

# Schwefelverträglichkeit von Festoxid-Brennstoffzellen

## Diplomarbeit

eingereicht von  
Michaela Rittenschober  
am 25. Oktober 2012



Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Betreuer: Dipl.-Ing. Jürgen Rechberger

Begutachter: Assoc.Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn. Viktor Hacker

## Statutory Declaration

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources and resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, Oktober 25th, 2012

Michaela Rittenschober

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 25. Oktober 2012

Michaela Rittenschober

# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei meinen Betreuern Herrn Jürgen Rechberger an der AVL List GmbH und Herrn Viktor Hacker am Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für Ihre Unterstützung während meiner Diplomarbeit bedanken.

Zudem möchte ich meinen KollegInnen an der AVL List GmbH, ganz besonders Andreas Weichbold, Bernd Wede, Dominik Juritsch, Doris Schönwetter, Gunther Weirum, Horst Kiegerl, Katharina Renner, Lukas Kitzberger, Markus Thaler, Martin Hauth, Michael Reissig, Richard Schauperl, Stefan Planitzer und Jörg Mathe sowie auch Andrea Janics vom Institut für Wärmetechnik für Ihre tatkräftige Unterstützung danken.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht an meinen Freund Michael und an meine Familie die mich immer unterstützt und motiviert haben.

## Kurzfassung

Die Laboruntersuchungen wurden bei AVL List GmbH, Graz durchgeführt. AVL betreibt seit 2002 ein Entwicklungsprogramm für mit Diesel betriebene Hilfsstromaggregate bzw. Diesel-APUs (auxiliary power units) mit Hochtemperaturbrennstoffzellen (Solide Oxide Fuel Cell, SOFC). Diese Aggregate sollen als Anti-Leerlauf Technologie in schweren Nutzfahrzeugen zum Einsatz kommen. Um die Leistungsfähigkeit der SOFC-APU zu verbessern wurde die Alterung der Hochtemperaturbrennstoffzellen untersucht. Die Herausforderung beim Betrieb der SOFC-APU ist die Empfindlichkeit der Brennstoffzelle gegenüber Schwefel im Dieselreformat. Die Degradation der Zelle wird vor allem auf die Schwefelverbindungen im Brennstoff zurückgeführt. In dieser Diplomarbeit wurde der Stand der Technik zu den Auswirkungen von Schwefelverunreinigung auf die Lebensdauer von SOFC erhoben und es wurden Laborversuche mit Synthesegasen an der Hochtemperaturbrennstoffzelle durchgeführt. Dafür wurde ein bestehender Stackprüfstand (Mehrzellenprüfstand) zu einem Einzelzelltest-Prüfstand umgebaut. In diesem Prüfstand wurde die anodengestützte SOFC mit dem definierten Brennstoffgemisch betrieben. Die Zusammensetzung des Synthesegases in der APU wurde in vorhergehenden Versuchen bestimmt. Die Ergebnisse dienen als Referenz für die späteren Untersuchungen am Einzelzellprüfstand. Es wurde ein Gemisch aus  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  sowie geringeren Anteilen an  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_6$  verwendet. Durch geringfügige Variation des Gemisches wurden die Einflüsse einzelner Bestandteile untersucht. Durch die Referenzmessung ohne Schwefel wurden die intrinsische Degradation und die Degradation aufgrund der Kohlenwasserstoff-Belastung gemessen. Zusätzlich wurden  $SO_2$  und  $H_2S$  beigemischt und deren Konzentrationen bei konstanten Strom-, Spannungs- und Temperaturwerten variiert. Unter Zusatz von  $SO_2$  und  $H_2S$  wurde jeweils ein Test mit unterschiedlichen Wasserdampfkonzentrationen und Temperaturen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass  $SO_2$  und  $H_2S$  einen sehr ähnlichen Spannungsabfall an der Zelle auslösen. Weiters wurde gezeigt, dass die Änderung der Stromdichte die Degradation nicht beeinflusst. Die Auswirkungen unterschiedlicher Wasserdampfkonzentration und Temperaturen ( $685^\circ C$ ,  $735^\circ C$  und  $785^\circ C$ ) auf die Zellspannung wurden untersucht.

## Abstract

AVL List GmbH has been developing SOFC APUs (Solid Oxide Fuel Cells Auxiliary Power Units) since 2002. These units are to be used as anti-idling technology in heavy duty vehicles. To improve the performance of the SOFC APU, SOFCs are optimized. A major challenge is the sensitivity of nickel anodes to sulphur in the diesel reformat. The performance loss during operation is mainly caused by sulphur compounds of the fuel. This diploma thesis focused on testing of SOFC single cells. The state of the art of the sulphur poisoning of SOFCs was investigated. The existing stack test bench (multi-cell test bench) was converted to a single-cell test bench. The experimental work comprised the testing of a planar anode-supported single cell SOFC. The SOFC was evaluated by its current-voltage-characteristic. The test cell was operated with a diesel reformat-like synthetic gas. It was composed of  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and low concentrations of  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Additionally, varied concentrations of  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  were added at constant current and temperature conditions. Afterwards, the voltage-response to a slight variation of the water concentration and the change of current and temperature was examined. The SOFC was operated in a temperature range of  $735^\circ\text{C}$  to  $850^\circ\text{C}$ . The experiments showed that  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  cause a very similar voltage drop. Furthermore, it was proven that the change of current density did not affect the degradation of the cell. The influence of a change of the concentration of water vapour on the voltage characteristic was examined and discussed. The voltage characteristics at different operating temperatures ( $685^\circ\text{C}$ ,  $735^\circ\text{C}$  and  $785^\circ\text{C}$ ) were analyzed.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Funktion der Brennstoffzelle . . . . .	3
2.1.1	Grundprinzip der Brennstoffzelle . . . . .	3
2.1.2	Brennstoffzellen-Arten . . . . .	4
2.1.3	SOFC Aufbau und Funktionsprinzip . . . . .	7
2.1.4	Drei-Phasen-Grenze . . . . .	9
2.1.5	Zellpotential . . . . .	10
2.2	Stand der Technik (engl. State of the Art) . . . . .	13
2.2.1	Materialien und Zellherstellung . . . . .	13
2.2.2	Stackherstellung . . . . .	18
2.2.3	Die Brennstoffe . . . . .	19
2.2.4	Die Brennstoffreformierung . . . . .	20
2.2.5	Aufbau einer APU . . . . .	21
2.3	Schwefelvergiftung . . . . .	23
2.3.1	Ursprung der Vergiftung . . . . .	23
2.3.2	First order poisoning oder first stage poisoning (Degradation erster Ordnung) . . . . .	24
2.3.3	Second order poisoning oder second stage poisoning (Degradation zweiter Ordnung) . . . . .	26
2.3.4	Sekundäre Einflüsse des Brennstoffs auf die Schwefel-Vergiftung . . . . .	28
3	Experimentelle Details	30
3.1	Prüfstand und Aufbau . . . . .	30
3.1.1	Steuerungssoftware . . . . .	34
3.1.2	Oxidationskatalysator zur Erzeugung sehr geringer Mengen an Wasserdampf . . . . .	35
3.2	Versuchsplanung . . . . .	35
3.2.1	Tests vor Messdurchführung . . . . .	37
3.2.2	Aufheizen der Zelle . . . . .	37

4	Beschreibung der Tests und Ergebnisse	40
4.1	Ablauf der Tests	40
4.1.1	Messen der Spannung-Stromdichte (U-I) Kennlinie (engl. fingerprint):	42
4.1.2	Ausfall der Durchflussregler und Komplikationen	42
4.2	Test 1 und 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch	43
4.3	Test 2: Einfluss der H <sub>2</sub> S-Konzentration	46
4.4	Test 3: Einfluss der SO <sub>2</sub> -Konzentration	48
4.5	Test 6: Einfluss der Wasserdampfkonzentration	51
4.6	Test 7: Einfluss von Strom und Spannung	53
4.7	Test 8: Einfluss der Temperatur	56
4.8	Einfluss der Spülung mit Wasserstoff	58
5	Diskussion der Ergebnisse	61
5.1	Zusammenfassung	61
	Quellenverzeichnis	64
	Abbildungsverzeichnis	69
	Tabellenverzeichnis	71

# 1 Einleitung

Motorleerlauf (engl. Idling) ist ein Hauptverursacher für Smog, städtische Luftverschmutzung und Treibhausgase. In schweren Nutzfahrzeuge (engl. heavy-duty trucks) werden vor allem in Amerika sehr große Strecken zurückgelegt. Die LKW-Fahrer leben darum teilweise in ihrem Truck und haben Komfortgeräte wie Mikrowelle, Kühlschrank, Klimaanlage, Herd, Fernseher uvm. direkt im Fahrzeug. Der notwendige Strom wird durch die Lichtmaschine gewährleistet. Ungefähr 20 - 40% der Laufzeit des Motors ist Leerlaufzeit [8]. Leerlauf von großen Dieselmotoren in schweren Nutzfahrzeuge verursacht eine starke Luftverschmutzung. 6 Milliarden Gallonen an Brennstoff werden vermutlich jährlich von LKW's im Leerlauf benötigt [16]. Auch die Treibstoffkosten steigen stetig und machen die Stromversorgung durch Leerlauf des Dieselmotors teuer. Darum gibt es einen schnell wachsenden Trend zur Leerlaufreduktion. Es gibt auch Leerlaufverbote in den Staaten. In Columbia Stadt, Hawaii, Massachusetts, Maine, Maryland, New Jersey, usw. ist Idling verboten und wird mit Geldstrafen bekämpft [16]. Eine der vielen Möglichkeiten der Leerlaufreduktion ist der Einsatz einer APU (engl. auxiliary power unit) anstatt des Dieselmotors. Die APU ist ein motorunabhängiges Hilfstriebwerk, welches während der Stehzeiten betrieben wird. Die APU dient zur Versorgung der Fahrzeugkabine mit Strom und ermöglicht damit den Betrieb von Komfortgeräten. Dies reduziert den Treibstoffverbrauch, da das Aggregat wesentlich effizienter als der große Dieselmotor ist. Es verringert somit die Emissionen und auch den Verschleiß des Motors. Die APU hat außerdem gegenüber fixen Stromstationen auf Autobahnraststätten die Vorteile, die Klimatisierung und den Strom unabhängig vom Raststandort, das heißt auch in abgelegenen Regionen gewährleisten zu können [16]. Es werden verschiedenste Lösungen für Stromversorgung und Klimatisierung der Fahrerkabine in diesen Trucks angeboten. Eine Möglichkeit ist das konventionelle Dieselmotor-Generator-Hilfstriebwerk (Abkz.: Diesel-APU). Dieses ist aber sehr laut und reduziert damit die Qualität der Erholungsphase für den Fahrer. Brennstoffzellen-APUs sind vergleichsweise leise. Darum ist die Brennstoffzellen-APU eine vielversprechende Technologie zum Einsatz der Stromerzeugung und Klimatisierung in schweren Nutzfahrzeuge. Da die SOFC (engl. Solide Oxide Fuel Cell) auch mit dem bereits im LKW vorhandenen Diesel betrieben werden kann, ist sie die bevorzugte Brennstoffzellentechnologie in diesem Anwendungsgebiet [Seite:140] [48]. Mögliche Vorteile des Brennstoffzellenaggregates gegenüber konventionellen APUs wie die Diesel-APU sind keine Vibrationen, weniger Lärm, höherer Wirkungsgrad, geringerer Brennstoffverbrauch, sowie geringere Temperaturen im Aggregat. Die Verwendung von Brennstoffzellen-APUs anstatt von Leerlauf des Motors zur Stromerzeugung würden darum Brennstoffkonsumation und Emissionen stark reduzieren. Das System amortisiert sich in

Abhängigkeit der Dieselsonsumation der SOFC APU [8]. Die SOFC-APU wird mit vorher reformiertem Diesel betrieben. Im Reformier werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe zu Synthesegas umgewandelt. Weil Schwefel in Verbindung mit Kohlenwasserstoffe des Synthesegases die Zelle angreifen sinkt die Leistung des Brennstoffzellenaggregates. Das Reagieren der Materialien in der Zelle mit dem Schwefel im Synthesegas führt zu einer Degradation (Alterung). Im Laufe der Entwicklung von SOFC kristallisierte sich immer mehr die Schwefelunverträglichkeit der Zellen als kritisch heraus. Der Schwefel lagert sich an dem Metall (Nickel) der Zelle an und verbleibt dort. Außerdem diffundiert er in das Material der Zelle ein und verändert es negativ. Es finden ebenfalls chemische Reaktionen mit anderen Gasbestandteilen statt. All diese chemischen Reaktionen führen zu einer Hemmung der gewünschten Reaktion und damit zu einer Verschlechterung des Elektronenfluss. Der Wirkungsgradverlust kann nur teilweise durch heraus spülen der für die Zelle giftigen Bestandteile mit reinem Wasserstoff rückgängig gemacht werden. Die Verunreinigungen können aber bei Langzeitbetrieb zu einer langfristigen Verschlechterung der Zelleistung bzw. zur kompletten Zerstörung der Zelle führen. Um die möglichen Grenzen und Potentiale speziell in Hinsicht auf die Leistungssteigerung der SOFC APU einschätzen zu können, ist die Evaluierung der möglichen Leistungsverbesserungen der SOFC Zelle zielführend. Mit dem besseren Verständnis der Schwefelbelastung in der SOFC können zukünftig Abschätzungen in Hinblick auf die Leistungssteigerung von Zellen einfacher erfolgen.

Als Inhalt der Diplomarbeit wurde eine Literaturrecherche, Testplanung und Vorbereitung der Messungen und Prüfstandvorbereitung festgelegt. Weiters sollen Referenzmessungen mit SOFC Zellen ohne Schwefelbelastung mit Kohlenwasserstoffen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  durchgeführt werden. In Vergleichsmessung unter Beaufschlagung mit der gleichen Konzentration an Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  sollen Auswirkungen von Schwefelkonzentration, Temperatur und Wasserdampfkonzentration ermittelt werden. Die Messergebnisse sollen ausgewertet und analysiert werden.

Ziel der Arbeit war ein Verständnis zu Schädigungsmechanismen der Schwefelbelastung in SOFC Anoden zu erhalten. Zusätzlich sollen Testergebnisse unter  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  Vergiftung mit  $\text{HC}$  und  $\text{CO}$  erhalten werden. Die daraus resultierenden Degradationsraten unter den verschiedenen Vergiftungen sollen als Ansätze zur Fehlermodellierung für weitere Arbeiten dienen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Funktion der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie einer Reaktion direkt in elektrische Energie um. Schon in den Jahren 1838 bis 1839 entdeckten Schönbein und Grove das Grundprinzip der Brennstoffzelle. Durch die Entwicklung von elektrodynamischen Generatoren durch Siemens 1866 wurde die Brennstoffzelle in den Hintergrund gedrängt. Der Grund dafür war, dass der Generator in Verbindung mit der Dampfmaschine ein relativ einfaches und unkompliziertes System zur Stromerzeugung ist [12; 4; 20]. Die Brennstoffzelle ist ein Energiewandler. Das bedeutet, bei der Brennstoffzelle werden die Reaktionspartner aus einem externen Reservoir der Zelle zugeführt und die Edukte abgeführt. Brennstoffzellen haben viele Charakteristiken die sie im Vergleich zu anderen Technologien interessant machen. Die wichtigsten Vorzüge einer Brennstoffzelle sind die hohe Effizienz und das geringere Temperaturen als in der direkten Verbrennung auftreten [24, Seite 10] [22]. Im Gegensatz zur direkten Verbrennung wird ein Großteil der chemisch gespeicherten Energie in elektrische Energie, aber nur ein geringer Teil in thermische Energie umgewandelt, wie Timmermann in [51, Seite 2] beschreibt.

#### 2.1.1 Grundprinzip der Brennstoffzelle

In der Brennstoffzelle (siehe Aufbau 2.1) werden gasförmige Brennstoffe (oft Wasserstoff) kontinuierlich der Anode zugeführt. An der Kathode wird ein Oxidationsmittel (zB.: Sauerstoff aus der Luft) zugeführt. Die elektrochemischen Reaktionen finden an den beiden Elektroden statt [24, Seite 1].

Die Anode und die Kathode werden durch den Elektrolyten gasdicht getrennt. Der Elektrolyt besteht aus einem Material, das den Transport von Ionen, welche für die elektrochemische Reaktion notwendig sind, ermöglicht. Bei der Brennstoffzelle kann die Ionenart und die Transportrichtung je nach Type variieren. Das beeinflusst die Art der Wasserproduktion bzw. Wasserrückwandlung. Die Ionen können entweder positiv (Elektronenüberschuss) oder negativ (Elektronenmangel) geladen sein. Der Brennstoff oder das oxidierende Gas fließen an der Oberfläche der Anode und Kathode entlang und setzen Elektronen frei. Dies geschieht durch elektrochemische Oxidation an der Anode und elektrochemische Reduktion an der Kathode [24; 4]. Es gibt eine große Anzahl an verschiedenen

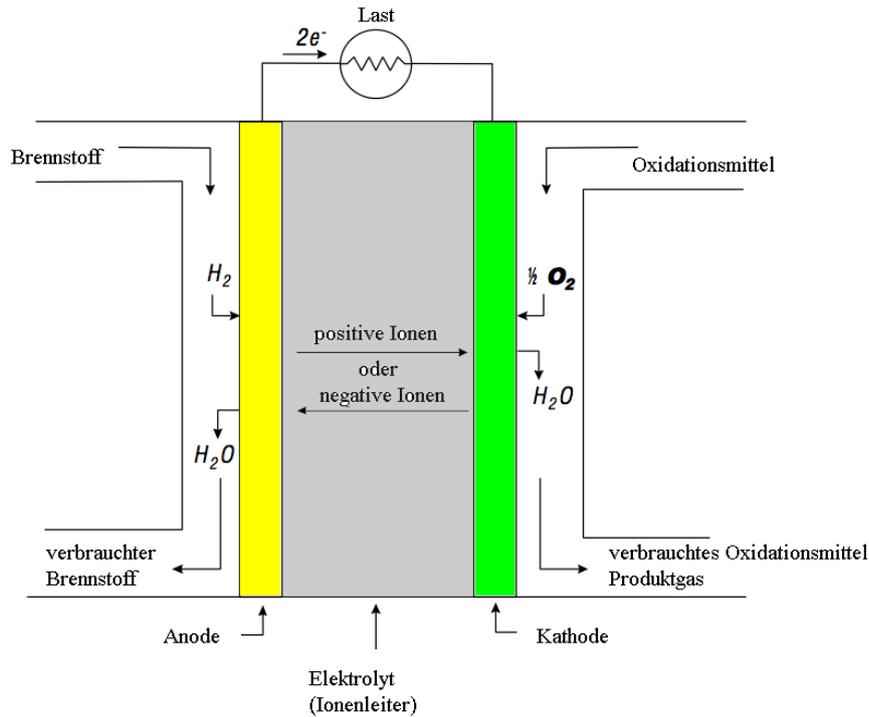


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle [24, Seite 1]

Arten von Brennstoffzellen die in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung und den Reaktanden eingeteilt werden. Es können auch Oxidationsmittel und Brennstoffzusammensetzung in Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung der Brennstoffzelle variieren. Die sogenannte Drei-Phasen-Grenze (Gas-Elektrolyt-Elektrode) spielt eine kritische Rolle für die elektrochemische Leistung der Zelle. Die reagierenden Gase diffundieren an die Drei-Phasen-Grenze zwischen poröser Elektrode und Elektrolyt.

### 2.1.2 Brennstoffzellen-Arten

Alle Arten von Brennstoffzellen sind wie im Grundprinzip beschrieben aus Anode, Elektrolyt und Kathode aufgebaut. Um welche Art von Brennstoffzelle es sich handelt wird durch das verwendete Elektrolyt-Material bestimmt. Andere wichtige Unterscheidungsmerkmale sind der benutzte Brennstoff, der Anoden-Katalysator und der Kathoden-Katalysator. Im folgenden wird auf die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (Abkz.: PEFC, engl. Polymere Electrolyt Fuel Cell) bzw. (Abkz.: PEM, engl. Proton Exchange Membrane Fuel Cell), die alkalische Brennstoffzelle (Abkz.: AFC, engl. Alkaline Fuel Cell), Festoxid-Brennstoffzelle

(Abkz.: SOFC, engl. Solide Oxide Fuel Cell) und die Direktkohlenstoffbrennstoffzelle (Abkz.: MCFC, engl. Molten Carbonate Fuel Cell) kurz eingegangen.

### Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle arbeitet mit Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ). Als Elektrolyt dient die Polymer-Membran. Sie ist eine Niedertemperaturbrennstoffzelle welche im Bereich von  $60\text{-}90^\circ\text{C}$  betrieben wird. Die protonenleitende Membran ist beidseitig mit einer katalytisch aktiven Elektrode beschichtet. Verwendete Materialien der Elektrode können Platin oder ein Gemisch aus Platin und Ruthenium, Platin-Nickel oder Platin-Cobalt sein. Diese Werkstoffe ermöglichen ein dissoziieren der Wasserstoffatome unter Abgabe von zwei Elektronen an der Anodenseite. Die Protonen diffundieren durch die Membran und gelangen so an die Kathoden-Seite. An dieser wird Sauerstoff mit den Wasserstoffprotonen und Elektronen aus dem Stromkreis reduziert [20; 27; 4].

An der Anode brechen zwei Wasserstoffmoleküle auf und verbinden sich unter Abgabe von zwei Elektronen:



An der Kathode wird Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert:



Anschließend reagieren die Sauerstoffionen mit den Protonen:



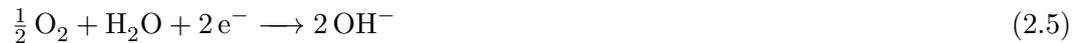
### Alkalische Brennstoffzelle

Die alkalische Brennstoffzelle verwendet als Elektrolyt eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung. Als Brenngas dient Wasserstoff an der Anode und das Oxidationsmittel ist Sauerstoff. Die AFC wird bei einer Temperatur von  $70\text{-}100^\circ\text{C}$  betrieben. Der Brennstoff muss eine hohe Reinheit besitzen.  $\text{CO}_2$  im Brennstoff reagiert mit  $\text{OH}^-$  zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Dies lagert sich an der Elektrode ab und reduziert die Generierung und den Transport von Ionen im Elektrolyten [49].

An der Anode reagiert der Wasserstoff mit negativ geladenen OH-Ionen zu Wasser wobei 2 Elektronen abgegeben werden:



An der Kathode reagiert Wasser mit Sauerstoff unter Aufnahme negativer Ladungen zu OH<sup>-</sup> Ionen:



### Kohlenstoffbrennstoffzelle

Die Kohlenstoffbrennstoffzelle ist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle welche einen Elektrolyten aus einer unterstützenden Elektrolytmatrix aus  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> besteht. Das Elektrolytmaterial besteht aus Lithiumkarbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und Kaliumkarbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) oder aus Lithiumkarbonat und Natriumkarbonat (NaCO<sub>3</sub>). Die Betriebstemperatur liegt bei 650°C und darüber. Die Reaktionsprodukte H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> fallen anodenseitig an. [1; 20]

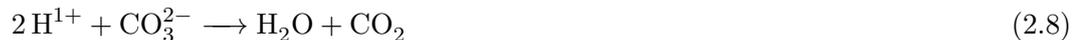
An der Anode brechen zwei Wasserstoffmoleküle auf und verbinden sich unter Abgabe von zwei Elektronen:



An der Kathode wird Sauerstoff und Kohlendioxid zu einem Karbonat-Ion reduziert:



Anschließend reagieren an der Anode Wasserstoffionen und ein Karbonat-Ion zu Wasserdampf und Kohlendioxid:



In der MCFC ist ein komplexes Elektrolyt Management des Schmelzkarbonats erforderlich. Der Karbonationentransport durch den Elektrolyten basiert auf Kapillarwirkung. Die CO<sub>2</sub>

## 2.1 Funktion der Brennstoffzelle

Versorgung an der Kathodenseite wird durch Anoden Rezyklierung, durch Vorverbrennung auf der Kathodenseite oder durch alternative Zusatzquellen gewährleistet. Die MCFC findet Anwendung in stationären und mobilen Systemen [20].

Die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC), welche auch im AVL List GmbH Einzelzellprüfstand verwendet wurde, wird im nächsten Kapitel genauer beschrieben.

### 2.1.3 SOFC Aufbau und Funktionsprinzip

In der SOFC werden Kathode und Anode durch den Elektrolyten voneinander getrennt. An einer Elektrode wird Brenngas zugeführt, an der zweiten Elektrode wird Luft oder Sauerstoff zugeführt. Die Brenngaselektrode wirkt als Anode und die Lufterlektrode wirkt als Kathode. Sauerstoffionen an der Kathode diffundieren durch den Elektrolyten und reagieren an der Anode mit dem Brenngas. Die Anode ist ein Zirkonium-Cermet, eine Mischung aus Keramik und Metall. Die metallische Komponente dabei ist Nickel welcher sich auch gut zur internen Reformierung eignet. Als Elektrolyt-Material wird Zirkonium-stabilisiertes-Yttrium ( $ZrO_2$ ) verwendet, welches als Leiter für Sauerstoffionen arbeitet. Die SOFC Kathode besteht aus elektrisch leitfähigen Oxiden oder einer Mischung aus Elektronen und Ionen leitenden Keramiken. Als Kathoden-Material wird zB. Strontium stabilisiertes Lanthan-Manganite oder ähnliches verwendet [23, Seite 164]. Wie in Bild 2.2 dargestellt geschehen die Oxidation des Brennstoffes sowie die Reduktion von Sauerstoff räumlich getrennt. Dadurch wird eine direkte Verbrennung verhindert.

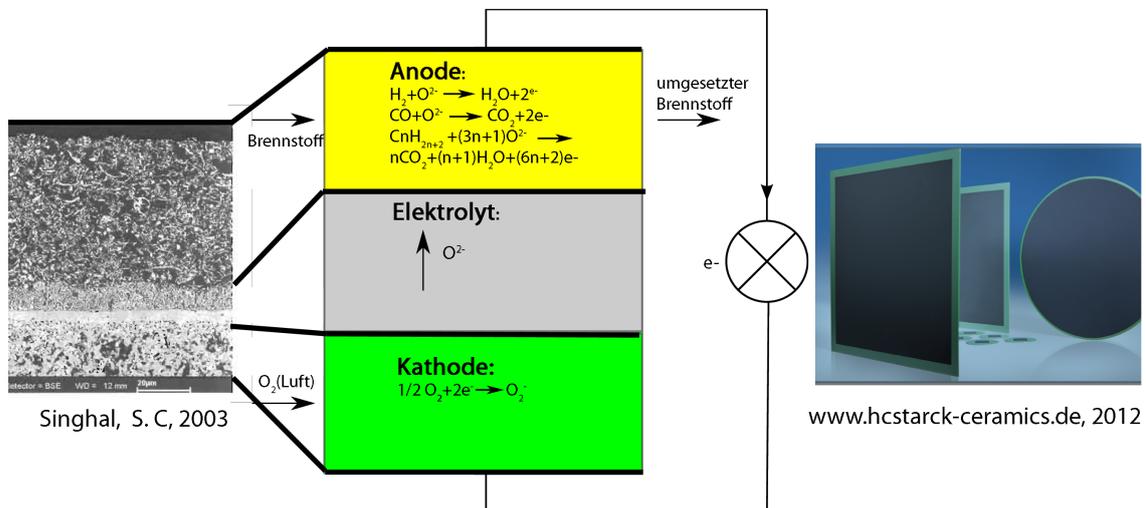


Abbildung 2.2: Planarer Brennstoffzellenstack Schaubild [26]

Reaktion an der Kathode:

An der Kathode wird der Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert.



Die beiden Elektroden sind porös und ermöglichen somit einen An- und Abtransport der Reaktanden. Die Sauerstoffionen  $\text{O}^{2-}$  werden von der Kathode durch den Festelektrolyten zur Brenngasseite (Anode) geleitet. Das durch die externe Reformierung von Diesel entstandene Synthesegas aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$  wird ebenfalls an der Anode reformiert. An der Anode oxidiert das Brenngas [48, Seite 16].

Oxidation an der Anode:

An der Anode läuft die Reaktion mit Wasserstoff ab [48, Seite 16].



Die durch diese Reaktion entstandenen Elektronen werden über einen Verbraucher zur Kathode zurücktransportiert.

Gesamtreaktion (engl. over all reaction) von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$ :

Die Gesamtreaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  über die Zelle wird durch die hohe Betriebstemperatur ermöglicht. [48, Seite 16]



Direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen:

Höhere Kohlenwasserstoffe wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  reagieren direkt an der Anode mit den Sauerstoffionen der Kathode. Dabei werden sie entweder partiell oxidiert wie zB. in Reaktion 2.14 oder komplett fertigreagiert wie zB. in Gleichung 2.15 [48, Seite 365].



Die Wahrscheinlichkeit der direkten Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der SOFC Anode ist extrem hoch. Dies gilt vor allem für die partielle Oxidation zu CO und H<sub>2</sub> und weniger für die komplette Reaktion zu H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>. Aus diesem Gesichtspunkt kann die SOFC als Katalysator angesehen werden [48, Seite 365].

Dampfreformierung (steam-reforming) an der Anode:

Außer H<sub>2</sub> und CO können auch andere Brennstoffe direkt an der Anode aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften reagieren. Ein Beispiel dafür ist Methan. Durch Zugabe von Wasserdampf reagiert das Methan des Brenngases am Nickel der Anodenoberfläche mit dem Wasserdampf. [48, Seite 16]



Die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen ist stark endotherm. In der Regel läuft dieser Prozess über einem Nickel-Katalysator bei erhöhter Temperatur über 600°C ab [23, Seite 191]. Der bei der Reformierung entstehende Wasserstoff wird mit den Sauerstoffionen, welche durch den Elektrolyten kommen, oxidiert. Da durch die Wasserstoffoxidation der Wasserstoff am schnellsten zu Wasserdampf reagiert, wird die Shift-Reaktion und die Dampfreformierung an der Anode von der Wasserstoffoxidation angetrieben. Das typische Dampf Brennstoffverhältnis ist 3:1 [48, Seite 16].

Wasser-Gas-Shift-Reaktion (engl. water-gas shift reaktion) an der Anode:

Der bei der Reformierung entstandene Wasserstoff wird an der Anode zu Wasser oxidiert. Das CO wird entweder auch an der Anode oxidiert oder es reagiert mit dem Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff. [48, Seite 16]



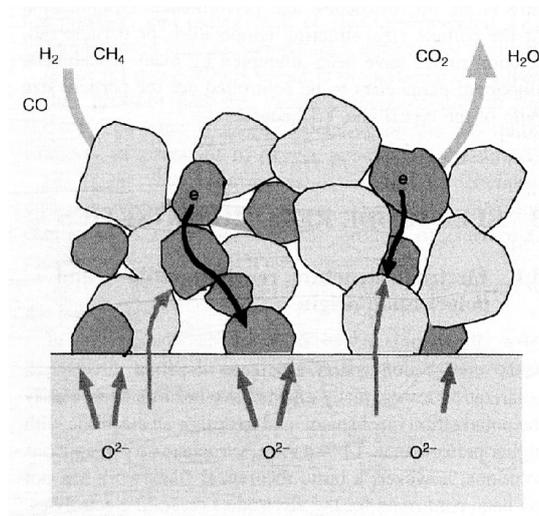
### 2.1.4 Drei-Phasen-Grenze

Die Leistungsfähigkeit der SOFC hängt stark von der Anodenstruktur ab, welche wiederum stark von der Erzeugungsmethode abhängt. Die Funktionsweise der Anode im mikroskopischen Maßstab zu kennen ist notwendig. Die elektrochemischen Reaktionen finden nur an der Drei-Phasen Grenze statt. Die Drei-Phasen Grenze ist dort, wo die ionenleitende Keramiksicht, die elektronenleitende Metallphase und die Gasphase zusammentreffen. Da die Ionenleitung in der Keramik relativ langsam abläuft, sind die reaktionsfreudige Zonen in der Nähe des Elektrolyten. Dort ist auch die Korngröße der Nickel- und YSZ-Partikel in der Anode sehr klein und der Nickelanteil am höchsten, um

## 2.1 Funktion der Brennstoffzelle

---

möglichst viel Reaktionsfläche zu bieten. Nach außen hin werden die Partikel immer größer, da die Elektronenleitung und der Gas An- und Abtransport im Vordergrund stehen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion nahe des Elektrolyten auf eine Drei-Phasen-Grenze trifft am höchsten. Ein schematisches Bild der Region zwischen dem Elektrolyten und der Anode, welche die Drei-Phasen-Grenze zeigt, ist in Bild 2.3 dargestellt. Eine Reaktion des Wasserstoffes mit den Sauerstoffionen, gemäß der Reaktionsgleichung 2.10, kann nur stattfinden wo die sauerstoffionenleitende Keramik, die elektronenleitende Metallphase und die Gasphase zusammentreffen [50].



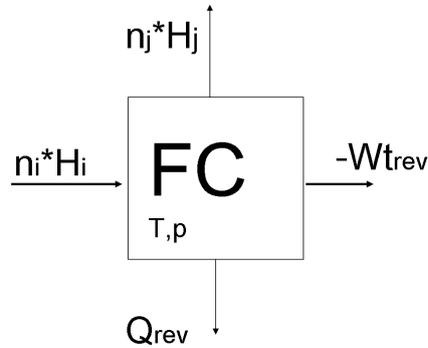
**Abbildung 2.3:** Drei-Phasengrenze [50, Seite 3]

Darum beeinflusst die Struktur und Zusammensetzung der Metallphase und der Keramikphase die Größe der Drei-Phasen-Grenzen (engl. TPB) und limitiert somit die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Das TPB-Konzept ist entscheidend für die Optimierung von Anode und Kathode. Heutige Zellen haben eine komplexe Mikro/Nanostruktur, welche die elektrisch und ionisch leitende Phase, das Gasphasenvolumen und die katalytisch aktive Fläche optimiert [50, Seite 3].

### 2.1.5 Zellpotential

Die Verwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik erlaubt eine einfache Beschreibung der reversiblen SOFC-Brennstoffzelle. Wobei  $\sum n_i * H_i$  und  $\sum n_j * H_j$  die Summe der sich im Gleichgewicht befindenden ein- und ausfließenden Enthalpieströme darstellt.  $Q_{rev}$  stellt die reversibel anfallende Wärme in der Brennstoffzelle dar. Fließt sie in die Umgebung so ist sie negativ, bei Zufluss von Wärme ist sie positiv. Die reversible

elektrische Arbeit  $Wt_{rev}$  wird von der Brennstoffzelle zur Verfügung gestellt. Der erste Hauptsatz über das Bild 2.4 ergibt:[48, Kapitel 3]



**Abbildung 2.4:** Fig(a) Prozessbilanz der Brennstoffzelle

$$(\sum n_i * H_i - \sum n_j * H_j) = Wt_{rev} + Q_{rev} \quad (2.18)$$

Weiterführend kann man unter der Annahme von idealem Gas die theoretische Zellspannung (das Nernstpotential) berechnen [14]:

$$U_N = U_{th} = \frac{RT}{2 * F} - \sqrt{\frac{P_{O_2(Kathode)}}{P_{O_2(Anode)}}} \quad (2.19)$$

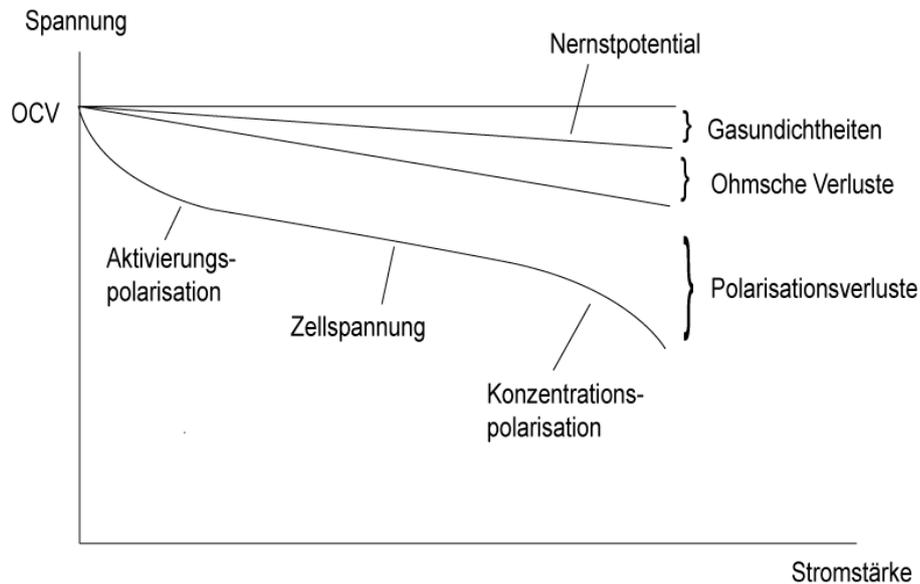
Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur in Kelvin, F die Faradaykonstante und  $p_{O_2}$  der Sauerstoffpartialdruck an Anode und Kathode. Außerdem ist die Zellspannung auch abhängig von der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_0$ . Aus der Überlegung, dass die in der Zelle erzeugte elektrische Arbeit gleich der bei der chemischen Reaktion freigesetzten freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_0$  sein muss, ergibt sich die theoretisch erreichbare Zellspannung. Dabei ist NF die Ladungsmenge, die gegen das Potential  $U_{th}$  bewegt wird.[14]

$$U_{th} = \frac{\Delta G_0}{NF} \quad (2.20)$$

Die Nernstspannung ist die maximal, thermodynamisch mögliche Spannung einer Brennstoffzelle. Die Betriebsspannung ergibt sich aus der tatsächlichen Spannung im Betrieb

abzüglich anfallender Verluste. Die gemessene Leerlaufspannung ist geringer als die Nernstspannung aufgrund von Gasundichtheiten und elektrischen Verlusten. Im Betrieb, bei welchem das System an einen externen Verbraucher angeschlossen ist, vermindert sich die Leerlaufspannung noch zusätzlich aufgrund von Aktivierungsverlusten, ohmschen Verlusten und Konzentrationsverlusten. [48]

- $\eta_{\Omega}$ ) Widerstands- oder ohmsche Verluste entstehen beim Transport von Ionen durch Widerstände im Elektrolyten und auch beim Transport von Elektronen in den Elektroden. Außerdem beim Stromabnehmer, in Leitungen und bei Kontaktstellen. Ohmsche Verluste sind proportional zur Stromdichte und hängen vom Material, der Geometrie und den Temperaturen am Aufbau ab.
- $\eta_A$ ) Ladungs- und Aktivierungsverluste hängen von der Aktivierungsenergie ab. Diese ist abhängig von den gerade stattfindenden Reaktionen wie Adsorption/Desorption, Elektronentransfer oder anderen elektrochemischen Reaktionen.
- $\eta_D$ ) Diffusions- und Konzentrationsverluste sind Massentransportlimitierungen der Gase und hängen stark von der Gasdichte, der Aktivierungsenergie und der Elektrodenstruktur ab. Diese sind dadurch bedingt, dass die Rate mit welcher die Reaktanden zur Reaktionszone transportiert werden und die Rate mit welcher die Reaktionsprodukte wegtransportiert werden, elektrochemisch limitieren.



**Abbildung 2.5:** Schematisches Bild einer Strom-Spannungskennlinie welche die wichtigsten Arten von Verlusten an der Zelle zeigt. [48]

## 2.2 Stand der Technik (engl. State of the Art)

### 2.2.1 Materialien und Zellherstellung

#### Elektrolyte

Um eine optimale Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten gibt es generelle Anforderungen an den Elektrolyten:

- hohe Ionenleitfähigkeit, Leitung von Sauerstoffionen  $O^{2-}$  in YSZ
- möglichst keine elektrische Leitfähigkeit
- gasdichte Separation von Anoden- und Kathodenraum
- zusammenpassende thermische Ausdehnungskoeffizienten
- möglichst keine Reaktion mit dem Elektroden-Material
- chemische Stabilität in der Atmosphäre

Stabilisiertes Zirkonium ist der bekannteste  $O_2^-$  Ionenleiter. Es ist über ein breites Spektrum an Temperaturen und Drücken sehr stabil und besitzt eine hohe Ionen- und eine geringe Elektronenleitfähigkeit und ist genügend mechanisch belastbar [28]. Andere Sauerstoffionenleiter wie Ceroxid  $CeO_2$  oder  $LaGaO_3$  (Lanthan, Gallium, Sauerstoff) basierende Oxide wurden als alternative Elektrolyte in Erwägung gezogen [58; 48]. Die meisten SOFC Stacks arbeiten derzeit mit Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid [28].

Zirkoniumoxid ( $ZrO_2$ ) bildet eine tetragonale und monokline Phase bei hohen Temperaturen zwischen  $2369^\circ C$  und  $1127^\circ C$ , siehe Bild 2.6. Da der Radius eines Zirkoniumions ( $Zr^{4+}$ ) nicht groß genug ist um acht Oxidionen als Koordinate zu bilden wird die kubische Struktur bei Temperaturen unter  $1127^\circ C$  nicht erreicht. Durch das Dotieren von Zirkoniumoxiden mit  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  wird die kubische Phase stabilisiert. Meistens wird  $Y_2O_3$  als Fremdatom verwendet, wobei 8YSZ für eine Dotierung von 8 mol%  $Y_2O_3$  steht. Ein weiterer Effekt des Dotierens ist die Bildung von Leerstellen, wo Sauerstoffatome hindiffundieren. Diese Leerstellen erhöhen die ionische Leitfähigkeit. Die Sauerstoffionen können durch Verdrängen und weiterbewegen der Ionen transportiert werden [28].

Die Zelleistung hängt hauptsächlich vom ohmschen Widerstand des Elektrolyten ab. Die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten in Luft ist abhängig von der Temperatur. Zirkonium basierte Oxide haben bei 600 bis  $800^\circ C$  eine ausreichende Ionenleitfähigkeit [28].

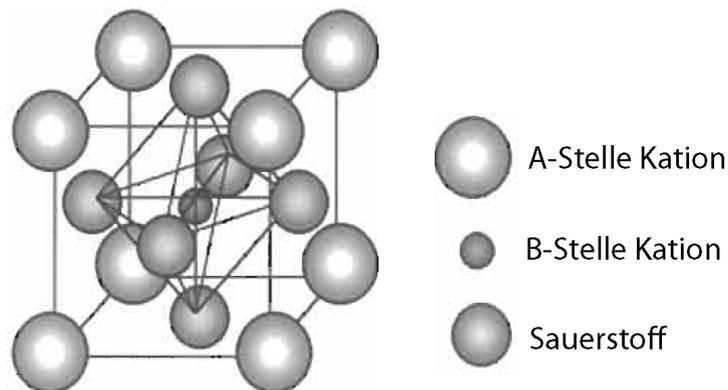
## Kathode

Anforderungen an die Kathode der Brennstoffzelle sind:

- Diffusion des Sauerstoffs durch die poröse Kathodenschicht
- ausreichend hohe, offene Porösität
- Leitung der Elektronen  $e^-$  im Perowskite (siehe unten)
- möglichst hohe elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion
- chemische Stabilität
- chemische und thermomechanische Stabilität zum Elektrolyten
- langzeitstabile Mikrostruktur
- Leitung von Sauerstoffionen  $O^{2-}$  in YSZ und LSM (Lanthan Strontium Manganat) oder LSCF (La-Sr-Co-Fe-O)

Elektronische- bzw. mischleitende Metalloxide werden heute als Kathodenmaterial eingesetzt. Diese müssen in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen bis zu  $1000^\circ\text{C}$  die notwendige Stabilität aufweisen. In der Regel werden Perowskite wie in in Bild 2.6 verwendet [55].

Die Perowskitekathode besteht aus drei Elementen, den großen Kationen  $A^{n+}$ , den Kationen  $B^{6-n}$  und den Sauerstoffionen  $O^{2-}$ . Dabei ist  $n$  die positive Ladung an den A Ionen. Die B-Stellen Kationen sind von 6 Sauerstoffionen umgeben. Die B-Stellen Kationen weisen 6 Koordinaten auf, wohingegen die A-Stellen Kationen 12 Koordinaten aufweisen. Das



**Abbildung 2.6:** Schematisches Bild eines Perowskitegitters,  $ABO_3$ , [Seite 120] [48]

Perowskitegitter von  $ABO_3$  Bild 2.6 bringt einen starken Stabilisierungseffekt an den Übergängen von Metallionen an den B-Stellen [Seite 120] [48].

Die häufigste Zusammensetzung der Kathode ist  $LnM_TO_3$ , wobei Ln für Lanthanide und  $M_T$  für die Übergangsmetalle Cr, Mn, Fe, Co, Ni, usw. steht. Diese sind durch Dotierung auf der A-Stelle mit Strontium oder Kalzium elektrisch leitfähig gemacht. Durch die Dotierung kann die elektrische und ionische Leitfähigkeit wie auch der thermische Ausdehnungskoeffizient in weiten Grenzen optimiert werden. Auf der B-Stelle wird in der Regel Mangan verwendet. Dotiertes Lanthanmanganat  $(LaSr)MnO_3$  (LSM) mit Strontiumanteilen ist das weitest verbreitete Kathodenmaterial. [55]

### Anode

Die Anforderungen an die Anode der Brennstoffzelle sind:

- hohe elektrische Leitfähigkeit
- gute Diffusionsfähigkeit des Brenngases
- keine Reaktionen mit dem Elektrolyten- oder Interkonnektor-Material
- angepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten
- unterstützende katalytische Aktivität wie die Adsorptionsgeschwindigkeit des Brenngases
- die Teilungsfreudigkeit chemischer Verbindungen (Dissoziation) und die elektrochemische Reaktionszeit
- chemische Stabilität gegenüber der Brenngasatmosphäre

Das häufigste verwendete Anodenmaterial ist Nickel [55]. Der Nickel in der Cermet-Anode ermöglicht elektrische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität sowie die direkte Oxidation und die Dampfreformierung. YSZ hat eine ähnliche thermische Expansion wie der YSZ Elektrolyt und auch eine ionische Leitfähigkeit um die Reaktionszone der Anode auszuweiten. Weil NiO und YSZ keine feste Form bei hohen Temperaturen bilden, wird das Material zu einer NiO-YSZ Composite gesintert und dann zu einer Form aus porösem Ni-YSZ Cermet geformt. Die Nachteile dieses Materials sind geringe Redoxstabilität, geringe Schwefeltoleranz, Kohlenstoffablagerungen wenn Kohlenwasserstoff-Brennstoffe verwendet werden und die Tendenz zu Nickel-Agglomeration bei langen Betriebszeiten [50, Seite 249]. Typische Nickelmengen in der SOFC Anode sind 40 bis 50 vol% und die typische Nickel-Korngrößen in der SOFC ist  $1 \mu m$  [18].

Der Fokus in der Entwicklung von Anodenmaterial liegt auf zwei Hauptideen. Einerseits der Cermet-Anode (mit Nickel-, YSZ Cermet) und andererseits der Perowskite-Anode [63]. Im Gegensatz zur Ni-Cermet Anode sind Perowskite relativ stabil.

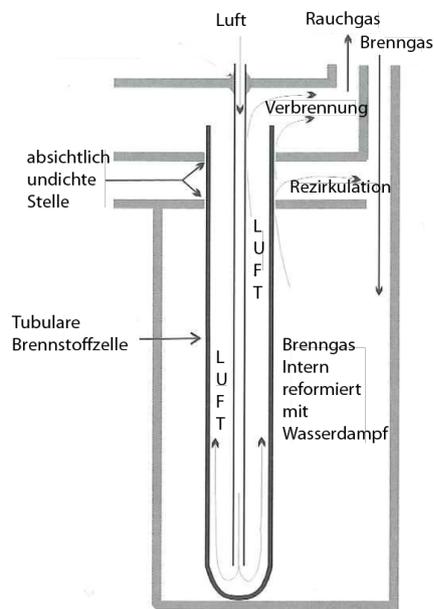
Murray et al. zeigten ihre Pionierarbeit über die direkte elektrochemische Oxidation von Methan durch Verwendung von Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) in der Anode bei geringen Betriebstemperaturen um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden. Park et al. entwickelten eine Mischanode aus Kupfer und Samarium (Sm) dotiertes Ceroxid zur direkten elektrochemischen Oxidation von verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Der niedrige Schmelzpunkt des Kupfers macht es schwierig die anodengestützten-Zellen zu produzieren [63; 47].

Die Verwendung von Ceroxid basierten Anoden zeigt ein hohes Verbesserungspotential. Bei Berücksichtigung der Anodenmaterialentwicklung mit Perowskite-Struktur wurde eine verbesserte Toleranz gegen Verkokung und Schwefelvergiftung unter verschiedenen Betriebsbedingungen festgestellt [63]. Ju stellte eine hohe Redoxidations-Toleranz der  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Anode fest [59].

### Aufbau der SOFC Zelle

Es gibt zwei unterschiedliche Bauformen der SOFC Zellen. Das röhrenförmige (tubulare) und das flache (planare) Design. Das planare Design verspricht höhere Leistungsdichten.

Das röhrenförmige Design wurde von der Firma Siemens-Westinghouse in den späten



**Abbildung 2.7:** Zeichnung einer tubularen SOFC konstruiert mit wenig Dichtflächen [23, Seite 170]

1970er Jahren entwickelt [23, Seite 169]. Die röhrenförmige Brennstoffzelle (das Delta9-Design der Firma Siemens) ist mit einem porösen Trägerrohr ausgestattet. Auf diesem Rohr wird mit atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) ein Lanthan-Kalium-Chromat Interkonnektor (keramische Trennung) als Streifen abgeschieden. Danach wird mittels APS eine gasdichte YSZ-Elektrolytschicht aufgesprüht und dichtgesintert. Zum Schluss wird die Anode (Ni/YSZ) mittels APS aufgebracht. Ein großer Vorteil des röhrenförmigen Designs ist, dass bei hohen Temperaturen wenig Gasdichtungen benötigt werden siehe Bild 2.7. Jedes Röhrchen muss nur an einer Stelle gedichtet werden. [6]

Im planaren Konzept kann man in zwei Kategorien aufteilen. In die selbststützenden (engl. self supporting) oder in die extern gestützten (engl. externally supported) Zellen. Bei den extern gestützten Zellen ist die hauchdünne Zellschicht zwischen einem porösem Substrat oder zwischen Interkonnektoren (gasdurchlässige Stütze aus Keramik) mechanisch gestützt. Unter den selbststützenden Zellen unterscheidet man zwischen elektrolytgestützten, anodengestützten, metallgestützten und kathodengestützten Konzepten [47]. Es wirkt jeweils die erwähnte Komponente als mechanische Stütze. Kathodengestützte Zellen werden kaum noch produziert. Das metallgestützte Konzept ist eine Weiterentwicklung der anodengestützten SOFC [47, Seite 260]; [48].

Die Produktion der SOFC Zelle ist in drei Etappen möglich. Für die Herstellungsprozedur hat jede Erzeugerfirma Rezepte zur Pulvermischung und Schichtaufbringung [47]. Man kann aber den Erzeugungsprozess in drei Stufen aufteilen.

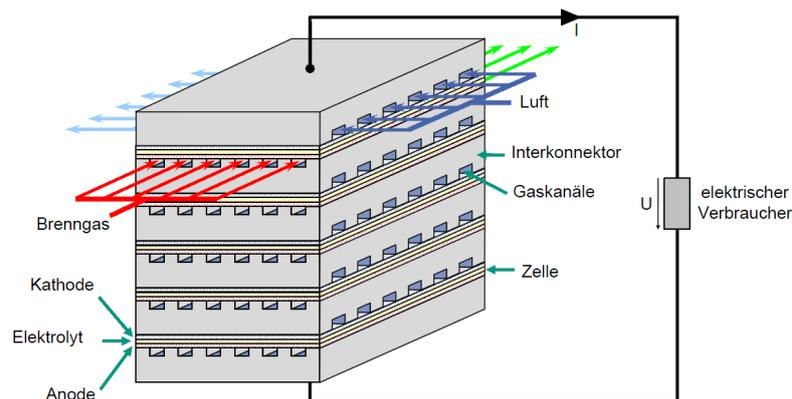
In der ersten Stufe wird die Stützschiicht erzeugt. Diese gibt der Zelle genügend Festigkeit. Je nach Zelltyp wird die Mischung nach Rezeptur zu feinem Pulver gemahlen und mit Zusatzstoffen und Lösemitteln vermischt. Die nasse Mischung wird auf einer Förderanlage aufgebracht, mittels eines Messers auf die richtige Höhe gestrichen und in einem Brennofen gesintert (zB.: 1400°C für 4h für eine Ni-GCD elektrolytgestützte Zelle [63]). Danach wird die Stützschiicht nach gewissen Toleranzen poliert. In der zweiten Stufe werden die nicht-stützenden Schichten aufgetragen. Dabei werden je nach Hersteller verschiedene Techniken angewendet. Plasmaspritzen (engl.: plasma spraying), physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition), chemische Gasphasenabscheidung (engl.: physical vapour deposition), Siebdruck (engl. screenprinting) sind nur einige mögliche Techniken der Dünnschichttechnologie. Dafür werden die Mixturen mit einer Binder-Pulver Mischung verarbeitbar gemacht. Es wird jeweils eine Schicht aufgetragen und danach gesintert. Zum Beispiel 1200°C für 2 Stunden bei einer LSCF-GCD Kathode und 1100°C für 1 Stunde bei der Ni/YSZ Anode [63]. In der dritten Stufe werden die Zellen in Form geschnitten und je nach Materialzusammenstellung bei sehr hohen Temperaturen gesintert. Die Zellen schrumpfen während dieses Prozesses. Danach werden die Zellen auf Qualität überprüft und sortiert. Auf die hochqualitativen Zellen wird die Kathoden-Schiicht aufgesprüht oder aufgedruckt. Zum Schluss werden die Brennstoffzellen in einem Brennofen nochmals gesintert. [52]

### 2.2.2 Stackherstellung

Ein planarer SOFC Stack siehe Bild 2.8 besteht aus mehreren SOFC Zellen. Strömungstechnisch können die Zellen in Serie und oder auch parallel miteinander verschaltet sein. Dabei ergeben sich je nach dem verschiedene Problemstellungen. Bei der Serienschaltung des Gasstromes muss die Versorgung der letzten Zellen gewährleistet werden. Bei der Parallelverschaltung muss ein konstanter Druckverlust vorliegen. Dadurch kann eine Unterversorgung einzelner Zellen vermieden werden. Bei einer Unterversorgung kommt es zu einem sofortigen starken Spannungsabfall an der Zelle. [20]

Mit einem gasdichten, elektrisch leitenden Interkonnektor werden die Zellen im Stack voneinander getrennt. Brennstoff und Luft werden durch Gaskanäle des ferritisch rostfreien Interkonnektorteils an die Zellen geführt. Brenngas fließt durch das Eingangsrohr und durch Anode und Stromsammelr und wird dort durch elektrochemische Reaktion mit  $O_2^-$  unter Abgabe von  $2e^-$  reformiert. Die gleichmäßige Verteilung des Brenngases über jede Elektrode wird mittels eines porösen Stromabnehmers, welcher zwischen Zelle und Interkonnektor platziert ist erreicht. Die Luft wird ebenfalls durch ein Eingangsrohr am gegenüberliegenden Ende des Interkonnektors zugeführt. Diese fließt durch die Kathodenseite des Stromsammelr und reagiert ebenfalls elektrochemisch. Die Rohrenden der Interkonnektorarme müssen mit Anzugbolzen und Schrauben so fest angezogen werden, dass eine Gasdichtheit gegeben ist um eine Vermischung von Luft mit Brenngas und somit eine Verbrennung an der Zelle zu verhindern. Das Abgas und die übrige Luft werden gemischt und außerhalb des Stacks verbrannt um die notwendige Stacktemperatur zu gewährleisten siehe Bild 2.9. [3]

Mehrere Stacks können elektrisch parallel oder seriell miteinander verschaltet werden. Bei der Serienschaltung der Zellen ergibt sich die Stackspannung aus der Summe der Einzelzellspannungen. Bei der parallelen Verschaltung bleibt die Spannung konstant und



**Abbildung 2.8:** Planarer Brennstoffzellenstack Schaubild 2012 [54]

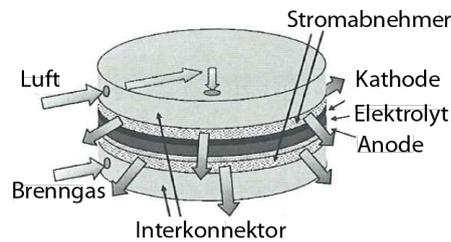


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer nicht gedichteten Stackeinheit [Seite:81][3]

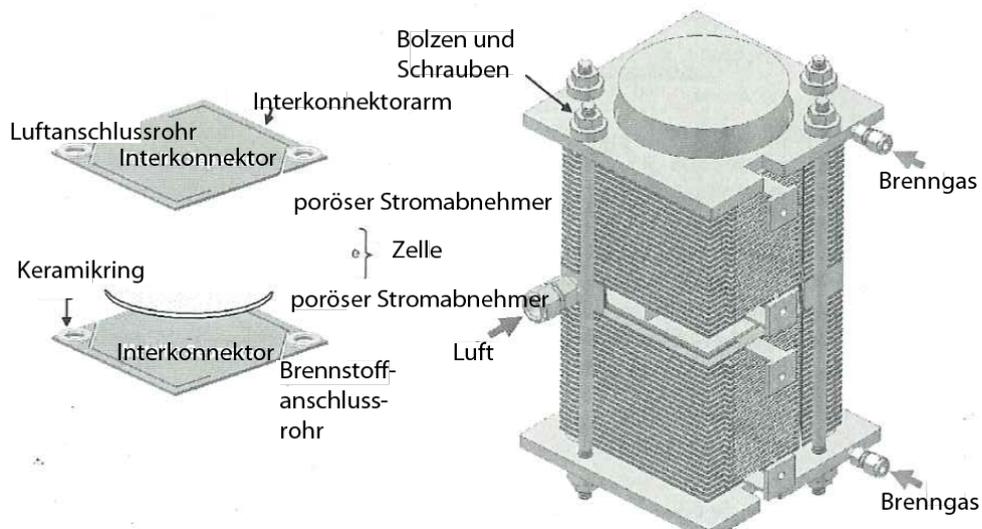


Abbildung 2.10: Illustration einer 1kW-Klasse Zellenstack für ein 4. Generation Modul [Seite:82][3]

die Stromstärke summiert sich auf. Die tatsächliche Verschaltung ergibt sich aus der geforderten Spannung und Stromstärke des Stacks[20].

### 2.2.3 Die Brennstoffe

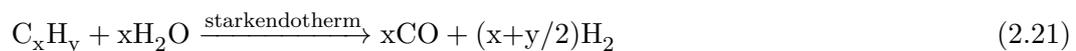
Es gibt eine Menge an potentiell einsetzbaren Brennstoffen die in SOFCs verwendet werden können. Mögliche Brennstoffe sind Diesel, Benzin, Ammoniak, Biogas, Erdgas, Deponiegas, Wasserstoff, Methanol, Ethanol, Butanol. Limitierend wirken bei den Brennstoffen die enthaltenen Verschmutzungen wie Teere, Chrom, Schwefel welche in vielen Brennstoffen vorhanden sind [47, Kapitel 9].

### 2.2.4 Die Brennstoffreformierung

Die hohe Betriebstemperatur hat viele Konsequenzen. Der wichtigste Vorteil ist, dass die Zelle direkt mit kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoff betrieben werden kann. Der Grund dafür ist die katalytische Aktivität des Nickels in der Anode. Dadurch könnten theoretisch komplexe, teure externe Reformern wegfallen. In der SOFC können komplexe Kohlenwasserstoffe intern direkt katalytisch gecrackt werden. Trotzdem wird die Reformierung von Brennstoff meist durch einen separaten Brennstoffreformer (indirekt) katalytisch durchgeführt. Die Reformierung an der Zelle ist zwar aufgrund der Restwärme etwas vorteilhafter, allerdings ist die Zelle nicht spezifisch dafür ausgelegt. Es gibt einige Probleme die mit der direkten internen Reformierung verbunden sind, welche zu einer Deaktivierung der Zelle, zu einem Leistungseinbruch und in manchen Fällen auch zu einem Materialfehler führen können [48].

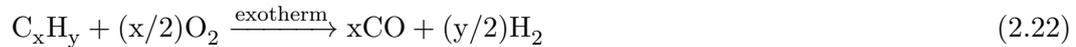
In der AVL List GmbH SOFC APU geschieht die Reformierung von Diesel in einem externen Reformer der speziell dafür entwickelt wurde. Das dadurch entstandene Synthesegas wird der Zelle bei 750°C zugeführt. Es besteht aus einem Gemisch aus ca. 49 Vol% Stickstoff N<sub>2</sub>, 14 Vol% Wasserstoff H<sub>2</sub>, 14 Vol% Kohlenmonoxid CO, 12 Vol% Kohlendioxid CO<sub>2</sub>, 11 Vol% Wasserdampf H<sub>2</sub>O, 500 vpm Methan CH<sub>4</sub>, 137 vpm Propen C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 90 vpm Ethen C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 30 vpm Ethan C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 30 vpm Butadien C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, 20 vpm Benzol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 0.3 vpm Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S, 0.2 vpm Schwefeldioxid SO<sub>2</sub> und anderen Restkohlenwasserstoffen. Die etabliertesten Methoden um höheren Kohlenwasserstoffe des Diesels umzuwandeln sind die Dampfreformierung, die Partielle Oxidation und die Autotherme Reformierung.

Die Dampfreformierung ist eine Technologie zur Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe eines Nickelkatalysators. Dabei werden Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt siehe Gleichung 2.21. Diese Kohlenwasserstoffe können durch die Brennstoffe Erdgas, Flüssiggas (Propan/Butan), Heizöl, flüssige Brennstoffe (Methanol, Ethanol, Benzin, Diesel) zugeführt werden.



Nickel-Cermet Anoden haben eine hohe Reaktionsaktivität gegenüber der elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff. Sie sind aber sehr anfällig für Kohlenstoffablagerungen an der Anode, ausgelöst durch Kohlenwasserstoffe. Diese Kohlenstoffablagerung führen zu einer Degradation. Da Wasser zur Reformierung benötigt wird sollte dieses in einem Wasserdampf/Kohlenstoffverhältnis von 2.5-3/1 im Brennstoff vorhanden sein um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden [43].

Die Partielle Oxidation (POX) geschieht exotherm mit Kohlenwasserstoffen in einer unterstöchiometrischen Mischung aus Luft.



Die autotherme Reformierung ist eine Kombination aus der ca. 70% Dampfreformierung und ca. 30% der partiellen Oxidation. Der Ablauf der Reaktion beginnt mit der partiellen Oxidation im Anfangsbereich, welche Dampf und Hitze erzeugt. Der Wasserdampf und die Hitze treiben die Dampfreformierung an, welche im hinteren Teil des Reformers abläuft. Kohlenwasserstoffe reagieren mit dem Dampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der Schlüssel ist, dass diese Reaktion streng endotherm abläuft. Eine geringe Wärmemenge wird während der Shift-Reaktion erzeugt. Bei dieser wird Wasserstoff und Kohlendioxid aus Kohlenmonoxid und Wasser erzeugt, siehe CO-Shift-Reaktion, siehe exotherme Reaktionsgleichung 2.17 [43].

### 2.2.5 Aufbau einer APU

Die AVL List GmbH SOFC APU besteht aus drei Teilen:

- Medienzufuhr
- Gasaufbereitung
- Stackmodul

Die Medienzufuhr wird durch ein Anodengebläse, ein Luftgebläse, einige Ventile und zwei Brennstoffpumpen gewährleistet. Das Herz der APU ist die Gasaufbereitungseinheit, welche aus vier Teilen besteht:

- Diesel Reformer
- Oxidations-Katalysator zur Abgasreinigung
- Startbrenner
- Kathoden-Luft Wärmetauscher

Das Stackmodul besteht aus einem Prototyp SOFC APU Stack.

Aufgrund der limitierten Schwefelverträglichkeit der state-of-the-art anodengestützten SOFCs funktioniert die erste Generation der SOFC-APU der AVL List GmbH mit schwefelarmen Diesel. Wie im Prozessbild 2.11 dargestellt, wird der verdampfte Diesel mit Luft vermischt und dem Reformer zugeführt. Bei erhöhten Temperaturen wird das Brenngas reformiert und danach der Anode als Brenngas zugeführt. Die Luft für die Kathodenseite

des SOFC-Stacks wird erhitzt und fließt mittels Luftgebläse durch die Kathoden des Stacks. Der nachgeschaltete Brenner ermöglicht einen Kaltstart des Systems und sorgt für die Erhitzung der Gasströme während des Betriebes.

Zukünftige Anforderungen an die LKW APU sind[43]:

- 20000 h Lebensdauer
- 50-100 thermische Arbeitszyklen
- weniger als 65 dB(A) Geräuschpegel
- Integrierbarkeit in den bestehenden LKW

Mit einem positiven ROI (Return on Investment) macht die vorherrschende Marktnachfrage die SOFC APU zu einem interessanten Produkt [43].

Die Bestandteile des Diesel und die damit verbundene erzwungene Weiterentwicklung des Katalysators sind die großen Herausforderungen, welche die Technologie entgegenblickt [43].

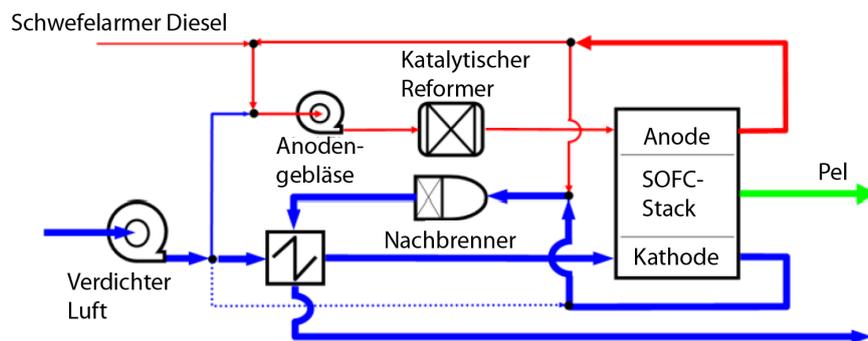


Abbildung 2.11: APU Prozessschaubild AVL

## 2.3 Schwefelvergiftung

### 2.3.1 Ursprung der Vergiftung

Einer der großen Vorteile der SOFC ist ihre Flexibilität in Hinsicht auf die einsetzbaren Brennstoffe. Die Palette der verwendbaren Brennstoffe reicht von Wasserstoff, Erdgas, Biogas, flüssigen Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen (engl. oxygenates) bis hin zu von Kohlenstoff abgeleiteten Synthesegase [25]. Viele dieser Brennstoffe beinhalten Schwefel in unterschiedlichen Formen und Konzentrationen.

Nickel wird aufgrund seiner guten elektro-katalytischen Aktivität und der hohen elektrischen Leitfähigkeit als metallische Komponente in der Anode verwendet. Der Nickel arbeitet in Kombination mit YSZ als katalytische Oberfläche für elektrochemische Prozesse, wie zum Beispiel der Wasserstoffoxidation. Gleichzeitig ermöglicht der Nickel den Transport von Elektronen (elektrische Leitung) [2].

Der Schwefel wirkt auf den Nickel der Anode einer SOFC schon bei Konzentrationen von wenigen ppm vergiftend. Der Schwefel im Brennstoff greift den Nickel an und löst dadurch eine starke Degradation aus [25].

Wenn Schwefel an die Anode gelangt, führt dies zu einer Reaktion mit dem Nickel. Der Schwefel haftet am Nickel an und verringert dadurch die katalytische Fläche oder diffundiert an die Anode und wird dort gebunden. Dies kann sowohl oberflächlich als auch im Untergrund des Anodenmaterials geschehen und führt zu einem starken Absinken der Zellspannung. Durch Spülen mit reinem Wasserstoff, Stickstoff oder Wasserdampf können diese Effekte wieder teilweise oder komplett rückgängig gemacht werden. [62; 19; 32]

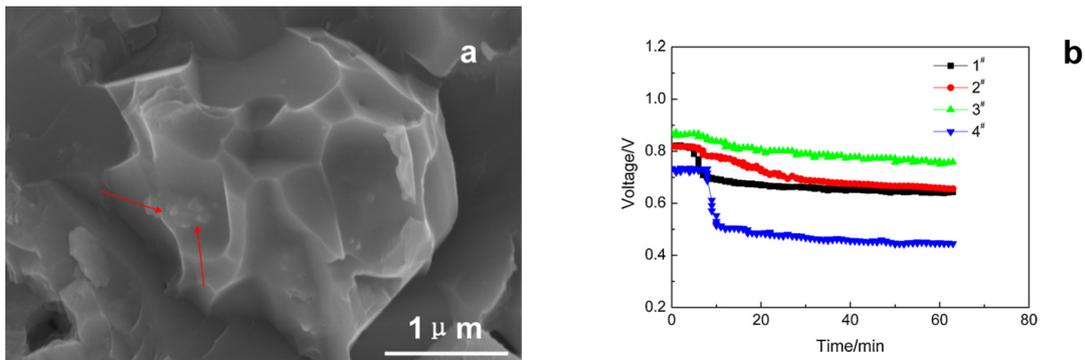
Eine Spülung mit Sauerstoff ist nicht ratsam, da dies die Nickeloxidation auslöst. Die Oxidation zu Nickeloxid führt zu einer Volumenänderung und zu einer Beschädigung der Zelle [40; 38].

Für größere Anwendungen ist es meist zielführend, den Schwefel aus dem Brennstoff zu beseitigen. Für kleine Anwendungen und bestimmte Brennstoffe wie Diesel kann eine Entschwefelungsanlage aber sehr schwierig zu realisieren oder unökonomisch sein. Dies führte zu einem gesteigerten Interesse an den Vorgängen in der SOFC aufgrund von Schwefelbestandteilen [25]. Um die für den Gebrauch notwendige Flexibilität zu erreichen, ist es darum ein Ziel, die Verträglichkeit speziell auf Schwefelbestandteile zu erhöhen. Ein weiteres Ziel ist die Verminderung der Degradationsprozesse von SOFCs oder deren Umkehr, um somit die Lebensdauer zu erhöhen [48]. Die zwei Hauptverursacher für die Schwefelvergiftung an der Nickel Anode sind  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei sich die Untersuchungen in der Literatur auf Vergiftungsvorgänge aufgrund von  $\text{H}_2\text{S}$  fokussieren. Der Einfluss von Schwefel auf nickelbasierte Anoden wurde schon extensiv untersucht [48; 33; 32; 36; 40; 10; 11; 13; 19; 37; 45; 53; 63; 62; 60; 47]. In Hinsicht auf den Einfluss von Schwefel auf die elektrochemischen Betriebseigenschaften von nickelbasierten SOFC Zellen ist der Konsens [25], dass

## 2.3 Schwefelvergiftung

- die Deaktivierung des Ni-YSZ Cermet mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei Temperaturen  $T \leq 700^\circ\text{C}$  steigt [25].
- die Erholungszeiten mit steigenden Betriebstemperaturen sinken [40].
- die Intensität der Vergiftungseffekte abflacht wenn die  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration steigt [45].
- der Einfluss von Schwefel bei hoher Stromdichte geringer ist [45; 10; 7].

Bei der Analyse von Spannungs-Zeit Diagrammen lässt sich meist ein zweistufiger Prozess, die Degradation erster Ordnung und die Degradation zweiter Ordnung, beobachten. Diesen zwei Stufen der Vergiftung werden verschiedene chemische Prozesse zugeordnet [48; 45; 61; 31; 47]. In Bild 2.12 wurde der Schwefelvergiftungsprozess einer anodengestützten Ni/YSZ SOFC bei Variation der Wasserdampfkonzentration und des Brennstoffnutzungsgrads von Li et al. dokumentiert [31]. Die  $\text{H}_2\text{S}$  Konzentration im Brenngas lag bei 0.2%.



**Abbildung 2.12:** a) Nickelsulfid-Agglomeration nach  $0.25 \text{ A/cm}^2$  in trockenem Brenngas mit 0.2%  $\text{H}_2\text{S}$  und b) Degradation erster und zweiter Ordnung [31]

In der Degradation erster Ordnung wird ein starkes Sinken der Zellspannung bei eintreten von nur wenigen ppm  $\text{H}_2\text{S}$  in den ersten Minuten beobachtet, siehe Bild 2.12 [31; 61]. In der Degradation zweiter Ordnung stellt sich ein kontinuierliches Sinken der Zellspannung ein [47, Seite: 2844]; [45; 61; 19].

### 2.3.2 First order poisoning oder first stage poisoning (Degradation erster Ordnung)

Die starke Degradation am Beginn der Beaufschlagung mit schwefelhaltigem Brennstoff ist die Degradation erster Ordnung [18]. Sie wirkt sich durch die rasante Spannungsreduktion aus und wird hauptsächlich einer schnellen Adsorption von Schwefel an die Nickel-Oberfläche zugeschrieben [32; 61; 18; 45]. Mit steigendem  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt steigt auch

die Degradation und führt bei hohen Konzentrationen (zB. 0.2% H<sub>2</sub>S) zu einem nicht umkehrbaren Leistungsverlust. Sobald H<sub>2</sub>S den Nickel berührt kommt es zur Chemisorption wie in Gleichung 2.23[25; 61] aus [5].



Der Schwefel wird an der Nickeloberfläche adsorbiert, was zu einer Behinderung der H<sub>2</sub>-Adsorption, Diffusion, Dissoziation und Oxidation an der Dreiphasen-Grenze entlang der Oberfläche führt [25; 61] aus [5]. Eine stabile Sättigung mit Schwefel findet bei H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> Konzentrationen von (1 - 10)\*10<sup>-6</sup> statt. Bei (100 - 1000)\*10<sup>-6</sup> kommt es zur Massenänderung der Sulfide (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) [Kapitel 65, Seite 2] [25].

Im Gegensatz zur Spannung-Stromstärke Kennlinienmessung, welche den Gesamtwiderstand der Zelle bestimmt, ermöglicht die elektrische Impedanzspektroskopie (EIS) die Aufteilung des Gesamtwiderstandes in den ohmschen Widerstand und den Polarisationswiderstand.

Der Polarisationswiderstand wird zur Beschreibung der Schwefeldegradation verwendet [7]. Er beschreibt die Summe aller Polarisationsverluste und wird aus der komplexen Impedanz ermittelt. Um den Polarisationswiderstand sehr gering zu halten, müssen viele aktive Dreiphasen-Grenzen vorhanden sein. Das bedeutet, dass die Abnahme der Nickeloberfläche mit der Zunahme des Polarisationswiderstandes einhergeht.[14]

Die Schwefelvergiftung ist auf die Nickeloberfläche limitiert, da es unter SOFC Standardbedingungen zu keiner Phasenänderung kommt. Die dreidimensionale Phasenänderung zu Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ist chemisch weniger stabil als die Chemisorption von Schwefel an der Oberfläche zu Nickelsulfid [21].

Erst bei sehr hohen Konzentrationen an Schwefel H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> ≥ 10<sup>-3</sup> und bei Temperaturen über 700°C kommt es zur Phasenänderung [25; 61; 46]. Einige ppm H<sub>2</sub>S können keine microsturkturrellen Veränderungen wie Sintern oder Verdichtung der Körner hervorrufen [46].

Die Schwefelvergiftung ist bei Leerlaufspannung stärker als unter Last. Dies lässt darauf schließen, dass die elektrische Ladung durch elektrochemische Oxidation den adsorbierten Schwefel beseitigt [61]. Zusätzlich ist der Grad der Schwefelvergiftung (steigender Zellwiderstand) bei höherer Stromdichte geringer [7; 11]. Das erlaubt die Annahme, dass adsorbierte Schwefelatome elektrochemisch an der Dreiphasen-Grenze mit Sauerstoff zu SO<sub>2</sub> oxidieren. Laut Cheng et al. führt die Desorbition von Schwefelatomen von der Oberfläche zur Verringerung der Schwefelablagerungen nach der Gleichung 2.24 [10].



Berechnungen haben gezeigt, dass die Nickeloberfläche bis zu 50% mit Schwefel bedeckt werden kann [17]. Der ausgespülte Schwefel ist in Form von Schwefeldioxid oder Wasser-

stoffdioxid nach den Reaktionen 2.25 und 2.26 vorhanden [25].



Der Schwefel kann durch Oxidation ( $\text{O}_2$ ), Hydrogenerierung ( $\text{H}_2$ ) und thermische Desorption teilweise entfernt werden. Bei geringen Mengen an Schwefelablagerungen auf der Nickeloberfläche ( $\leq 25\%$ ) wird das Wegspülen schwieriger [17].

### 2.3.3 Second order poisoning oder second stage poisoning (Degradation zweiter Ordnung)

In der zweiten Stufe der Vergiftung stellt sich ein kontinuierliches, langsames Sinken der Zellspannung ein [45; 61].

Mögliche Prozesse für die zweite Stufe der Vergiftung sind [21; 35]

- die Schwefel-Adsorption und Dissoziation nicht in der Nähe des Elektrolyten (Degradation erster Ordnung), sondern an weiter entfernten Nickelkörnern [18].
- die durch Schwefel ausgelöste Rekonstruktion der Sulfide an der Oberfläche [61].
- der Verlust der Perkolationswege des Nickels nahe des Elektrolyten [19]
- die chemische Rekonstruktion der Sulfide in der Masse (auch der Kern der Nickelkörner) vor allem bei höheren Schwefelkonzentrationen ( $\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2$ ) [21] (Dreidimensionale Metallsulfide)
- die Adsorption von Schwefel außerhalb der Zelle (an Leitungsübergängen, Zelle-Netz Kontakt oder Kontaktierungen innerhalb des Messstranges) [18]
- Einfluss der Dichtung [33; 57]

Nach Zha et al. [61] könnte die Oberflächenrekonstruktion des Nickel stattfinden nachdem die Oberflächenadsorption von Schwefel auf Nickel ein Gleichgewicht erreicht hat (Degradation erster Ordnung). Es wird angenommen, dass der Prozess der Rekonstruktion von Nickel viel langsamer vor sich geht als der Schwefeladsorptionsprozess. Dies könnte eine viel langsamere Degradation bewirken [61]. Auch das Elektrolyt-Material im Cermet hat einen großen Effekt auf die Schwefelvergiftung. Sasaki et al. zeigten, dass die Nickel-Cermet-Anode mit  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  stabilisiertem  $\text{ZrO}_2$  viel stabiler gegenüber Schwefel war als die mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Anode [46].

Hagen et al. beobachteten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (engl. SEM) den Verlust der Perkolationswege der Nickelpartikel in der Nähe des Elektrolyten. Unter Perkolations

versteht man die Eigenschaft, dass Partikel vom Elektrolyten und Partikel von der Elektrode in einer leitenden Weise miteinander verbunden sind, sodass sie die gewünschten Eigenschaften erfüllen [9]. Der Prozess ist langsam und zeigt sich in einer Erhöhung des Serienwiderstandes. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass  $\text{H}_2\text{S}$  in Kombination mit einem Verlust der Anodenpolarisation zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit der Nickelpartikel in der Nähe des Elektrolyts führt. Die Partikelgröße hat sich in diesem Versuch nicht verändert.[19]

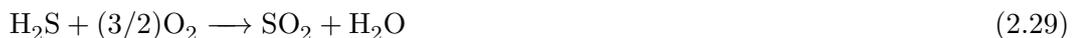
Ogura et al. berechnete, dass Untergrund-Schwefel Formierung mit Nickel-Ad-Atomen verbunden sind. Nickel-Ad Atome sind von der Oberfläche abgehobene Nickelatome. Bei Verringerung der Oberflächenkonzentration von Schwefel, bei Änderung der Gasphasenkonzentration oder bei steigender Betriebstemperatur, werden isolierte, noch beweglichere Nickel-Ad-Atome gebildet. Schwefelatome diffundieren in die Anode. Dies fördert die Bildung von beweglichen Nickel-Ad Atomen, deren Beweglichkeit möglicherweise das Nickel-Sintern beschleunigt [47, Seite 853-855].

Die dreidimensionale Metallsulfidbildung von Nickel mit  $\text{H}_2\text{S}$  kann laut Lohsoontorn et al. [35] aus [34] wie folgend ausgedrückt werden:



Der Schwefel beeinflusst den Nickel auf unterschiedliche Art und Weise. Die Reaktionen der Schwefelkomponenten mit Nickel können zu mehreren Umwandlungsstufen führen [35].

Chemischen Reaktionen welche  $\text{H}_2\text{S}$  unter Betriebsbedingungen involvieren, können nach Li et al. wie folgt aufgelistet werden [32]:



In den Gleichungen (2.28), (2.29) reagiert das  $\text{H}_2\text{S}$  mit Sauerstoffionen welche durch den Elektrolyten von der Kathode zur Anode wandern. Während bei Gleichung (2.30) die Reaktion von den Reaktionsprodukten der Gleichung (2.29) mit  $\text{H}_2\text{S}$  abhängt.[32]

Die Kenntnis des thermodynamisch stabilen Gleichgewichts für den Katalysator und die Anode unter der vorherrschenden Temperatur, Druck und Gaszusammenstellung ist wichtig. Die wichtigsten Reaktionen hat Lohsoontorn im Ni-O-S System dargestellt [35].

### 2.3.4 Sekundäre Einflüsse des Brennstoffs auf die Schwefel-Vergiftung

Nickel-Cermet Anoden können durch zu trockenen, kohlenstoffhaltigen Brennstoff einer Kohlenstoffablagerung ausgesetzt sein. Daher muss ein ausreichendes Steam-to-Carbon Verhältnis eingehalten werden, um diese Ablagerungen zu verhindern. Auch höhere Kohlenwasserstoffe (Teere) neigen stark zu einer Kohlenstoffablagerung aufgrund ihres aromatischen Charakters. Zusätzlich können sie die Reformierung anderer Kohlenwasserstoffe negativ beeinflussen [20]. Sasaki et al. untersucht den Einfluss unreformierter Kohlenwasserstoffe mit Schwefel experimentell. Es zeigten sich starke Kohlenstoffablagerung [47, Seite: 2808]. Ausgelöst werden diese durch Kohlenwasserstoffpyrolyse, speziell an der Nickel-Cermet Anode. Dies ist in der Gleichung 2.31 für Methan und höhere Kohlenwasserstoffe 2.32 gezeigt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasserdampf zum Brennstoff verhindert [48, Seite: 358].



Eine Übersicht möglicher Prozesse in Kombination mit Schwefel hat Sasaki siehe Bild 2.13 zusammengestellt.

## 2.3 Schwefelvergiftung

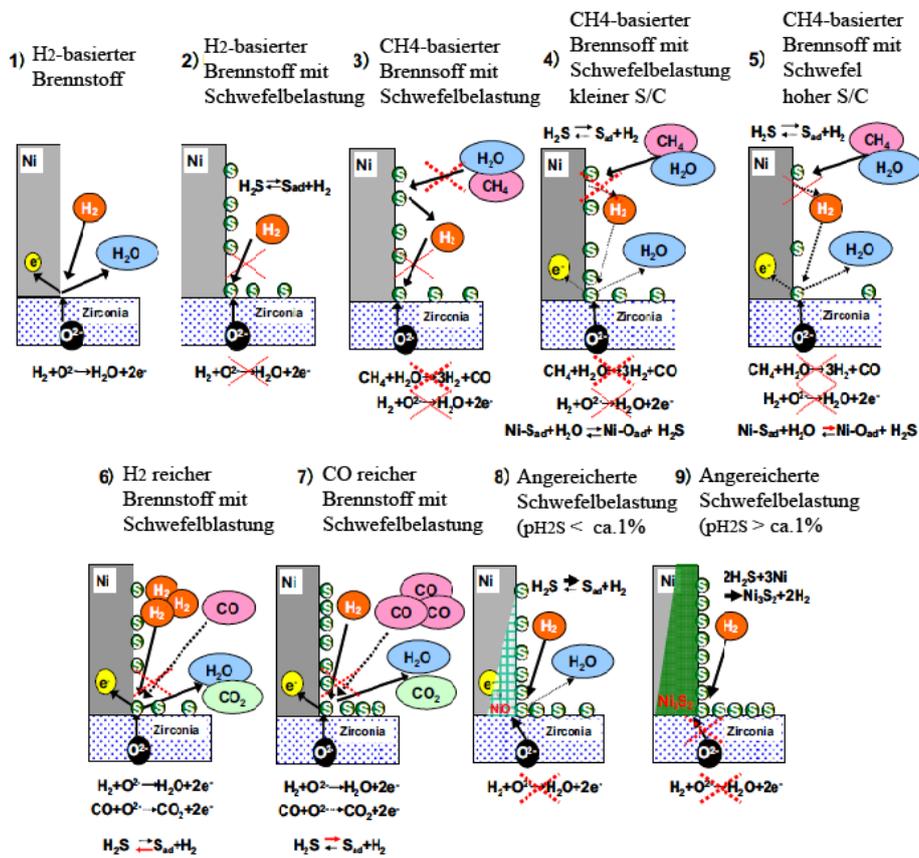


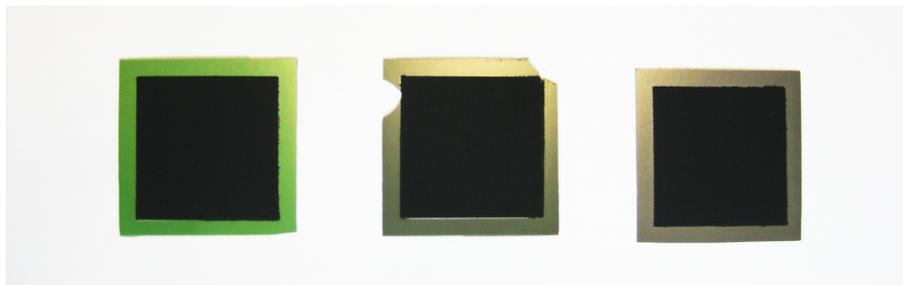
Abbildung 2.13: Mögliche Schwefelbelastungsmechanismen von SOFCs [Seite 2808][47]

## 3 Experimentelle Details

### 3.1 Prüfstand und Aufbau

In dieser Diplomarbeit wurde eine anodengestützte SOFC auf ihre Schwefelverträglichkeit unter Einfluss von höheren Kohlenwasserstoffen getestet. Ein bestehender Prüfstand der AVL List GmbH wurde umgebaut um die vorgesehenen Einzelzelltests durchführen zu können. Dabei wurden zehn neue Durchflussregler (engl.: Massflowcontroller, Abk.: MFC) eingebaut mit welchen der Anoden- und Kathodengasstrom geregelt wurde. Die Mischung der Gase erfolgte sowohl vor als auch nach dem Oxidationskatalysator. Der Grund dafür war, dass sich Schwefelverbindungen an den Stahlrohren des Katalysators stark anlegen würden und dadurch einen unzuverlässigen Weitertransport zur Zelle bewirken würden.

Für die Einzelzelltests wurde eine anodengestützte Solide Oxide Fuel Cell von Risoe-DTU verwendet. Die verwendete Kathode der SOFC Zellen von Risoe-DTU hatten eine quadratische Dimension von 5x5cm mit einer aktiven Anodenschicht von 4x4 cm. Die anodengestützten Zellen (siehe Bild 3.1) hatten eine Gesamtdicke von 400 $\mu\text{m}$  und eine Kathodendicke von 65  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 3.1:** a) neue SOFC b) teilweise oxidierte SOFC c) Testzelle

Die anodenseitige Kontaktierung erfolgt mit einem feinen und einem groben Nickelnetz. Über einen Nickelstempel und die Inconelstange im Zellgehäuse wurde der Strom geleitet. Die Kathodenkontaktierung erfolgt über ein grobes und ein feines Platinnetz. Über Kanäle am Unterteil wurden die Platinanschlussdrähte aus dem Gehäuse geführt und an der elektrischen Last kontaktiert, welche als Steuerungs- und Messinstrument arbeitete.

An Platin- und Nickelnetz wurden ebenfalls Kontaktleitungen zur Spannungsabnahme vorgesehen. In Bild 3.2 ist der Aufbau der SOFC mit Netzen dargestellt.



**Abbildung 3.2:** Aufbau MEA mit Nickel- und Platinnetze [15]

- Schwarz: Brennstoffzelle
- Rot: Anode, feines Nickelnetz (hell), zwei grobe Nickelnetze(dunkel) mit Platin-Messleitung (links) und Inconel-Stromableitung über Ni-Stempel (rechts)
- Grün: Kathode, feines Platinnetz (hell), 2 grobe Platinnetze (dunkel) mit Platin-Messleitung (links) und Platin-Stromableitung (rechts)
- Die Strom- und Messleitungen wurden einzeln aus dem Gehäuse geführt

Die Gas- und Luftzuführung und Abführung geschah über einen Keramiksockel und Keramikrohre nach oben aus dem Ofen hinaus. Gedichtet wurden die Gasräume des Zellgehäuses durch plan aufliegende Keramikflächen. Es wurde komplett auf Glaslot oder anderes Dichtmaterial verzichtet. Über einen Nickelstempel, welcher über das Nickelnetz einen Kontakt zur Stromstange gewährleistete, wurde der Stromfluss aufrechterhalten. Durch einen dünnen Rahmen wurde die exakte Positionierung der SOFC (MEA, engl. membrane electrode array) gewährleistet. Das Eigengewicht der Keramikteile und die Zusatzgewichte auf der Inconelstange zur Anode (ca. 7kg) und auf dem Keramikoberteil (ca. 4kg) gewährleisteten die Dichtheit. In Bild 3.5 sieht man das Keramikrohr in welchem sich die Inconelstange (Stromleitung, nicht sichtbar) befindet. Für die Anoden- und Kathodenkontaktierung sowie die Dichtung des Systems waren Verunreinigung und genaue Positionierung der planen Flächen mögliche Problemereiche. Die Zellen wurden in einem fertigen Keramikzellgehäuse von Fuelcon getestet. Der schematische Aufbau im Zellgehäuse sah folgendermaßen aus [15]:

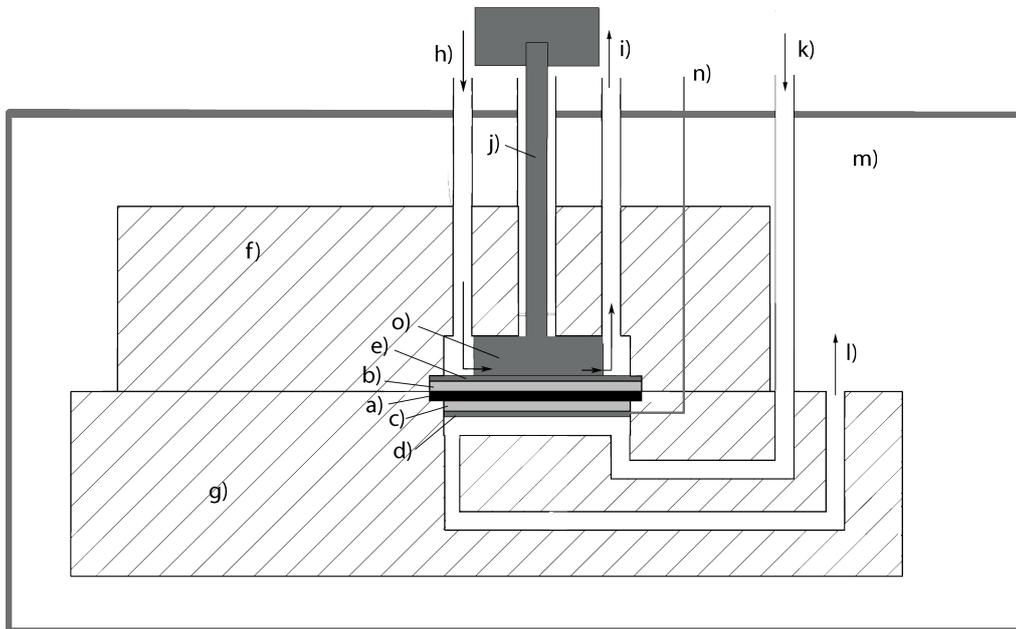


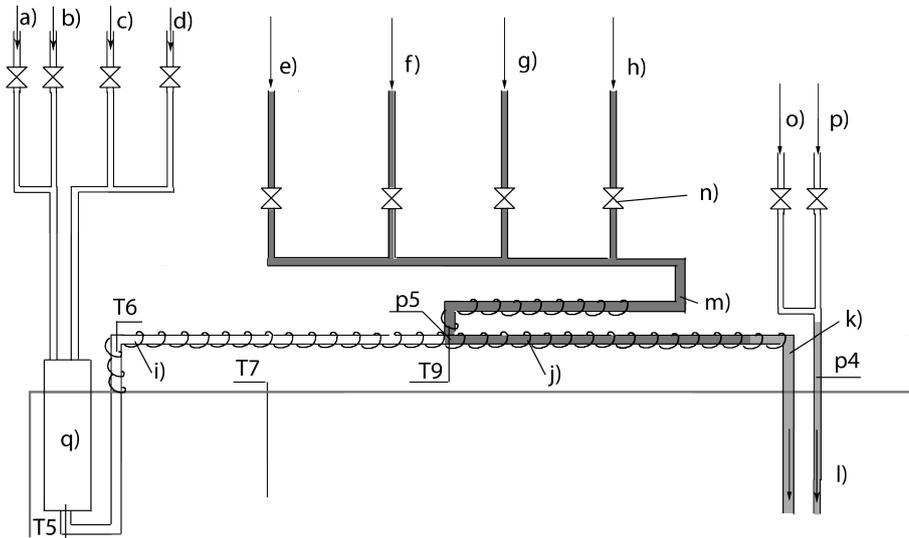
Abbildung 3.3: Prinzipschaubild Housing

- |  |  |
|--|--|
| a) Elektrolyt                              | i) Reaktionsgas aus (von Anode)            |
| b) Anode                                   | j) Inconelstange mit Gewicht (Strom Anode) |
| c) Kathode                                 | k) Luft ein (zu Kathode)                   |
| d) feines und grobes Platinnetz            | l) Luft aus (von Kathode)                  |
| e) feines und grobes Nickelnetz/Platinnetz | m) Ofen Inneres                            |
| f) Keramikhousing Deckel                   | n) Stromleitung Kathode                    |
| g) Keramikhousing Sockel                   | o) Nickelstempel                           |
| h) Reaktionsgas ein (zur Anode)            |  |

Das Anodengas wurde vor der Einleitung in den Ofen aus einzelnen Komponenten zusammengemischt um eine spezifische Konzentration zu erreichen. Dazu wurden vor dem Katalysator Wasserstoff, Luft und Stickstoff zusammengemischt und durch den Katalysator (Rohr mit Nickelnetz) geleitet. Bei ungefähr 740°C wurde mit Hilfe des katalytischen Materials (Nickelnetz) aus Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserdampf erzeugt. Das Gasgemisch aus Wasserstoff, Wasserdampf und Stickstoff wurde durch ein geheiztes Stahlrohr (300°C) weitergeleitet. Nacheinander wurden für die weiteren Tests das Co- und HC-Gemisch und/oder das SO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Gemisch bei ca. 100°C zugemischt.

### 3.1 Prüfstand und Aufbau

Die im Bild 3.4 bezeichneten Stellen T1, T2, T3 sind Temperaturmessstellen. Die Rohrleitungen vom Katalysator (weiss) wurden aus Stahl ausgeführt. Die Rohrleitungen (grau) in welchen die Gasgemische zugeführt wurden, waren aus Teflon und nachfolgend aus Keramik ausgeführt.



**Abbildung 3.4:** Prinzipschaubild Anodengasmischung

p(Zahl) Druckmessstelle	h) Zuleitung Anode SO <sub>2</sub> -Gemisch (10ppm in N <sub>2</sub> )
T(Zahl) Temperaturmessstelle	i) Mischgasführung in Stahlrohr (weiß)
a) Zuleitung Anode Notaus-Spülung (engl. arcal-purge): Gemisch aus H <sub>2</sub> und N <sub>2</sub>	j) Heizbänder
b) Zuleitung Anode Luft	k) Mischgasführung in Keramikrohr(hellgrau)
c) Zuleitung Anode H <sub>2</sub>	l) Ofen
d) Zuleitung Anode N <sub>2</sub>	m) Mischgasführung in Teflonrohr (dunkelgrau) Heizbänder
e) Zuleitung Anode CO-Gemisch (39%H <sub>2</sub> , 35%CO, 25%CO <sub>2</sub> )	n) Durchflussregler
f) Zuleitung Anode H <sub>2</sub> S-Gemisch(10ppm in N <sub>2</sub> )	o) Zuleitung Kathode Notaus-Spülung Luft engl · air-purge
g) Zuleitung Anode HC-Gemisch (1% HC, 99% N <sub>2</sub> )	p) Zuleitung Kathode Luft
	q) Katalysator mit Nickelnetz

### 3.1 Prüfstand und Aufbau



Abbildung 3.5: Zusatzgewichte zur Dichtung und Keramikrohr der Anode

#### 3.1.1 Steuerungssoftware

Als Steuerungstool wurde das Softwarepaket LabView verwendet. In Bild 3.6 sieht man die Bedienoberfläche, die durch geringfügige Adaption an den Einzelzellprüfstand angepasst wurde.

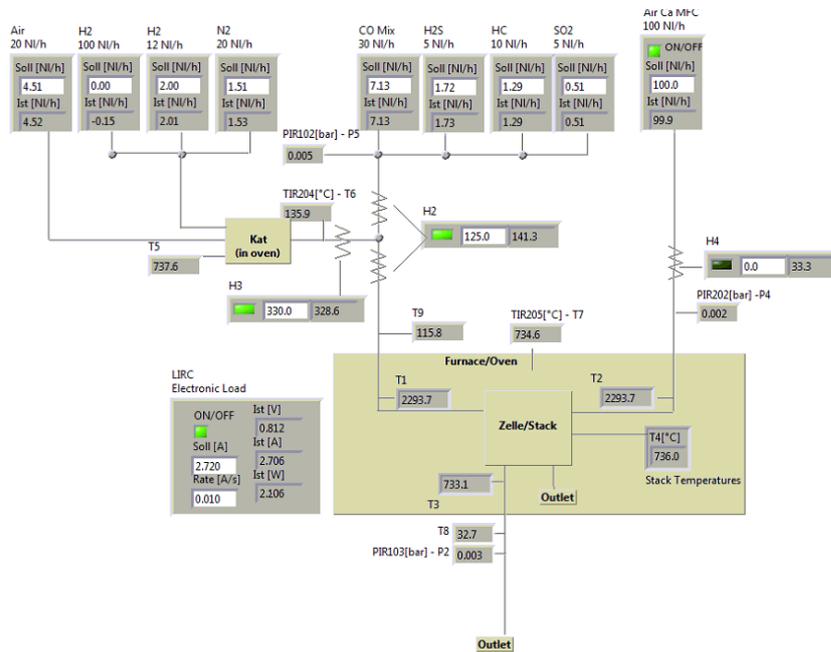


Abbildung 3.6: Bild der Bedienoberfläche im Softwarepaket LabView

### 3.1.2 Oxidationskatalysator zur Erzeugung sehr geringer Mengen an Wasserdampf

Für den Einzelzelltest wurden nur sehr geringen Mengen an Wasserdampf ( $1,52 \text{ g/h}$ ) benötigt. Ein Oxidationskatalysator war eine einfache und günstige Möglichkeit diesen Wasserdampf aus Wasserstoff zu erzeugen. Es wurden verschiedene Varianten von Oxidationskatalysatoren gebaut. Die Gasumsetzung von zwei Oxidationskatalysatoren wurde vor der Implementierung in den Prüfstand mit einem Gasanalysemessinstrument (engl.: Micro GC) der Firma Agilent Technologies getestet.

Der erste Reformer bestand aus einem Rohr mit einem Katalysator der Firma Süd Chemie. In den Versuchen wurde Wasserstoff und Sauerstoff mit verschiedenen Konzentrationen beaufschlagt. Bei überstöchiometrischer Verbrennung konnte der gesamte Wasserstoff vollständig umgesetzt werden. Bei unterstöchiometrischer Verbrennung war aber immer Luft (Stickstoff und Sauerstoff) im Promillebereich nach der Verbrennung detektierbar. Da wir uns die Detektion des Sauerstoffs nach mehreren Kontrollen durch einen Servicearbeiter der Firma Agilent nicht erklären konnten, wurde noch ein weiterer Reformer getestet. Dieser Reformer bestand aus einem beheizten Rohr ( $500^\circ\text{C}$ ) in welchem ein Nickelnetz gespannt war. Ein Gemisch aus Luft und Wasserstoff wurde bei diesen Versuchen ebenfalls durch den Katalysator geschickt. Die Messergebnisse waren auch diesmal mit Luft im Gemisch. Laut Schüssler [42] sollten unsere Bedingungen ideal für eine Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff sein. Daher wurde vermutet, dass das Micro GC während der Messung aufgrund eines Leckes Sauerstoff detektierte. Das Gasgemisch sollte bei unterstöchiometrischer Verbrennung komplett reagieren.

Da nach vielfachen Messungen trotz mehreren Wartungsarbeiten seitens des Herstellers das MicroGC immer noch fehlerhaft funktionierte, wurden diese Versuche eingestellt. Die vollständige Funktionstüchtigkeit des Katalysators konnte daher durch eine Gasmessung nicht festgestellt werden. Auch die Rücksprache mit dem Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (Karlsruher Institut of Technology KIT) hat die Vermutung unterstützt. Das KIT arbeitet ebenfalls seit 20 Jahren mit Einzelzellprüfständen und verwendet Nickelkatalysatoren zur Oxidation von Wasserstoff. Eine Konstruktion in Form eines Brenners wurde mit einem Nickelnetz als Zündquelle direkt in den Ofen des Prüfstandes eingebaut. Bei den ersten Versuchen zeigte der externe Oxidationskatalysator den gewünschten Effekt. Es kam zu keiner Degradation aufgrund von übrigem Sauerstoff nach der Oxidation.

## 3.2 Versuchsplanung

### Umbauarbeiten am Prüfstand

Die Umbauarbeiten des Einzelzelltestprüfstandes sahen wie folgt aus:

- Einbau der Massendurchflussregler

### 3.2 Versuchsplanung

---

- Verlegen der Stahl, Teflon und Keramikleitungen
- Einbau eines Oxidationskatalysators zur Wasserdampferzeugung
- Aufbau des Zellgehäuses
- Erweiterung des Chassis zur Steuerung des Prüfstandes
- Implementierung der Software
- Verschaltung der elektrischen Leitungen für die neuen Massflow-Kontroller und Temperatursensoren
- Verschaltung der elektronischen Last und des Strom Spannungsregler (engl.CVM).

Nach erfolgreichem Aufbau des Prüfstands, wurde die Funktionalität der verwendeten Geräte, die Dichtheit, die Druckstabilität und die Isolation geprüft. Im Foto 3.7 ist der Einzelzellprüfstand nach den Umbauarbeiten sichtbar.



**Abbildung 3.7:** Foto des Einzelprüfstandes nach den Umbauarbeiten

### 3.2.1 Tests vor Messdurchführung

#### **Drucktest mit Dummy-Zelle:**

Mit einer Dummy-Zelle wurde die Dichtheit des Systems mittels Druckkontrolle vor und nach der Anode geprüft. Es wurde Druck angelegt und beobachtet wie lange sich dieser bei geschlossenen Leitungen im Aufbau hält. Ein angelegter Druck von einem bar konnte nicht gehalten werden. Da das Zellgehäuse nur durch plane Flächen dichtet, strömte die gesamte Testluft aus diversen Lecks im Zellgehäuse.

#### **Dichtheitstest mit Dummy-Zelle:**

Die Dichtheit wurde zuerst in den bestehenden Leitungen einzeln überprüft, wobei besonders auf die heiklen Übergänge von Teflon zu Stahlrohr geachtet wurde. Bei einem Überdruck von 2 bar wurden alle Stahl und Teflonrohrleitungen bei geschlossenem Ende mit einem Leck-Spray und durch Kontrolle des Druckverlustes auf Dichtheit geprüft. Die aufgetretenen Lecks wurden durch Nachziehen der zu losen Rohrmuttern gelöst. Danach wurde eine Dummyzelle, ein YSZ-Elektrolyt ohne Elektroden mit Netzen auf 750°C unter Kontrolle des Druckes erhitzt und die Funktionstüchtigkeit des Ofens erfolgreich überprüft. Zusätzlich wurden Gewichte auf das Gehäuse selbst und am oberen Ende der Anodenstange aufgebracht um die Dichtheit an der Zelle, welche über den Elektrolyt dichtet und in den Ofenraum zu verbessern. Diese Vorkehrung brachte keine wesentliche Verbesserung im kalten Zustand. Es wurde sowohl ein Drucktest mit als auch ohne Netze durchgeführt und festgestellt das eine sehr hohe Genauigkeit und etwas Erfahrung bei der Positionierung die Dichtheit wesentlich verbessern.

#### **Dichtheitstest und Durchflusstest mit Zelle:**

Im kalten Zustand wurde anschließend nach Einbau der ersten Zelle die Dichtheit des Systems mittels Druckmessungen und Durchflusstest geprüft. Es konnte eine Verbesserung der Dichtheit gegenüber dem Dummy festgestellt werden, da sich erstmals ein Druck, im Millibarbereich im Zellgehäuse aufbaute.

### 3.2.2 Aufheizen der Zelle

Die Temperatur wurde auf 850°C nach vorgegebener Aufheizrate (1K/min) geregelt. Dabei wurde während des Aufheizvorganges ein Durchfluss von 1,8 NI/h H<sub>2</sub> und 18,2 NI/h N<sub>2</sub> an der Anode und 40 NI/h Luft an der Kathode eingestellt. Nach ca. 15 Stunden Aufheizen wurde eine konstante Zelltemperatur erreicht.

Im heißen Zustand konnte eine Fluktuation der Messwerte der Temperatursensoren festgestellt werden. Dieses Phänomen zeigte sich in regelmäßigen Sequenzen. Es wurden Thermoelement vom Type K mit 1 mm Dicke und 1 m lang ohne Schirmung verwendet. Dabei schien die fehlende Abschirmung und Erdung der Thermoelemente ein Springen

im Takt mit der Heizfrequenz des Ofens hervorzurufen. Daher wurde wahrscheinlich im heißen Zustand ein Kontakt über das Isoliermaterial mit dem Ofen hergestellt. Durch das sorgfältige Erden aller Komponenten des Prüfstandes konnte dieses Problem behoben werden.

### **Dichtheitstest und Isolationstest im heißen Zustand:**

Mittels Druckmessungen wurde die Dichtheit des Systems im heißen Zustand geprüft wie auch alle Temperatursensoren, Leitungen und der Katalysator mittels Erdung gesichert.

### **Reduktion der Zelle:**

Nach weiteren 2 Stunden Verweilzeit wurde die Zelle mit 20 Nl/h H<sub>2</sub> und 40 Nl/h Luft in einer Stunde reduziert.

### **Initialtest:**

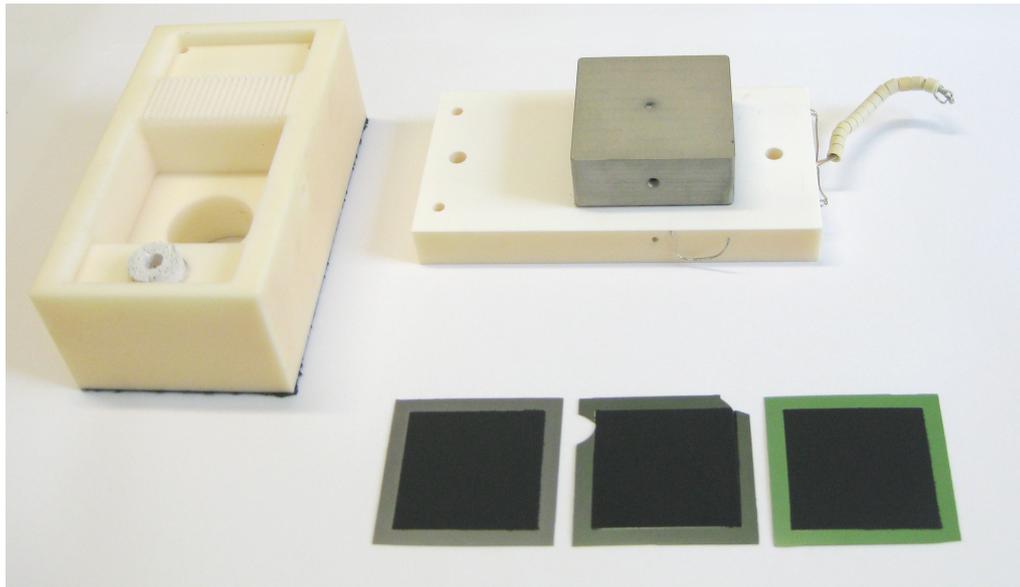
Laut Zellhersteller sollte die Zelle eine Degradation zeigen, welche nach einigen hundert Stunden stoppt. Für diesen Test wurde die Zelle mit 20 Nl/h H<sub>2</sub>, 100 Nl/h Luft an der Kathode und 170mA/cm<sup>2</sup> (2,72 A/Zelle) beaufschlagt. Es wurden Spannungs-Stromkennlinien bei vorgegebenen Stromstärken von 0 bis 7.2 Ampere gefahren und diese Werte miteinander verglichen. Laut Zellhersteller kann die Anfangsdegradation der Zelle durch Zusetzen von Wasserdampf beschleunigt werden. Diese Aufheiz- Reduktions und Initialtestbedingungen wurden seitens des Zellhersteller zur Behandlung der Zelle vorgeschlagen [44].

Nach über 100 Stunden ohne merkliche Verringerung der Zellspannung wurde mit Hilfe des Oxidationskatalysators aus O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> Wasserdampf erzeugt. Beim Einschalten der vorgesehenen Heizbänder heizten diese weit über den gewünschten Bereich, da die Vergleichstemperatur im Gasstrom vorgesehen war und zerstörte die Teflonleitungen. Dadurch musste der gesamte Versuch gestoppt werden und eine bauliche Änderung durchgeführt werden. Es wurde ein Teil des Teflons durch Stahl ersetzt und ein leistungsschwächeres Heizband verwendet. Zusätzlich wurde die Vergleichstemperatur am Heizband und nicht im Gasstrom gemessen um die Steuerung der Heizbänder besser kontrollieren zu können. Nach diesen Änderungen wurde der gesamte Prozess des Zelleneinfahrens erfolgreich wiederholt.

### 3.2 Versuchsplanung

---

In Abbildung 3.8 sind Teile des Zellgehäuse, die verwendete Testzelle(links), eine teilweise oxidierte Zelle (nach gestoppten Versuch), einer neuen noch nicht reduzierten Zelle(rechts) sichtbar. Links oben sieht man den Oberteil des Zellgehäuse welcher auf den Unterteil (rechts oben) gelegt wird. Auf dem Unterteil liegt unter dem Nickelstempel die SOFC mit den Netzen.



**Abbildung 3.8:** Teile des Keramikgehäuses, Nickelstempel und SOFCs

## 4 Beschreibung der Tests und Ergebnisse

### 4.1 Ablauf der Tests

In dieser Arbeit wurde der Zellspannungsabfall zur Evaluierung der Degradation herangezogen. Dafür wurden einerseits die ausgewerteten Spannung-Stromdichte Kennlinien, siehe Unterkapitel 4.1.1, und andererseits gemessene Spannung-Zeit Diagramme analysiert. Um einen Vergleich der Tests zu ermöglichen, wurden die thermodynamischen Konditionen möglichst konstant gehalten. Die Temperaturschwankungen während der Tests betragen  $T = \pm 2^\circ\text{C}$ . In Tabelle 4.1 sieht man die Versuchsmatrix. In dieser sind die Sollwerte aller Tests aufgelistet. Für die Tests wurden Messungen unter Beaufschlagung mit einem bestimmten CO und HC-Gemisch durchgeführt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des CO- und HC-Gemisches, welche an die Zelle gelangten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

	c(H2) [vol%]	c(H2S) [ppm]	c(SO2) [ppm]	c(H2O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N2) [vol%]
Spülung vor Test 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Test1	16,5	0	0	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung nach Test 1	100	0	0	0	0	735	0	0	0
Test 2	16,5	0	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	<b>0,25</b>	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	<b>0,97</b>	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 3	16,5	0,25	0	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	<b>0,29</b>	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	<b>0,97</b>	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 6	16,5	0,25	0,29	<b>4,9</b>	170	735	24,3	738	<b>54,3</b>
	16,5	0,25	0,29	<b>10,7</b>	170	735	24,3	738	<b>48,4</b>
	16,5	0,25	0,29	<b>16</b>	170	735	24,3	738	<b>43,1</b>
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 7	16,5	0,25	0,29	10,7	<b>0</b>	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	<b>120</b>	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	<b>170</b>	735	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 8	16,5	0,25	0,29	10,7	170	<b>785</b>	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	<b>735</b>	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	<b>685</b>	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 9	16,5	0	0	10,7	170	735	24,3	738	48,4

Tabelle 4.1: Versuchsmatrix

Die hier beschriebenen Tests wurden an einer Zelle bei den vorgegebenen Bedingungen durchgeführt. Während der Tests wurde die Versuchszeit wenn notwendig verlängert.

#### 4.1 Ablauf der Tests

Zusammensetzung HC-Gemisch und CO-Gemisch					
	HC-Gemisch in Flasche	bei 738ppm im Gasgemisch		CO-Gemisch Flasche	bei 24,4 vol% im Gasgemisch
Methan (CH <sub>4</sub> )	6738 ppm	497 ppm	Wasserstoff (H <sub>2</sub> )	39,60%	9,61%
Ethen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	1184 ppm	87 ppm	Kohlenmonoxid (CO)	35,25%	8,56%
Ethan (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	391 ppm	28 ppm	Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	25,19%	6,11%
Propen (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1800 ppm	132 ppm			
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	Rest (99%)	0,073%			

**Tabelle 4.2:** Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches und des Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Wasserstoff Gemisches

Die endgültige Dauer der Versuche ist in den Spannung-Zeitdiagrammen dargestellt. Der Durchfluss durch die Zelle betrug 17,23 Nl/h an der Anode und 100 Nl/h an der Kathode. Da das gesamte Labor, in welchem der Prüfstand aufgebaut war, umgebaut werden sollte, wurden die Tests unter Zeitdruck durchgeführt. Aus diesem Grund standen zusätzlich zur geplanten Messzeit nur 60 Stunden zur Verfügung. Diese 60 Stunden wurde genutzt, um einzelne Testzeiten zu verlängern oder die Dauer der Spülung zu verlängern und dadurch aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten. Ein großer Teil dieser 60 Stunden wurde allerdings zur Lösung verschiedener aufgetretener Probleme verwendet.

Auf dem Prüfstand wurden drei verschiedene Diplomarbeiten durchgeführt. Zuerst wurde ein Elektrolyseversuch zum Elektrolysemodus der Brennstoffzelle von Wede durchgeführt. Die Zelle wurde ca. 100 Stunden laut den Vorgaben des Zellherstellers eingefahren. Anschließend wurden innerhalb von 5 Tagen (ca.120h) Testversuche im Brennstoffzellenmodus und im Elektrolysemodus durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Konzentrationen von Wasserstoff-Wasserdampfgemischen (Steam Conversion Raten) eingestellt. Diese Tests wurden im Rahmen der Diplomarbeit mit dem Titel "*Konzept für eine 10 kW SOEC Elektrolyse Anlage.*" von Wede durchgeführt [56]. Danach wurden die Messungen für diese Diplomarbeit und die Messungen von Mathe [39] durchgeführt. Mathe beschäftigte sich mit dem Einfluss verschiedener Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in Kombination mit konstantem Schwefelgehalt. Mathe arbeitete die in der Versuchsmatrix fehlenden Tests 4 und 5, siehe Tabelle 4.3, aus. Die Tests 1 sowie 6-9 und die vor und nach den Tests erfolgten Spülungen wurden gemeinsam durchgeführt. Sie wurden ebenfalls im Zuge der Diplomarbeit mit dem Titel "*Sulfur poisoning of solid oxide fuel cells*" analysiert [39].

	c(H <sub>2</sub> ) [vol%]	c(H <sub>2</sub> S) [ppm]	c(SO <sub>2</sub> ) [ppm]	c(H <sub>2</sub> O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N <sub>2</sub> ) [vol%]
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 4	41,1	0,25	0,29	10,7	170	735	0	760	42,8
	26,5	0,25	0,29	10,7	170	735	14,6	760	42,8
	16,8	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	760	42,8
	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 5	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	358	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	1433	48,4
	Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0

**Tabelle 4.3:** Test 4 und Test 5 [39]

4.1.1 Messen der Spannung-Stromdichte (U-I) Kennlinie (engl. fingerprint):

Die Spannung-Stromdichte Kennlinie liefert den Zusammenhang von Stromstärke und Spannung. Mit Änderung des Spannung-Strom Zusammenhanges geht die Änderung der Leistung ( $P=U \cdot I$ ) einher. Bei Veränderung der Leistung kann man Rückschlüsse auf die Degradation der SOFC ziehen. Gemessen wurde die Zellspannung während der stufenweisen Erhöhung der Stromstärke von 0 bis 8 A in Schritten von 0,8 A. Pro Schritt wurde ca. 1 Minute gemessen. Die Messwerte der Stufen wurden gemittelt und in der Spannung-Stromdichte Kennlinie dargestellt. In Bild 4.1 wurde links das Spannung-Stromstärke-Zeit Diagramm dargestellt. Man sieht die stufenweise regulierte Spannung und die Stromstärke, die sich dazu einstellt. Im rechten Diagramm sieht man die Auswertung der Messwerte. Die Spannung wurde an der y-Achse und die berechnete Stromdichte aus der Stromstärke wurde an der x-Achse aufgetragen. Die U-I Kennlinie wurde nicht in regelmäßigen Zeitintervallen, aber immer am Ende des Tests gemessen. Für die Spannung wurde ein unterer Grenzwert von 0,7 V festgelegt. Bei weitem Unterschreiten dieses Grenzwertes (ab  $U \leq 0.5V$ ) kommt es zum abrupten Absinken der Zellspannung und somit zu einer starken Degradation [41]. Der Regelbereich lag während der Tests bis 5 A und während der Spülungen bis maximal 7,2 A. Für die Höhe der Stromstärke war während der Tests die Spannung limitierend.

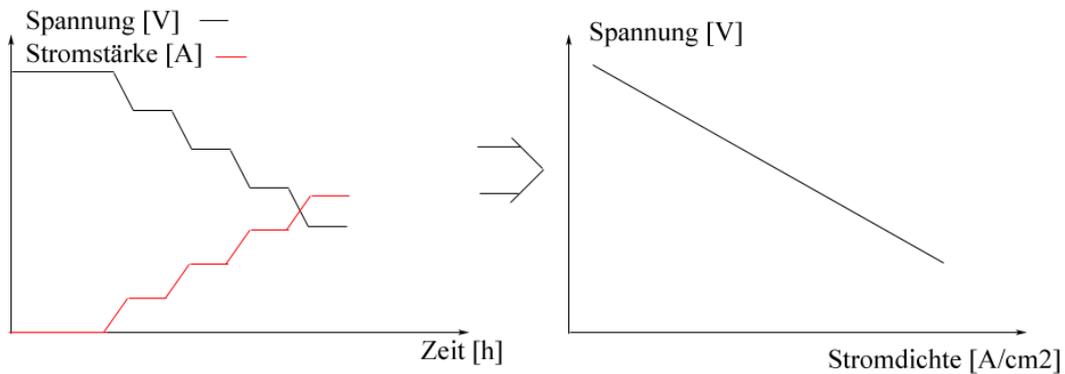


Abbildung 4.1: Auswertung der Strom-Spannungskennlinie

4.1.2 Ausfall der Durchflussregler und Komplikationen

Für die Tests standen zu Beginn zwei Durchflussregler zur Wasserstoffregelung zur Verfügung. Einer mit einem Maximaldurchfluss von 100 Nl/h und ein zweiter mit einem Maximaldurchfluss von 12 Nl/h. Nach Test 3 wurde der 100 Nl/h Durchflussregler defekt. Dadurch konnte der Wasserstoffdurchfluss nicht mehr über 12 Nl/h geregelt werden. Daher haben sich während des Testlaufes die Bedingungen für die Spülungen geändert.

#### 4.2 Test 1 und 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch

Der Einzelzellprüfstand war elektrisch mit einem weiteren Prüfstand verbunden. Während Test 4 kam es zu einem Stromausfall und zusätzlich zum Absturz der Regel-Messsoftware. Beim Neustart wurde der Defekt des 12 NI/h Stickstoff Durchflussreglers festgestellt. Zusätzlich hat die E-Last während des Stromausfalls am Prüfstand weiterhin Strom an der Zelle gezogen, weil sie in einem anderen Netzbereich angeschlossen war. Dadurch ist es zu einem starken Absinken der Zellspannung auf ca. 0,45 V gekommen. Dies hat vermutlich zu einer Degradation der Zelle geführt. Da sich die Tests ohne Stickstoffdurchflussregler nicht sinnvoll hätten weiterführen lassen, wurden Umbauarbeiten am laufenden Teststand durchgeführt. Während mit einem Gemisch aus geringen Mengen an H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> die Zelle gespült wurde, wurde der defekte 12 NI/h Stickstoffdurchflussregler gegen einen 100 NI/h Luft-Durchflussregler ausgetauscht. Da dieser einen größeren Regelbereich hatte, kam es zu Schwankungen des neuen Stickstoffmassenstromes im Bereich von 0,1% des Gesamtdurchflusses. Danach wurden die Tests ohne nochmaliges Spülen der Zelle fortgesetzt.

#### 4.2 Test 1 und 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch

	c(H2) [vol%]	c(H2S) [ppm]	c(SO2) [ppm]	c(H2O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N2) [vol%]
Spülung vor Test 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Test1	16,5	0	0	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung nach Test 1	100	0	0	0	0	735	0	0	0
Spülung vor Test 9	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 9	16,5	0	0	10,7	170	735	24,3	738	48,4

**Tabelle 4.4:** Referenzmessungen vor und nach den Versuchen

Das Ziel von Test 1 und Test 9 war die Messung einer Vergleichsspannung. Die gemessenen Spannungen ermöglichen eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit und ohne Schwefelbeaufschlagung. Das Gasgemisch vor den Versuchstests (Test 1) und am Ende der Versuche (Test 9) ist in Tabelle 4.4 dargestellt. Bis Test 3 wurde vor und nach jedem Testblock mit 100% Wasserstoff bei 17,23 NI/h für ca. 6h gespült. Dabei wurde eine Leerlaufspannung von 1,235 V gemessen. Durch das Spülen mit reinem Wasserstoff reagieren Schwefelatome mit dem Wasserstoff und lösen sich von der Nickeloberfläche. Dadurch wird die reaktive Fläche wieder erhöht und somit werden Leistungsverluste der Zelle teilweise rückgängig gemacht. Der Brennstoffnutzungsgrad (das Verhältnis von reagierter Brennstoffmenge zu zugeführter Brennstoffmenge) betrug während der Tests 20,65% und während der Spülungen 6,41% bei einer Stromdichte von 170 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 4.2 Test 1 und 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch

Während der Referenzmessung bzw. vor den Tests (siehe Bild 4.2) stellte sich eine sinkende Spannung mit einem Gradienten von  $-0,1905 \text{ mV/h}$  ein. Miao et al. stellten zum Vergleich eine steigende Zellspannung bei einer Gaszusammensetzung von 40%  $\text{H}_2$ , 20%  $\text{CO}$ , 20%  $\text{CO}_2$  und 20%  $\text{H}_2\text{O}$  fest [41]. Li et al. haben hingegen eine nahezu konstante Zellspannung bei 29%  $\text{H}_2$ , 38%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$ , 13%  $\text{N}_2$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$  gemessen [30].

Obwohl die Leerlaufspannung der vorherigen Spülung konstant war, trat nachfolgend das Steigen der Zellspannung in Referenztest 9 auf. Es stellte sich eine steigende Zellspannung mit einem Gradienten von  $0,1167 \text{ mV/h}$  ein. Dies könnte auf Restverunreinigungen an der Anode zurückgeführt werden, welche mit dem Mischgas reagieren und dadurch wieder herausgelöst werden.

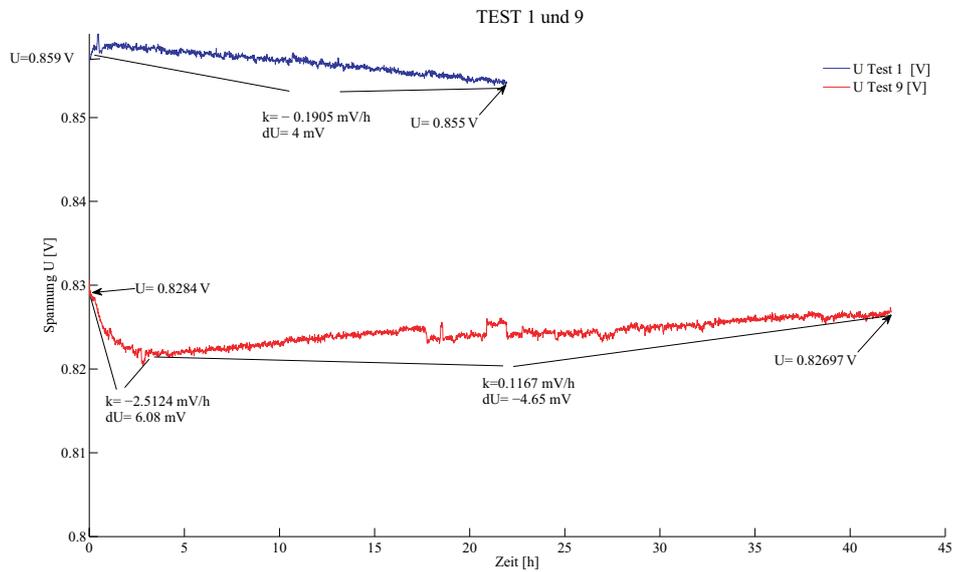
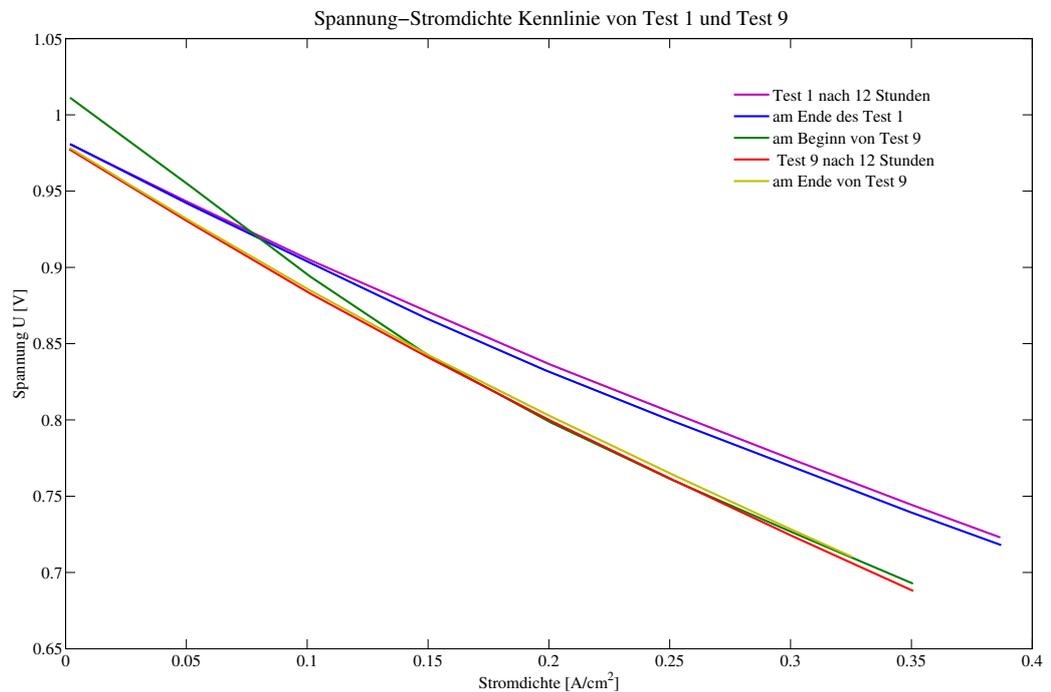


Abbildung 4.2: Test 1 und Test 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch

## 4.2 Test 1 und 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch



**Abbildung 4.3:** Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 1 und 9

In Bild 4.3 sieht man die Veränderung der Spannung über der Stromdichte von den Referenztests 1 und 9. Dabei ist erkennbar, dass eine Verschlechterung der Spannung der Zelle aufgetreten ist. Da während der Spülungen ein annähernd konstanter Zustand erreicht wurde, kann man davon ausgehen, dass es sich um eine dauerhafte Degradation der Zelle handelt. Diese Degradation ist vermutlich aufgrund von Schwefel sowie auch aufgrund von höheren Kohlenwasserstoffen, CO und CO<sub>2</sub> im Brenngas aufgetreten. Teilweise könnten auch Komplikationen mit den Durchflussreglern (engl. massflow controller, Abkz.: MFC) zwischen den Tests 3 und 6 ein Grund für die Degradation der SOFC sein, siehe Unterkapitel 4.1.2.

### 4.3 Test 2: Einfluss der H<sub>2</sub>S-Konzentration

In Tabelle 4.5 erkennt man die Gaszusammensetzung des Brenngases während des gesamten Tests. Bei Test 2 wird die H<sub>2</sub>S-Konzentration von 0 bis 0,97 ppm H<sub>2</sub>S variiert.

	c(H <sub>2</sub> ) [vol%]	c(H <sub>2</sub> S) [ppm]	c(SO <sub>2</sub> ) [ppm]	c(H <sub>2</sub> O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N <sub>2</sub> ) [vol%]
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 2	16,5	0	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,97	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735		0	0

**Tabelle 4.5:** Versuchsmatrix von Test 2

In Bild 4.4 sieht man das Sinken der Zellspannung in Abhängigkeit von der Zeit und der Gaszusammensetzung. In den Abschnitten I bis III kann man die Degradation erster Ordnung erkennen. Bei 0,29 ppm SO<sub>2</sub> begann nach 4 Stunden ein starkes Absinken der Zellspannung. Nach 18 Stunden wurde wie in der Versuchsmatrix vorgegeben, die Konzentration von H<sub>2</sub>S auf 0,25 ppm geregelt. Zeitgleich zur Zugabe von H<sub>2</sub>S in Abschnitt IV flacht die Kurve ab. Diese flachere Kurve zeigt die Degradation zweiter Ordnung. In Abschnitt V sind nach nochmaligem Erhöhen der H<sub>2</sub>S-Konzentration die Degradation erster Ordnung und anschließend in Abschnitt VI die Degradation zweiter Ordnung sichtbar. Die Degradation erster Ordnung, wie in den Abschnitten II, III und V sichtbar, führt zu einem Gradienten der Zellspannung von -1,12 bis -2,12 mV/h. Bis zum Ende des Abschnittes III waren insgesamt für 18,5 h 0,29 ppm SO<sub>2</sub> im Brennstoff. Die Zellspannung hat sich während dieser Zeit um insgesamt 28,3 mV verringert.

In der Degradation zweiter Ordnung sinkt die Zellspannung in Abschnitt IV um -0,318 mV/h. In Abschnitt VI steigt die Zellspannung um 0,088 mV/h leicht. Die Zellspannung des Referenztest 1 hat zum Vergleich einen Gradienten von 0,1905 mV/h.

Bis zum Ende von Abschnitt IV wurden 0,29 ppm SO<sub>2</sub> für 30 h und 0,26 ppm H<sub>2</sub>S für 12 h zugegeben. Die Zellspannung sank bis zu diesem Abschnitt um 31,62 mV. Insgesamt waren 0,29 ppm SO<sub>2</sub> für 42 h und 0,26 ppm H<sub>2</sub>S für 12 h und 0,97 ppm H<sub>2</sub>S für nochmals 12 h im Anodenbrennstoffgemisch. Dies führte zu einer Gesamtdegradation der Spannung von 41 mV.

Es zeigt sich, dass geringe Mengen an Schwefel (0,29 ppm SO<sub>2</sub>) in der ersten Degradation erster Ordnung eine sehr viel stärkere Degradation (28,3 mV) auslösen als in der zweiten auftretenden Degradation erster Ordnung. Dies zeigt, dass mit zunehmender Schwefelmenge die Degradation abflacht. Dies wurde auch in den H<sub>2</sub>S-Versuchen von Rasmussen 2009 beobachtet [45]. Die größere Steigung des Referenztest im Vergleich zur Degradation zweiter Ordnung am Ende dieses Tests zeigt, dass sich die Degradation aufgrund von im Gas befindlichen höheren Kohlenwasserstoffen sowie CO und CO<sub>2</sub> nicht einfach mit

### 4.3 Test 2: Einfluss der H<sub>2</sub>S-Konzentration

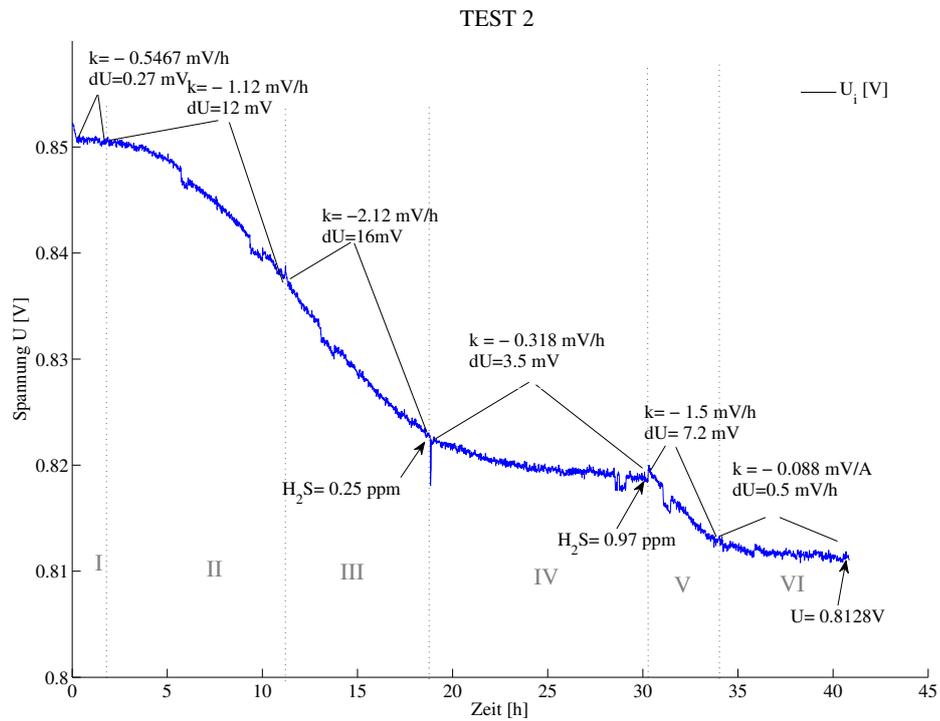


Abbildung 4.4: Test 2

der Degradation aufgrund von Schwefel aufaddiert. Um genauere Aussagen zu machen, hätte der Test 1 länger durchgeführt werden müssen, da es denkbar ist, dass sich die Spannungskurve von Test 1 noch verändert hätte.

#### 4.4 Test 3: Einfluss der SO<sub>2</sub>-Konzentration

In Bild 4.5 sieht man die Spannung-Stromdichte Kennlinie von Test 2. Das starke Sinken der Zellspannung wurde mit steigender Stromdichte beobachtet. Als Vergleich wird die Spannung-Stromdichte Kennlinie am Ende von Test 1 verwendet. Die Leerlaufspannung blieb über den gesamten Test konstant.

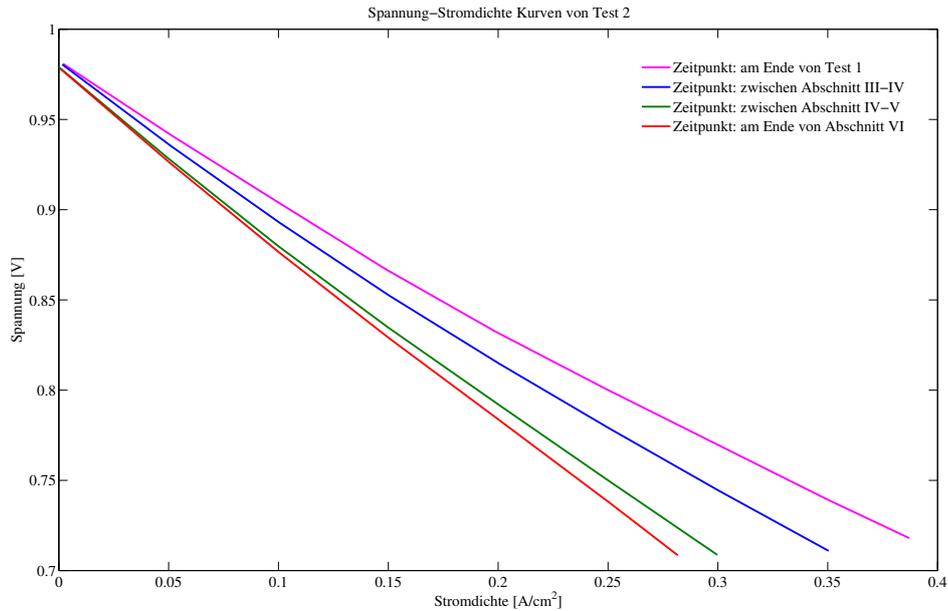


Abbildung 4.5: Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 2

#### 4.4 Test 3: Einfluss der SO<sub>2</sub>-Konzentration

In Tabelle 4.6 ist die Zusammensetzung des Synthesegases für Test 3 zusammengefasst. Die SO<sub>2</sub>-Konzentration wurde variiert und die H<sub>2</sub>S-Konzentration blieb bei 0,25 ppm konstant.

	c(H <sub>2</sub> ) [vol%]	c(H <sub>2</sub> S) [ppm]	c(SO <sub>2</sub> ) [ppm]	c(H <sub>2</sub> O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N <sub>2</sub> ) [vol%]
Spülung	100	0	0	0	170	735		0	0
Test 3	16,5	0,25	0	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,97	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0

Tabelle 4.6: Versuchsmatrix von Test 3

#### 4.4 Test 3: Einfluss der SO<sub>2</sub>-Konzentration

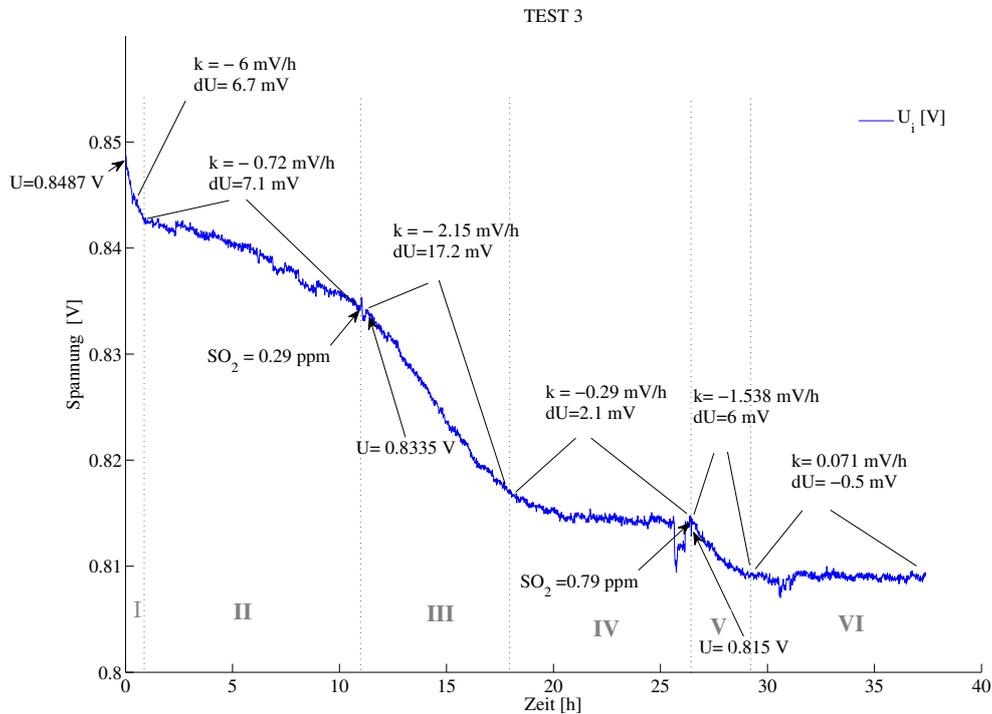


Abbildung 4.6: Test 3

In Bild 4.6 erkennt man einen ähnlichen Verlauf wie in Test 2. Ein Unterschied zu Test 2 ist die Degradation von  $-6.7 \text{ mV}$  am Beginn des Tests. Dieser Prozess des sofortigen Absinkens der Spannung wurde hier noch nicht beobachtet. Diese Degradation ist nicht eindeutig der Degradation erster Ordnung aufgrund von Schwefel zuzuordnen. Erstens ist der Spannungsverlust insgesamt zu gering, zweitens geht der Spannungsabfall viel schneller ( $-6 \text{ mV/h}$ ) als vorher beobachtet. Das diese Degradation einen anderen Effekt innerhalb der Zelle oder des Aufbaus widerspiegelt, ist möglich. Eine Vermutung ist, dass sich Nickeloxid an einer Kontaktstelle (zum Beispiel zwischen Nickelstempel und Anodenstange oder zwischen den Netzen) gebildet hat und damit der Elektronenfluss vermindert wurde.

In diesem Test sind die Degradation erster Ordnung (Abschnitt III und V) und Degradation zweiter Ordnung (Abschnitt IV und VI) sehr genau erkennbar. Die Steigung der Spannung ist im Vergleich zu Test 2 im Fall der Degradation erster Ordnung mit  $-2,15 \text{ mV/h}$  etwa gleich groß, obwohl in Test 3 zusätzlich zu den  $0,29 \text{ ppm H}_2\text{S}$  noch  $0,25 \text{ ppm SO}_2$  auf die Zelle wirken. Im Abschnitt V ist die Degradation erster Ordnung mit  $-1,538 \text{ mV/h}$  etwa gleich hoch wie in Test 2.

Die Degradation zweiter Ordnung liegt bei Test 2 im Abschnitt IV bei  $-0,318 \text{ mV/h}$  und im Abschnitt VI bei  $-0,088 \text{ mV/h}$ . Im Test 3 ist der Spannungsverlust etwas geringer. Die

#### 4.4 Test 3: Einfluss der SO<sub>2</sub>-Konzentration

---

Degradation zweiter Ordnung liegt bei -0,29 mV/h für Abschnitt IV und bei 0,071 mV/h steigend im Abschnitt VI. Test 2 und 3 zeigen die Effekte der Degradation erster und zweiter Ordnung in sehr ähnlicher Form.

In Bild 4.7 ist die Spannung-Stromdichte Kennlinie von Test 3 aufgetragen. Als Referenzzeitpunkt wird das Ende von Test 1 herangezogen. Die Spannung-Stromdichte Kennlinien ähneln dem Test 2.

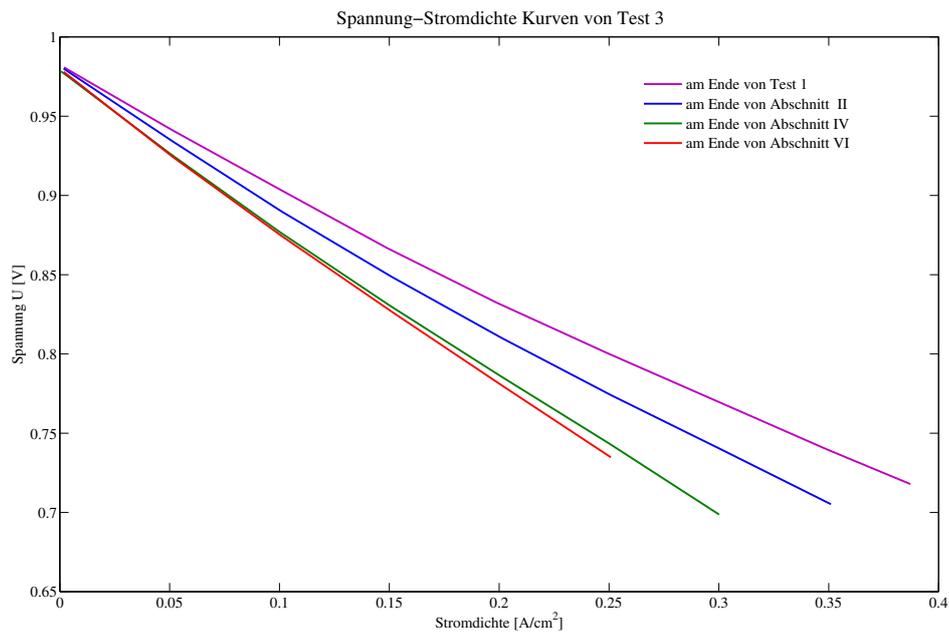


Abbildung 4.7: Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 3

#### 4.5 Test 6: Einfluss der Wasserdampfkonzentration

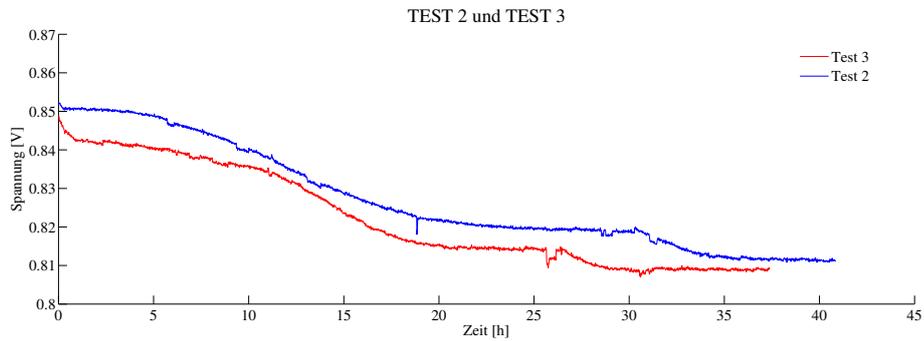


Abbildung 4.8: Test 2 und Test 3

Im Bild 4.8 wurden die Spannung-Zeit Kennlinien von Test 2 und Test 3 übereinandergelegt. Man erkennt die große Ähnlichkeit beider Kurven.  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  besitzen 1 Schwefelatom pro Molekül. Es wurde gezeigt, dass bei gleichen Mengenanteilen an  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  auch eine sehr ähnliche Degradationskurve der Spannung gemessen wurde. Dies belegt, dass  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sehr ähnliche Auswirkungen auf die Zelle haben.

#### 4.5 Test 6: Einfluss der Wasserdampfkonzentration

In Tabelle 4.7 ist die Zusammensetzung des Synthesegases dargestellt. Durch die Veränderung der Wasserdampfmenge wurden Auswirkungen der Wassermenge auf die Schwefelvergiftung festgestellt. Durch das Anpassen der Stickstoffmenge blieb die gesamte Durchflussmenge (17,23 Nl/h) während der Tests gleich groß.

	c(H2) [vol%]	c(H2S) [ppm]	c(SO2) [ppm]	c(H2O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N2) [vol%]
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 6	16,5	0,25	0,29	<b>4,9</b>	170	735	24,3	738	<b>54,3</b>
	16,5	0,25	0,29	<b>10,7</b>	170	735	24,3	738	<b>48,4</b>
	16,5	0,25	0,29	<b>16</b>	170	735	24,3	738	<b>43,1</b>
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0

Tabelle 4.7: Versuchsmatrix von Test 6

#### 4.5 Test 6: Einfluss der Wasserdampfkonzentration

Im Bild 4.9 erkennt man die Degradation erster und zweiter Ordnung in Abschnitt I. Durch das Spülen mit Wasserstoff wurden Schwefelatome von der Oberfläche gelöst. Dadurch kann erneut der Prozess der Degradation erster Ordnung beobachtet werden. Generell erkennt man das Steigen der Spannung bei Erhöhung des Wasserdampfgehaltes in Abschnitt II mit 0,5455 mV/h und im Abschnitt III mit 0,135 mV/h. Die kleine Degradationsstufe am Beginn von Abschnitt III zeigt die Wasserdampferhöhung an, während in Abschnitt II nur eine sehr kleine solche Stufe erkennbar ist. Auch Li et al. beobachtete das Verringern der Degradation bei Erhöhung des Wasserdampfgehaltes. Es kam bei 0% Wasserdampf zu einem stärkeren Spannungsabfall in der Degradation erster Ordnung als bei 10% Wasserdampf [31].

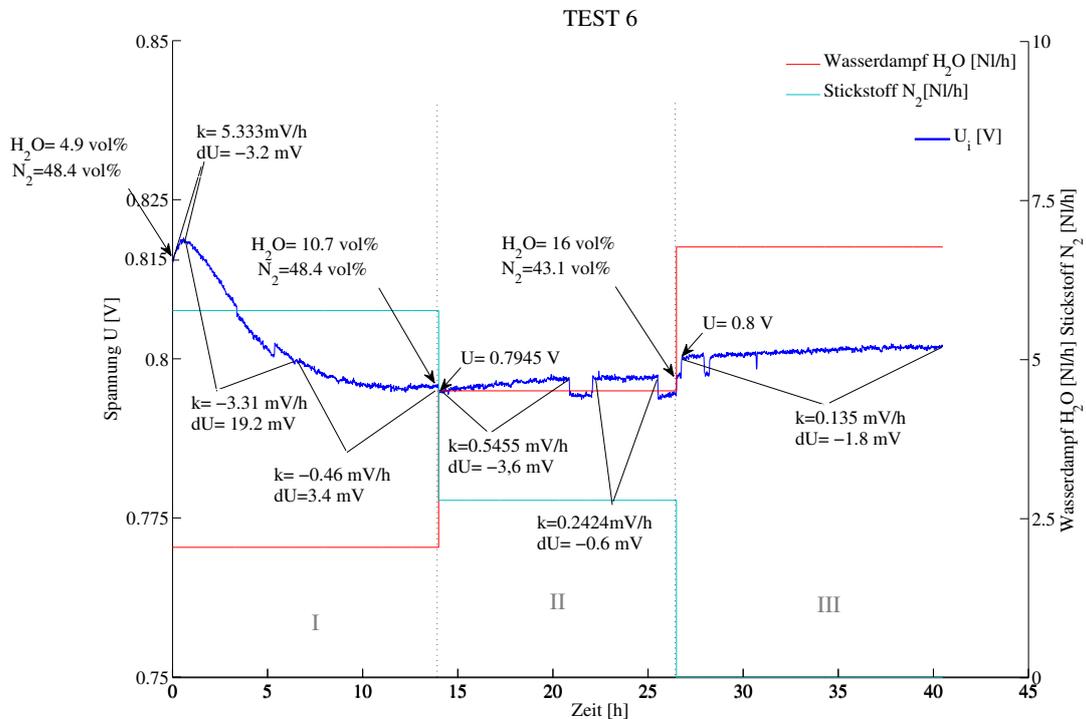


Abbildung 4.9: Test 6

Lakshminarayanan et al. untersuchte den Effekt von H<sub>2</sub>S auf die katalytische Aktivität der Ni-YSZ Anode. Es zeigte sich, dass Oxidationsorte weniger anfällig auf Schwefelvergiftung waren und dass durch die Zugabe von Wasserdampf die Deaktivierung der katalytischen Aktivität aufgrund von Schwefel steigt. Reaktionen zwischen Schwefel und YSZ wurden ebenfalls beobachtet. [29]

#### 4.6 Test 7: Einfluss von Strom und Spannung

Die sprunghaften Veränderungen der Spannung, die sich im Abschnitt II stark zeigen, sind vermutlich auf den Sauerstoffdurchflussregler zurückzuführen. Dieser Fehler zeigt sich in den kommenden Tests immer wieder.

In Bild 4.10 zeigt sich am Ende von Abschnitt I und Abschnitt II ein sehr ähnlicher U-I Zusammenhang und in Abschnitt III flacht die U-I Kurve ab. Zum Vergleich sind die Spannung-Stromdichte Kurven der Referenztests ebenfalls im Diagramm erkennbar. Die Spannung-Stromdichte Kennlinie zu Beginn dieses Tests zeigt keinen komplett linearen Zusammenhang sondern einen Knick bei ca.  $0,15 \text{ A/cm}^2$ . Dieses Verhalten zeigt sich auch bei dem nachfolgenden Test 7 und hängt mit der starken Degradation der Spannung zu Beginn der Tests zusammen.

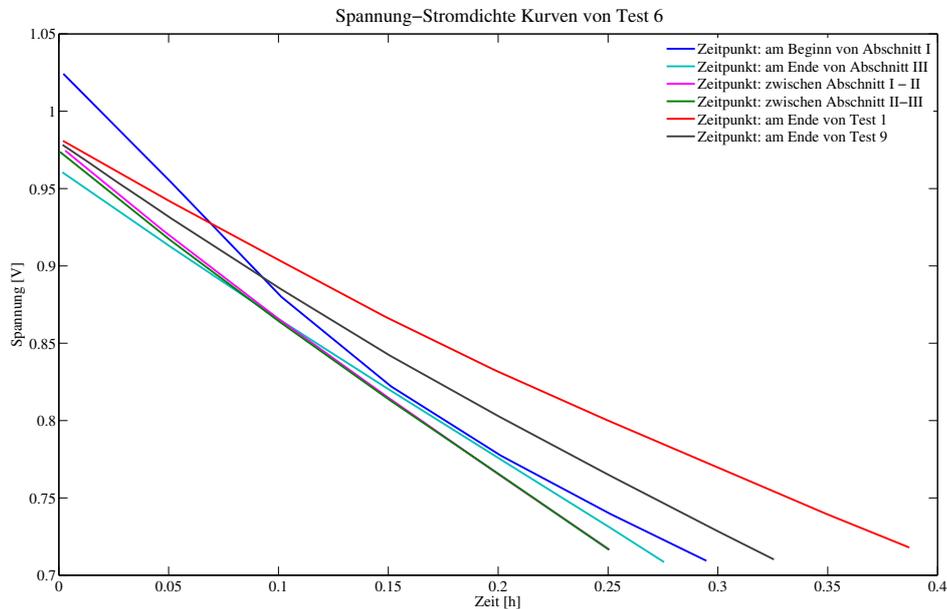


Abbildung 4.10: Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 6

#### 4.6 Test 7: Einfluss von Strom und Spannung

In Test 7 wird das Strom-Spannungsverhältnis variiert. Die Versuchsmatrix ist in Tabelle 4.8 aufgelistet.

In Bild 4.11 sieht man das sehr konstante Verhalten des Spannung-Zeitdiagramms. Die Degradation in den Abschnitten II und III ist annähernd  $0 \text{ mV/h}$ . Dies lässt darauf

#### 4.6 Test 7: Einfluss von Strom und Spannung

	c(H <sub>2</sub> ) [vol%]	c(H <sub>2</sub> S) [ppm]	c(SO <sub>2</sub> ) [ppm]	c(H <sub>2</sub> O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N <sub>2</sub> ) [vol%]
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 7	16,5	0,25	0,29	10,7	0	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	120	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0

**Tabelle 4.8:** Versuchsmatrix von Test 7

schließen, dass die Schwefeldegradation nicht bzw. nicht besonders stark von der Stromdichte im Bereich von 0 bis 170 mA/cm<sup>2</sup> abhängt. Mit steigender Stromdichte sinkt der Einfluss der Schwefelvergiftung. Das selbe Verhalten wurde schon beobachtet. Cheng et al. und Brightman et al. beobachteten, dass der Grad der Schwefelvergiftung (steigender Zellwiderstand) bei höherer Stromdichte geringer ist [7; 11]. Brightman et al. variierte die Stromdichte von 50 bis 150 mA/cm<sup>2</sup>.

Cheng et al. bemerkte, dass das Sinken der Leistung aufgrund von Schwefelvergiftung unter geregelter Stromstärke der Zelle (galvanostatischen Konditionen) größer ist als unter geregelter Spannung (potentiostatischen Konditionen). Zusätzlich ist das relative Sinken aufgrund von Schwefelvergiftung bei geringerer Spannung der Zelle (potentiostatischen Konditionen) geringer [11; 32]. Das bedeutet bei geringer Spannung (hoher Stromdichte) ist der Vergiftungseffekt durch Schwefel am geringsten.

Nach Cheng et al. sollte auch der steigende Anodenpolarisationswiderstand verwendet werden um die Degradation der Zelle bei variabler Stromdichte zu untersuchen. Der Anodenpolarisationswiderstand ist die Summe aus Gasdiffusionswiderstand und Anoden- und Ladungsaustauschreaktion an der Dreiphasen-Grenze [14]. Er kann mit Impedanzspektroskopie untersucht werden. Laut Cheng et al. [11] ist die Untersuchung der Schwefelvergiftung aufgrund der Leistungsverringerung (Spannungsverringerung) irreführend. Auch Brightman et al. studierte den Effekt der Stromdichte auf die H<sub>2</sub>S-Vergiftung von Nickel-basierten Brennstoffzellen. Eine Beaufschlagung mit 0,5 ppm H<sub>2</sub>S bewirkte eine Erhöhung des Anodenpolarisationswiderstands, welcher bei Entfernung des Schwefels fast auf den Anfangswert rückführbar war. Der Betrieb bei höheren Stromdichten führte zu einer geringeren Erhöhung des Anodenpolarisationswiderstands. Der Grund dafür könnte laut Brightman eine anfängliche Vergiftung aufgrund von adsorbiertem Schwefel sein. Dieser adsorbierte Schwefel hemmt die Oberflächen-Gasdiffusionen von Wasserstoffatomen zu aktiven Orten. Dadurch sinkt die Spannung. Das Beaufschlagen der Zellen mit 1 und 3 ppm H<sub>2</sub>S führte zu einer zweiten Degradation, welche ebenfalls annähernd umkehrbar war. [7] Hagen et al. beobachtete in einem Langzeittest, dass die Stromdichte bei 850°C und bei 2ppm H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> über 500 Stunden keinen signifikanten Einfluss auf die Schwefeleffekte hatte [19].

Die Spannung-Stromdichte Kennlinie am Ende der Abschnitte I, II und III von Test 7 in Bild 4.11 liegen fast übereinander. Damit zeigt sich, dass keine wesentliche Änderung des Spannung-Stromdichte Zusammenhanges bei Erhöhung der Stromdichte feststellbar ist.

#### 4.6 Test 7: Einfluss von Strom und Spannung

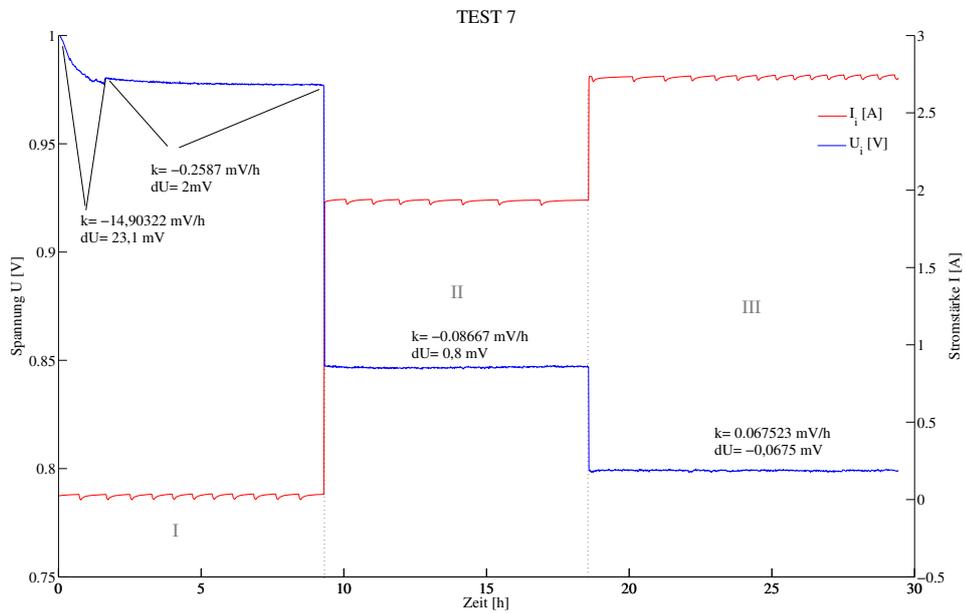


Abbildung 4.11: Test 7

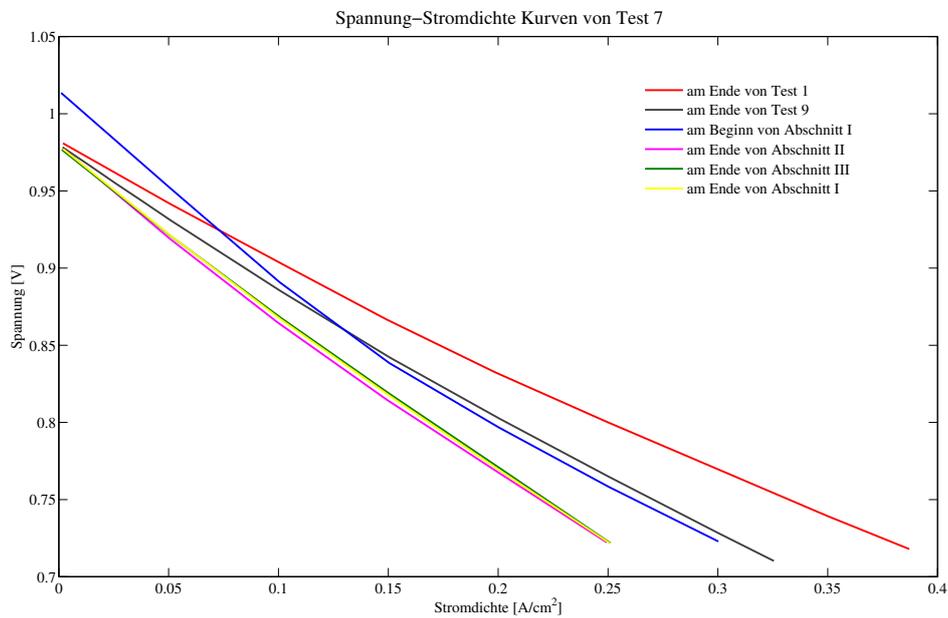


Abbildung 4.12: Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 7

## 4.7 Test 8: Einfluss der Temperatur

Der Sollwert der Temperatur des Ofens in Abschnitt I lag bei 785°C, in Abschnitt II bei 735°C und in Abschnitt III bei 685°C. Der Ofen erlaubte Temperaturschwankungen von +/-2°C. Die gemessenen Temperaturen von Test 8 sind in Bild 4.13 zu sehen. In 4.9 sieht man die geplante Versuchsmatrix für Test 8.

	c(H2) [vol%]	c(H2S) [ppm]	c(SO2) [ppm]	c(H2O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N2) [vol%]
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Test 8	16,5	0,25	0,29	10,7	170	785	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	735	24,3	738	48,4
	16,5	0,25	0,29	10,7	170	685	24,3	738	48,4
Spülung	100	0	0	0	170	735	0	0	0

**Tabelle 4.9:** Versuchsmatrix von Test 8

In Bild 4.13 sieht man die Spannungskennlinie bei Änderung der Temperatur. Niedrige Temperaturen ergeben niedrige Spannungen. Zu Beginn von Abschnitt I tritt eine Degradation auf, welche im Bereich von -1,045 mV/h liegt. Es kommt zum Absinken der Spannung um 10,71 mV. Im Abschnitt II hingegen sinkt die Spannungskennlinie mit einem Wert von -0,37 mV/h. Die Spannungskennlinie in Abschnitt III ist durch den Defekt des Luftdurchflussreglers beeinträchtigt. Daher ist eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse nicht möglich. In Abschnitt III erkennt man ein starkes Absinken mit einer nachfolgenden Erholung der Zellspannung. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass die Degradation mit sinkender Betriebstemperatur steigt. Tatsächlich sind aber die ersichtlichen Temperaturschwankungen ( $\Delta T = +/-2^\circ\text{C}$ ) sehr hoch, der Messzeitraum zu kurz und die Spannungssprünge aufgrund des Luftdurchflussreglers zu stark um eine klare Antwort geben zu können. Matsuzaki et al. [40] stellte fest, dass der Vergiftungseffekt sehr stark von der Betriebstemperatur abhängt. Dafür wurde die Überspannung ermittelt. Die Überspannung ist die Differenz aus berechneter theoretischer Zellspannung und der Leerlaufspannung im Betrieb. Die Überspannung (Polarisation oder Überpotential) stieg bei geringen Temperaturen in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Konzentration [40]. Li et al. stellte ebenfalls fest, dass die H<sub>2</sub>S-Vergiftung mit sinkender Betriebstemperatur steigt [32]. Laut Hansen führen hohe Temperaturen zur Verringerung des Vergiftungseffekts aufgrund von H<sub>2</sub>S [25].

Die Spannung-Stromdichte Kennlinie von Test 8 zeigt ein sehr ähnliches Verhalten für die Temperaturen. Die Kurven zu Beginn und am Ende der Abschnitte liegen jeweils beieinander. Wie man sieht, ist in Abschnitt III die Spannung-Stromdichte Kurve sehr steil. In einem gewissen Bereich steigt die mögliche Leistung der Brennstoffzelle mit der Temperatur. Die Degradation bleibt innerhalb der zwei Abschnitte annähernd gleich groß.

#### 4.7 Test 8: Einfluss der Temperatur

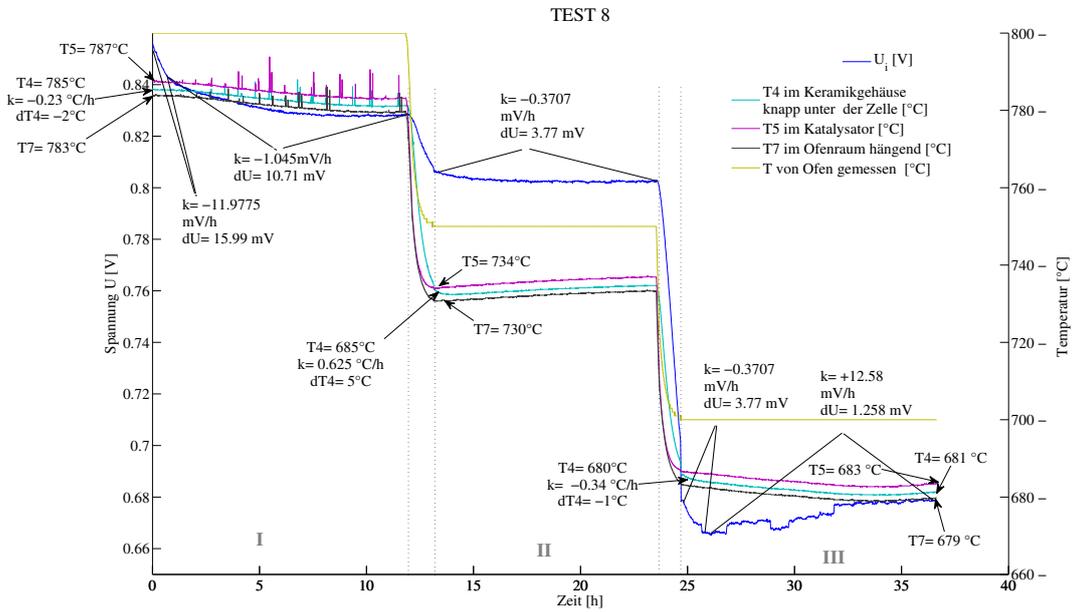


Abbildung 4.13: Test 8

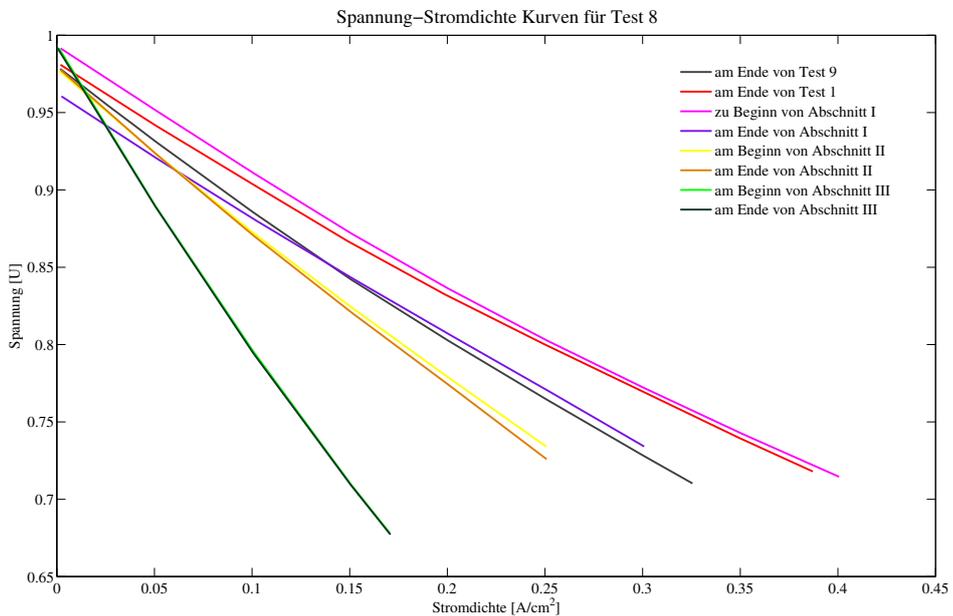


Abbildung 4.14: Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 8

## 4.8 Einfluss der Spülung mit Wasserstoff

In Bild 4.15 sind die Spülungen am Ende der Tests dargestellt. Man kann erkennen, dass eine längere Spülzeit notwendig gewesen wäre um eine horizontale Spannungslinie und somit die vollständige Regeneration der Zelle zu erhalten. Nach Test 1 wurde eine Stromstärke von 2,72A eingestellt, da dies die Regenerierung der Zelle beschleunigen sollte. In Tabellen 4.10 werden die Regelparameter für die Spülungen aufgelistet. Die Spülungen vor und nach Test 1 wurden bei einem Brennstoffnutzungsgrad von 0% durchgeführt. Nach Test 1 wurden die Spülungen bei einem Brennstoffnutzungsgrad von 6,41% und nach Test 3 bei 9,48% durchgeführt.

	c(H <sub>2</sub> ) [vol%]	c(H <sub>2</sub> S) [ppm]	c(SO <sub>2</sub> ) [ppm]	c(H <sub>2</sub> O) [vol%]	i / [mA/cm <sup>2</sup> ]	T [°C]	CO-Gemisch [vol%]	HC-Gemisch [ppm]	c(N <sub>2</sub> ) [vol%]
Spülung vor Test 1	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Spülung nach Test 1	100	0	0	0	0	735	0	0	0
Spülung nach Test 2	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Spülung nach Test 3	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Spülung vor Test 6	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Spülung nach Test 6	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Spülung nach Test 7	100	0	0	0	170	735	0	0	0
Spülung nach Test 8	100	0	0	0	170	735	0	0	0

Tabelle 4.10: Versuchsmatrix der Spülungen am Ende der Tests

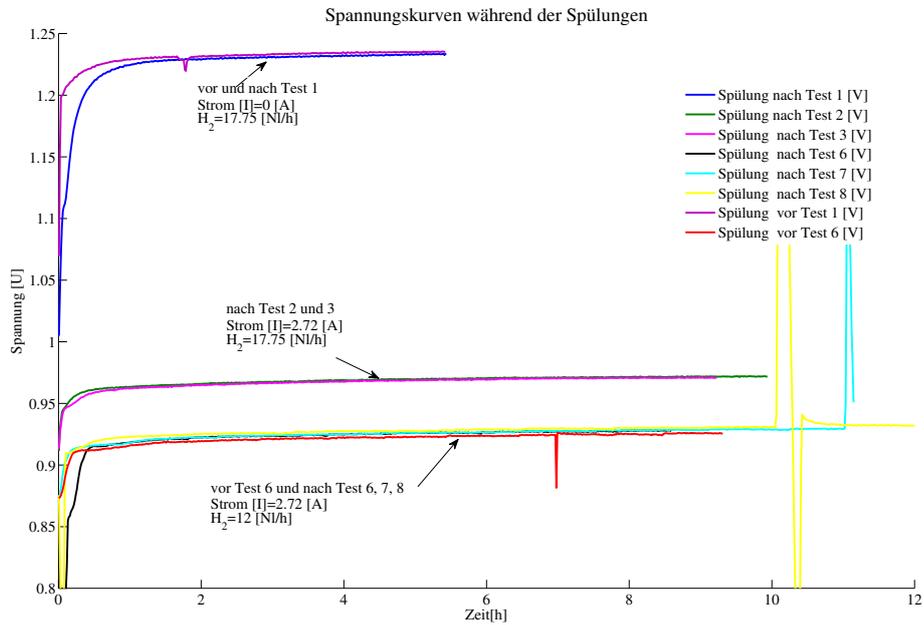


Abbildung 4.15: Spannungskurven bei Spülungen

#### 4.8 Einfluss der Spülung mit Wasserstoff

In Bild 4.16 erkennt man bereits eine merkliche Degradation von Test 1 bis Test 2. Am Ende der Spülung nach Test 3 wurde hingegen annähernd der Endzustand nach Test 2 erreicht. Nach Test 3 wurde der Brennstoffnutzungsgrad (fuel utilisation) geändert, was die geringere Spannungskurve zur Folge hatte. Für die Spülung wurde anstatt von 17,75 Nl/h Wasserstoff nur mehr 12 Nl/h eingestellt. Nach Test 7 und 8 hat sich wieder der Endzustand von Test 6 eingestellt. Während der Tests ist es zu kurzfristigen Spannungsabfällen gekommen, was eine Beschädigung der Zelle zur Folge hatte. Daher ist es schwierig über die Regeneration aufgrund des Schwefel-HC-CO Gemisches über die gesamte Testdauer eine Aussage zu machen.

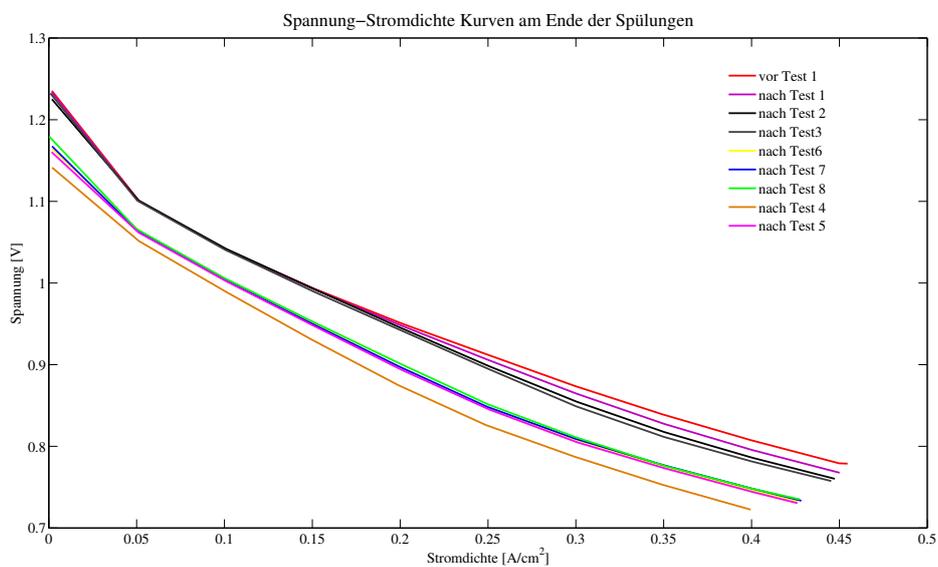


Abbildung 4.16: Spannung-Stromdichte Kennlinien am Ende der Spülungen

#### 4.8 Einfluss der Spülung mit Wasserstoff

---

In Tabelle 4.11 wurde die Steigung der Spannung am Ende der Spülungen ausgewertet. Die Zelle erholte sich von den vorherigen Tests in Test 9 obwohl das HC-CO Brennstoffgemisch laut Tabelle 4.10 angewendet wurde. Während der Spülung hat sich eine sehr flache Spannungskurve mit dem Gradienten 0,0433 mV/h eingestellt. Dies weist darauf hin, dass Bestandteile in dem Gemisch des Referenztests an der Anode reagieren und Verunreinigungen (zB. Schwefel) wieder herausgelöst wurden.

Durch die Spülung mit 12 Nl/h Wasserstoff konnte am Ende von Test 8 eine Zellspannung von 0,9832 V erreicht werden. Während der letzten Spülungen hat sich eine konstante Zellspannung von 0,932 V bei  $170 \text{ mA/cm}^2$  eingestellt. Im Vergleich dazu stellte sich nach Test 2 eine Zellspannung von 0,9717 V mit einem Gradienten von 0,1422 mV/h ein. Dies bedeutet eine Degradation von 39,7 mV von Test 2 bis Test 8.

	Spannung [V] am Ende der Spülungen	Steigung (k) der Spannung in der letzten Stunde [mV/h]
vor Test 1	1,2347	0,5798
nach Test 1	1,2325	0,7864
nach Test 2	0,9717	0,1422
nach Test 3	0,9707	0,1808
nach Test 4	0,9647	0,6499
nach Test 5	0,9252	0,5029
nach Test 6	0,9275	0,5354
nach Test 7	0,9292	0,0457
nach Test 8	0,9320	0,0433

**Tabelle 4.11:** Auswertung der Steigung am Ende der Spülungen

# 5 Diskussion der Ergebnisse

## 5.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit basiert auf Einzelzelltests von anodengestützten SOFCs. Die experimentelle Arbeit wurde in drei Bereiche aufgeteilt. Im ersten Bereich (Kapitel 2) werden die Grundlagen und der Stand der Technik zur SOFC und zur Schwefelverträglichkeit von SOFC behandelt. Im zweiten Bereich wird der Prüfstandaufbau erläutert (Kapitel 3). Im dritten Teil der Arbeit wurden die Versuchsplanung und Testvorbereitungen ausgeführt und die Ergebnisse ausgewertet und diskutiert (Kapitel 4).

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Brennstoffzelle und speziell der SOFC ausgearbeitet. Am Beginn wird näher auf Aufbau und Funktionsprinzip eingegangen. Das Grundprinzip der Brennstoffzelle wird erklärt, Vor- und Nachteile werden aufgezählt. Verschiedene Brennstoffzellenarten wie die PEM FC, AFC, MCFC werden kurz erklärt. Das Funktionsprinzip der SOFC wird genauer erläutert. Danach werden die chemischen Reaktionen an Anode und Kathode und die Funktion der Dreiphasen-Grenze erklärt. Im Unterkapitel *State of the Art* wird näher auf den Aufbau von SOFC-Zellen, verwendete Materialien, den SOFC Stack, Brennstoffe, Brennstoffreformierung und die SOFC APU eingegangen. In der Literaturrecherche wird der Stand der Technik zur Schwefelverträglichkeit von SOFCs erhoben und in Kapitel 2.3 ausgearbeitet.

Zusammen mit den Betreuern von der AVL List GmbH wurde der Versuch geplant und der Prüfstand durch Umbauarbeiten eines bestehenden Stackprüfstands vorbereitet. Dafür wurde der neue Aufbau geplant. Neue Durchflussregler wurden eingebaut und die Gaszufuhr von Anoden- und Kathodengas neu installiert. Das Zellgehäuse von Fuelcon wurde in den bestehenden Ofen eingebaut und ein neuer Keramikunterteil, welcher den Gastransport nach oben hin gewährleistete wurde konstruiert und bestellt. Drei unterschiedliche Oxidationskatalysatoren zur Wasserdampferzeugung wurden geplant und gefertigt und mit einem Gasanalysegerät (Micro GC) auf ihre Funktionalität untersucht. Da der Micro GC ein Leck hatte, konnten immer geringe Mengen an Sauerstoff detektiert werden. Der Versuch wurde abgebrochen und einer der drei Katalysatoren in den Teststand eingebaut. Der Versuchsaufbau wurde zuerst ohne und dann mit der SOFC auf Dichtheit und Druck geprüft. Anschließend wurde die Funktion des Ofens ohne Zelle getestet. Dann wurde die SOFC in das Zellgehäuse eingebaut, der Ofen aufgeheizt und die Zelle über eine Woche reduziert.

Es wurde gezeigt, dass ein Gasgemisch aus  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  über 450 Stunden mit zwischenzeitlichen Spülungen mit Wasserstoff zu einer Degradation der SOFC führt. Durch Spülung mit Wasserstoff konnte die teilweise Erholung der Zelle erreicht werden.

Es wurden Referenzmessungen mit SOFC Zellen ohne Schwefelbelastung mit dem Gasgemisch von  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  durchgeführt (Test 1). In den Referenzmessungen (zu Beginn, Test 1 und am Ende, Test 9) wurden zwei sehr unterschiedliche Spannungsverläufe und Degradationsraten nachgewiesen. In beiden Tests wurden die regelbaren Testparameter konstant gehalten. In Test 1 wurde ein Abfall der Spannung (Degradation) und in Test 9 ein Steigen der Spannung (Erholung) beobachtet. Aufgrund der Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  während der Tests 2 bis 8 wurde ein Abfallen der Spannung beobachtet. Durch das Spülen nach jedem Test wurde die Zelle wieder regeneriert. Nach Test 8 wurde eine annähernd konstante Zellspannung ( $k=0,0433$  mV/h) von 0,932 V in der letzten Stunde der Spülung erreicht. Im Referenztest 9 wurde anschließend eine steigende Zellspannung mit  $k=0,1167$  mV/h gemessen. Vor den Tests wurde eine Leerlaufspannung von 1,235 V gemessen. Dies weist darauf hin, dass beim Spülen mit dem Referenzgemisch Verunreinigungen wie Kohlenstoffablagerungen oder Schwefelablagerungen von der Zelle gelöst wurden. In den Tests 1 und 9 hätte sich nach verlängerter Testdauer vermutlich eine stabile Zellspannung eingestellt.

In den Tests 2 und 3 wurde der Einfluss von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  untersucht. Dafür wurde zum bestehenden Gasgemisch der Referenzmessung  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  in verschiedenen Konzentrationen beigefügt. Es wurde gezeigt, dass sich in Test 2 bei 0,29 ppm  $\text{SO}_2$  und bei Zugabe von 0 ppm, 0,25 ppm bzw. 0,97 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  eine Degradation erster Ordnung und eine Degradation zweiter Ordnung einstellte. In Test 3 wurde 0,25 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  konstant gehalten und  $\text{SO}_2$  auf 0 ppm, 0,29 ppm bzw. 0,97 ppm geregelt. Es stellte sich ebenfalls eine Degradation erster Ordnung und eine Degradation zweiter Ordnung ein. Die Spannungskurven zeigten einen sehr ähnlichen Verlauf für Test 2 und Test 3. Dies zeigt, dass  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  sehr ähnliche Auswirkungen auf die Zelle haben.

In Test 6 wurde die Zellspannung bei einer Änderung des Wasserdampfgehaltes von 4,9 vol% auf 10,7 vol% bzw. 16 vol% untersucht. Eine Degradation erster Ordnung wurde am Beginn der Messungen bei 4,9 vol% beobachtet. Nach der Erhöhung der Wasserdampfmenge auf 10,7 vol% wurde eine Erhöhung der Spannung (Erholung) beobachtet. Bei weiterer Zugabe von Wasserdampf wurde der positive Gradient etwas kleiner als zuvor. Dies weist auf eine Erholung der Zelle mit zunehmender Wasserdampfmenge hin.

Der Zusammenhang von Stromdichte und Spannung wurde durch Regelung der Stromdichte auf 0, 120 und 170  $\text{mA}/\text{cm}^2$  untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Einfluss der Stromdichte annähernd null ist. Dies lässt darauf schließen, dass die Schwefeldegradation im Bereich von 0 bis 170  $\text{mA}/\text{cm}^2$  nicht von der Stromdichte abhängt.

Durch Regelung der Temperatur auf 785°C, 735°C und 685°C in Test 8 wurde der Einfluss der Temperatur auf die Schwefelvergiftung untersucht. Am Beginn wurde eine starke Degradation (Degradation erster Ordnung) von 16 mV beobachtet. Danach folgte eine

## 5.1 Zusammenfassung

---

weitere Degradation mit geringerem Gradienten (Degradation zweiter Ordnung). Bei 735°C wurde eine Degradation mit einem Gradienten von  $k=-0,3707$  mV/h beobachtet. Bei 685°C kam es Anfangs zu einem starken Absinken der Zellspannung, gefolgt von einer Erholung der Zelle. Vermutlich wird der Vergiftungseffekt bei höheren Temperaturen nach der Degradation erster Ordnung geringer.

## Quellenverzeichnis

- [1] *Types of Fuel Cells*. 07.03.2012. – U.S Department of Energy, [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc\\_types.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html)
- [2] ADLER, S. B.; BESSLER, W. G.: Elementary kinetic modeling of SOF electrode reactions. in: VIELSTICH, W. (editor); YOKOKAWA, H. (editor); GASTEIGER, H. (editor): *Handbook of fuel cells* Bd. 5: Advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability, part 3. Wiley, 2009, Kapitel 29
- [3] BANSAL, N. P.; JONATHAN SASEM, D. Z. (editor): *Advances in Solid Oxide Fuel Cells III*. Wiley-Interscience A John Wiley and Sons, Inc, Publication, 2007. – 435 p.
- [4] BARBIR, F. : *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier, 2005
- [5] BARTHOLOMEW, C. ; AGRAWAL, P. ; KATZER, J. : Sulfur Poisoning of Metals. Academic Press, 1982, p. 135 – 242
- [6] BLUM, L. : *SOFC Benchmark weltweit*. – Weiterbildungsseminar Institut für Energieforschung, IEF – 3 / Brennstoffzellen 2009, l.blum@fz-juelich.de
- [7] BRIGHTMAN, E. ; IVEY, D. ; BRETT, D. ; BRANDON, N. : The effect of current density on H<sub>2</sub>S-poisoning of nickel-based solid oxide fuel cell anodes. in: *Journal of Power Sources* 196, 2011, nr. 17, p. 7182 – 7187
- [8] BRODRICK, C.-J. ; LIPMAN, T. E.; FARSHCHI, M. ; LUTSEY, N. P.; DWYER, H. A.; SPERLING, D. ; GOUSE, S. ; III; HARRIS, D. ; JR., F. G. K.: Evaluation of fuel cell auxiliary power units for heavy-duty diesel trucks. in: *Transportation Research Part D: Transport and Environment* 7, 2002, nr. 4, p. 303 – 315
- [9] CHEN, D. ; LIN, Z. ; ZHU, H. ; J.KEE, R. : Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel cell composite electrodes. in: *Journal of Power Sources* 191, 2009, p. 240–252
- [10] CHENG, Z. ; LIU, M. : Characterization of sulfur poisoning of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells using in situ Raman microspectroscopy. in: *Solid State Ionics* 178, 2007, nr. 13-14, p. 925 – 935

- [11] CHENG, Z. ; ZHA, S. ; LIU, M. : Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behavior of solid oxide fuel cells. in: *Journal of Power Sources* 172, 2007, nr. 2, p. 688 – 693
- [12] DAGMAR, O. : *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz*. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2001
- [13] DONG, J. ; CHENG, Z. ; ZHA, S. ; LIU, M. : Identification of nickel sulfides on Ni/YSZ cermet exposed to H<sub>2</sub> fuel containing H<sub>2</sub>S using Raman spectroscopy. in: *Journal of Power Sources* 156, 2006, nr. 2, p. 461 – 465
- [14] ENDLER-SCHUCK, C. : *Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur Festoxid-Brennstoffzellen*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT) KIT Scientific Publishing Straße am Forum 2 D-76131 Karlsruhe www.ksp.kit.edu, 2010. – 204 p.
- [15] FUELCON: *TrueXessory-HT*. fuelconfuel . – Handbuch Einzelzellgehäuse für SOFC MEAs Version: BZH019\_00\_12
- [16] GAINS, D. ; DAVIDS, T. : *IDLING*. [http://www.afdc.energy.gov/afdc/vehicles/idle\\_reduction\\_publications.html](http://www.afdc.energy.gov/afdc/vehicles/idle_reduction_publications.html), 3.10 2012
- [17] GALEA, N. M.; LO, J. M.; ZIEGLER, T. : A DFT study on the removal of adsorbed sulfur from a nickel(111) surface: Reducing anode poisoning. in: *Journal of Catalysis* 263, 2009, nr. 2, p. 380 – 389
- [18] GUNTHER, W. : *Damage model description for Sulfur poisoning of SOFC Anodes Model status: A*. – AVL List GmbH
- [19] HAGEN, A. ; RASMUSSEN, J. F.; THYDSSN, K. : Durability of solid oxide fuel cells using sulfur containing fuels. in: *Journal of Power Sources* 196, 2011, nr. 17, p. 7271 – 7276
- [20] HAUTH MARTIN, A. G.: *Vorlesung- Gasanwendungs und Brennstoffzellentechnik*. – Vorlesungsskriptum 2012
- [21] HEGEDUS, L. ; MCCABE, R. : Catalyst Poisoning. in: DELMON, B. (editor); FROMENT, G. (editor): *Catalyst Deactivation* Bd. 6. Elsevier, 1980, p. 471 – 505
- [22] HEINZEL, A. ; CAPPADONIA, M. ; STIMMING, U. ; KORDESCH, K. V.; OLIVEIRA, J. C. T.: *Fuel Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000
- [23] JAMES LARMINIE, A. D.: *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, Ltd, 2001
- [24] J.H.HIRSCHENHOFER, R. M.: *Fuel Cell Handbook Fourth Edition*. Parsons Corporation Reading, PA19607, November 1998

- [25] J.ROSTRUP NIELSEN, J. H.; VIELSTICH, W. (editor): *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009
- [26] JÜLICH, F. : *Basic terms and operating principle of a fuel cell electricity generation system*. [http://www2.fz-juelich.de/ief/ief3/fuel\\_cells/principles/](http://www2.fz-juelich.de/ief/ief3/fuel_cells/principles/), 20.03.2012
- [27] KABZA, D. A.: *PEMFC*. <http://www.pemfc.de/>, 5.03 2012. – Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK), Universität
- [28] KAWADA, T. ; MIZUSAKI, J. : Current electrolytes and catalysts. in: VIELSTICH, W. (editor); YOKOKAWA, H. (editor); GASTEIGER, H. (editor): *Handbook of fuel cells* Bd. 4: Fuel Cell Technology and Applications, part 8. Wiley, 2009, Kapitel 70
- [29] LAKSHMINARAYANAN, N. ; OZKAN, U. S.: Effect of H<sub>2</sub>O on sulfur poisoning and catalytic activity of Ni/YSZ catalysts. in: *Applied Catalysis A: General* 393, 2011, p. 138 – 145
- [30] LI, T. S.; MIAO, H. ; CHEN, T. ; WANG, W. G.; XU, C. : Effect of Simulated Coal-Derived Gas Composition on H<sub>2</sub>S Poisoning Behavior Evaluated Using a Disaggregation Scheme. in: *Journal of The Electrochemical Society* 156, 2009, nr. 12, p. B1383–B1388
- [31] LI, T. S.; WANG, W. G.: Sulfur-poisoned Ni-based solid oxide fuel cell anode characterization by varying water content. in: *Journal of Power Sources* 196, 2011, p. 2066 – 2069
- [32] LI, T. S.; WANG, W. G.; CHEN, T. ; MIAO, H. ; XU, C. : Hydrogen sulfide poisoning in solid oxide fuel cells under accelerated testing conditions. in: *Journal of Power Sources* 195, 2010, nr. 20, p. 7025 – 7032
- [33] LI, W. W.: The mechanism of H<sub>2</sub>S poisoning Ni/YSZ electrode studied by impedance spectroscopy. in: *Electrochemical and Solid-State Letters* 14, 2011, nr. 3, p. B35–B37
- [34] L.L.HEGEDUS, R. M.: Catalyst Poisoning. in: *Marcel Dekker, New York* , 1984
- [35] LOHSOONTORN, P. ; BRETT, D. ; BRANDON, N. : Thermodynamic predictions of the impact of fuel composition on the propensity of sulphur to interact with Ni and ceria-based anodes for solid oxide fuel cells. in: *Journal of Power Sources* 175, 2007, nr. 1, p. 60 – 67
- [36] LOHSOONTORN, P. ; BRETT, D. ; BRANDON, N. : The effect of fuel composition and temperature on the interaction of H<sub>2</sub>S with nickel-ceria anodes for Solid Oxide Fuel Cells. in: *Journal of Power Sources* 183, 2008, nr. 1, p. 232 – 239
- [37] LUSSIER, A. ; SOFIE, S. ; DVORAK, J. ; IDZERDA, Y. : Mechanism for SOFC anode degradation from hydrogen sulfide exposure. in: *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2008, nr. 14, p. 3945 – 3951

- [38] MADSEN, B. D.; BARNETT, S. A.: Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes. in: *Solid State Ionics* 176, 2005, nr. 35-36, p. 2545 – 2553
- [39] MATHE, J. : *Sulfur poisoning of solid oxide fuel cells*, Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technology und Analytik, Fachbereich Elektrochemie, Diplomarbeit, voraussichtlich 2012
- [40] MATSUZAKI, Y. ; YASUDA, I. : The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration. in: *Solid State Ionics* 132, 2000, nr. 3-4, p. 261 – 269
- [41] MIAO, H. ; WANG, W. G.; LI, T. S.; CHEN, T. ; SUN, S. S.; XU, C. : Effects of coal syngas major compositions on Ni/YSZ anode-supported solid oxide fuel cells. in: *Journal of Power Sources* 195, 2010, nr. 8, p. 2230 – 2235
- [42] M.SCHÜSSLER: *Beratungsgespräch 12.06.2012.* – AVL GRAZ Hans-List-Platz 1 8020 Graz e-mail: martin.schuessler@avl.com
- [43] NEHTER, P. ; HANSEN, J. B.; LARSEN, P. K.: A techno-economic comparison of fuel processors utilizing diesel for solid oxide fuel cell auxiliary power units. in: *Journal of Power Sources* 196, 2010, nr. 17, p. 7347 – 7354
- [44] www.topsoefuelcell.com P.Noyé, e-mail: peno@topseo.dk
- [45] RASMUSSEN, J. F.; HAGEN, A. : The effect of H<sub>2</sub>S on the performance of Ni/YSZ anodes in solid oxide fuel cells. in: *Journal of Power Sources* 191, 2009, nr. 2, p. 534 – 541
- [46] SASAKI, K. ; K.SUSUKI; A.IYOSHI: H<sub>2</sub>S Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells. in: *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 2005
- [47] S.C.SINGHAL, K. E.: *Solide Oxide Fuel Cells 12.* The Electrochemical Society, 2011. – 3065 p.
- [48] SINGHAL, S. ; KENDALL, K. : *Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications.* British Library Cataloguing in Publication Data, 2003. – 1 – 405 p.
- [49] SØRENSEN, B. : *Hydrogen And Fuel Cells: Emerging Technologies And Applications.* Elsevier Academic Press, 2005 (Sustainable World Series)
- [50] SUN, C. ; STIMMING, U. : Recent anode advances in solid oxide fuel cells. in: *Journal of Power Sources* 171, 2007, nr. 2, p. 247 – 260
- [51] TIMMERMANN, H. ; UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK, U. K. (editor): *Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC.* Scientific Publishing, 2010. – 209 p.. – aus AVL Bibliothek

- [52] TOPSEO: *Producing Fuel Cells*. – <http://www.topsoefuelcell.com>, 10.04.2012
- [53] TREMBLY, J. P.; MARQUEZ, A. I.; OHRN, T. R.; BAYLESS, D. J.: Effects of coal syngas and H<sub>2</sub>S on the performance of solid oxide fuel cells: Single-cell tests. in: *Journal of Power Sources* 158, 2005, nr. 1, p. 263 – 273
- [54] WEBER, A. : *Schematischer Aufbau einer SOFC im planaren Design*. [http://www.iwe.kit.edu/mitarbeiter\\_sofc.php](http://www.iwe.kit.edu/mitarbeiter_sofc.php). Version: 03.10.2012
- [55] WEBER, D. A.: *Entwicklung von Kathodenstrukturen für SOFC*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Diss., 2002
- [56] WEDE: *Konzept für eine 10 kW SOEC Elektrolyse Anlage*, Technische Universität Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Diplomarbeit, vorraussichtlich 2013
- [57] YANG, L. ; CHENG, Z. ; LIU, M. ; WILSON, L. : New insights into sulfur poisoning behavior of Ni-YSZ anode from long-term operation of anode supported SOFCs. in: *Energy & Environmental Science* 3, 2010, p. 1804?1809
- [58] YASHIMA, M. ; KAKIHANA, M. ; YOSHIMURA, M. : Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. in: *Solid State Ionics* 86-88, Part 2, 1996, nr. 0, p. 1131 – 1149
- [59] YOUNG-WAN JU, T. I. T. I.: Improved reoxidation tolerance of Ni/Fe metal support for LaGaO<sub>3</sub> thin film electrolyte cell. in: *Solid State Ionics* 216, 2012, p. 58–63
- [60] YUN, J. W.; YOON, S. P.; PARK, S. ; KIM, H. S.; NAM, S. W.: Analysis of the regenerative H<sub>2</sub>S poisoning mechanism in Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-coated Ni/YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. in: *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011, p. 787 – 796
- [61] ZHA, Z. : Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based-Anodes in Solid Oxide Fuel Cells. in: *Electrochemical Society* 154, 2007, p. B201–B206
- [62] ZHANG, L. ; JIANG, S. P.; HE, H. Q.; CHEN, X. ; MA, J. ; SONG, X. C.: A comparative study of H<sub>2</sub>S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells. in: *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2010, nr. 22, p. 12359 – 12368
- [63] ZHOU, X. ; ZHEN, J. ; LIU, L. ; LI, X. ; ZHANG, N. ; SUN, K. : Enhanced sulfur and carbon coking tolerance of novel co-doped ceria based anode for solid oxide fuel cells. in: *Journal of Power Sources* 201, 2012, nr. 0, p. 128 – 135

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle [24, Seite 1] . . . . .	4
2.2	Planarer Brennstoffzellenstack Schaubild [26] . . . . .	7
2.3	Drei-Phasengrenze [50, Seite 3] . . . . .	10
2.4	Fig(a) Prozessbilanz der Brennstoffzelle . . . . .	11
2.5	Schematisches Bild einer Strom-Spannungskennlinie welche die wichtigsten Arten von Verlusten an der Zelle zeigt. [48] . . . . .	12
2.6	Schematisches Bild eines Perowskitegitters, $ABO_3$ , [Seite 120] [48] . . . . .	14
2.7	Zeichnung einer tubularen SOFC konstruiert mit wenig Dichtflächen [23, Seite 170] . . . . .	16
2.8	Planarer Brennstoffzellenstack Schaubild 2012 [54] . . . . .	18
2.9	Schematische Darstellung einer nicht gedichteten Stackeinheit [Seite:81][3] . . . . .	19
2.10	Illustration einer 1kW-Klasse Zellenstack für ein 4. Generation Modul [Seite:82][3] . . . . .	19
2.11	APU Prozessschaubild AVL . . . . .	22
2.12	a) Nickelsulfid-Agglomeration nach $0.25 A/cm^2$ in trockenem Brenngas mit 0.2% $H_2S$ und b) Degradation erster und zweiter Ordnung [31] . . . . .	24
2.13	Mögliche Schwefelbelastungsmechanismen von SOFCs [Seite 2808][47] . . . . .	29
3.1	a) neue SOFC b) teilweise oxidierte SOFC c) Testzelle . . . . .	30
3.2	Aufbau MEA mit Nickel- und Platinnetze [15] . . . . .	31
3.3	Prinzipschaubild Housing . . . . .	32
3.4	Prinzipschaubild Anodengasmischung . . . . .	33
3.5	Zusatzgewichte zur Dichtung und Keramikrohr der Anode . . . . .	34
3.6	Bild der Bedienoberfläche im Softwarepaket LabView . . . . .	34
3.7	Foto des Einzelprüfstandes nach den Umbauarbeiten . . . . .	36
3.8	Teile des Keramikgehäuses, Nickelstempel und SOFCs . . . . .	39
4.1	Auswertung der Strom-Spannungskennlinie . . . . .	42
4.2	Test 1 und Test 9: Referenzmessungen mit HC- und CO-Gemisch . . . . .	44
4.3	Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 1 und 9 . . . . .	45
4.4	Test 2 . . . . .	47
4.5	Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 2 . . . . .	48
4.6	Test 3 . . . . .	49
4.7	Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 3 . . . . .	50
4.8	Test 2 und Test 3 . . . . .	51

4.9	Test 6 . . . . .	52
4.10	Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 6 . . . . .	53
4.11	Test 7 . . . . .	55
4.12	Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 7 . . . . .	55
4.13	Test 8 . . . . .	57
4.14	Spannung-Stromdichte Kennlinien von Test 8 . . . . .	57
4.15	Spannungskurven bei Spülungen . . . . .	58
4.16	Spannung-Stromdichte Kennlinien am Ende der Spülungen . . . . .	59

## Tabellenverzeichnis

4.1	Versuchsmatrix . . . . .	40
4.2	Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches und des Kohlenmonoxid-Kohlendioxid-Wasserstoff Gemisches . . . . .	41
4.3	Test 4 und Test 5 [39] . . . . .	41
4.4	Referenzmessungen vor und nach den Versuchen . . . . .	43
4.5	Versuchsmatrix von Test 2 . . . . .	46
4.6	Versuchsmatrix von Test 3 . . . . .	48
4.7	Versuchsmatrix von Test 6 . . . . .	51
4.8	Versuchsmatrix von Test 7 . . . . .	54
4.9	Versuchsmatrix von Test 8 . . . . .	56
4.10	Versuchsmatrix der Spülungen am Ende der Tests . . . . .	58
4.11	Auswertung der Steigung am Ende der Spülungen . . . . .	60