zusammensetzungen, bei denen die Formierung sehr langsam abläuft (z.T. über Zeiträume von mehreren 100 h) oder nach kurzzeitigem stromlosen Betrieb eine erneute Formierung der Kathode erfolgt, ergibt sich eine breite Streuung der gemessenen Leistungsfähigkeit.

Abbildung 5.34 ist zu entnehmen, daß die verschiedenen Kathodenmaterialien im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit im Bereich der LSM-Kathode und darunter liegen. Eine nennenswerte Leistungssteigerung war mit keiner der Zusammensetzungen zu erreichen. Die Kathoden mit einem Kobaltanteil $\leq 10\%$ (außer $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$) liegen innerhalb der Standardabweichung für LSM, die Zusammensetzung $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ besitzt dabei die höchste Leistungsfähigkeit, mit höherem Kobaltanteil sinkt diese ab.

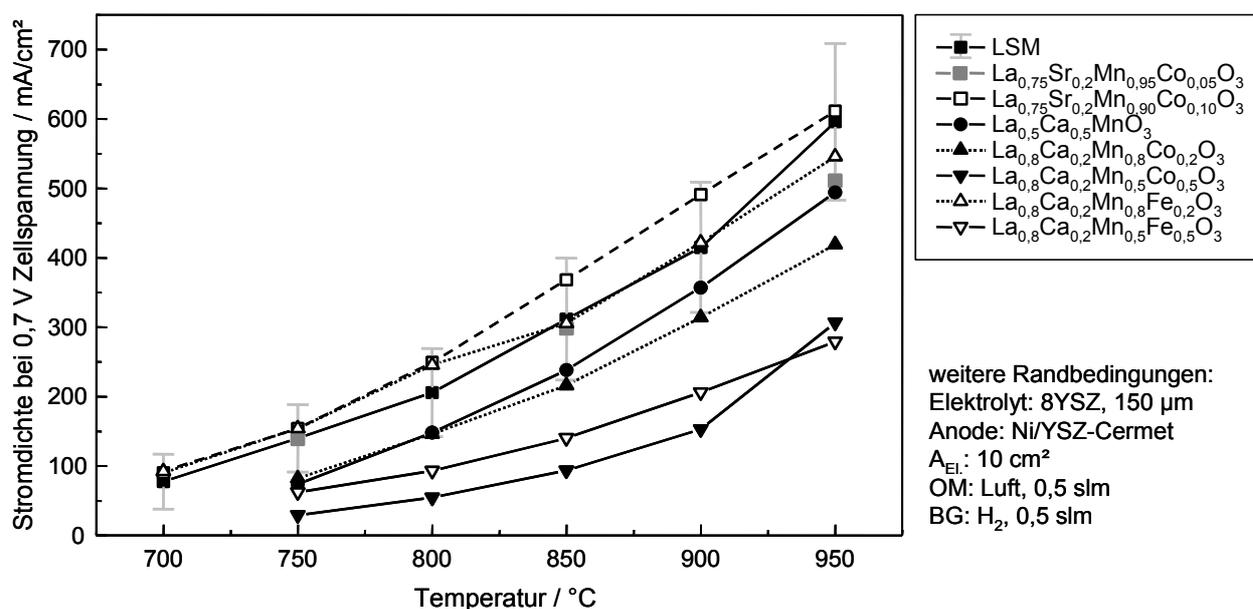


Abbildung 5.34: Temperaturabhängigkeit der Leistungsfähigkeit

Stromdichte bei 0,7 V Arbeitsspannung in Abhängigkeit der Betriebstemperatur für die verschiedenen Kathoden aus Tabelle 5.3. Die Charakterisierung erfolgte unter weitgehend optimalen Bedingungen (Luft/H₂, geringe Gasausnutzung). Für die verschiedenen Zusammensetzungen ist jeweils der Mittelwert aller erfolgreichen Meßreihen (2...30 Zellmessungen) wiedergegeben. Die hier nur für LSM dargestellten Fehlerbalken geben die typische Standardabweichung wieder.

Da ungesinterte LSM-Kathoden (Sinterung bei der Inbetriebnahme, 980 °C / 2 h) nach der Formierung die gleiche Leistungsfähigkeit wie die zuvor bei höheren Temperaturen (1200 ... 1300 °C) gesinterten (Abbildung 5.10) aufwiesen, d.h. es prinzipiell möglich sein sollte ungesinterte Katho-

denschichten ohne Leistungseinbußen zu betreiben, lag es nahe die Ausbildung von LZO- und SrZrO_3 -Schichten bei kobalthaltigen Zusammensetzungen mit höherem Kobaltanteil auf diesem Weg zu unterbinden. Mit einer ungesinterten $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode (in-situ Sinterung $960^\circ\text{C} / 2\text{h}$) wurde ein minimaler Widerstand von etwa $1,9 \Omega\text{cm}^2$ bei 850°C erreicht, für die gesinterte Schicht war unter ansonsten gleichen Bedingungen eine Temperatur von 950°C für vergleichbare Widerstandswerte notwendig. Die Leistungsfähigkeit ungesinteter LSC-Kathoden lag ebenfalls unter der einer LSM-Kathode. Zudem degradierten diese Kathoden innerhalb weniger Stunden, so daß es unmöglich war entsprechende Leistungsdaten bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen. Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der Zelle durch den Einsatz einer ungesinterten, siebgedruckten Kathodenschicht aus einem mischleitenden Material mit hohem Kobaltanteil war nicht zu realisieren. In Kombination mit kompatiblen Elektrolytwerkstoffen wie LSGM konnte dagegen von der höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit des LSC profitiert werden ([14], [28]).

Im Vergleich zu siebgedruckten Dickschichtkathoden kann LSC als Dünnschichtkathode (Schichtdicke $\sim 100 \text{ nm}$, Herstellung über Metallo Organic Deposition (MOD) [8], [10], [15], [18], [21]) in Verbindung mit einem 8YSZ-Elektrolyten eingesetzt werden. Mit im Rahmen von [1] entwickelten Kathodenstrukturen auf Basis einer durch Strukturierung vergrößerten Elektrolytoberfläche, die mit einer Dünnschichtkathode beschichtet ist (Abbildung 5.35), kann neben einer signifikant verbesserten Langzeitstabilität eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit der Zelle erzielt werden.

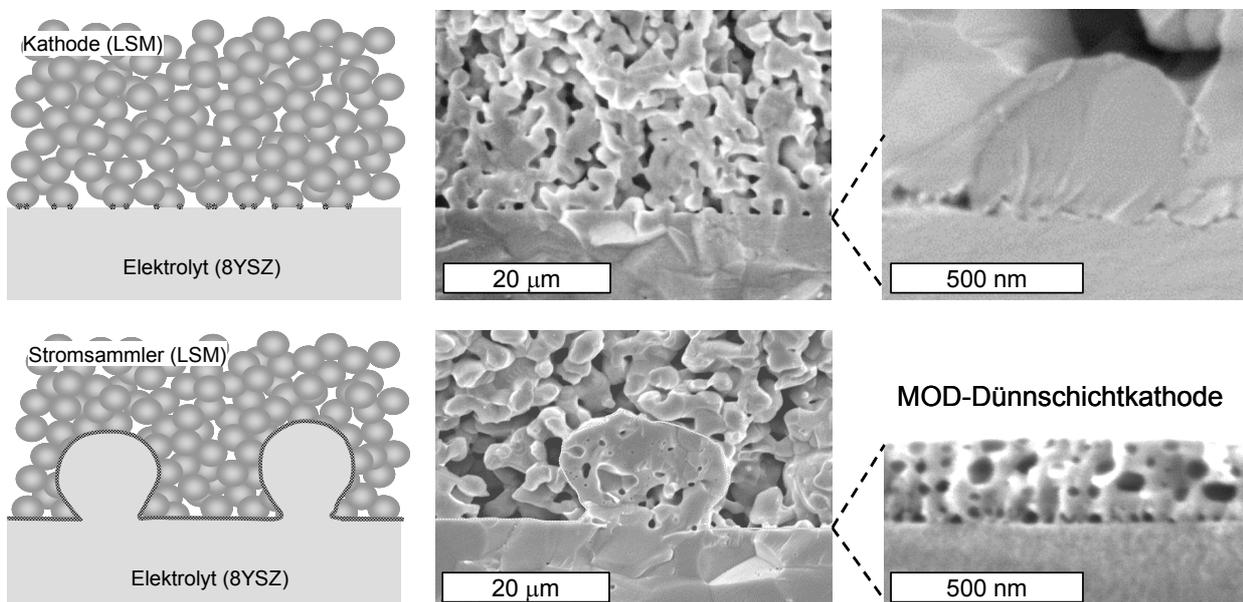


Abbildung 5.35: Struktur von Standardkathode und MOD-Dünnschichtkathode

Mikrostruktur der $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -Standardkathode (oben) und der nanoporösen MOD-Dünnschichtkathode auf strukturierter Elektrolytoberfläche (unten). Im Falle der siebgedruckten LSM-Kathode sind große Bereiche der Elektrolytoberfläche durch die aufgesinterten Körner abgedeckt, andere stehen mit dem Kathodenmaterial nicht in Kontakt. Bei der MOD-Dünnschichtkathode ist die gesamte, durch Strukturierung vergrößerte Elektrolytoberfläche mit der nanoporösen Schicht bedeckt.

In Abbildung 5.36 ist der elektrochemische Wirkungsgrad (U_a/U_L) verschiedener LSM- und LSC-Kathodenstrukturen über der Leistungsdichte im H_2 /Luft-Betrieb bei 950 °C aufgetragen. Die geringste Leistungsfähigkeit wird mit der LSC-Dickschichtkathode (hier $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$) erzielt, gefolgt von der LSM-Standardkathode. Eine Strukturierung des Elektrolyten zur Erhöhung der nutzbaren Elektrolytoberfläche in Verbindung mit der siebgedruckten LSM-Standardkathode bringt eine deutliche Verbesserung, die auf die vergrößerte Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zurückzuführen ist. Wird die strukturierte Elektrolytoberfläche mit einer LSM-Dünnschichtkathode beschichtet (vollflächige Beschichtung mit einer nanoporösen Schicht) so steigt die Leistungsfähigkeit der Zelle weiter an, da mit dieser Funktionsschicht die Dreiphasengrenzen praktisch über die gesamte Elektrolytoberfläche ausgedehnt werden. Ein weiterer Vorteil der MOD-Beschichtung liegt in der niedrigen Herstellungstemperatur, die Dünnschicht entsteht in einem RTA- (Rapid thermal Annealing) Prozeß bei Temperaturen ≤ 900 °C in einem Zeitraum von nur ca. 15 min. Die zusätzliche LSM-Siebdruckschicht wird als Stromsammler benötigt da der Bahnwiderstand der Dünnschicht für einen verlustarmen Stromtransport zu gering ist.

Wird nun für die elektrochemisch aktive Dünnschicht LSC ($La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$) anstelle von LSM verwendet so wäre entsprechend der mit Dickschichten erzielten Ergebnisse eine Verringerung der Leistungsfähigkeit zu erwarten. Es zeigte sich aber eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit durch die LSC-Dünnschicht.

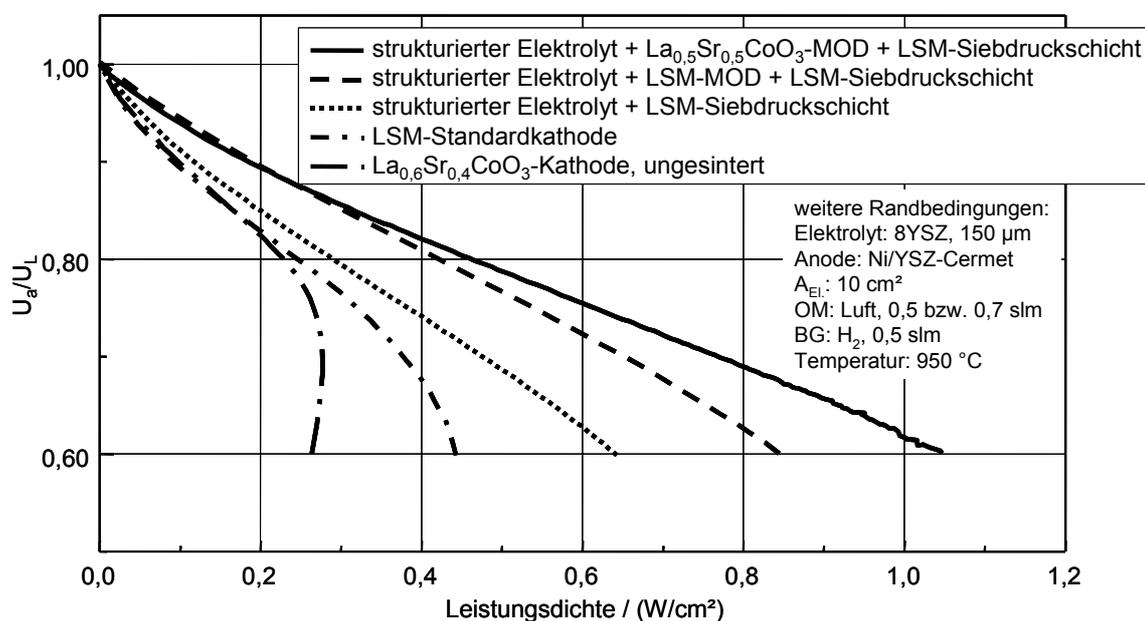


Abbildung 5.36: Leistungsfähigkeit von LSM- und LSC-Kathoden auf 8YSZ-Substrat

Elektrochemischer Wirkungsgrad über der Leistungsdichte von elektrolytgestützten Einzelzellen mit LSM- und LSC- Dick- und Dünnschichtkathoden. Struktur und Herstellungsbedingungen wirken sich maßgeblich auf die Leistungsfähigkeit der Kathode aus, während die LSC-Dickschichtkathode die geringste Leistungsfähigkeit und Stabilität besitzt, konnte mit der LSC-Dünnschicht die höchste Leistungsdichte erzielt werden. {21}

Formierung und Stabilität

Bei allen Kathodenschichten, die direkt auf ein 8YSZ-Substrat aufgebracht wurden (auf die Verwendung von 3YSZ wurde aufgrund der generell niedrigeren chemischen Kompatibilität verzichtet) konnte bei Inbetriebnahme und im späteren Betrieb eine der LSM-Kathode ähnliche Formierung (Kap. 5.1.2) von unterschiedlichem Umfang und Dauer beobachtet werden. Dabei ergaben sich für die kobaltfreien Zusammensetzungen in der Regel längere Zeiträume bis zum Erreichen der maximalen Leistungsfähigkeit, die Degradation bei elektrischer Belastung aber auch die Zunahme des kathodenseitigen Widerstandes im stromlosen Zustand fielen geringer aus.

In Abbildung 5.37 ist eine Langzeitmessung einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ -Kathode wiedergegeben. Bei dieser Zusammensetzung zeigt sich ein lang andauernder Formierungsprozeß, die Leistungsfähigkeit nimmt über 700 h kontinuierlich zu. Danach zeigte diese Zelle eine relativ hohe Leistungsfähigkeit ($j = 750 \text{ mA/cm}^2$ bei $U_a = 0,7 \text{ V}$), die deutlich über den in Abbildung 5.34 angegebenen mittleren Leistungsdaten für Zellen mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ -Kathode lag. Diese Differenz ergibt sich aus dem Formierungszustand bei der Kennlinienmessung, da nicht alle Zellen derart lange mit hoher elektrischer Belastung betrieben worden sind unterschieden sie sich im Hinblick auf die maximal erreichte Leistungsfähigkeit.

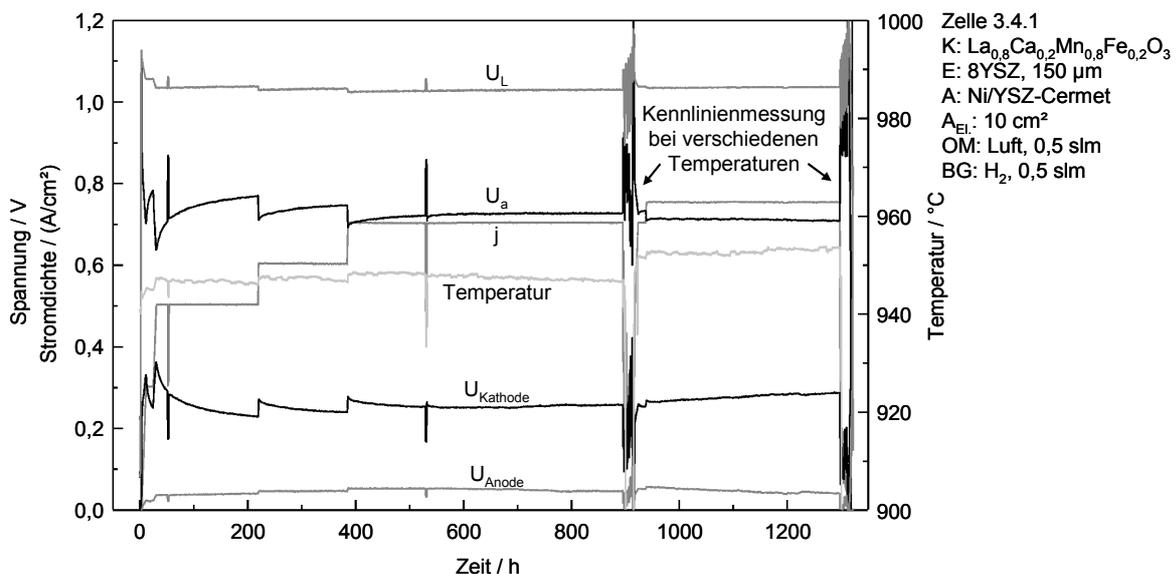


Abbildung 5.37: Langzeitverhalten einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ -Kathode

Die Leistungsfähigkeit der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ -Kathode entwickelt sich in einem Formierungsprozeß über ca. 700 h. Nach abgeschlossener Formierung zeigte diese Zusammensetzung eine hohe Leistungsfähigkeit und Stabilität bei hohen Stromdichten ($\geq 700 \text{ mA/cm}^2$ für ca. 900 h).

Die Stabilität bei hoher elektrischer Belastung lag innerhalb der hier betrachteten Zeiträume über der der Standardzelle. Die Frage, ob es sich hier nur um eine scheinbare Stabilität, d.h. eine Überlagerung von Formierung der Kathode und verschiedenen parallel ablaufenden Degradationsprozessen in der Zelle, die eine konstante Zellspannung zur Folge hat, handelt, steht noch offen und könnte nur mit weitere, deutlich längeren Zelltests über mehrere 1000 h beantwortet werden.

Das (Lang-) Zeitverhalten einer Zelle mit $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ -Kathode, die nach Abbildung 5.34 die höchste Leistungsfähigkeit besitzt, ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Nach einer kurzen Formierungsdauer erreicht die Zelle ihre maximale Leistungsfähigkeit. Im folgenden Betrieb bei einer konstanten Arbeitsspannung von 0,7 V sinkt die Leistung der Zelle innerhalb von 200 h von 460 auf 335 mW/cm^2 ab. Die Degradationsrate verringert sich mit der Zeit, die Stromdichte strebt gegen einen Endwert von ca. 470 mA/cm^2 . Damit liegt die Leistungsfähigkeit unter der der LSM-Kathode. Der Anfangswiderstand von siebgedruckten Kathoden mit einem Kobaltanteil $\geq 20\%$ liegt im Vergleich zu den kobaltfreien Zusammensetzungen deutlich höher, es zeigt sich eine ausgeprägtere Formierung, d.h. es findet eine stärkere Verringerung des kathodenseitigen Widerstandes bei der Inbetriebnahme statt. Im formierten Zustand, d.h. hier beim Erreichen der maximalen Leistungsdichte, liegt der Widerstand dieser Kathoden dennoch weit über dem der kobaltfreien bzw. kobaltarmen Zusammensetzungen. Die Formierung verläuft bei diesen Kathoden reversibel, d.h. der Widerstand steigt im unbelasteten Zustand an.

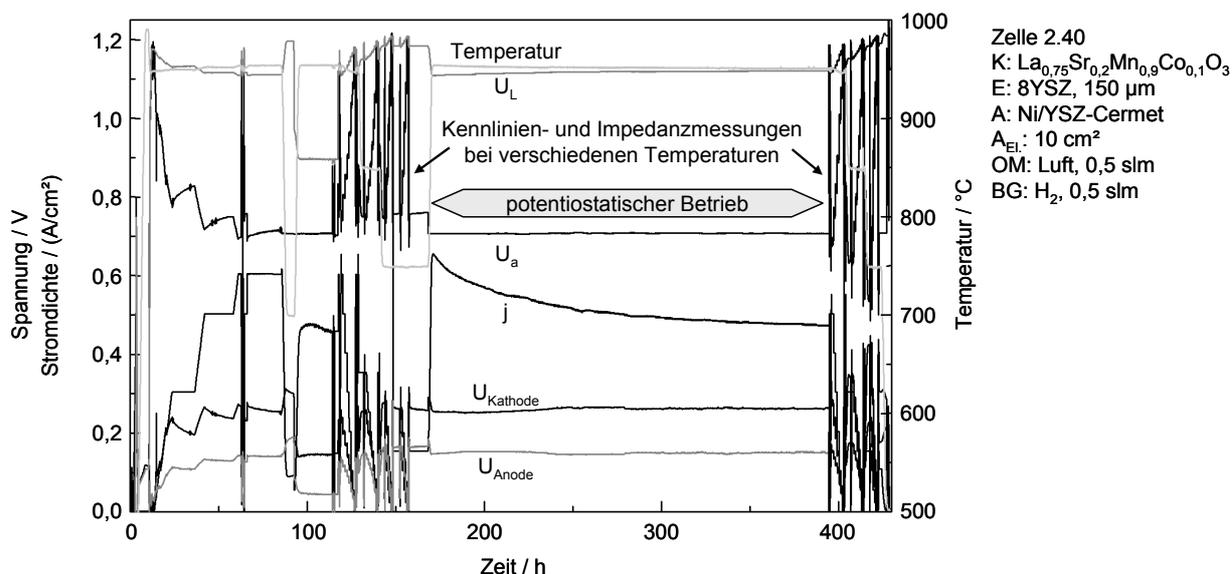


Abbildung 5.38: Langzeitverhalten einer Zelle mit $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ -Kathode

Die Formierung der $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$ -Kathode ist nach etwa 50 h weitgehend abgeschlossen, zu diesem Zeitpunkt wird die maximale Leistungsfähigkeit erreicht. Im potentiostatischen Betrieb bei 0,7 V Arbeitsspannung sinkt die Stromdichte ab.

In Abbildung 5.39 ist der Verlauf des Widerstandes R_{Kathode} einer Zelle mit ungesinterter $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode über der Zeit bei variierender Stromdichte j aufgetragen. Obwohl die Zelle bei 850 °C betrieben wurde, steigt der Widerstand der Kathode im stromlosen Zustand in relativ kurzen Zeiträumen von wenigen Stunden deutlich an und sinkt dann bei erneuter elektrischer Belastung wieder ab. Dabei können im stromlosen Zustand die Widerstandswerte über den ursprünglichen Wert vor der ersten Formierung anwachsen. Durch mehrfache Formierung der Kathode konnte die Leistungsfähigkeit der Zellen nicht weiter gesteigert werden, in der Regel sank die maximale Leistungsfähigkeit mit der Anzahl der Belastungswechsel ab.

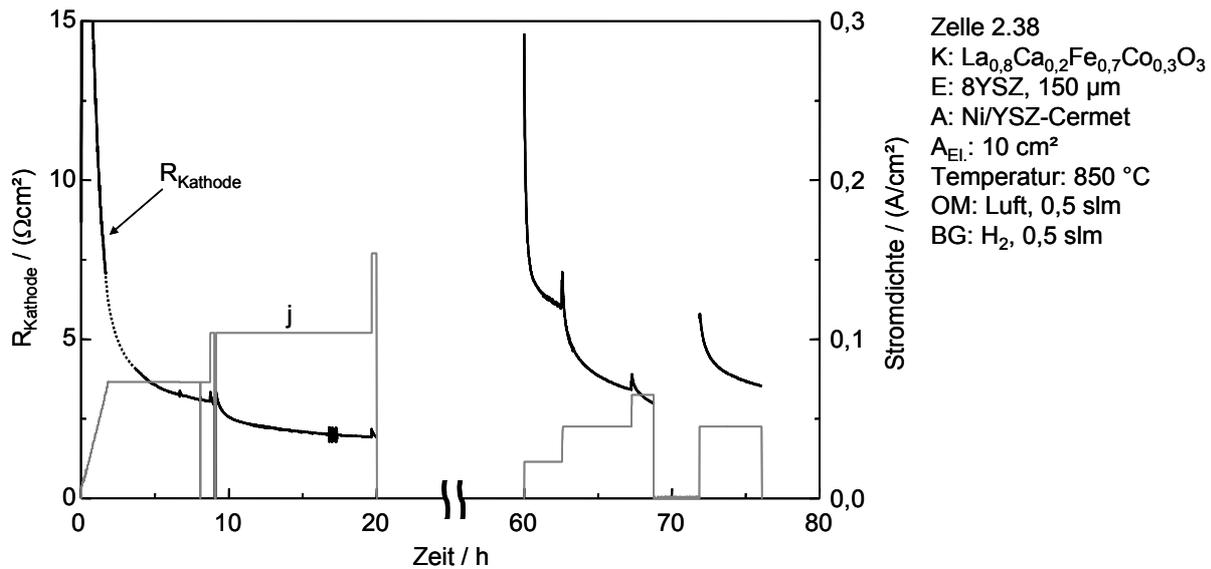


Abbildung 5.39: Mehrfache Formierung einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode
 Die Formierung der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode ist „reversibel“, im stromlosen Zustand steigt der Widerstand an, bei erneuter Erhöhung der elektrischen Belastung sinkt er wieder ab.

In Abbildung 5.40 ist der Verlauf der ersten Formierung verschiedener im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Kathoden gegenübergestellt. Die Darstellung beschränkt sich auf den Verlauf des kathodenseitigen Widerstandes R_{Kathode} bei einer konstanten Stromdichte von 300 mA/cm^2 , nachdem die Stromdichte langsam auf diesen Wert erhöht worden war.

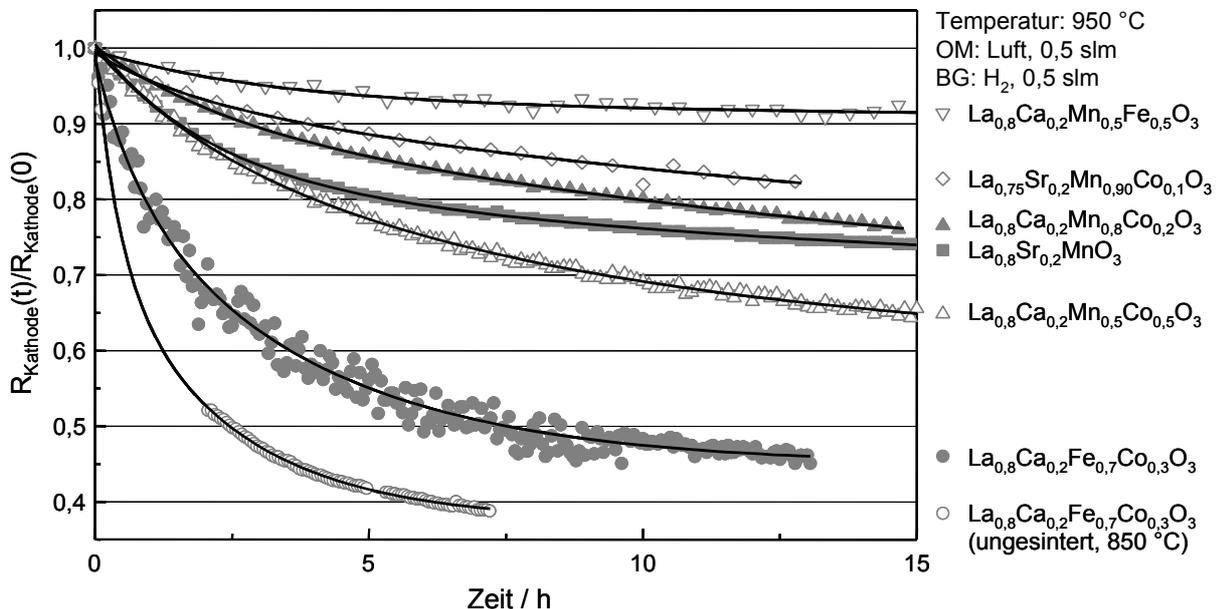


Abbildung 5.40: Verlauf der ersten Formierung verschiedener Kathoden
 Aufgetragen ist der Verlauf des auf den Anfangswert normierten kathodenseitigen Widerstandes elektrolytgestützter Einzelzellen (Elektrolytsubstrat: 8YSZ, $150 \mu\text{m}$ Dicke, Ni/YSZ-Cermet Anode) bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 (bei der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ geringere Stromdichten aufgrund des hohen Widerstandes). Die durchgezogenen Linien geben den Fit entsprechend Gl. (5.5) wieder.

Prozesse, die schon während der Erhöhung der Stromdichte weitgehend abgeschlossen werden, bleiben hier unberücksichtigt. Im Falle von Kathoden, die aufgrund ihres hohen Widerstandes Zell-

spannungen $\ll 0,7$ V bei 300 mA/cm^2 aufweisen würden ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$), wurde eine entsprechend niedrigere Stromdichte gewählt. Dies ist notwendig da eine zu hohe kathodenseitige Verlustspannung U_{Kathode} zu einer Reduktion (Zersetzung) des Kathodenmaterials führt. Die Formierung, d.h. der zeitliche Verlauf des kathodenseitigen Widerstandes R_{Kathode} bei konstanter Stromdichte, wurde mit einer Exponentialfunktion analog zu Gl. (5.2) gefittet (durchgezogene Linien):

$$R_{\text{Kathode}}(t) = R_{\text{Kathode},\infty} + R_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + R_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (5.5)$$

Mit Gl. (5.5) läßt sich der Verlauf des Widerstandes im betrachteten Zeitraum (5 ... 100 h) hinreichend genau wiedergeben, dabei spiegeln die Parameter keine physikalischen Größen wieder, es handelt sich um eine rein mathematische Beschreibung des Zeitverhaltens (Abbildung 5.40). Die verschiedenen Kathoden unterscheiden sich im Hinblick auf die Zeitkonstanten sowie Anzahl und den Umfang der Prozesse. Bei der La-defizitären LSM-Kathode $\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $u = 0,075$ und $0,1$ ergibt sich bei den hier gewählten Randbedingungen (siehe auch Abbildung 5.10) über den betrachteten Zeitraum keine Veränderung des Widerstandes mehr. Bei Zusammensetzungen mit $u = 0,05$ und $0,025$ wie auch der ungesinterte LSM-Kathode mit $u = 0$ läßt sich die Verringerung des Widerstandes mit einem Prozeß, d.h. einer Zeitkonstanten, beschreiben, für die bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgesinterte LSM-Kathode mit $u = 0$ sind 2 Zeitkonstanten notwendig. Detailliertere Ergebnisse bezüglich der bei der Formierung ablaufenden Prozesse in LSM-Kathoden ($\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ mit $u = 0$ und $0,05$) werden im Rahmen von [VII] erarbeitet, hier ergaben sich qualitativ übereinstimmende Ergebnisse [31]. Bei den meisten anderen Zusammensetzungen im System $(\text{La,Ca})(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ waren zur Beschreibung des Verlaufs des Widerstandes ebenfalls 2 Prozesse notwendig.

Diskussion

Die elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Kathoden sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Die Leistungsfähigkeit der LSM-Kathode von $600 \pm 100 \text{ mA/cm}^2$ bei $0,7$ V Arbeitsspannung wurde von keiner der siebgedruckten Kathodenschichten mit alternativer Zusammensetzung signifikant übertroffen. Die Temperaturabhängigkeit der Leistungsfähigkeit war ebenfalls für alle Materialsysteme ähnlich. Da hier die Herstellungsparameter von der LSM-Kathode übernommen worden sind, wiesen die Kathoden eine ähnliche Mikrostruktur auf. Inwiefern diese für die Materialien ideal ist, wurde nicht näher untersucht. Es kann davon ausgegangen werden, daß durch eine weitere Anpassung der Rohstoffe (Pulvermorphologie) und Herstellungsbedingungen (Siebdruckparameter, Sintertemperatur) die Leistungsfähigkeit der Kathoden weiter gesteigert werden kann. Da mit keinem der Materialsysteme eine deutliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit oder eine geringere Temperaturabhängigkeit der Verluste erzielt werden konnte, wurde auf die weitere Optimierung der siebgedruckten Kathodenschichten verzichtet.

Dagegen konnte eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit durch Verwendung alternativer Herstellungsverfahren (MOD), die eine verbesserte Mikrostruktur an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt ermöglichen, realisiert werden. Der Einsatz des MOD-Verfahrens ermöglicht das Aufbringen der Kathodenschicht bei deutlich niedrigeren Temperaturen (< 900 °C), eine Reaktion mit dem 8YSZ kann somit unterbunden werden. Während die Ausbildung einer geeigneten Mikrostruktur der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt bei den siebgedruckten Kathoden erst bei der Formierung stattfindet, wird im Falle von LSM-Dünnschichtkathoden schon bei der Herstellung eine weitgehend optimale Mikrostruktur an der Grenzfläche erreicht. Der Widerstand der Kathode ist von Beginn an deutlich niedriger, eine Formierung läuft nur in geringem Umfang ab.

Tabelle 5.3: Eigenschaften von Kathoden der Zusammensetzung $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{M}_T\text{O}_3$

System	Zusammensetzung	$j_{\max 0,7 \text{ V}}^1$ mA/cm ²	Formierung ² R_1+R_2 [Ωcm ²] ; τ_1 ; τ_2 [h]	Stabilität ³	Bemerkungen
LSM $\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ $0 \leq u \leq 0,1$	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	558	0,41 ; 2,1 ; 14,3	→	ungesintert
		675	0,17 ; - ; 6,2	→	
	$\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	553	0,17 ; - ; 7,0	→	
	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	615	0,23 ; (1,8) ; 6,1	→	
	$\text{La}_{0,725}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	609	-	→	
	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	655	-	→	
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$	529	0,21 ; 1,0 ; 4,1	↓	Degradation
	$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}_3$	611	0,19 ; 1,5 ; 12,9	↓	Degradation
LSC $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$	45	↑↓	↓↓	ungesintert
	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	440	↑↓	↑↓↓	ungesintert
	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$	1400	-	↓	Dünnschicht
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$	498	0,32 ; 1,0 ; 21,7	→	kein LZ-Test
	$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{MnO}_3$	594	0,25 ; 1,2 ; 7,6	→	↓ 500 mA/cm ²
	$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	494	0,22 ; 1,6 ; 18,4	↑	kein LZ-Test
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	419	0,37 ; 2,3 ; 19,7	↓	kein LZ-Test
	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	306	1,52 ; 2,7 ; 12,9	↓	kein LZ-Test
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	503	0,41 ; 1,3 ; 8,0	↑	LZ-Stabilität +
	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$	279	(0,33) ; 3,4 ; (73,8)	↑	LZ-Stabilität +
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$	$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	160	6,8 ; 0,8 ; 3,7 ; ↑↓	↑↓↓	
		~ 110 ⁴	7,8 ; 0,4 ; 2,3 ; ↑↓	↑↓↓	ungesintert

¹ Mittelwert der max. Stromdichte mehrerer identischer Zellen (nach Formierung) bei $U_a = 0,7 \text{ V}$, $T = 950 \text{ °C}$, Luft/H₂-Betrieb (Zelle mit 8YSZ-Elektrolyt (150 μm) und Ni/YSZ-Cermet Anode)

² Zeitkonstanten τ_1 ; τ_2 der Formierung, ↑↓ instabil

³ Verhalten der Kathode bei galvanostatischer Belastung: → stabiler Arbeitspunkt nach Formierung, ↑ Leistung steigt langsam über mehrere 100 h, ↓ Leistung sinkt langsam, ↓↓ schnelle Degradation, ↑↓↓ instabiles Verhalten, Spannung schwankt + Degradation

⁴ 850 °C

Alle hier als siebgedruckte Kathode untersuchten Zusammensetzungen zeigen in Verbindung mit dem Festelektrolyten 8YSZ eine mehr oder weniger ausgeprägte Formierung. Wie auch bei der siebgedruckten LSM-Kathode beruht diese zum einen auf einer Veränderung der Mikrostruktur, die

im wesentlichen bei der Inbetriebnahme ablaufen wird. Zum anderen kann bei den Zusammensetzungen, die die Ausbildung einer LZO-Schicht beim Sintern erwarten lassen (Tabelle 5.2), diese bei der Formierung zurückgebildet werden. Im Falle der kobaltarmen Zusammensetzungen ($< 10\%$) kann hier von einem dem für das LSM/YSZ-System diskutierten Mechanismus (Kap. 5.1.2) ähnlichen Prozeß ausgegangen werden.

Im Falle der Zusammensetzung mit hohem Kobaltanteil ($\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_3$) ist beim Aufsintern der Siebdruckschicht auf den 8YSZ-Elektrolyten die Entstehung von LZO (und SrZrO_3) unvermeidbar. Diese Zwischenschicht scheint bei der Formierung teilweise zurückgebildet zu werden, es ist zwar eine deutliche Verbesserung der Kathode zu beobachten (Verringerung des Widerstandes um $5 \dots 10 \Omega\text{cm}^2$), die Leistungsfähigkeit bleibt dennoch weit hinter der einer LSM-Kathode zurück.

Auch bei den ungesinterten Kathodenschichten zeigt sich bei der Inbetriebnahme eine Formierung in vergleichbarem Umfang. Die Verringerung des flächenspezifischen Widerstandes (R_1+R_2) der ungesinterten $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ -Kathode liegt eine Größenordnung über der der ungesinterten LSM-Kathode. Da die mikrostrukturellen Veränderungen bei beiden Kathoden in ähnlichem Umfang ablaufen werden, kann die Formierung hier nicht allein auf die Veränderung der Mikrostruktur zurückgeführt werden. Die Formierung ist bei der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ -Kathode zudem reversibel, insbesondere im unbelasteten Zustand ist eine deutliche Zunahme des kathodenseitigen Widerstandes zu beobachten. Dies deutet darauf hin, daß auch bei Betriebstemperaturen von $800 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ Reaktionen zwischen Elektrolyt- und Kathodenmaterial ablaufen, die in Abhängigkeit von der elektrischen Belastung eine mehr oder weniger schnelle Ausbildung von Zweitphasen zur Folge haben.

Im Falle der siebgedruckten Kathodenschichten konnten die Vorteile der mischleitenden Kathodenmaterialien nicht genutzt werden, da kein direkter, stabiler Übergang zwischen dem Kathodenmaterial und dem 8YSZ-Elektrolyten realisiert werden kann. Auch wenn mit diesen Dickschichtkathoden kurzzeitig eine der LSM-Kathode vergleichbare oder nur geringfügig niedrigere Leistungsfähigkeit erreicht werden kann, kommen sie für den Einsatz in der SOFC aufgrund des instabilen belastungs- und zeitabhängigen Widerstandes nicht in Frage. Im „Langzeitbetrieb“ stellt sich eine signifikante Degradation der Kathode ein, an der Grenzfläche Kathode / Elektrolyt zeigen sich nach einer Betriebsdauer von nur 300 h teilweise bis zu mehrere μm dicke LZO- und SrZrO_3 -Schichten.

Im Gegensatz dazu kann eine leistungsfähige und langzeitstabile LSC-Dünnschichtkathode auch bei hohen Betriebstemperaturen ($950 \text{ }^\circ\text{C}$) Verwendung finden. Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten spielt hier aufgrund der Schichtdicke keine Rolle. Eine Reaktion mit dem Elektrolyten kann zur Ausbildung von LZO (und SrZrO_3) an der Grenzfläche führen, die Schichtdicken wären aber auf etwa 100 nm beschränkt, ein weiteres Anwachsen auf mehrere μm ist unmöglich da kein weiteres Material vorhanden ist. LZO-Schichtdicken in dieser Größenordnung treten aber

auch im Falle von LSM auf und können dort während der Formierung vollständig zurückgebildet werden, so daß auch hier keine Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit zu erwarten ist. Die höhere Leistungsfähigkeit der LSC- im Vergleich zur LSM-Dünnschichtkathode kann auf die höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit und katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion sowie die höhere elektrische Leitfähigkeit der LSC-Schicht zurückgeführt werden. Im Vergleich zur LSC-Dickschichtkathode können die Unterschiede nicht nur mit dem Fehlen von „dicken“ LZO- und SrZrO₃-Phasen an der Grenzfläche erklärt werden, die Mikrostruktur der Dünnschicht spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle.

5.2.3 CeO₂-basierte Schutzschichten

Wie in Kap. 2.2.1 diskutiert und auch im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Kompatibilitätsuntersuchungen bestätigt wurde, sollten alle hier untersuchten Kathodenmaterialien gegenüber dotiertem Ceroxid (GCO) im Vergleich zu YSZ chemisch kompatibel sein. Da dotiertes Ceroxid als alleiniger Elektrolyt nicht in Frage kommt (Kap. 2.1), wurde versucht eine speziell bei niedrigeren Betriebstemperaturen leistungsfähigere Kathode durch eine GCO-Schutzschicht zwischen YSZ-Elektrolytsubstrat und mischleitender Kathode ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$) zu realisieren. Die Entstehung von isolierenden Zweitphasen (LZO) an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt sollte damit bei der Herstellung und im Betrieb unterbunden werden können. Die GCO-Schicht sollte möglichst dicht sein und eine geringe Dicke aufweisen um die zusätzlichen ohmschen Verluste in der Schicht gering zu halten. Andererseits ist eine gewisse Schichtdicke notwendig um eine Interdiffusion von Kationen aus dem Kathodenmaterial oder dem Elektrolytsubstrat durch die Schicht hindurch zu unterbinden. Eine Schichtdicke von bis zu 15 μm sollte im Hinblick auf die zusätzlichen ohmschen Verluste akzeptabel sein, insofern es sich um eine dichte, gut haftende Schicht handelt ist ein Anstieg des Elektrolytwiderstandes < 10 % zu erwarten.

Herstellung der Kathodenstruktur

Die Herstellung ceroxidbasierter Schutzschichten erfolgte mit Gd dotiertem CeO₂-Pulver ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$, GCO), aus dem nach thermischer Behandlung (1000 °C / 10 h) und Aufmahlung zur Anpassung der Pulvermorphologie Siebdruckpasten hergestellt wurden. Die GCO-Schichten wurden im Siebdruckverfahren auf 8YSZ-Substrate aufgebracht, die Sinterung erfolgte bei Temperaturen zwischen 1250 °C und 1550 °C. Abbildung 5.41 zeigt bei verschiedenen Temperaturen gesinterte GCO/8YSZ-Verbunde. Bei Sintertemperaturen zwischen 1350 °C und 1550 °C sind dichte, gut haftende GCO-Schichten mit Schichtdicken von 5 ... 10 μm zu realisieren. Bei hohen Sintertemperaturen traten z.T. horizontale Risse im Substrat unter der Schicht auf. In den unteren Bildern ist die Elementverteilung in einer bei 1550 °C gesinterten Probe dargestellt. Im Rahmen der Auflösung des EDX im Rasterelektronenmikroskop wurde auch bei hohen Sintertemperaturen keine übermäßige Interdiffusion festgestellt, bei den realisierbaren Schichtdicken $\geq 3 \mu\text{m}$ diffundiert das Zirkon nicht durch die Schicht hindurch, Reaktionen mit dem Kathodenmaterial sind daher nicht zu erwarten.

Abbildung 5.42 zeigt den Aufbau der Kathodenstruktur. Auf das Elektrolytsubstrat wurde eine GCO-Schicht aufgedruckt und bei 1450 °C aufgesintert. Hier kam eine Siebdruckpaste mit größeren GCO-Agglomeraten zum Einsatz, die zu einer Strukturierung der Elektrolytoberfläche führte. Nach Aufbringen einer Ni/YSZ-Cermet Anode wurde auf diesen Verbund anschließend eine $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ -Kathodenschicht mit noch akzeptablen TEC siebgedruckt und bei einer Temperatur von 1200 °C eingesintert. In der mittels EDX im REM aufgenommenen Elementverteilung ist die strukturierte Oberfläche der GCO-Schicht zu erkennen.

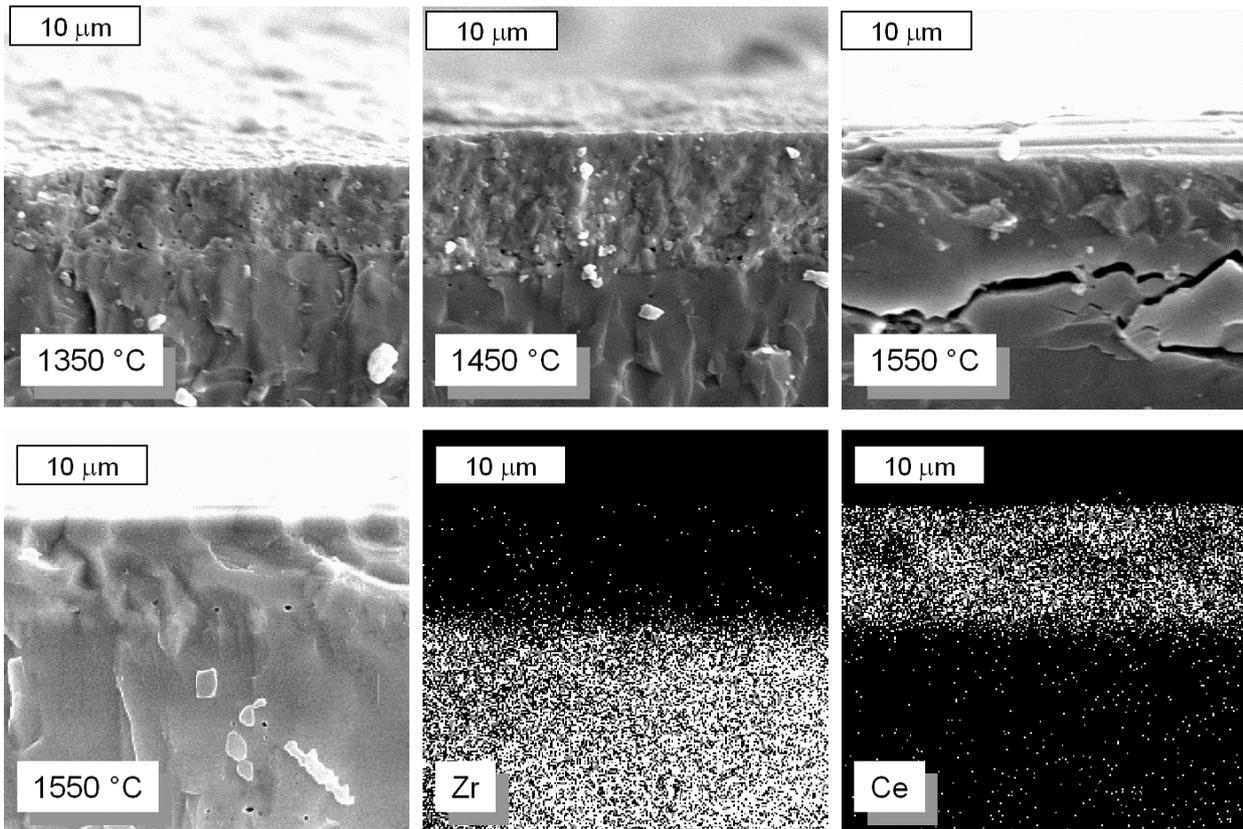


Abbildung 5.41: GCO-Siebdruckschichten auf 8YSZ-Substrat

Siebgedruckte GCO-Schichten, die bei der im Bild angegebenen Temperatur auf den 8YSZ-Elektrolyten aufgesintert worden sind (Sinterdauer 5 h). Bei Temperaturen zwischen 1350 °C und 1550 °C lassen sich nahezu dichte Schichten herstellen. Bei hohen Sintertemperaturen zeigten sich teilweise Risse im Elektrolytsubstrat. Die unteren rechten Bilder geben die Elementverteilung eines bei 1550 °C gesinterten Verbundes wieder.

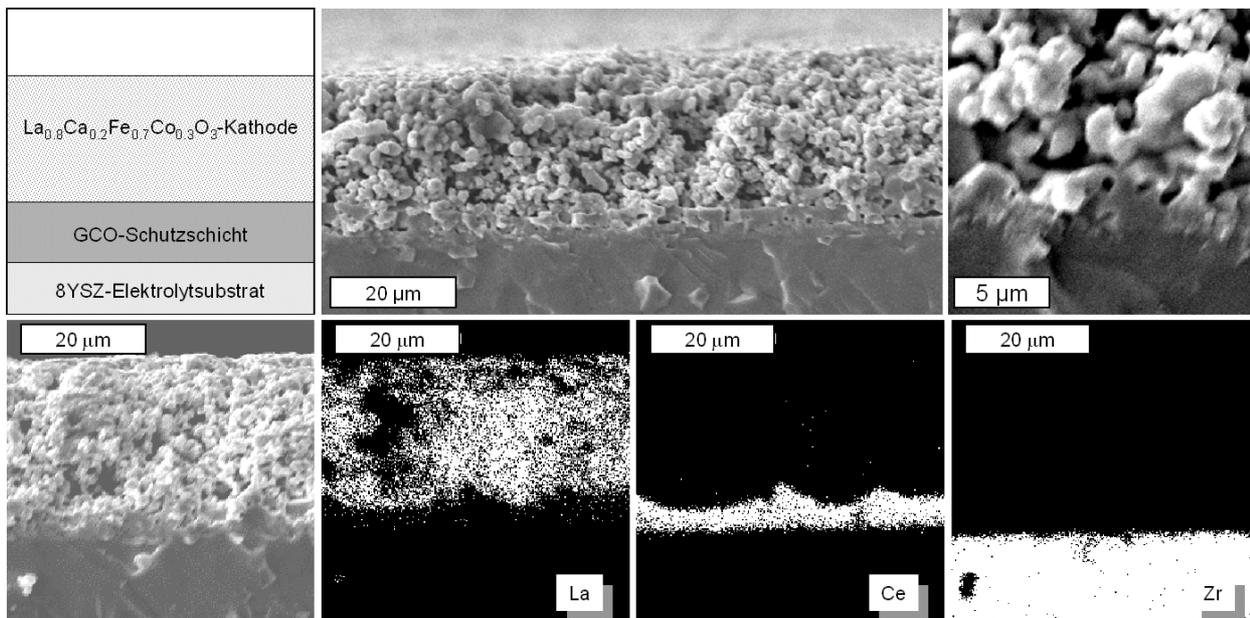


Abbildung 5.42: $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ /GCO-Kathode auf 8YSZ-Substrat

REM-Aufnahmen der Bruchfläche der $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ /GCO-Kathode einer Zelle nach Betrieb. Das 8YSZ-Substrat ist mit einer ca. 5 ... 10 µm dicken GCO-Schicht beschichtet, auf die eine poröse $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ -Schicht siebgedruckt wurde.

Leistungsfähigkeit

Zur elektrischen Charakterisierung der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode wurden Einzelzellen mittels Kennlinienmessungen und Impedanzspektroskopie untersucht. In Abbildung 5.43 sind die Kennlinien einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode bei 700 °C, 800 °C und 900 °C mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Kennlinien einer Standardzelle mit LSM-Kathode verglichen. Während bei 900 °C die Leistungsfähigkeit beider Zelltypen in etwa gleich ist, besitzt die Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Leistungsfähigkeit, die eindeutig auf die geringeren kathodenseitigen Verluste zurückzuführen ist. Die Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode weist einen von der elektrischen Belastung unabhängigen Innenwiderstand auf (ohmsches Verhalten), bei der Standardzelle sinkt der Innenwiderstand mit steigender Stromdichte geringfügig ab.

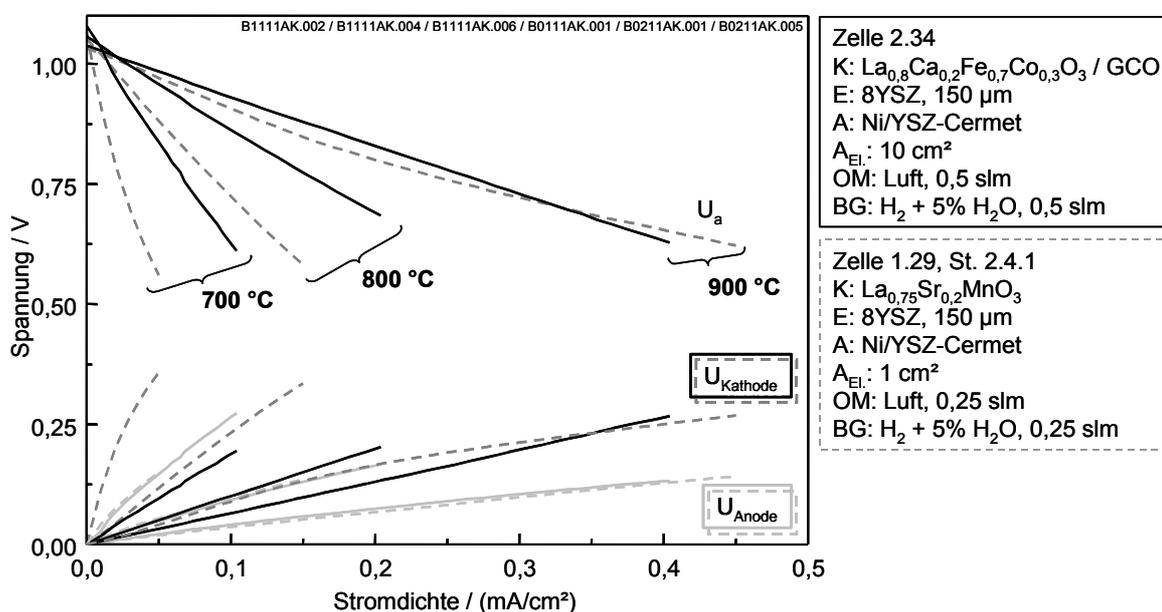


Abbildung 5.43: Leistungsfähigkeit der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode

Strom/Spannung-Kennlinien einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode im Vergleich zur Standardzelle. Die höhere Leistungsfähigkeit bei 700 °C und 800 °C ist auf die geringeren kathodenseitigen Spannungsverluste zurückzuführen, die anodenseitigen Spannungsverluste der entsprechenden Kennlinien sind gleich.

In Abbildung 5.44 sind die im Leerlauf gemessenen Impedanzspektren einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Der Polarisationswiderstand R_{Pol} der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode in Verbindung mit der GCO-Schutzschicht liegt im Vergleich zur LSM-Kathode auf 8YSZ-Substrat deutlich niedriger. Der ohmsche Anteil R_0 (Abbildung 4.11) liegt dagegen weit über den erwarteten Werten. Nimmt man an, daß sich diese aus den Widerständen des 8YSZ-Elektrolytsubstrats und der ca. 10 μm dicken GCO-Schicht zusammensetzen, so müßten die im Diagramm zusätzlich eingetragenen Werte im Impedanzspektrum erreicht werden. Da dies nicht der Fall ist, muß davon ausgegangen werden, daß entweder weitere Schichten mit geringer Leitfähigkeit in der Zelle auftreten oder ein Teil der Elektrodenfläche inaktiv ist.

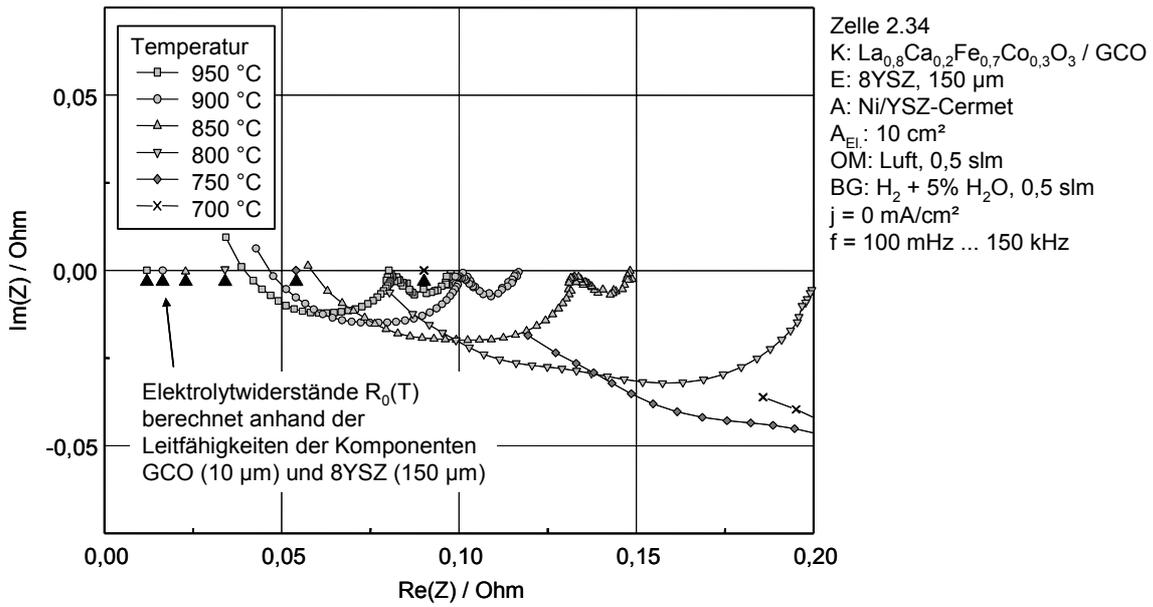


Abbildung 5.44: Impedanzspektren einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode

Die Zellen mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode zeichnen sich durch einen im Vergleich zur Standardzelle deutlich niedrigeren Polarisationswiderstand aus. Der gemessene Elektrolytwiderstand liegt hingegen deutlich über dem auf Basis der Leitfähigkeiten der Elektrolytschichten (8YSZ-Substrat, 150 μm / GCO-Schicht 10 μm) berechneten Werte.

In Abbildung 5.45 sind die in der Zelle anfallenden Widerstandsanteile über der Temperatur aufgetragen. Die R_0 - und R_{Pol} -Werte wurden über das RELAX-Verfahren aus den Impedanzspektren bestimmt, der Widerstand $R_{\text{Elektrolyt}} = R_{8\text{YSZ}} + R_{8\text{YSZ}+\text{GCO}} + R_{\text{GCO}}$ ergibt sich aus den (berechneten) Widerständen der einzelnen Elektrolytschichten.

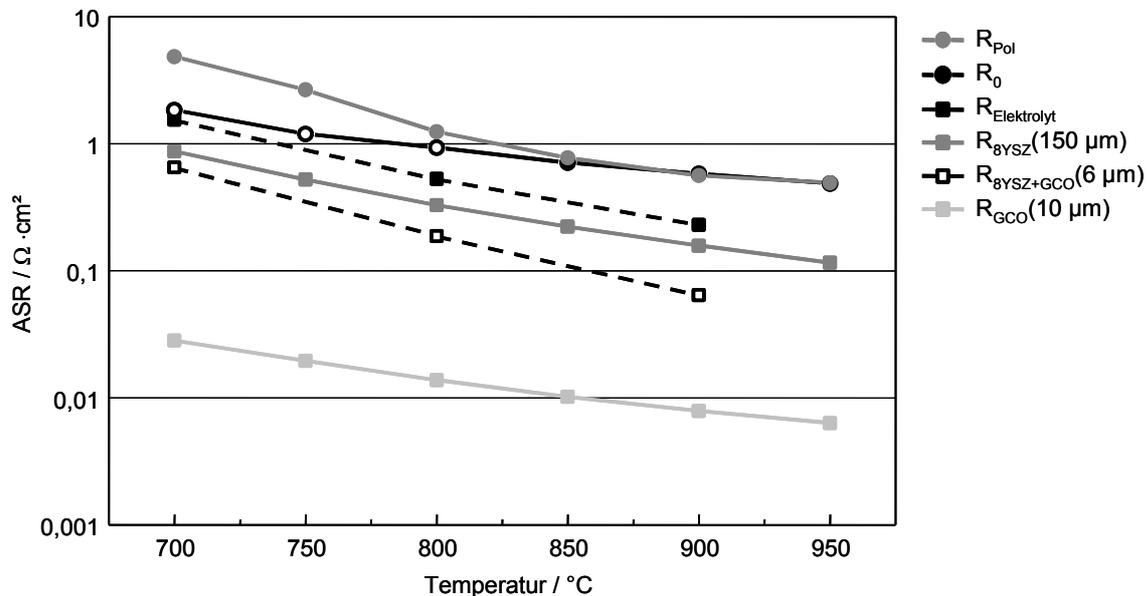


Abbildung 5.45: Widerstandsanteile der Einzelzelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode

Aus Impedanzspektren über das RELAX-Verfahren ermittelte Werte für R_0 und R_{Pol} sowie die aus den Leitfähigkeiten (8YSZ, GCO, 8YSZ+GCO aus [36]) berechneten ASR-Beiträge der Elektrolytschichten zum Innenwiderstand der Zelle. $R_{\text{Elektrolyt}}$ ist die Summe der Beiträge der Elektrolytschichten ($R_{8\text{YSZ}} + R_{8\text{YSZ}+\text{GCO}} + R_{\text{GCO}}$). $R_{8\text{YSZ}+\text{GCO}}$ gibt den Beitrag einer durch Interdiffusion bei der Herstellung an der 8YSZ/GCO-Grenzfläche entstandenen Mischphase.

Dabei wird die in Kap. 2.1 angesprochene geringere Leitfähigkeit einer YSZ/GCO-Mischphase durch den zusätzlichen Widerstandsbeitrag $R_{\text{YSZ+GCO}}$ beschrieben. Untersuchungen der 8YSZ/GCO-Grenzflächen mittels EDX im REM ergaben auch bei hohen Sintertemperaturen eine Dicke der Interdiffusionsschicht $< 6 \mu\text{m}$. Für $R_{\text{8YSZ+GCO}}$ wurde mit der Annahme, daß es sich um eine $6 \mu\text{m}$ dicke, homogene Schicht mit der für diese Zusammensetzungen geringsten Leitfähigkeit aus [36] bei der entsprechenden Temperatur handelt, ein maximaler Widerstand berechnet. In der Realität wird dieser Widerstandsbeitrag aufgrund der realen Schichtdicke $< 6 \mu\text{m}$ sowie des sich durch das Interdiffusionsprofil ergebenden Leitfähigkeitsprofils einen niedrigeren Wert annehmen. Dennoch liegt der berechnete Elektrolytwiderstand $R_{\text{Elektrolyt}}$ unter dem gemessenen R_0 -Werten, so daß die Widerstandserhöhung nicht allein über die Interdiffusion zwischen 8YSZ und GCO zu erklären ist.

Formierung

Abbildung 5.46 zeigt den Verlauf der Zellspannung und der Spannungsverluste einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode bei Inbetriebnahme und Belastungswechseln. Weder bei der ersten Inbetriebnahme noch bei erneuter Belastung nach längerem stromlosen Betrieb ist eine signifikante Formierung der Kathode, die ansonsten bei allen Kathodenmaterialien in Verbindung mit dem 8YSZ-Elektrolyten stattfand, zu beobachten.

Der Vergleich mit Abbildung 5.39, die den Verlauf des kathodenseitigen Widerstandes einer direkt auf das 8YSZ-Elektrolytsubstrat aufgetragenen $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode bei Belastungswechseln zeigt, macht deutlich, in welchem Ausmaß die Wechselwirkungen zwischen 8YSZ und Kathodenmaterial für die Formierung und das Ansteigen des Widerstandes im stromlosen Zustand verantwortlich sind.

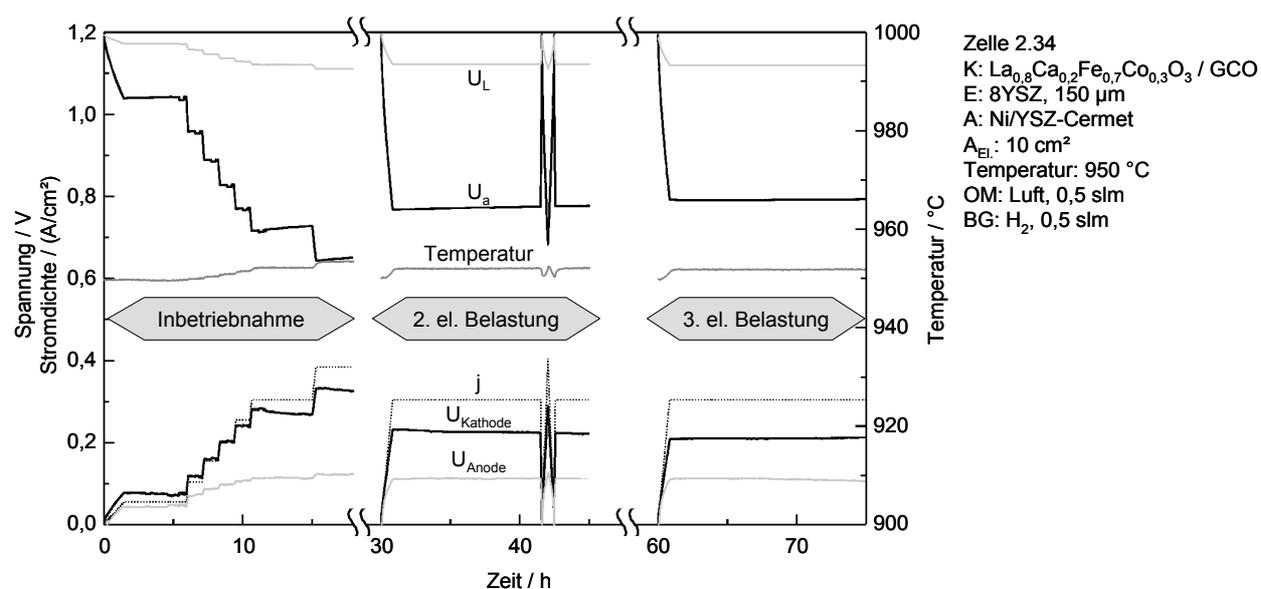


Abbildung 5.46: Formierung einer Zelle mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode

Bei Inbetriebnahme und Veränderung der elektrischen Belastung zeigen die Zellen mit $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode keine Formierung. Die Kathode besitzt einen stabilen Widerstandswert der nahezu unabhängig von der Stromdichte und der Vorgeschichte der Zelle ist.

In Abbildung 5.47 ist der zeitliche Verlauf des Widerstandes der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathode mit und ohne GCO-Schutzschicht nach Erhöhen des Stromes von 0 mA/cm^2 auf die angegebene Stromdichte dargestellt. Die Stromdichten wurden so gewählt, daß die kathodenseitige Verlustspannung U_{Kathode} 400 mV nicht überschreitet. Die Kathodenstruktur ohne Schutzschicht zeigt, wie in Kap. 5.2.2 diskutiert, eine Formierung nach jeder erneuten elektrischen Belastung. Der Widerstand steigt im unbelasteten Zustand deutlich an. Wird zwischen der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Schicht und dem 8YSZ-Elektrolytsubstrat eine GCO-Schicht eingefügt, liegt der Widerstand nicht nur deutlich niedriger. Er verändert sich auch bei der Inbetriebnahme und Belastungswechseln kaum noch, eine Degradation unter Belastung oder im Leerlauf war innerhalb der relativ kurzen Untersuchungszeiträume ($< 500 \text{ h}$) ebenfalls nicht festzustellen. Die hier in geringem Umfang auftretende langsame Verringerung des Widerstandes ist wahrscheinlich auf die Veränderung der Mikrostruktur im Betrieb (Nachsintern der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Schicht) zurückzuführen.

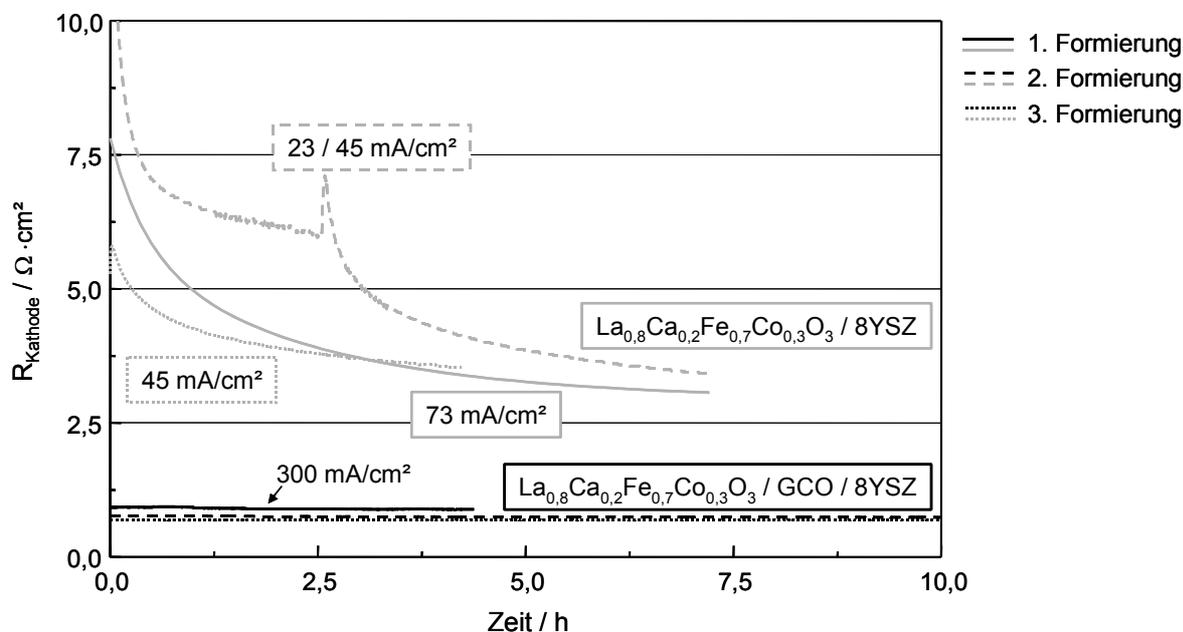


Abbildung 5.47: Zeitlicher Verlauf von R_{Kathode} bei elektrischer Belastung

Vergleich des Widerstandes R_{Kathode} von $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathodenschichten auf 8YSZ-Substrat mit und ohne GCO-Schutzschicht. Die Kathode ohne GCO-Schicht zeigt eine deutliche Formierung bei der Inbetriebnahme (1. Formierung) wie auch bei jeder erneuten el. Belastung, mit der GCO-Schicht verändert sich der Widerstand der Kathode nur geringfügig.

Diskussion

Der Einsatz einer CeO_2 -basierten Schutzschicht zwischen dem 8YSZ-Festelektrolyten und der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Kathodenschicht führte bei hohen Betriebstemperaturen ($> 900 \text{ }^\circ\text{C}$) zu keiner Steigerung der Leistungsfähigkeit gegenüber der LSM-Kathode, bei niedrigeren Betriebstemperaturen kann mit dieser Kathodenstruktur dagegen eine höhere Zelleistung erzielt werden. Der Widerstand der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode setzt sich aus dem ohmschen Widerstand der GCO-

Schicht und dem Polarisationswiderstand der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Struktur zusammen. Im Vergleich zur LSM-Kathode weist diese Struktur auch bei hohen Temperaturen einen deutlich niedrigeren Polarisationswiderstand auf, die Temperaturabhängigkeit der Verluste ist geringer. Die Optimierung der porösen $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ -Schicht im Hinblick auf die Herstellungsbedingungen und die daraus resultierende Mikrostruktur läßt ebenso wie eine weitere Optimierung der Zusammensetzung eine Leistungssteigerung erwarten. Dagegen tritt im Vergleich zur Standardzelle ein zusätzlicher ohmscher Widerstandanteil auf. Die aufgrund der GCO-Schicht anfallenden ohmschen Verluste in der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode tragen in erheblichem Umfang zu den Gesamtverlusten bei. Der höhere ohmsche Widerstand der Zelle kann nicht mit dem zu erwartenden ohmschen Widerstand einer zusätzlichen 5 ... 10 μm dicken GCO-Schicht erklärt werden. Die Interdiffusion an der Grenzfläche GCO/8YSZ führt zur Ausbildung einer Elektrolytschicht mit deutlich niedrigerer Leitfähigkeit, zudem fallen Bereiche der Elektrode durch Poren, Ribildung und Delamination aus. Das Ziel, eine dichte, gut haftende GCO-Schicht auf das 8YSZ-Substrat aufzubringen, konnte nicht ohne eine signifikante Interdiffusion im Übergangsbereich GCO/8YSZ und die daraus resultierende Erhöhung des ohmschen Widerstandes realisiert werden. Der Schwerpunkt bei einer Weiterentwicklung der GCO-Schutzschicht sollte daher weniger auf die Dichtigkeit der Schicht gelegt werden, entscheidend ist daß die Interdiffusion an der Grenzfläche GCO/8YSZ weitgehend unterbunden wird. In Abhängigkeit der avisierten Betriebstemperatur wären auch dünnere, über andere Verfahren (z.B. MOD) bei niedrigerer Temperatur hergestellte Schutzschichten in Betracht zu ziehen.

Der entscheidende Vorteil der GCO-Schutzschicht in Verbindung mit Kathodenmaterialien der Zusammensetzung $(\text{La,A})\text{M}_T\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{M}_T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) ist die chemische Kompatibilität. Während sich bei allen Zusammensetzungen in direkter Verbindung mit dem 8YSZ-Festelektrolyten die Wechselwirkungen zwischen Kathoden- und Elektrolytwerkstoff in den elektrischen Eigenschaften niederschlagen, stellt sich im Falle einer GCO-Schicht ein konstanter, von der Stromdichte und Vorgeschichte unabhängiger Widerstandswert ein.

Insbesondere bei mischleitenden Kathodenmaterialien mit hohem Co-Anteil auf dem B-Platz, die für den Einsatz bei niedrigen Betriebstemperaturen erhebliche Vorteile bieten sollten, ist die Ausbildung von Fremdphasen bei direktem Kontakt mit dem 8YSZ-Festelektrolyten unvermeidbar. Die Leistungsfähigkeit der Kathode wird von der sich beim Herstellungsprozeß einstellenden chemischen Zusammensetzung (LZO-, SrZrO_3 -Phasen) an der Grenzfläche bestimmt, eine Formierung bei der Inbetriebnahme zur Verringerung des kathodenseitigen Widerstandes ist zwar möglich, die resultierende Leistungsfähigkeit bleibt aber weit hinter der einer LSM-Kathode zurück. Zudem ist die Formierung bei diesen Zusammensetzungen reversibel, der Widerstand steigt im stromlosen Zustand innerhalb weniger Stunden deutlich an da sich LZO- und SrZrO_3 -Phasen erneut ausbilden. Im Langzeitbetrieb wurde bei allen kobalthaltigen Zusammensetzungen eine deutliche Degradation

der Kathode beobachtet. In Abbildung 5.48 ist die Grenzfläche $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ / GCO nach einigen 100 h Zellbetrieb im Vergleich zur Grenzfläche $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ / 8YSZ dargestellt. Hier zeigt sich, daß aufgrund einer GCO-Schutzschicht die Ausbildung von Fremdphasen an der Grenzfläche unterbunden werden kann, so daß die Vorteile des mischleitenden Kathodenmaterials zum tragen kommen können.

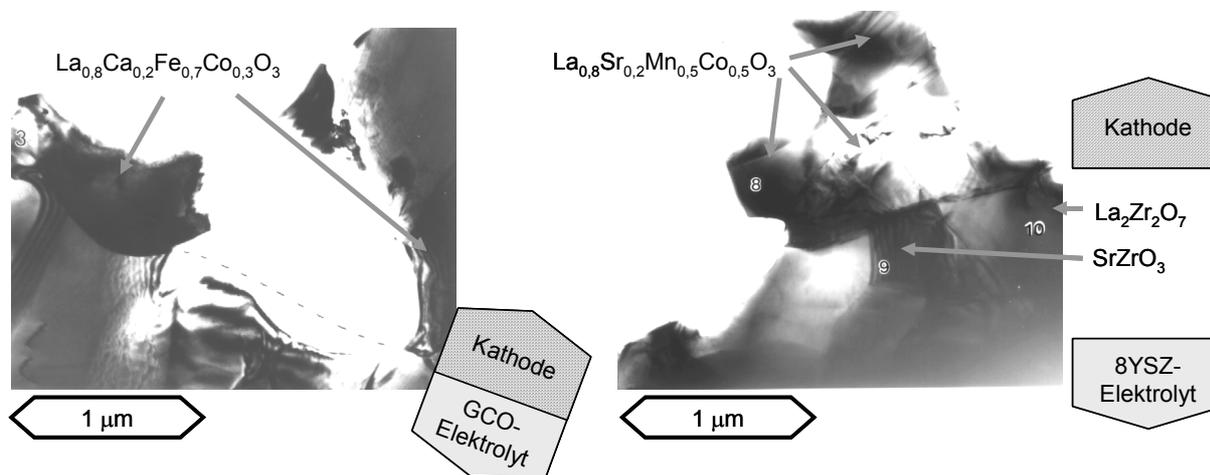


Abbildung 5.48: TEM-Aufnahmen der Grenzfläche $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ /GCO

Während beim direkten Kontakt zwischen mischleitender Kathode mit hohem Kobaltanteil und 8YSZ-Elektrolyt Zweitphasen an der Grenzfläche nicht zu verhindern sind und diese, im Gegensatz zur LSM/8YSZ-Grenzfläche, im Betrieb nicht vollständig zurückgebildet werden, ist unabhängig von Betriebs- und Herstellungsbedingungen ein direkter Übergang zwischen Kathoden der hier untersuchten Zusammensetzungen und dem GCO-Elektrolyten möglich.

Aber auch bei „chemisch kompatiblen“ Zusammensetzungen wie dem Standardkathodenmaterial LSM können beim Aufsintern der Kathodenschicht LZO-Schichten an der Grenzfläche entstehen ebenso steigt im Leerlauf der Widerstand der Kathode an. Obwohl diese Prozesse in geringerem Umfang auftreten, müssen die entstandenen LZO-Schichten bei elektrischer Belastung erst zurückgebildet werden. Diese vergleichsweise langsamen Prozesse beeinflussen die Dynamik der Zelle, Lastwechsel sind daher immer mit einem Einschwingvorgang verbunden, eine abrupte Erhöhung der elektrischen Leistung ist nicht zu jedem beliebigen Zeitpunkt möglich.

Diese Effekte fallen bei Verwendung einer GCO-Schutzschicht weg, der Widerstand der Kathode ist nahezu unabhängig von der Vorgeschichte, die Veränderung des Widerstandes nach Änderung der Belastung ist auf die Veränderung der Zelltemperatur zurückzuführen. Reaktionen oder Interdiffusionsprozesse zwischen der $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ - und der GCO-Schicht wurden nicht festgestellt. Der zusätzliche ohmsche Widerstand durch die Interdiffusionsschicht zwischen GCO und 8YSZ blieb innerhalb der Untersuchungszeiträume von wenigen 100 h konstant. Da mit der hier verwendeten Kathodenstruktur, die weder im Hinblick auf die Mikrostruktur noch auf den Übergangsbereich GCO/YSZ optimiert worden ist, schon akzeptable Ergebnisse erzielt worden sind, scheint eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit möglich zu sein.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Elektrische Charakterisierungsverfahren für Einzelzellen

In der vorliegenden Arbeit wird im ersten Schwerpunkt die Entwicklung, Erweiterung und Optimierung der Meßtechnik zur elektrischen Charakterisierung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen des Typs SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) vorgestellt.

Mit der entwickelten Meßtechnik wurde es möglich, das Betriebsverhalten von SOFC-Einzelzellen unter realen, d.h. technisch relevanten Betriebsbedingungen zu erfassen (Kap. 4.3). Dabei stellt die Einzelzelle einen unter homogenen Bedingungen arbeitenden Ausschnitt des Stacks im SOFC-System dar. Die lokalen Betriebsbedingungen im Stack können durch die im Meßplatz frei wählbaren Betriebsparameter (Temperatur, Stromdichte, Gaszusammensetzungen, Gasflüsse) eingestellt, d.h. die Betriebsbedingungen im Stack orts aufgelöst simuliert werden. Damit werden Informationen über die Leistungsfähigkeit und Stabilität eines Zelltyps unter den vielfältigen, im System auftretenden Betriebsbedingungen zugänglich. Die durch eine systematische Variation der Betriebsbedingungen gewonnene Datenbasis ermöglicht die Berechnung der Leistungsdichteverteilung und Dynamik im Stack und die Beurteilung der zu erwartenden Leistungsfähigkeit des untersuchten Zelltyps im System.

Die Entwicklung, Qualifizierung und Integration von in-situ Verfahren zur Erfassung der verschiedenen, in der Zelle gleichzeitig auftretenden Verlustanteile und deren Zuordnung zu den Zellkomponenten, welche für eine gezielte Optimierung von Zellen unabdingbar sind, stand bei der Entwicklung der Meßtechnik im Mittelpunkt. Durch FEM-Simulationen und experimentelle Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß der Einsatz von Referenzelektroden an planaren, elektrolytgestützten Einzelzellen, ein in der Literatur kontrovers diskutiertes Meßprinzip, ohne signifikante Fehler möglich ist und somit zusätzliche Informationen über die an den Einzelelektroden ablaufenden Prozesse zuverlässig ermittelt werden können. Mit der in-situ Impedanzspektroskopie wurde ein Werkzeug zur Erfassung der verschiedenen Polarisationsmechanismen in der Zelle realisiert, mit dem selbst kleine Verlustanteile präzise erfaßt werden können. Impedanzmessungen an SOFC-Einzelzellen haben gezeigt, daß der differentielle Innenwiderstand der Zelle auf mehreren Prozessen beruht, deren Umfang von den Betriebsbedingungen beeinflußt wird und sich auch im stationären Betrieb verändern kann. Da sich die dynamischen Prozesse im Hinblick auf ihre Zeitkonstanten z.T. nur geringfügig unterscheiden, wurde in einem anderen Forschungsprojekt das RELAX-Verfahren entwickelt, welches eine hochauflösende Analyse der Impedanzspektren ermöglicht. Die elektrische Charakterisierung der Zelle mittels in-situ Impedanzspektroskopie bei systematischer Variation des Arbeitspunktes ermöglichte es, die Abhängigkeit der einzelnen Prozesse von den im Meßplatz einstellbaren technisch relevanten Betriebsbedingungen zu erfassen. In-situ Impedanzmeßtechnik und Impedanzmeßdatenanalyse liefern die Grundlage für die Modellierung und das Verständnis der

Verlustmechanismen in der Zelle, welche die Basis für eine zielgerichtete Weiterentwicklung von Werkstoffen und Komponenten für die SOFC darstellen. Eine weitere, einfacher zu realisierende Anwendungsmöglichkeit der in-situ Impedanzspektroskopie liegt im Bereich der Qualitätssicherung bei der Zellherstellung. Betrachtet man die unter definierten Bedingungen aufgenommenen Impedanzspektren bzw. die aus diesen ermittelten RELAX-Verteilungen einzelner Zellen einer Charge nicht unter dem Aspekt einer physikalischen Modellierung der Transportmechanismen, sondern lediglich als einen „Fingerabdruck“ der Zelle, der innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereiches liegen muß, so kann dieser zur Qualifizierung der Charge herangezogen werden. Ist die Zuordnung der Prozesse zu den Komponenten der Zelle und den darin ablaufenden Mechanismen bekannt, so kann auf Basis dieses Wissens bei Abweichungen aus dem Toleranzbereich auf die Fehlerursache im Herstellungsprozeß geschlossen werden.

Wenn auch auf Basis der hier realisierten elektrischen Charakterisierung von Einzelzellen viele Informationen über das zu erwartende Betriebsverhalten der Zelle im Stack ermittelt werden können, so ist eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf den Stack in vielen Fällen nicht zulässig. Da weitere im Stack vorhandene Komponenten sowohl mit der Zelle als auch mit den Betriebsmitteln interagieren, können zusätzliche Verlustmechanismen und Degradationsprozesse auftreten, die bei der Einzelzellmessung in einer inerten Testumgebung entfallen. Ein Teil dieser Prozesse, z.B. aufgrund des Übergangswiderstandes zwischen Interkonnektor und Elektrode, kann bei Untersuchung der Einzelzelle in einer stacknahen Umgebung (Shortstack) erfaßt werden, Wechselwirkungen zwischen den Zellebenen aber auch vorgelagerte Reaktionen der zugeführten Gase in der Gasverteilerstruktur bleiben dagegen außen vor. In Einzelzellmessungen sind teilweise auch „stabile“ Betriebspunkte einstellbar, die im Stack in dieser Form nicht realisiert werden können. So stellt beispielsweise die interne Methanreformierung an einer Ni/YSZ-Cermet Anode im Falle einer Einzelzelle kein Problem dar. Im Stack hingegen hat die endotherme Reformierungsreaktion eine inhomogene Temperaturverteilung zur Folge, die resultierenden thermomechanische Spannungen führen im Extremfall zu einer Zerstörung der Zellen. Ebenso bereitet die „direkte“ Oxidation von Methan an einer Ni/YSZ-Cermet Anode im Einzelzelltest keine Probleme, da jegliche Art von Wechselwirkungen mit nicht inerten Komponenten im Stack entfällt. Daher sollte gerade in Bezug auf diese Punkte anhand von Einzelzellmessungen nur die prinzipielle Eignung einer Zelle beurteilt werden. Die Übertragung der an Einzelzellen gewonnenen Ergebnisse auf ein SOFC-System wird meist nicht ohne Korrekturen oder nur eingeschränkt möglich sein. Letztendlich kann nur in einem Stack die endgültige Beurteilung eines neuentwickelten Zelltyps erfolgen.

Methoden wie die Impedanzspektroskopie, die bei der Charakterisierung von Elektroden und Einzelzellen detaillierte Informationen über die im Betrieb ablaufenden Prozesse liefern, stehen für den Einsatz in SOFC-Stacks noch am Anfang der Entwicklung. Auch wenn die Auflösung einzelner Prozesse im Stack durch die über jede Zellebene variierenden Betriebsbedingungen schwieriger wird,

besteht die Möglichkeit mit diesen Verfahren in-situ den Betriebszustand des Stacks zu ermitteln, Fehler zu erkennen und mit den gewonnenen Kenndaten das System zu regeln.

6.2 Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die SOFC. Da die Entwicklung einer technischen Komponente auf Basis eines neu entwickelten oder schon existierenden Werkstoffes nur dann sinnvoll ist, wenn ihre relevanten Eigenschaften unter den im System auftretenden Randbedingungen ermittelt und im Vergleich zum existierenden „Standard“ bewertet werden können, war die umfassende Charakterisierung einer „Standardzelle“ eine grundlegende Voraussetzung für weitere Entwicklungsarbeiten. Ein entscheidender Vorteil bei dieser Arbeit war, daß auf einen bei Siemens entwickelten Zelltyp, der auf weltweit für die SOFC verwendeten Werkstoffen und Elektrodenstrukturen basiert, als „Standard“ zurückgegriffen werden konnte. Die Charakterisierung dieser Standardzelle zeigte, daß die im Betrieb anfallenden Verluste im wesentlichen auf die Sauerstoffreduktion in der LSM-Kathode ($\text{La}_{0,8-x}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) zurückzuführen sind. Der Polarisationswiderstand der Ni/YSZ-Cermet Anode fällt im Vergleich dazu insbesondere bei hoher Stromdichte und hoher Brenngasausnutzung deutlich niedriger aus, die Degradationsrate steigt mit diesen Größen allerdings an. Die Degradation der Anode konnte auf die Agglomeration der im Ausgangszustand fein verteilten Nickelpartikel zurückgeführt werden, die zu einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen führt. Im Betrieb mit verschiedenen Brennstoffen (H_2 , H_2/CO , $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$, CH_4) ergaben sich keine signifikanten Unterschiede im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität der Zelle. Eine Kohlenstoffablagerung in der Anode konnte vermieden werden solange der Sauerstoffpartialdruck durch den Stromfluß in der Zelle oder die Zufuhr von Wasserdampf auf einem ausreichenden Niveau gehalten wird. Die in Systemen üblichen Wasserdampf/Methan-Verhältnisse zwischen 2 und 3 waren für die Einzelzellmessungen nicht notwendig, bei einer Brenngasausnutzung von 25 % war ein stabiler Betrieb mit trockenem Methan über mehr als 1000 h möglich. Eine Weiterentwicklung der Anode wurde in dieser Arbeit nicht angegangen, sie erfolgt aufgrund der Komplexität der Entwicklungsaufgabe in gesonderten Projekten ([VIII],[IX]).

Der Polarisationswiderstand der LSM-Kathode, der die Leistungsfähigkeit der Zelle dominiert, zeigt neben einer nichtlinearen Abhängigkeit von den Betriebsparametern auch bei konstanten Betriebsbedingungen eine von der Vorgeschichte abhängige, zeitliche Veränderung. Dabei treten parallel reversible und irreversible Prozesse auf. Bei der Inbetriebnahme der Zelle findet im Verlauf der ersten elektrischen Belastung eine signifikante Verringerung des kathodenseitigen Widerstandes, die Formierung, statt. Diese ist essentiell für die spätere Leistungsfähigkeit der Kathode. Die Beurteilung einer nicht formierten Zelle anhand von Impedanzspektren läßt einen effizienten Betrieb bei akzeptabler Leistungsdichte aussichtslos erscheinen. Erst durch die Formierung, deren Ablauf und

Umfang durch den zeitlichen Verlauf der elektrischen Belastung bestimmt ist, wird die Zelle in die Lage versetzt ihre Nennleistung zu liefern. Wird die Zelle nach Formierung längere Zeit ohne elektrische Belastung auf Betriebstemperatur gehalten, so steigt der Widerstand der Kathode erneut an. Die Zeitkonstanten der bei der Formierung ablaufenden Prozesse liegen in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen im Bereich von einigen Minuten bis hin zu mehreren Tagen.

Die Untersuchungen der Zellen vor und nach Betrieb sowie von elektrisch belasteten und unbelasteten Elektroden im Raster- und Transmissionselektronenmikroskop machten deutlich, daß die Formierung mit chemischen und mikrostrukturellen Veränderungen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt einhergeht. Eine Lanthanzirkonat-Fremdphase, die beim Aufsintern der LSM-Kathode auf den YSZ-Elektrolyten in Form einer ca. 100 nm dicken, isolierende Zwischenschicht entstehen kann, wird durch die elektrische Belastung zurückgebildet. Die Länge der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzen wird durch Diffusionsprozesse und die damit verbundene Ausbildung von Mikroporen an der LSM/YSZ-Grenzfläche vergrößert.

Während die mikrostrukturellen Veränderungen irreversibel sind, hängt die stabile chemische Zusammensetzung an der Grenzfläche, d.h. die Entstehung und Rückbildung der LZO-Schicht, von der Sauerstoffaktivität bzw. dem kathodenseitigen Spannungsverlust ab. Ursache für die Entstehung und Rückbildung ist die sich mit diesen Größen verändernde Stöchiometrie des Kathodenmaterials. Bei hoher Sauerstoffaktivität (Luft, keine elektrische Belastung) tendiert das Gleichgewicht durch die Oxidation von Mangan ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) in Richtung eines Sauerstoffüberschusses, der in der Perowskitstruktur nur durch Kationenleerstellen, in diesem Fall Lanthanleerstellen, realisiert werden kann. Freies oder freigesetztes Lanthan reagiert mit dem YSZ-Elektrolyten und bildet Lanthanzirkonat, das bei Absenkung der Sauerstoffaktivität entsprechend des kathodenseitigen Spannungsverlustes zurückgebildet wird. Die Ausbildung von Lanthanzirkonatschichten beim Sinterprozeß und im Leerlaufbetrieb wird durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der Kationen in YSZ noch verstärkt. Da die Löslichkeit von Mangan bedeutend höher ist, diffundieren größere Mengen Mangan in das YSZ-Elektrolytsubstrat, das verbleibende Lanthan wird nicht aufgenommen und verstärkt die Ausbildung der LZO-Schicht. Ein Manganüberschuß bzw. Lanthandefizit u in $\text{La}_{0,8-u}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ kann somit die Ausbildung der LZO-Schicht unterdrücken. Die Wechselwirkungen zwischen elektrischer Belastung und chemischem Gleichgewicht an der Grenzfläche LSM-Kathode / YSZ-Elektrolyt spielen bei Inbetriebnahme und dynamischer Belastung der Zelle eine entscheidende Rolle. Eine umfassende Analyse der Veränderung von Zusammensetzung und Mikrostruktur an der Grenzfläche in Abhängigkeit der elektrischen Belastung sowie quantitative Modelle zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens werden aufgrund der in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse mittlerweile in [VII] erarbeitet.

Der effiziente Einsatz der SOFC mit hohem Wirkungsgrad und Leistungsdichte bei niedrigeren Betriebstemperaturen erfordert eine signifikante Verringerung des Innenwiderstandes der Zelle. Wie

die hier durchgeführten Untersuchungen zeigten, wird mit der Standardzelle selbst bei hohen Betriebstemperaturen ($> 900\text{ °C}$) nicht die geforderte Leistungsfähigkeit bei entsprechenden Randbedingungen erreicht. Es konnte gezeigt werden, daß dafür im wesentlichen die Kathode, in der der größte Anteil der Verluste anfällt, verantwortlich ist. Die in der Kathode ablaufenden Prozesse sind thermisch aktiviert, eine Verringerung der Betriebstemperatur führt aufgrund der hohen Aktivierungsenergie zu einem signifikanten Anstieg des Widerstandes. Die Weiterentwicklung der Kathode im Hinblick auf die Verringerung des Polarisationswiderstandes auch bei abgesenkter Betriebstemperatur stand daher im Mittelpunkt weiterer Entwicklungsarbeiten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob sich der Polarisationswiderstand der Kathode durch den Einsatz alternativer Werkstoffe mit einer höheren katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion und verbesserten Transporteigenschaften für Sauerstoffionen reduzieren läßt. Derartige Materialien sind zwar seit langer Zeit bekannt, konnten aber bisher nicht erfolgreich eingesetzt werden, da sie mit dem YSZ-Elektrolyten chemisch wie auch thermomechanisch inkompatibel sind. Aus diesem Grund wurde versucht Kathoden auf Basis von Perowskiten der Zusammensetzung $(\text{La,Sr,Ca})(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ zu entwickeln, mit denen eine leistungsfähigere Kathode mit akzeptabler Kompatibilität zum Elektrolyten realisiert werden kann. Die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion und die Sauerstoffionenleitfähigkeit steigen im betrachteten Materialsystem im allgemeinen mit dem Kobaltgehalt auf dem B-Platz und der Dotierung auf dem A-Platz. Gleichzeitig steigt aber auch der TEC und die Neigung zu Reaktionen mit dem YSZ-Elektrolyten, so daß nur durch einen geeigneten Kompromiß zwischen Transporteigenschaften (katalytische Aktivität, Sauerstoffionenleitfähigkeit) und Kompatibilität eine optimale Zusammensetzung realisierbar sein konnte. Es wurden daher verschiedene Mischkristallreihen hergestellt, aus denen, nach Voruntersuchungen im Hinblick auf intrinsische Materialeigenschaften und Kompatibilität, geeignete Zusammensetzungen ausgewählt und als siebgedruckte Kathodenstruktur auf einem YSZ-Elektrolytsubstrat in Einzelzellen elektrisch charakterisiert wurden.

Eine signifikante Leistungssteigerung gegenüber der LSM-Kathode konnte mit keiner der alternativen Kathoden erzielt werden. Zusammensetzung, die im Hinblick auf ihre Materialeigenschaften ideal erschienen, zeigten die geringste Leistungsfähigkeit als Kathode. Bei allen Zusammensetzungen war bei Inbetriebnahme und späteren Lastwechseln im Betrieb ein Formierungsprozeß an der Kathode zu beobachten. Qualitativ zeigten die Kathoden ein Verhalten, wie es auch bei der LSM-Kathode beobachtet wurde, die absoluten Widerstandswerte sowie Umfang und Dauer der Formierung unterschieden sich hingegen signifikant. Während bei Mischkristallen im $(\text{La,Ca})(\text{Mn,Fe})\text{O}_3$ -System erst nach einer bis zu mehreren 100 h andauernden Formierung eine der LSM-Kathode vergleichbare Leistungsfähigkeit erreicht wurde, erreichten die Perowskite mit höherem Kobaltanteil auf dem B-Platz ($> 10\%$) bereits nach kurzer Zeit den minimalen Widerstandswert, der deutlich über dem der LSM-Kathode lag. Schon ein kurzzeitiges Abschalten der elektrischen Belastung hatte

aber einen erneuten Anstieg des Widerstandes zur Folge. Nach wenigen Stunden ohne elektrische Belastung war der Widerstand teilweise über den ursprünglichen Anfangswert gestiegen. Im „Langzeitbetrieb“ und bei Lastwechseln zeigten diese Kathoden eine kontinuierliche Degradation, so daß sie als Kathodenschicht in Verbindung mit einem YSZ-Elektrolyten nicht in Frage kommen. Erst durch die Einführung einer Schutzschicht, d.h. das Beschichten des YSZ-Elektrolyten mit dotiertem Ceroxid (GCO), einem gegenüber allen untersuchten Kathodenmaterialien kompatiblen Elektrolytmaterial, welches aufgrund seiner mischleitenden Eigenschaften in den reduzierenden Bedingungen an der Anode nicht als alleiniger Elektrolyt verwendet werden kann, konnten die unerwünschten Reaktionen zwischen Kathode und Elektrolyt unterbunden werden. Eine Formierung der Kathode wurde in diesem Schichtaufbau nicht beobachtet, ein Zeichen dafür, daß der Grenzflächenbereich nicht von Reaktionen zwischen Kathodenmaterial und GCO beeinflusst wird. Die in diesem Mehrschichtaufbau verwendete $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Co})\text{O}_3$ -Kathode besaß einen konstanten, belastungsunabhängigen Widerstandswert. Der Polarisationsanteil des kathodenseitigen Widerstandes lag unter ansonsten vergleichbaren experimentellen Bedingungen unter dem einer LSM-Kathode und zeigte zudem eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit. Allerdings führte die Interdiffusion beim Aufsintern der GCO-Schicht auf das YSZ-Substrat zur Ausbildung einer Interdiffusionszone mit geringerer Leitfähigkeit, die eine signifikante Erhöhung des Elektrolytwiderstandes zur Folge hatte. Die Leistungsfähigkeit der untersuchten Kathodenstrukturen lag oberhalb einer Betriebstemperatur von 900 °C unter der einer LSM-Kathode. Bei Betriebstemperaturen ≤ 850 °C wurde die Leistungsfähigkeit der LSM-Kathode aufgrund der geringeren Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der $(\text{La,Ca})(\text{Fe,Co})\text{O}_3/\text{GCO}$ -Kathode hingegen übertroffen.

Die Untersuchungen an den verschiedenen Kathoden haben gezeigt, daß die Leistungsfähigkeit von Kathodenmaterialien im System $(\text{La,Sr,Ca})(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ in Verbindung mit einem YSZ-Elektrolyten von der chemischen Kompatibilität bestimmt wird. Die sich durch eine höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit kobalthaltiger Zusammensetzungen ergebenden Vorteile werden durch die Ausbildung stabiler, mehrere 100 nm dicker LZO-Schichten an der Grenzfläche zum YSZ-Elektrolyten, die beim Sintern der Kathodenschicht entstehen und im Langzeitbetrieb weiter anwachsen, kompensiert. Aber auch bei anderen untersuchten Zusammensetzungen im $(\text{La,Sr,Ca})(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ -System können in Abhängigkeit der Herstellungs- und Betriebsbedingungen Fremdphasen an der Grenzfläche zum YSZ-Elektrolyten auftreten, die einen Formierungsprozeß nach einer Veränderung der elektrischen Belastung hervorrufen. Bisherige Untersuchungen deuten darauf hin, daß diese Formierung auf eine den Spannungsverlusten an der Kathode entsprechende, lokale Veränderung der Sauerstoffaktivität an der Grenzfläche zurückzuführen ist, die das Gleichgewicht zwischen den vorliegenden Phasen verändert. Dies kann, wie bei der LSM-Kathode, zur Rückbildung der widerstandserhöhenden Fremdphase führen. Bilden die Fremdphasen aufgrund der Inkompatibilität des Kathodenwerkstoffes hingegen wesentlich dickere, stabile Schichten aus,

so wird die vollständige Rückbildung dieser unmöglich. Die Prozesse, die bei der Formierung von Kathoden dieser Zusammensetzungen abliefen, blieben verborgen. Die Grenzfläche Kathode / Elektrolyt wurde nach Betrieb immer von einer durchgängigen mehrere 100 nm dicken Fremdphasenschicht dominiert, die vor Betrieb in geringerem Umfang vorhanden war.

Die Wechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt können einerseits durch eine geeignete Schutzschicht nahezu vollständig unterbunden werden, die hier entwickelte GCO-Schutzschicht stellt aber in Bezug auf den Übergang zum YSZ-Elektrolyten noch keine endgültige Lösung dar. Ein entscheidender Vorteil dieses Zelltyps ist der konstante, wenn vielleicht auch geringfügig höhere Innenwiderstand, der weitgehend unabhängig von der Vorgeschichte der Zelle ist. Bei hohen Betriebstemperaturen im Langzeitbetrieb ist aber eine zusätzliche Degradation durch Interdiffusion an der Grenzfläche Ceroxid/Zirkonoxid zu erwarten. Ein Ceroxid/Zirkonoxid-Verbund bietet aber die ideale Voraussetzung für eine bei niedrigen Betriebstemperaturen hocheffiziente Kathode, insofern es gelingt die Interdiffusion an der Ceroxid/Zirkonoxid-Grenzfläche zu unterbinden. Eine andere Möglichkeit auch mit mischleitenden Kathodenmaterialien die Leistungsfähigkeit einer elektrolytgestützten Zelle signifikant zu steigern konnte im Rahmen von [I] durch den Einsatz von Dünnschichtkathoden realisiert werden. Die nanoporösen Dünnschichten (Dicke ca. 100 nm) benötigen zum einen keine hohen Temperaturen bei der Herstellung. Zum anderen ist die maximale Dicke einer Fremdphasenschicht an der Grenzfläche zum YSZ durch die Dicke der Kathode begrenzt. Die im Vergleich zur LSM-Dünnschichtkathode signifikant höhere Leistungsfähigkeit der LSC-Dünnschichtkathode läßt vermuten, daß die LSC-Schicht, entgegen aller Erwartungen, auch bei hohen Betriebstemperaturen über längere Zeiträume (1000 h) stabil in direktem Kontakt mit dem YSZ-Elektrolyten vorliegt.

Mischleitende Dünnschichtkathoden bieten den bisherigen Ergebnissen zufolge die Möglichkeit elektrolytgestützte Zellen auch bei Temperaturen bis hinab zu ca. 850 °C (yttriumdotiertes Zirkonoxid) bzw. 750 °C (scandiumdotiertes Zirkonoxid) effizient zu betreiben. Dabei steht die Frage, aus welchem Grund die ansonsten inkompatiblen Materialien als Dünnschichtkathode eine hohe Stabilität in Kontakt mit zirkonoxid-basierten Festelektrolyten aufweisen, noch offen. Die Kombination von Dick- und Dünnschichttechnologien bietet weiterhin vielfältige Möglichkeiten zur Entwicklung hocheffizienter Zellen für abgesenkte Betriebstemperaturen. So werden auf Basis der hier erarbeiteten Ergebnisse kathodengestützte Zellen mit zweischichtigem Ceroxid/Zirkonoxid-Dünnschicht-elektrolyt für Betriebstemperaturen zwischen 600 und 800 °C in [II] entwickelt.

7 Anhang

7.1 Thermodynamische Wirkungsgrade von BSZ und Wärmekraftmaschine

Im Falle einer idealen Wärmekraftmaschine mit einer Wärmequelle der Temperatur T_1 und einer Wärmesenke mit der Temperatur T_2 ergibt sich der maximale theoretische Wirkungsgrad (Carnot Wirkungsgrad) aus dem Verhältnis der erzeugten Arbeit (d.h. der Differenz zwischen aufgenommener Wärme ΔQ_1 zu abgegebener Wärme ΔQ_2) zu der aufgewendeten Wärme ΔQ_1 .

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärme}} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (7.1)$$

Im Falle einer idealen, verlustfreien BSZ ergibt sich der thermodynamische Wirkungsgrad nach Gleichung (1.3). Hier werden für ΔG und ΔH in der Regel die Werte unter Standardbedingungen d.h. die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_0(T)$ bei der Betriebstemperatur T der Zelle und die Verbrennungswärme ΔH_0 (stöchiometrische Verbrennung unter Standardbedingungen) eingesetzt. Je nachdem ob das Reaktionsprodukt H_2O flüssig oder gasförmig anfällt, ergeben sich zwei verschiedene Werte für ΔG und ΔH . Die entsprechenden ΔH -Werte des Brennstoffs sind auch als oberer (HHV: higher heating value) und unterer Heizwert (LHV: lower heating value) geläufig. Für Erdgas ergibt sich beispielsweise ein LHV/HHV-Verhältnis von ca. 0,9. In Tabelle 7.1 sind die thermodynamischen Daten verschiedener Brennstoffzellenreaktionen angegeben. Es handelt sich hier um die Werte bei stöchiometrischer „Verbrennung“ des Brennstoffs mit reinem Sauerstoff. Die Standardzellspannung U_0 entspricht in etwa dem Mittelwert der von den lokalen Gaszusammensetzungen im Stack abhängigen EMK.

Tabelle 7.1: thermodynamische Daten für verschiedene Brennstoffzellenreaktionen [2]

Brennstoff	Reaktion	ΔH_0 kJ mol ⁻¹	ΔG_0 kJ mol ⁻¹	n	U_0 V	η_{th} %
Wasserstoff	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,8	-237,2	2	1,229	83,0
Methan	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-889,9	-817,6	8	1,060	91,9
Kohlenmonoxid	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-282,8	-257,0	2	1,332	90,9
Kohlenstoff	$\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$	-110,5	-137,2	2	0,711	124,1

bei 298 K, oberer Heizwert, Reaktionsprodukt: (l) = liquid, (g) = gaseous

Aus thermodynamischer Sicht wird die Reaktionsenthalpie der Zellreaktion zu einem Teil über die freie Reaktionsenthalpie in elektrische Arbeit, zum anderen Teil über die Entropieänderung in Wärme umgesetzt.

$$\Delta H = -W_{\text{el}} + Q = \Delta G + Q = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (7.2)$$

Damit läßt sich der thermodynamische Wirkungsgrad schreiben als:

$$\eta_{\text{th}} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (7.3)$$

Für eine Reaktion mit negativer Reaktionsenthalpie ΔS ist $\Delta G_0 > \Delta H_0$ (siehe Tabelle 7.1 unten) und es ergibt sich ein thermodynamischer Wirkungsgrad größer 1, für den Ablauf der Zellreaktion müßte Wärme aus der Umgebung aufgenommen werden d.h. $Q < 0$.

Im Falle einer idealen Wärmekraftmaschine wird die gesamte Reaktionsenthalpie ΔH in Wärme umgesetzt, wobei T_v die Reaktionstemperatur, d.h. die maximale Temperatur die in einer Wärmekraftmaschine genutzt werden könnte, ist.

$$\Delta H = Q = T_v \cdot \Delta S \quad (7.4)$$

Setzt man nun $T_1 = T_v = \Delta H / \Delta S$ und nimmt an, daß ΔH und ΔS hinreichend temperaturunabhängig sind, so folgt mit

$$\Delta G(T) = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (7.5)$$

daß der Carnot-Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine mit der Temperatur der Wärmequelle $T_1 = T_v$ und der Temperatur T_2 der Wärmesenke gleich dem Wirkungsgrad einer idealen verlustfreien Brennstoffzelle mit der Betriebstemperatur T_2 ist.

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\Delta G(T_2)}{\Delta H} = \eta_{\text{th}}(T_2) \quad (7.6)$$

Mit realen Wärmekraftmaschinen können diese Wirkungsgrade allerdings aufgrund der Temperaturbereiche, in denen die T_v -Werte üblicher Brennstoffe liegen, nicht erzielt werden. Es existieren bisher keine Werkstoffe bzw. Wärmedämm- oder Kühltechniken für Gas- und Dampfturbinen, die in diesen Temperaturbereichen eine ausreichende Stabilität und Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Der eigentliche Vorteil von BSZ liegt nicht in einem prinzipiell höheren Wirkungsgrad im Vergleich zu einer idealen Wärmekraftmaschine, sondern in der Unabhängigkeit ihres Wirkungsgrades von der hohen Betriebstemperatur [2].

7.2 Theoretische Zellspannung einer H_2/O_2 -Zelle mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyt

Bei Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel, wird in einer BSZ mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyten die Knallgasreaktion (7.7) in die kathodenseitige (7.8) und die anodenseitige (7.9) Teilreaktion aufgespalten.



In der Realität laufen selbst diese einfachen Teilreaktionen in mehreren seriellen und/oder parallelen Schritten ab, was bei der Berechnung der theoretischen Zellspannung aber keine Rolle spielt. Bei

Verwendung anderer Brennstoffe wie Erd- oder Braunkohlegas finden wesentlich kompliziertere Reaktionsvorgänge statt.

Im unbelasteten Fall ($I_{\text{last}} = 0 \text{ A}$) finden auch keine elektrochemischen Teilreaktionen und kein Ionentransport durch den Elektrolyten statt. Mit Hilfe des elektrochemischen Potentials der Sauerstoffionen läßt sich dann die elektrische Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bestimmen. Das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen ist eine molare Größe mit der Dimension einer Energie (J/mol). Die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten beschreibt die zur Verschiebung eines Mols der entsprechenden Ionen zwischen diesen Punkten benötigte bzw. freigesetzte Energie. Ein Gradient im elektrochemischen Potential eines beweglichen Ladungsträgers ist immer mit einem Transport der Teilchen in Richtung niedrigeren Potentials also einem Stromfluß verbunden. Findet kein Ionentransport statt, muß demnach das elektrochemische Potential konstant sein.

$$\bar{\mu} = \text{const.} \quad (7.10)$$

Das elektrochemische Potential setzt sich aus dem chemischen Potential μ und dem elektrischen Potential Φ zusammen. Das elektrische Potential Φ in (7.11) wird mit der Ladung $n \cdot F$ eines Mols dieser Ionen multipliziert um die passende Dimension zu erhalten. (Faraday-Konstante $F = 96485,3 \text{ As/mol}$, hier $n = -2$).

$$\bar{\mu} = \mu + nF\Phi \quad (7.11)$$

Das chemische Potential ist von der Konzentration c des Stoffes abhängig, die auch durch den entsprechenden Stoffmengenanteil x oder Partialdruck p im Falle von Gasen ausgedrückt werden kann.

$$\mu = \mu_{oc} + RT \cdot \ln \frac{c}{c_0} = \mu_{ox} + RT \cdot \ln x = \mu_{op} + RT \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (7.12)$$

Da im Elektrolyten eine sehr hohe Anzahl von beweglichen Ionen vorhanden ist, nimmt man i.a. an, daß deren Konzentration und damit auch das chemische Potential, abgesehen von einer dünnen Schicht an den Elektroden, konstant ist. Dann ist nach (7.10) und (7.11) auch das elektrische Potential Φ konstant, der Elektrolyt ist im Inneren feldfrei. Ebenso sind die Elektroden bis auf eine Grenzschicht zum Elektrolyten im unbelasteten Fall feldfrei. In diesen Bereichen der Zelle werden aufgrund der chemischen Potentialdifferenz des Sauerstoffs bzw. der Sauerstoffionen Raumladungen aufgebaut, die eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt erzeugen. Da die räumliche Ausdehnung dieser Zonen gering ist, können sie auch als eine Art elektrische Doppelschicht betrachtet werden, die zu einem Potentialversatz an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt führt. Unter der Annahme, daß es sich um eine ideale reversibel arbeitende Zelle handelt, läßt sich die Zellspannung im unbelasteten Fall über die Halbzellenpotentiale an den Elektroden berechnen. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird für die Teilreaktionen (7.8) und (7.9) die Summe der

mit den stöchiometrischen Zahlen gewichteten elektrochemischen Potentiale der Reaktionspartner gleich der der Reaktionsprodukte.

$$\frac{1}{2}\bar{\mu}_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{kat}}} + 2\bar{\mu}_{\text{e}_{\text{kat}}} = \bar{\mu}_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} \quad (7.13)$$

$$\bar{\mu}_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} + \bar{\mu}_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} + 2\bar{\mu}_{\text{e}_{\text{An}}} \quad (7.14)$$

Die elektrochemischen Potentiale können nach (7.11) bestimmt werden. Bei ungeladenen Stoffen ist das elektrochemische Potential gleich dem chemischen Potential.

Dann gilt auf der Kathodenseite:

$$\bar{\mu}_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{kat}}} = \mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{kat}}} \quad (7.15)$$

$$\bar{\mu}_{\text{e}_{\text{kat}}} = \mu_{\text{e}} - F\Phi_{\text{Kat}} \quad (7.16)$$

$$\bar{\mu}_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} = \mu_{\text{O}^{2-}} - 2F\Phi_{\text{Ei}} \quad (7.17)$$

und auf der Anodenseite:

$$\bar{\mu}_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} = \mu_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} - 2F\Phi_{\text{Ei}} \quad (7.18)$$

$$\bar{\mu}_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} \quad (7.19)$$

$$\bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} \quad (7.20)$$

$$\bar{\mu}_{\text{e}_{\text{An}}} = \mu_{\text{e}} - F\Phi_{\text{An}} \quad (7.21)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Halbzellenpotentiale $\Delta\Phi_{\text{Kat}}$ und $\Delta\Phi_{\text{An}}$:

$$\Delta\Phi_{\text{Kat}} = \Phi_{\text{Kat}} - \Phi_{\text{Ei}} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{kat}}} + 2\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} \right) \quad (7.22)$$

$$\Delta\Phi_{\text{An}} = \Phi_{\text{An}} - \Phi_{\text{Ei}} = \frac{1}{2F} \left(\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} + 2\mu_{\text{e}} - \mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} - \mu_{\text{O}_{\text{Ei}}^{2-}} \right) \quad (7.23)$$

$$U_{\text{th}} = \Delta\Phi_{\text{Kat}} - \Delta\Phi_{\text{An}} = \Phi_{\text{Kat}} - \Phi_{\text{An}} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{kat}}} + \mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} \right) \quad (7.24)$$

Die theoretische Zellspannung U_{th} entspricht der Differenz der Halbzellenpotentiale. Die chemischen Potentiale lassen sich durch die Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Gase ausdrücken.

$$\mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{kat}}} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)_{\text{kat}}}{P_0}\right) \quad (7.25)$$

$$\mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2)_{\text{An}}}{P_0}\right) \quad (7.26)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P_0}\right) \quad (7.27)$$

Dann ergibt sich für die theoretische Zellspannung folgender Ausdruck:

$$U_{\text{th}} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^0 + \mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P(\text{H}_2)_{\text{An}} \sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{kat}}}}\right) \quad (7.28)$$

An der Anode stellt sich das Gleichgewichtspotential des Sauerstoffs entsprechend der Reaktion (7.7) ein.

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{An}}} + \mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} \quad (7.29)$$

Für die chemischen Potentiale der Gase auf der Anodenseite gilt:

$$\mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)_{\text{An}}}{P_0}\right) \quad (7.30)$$

$$\mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2)_{\text{An}}}{P_0}\right) \quad (7.31)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P_0}\right) \quad (7.32)$$

Damit ergibt sich der erste Summand der Gleichung (7.28) in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung.

$$\frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^0 + \mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P(\text{H}_2)_{\text{An}} \cdot \sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{An}}}}\right) \quad (7.33)$$

Mit (7.33) in (7.28) eingesetzt folgt für die theoretische Zellspannung:

$$U_{\text{th}} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{\sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{Kat}}}}{\sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{An}}}}\right) \quad (7.34)$$

Die Zellspannung wird demnach von dem Konzentrations- oder Partialdruckunterschied der ionenbildenden Gasspezies bestimmt. Die Zellspannung scheint hier linear mit der Temperatur zu steigen. Da der Sauerstoffpartialdruck an der Anode aber von Temperatur und Brenngaszusammensetzung abhängt, ist dies nicht der Fall.

Die Zellspannung läßt sich entsprechend als Summe einer Standardzellspannung $U_0(T)$ und eines partialdruckabhängigen Ausdrucks darstellen. Die Standardzellspannung stellt sich für den Fall atmosphärischen Druckes aller Reaktionspartner und Produkte ein. An der Anode herrscht ein Gleichgewichtszustand, die freie Reaktionsenthalpie ΔG wird zu Null.

$$\Delta G = \Delta G_0(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P(\text{H}_2)_{\text{An}} \cdot \sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{An}}}}\right) = 0 \quad (7.35)$$

Das Massenwirkungsgesetz für (7.7) beschreibt den Zusammenhang zwischen den Partialdrücken an der Anode.

$$K(T) = \frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P(\text{H}_2)_{\text{An}} \cdot \sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{An}}}} \quad (7.36)$$

Die Massenwirkungskonstante K hängt mit der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG_0 dieser Reaktion zusammen.

$$-\Delta G_0 = \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^0 + \mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) = RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})_{\text{An}}}{P(\text{H}_2)_{\text{An}} \cdot \sqrt{P(\text{O}_2)_{\text{An}}}}\right) \quad (7.37)$$

Diese ist über die Standardreaktionsentropie ΔS_0 von der Temperatur abhängig.

$$\Delta G_0(T) = \Delta H_0 - T \cdot \Delta S_0 \quad (7.38)$$

Damit wird die Temperaturabhängigkeit der Standardzellspannung maßgeblich von der Reaktionsentropie bestimmt.

$$U_0(T) = \frac{-\Delta G_0(T)}{2F} \quad (7.39)$$

Die Zellspannung ergibt sich entsprechend (7.28) aus der Standardzellspannung und den Gaszusammensetzungen:

$$U_{th} = U_0(T) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{P(H_2O)_{An}}{P(H_2)_{An} \cdot \sqrt{P(O_2)_{Kat}}}\right) \quad (7.40)$$

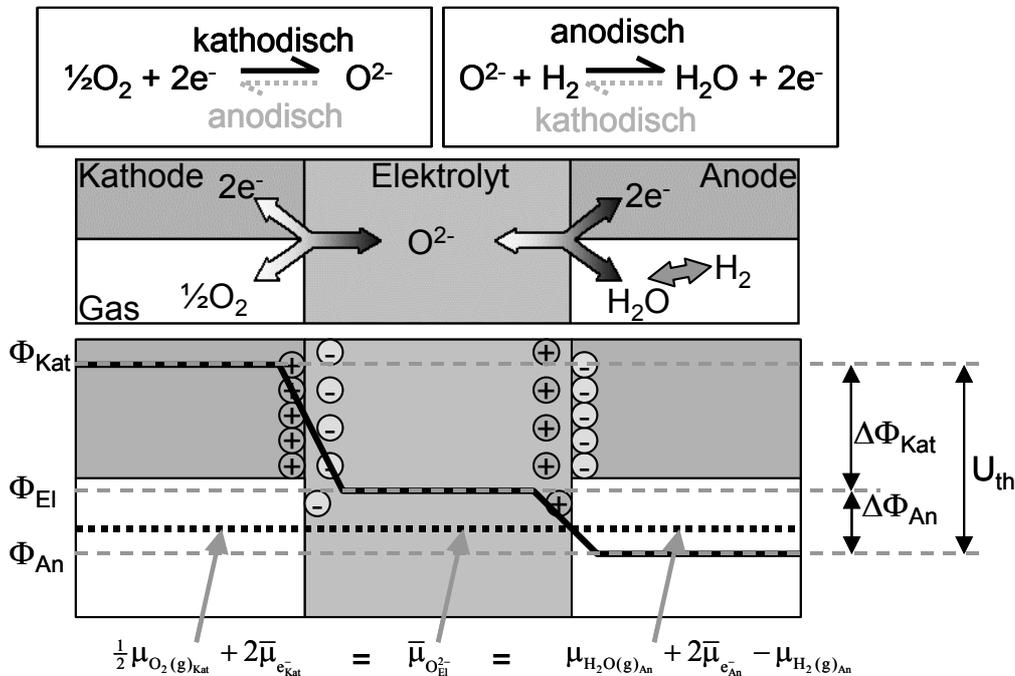


Abbildung 7.1 Reaktionen und Potentialverläufe

Kathodische und anodische Teilreaktionen in einer BSZ mit sauerstoffionenleitendem Elektrolyten und elektronenleitenden Gaselektroden. Die Reaktionen führen zum Aufbau elektrischer Doppelschichten an den Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt. Im unbelasteten Fall wird der Gradient im chemischen Potential des Sauerstoffs bzw. der Sauerstoffionen durch einen entsprechenden Verlauf des elektrischen Potentials kompensiert, so daß das elektrochemische Potential der entsprechenden Spezies konstant ist (stark vereinfachte Darstellung). Aus dem Verlauf des elektrischen Potentials ergibt sich die Zellspannung U_{th} . [1]

Die Belastung der Zelle mit einem Strom führt zu einem Gradienten des elektrochemischen Potentials. Die Zellspannung sinkt aufgrund verschiedener innerer Verluste ab (siehe Kap. 1.3). Da die Ladungsträgerkonzentration im Elektrolyten sehr hoch ist, bleibt das chemische Potential der Sauerstoffionen praktisch konstant. Es stellt sich eine dem elektrochemischen Potentialgradienten entsprechende elektrische Feldstärke ein. Polarisationsverluste werden durch die elektrochemischen Teilschritte beim Ein- und Ausbau der Atome bzw. Ionen in den Elektrolyten sowie Konzentrationsänderungen der Reaktanden und Reaktionsprodukte in den aktiven Schichten der Elektroden hervorgerufen. Die chemische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt sinkt, was nach (7.22) und (7.23) zu einem Absinken der Halbzellenpotentiale führt. Die Aufteilung der Zellspannung auf die Halbzellenpotentiale $\Delta\Phi_{An}$ und $\Delta\Phi_{Kat}$ sowie die Höhe der Polarisationsverluste an Anode und Kathode hängen von der Reaktionskinetik der Elektroden ab.

7.3 Theoretische Zellspannung bei anderen Brennstoffen

Die Berechnung der theoretischen Zellspannung für eine beliebige Zellreaktion kann im Falle eines sauerstoffionenleitenden Elektrolyten entsprechend (7.34) erfolgen. Entscheidend ist der Sauerstoffpartialdruck, der sich in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung an der Anode einstellt. Entsprechend muß im Falle eines protonenleitenden Elektrolyten der Wasserstoffpartialdruck an den Elektroden verwendet werden.

Der Sauerstoffpartialdruck an der Anode läßt sich über die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion unter den gegebenen Randbedingungen bestimmen. Die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta G_0(T)$ läßt sich aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H_0(T)$ und der Reaktionsentropie $\Delta S_0(T)$ berechnen. In vielen Fällen kann die Temperaturabhängigkeit von ΔH_0 und ΔS_0 vernachlässigt werden (7.38). Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie ergeben sich aus der Differenz der stöchiometrisch gewichteten Enthalpien bzw. Entropien der Reaktanden und Reaktionsprodukte.

$$\Delta H_0(T) = \sum_{\text{Produkte}} m_j \cdot H_j(T) - \sum_{\text{Reaktanden}} m_i \cdot H_i(T) \quad (7.41)$$

$$\Delta S_0(T) = \sum_{\text{Produkte}} m_j \cdot S_j(T) - \sum_{\text{Reaktanden}} m_i \cdot S_i(T) \quad (7.42)$$

Die Enthalpien $H(T)$ der Reaktanden und Reaktionsprodukte lassen sich mit der Standardbildungsenthalpie H_{f0} (bei 1,013 bar, 25 °C (298 K)) und der Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_p(T)$ unter eventueller Berücksichtigung der Schmelz- ($\Delta_s H$) und Verdampfungsenthalpie ($\Delta_v H$) berechnen.

$$H(T) = H_{f0} + \int_{298K}^T c_p^{s,l,g}(\tau) \cdot d\tau \pm (\Delta_s H, \Delta_v H) \quad (7.43)$$

Analog läßt sich die Entropie bestimmen.

$$S(T) = S_0 + \int_{298K}^T \frac{c_p^{s,l,g}(\tau)}{\tau} \cdot d\tau \pm (\Delta_s S, \Delta_v S) \quad (7.44)$$

Die Wärmekapazität einer Substanz, eine meßbare Größe, läßt sich in den meisten Fällen für die feste, flüssige und gasförmige Phase (solid, liquid, gaseous) mit jeweils angepaßten Koeffizienten durch folgendes Polynom approximieren:

$$c_p^{s,l,g}(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (7.45)$$

In Tabelle 7.2 sind die für Brennstoffzellenreaktionen interessanten Standardbildungs-, Schmelz-, und Verdampfungsenthalpien und Entropien sowie die Koeffizienten für die Approximation der isobaren Wärmekapazität für einige relevante Verbindungen zusammengestellt. Damit läßt sich prinzipiell die theoretische Zellspannung für verschiedene Zellreaktionen berechnen. Voraussetzung ist, daß die elektrochemische Reaktion entsprechend der Reaktionsgleichung abläuft und keine weiteren Zwischenprodukte durch vorgelagerte katalytische Reaktionen entstehen.

Tabelle 7.2: thermodynamische Daten verschiedener Reaktanden und Reaktionsprodukte

Substanz	a	b	c	H ₀	S ₀	Δ _v H	Δ _v S
Einheit	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	J·mol ⁻¹ ·K ⁻²	J·mol ⁻¹ ·K	J·mol ⁻¹	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	J·mol ⁻¹	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
O ₂	29,96	4,18·10 ⁻³	-1,67·10 ⁵	0	205,03	-	-
N ₂	28,58	3,76·10 ⁻³	-0,50·10 ⁵	0		-	-
H ₂	27,28	3,26·10 ⁻³	0,50·10 ⁵	0	130,59	-	-
H ₂ O (l)	75,48	0	0	-285840	69,94	40670	109
H ₂ O (g)	30,54	10,29·10 ⁻³	0	-	-	-	-
CO	28,41	4,10·10 ⁻³	-0,46·10 ⁵	-110520	197,91	-	-
CO ₂	44,22	8,79·10 ⁻³	-8,62·10 ⁵	-393510	213,64	-	-
CH ₄	23,64	47,86·10 ⁻³	-1,92·10 ⁵	-74850	186,19	-	-

Daten für 298 K < T < 2500 K

Diese ist für verschiedene Zellreaktionen in Abbildung 7.2 unter der Annahme, daß die obengenannten Voraussetzungen zutreffen, wiedergegeben.

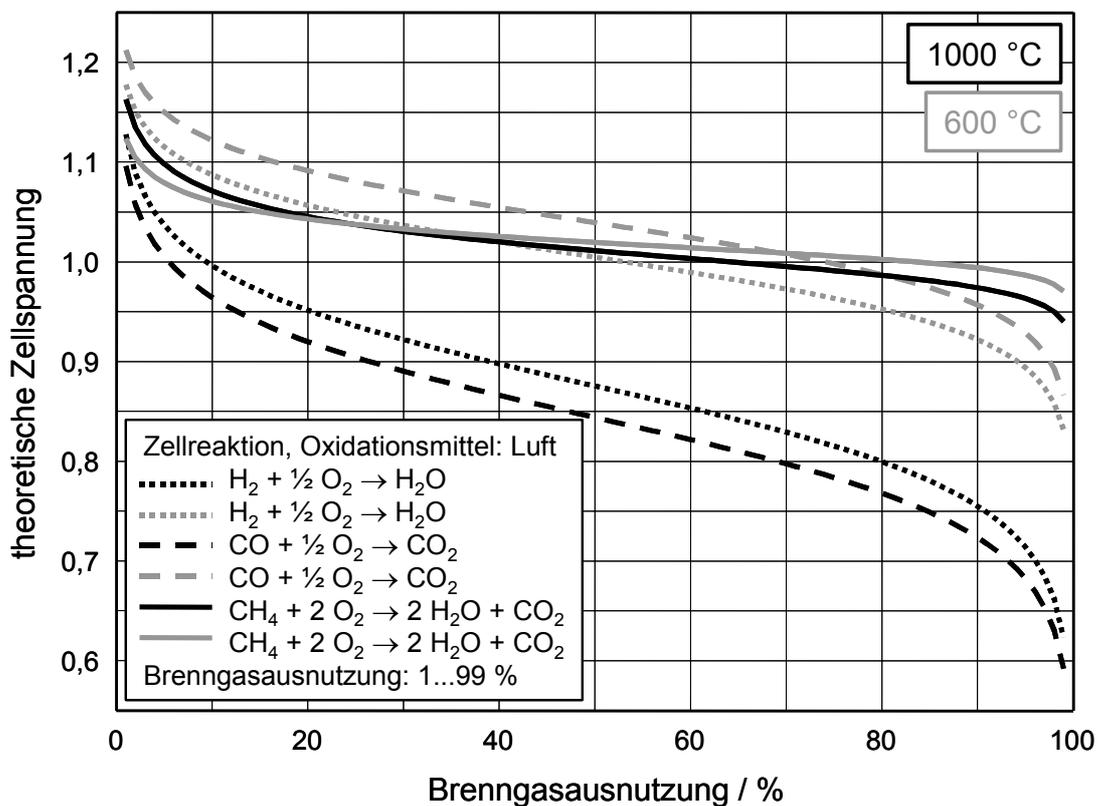


Abbildung 7.2 theoretische Zellspannung

Theoretische Zellspannung einer in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung und der Temperatur für verschiedene Brenngase. Hier wird angenommen, daß die elektrochemische Umsetzung des Brenngases direkt abläuft.

In der Realität wird sich in Abhängigkeit der zugeführten Gaszusammensetzung, Temperaturverteilung, Gasströmung und elektrischer Stromdichteverteilung im Stack sowie der katalytischen Aktivität der mit dem Gas in Berührung kommenden Werkstoffe eine lokal „metastabile“ Brenngaszusammensetzung in einem BSZ-Stack ergeben, die nicht zwangsläufig dem thermodynamischen

Gleichgewichtszustand entspricht. Die lokale Zusammensetzung des Brenngases bestimmt dann in Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität der Anode die lokale EMK.

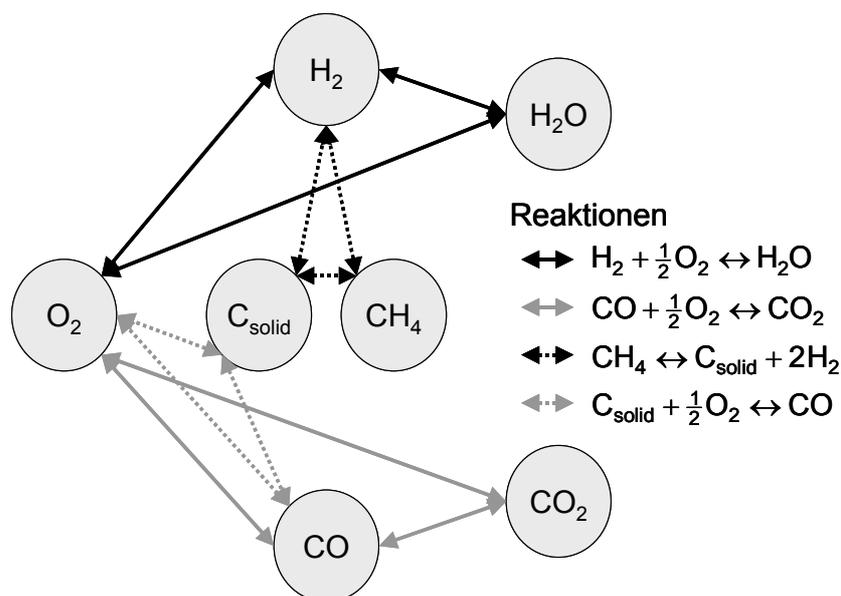


Abbildung 7.3 Bestandteile des Brenngases bei Methanbetrieb.

Kommen komplexe Kohlenwasserstoffe als Brennstoff zum Einsatz, laufen in der Anode in Abhängigkeit von Betriebstemperatur, Druck und vorhandenen Katalysatoren verschiedene katalytische und elektrochemische Reaktionen ab. Schon beim Einsatz von „einfachen“ Kohlenwasserstoffen wie z.B. Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas, können eine größere Anzahl von Verbindungen im Brenngas auftreten, zwischen denen lokal ein metastabiler Gleichgewichtszustand ausgebildet wird.

In der Ebene eines bipolar verschalteten BSZ-Stacks ergibt sich entsprechend der Differenz zwischen lokaler EMK und Arbeitsspannung (= lokaler Spannungsverlust) sowie dem von der lokalen Gaszusammensetzung und Temperatur abhängigen Innenwiderstand der Zelle die lokale Stromdichte. Im Falle monopolarer Verschaltung (Kap. 1.4.4) variiert die Arbeitsspannung ebenfalls mit dem Ort, die ohmschen Verluste, die beim Stromtransport in den Elektroden anfallen müssen zusätzlich berücksichtigt werden.

7.4 Gasfluß, Stromäquivalent und Brenngasausnutzung

Die der Zelle zugeführten Gasströme sind in der vorliegenden Arbeit in Standardliter bzw. Standardkubikzentimeter pro Minute (slm bzw. sccm, Gasvolumen pro Minute bei 0 °C und 1013 mbar) und/oder in Form eines Stromäquivalents I_m (A_{aq}) angegeben. Das Stromäquivalent ist der elektrische Strom, der durch die Zelle fließen müßte, um das zugeführte Gas vollständig umzusetzen. Das Verhältnis von Laststrom zu Stromäquivalent ist die Gasausnutzung β_f . In Tabelle 7.3 sind die Zusammenhänge zwischen Gasfluß und Stromäquivalent für die hier verwendeten Gase zusammengestellt. Da die zugeführte Gasmenge oftmals auch als Massenstrom (g/h) angegeben wird, sind die Umrechnungsfaktoren hier mit angegeben, die Angabe des Gasflusses als Massenstrom wird hier aber nicht weiter verwendet.

Tabelle 7.3: Stromäquivalente für verschiedene Betriebsgase

Gas	Ladungszahl	Ladung/Molekül	Ladung/mol	Ladung/Vol.	Stromäquivalente	
O ₂	4	6,408·10 ⁻¹⁹ As	385889 As/mol	17,22 As/sccm	287 mA/sccm	3,34 A/(g/h)
Luft	0,84	1,346·10 ⁻¹⁹ As	81036 As/mol	3,62 As/sccm	60 mA/sccm	0,78 A/(g/h)
H ₂	2	3,204·10 ⁻¹⁹ As	192944 As/mol	8,61 As/sccm	143 mA/sccm	26,79 A/(g/h)
CO	2	3,204·10 ⁻¹⁹ As	192944 As/mol	8,61 As/sccm	143 mA/sccm	1,91 A/(g/h)
C	4	6,408·10 ⁻¹⁹ As	385889 As/mol	17,22 As/sccm	287 mA/sccm	8,93 A/(g/h)
CH ₄	8	1,282·10 ⁻¹⁸ As	771779 As/mol	34,44 As/sccm	574 mA/sccm	13,40 A/(g/h)

sccm: Standardkubikzentimeter (0 °C, 1013 mbar)

Bei elektrischer Belastung verändert sich die Gaszusammensetzung beim passieren der Elektrode. Die lokale EMK eines inkrementalen Zellflächenelements (isothermer Bereich mit lateral konstanter Gaszusammensetzung) wird von den zugeführten Gasmengen, deren Zusammensetzung und dem lokalen Gasumsatz, d.h. der lokalen Stromdichte bestimmt. Sie ist daher ortsabhängig. Nur im Falle von $\beta_f \approx 0$ (d.h. die Brenngaszusammensetzung über der Elektrode verändert sich praktisch nicht da $I_m \gg I_{last}$) kann von einer konstanten EMK gleich der Leerlaufspannung ausgegangen werden ($U_L = EMK$)

7.5 Zellspannung einer Sauerstoffkonzentrationszelle mit mischleitendem Elektrolyten

Für die theoretische Zellspannung einer Sauerstoffkonzentrationszelle mit rein ionenleitendem Elektrolyten gilt:

$$U_{th} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p(O_2)_K}{p(O_2)_A} \right) = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \int_{p(O_2)_A}^{p(O_2)_K} d \ln(p(O_2)) \quad (7.46)$$

Besitzt der Elektrolyt eine zusätzliche elektronische Leitfähigkeit, so läßt sich diese durch einen der idealen Zelle parallelgeschalteten Widerstand R_e beschreiben, durch den auch im Leerlaufbetrieb ein Strom fließt. Für die Leerlaufspannung gilt dann im Falle idealer Elektroden:

$$U_0 = \frac{R_e}{R_e + R_i} \cdot U_{th} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_e} \cdot U_{th} = t_i \cdot U_{th} \quad (7.47)$$

Ist die Überföhrungszahl t_i des Elektrolyten eine Funktion des Sauerstoffpartialdrucks $t_i(p(O_2))$ dann folgt:

$$U_0 = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \int_{p(O_2)_A}^{p(O_2)_K} t_i(p(O_2)) d \ln(p(O_2)) \quad (7.48)$$

Im Falle realer Elektroden wird die Berechnung der Zellspannung wesentlich komplexer, da die nichtlinearen, von der Gaszusammensetzung abhängigen Polarisationswiderstände der Elektroden berücksichtigt werden müssen.

7.6 Verluste

Die bei elektrischer Belastung einer BSZ ablaufenden Transportprozesse verursachen in der Regel Verluste. Ein Teil der freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion wird durch den Transport von Ladungsträgern, Gasmolekülen, Ionen und anderen Spezies „verbraucht“, d.h. in Wärme umgesetzt. Prinzipiell kann zwischen dem Stofftransport in einer (homogenen) Phase und dem über eine Phasengrenze hinweg unterschieden werden. Der Stofftransport in einer Phase kann durch einen Konzentrationsgradienten (exakter: Gradient des chemischen Potentials bzw. der chemischen Aktivität) der zu transportierenden Spezies, durch ein elektrisches Feld (elektrischer Potentialgradient) bzw. der Kombination aus elektrischem Feld und Konzentrationsgradient (elektrochemische Potentialgradient) hervorgerufen werden.

Im Falle elektrisch neutraler Teilchen (z.B. alle nicht geladenen Gasmoleküle) erfolgt der Stofftransport immer über einen Konzentrationsgradienten. Das gleiche gilt für geladene Teilchen in einer Phase in der weitere Ladungsträger mit höherer Konzentration und Beweglichkeit ein elektrisches Feld (vollständig) kompensieren. In einer mischleitenden Elektrode, in der die elektronische Leitfähigkeit die ionische um Größenordnungen übertrifft, ist das elektrische Potential (nahezu) konstant, der Transport von Ionen erfolgt im wesentlichen aufgrund eines chemischen Potentialgradienten da der elektrische Potentialgradient d.h. die Feldstärke zu 0 wird. Entscheidend für die bei diesen Transportprozessen anfallenden Verluste sind die Diffusionskoeffizienten der betreffenden Spezies. Der zur Einstellung der geforderten Stromdichte notwendige Konzentrations- bzw. Aktivitätsgradient verringert das chemische Potential der Spezies in der „Senke“, dies wirkt sich in der Zelle direkt auf die Zellspannung und indirekt auf den Ablauf des folgenden Reaktionsschrittes aus, die Zellspannung sinkt entsprechend ab. Der Stofftransport über eine Phasengrenze ist oftmals mit einer chemischen bzw. elektrochemischen Reaktion verbunden. Im einfachsten Fall muß eine Energiebarriere überwunden werden, dieser Prozeß und die dabei anfallenden Verluste können mit der Butler-Volmer Gleichung (1.13) beschrieben werden.

Verluste können nur dann separat ermittelt werden, wenn die Transportmechanismen und die Transporteigenschaften der betreffenden Phase(n) bekannt sind. Ohmsche Verluste lassen sich bei bekannter Leitfähigkeit und Geometrie somit einfach über das ohmsche Gesetz, bei komplexeren aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten bestehenden Anordnungen analytisch oder numerisch (FEM) berechnen. Gleiches gilt mit Einschränkungen für die Diffusionspolarisation in einer Phase mit bekannten Diffusionskoeffizienten. Die Konzentration der diffundierenden Spezies in der Senke und die damit verbundene Verringerung der Spannung läßt sich im galvanostatischen Betrieb berechnen (z.B. Gl. (1.15)), der Einfluß der Konzentrationsänderung auf die folgenden Reaktionsschritte bleibt aber unberücksichtigt. Die Verluste beim Übertritt einer Spezies an einer Zweiphasengrenze (z.B. Sauerstoff an der Grenzfläche Gasphase / mischleitendes Metalloxid) können ebenfalls berechnet werden. Die Bestimmung der benötigten Kenngrößen D und k gestal-

tet sich hier schon bedeutend schwieriger, entsprechende Verfahren sind aber vorhanden [88]-[90]. Mit diesen Größen kann dann der Widerstand einer mischleitenden Elektrode berechnet werden [42]. Für die meisten Transportprozesse und Reaktionen fehlen genaue Kenntnisse über deren Ablauf wie auch die Transporteigenschaften der beteiligten Phasen und Phasengrenzen. So ist davon auszugehen, daß der Sauerstofftransport in einer vornehmlich elektronisch leitenden Kathode über die Oberflächen und Dreiphasengrenzen abläuft, es existieren aber weder Kenntnisse über die Oberflächendiffusionskoeffizienten noch Verfahren diese zu ermitteln. Eine Modellierung der Mechanismen kann nur auf Basis integraler experimenteller Ergebnisse, die die Summe der Verluste bzw. Widerstandsanteile aller beteiligten Prozesse enthält, erfolgen.

In Abbildung 7.4 sind die berechenbaren Verluste in der Standardeinzelzelle zusammengestellt. Die größten Verlustanteile trägt der Elektrolyt insbesondere bei niedrigen Temperaturen bei, ohmsche Verluste in den Elektroden sowie Gasdiffusionspolarisationsverluste in den bei diesem Zelltyp dünnen (50 µm) Elektrodenschichten liegen im Bereich weniger Millivolt und darunter. Die Kontaktwiderstände zu den im Meßaufbau verwendeten Stromsammlern können dagegen Verlustspannungen bis ca. 10 mV hervorrufen.

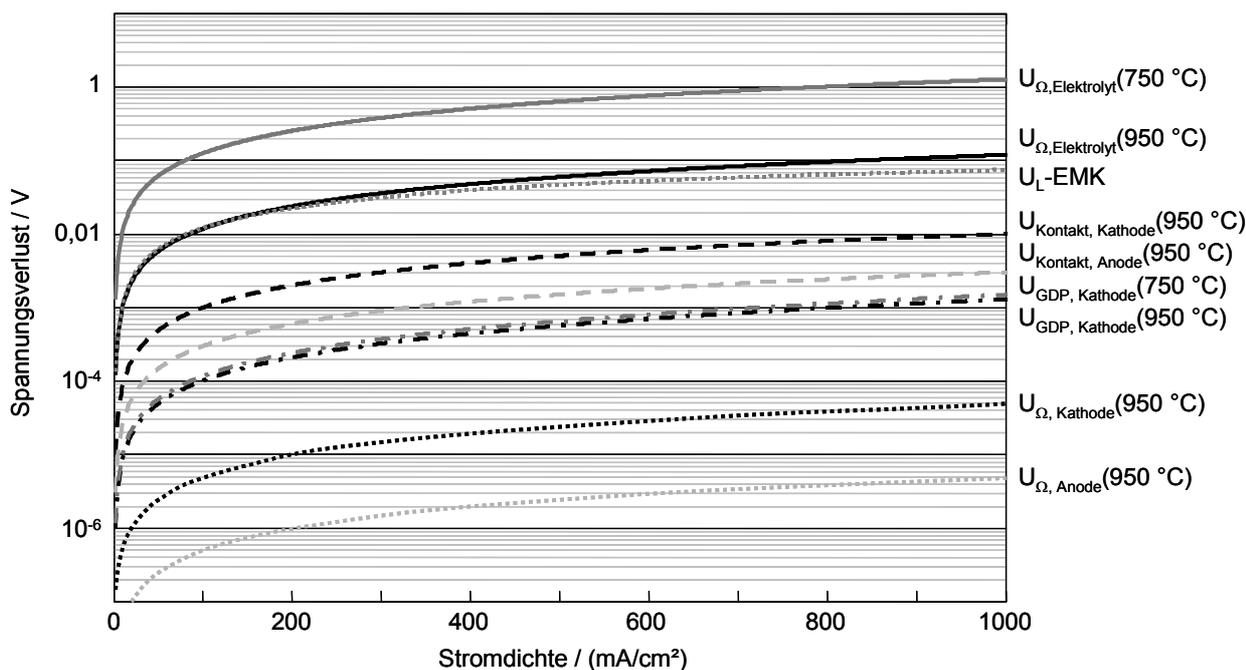


Abbildung 7.4: Berechnete Verluste in der Einzelzelle

Angegeben sind die anhand der gemessenen Leitfähigkeiten bzw. Übergangswiderstände berechneten Verluste in einer elektrolytgestützten Zelle (150 µm 8YSZ-Substrat, 10cm² Elektrodenfläche) mit typischen Elektrodenstrukturen (LSM-Kathode 50 µm, 20 % Porosität, Ni/YSZ-Cermet Anode 50 µm, 40 % Porosität) unter Standardbetriebsbedingungen (OM: Luft, 0,5 slm; BG: H₂ (3 % H₂O), 0,5 slm). Die Strukturparameter der Kathode sind abgeschätzt, sie sollten in der Regel günstiger liegen (höhere Porosität). Für die Berechnung der EMK wurde die mittlere Brenngasausnutzung verwendet.

7.7 Lokale Brenngaszusammensetzung und Stromdichte im Stack

Für einen planaren SOFC-Stack mit einfacher Flowfield-Geometrie entsprechend Abbildung 1.2 kann unter der Voraussetzung, daß der gesamte Stack bei einer konstanten Betriebstemperatur arbeitet und in den Gaskanälen das Brenngas laminar ohne Rückdiffusion der Reaktionsprodukte strömt, die lokale Stromdichte- und Brenngasausnutzung bzw. Brenngaszusammensetzung entlang eines Gaskanals berechnet werden. Dazu muß der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Brenngaszusammensetzung bei der entsprechenden Betriebstemperatur und Arbeitsspannung bekannt sein. Dieser kann aus Kennlinien einer Einzelzelle, die bei entsprechenden (simulierten) Brenngasausnutzungen gemessen wurden, ermittelt werden. Hier bietet sich die Approximation über ein Polynom an.

$$j(\beta_f) = a + b \cdot \beta_f + c \cdot \beta_f^2 + d \cdot \beta_f^3 + \dots \quad (7.49)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Polynom lediglich den Zusammenhang zwischen j und β_f im betrachteten Bereich (0 ... 80 % H₂O in H₂) hinreichend genau wiedergibt, aber in keinem Bezug zu den physikalischen Prozesse an der Anode steht.

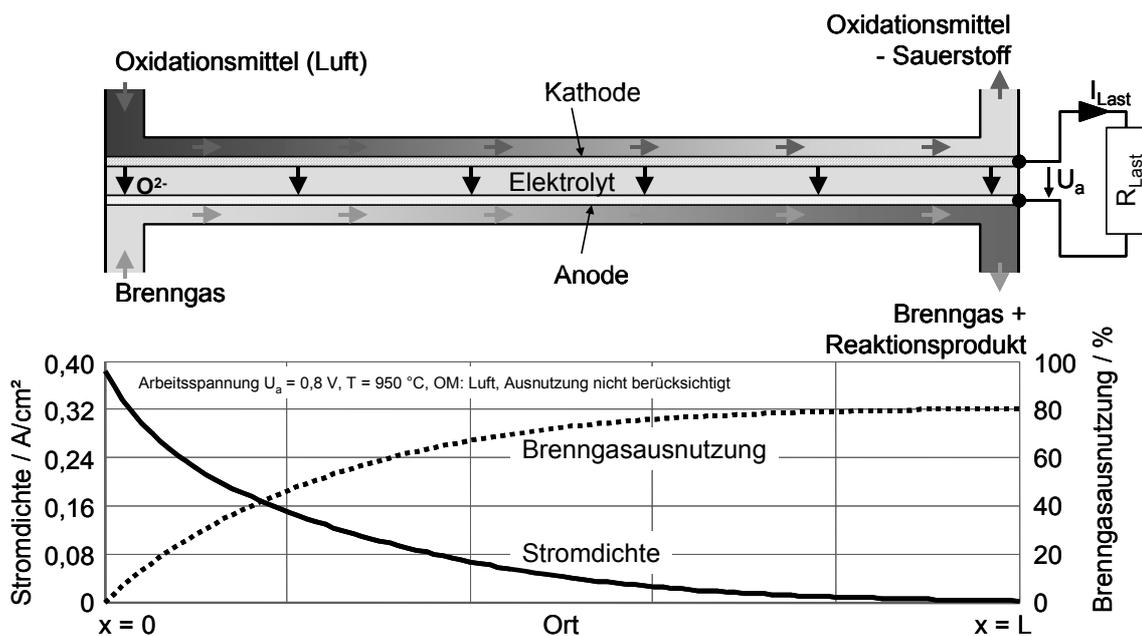


Abbildung 7.5: Stromdichteverteilung in einer Stackebene

Stromdichteverteilung in der Ebene eines planaren BSZ-Stacks bei 80 % Brenngasausnutzung. Die Elektroden bzw. Interkonnektoren sind aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit Äquipotentialflächen, d.h. die Zellspannung ist über der gesamten Zellfläche konstant (hier 0,8 V). Die Stromdichte stellt sich entsprechend der EMK und des Innenwiderstandes der Zelle unter den lokalen Bedingungen ein.

In der Ebene eines Stacks mit dem Gaseinlaß am Ort $x = 0$ und dem Gasauslaß bei $x = L$ (Abbildung 7.5) ergibt sich die im Bereich von 0 bis x erfolgte Gasausnutzung, d.h. die lokale Gaszusammensetzung (hier Wasserdampfanteil in Wasserstoff) am Ort x durch Integration der Stromdichte von 0 bis x .

$$\beta_f(x) = k \cdot \int_0^x j(\beta_f(u)) du \quad (7.50)$$

Die Konstante k berücksichtigt hier die Geometrie der Stackebene und die zugeführte Brenngasmenge. Soll am Gasauslaß eine maximale Ausnutzung $\beta_f(L) = \beta_{f,max}$ erreicht werden, so ist eine der Geometrie des Stacks und der Leistungsfähigkeit der Zelle entsprechende Gasmenge zuzuführen. Die lokale Brenngasausnutzung und Stromdichte kann durch Lösen der Differentialgleichung (7.51) bestimmt werden.

$$\frac{d\beta_f(x)}{dx} = k \cdot j(\beta_f(x)) \quad (7.51)$$

Die Approximation des Zusammenhangs zwischen j und β_f kann in der Regel ohne größeren Fehler linearisiert werden ($j(\beta_f) = a + b \cdot \beta_f$). Damit ergibt sich mit der Randbedingung, das am Gaseinlaß reines Brenngas zugeführt wird ($\beta_f(0) = 0$) die lokale Brenngasausnutzung am Ort x zu:

$$\beta_f(x) = \frac{a}{b} \cdot (e^{kbx} - 1) \quad (7.52)$$

Damit läßt sich die lokale Stromdichte $j(x)$ und die mittlere Stromdichte j berechnen:

$$j(x) = \frac{1}{k} \cdot \frac{d\beta_f(x)}{dx} = a \cdot e^{kbx} \quad (7.53)$$

$$j = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L j(x) dx \quad (7.54)$$

Die hier angegebene mittlere Stromdichte berechnet sich mit der Randbedingung, das am Gasauslaß ($x = L$) die maximale Ausnutzung erreicht ist $\beta_f(L) = \beta_{f,max}$ kann die Konstante k bestimmt werden:

$$k = \frac{1}{bL} \cdot \ln\left(\frac{b}{a} \cdot \beta_{f,max} - 1\right) \quad (7.55)$$

Die zuzuführende Gasmenge (Stromäquivalent I_m) für einen Stack mit n Ebenen und einer aktiven Grundfläche $B \cdot L$ ergibt sich dann aus:

$$I_m = \frac{1}{\beta_{f,max}} \cdot n \cdot B \cdot \int_0^L j(x) dx \quad (7.56)$$

Bei den hier gewählten Darstellungen sind zugeführte Brenngasmenge und Länge des Gasweges L nicht explizit angegeben. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Gleichungen nur Gültigkeit besitzen wenn die Gasdiffusion im Vergleich zur Strömungsgeschwindigkeit des Brenngases im Gaskanal deutlich langsamer ist, d.h. die lokale Gaszusammensetzung nicht durch Diffusion (oder Turbulenzen) verändert wird.

7.8 Meilensteine der BSZ-Entwicklung

- 1839 W. R. Grove: 1. Zelle aus Gaselementen (O_2 , H_2 , Wasser)
- 1842 W. R. Grove: Vergrößerung der Dreiphasengrenze mittels Platinschwamm
- 1855 Becquerel: Zelle aus Platintiegel mit flüssigem Salpeter und Kohlestabelektrode
- 1881 F. de Lalande, G. Chaperon: Zelle mit wäßrigem, alkalischem Elektrolyt
- 1888 P. Scharf : geschlossene Zellbatterie mit Zu- und Abfuhr beider Gase und Elektrolytumlauf, Druckregelung. Elektrolyt: angesäuertes Wasser; Elektroden: poröse Kohleplatten
- 1889 L. Mond: Zellbetrieb mit Luft/Kohlegas, flüssiger Schwefelsäureelektrolyt in Asbestmatrix, Vergiftung der Platinelektroden durch CO, Bezeichnung: „Brennstoffzelle“ (Fuel Cell)
- 1894 W. Ostwald: Verständnis der Beziehung zwischen thermischer und elektrochemischer Energie eines Brennstoffes führt zur Erkenntnis, daß mit einer preiswerten hocheffizienten BSZ eine technische Revolution möglich wäre. Beginn intensiver BSZ-Entwicklungen
- 1900 W. Nernst: Erstmaler Einsatz eines Festelektrolyten als Ionenleiter.
- 1912 E. Baur, H. Ehrenberg: BSZ mit geschmolzenem Elektrolyt (K_2SiO_3), 50 mA/cm² bei 1000 °C
- 1932 J. Niederreither: Hochdruckzelle, H_2/O_2 , Kali- oder Natronlauge, bis etwa 200 bar
- 1937 H. Preis, E. Baur: Erste Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)
- 1949 F. T. Bacon: Brennstoffzelle mit alkalischem Elektrolyten (AFC)
- 1962 Beginn der SOFC-Entwicklung bei Westinghouse, 1. SOFC-Einzelzelle mit $j > 100$ mA/cm²
- 1966 Erstmaler Einsatz einer Brennstoffzelle in einem Apollo-Raumschiff
- 1967 TARGET-Programm (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) der American Gas Association: Entwicklung kleiner ergasbetriebener BSZ-Einheiten für Einfamilienhäuser auf PAFC und MCFC-Basis
- 1977 Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC): 1 MW Demonstrationsanlage von UTC (USA)
- 1984 Testbetrieb von SOFC-Stacks im Bereich von 400 W bis 20 kW (Westinghouse)
- 1986 20 kW-Stack einer Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (MCFC)
- 1990 11 MW PAFC-Kraftwerk in Tokio (Firma TEPCO)
- 1992 Betrieb eines 25 kW SOFC-Stacks von Westinghouse über 10000 h
- 1994 NECAR I, 1. PEMFC-Testfahrzeug von Daimler Benz / Ballard, Wasserstofftank
- 1995 weltweit ca. 50 MW installierte PAFC-Kraftwerksleistung
- 1995 NECAR II, Mercedes V-Klasse, keine Beschränkung des Innenraumes, H_2 -Drucktank im Hochdach
- 1996 Betrieb von planaren SOFC-Einzelzellen über 20.000 h bei niedriger Degradation (Dornier)
- 1997 1 kW SOFC für Hausenergieversorgung von Sulzer Hexis, erste Feldtests
- 1997 2 MW MCFC-Kraftwerk in Santa Clara, USA
- 1998 Erstes 100 kW-SOFC-Blockheizkraftwerk von Siemens-Westinghouse
- 1999 DaimlerChrysler gründet mit Ballard Power Systems und Ford Motor Company die „Brennstoffzellen-Allianz“
- 1999 Erstes 250 kW PEMFC-BHKW von Ballard Power Systems in den USA aufgestellt
Necar 4, BSZ-Antrieb im Sandwichboden der A-Klasse von DaimlerChrysler
- 2000 Erstes PAFC (PC25C)-Blockheizkraftwerk auf Klärgas-Basis in Europa
Erstes 100 kW PEMFC- BHKW in Europa aufgebaut (Bewag, Berlin)
„California Fuel Cell Partnership“ startet ein Testprogramm für Brennstoffzellenfahrzeuge in Kalifornien
- 2001 DaimlerChrysler wird über 1 Mrd. € für die Entwicklung von Brennstoffzellenfahrzeugen bis zur Serienreife investieren.

7.9 Konstanten, physikalische Größen und Abkürzungen

Im folgenden sind häufig verwendete physikalische Konstanten und Größen zusammengestellt. In Klammern befinden sich weitere in der Literatur gebräuchliche Formelzeichen. Da die Brennstoffzellenforschung und Entwicklung ein interdisziplinäres Feld ist, werden Zusammenhänge und Ergebnisse oftmals aus unterschiedlichen Blickwinkeln mit den im jeweiligen Fachgebiet üblichen Bezeichnungen dargestellt. Es sollte darauf geachtet werden, daß in der Literatur verschiedene Größen mit unterschiedlichen physikalischen Bedeutungen und Einheiten mit demselben Begriff und Symbol bezeichnet werden, wie auch für ein und dieselbe Größe verschiedene Bezeichnungen und Symbole möglich sind.

Bezeichnung	Zeichen	Wert, formelmäßiger Zusammenhang	Einheit
Konstanten			
Elementarladung	e_0	$1,60218 \cdot 10^{-19}$	As
Boltzmann Konstante	k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ ($8,618 \cdot 10^{-5}$)	$J \cdot K^{-1}$ ($eV \cdot K^{-1}$)
Avogadro Konstante	N_A	$6,02213 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
allg. Gaskonstante	R	$R = k \cdot N_A = 8,31451 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Faraday Konstante	F	$F = e_0 \cdot N_A = 96485 As \cdot mol^{-1}$	$As \cdot mol^{-1}$
Lohschmidt Zahl	N_L	$2,6867 \cdot 10^{25}$	m^{-3}
Konzentrationen (i: Index für Teilchensorte)			
Konzentration	c_i (n_i)	Teilchen der Sorte i pro Volumen	cm^{-3}
Partialdruck	p_i , $p(i)$	Anteil der Teilchensorte i am Gesamtdruck	-
molare Konzentration	$c_{m,i}$	$c_{m,i} = \frac{c_i}{N_A}$	$mol \cdot cm^{-3}$
Ladungszahl	z_i	eines z_i -fach geladenen Ions	-
chemische Aktivität	a_i	$a_i = \gamma_i \cdot c_i$	-
Aktivitätskoeffizient	γ_i		-
Stromdichten			
Teilchenstromdichte	J_i	$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$	$sec^{-1} \cdot cm^{-2}$
molare Teilchenstromdichte	$J_{m,i}$	$J_{m,i} = -D_i \cdot \frac{dc_{m,i}}{dx}$	$mol \cdot sec^{-1} \cdot cm^{-2}$
Diffusionsstromdichte	$j_{d,i}$	$j_{d,i} = -z_i \cdot e_0 \cdot D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$	$A \cdot cm^{-2}$
Feldstromdichte	$j_{f,i}$	$j_{f,i} = z_i \cdot e_0 \cdot c_i \cdot \mu_i \cdot E = \sigma_i \cdot E$	$A \cdot cm^{-2}$
el. Gesamtstromdichte	j_i	$j_i = j_{d,i} + j_{f,i} = z_i \cdot e_0 \cdot (c_i \cdot \mu_i \cdot E - D_i \cdot \frac{dc_i}{dx})$	$A \cdot cm^{-2}$
Stromäquivalent	I_m		A_{aq}

Diffusionskoeffizient, Beweglichkeit, Leitfähigkeit

Diffusionskoeffizient	D_i	$D_i = \frac{kT}{z_i \cdot e_0} \cdot B_i$	$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
Beweglichkeit	$B_i (\mu_i)$	$B_i = \frac{v_D}{E} = \frac{z_i \cdot e_0}{kT} \cdot D_i$	$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
Driftgeschwindigkeit	v_D	eines beweglichen Ladungsträgers im E-Feld	m/sec
el. Leitfähigkeit	σ_i	$\sigma_i = z_i \cdot e_0 \cdot c_i \cdot B_i = \frac{z_i^2 \cdot e_0^2 \cdot c_i \cdot D_i}{kT}$	$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
Oberflächenaustauschrate	$K (k)$		$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$

Potentiale, Feldstärken

elektrisches Potential	$\Phi (V, \varphi)$		V
elektrische Feldstärke	E	$E = -\frac{d\Phi}{dx}$	V/m
chemisches Potential	μ_i	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
elektrochemisches Potential	$\bar{\mu}_i, \mu_i^*$	$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Wirkungsgrade

thermodynamischer WG:	η_{th}	$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$	%
elektrochemischer WG:	η_{el}	$\eta_{\text{el}} = \frac{U_a}{U_{\text{th}}} = -\frac{nFU_a}{\Delta G}$	%
praktischer WG:	η_p	$\eta_p = -\frac{nFU_a}{\Delta H}$	%
Faraday-WG:	η_f	$\eta_f = \frac{I}{I_m}$	%
Brenngasausnutzung:	β_f	$\beta_f = \frac{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}$	%
Brennstoffaufbereitung:	η_{Ref}	$\eta_{\text{Ref}} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\text{fuel}}}$	%
elektrischer System-WG:	η_{elS}	$\eta_{\text{elS}} = \frac{W_{\text{el}}}{nFU_a}$	%
elektrischer Netto-WG:	$\eta_{\text{elektrisch}}$	$\eta_{\text{elektrisch}} = \eta_{\text{th}} \cdot \eta_{\text{el}} \cdot \eta_f \cdot \beta_f \cdot \eta_{\text{Ref}} \cdot \eta_{\text{elS}}$	%
thermischer WG:	$\eta_{\text{thermisch}}$	$\eta_{\text{thermisch}} = \frac{\text{gewonnene Nutzwärme}}{\text{chemische Energie des Brennstoff}}$	%
Gesamtwirkungsgrad	η_{gesamt}	$\eta_{\text{gesamt}} = \eta_{\text{elektrisch}} + \eta_{\text{thermisch}}$	%

Leistungen

elektrische Leistung	P_{el}		kW
thermische Leistung	P_{th}		kW

Häufig verwendete Abkürzungen

BSZ	Brennstoffzelle
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
YSZ	Y ₂ O ₃ -dotiertes ZrO ₂ (Yttria Stabilized Zirconia)
GCO	Gd-dotiertes CeO ₂
LSM	strontiumdotiertes Lanthanmanganat (La,Sr)MnO ₃
LSC	strontiumdotiertes Lanthankobaltat (La,Sr)CoO ₃
LZO	Lanthanzirkonat La ₂ Zr ₂ O ₇
Cermet	Keramik-Metall-Komposit
TEC	thermischer Ausdehnungskoeffizient (Thermal Expansion Coefficient)
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse (Energy Dispersive X-ray analysis)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)
OM	Oxidationsmittel
BG	Brenngas
A _{EL}	Elektrodenfläche

8 Quellenverzeichnisse

8.1 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

- {1} A. Weber, R. Waser, E. Ivers-Tiffée, Wechselwirkungen zwischen Gefüge- und elektrischen Eigenschaften von Kathoden für die Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell), Tagungsband der DKG-Jahrestagung, Kurzreferate, 142-144 (1995)
- {2} A. Weber, R. Männer, R. Waser, E. Ivers-Tiffée, Interaction between microstructure and electrical properties of screen printed cathodes in SOFC single cells, *Denki Kagaku, J. of the Electrochemical Society of Japan*, Vol. 64 No. 6, 582-589 (1996)
- {3} A. Weber, R. Männer, B. Jobst, M. Schiele, H. Cerva, R. Waser, E. Ivers-Tiffée, The Influence of A-Site-Deficiency to the Reaction Kinetics of Strontium Doped Lanthanum-Manganite Perovskite Type SOFC-Cathodes, *High Temperature Electrochemistry: Ceramics and Metals*, Hg. F. W. Poulsen, Risoe National Laboratory, 473-478 (1996)
- {4} A. Müller, A. Weber, H. J. Beie, A. Krügel, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Influence of Current Density and Fuel Utilization on the Degradation of the Anode, *Proc. of 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Hg. P. Stevens, The European Fuel Cell Forum, 353-362 (1998)
- {5} A. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Degradationsprozesse in Nickel-YSZ-Cermet Anoden für die Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), Tagungsband der Werkstoffwoche München (1998)
- {6} A. Müller, A. Weber, A. Krügel, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Degradation Processes in Nickel-YSZ-Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Proceedings of 6th IEKC - Advanced Ceramics and Composites Stuttgart* (1998)
- {7} A. Müller, H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, Identification of Polarisation Processes in SOFC Electrodes, *Proceedings 6th Int. Symp. on SOFC*, Hg. S. Singhal und M. Dokiya, The Electrochemical Society, 925-931 (1999)
- {8} D. Herbstritt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Increased Cathode Performance using a Structured Electrolyte Surface, *Proceedings 6th Int. Symp. on SOFC*, Hg. S. Singhal und M. Dokiya, The Electrochemical Society, 972-980 (1999)
- {9} H. Schichlein, M. Feuerstein, A. Müller, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, System Identification: A New Modelling Approach for SOFC Single Cells, *Proceedings 6th Int. Symp. on SOFC*, Hg. S. Singhal und M. Dokiya, The Electrochemical Society, 1069-1077 (1999)
- {10} D. Herbstritt, U. Guntow, A. Weber, G. Müller and E. Ivers-Tiffée, Increased Cathode Performance using a Thin Film LSM Layer on a structured 8YSZ Electrolyte Surface, *Proceedings 10th Int. Conference on High Temperature Materials Chemistry*, 10th-14th April 2000, Jülich, Germany (2000)
- {11} U. Guntow, A.C. Müller, A. Weber, G. Müller, E. Ivers-Tiffée, Development of Cathode supported SOFCs with MOD Thin Film Electrolytes, *Proceedings 10th Int. Conference on High Temperature Materials Chemistry*, 10th-14th April 2000, Jülich, Germany (2000)
- {12} Chr. Argiris, M. Kilo, A.C. Müller, A. Weber, G. Borchardt, E. Ivers-Tiffée, Interdiffusion between Electrode and Electrolyte Materials for Cathode supported SOFCs with Thin Film Electrolytes, *Proceedings 10th Int. Conference on High Temperature Materials Chemistry*, 10th-14th April 2000, Jülich, Germany (2000)
- {13} A.C. Müller, B. Pei, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Properties of Ni/YSZ Cermets depending on their Microstructure, *Proceedings 10th Int. Conference on High Temperature Materials Chemistry*, 10th-14th April 2000, Jülich, Germany (2000)
- {14} T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Stability at $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$ Cathode / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ electrolyte interface under current flow for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics* 2000, Bd. 138, Heft 3, 143-152 (2000)
- {15} D. Herbstritt, A. Weber, A. Müller, U. Guntow, E. Ivers-Tiffée, Cathode Performance: Influence of MOD-Intermediate layer and electrolyte surface enlargement, *Proc. 4th European SOFC Forum*, Hg.: A. McEvoy, The European Fuel Cell Forum, 697-706 (2000)

- {16} A. Müller, D. Herbstritt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Properties of Ni/8YSZ Cermets for SOFC Anodes: First Steps in Development of a Multilayer Anode, Proc. 4th European SOFC Forum, Hg.: A. McEvoy, The European Fuel Cell Forum, 579-588 (2000)
- {17} D. Herbstritt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Modelling and DC-polarization of a three dimensional electrode/electrolyte interface, J. Europ. Ceramic Soc. 21, 1813-1816 (2001)
- {18} E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and Technologies for SOFC-Components, J. Europ. Ceramic Soc. 21, 1805-1812 (2001)
- {19} D. Herbstritt, A. Krügel, A.C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Modelling of a high active three dimensional interface for SOFC, Tagungsband der Werkstoffwoche (2000)
- {20} A. Weber, D. Herbstritt, A. Müller, E. Ivers-Tiffée, Electronic, Ionic and Mixed Type Conductors in SOFC, Tagungsband der Werkstoffwoche (2000)
- {21} E. Ivers-Tiffée, D. Herbstritt, A. Weber, A.C. Müller, H. Schichlein, Electrode reaction and electrochemical performance: materials and technology development for low temperature SOFC, 41st Battery Symposium, Nagoya, Japan (2000)
- {22} D. Herbstritt, C. Warga, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Long Term Stability of SOFC with Sc doped Zirconia Electrolyte, Proceedings 7th Int. Symp. on SOFC, Ed. H. Yokokawa, S. Singhal, The Electrochemical Society, PV 2001-16, 349-357 (2001)
- {23} C. Argirusis, M. Kilo, P. Fielitz, G. Borchardt, U. Guntow, A. Weber, A. Müller, E. Ivers-Tiffée, Chemical Diffusion in the System $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3.8}/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3.8}$ ($x=0.3$ to 0.4), Proceedings 7th Int. Symp. on SOFC, Ed. H. Yokokawa, S. Singhal, The Electrochemical Society, PV 2001-16, 914-921 (2001)
- {24} D. Herbstritt, A. Krügel, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Thermocyclic Load: Delamination Defects and Electrical Performance of Single Cells, Proceedings 7th Int. Symp. on SOFC, Ed. H. Yokokawa, S. Singhal, The Electrochemical Society, PV 2001-16, 942-951 (2001)
- {25} A. Weber, A. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée, Characterization of SOFC Single Cells, Proceedings 7th Int. Symp. on SOFC, Ed. H. Yokokawa, S. Singhal, The Electrochemical Society, PV 2001-16, 952-962 (2001)
- {26} E. Ivers-Tiffée, A. Weber, Materials and Concepts for SOFC in stationary and mobile Applications, presented at SSI 2001, Cairns, Australia (2001)
- {27} A. Weber, B. Sauer, A. Müller, E. Ivers-Tiffée, Oxidation of H_2 , CO and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet anodes, Solid State Ionics 8520 (2002) in press
- {28} T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Oxygen reduction mechanism at porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-d}$ Cathodes / $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ electrolyte interface for solid oxide fuel cells, Electrochimica Acta 46, 1837-1845 (2001)
- {29} A. Weber, B. Sauer, A. Müller, E. Ivers-Tiffée, Influence of Steam/Carbon Ratio on the Performance of SOFC Single Cells, presented at the Gordon Research Conference on Fuel Cells 2001
- {30} A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Oxygen Reaction Kinetics and Catalyst Materials for SOFC, presented at the Gordon Research Conference on Fuel Cells (2001)
- {31} H. Schichlein, A. Weber, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, K. Schmid, V. Krebs, Optimization of the startup process of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Materials Week (2001)
- {32} E. Ivers-Tiffée, A. Weber, H. Schichlein, O_2 Reduction at High Temperatures, to be published in fuel cell handbook Vol. II: Fuel Cell Electrocatalysis, Wiley-VCH 2002/2003
- {33} E. Ivers-Tiffée, A. Weber, H. Schichlein, Electrochemical Impedance Spectroscopy, to be published in fuel cell handbook Vol. II: Fuel Cell Electrocatalysis, Wiley-VCH 2002/2003

8.2 Diplomarbeiten

- (1) André Weber, Wechselwirkungen zwischen Gefüge- und elektrischen Eigenschaften von Kathoden für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC, April 1995
- (2) Mike Stefanski, Entwicklung einer elektronischen Stromsenke für SOFC-Meßplätze, Mai 1997
- (3) Urs Böhme, Optimierung eines Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Meßplatzes für impedanzspektroskopische Untersuchungen, März 1998
- (4) Udo Horcher, Entwicklung von Meßplätzen zur Charakterisierung von Entmischungsvorgängen in Kathodenmaterialien für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC), Juli 1998
- (5) Axel Müller, Verlust- und Degradationsmechanismen in Anodenstrukturen der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) bei hoher Brenngasausnutzung, September 1998
- (6) Markus Multhauf, Herstellung und Charakterisierung von dotiertem Lanthangallat als Elektrolytmaterial für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle, September 1998
- (7) Michael Feuerstein, Identifizierung und Charakterisierung von Verlustmechanismen in der Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC, Implementierung des RELAX-Verfahrens, August 1999
- (8) Bastian Sauer, Laborexperimente mit planaren SOFC-Einzelzellen, Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen, April 2001
- (9) Michael Becker, Entwicklung und Charakterisierung von kathodengestützten Dünnschichtelektrolyten, Juni 2002

8.3 Weitere Forschungsprojekte / Projektanträge

- [I] DFG IV 14/1: Projekt „Langzeitstabilität Lufterlektrode/Elektrolyt“ im DFG SPP „Wechselbeziehung zwischen elektronischen und mechanischen Eigenschaften keramischer Multifunktionswerkstoffe“ (1997-2000; Partner: FHG-ISC Würzburg)
- [II] DFG IV 14/2: Projekt „Verbundstruktur Dünnschichtelektrolyt/Kathode“ im DFG SPP „Neue Schichtstrukturen für Brennstoffzellen“ (1999-2002; Partner: FHG-ISC Würzburg, IMET TU-Clausthal, IWW3 FZ-Jülich)
- [III] DAAD Inida: Forschungsaufenthalte an der Universidade de Aveiro (P) (1999/2000)
- [IV] WTZ HUN 98/043: Impact of Ni and Mn diffusion on the interface properties of YSZ, bilaterales Projekt mit MFA Budapest, BMBF Osteuropa-Verbindungsbüro (1999-2001)
- [V] AIST/JITA: Forschungsaufenthalt am National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan Industrial Technology Association (2000)
- [VI] BMBF SMD-ELKO: Material- und Prozeßtechnologie für die Miniaturisierung von Hochkapazitiven SMD-Elektrolytkondensatoren, Projekt im Rahmen des BMBF-Förderprogrammes Mattech, Initiative: Nanotechnologie, Gebiet: Nanostruktur-Materialien (2000-2004; Partner: EPCOS, H.C. Starck Goslar, LEM Universität Karlsruhe (TH))
- [VII] DFG IV 14/6: DFG-Projekt „Modellgestützte Werkstoffentwicklung“ (ab 2000; Partner IRS, Universität Karlsruhe (TH))
- [VIII] DFG IV 14/7: Projekt „Anodenstruktur für interne Methanreformierung“ im DFG SPP „Neue Schichtstrukturen für Brennstoffzellen“ (ab 2001; Partner: Physikdepartment E19 TU-München)
- [IX] NEDO Flexsys: Efficient and Flexible SOFC System, International Joint Research Grant der New Energy and Industrial Technology Development Organization (Japan) (2001-2003; Partner: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (J), Kyoto University, Oslo University)
- [X] BSZ-Modelling: Modellierung von Brennstoffzellen als Voraussetzung für eine Energiewirtschaft mit Erneuerbaren Energieträgern, Projektantrag im Rahmen des BMBF-Vernetzungsfonds „Erneuerbare Energien“ (2001)
- [XI] SOFCNET: Thematic Network on Solid Oxide Fuel Cell Technology, EU Projekt FP 5 Energy 4-G2 (Antragstellung 12. 2001; Partner: 52)
- [XII] FCTESTNET: The Fuel Cell Testing and Standardization Network, Thematic Network im FP 5 Energy 4-G2 (Antragstellung 12. 2001; Partner: 40)
- [XIII] FABZ: „Diagnostische Methoden / sichere Betriebsführung: Entwicklung von Meßtechnik und Modellen zur Überwachung und Analyse von Brennstoffzellen-Stacks“, Forschungsallianz Brennstoffzelle FABZ Baden-Württemberg (Antragstellung 2. 2002; Partner: IRS Universität Karlsruhe (TH), EIfER Universität Karlsruhe / Electricité de France, FHG-ISE Freiburg, ZSW ULM, DLR Stuttgart)

(Antragstellung bzw. Laufzeit: Projektpartner)

8.4 Literatur und weitere Quellen

- [1] Skriptum zur Vorlesung "Brennstoffzellen und Batterien", IWE, Universität Karlsruhe (TH)
- [2] A.J. Appleby, F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, VNR New York (1989)
- [3] J.O. Bockris, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York (1970)
- [4] Berichte zur SOFC-Entwicklung, Siemens AG (1989-2002)
- [5] W. Drenckhahn, Energiewirtschaftliche Tagesfragen, S. 382, 43 Jg. Heft 6 (1993)
- [6] K. Ledjeff, Brennstoffzellen, C.F. Müller Heidelberg (1995)
- [7] K. Kordesch, Fuel Cells and Their Application, VCH Weinheim (1996)
- [8] B.C.H. Steele, Nature, Vol. 400 no. 6745, S. 619 – 621 (1999)
- [9] A.L. Dicks, Journal of Power Sources, 71, 111-122 (1998)
- [10] Ber. Bunsenges. Phys. Chem., S. 956 ff., 94 (1990)
- [11] <http://www.esf.org/ossep/>
- [12] Proc. 4th European SOFC Forum, Eur. Fuel Cell Forum, 59 –115 (2000)
- [13] B.C.H. Steele, Mat. Tech. in Fuel Cell Development, Mat. & Design, Vol. 11, no. 1 (1990)
- [14] A. Hammou, SOFC, Adv. in Electrochem. Sci. and Eng., H. Gerischer, VCH Verlagsges. (1992)
- [15] N.Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc., 76, 3, 563-588 (1993)
- [16] S.P.S. Badwal, Proc. 1st European SOFC Forum, Eur. Fuel Cell Forum, 399-414 (1994)
- [17] C. Wagner, Naturwiss. 31, 265 ff. (1943)
- [18] R. Männer, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, CEC Publ. EUR 13546 EN, 715-725 (1991)
- [19] R. Männer, Electroceramics and Ceramics for Special Applications, Vol. 3, DKG (1992)
- [20] O. Yamamoto, Electrochimica Acta 45, p. 2423 (2000)
- [21] Y. Mizutani, The Electrochemical Society Proc. Series, Vol. 95-1, 301-309 (1995)
- [22] Y. Arachi, The Electrochemical Society Proc. Series, Vol 99-19, 179-184 (1999)
- [23] T. Ishihara, The Electrochemical Society Proc. Series, Vol 97-18, 301-310 (1997)
- [24] S.P.S. Badwal, J. Mat. Science 19, 1767-1776 (1984)
- [25] C.C. Appel, J. Europ. Ceram. Soc., 19, 847-851 (1999)
- [26] S.P.S. Badwal, Science of ceramic interfaces II, Elsevier Science B.V. (1994)
- [27] H.M. Ondik, Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems, Am. Ceram. Soc. (1998)
- [28] T. Kudo, J. Electrochem. Soc., Vol. 122, No. 1, 142-147 (1975)
- [29] B. Cales, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 45 No. 8/9, 929-935 (1984)
- [30] M. Gödickemeier, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2, 414-421 (1998)
- [31] H.U. Anderson, The Electrochemical Society Proc. Series, Vol. 93-4, 598-612 (1993)
- [32] M. Mogensen, Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC, CEC Publ. EUR 13546 EN, 577-584 (1991)
- [33] S. A. Barnett, Nature 400, p. 649 (1999)
- [34] S. Park et al., Nature 404, p. 265 (2000)
- [35] K. Honegger, Proc. 4th European SOFC Forum, Eur. Fuel Cell Forum, 29-36 (2000)
- [36] A. Tsoga, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 907-912 (1999)
- [37] T. Ishihara, J. Am. Chem. Soc., 116, 3801-3803 (1994)
- [38] J.B. Goodenough, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 31, 663-672 (1994)
- [39] A. Ahmad-Khanlou, Berichte des FZ Jülich, 3797 (2000)
- [40] N. Trofimenko, Solid State Ionics, 118, 215-227 (1999)
- [41] K. Yamaji, Solid State Ionics, 135, 389-396 (2000)
- [42] S.B. Adler, J. Electrochem. Soc., 143, 3554-3564 (1996)
- [43] S.C. Singhal, The Electrochemical Society Proc. Series, Vol. 97-18, 37-50 (1997)
- [44] T. Ishihara, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994)

- [45] Y. Ohno, *Solid State Ionics* 3/4, 439-442 (1981)
- [46] E. Ivers-Tiffée, *Proc. 14th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 69-88 (1993)
- [47] O. Yamamoto, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 414-423 (1995)
- [48] N.J. Maskalick, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 89-11, 279-287 (1989)
- [49] N.Q. Minh, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 89-11, 307-316 (1989)
- [50] G. Heath, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 55-66 (1991)
- [51] H. Takagi, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 99-103 (1991)
- [52] J.P.P. Huijsmans, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 113-118 (1991)
- [53] H. Shundo, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 119-126 (1991)
- [54] S.P.S. Badwal, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 93-4, 21-27 (1993)
- [55] Y. Miyake, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 100-109 (1995)
- [56] T. Iwata, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 110-119 (1995)
- [57] M. Hishinuma, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 153-162 (1995)
- [58] L. Blum, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 163-172 (1995)
- [59] B.C. Tofield, *J. Solid State Chem.*, 10, 183-194 (1974)
- [60] J.H.Kuo, *J. Solid State Chem.*, 10, 183-194 (1989)
- [61] H.U. Anderson, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 89-11, 111-128 (1989)
- [62] H. Tagawa, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 97-18, 785-794 (1997)
- [63] S.K. Lau, *Proc. Nat. Fuel Cell Sem. Tuscon Arizona*, 107-110 (1985)
- [64] O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 22, p. 241 (1987)
- [65] H. Yokokawa, *Denki Kagaku*, 58, no. 6, 489-497 (1990)
- [66] H. Yokokawa, *Solid State Ionics* 40/41, 398-401 (1990)
- [67] H. Yokokawa, *Solid State Ionics* 52, 43-56 (1992)
- [68] H. Yokokawa, *Proc. 1st European Fuel Cell Forum*, 425-434 (1994)
- [69] H. Yokokawa, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 975-984 (1995)
- [70] A. Hammouche, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 89-11, 265-277 (1989)
- [71] A. Hammou, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 138, no. 5, 1212-1216 (1991)
- [72] M. Kleitz, *Proc. 14th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 89-116 (1993)
- [73] M. Mogensen, *Proc. 14th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 117-136 (1993)
- [74] J. Mizusaki, *Proc. 14th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 343-356 (1993)
- [75] T. Jacobsen, *Proc. 17th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 29-40 (1996)
- [76] J. Divisek, *Proc. 17th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 229-234 (1996)
- [77] A. Mittendorfer, *Proc. 17th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 357-362 (1996)
- [78] F.H. van Heuveln, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 144, no. 1, 134-140 (1997)
- [79] K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 143, no. 2, 530-543 (1996)
- [80] F.H. van Heuveln, *J. Electrochem. Soc.*, Vol 144, no. 1, 126-133 (1997)
- [81] M. Kuznecov, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, no. 10, 1410-1417 (1998)
- [82] H. Cerva, *J. Solid State Chem.*, 114, 211-218 (1995)
- [83] H. Cerva, *J. Solid State Chem.*, 112, 175-181 (1995)
- [84] H. Yokokawa, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 663-670 (1991)
- [85] H. Kaneko, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 673-680 (1991)
- [86] H. Yokokawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 2104-2110 (1989)
- [87] H. Yokokawa, *J. Electrochem. Soc.* 138, no. 9, 2719-2727 (1991)
- [88] S. Carter, *Solid State Ionics*, 53-56, 597-605 (1992)
- [89] R.A. DeSouza, *Dissertation, Imperial College* (1997)
- [90] Y. Takeda, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 11, 2656- 2661 (1987)

- [91] H.J.M. Bouwmester, *Solid State Ionics*, 72, 185-194 (1994)
- [92] J. Mizusaki, *Proc. 2nd Int. Symp. on SOFC*, CEC Publ. EUR 13546 EN, 487-494 (1991)
- [93] E. Ivers-Tiffée, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 93-4, 613-622 (1993)
- [94] C.C. Chen, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 93-4, 252-266 (1993)
- [95] G. Maxwell Christie, *Proc. 4th European SOFC Forum*, *Eur. Fuel Cell Forum*, 3-11 (2000)
- [96] M.S. Brown, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 97-18, 861-868 (1997)
- [97] M. Cassidy, *Journal of Power Sources*, 61, 189-192 (1996)
- [98] K. Eguchi, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 676-685 (1995)
- [99] A. Ioselevich, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3010-3019 (1997)
- [100] H. Itoh, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 639-648 (1995)
- [101] H. Itoh, *Proc. 2nd European SOFC Forum Oslo, Norway*, 453-462 (1996)
- [102] H. Itoh, *Denki Kagaku*, 64, 549-554 (1996)
- [103] H. Itoh, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 641-646 (1997)
- [104] T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1521-1525 (1996)
- [105] K. Okumura, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 93-4, 444-453 (1993)
- [106] B.C.H. Steele, *Nature* 400, 619-621 (1999)
- [107] J.T. Irvine, *Proc. 4th European SOFC Forum*, *Eur. Fuel Cell Forum*, 471-478 (2000)
- [108] R.T. Baker, *Proc. IEA/ESF workshop*, 47-54 (2001)
- [109] J.P. Rietveld, *Proc. IEA/ESF workshop*, 79-84 (2001)
- [110] M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* 145, 1184 (1998)
- [111] B. Steffen, *Proc. IEA-workshop, Wadahl* (1999)
- [112] T. Kato, *Solid State Ionics* 132, 287-295 (2000)
- [113] J.R. Macdonald, „*Impedance Spectroscopy*“, John Wiley & Sons, New York (1987)
- [114] C.H. Hamann, W. Vielstich, „*Electrochemistry*“, John Wiley & Sons, New York (1998)
- [115] A.J. Bard, L.R. Faulkner, „*Electrochemical Methods*“, John Wiley & Sons, New York (2001)
- [116] H. Schichlein, *Proc. Werkstoffwoche 1998*, Bd. 7, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [117] H. Schichlein, *Proc. IEA Workshop Wadahl* (1999)
- [118] H. Schichlein, *Proc. 4th European SOFC Forum*, *Eur. Fuel Cell Forum*, 325-334 (2000)
- [119] H. Schichlein, *The Electrochemical Society*, PV 2001-16, 564-573 (2001)
- [120] H. Schichlein, *J. Appl. Electrochemistry*, 2002 (im Druck)
- [121] H. Schichlein, *Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)*, (in Vorbereitung)
- [122] R.J. Aarberg, *Proc. 17th Risoe int. Symp. on Mat. Science*, 511-516 (1996)
- [123] P. Holtappels, *Berichte des FZ Jülich*, 3414 (1997)
- [124] P. Holtappels, *J. Applied Electrochemistry*, 29, 561-568 (1999)
- [125] T. Aida, *The Electrochemical Society Proc. Series*, Vol. 95-1, 801-809 (1995)
- [126] C.M. Finnerty, *Proc. 3rd European SOFC Forum*, 217-226 (1998)

Lebenslauf des Autors

André Weber
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE
Adenauerring 20
76131 Karlsruhe
Tel.: +49 (0)721 608 7572
Email: andre.weber@iwe.uni-karlsruhe.de

Persönliche Daten

Geburtsdatum : 8. 6. 1969
Geburtsort : Bensberg, jetzt Bergisch Gladbach
Familienstand : ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

8. 75 - 6. 79 Gemeinschaftsgrundschule Moitzfeld
8. 79 - 5. 88 Otto-Hahn-Gymnasium Bensberg

Zivildienst

11. 88 - 12. 88 Johanniter Unfallhilfe Siegburg

Studium

2. 89 - 5. 89 Grundpraktikum für das Studium der Elektrotechnik, Moeller Schaltgeräte GmbH, Gummersbach
9. 89 – 5.95 Studium Elektrotechnik, RWTH Aachen
11. 91 Vordiplom Elektrotechnik
11. 93 - 3. 94 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, RWTH Aachen
4. 94 - 6. 94 Fachpraktikum für das Studium der Elektrotechnik, Siemens AG, Zentralabteilung Technik, München
8. 94 - 4. 95 Diplomarbeit, Siemens AG, Zentralabteilung Technik, München, betreut vom Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, RWTH Aachen

Schulabschluß und Examen

1988 Abitur (Note 2,7)
5. 95 Diplom Elektrotechnik an der RWTH Aachen (Note 2,0)
7. 02 Promotion Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Karlsruhe (TH) (Note 1,0 mit Auszeichnung)

Berufsausübung

8. 94 - 3. 96 freier Mitarbeiter der Siemens AG, Zentralabteilung Technik, München
4. 96 – 3. 02 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH)
seit April 2002 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH), Leitung der Arbeitsgruppe BSZ
seit August 2002 wissenschaftlicher Leiter (Scientific Manager) des Brennstoffzellen-Testlabors (FCTestLab), einem Gemeinschaftsprojekt des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik und des European Institute for Energy Research

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE der Universität Karlsruhe (TH) im Zeitraum 1996 bis 2002.

An erster Stelle möchte ich Ellen, Ruth, Gabi, Harald, Richard und Werner, dem SOFC-Team aus der Zentralen Forschung und Entwicklung der Siemens AG danken, die mein Interesse an der Brennstoffzelle geweckt haben und deren Entwicklungsarbeiten die Grundlage für die hier vorgestellten Ergebnisse bildeten.

Frau Prof. Ellen Ivers-Tiffée danke ich weiterhin für die Betreuung meiner Arbeit, wie auch für die Verantwortung und Freiheiten, die mir am IWE übertragen wurden. Herrn Prof. Detlev Stöver danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferats.

Des weiteren möchte ich mich bei meinen Kollegen am IWE für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima bedanken. Vielen Dank auch an alle Diplomanden, Studienarbeiter und Hiwis, die mit ihrer Arbeit zum Aufbau der Arbeitsgruppe BSZ am IWE beigetragen haben.

André Weber