



Technische Universität Graz



---

# **Untersuchung der Fuel Utilization einer Solid Oxide Fuel Cell mit teerbeladenen Brenngasen**

---

von

**KARLHEINZ KÖNIG**

als Diplomarbeit der Kommission zur Abhaltung der dritten Diplomprüfung  
der Studienrichtung Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau an der  
Technischen Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

Betreuer

Dipl.-Ing. Martin Hauth

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Graz, im März 2010

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

## Kurzfassung

**Titel:** Untersuchung der Fuel Utilization einer Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) mit teerbeladenen Brenngasen

**Autor:** Karlheinz König

**1.Stichwort:** SOFC

**2.Stichwort:** interne Teerreformierung

**3.Stichwort:** Brennstoffausnutzungsgrad

In dieser Arbeit wird das Verhalten des Teers Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ) in einer SOFC-Brennstoffzelle untersucht. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist es heraus zu finden, in wie weit die einzelnen Komponenten der SOFC für die interne Teerreformierung verantwortlich sind und wie sehr sich eine unterschiedliche Teerbeladung auf die Fuel Utilization auswirkt. Als Brennstoffzelle wurde eine elektrolytgestützte planare SOFC-Einzelzelle eingesetzt. Um herauszufinden, welche Komponenten der SOFC für die interne Teerreformierung zuständig sind, wurden drei unterschiedliche SOFC-Konfigurationen getestet. Bei den Versuchen wurden die Höhe der Teerbeladung, die Wasserkonzentration und die Zelltemperatur variiert. Aufgrund von Teermessungen des Brenngasstroms, die vor und nach der SOFC durchgeführt wurden, können Rückschlüsse auf entstandene Reformierungsraten gezogen werden. Die gemessenen Gaskonzentrationen werden den theoretischen Ergebnissen aus den Gleichgewichtsberechnungen gegenübergestellt, um Vergleichswerte zu den Teermessungen zu erhalten. In diesem Zusammenhang wird auch auf Kohlenstoffablagerungen in SOFC-Zellen eingegangen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Stromabnahme durchgeführt. Anhand dieser Versuchsergebnisse wird die Auswirkung der internen Teerreformierung auf die Zellspannung beschrieben. Darauf aufbauend wird die Verbindung zwischen Fuel Utilization, Zellspannung und Stromdichte bei verschiedenen Teerbeladungen diskutiert. Da die Versuche bei mehreren Zelltemperaturen durchgeführt wurden, wird auch auf die Veränderung von Zellspannung und Stromdichte bei verschiedenen Temperaturen eingegangen. Letztlich wird die Auswirkung von unterschiedlich hohen Volumenströmen auf die Reformierungsrate behandelt.

## Abstract

**Title:** Investigation of the Fuel Utilization of a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) with tar loaded gases

**Author:** Karlheinz König

**1<sup>st</sup> keyword:** SOFC

**2<sup>nd</sup> keyword:** internal tar reformation

**3<sup>rd</sup> keyword:** fuel utilization

This diploma thesis analyses the behaviour of the tar Naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) in SOFC`s. A main point of this thesis is to find out which component of the SOFC is responsible for the internal tar reformation and to which amount it is responsible. Further more the influence of tar on the fuel utilization is analysed. For the tests an electrolyte supported, planar SOFC single cell was used. To find out which components of the SOFC are responsible for the internal tar reformation there were three different SOFC configurations used. During the tests the tar amount, the water concentration and the cell temperature were changed. The tar concentration was measured before and after the SOFC. Through this way of measuring it was possible to achieve tar reforming rates for each individual test. The measured gas concentrations were compared with the theoretical results of the equilibrium calculation to get compareable values to the tar measuring. An other result of the test is whether or not elementary carbon forms on the SOFC cells.

A further test series was done with electrical current flow. Based on these test results the consequences of the internal tar reformation for the SOFC voltage is discussed. In addition the connection between fuel utilization, cell voltage and different tar loads is shown. Furthermore the change of the cell voltage and current density over different cell temperatures is shown. Finally the consequence of a varied volume flow on to the internal tar reforming rate is discussed.

## Vorwort

Einen großen Dank möchte ich meinem Diplomarbeitsbetreuer Hrn. Dipl.-Ing. Martin Hauth aussprechen, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Ein weiterer Dank gilt Hrn. Univ. Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl der mir die Durchführung der Arbeit am Institut für Wärmetechnik ermöglichte.

Ganz besonderen Dank möchte ich meiner Familie und insbesondere meinen Eltern Maria und Karl sowie meinen Geschwistern Gabriele, Günter, Michael und Christoph aussprechen, ohne deren Unterstützung die Absolvierung meines Studiums nicht möglich gewesen wäre.

Weiters möchte ich meiner Freundin Manuela danken, die mir bei offenen Fragen stets zur Seite stand.

Graz, 9. März 2010

Karlheinz König

## Inhaltsverzeichnis

<b><u>1</u></b>	<b><u>Einleitung.....</u></b>	<b><u>1</u></b>
<b><u>2</u></b>	<b><u>Grundlagen und Theorie der Brennstoffzelle.....</u></b>	<b><u>4</u></b>
2.1	Geschichte der Brennstoffzelle .....	4
2.2	Arten von Brennstoffzellen .....	5
2.3	Funktionsprinzip der Brennstoffzellen.....	6
2.4	Elektroden und Elektroden Reaktionen in einer SOFC .....	7
2.4.1	SOFC Anode.....	7
2.4.2	Oxidation von Kohlenwasserstoffen an Anoden .....	9
2.4.3	SOFC-Kathode.....	10
2.4.4	SOFC-Elektrolyt .....	11
2.4.5	Elektrodenreaktionen in einer SOFC .....	12
2.5	Bauformen und wirkungsgradrelevante Betrachtungen .....	13
2.5.1	Bauformen der Brennstoffzelle.....	13
2.5.2	Bestehende Anlagen.....	15
2.6	Thermodynamik der Brennstoffzelle .....	16
2.6.1	Wirkungsgradbetrachtungen und Verluste.....	17
2.7	Teere.....	23
2.7.1	Einteilung der Teere nach ECN .....	23
2.7.2	Reformierung .....	24
2.7.3	Kohlenstoffabscheidung an Nickel-Katalysatoren.....	26
<b><u>3</u></b>	<b><u>Prüfstandsaufbau.....</u></b>	<b><u>30</u></b>
3.1	Übersicht.....	30

3.1.1	Gaslaufplan .....	31
<b>3.2</b>	<b>Stationäre Gasregelstrecke .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3</b>	<b>Teerkonditioniereinheit.....</b>	<b>31</b>
3.3.1	Aufbau der Teerbehälter .....	32
3.3.2	Aufbau des Befeuchters.....	33
3.3.3	Formiergasbetrieb .....	33
<b>3.4</b>	<b>SOFC Brennstoffzelleneinheit.....</b>	<b>33</b>
3.4.1	SOFC Peripherie.....	33
3.4.2	Beschreibung der verwendeten SOFC .....	35
<b>3.5</b>	<b>Gasanalytikeinheit.....</b>	<b>37</b>
3.5.1	Verwendete Messgeräte .....	38
<b><u>4</u></b>	<b><u>Beschreibung der durchgeführten Versuche .....</u></b>	<b><u>41</u></b>
<b>4.1</b>	<b>Versuche mit unterschiedlichen Konfigurationen des Zellaufbaus .....</b>	<b>42</b>
4.1.1	Konfiguration I: SOFC Zelle ohne Anode / mit Nickelnetzen .....	42
4.1.2	Konfiguration II: SOFC mit Anode / ohne Nickelnetze .....	43
4.1.3	Konfiguration III: SOFC ohne Anode / ohne Nickelnetze .....	44
<b>4.2</b>	<b>Versuche mit Strombelastung .....</b>	<b>44</b>
4.2.1	Versuch: Fuel Utilization .....	44
4.2.2	Verweilzeitversuch .....	45
<b><u>5</u></b>	<b><u>Durchgeführte Messungen / Ergebnisse .....</u></b>	<b><u>46</u></b>
<b>5.1</b>	<b>Durchführung der Versuche.....</b>	<b>46</b>
5.1.1	Reduzieren der Zelle.....	47
<b>5.2</b>	<b>Reformierungsversuche mit einzelnen Zellkomponenten .....</b>	<b>48</b>
5.2.1	Reformierungsversuche ohne Anode.....	48

5.2.2	Reformierungsversuche ohne Nickelnetze und ohne Nickelschaum .....	52
5.2.3	Reformierungsversuche ohne Ni-Netze, ohne Ni-Schaum, ohne Anode .....	55
5.2.4	Vergleich der FID-Signale .....	56
<b>5.3</b>	<b>Kennlinienvergleich: H.C. Starck / Institut für Wärmetechnik .....</b>	<b>57</b>
<b>5.4</b>	<b>Versuche mit elektrischem Strom .....</b>	<b>59</b>
5.4.1	U/I-Kennlinien bei unterschiedlichen Teerfrachten .....	59
5.4.2	Fuel Utilization bei unterschiedlicher Teerfracht .....	61
5.4.3	U/I Kennlinien bei unterschiedlichem Luftüberschuss.....	65
5.4.4	Auswirkung durch Verweilzeitunterschiede.....	66
<b>5.5</b>	<b>Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisse einzelner Versuche.....</b>	<b>68</b>
<b>5.6</b>	<b>SOFC vor bzw. nach den Versuchen.....</b>	<b>70</b>
<b>5.7</b>	<b>Fazit aus den Versuchen .....</b>	<b>71</b>
<b><u>6</u></b>	<b><u>Zusammenfassung und Ausblick.....</u></b>	<b><u>72</u></b>
<b><u>7</u></b>	<b><u>Literaturverzeichnis .....</u></b>	<b><u>74</u></b>
<b><u>8</u></b>	<b><u>Anhang.....</u></b>	<b><u>76</u></b>



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Primärenergieverbrauch Pro Kopf .....	1
Abbildung 1-2: Wirkungsgradvergleich einzelner Stromerzeugungskonzepte .....	2
Abbildung 2-1: Groves Versuchsaufbau mit 4 Einzelzellen .....	4
Abbildung 2-2: Unterteilung aktueller Brennstoffzellentypen .....	6
Abbildung 2-3: Elektrochemische Reaktionen in der SOFC .....	7
Abbildung 2-4: Darstellung der Dreiphasengrenze des Cermet Materials.....	7
Abbildung 2-5 : Stabilität von versch. Anodenmaterialien bei H <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> Brennstoff .....	9
Abbildung 2-6: Leerstellendiffusion .....	12
Abbildung 2-7: SOFC- Röhrenbauform .....	13
Abbildung 2-8: Planare SOFC Bauform .....	14
Abbildung 2-9: $\Delta^rG$ , $\Delta^rH$ , $T\Delta^rS$ .....	16
Abbildung 2-10: Überspannungsverluste bei versch. Betriebspunkten .....	19
Abbildung 2-11: Kennlinie einer realen Brennstoffzelle .....	22
Abbildung 2-12: C-H-O Diagramm.....	28
Abbildung 3-1: Prüfstands Aufbau .....	30
Abbildung 3-2: Gaslaufplan von Gasregelstrecke bis Messeinheit.....	32
Abbildung 3-3: SOFC mit Anschlüssen im Ofen.....	34
Abbildung 3-4: Querschnitt durch die SOFC .....	36
Abbildung 3-5: Spannungs- und Strommessanordnung an der SOFC.....	37
Abbildung 3-6: Flussschema zwischen SOFC und Gasanalytik.....	37
Abbildung 4-1: Vergleich gesamter Aufbau links zu Aufbau ohne Anode rechts.....	42
Abbildung 4-2: Vergleich von ganzem Aufbau zu SOFC nur mit Anode .....	43
Abbildung 4-3: Aufbauvergleich von ganzer Zelle zu nur Elektrolyten .....	44
Abbildung 5-1: Reduzieren der SOFC .....	48
Abbildung 5-2: FID Signal bei versch. Temperaturen (21,8%H <sub>2</sub> , 21,8%H <sub>2</sub> O, 3200ppm)...	50
Abbildung 5-3: FID Signal bei versch. Temperaturen 22,5%H <sub>2</sub> , 0%H <sub>2</sub> O, 3100ppm .....	51
Abbildung 5-4: CO und CO <sub>2</sub> Konzentrationen bei 9,5% und 21,8% Wasser .....	51
Abbildung 5-5: FID Signal ohne Nickelschaum, ohne Nickelnetz, mit Anode bei 900°C...53	
Abbildung 5-6: H <sub>2</sub> trocken für 690ppm und 3100ppm nach Anode.....	55
Abbildung 5-7: FID Signale, bei 800°C und 900°C für 770ppm und 3190ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> .....	56
Abbildung 5-8: U/I Kennlinienvergleich HC Starck zu IWT, 40%H <sub>2</sub> , 5%H <sub>2</sub> O, 55%N <sub>2</sub> .....	58
Abbildung 5-9: linkes Ersatzschaltbild für Kennlinie2, rechtes für Kennlinie1 .....	59
Abbildung 5-10: U/I Kennlinie bei 800°C für 0, 1290 und 3840ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> .....	60

Abbildung 5-11: U/I Kennlinie bei 900°C für 0, 2230 und 3840ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> .....	61
Abbildung 5-12: Fuel Utilization bei unterschiedliche C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Beladungen, 900°C .....	62
Abbildung 5-13: Zusammenhang Fuel Utilization, Stromdichte, Zellspannung, 900°C .....	64
Abbildung 5-14 : Delta Luft / delta C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , 800°C .....	66
Abbildung 5-15: Delta Luft / delta C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , 900°C .....	66
Abbildung 5-16: FID Signal bei unterschiedlichen Verweilzeiten in der SOFC.....	67
Abbildung 5-17: Zellspannung bei unterschiedlichen Verweilzeiten in der SOFC.....	68
Abbildung 5-18: CHO Diagramm mit kritischen Versuchspunkten .....	69
Abbildung 5-19: verwendete SOFC vor dem Einbau.....	70
Abbildung 5-20: SOFC nach dem Versuch.....	70
Abbildung 8-1: H <sub>2</sub> trocken bei versch. Teerbeladung, 800°C.....	76
Abbildung 8-2: H <sub>2</sub> trocken bei versch. Teerbeladungen, 900°C.....	76
Abbildung 8-3: Zusammenhang Fuel Utilization, Stromdichte, Zellspannung, 800°C .....	77
Abbildung 8-4: theoretische und gemessen Spannung, 800°C .....	78

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Kenndaten der SOFC .....	15
Tabelle 2-2: Einteilung der Teere nach ECN .....	24
Tabelle 3-1: SOFC Herstellerdaten .....	35
Tabelle 5-1: Volumenströme bei 20vol% Wasser.....	49
Tabelle 5-2: Volumenstrom ohne Wasser .....	50
Tabelle 5-3: Volumenströme und Konzentrationen bei 900°C.....	53
Tabelle 5-4 : Gegenüberstellung der FID Signale .....	56
Tabelle 5-5: Volumenströme für Referenzversuch .....	57
Tabelle 5-6: Konzentrationen und Volumenflüsse bei 800°C und 900°C .....	59
Tabelle 5-7: Einstellung für unterschiedliche Verweilzeiten.....	67
Tabelle 5-8: S/C Verhältnis kritischer Versuche .....	69

## Verzeichnis verwendeter Formelzeichen

$\Delta^r G$	freie Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
$\Delta^r H$	Reaktionsenthalpie	[kJ/mol]
$\Delta^r S$	Reaktionsentropie	[kJ/mol K]
T	absolute Temperatur	[K]
$E_0$	elektromotorische Kraft (EMK, thermodynamische Reihenklemmenspannung)	[V]
$U_{max}^0$	Heizwertspannung einer Brennstoffzelle	[V]
$U_N$	Nernst-Spannung	[V]
$\Delta U_A$	Aktivierungsüberspannung	[V]
$\Delta U_R$	Widerstandsüberspannung	[V]
$\Delta U_K$	Konzentrationsüberspannung	[V]
$U_f$	Fuel Utilization	[%], [1]
$H_u$	unterer Heizwert	[kJ/mol]
$\Delta H_m^0$	molare Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen	[kJ/mol]
R	allgemeine Gaskonstante	[kJ/mol K]
$R_\Omega$	elektrischer Widerstand der Zelle	[ $\Omega$ ]
$\dot{m}_{Bu}$	umgesetzten Brenngasmassenstrom	[kg/s]
$\dot{m}_{Bzu}$	zugeführten Brenngasmassenstrom	[kg/s]
A	Zellenfläche	[cm <sup>2</sup> ]
i	Stromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
I	Stromstärke	[A]
$I_{max}$	maximale Stromstärke bei vollständigem Umsatz	[A]
$\eta_{th}$	thermodynamischer Wirkungsgrad	[%], [1]
$\eta_V$	Spannungswirkungsgrad	[%], [1]
$\eta_i$	Stromwirkungsgrad	[%], [1]
$\eta_{el}$	elektrischer Wirkungsgrad	[%], [1]
n	Molzahl	[mol]
$n_{el}$	Anzahl der pro Molekül freigesetzten Elektronen	-

F	Faraday – Konstante	[C/mol]
$p_0$	Gesamtdruck	[bar]
$p_{O_2}$	Sauerstoffpartialdruck	[bar]

## Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

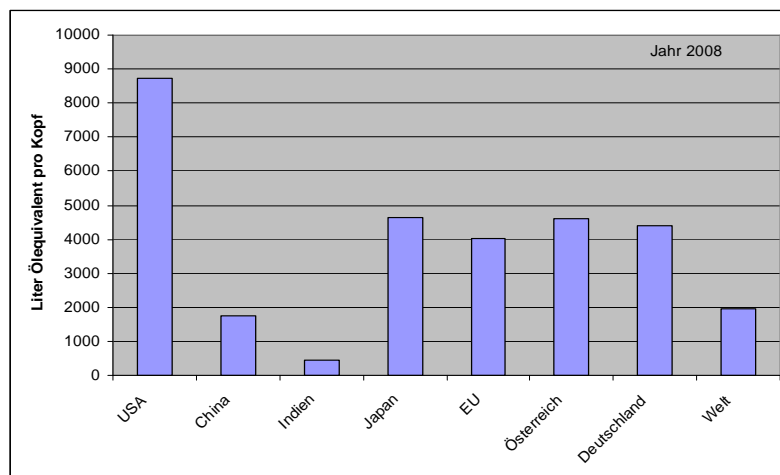
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Cermet	Keramik – Metall Legierung
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkonium
LSM	Lanthan Strontium Mangan Legierung
LCC	Lanthan Kalzium Chrom Legierung
LSCF	Lanthan Strontium Kobalt Eisen Legierung
FID	Flammen-Ionisations Detektor
GA	Gasanalysator
USV	Unterbrechungsfreie Strom Versorgung

## 1 Einleitung

Mit der ständig steigenden Weltbevölkerungszahl und der damit einher gehenden steigenden Energiekonsumation, war und wird man auch in Zukunft mit der Problematik konfrontiert sein, diese steigende Nachfrage der Bevölkerung an Energie bereit zu stellen. Durch das starke Wirtschaftswachstum der Schwellenländer, welche sehr hohe Bevölkerungszahlen aufweisen, wird gerade in diesen Staaten der Pro-Kopf-Verbrauch an Energie stark zunehmen. Das heißt, dass vor allem in diesen Gebieten ein enorm steigender Energiebedarf zu erwarten ist.

Eingegrenzt auf Europa, speziell Österreich, trifft das Problem der rasant wachsenden Bevölkerungszahl nicht so stark zu wie etwa auf Schwellenländer oder Länder der dritten Welt. Jedoch ist gerade in hochindustrialisierten Staaten der Pro-Kopf-Energieverbrauch um ein Vielfaches höher als in weniger industrialisierten Staaten. Dies hat zur Folge, dass im Jahr 2008 alleine die OECD Staaten, welche ca. 17% der Weltbevölkerung ausmachen, etwa 50% des Gesamt-Primär-Energiebedarfs der Welt für sich verbucht haben.

In Abbildung 1-1 ist der Pro-Kopf-Primärenergiekonsum des Jahres 2008 für verschiedene Nationen dargestellt:



**Abbildung 1-1: Primärenergieverbrauch Pro Kopf [1]**

Vergleicht man den hohen Energiebedarf der einzelnen Gebiete mit den dort jeweils vorhandenen Energieressourcen, wird das herrschende Ungleichgewicht schnell erkennbar, welches derzeit durch Importe an Öl, Gas und anderen Energieträgern

ausgeglichen wird. Die Europäische Union hat im Jahr 2008 durch den Beschluss des „20 20 20“ Reglements einen Schritt in Richtung Veränderung der bestehenden Energiesituation in Europa gesetzt. Hier wurde beschlossen, dass jeder Staat bis zum Jahr 2020 seine Emissionen an Treibhausgasen um 20% verringert, seine Energieeffizienz um 20% erhöht und den Anteil an erneuerbaren Energien auf 20% steigert [2].

Österreich besitzt die erneuerbare und nahezu CO<sub>2</sub>-neutrale Energieressource „Wald“. Etwa 47% der österreichischen Staatsfläche sind bewaldet [3]. Die Tendenz ist weiter steigend. Zudem werden vermehrt Energieholzkulturen (Kurzumtriebshölzer) angepflanzt, was sich zusätzlich positiv auf die Angebotssituation an holzartiger Biomasse auswirkt. Da aber pro Flächeneinheit nur eine bestimmte limitierte Energiemenge nachwächst, ist es naheliegend, diese auch dezentral zu verwenden, um die Transportwege kurz und somit eine wirtschaftliche und umweltfreundliche Bringung erreichen zu können [3].

Die Verwertung des Rohstoffes Holz gestaltet sich vielseitig. Insbesondere Mithilfe der Brennstoffzellentechnologie könnte die Strom- und Wärmebereitstellung dezentral erfolgen. Die Abbildung 1-2 zeigt den elektrischen Wirkungsgrad verschiedener Stromerzeugungsprinzipien übertragen auf den elektrischen Leistungsbereich. Wie man erkennen kann, besitzt die Brennstoffzellentechnik ein großes Wirkungsgradpotential.

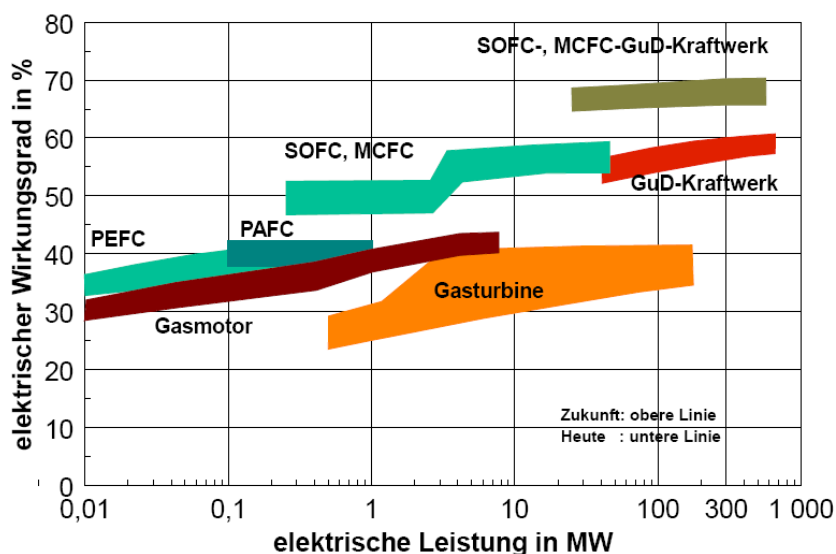


Abbildung 1-2: Wirkungsgradvergleich einzelner Stromerzeugungskonzepte [4]

Am Institut für Wärmetechnik der TU Graz wird daran gearbeitet, Holz zuerst zu vergasen um anschließend dieses Holzgas für den Betrieb einer Brennstoffzelle zu verwenden. Bei



der Holzvergasung entstehen verschiedene Nebenprodukte, zum Beispiel verschiedene Arten von Teeren. Diese Teere können negative Auswirkungen auf die Leistung der Brennstoffzelle haben oder sie können innerhalb sehr kurzer Zeit zum Totalausfall der Brennstoffzelle führen. Die am Institut verwendete Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) hat die Eigenschaft, Teere intern reformieren zu können. Diese SOFC ist eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Am Prüfstand soll ermittelt werden, in wie weit diese Reformierung bei unterschiedlichen Bedingungen in der SOFC stattfindet und wie sich die Reformierung auf die entstehende elektrische Leistung auswirkt. Es sollen die Langzeitauswirkungen auf die Brennstoffzelle bei verschiedenen Teeren und unterschiedlichen Teerbelastungen herausgefunden werden.

## 2 Grundlagen und Theorie der Brennstoffzelle

### 2.1 Geschichte der Brennstoffzelle

Die Idee, chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln und somit einen höheren Wirkungsgrad erreichen zu können, ist die treibende Kraft der Brennstoffzellenentwicklung.

Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wurde 1838 vom deutschen Chemiker Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) erkannt. Er verwendete zwei Platindrähte, die er in einer Elektrolytlösung (Schwefelsäure) mit Wasserstoff und Sauerstoff umspülte. Dabei stellte er eine Spannung zwischen den beiden Enden fest. Im selben Jahr noch machte der britische Jurist Sir William Grove (1811-1896) eine Notiz über das „batterisierte Knallgas“: Er stellte fest, dass sich die von ihm erwünschte Elektrolyse von Wasser zu  $H_2$  und  $O_2$  auch umkehren ließ. Für seine erste Brennstoffzelle verwendete er Platinelektroden umspült mit  $H_2$  und  $O_2$  in verdünnter Schwefelsäure.

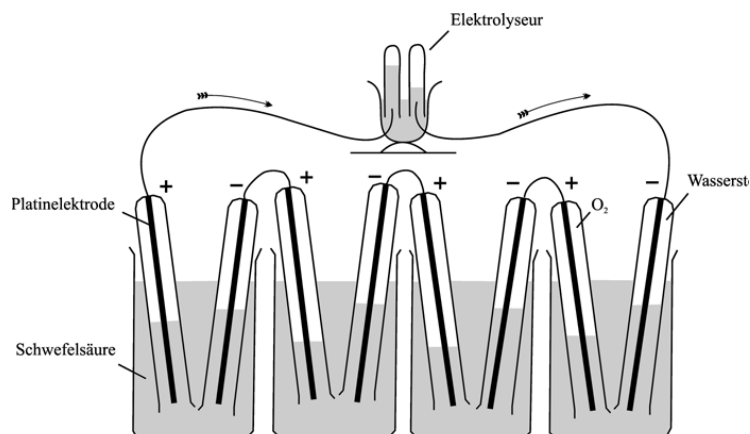


Abbildung 2-1: Groves Versuchsaufbau mit 4 Einzelzellen [5]

Man erkannte bereits damals das hohe Wirkungsgradpotential dieser Technologie. Wilhelm Ostwald (1853-1932) bescheinigte 1887 der Brennstoffzelle einen Wirkungsgrad bis 83%. Es wurden in dieser Zeit viele verschiedene Konstruktionsprinzipien entwickelt,

dennoch scheiterte die weitere Verwendung an Materialproblemen und an der geringen Spannung im Vergleich zum damals auf den Markt drängenden Elektrodynamo.

Im Jahr 1897 verwendete Walther Hermann Nernst yttriumdotiertes Zirkonoxid (Nernst-Masse) als Elektrolyten, welcher den Glühkörper in der Nernst-Lampe darstellte. 1920 wurden Gasdiffusionselektroden mit Platin als Katalysatormaterial verwendet, womit ein Niedertemperaturbetrieb ermöglicht wurde. Walter Schottky schlug 1935 yttriumdotiertes Zirkonoxid als Festbett-Elektrolyten für Brennstoffzellen vor, welches auch heute in SOFCs verwendet wird.

Die Vorteile des hohen Wirkungsgrades und der dezentral möglichen Generierung von Strom, machte sich auch die Raumfahrt zu Nutze und setzt die Brennstoffzelle (PEM-Zelle) seit den 60er Jahren erfolgreich ein. Durch die Weiterentwicklung der verwendeten Materialien und der verbesserten Fertigungstechnologien, stellt die Brennstoffzelle heute eine zukunftssträchtige Alternative zu bereits etablierten Techniken dar [6].

## 2.2 Arten von Brennstoffzellen

Die Unterscheidung erfolgt nach der Arbeitstemperatur in Nieder-, Mittel-, und Hochtemperaturbrennstoffzellen. Die Namensgebung ergibt sich aus dem jeweils verwendeten Elektrolytmaterial:

<b>AFC</b>	Alkalische Brennstoffzelle, <i>Alkaline Fuel Cell</i> .
<b>PAFC</b>	Phosphorsaure Brennstoffzelle, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> .
<b>PEFC</b>	Polymerelektrolyt – Brennstoffzelle, <i>Polymere Elektrolyte Fuel Cell</i> .  Brennstoffzelle mit Protonenaustauschermembran,  <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell, (PEM – FC)</i> .
<b>DMFC</b>	Direktmethanol – Brennstoffzelle, <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> .
<b>MCFC</b>	Carbonatschmelzen – Brennstoffzelle, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> .
<b>SOFC</b>	Festoxid – Brennstoffzelle, oxidkeramische Brennstoffzelle,  <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> [7]

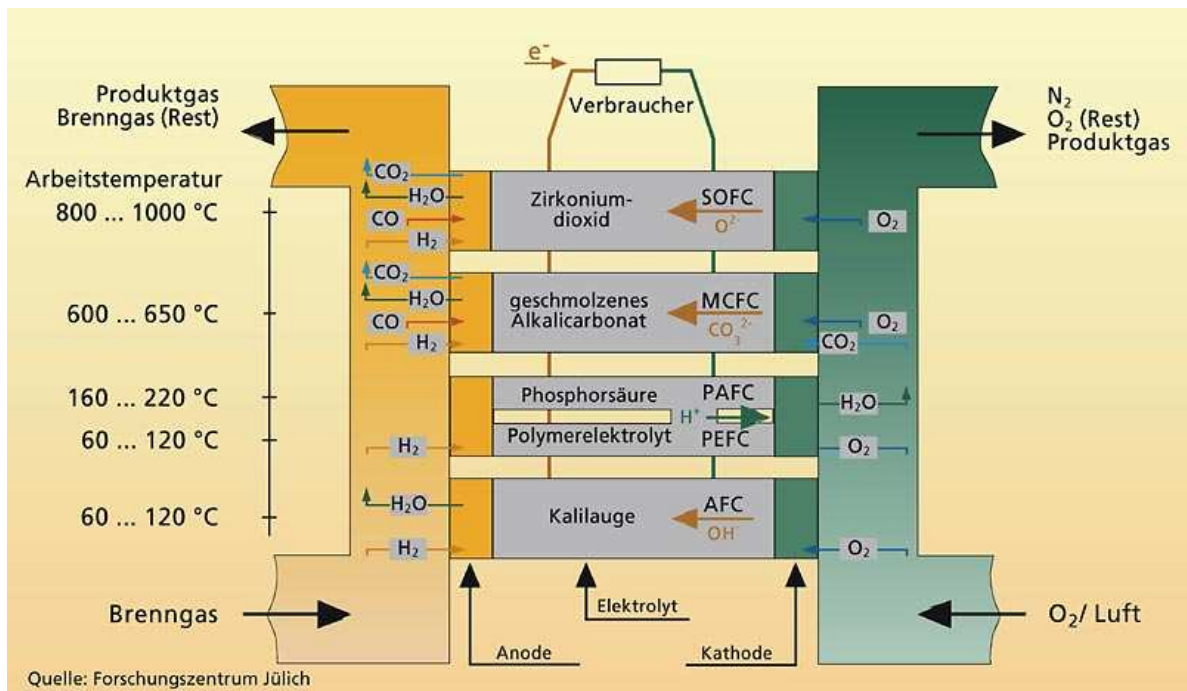


Abbildung 2-2: Unterteilung aktueller Brennstoffzellentypen [8]

## 2.3 Funktionsprinzip der Brennstoffzellen

Im Wesentlichen besteht die Brennstoffzelle aus dem Elektrolyten, der die Grenzschicht zwischen den beiden Elektroden, der Anode und der Kathode bildet. Anode und Kathode sind über einen elektrischen Verbraucher miteinander verbunden. An der Anode wird das Brenngas und an der Kathode das Oxidationsmittel (Sauerstoff, Luft,...) zugeführt. Der Elektrolyt ist eine gasdichte Membran, die sicherstellen muss, dass die beiden Gasströme nicht aufeinander treffen, widrigenfalls es zu einer normalen Verbrennung (Knallgasreaktion) käme. Durch den Elektrolyt entsteht hingegen eine elektrochemische Reaktion.

Es werden beide Gasströme in der Zelle ionisiert. Bei der SOFC-Brennstoffzelle strömt beispielsweise an der Anode Wasserstoff und an der Kathode Sauerstoff ein. An der Kathode bilden sich negativ geladene Sauerstoffionen ( $O^{2-}$  Ionen) die durch den Elektrolyten durchwandern. Das Sauerstoffion trifft an der Anode/Elektrolyt-Grenzfläche auf den Wasserstoff. Bei dieser Reaktion werden die Elektronen des Wasserstoffs abgegeben. Durch diese Elektronen fließt elektrischer Strom zwischen Anode und Kathode.

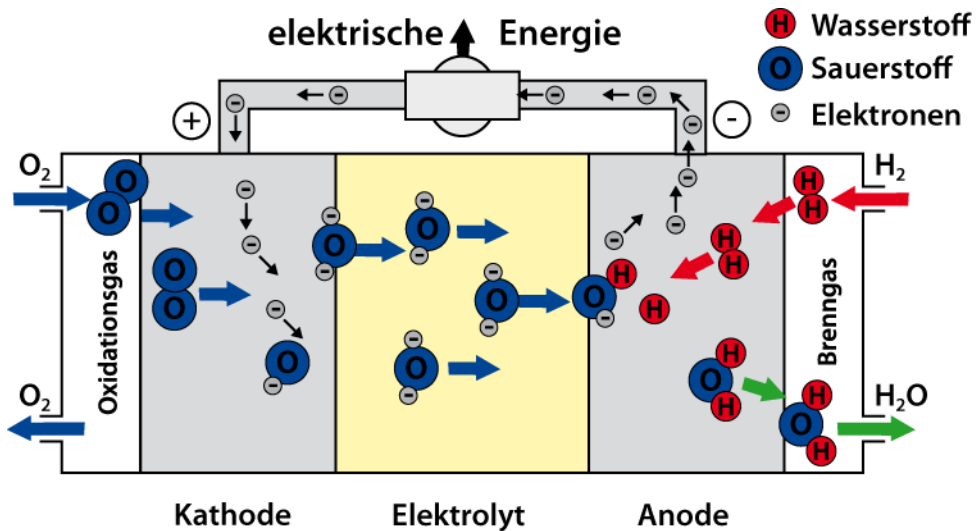


Abbildung 2-3: Elektrochemische Reaktionen in der SOFC [9]

## 2.4 Elektroden und Elektroden Reaktionen in einer SOFC

### 2.4.1 SOFC Anode

Die Anode befindet sich in jener Hälfte der Brennstoffzelle, in der das Brenngas strömt. Ihre Aufgabe ist es, einen Raum zu bilden, in dem eine elektrochemische Reaktion stattfinden kann. Diese Reaktion findet zwischen den Sauerstoffionen, welche aus dem Elektrolyten kommen und dem Brenngas statt. Dabei reagiert der Wasserstoff an den Dreiphasengrenzen unter Abgabe von Elektronen mit den Sauerstoffionen. Diese Elektronen stellen den elektrischen Stromfluss dar.

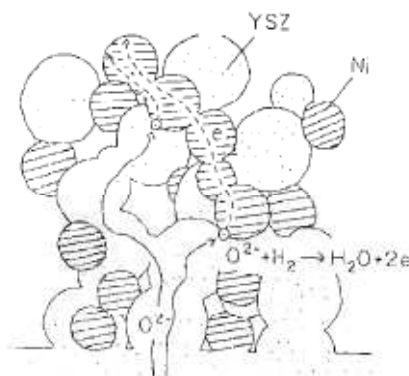


Abbildung 2-4: Darstellung der Dreiphasengrenze des Cermet Materials[10]

Das Material der Anode besteht meist aus yttriumdotiertem Zirkonoxid mit Nickel. Diese Fabrikate nennt man auch Cermet. Es steht für die Abkürzung von Keramik und Metall. Das verwendete Metall Nickel ist fein verteilt, sodass die Angriffsfläche für die

Brennstoffmoleküle ihr Maximum erreicht. Damit kann die elektrokatalytische Wirkung des Nickels bestmöglich genutzt werden, die Dreiphasengrenzfläche wird größer und durch das Vorhandensein dieser Fläche wird die elektrochemische Reaktion überhaupt erst möglich. Die stromliefernden Reaktionen laufen dann in ringförmigen Reaktionszonen im Inneren der vielen kleinen Poren des Trägermaterials ab [11].

Alternativ zu Cermet-Materialien können auch Graphit, Platin, Palladium, Ruthenium und deren Legierungen oder Kobalt eingesetzt werden. Bei Graphit kommt es jedoch zu einer starken Oxidations-Korrosion und damit einhergehend zu einer sehr kurzen Lebensdauer. Platin ist, die hohen Kosten außer Acht lassend, deshalb nicht brauchbar, weil die Verbindung zur Elektrolytoberfläche nicht zufriedenstellend ist, konkret löst sich die Platinschicht aufgrund der entstehenden Wasserdampfbildung ab. Viele andere Materialien können aufgrund der extrem hohen thermischen Belastung (Betriebstemperaturen bis 1000°C) nicht eingesetzt werden [10].

Damit die Anode ihre Funktion erhält, muss stets ein bestimmter Gasdruck im Anodenträgermaterial vorhanden sein: Es darf sich kein Porengleichgewicht einstellen, denn die treibende Kraft für die Sauerstoffionen ist der Partialdruckunterschied zwischen Anode (möglichst kleiner Partialdruck) und Kathode (möglichst großer Partialdruck). Aus diesem Grund verwendet man Doppelschichtelektroden oder hydrophobierte Elektroden. Bei Doppelschichtelektroden werden eine feinporöse und eine grobporöse Schicht (die gasseitig ist) miteinander zu einer Elektrodenplatte verbunden. Bei hydrophobierten Elektroden ist die Gasseite hydrophob (wasserabweisend) ausgeführt, was dazu führt, dass das entstehende Wasser ausdiffundiert [11].

Um den Strom schließlich auch ableiten zu können, muss die Anodenseite den elektrischen Strom ausreichend feinmaschig abnehmen können. Die Verbindung zwischen Anodenoberfläche und Stromableitung (die Stromableitung erfolgt am Prüfstand durch zwei Nickelnetze und einem Nickelschaum) soll also flächendeckend und satt aufliegen, widrigenfalls die Ohm'schen Verluste sehr groß, die Stromausbeuten hingegen nur gering ausfallen.

Bei Brennstoffzellen im Feld werden meist mehrere Einzelzellen elektrisch miteinander verbunden. Diese Verbindungselemente bezeichnet man als „Interconnector“, die Einzelzellen als „Stack“.

Idealerweise soll der Interconnector in der reduzierenden Atmosphäre inert sein, sodass keine unerwünschten Reaktionen und Ablagerungen entstehen. Die elektrochemischen Aktivitäten benötigen eine Anodendicke von ca. 10µm. Tatsächlich werden die Anoden

aber etwas dicker (abhängig von der Bauform) gestaltet, damit eine ausreichende Leitfähigkeit zum Inerconnector gegeben ist.

### 2.4.2 Oxidation von Kohlenwasserstoffen an Anoden

Kohlenwasserstoffe direkt an der Anode zu reformieren wird derzeit meist bei mit Erdgas betriebenen Brennstoffzellen angewendet. Hier bedient man sich der internen Reformierung durch Dampfbeigabe in den Brenngasstrom. Aus den durchgeführten Versuchen ging weiters hervor, dass bei direkter Oxidation ohne Wasserdampf die katalytische Wirkung des Nickels durch Kohlenstoffablagerungen an der Anodenoberfläche verloren geht. Nur bei Kupfer-Cerium-Cermet-Materialien (Cu-Ce-YSZ) konnte sich eine bessere Standhaftigkeit einstellen. Abbildung 2-5 zeigt, dass die Leistungsfähigkeit der Nickelanode bei  $\text{CH}_4$  nach kurzer Zeit stark abnimmt, bei Cu-Ce-YSZ hingegen deutlich stabiler ist.

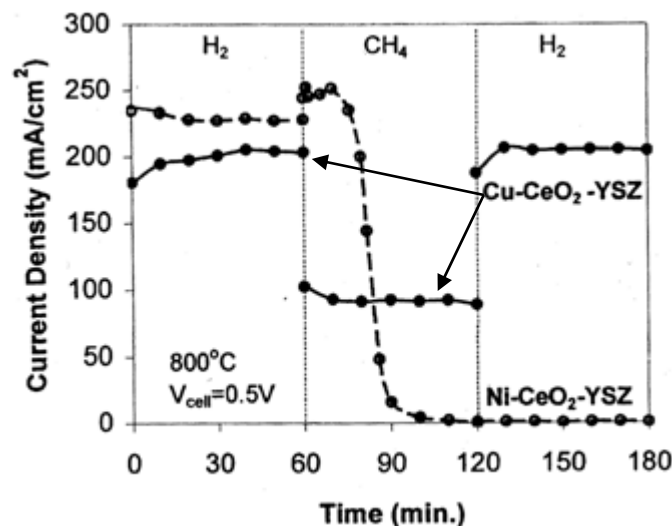


Abbildung 2-5 : Stabilität von versch. Anodenmaterialien bei H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> Brennstoff [10]

Der Ablauf der internen Reformierung ist derzeit noch nicht geklärt, doch gibt es bereits einige Ansätze, wie zum Beispiel das heterogene Katalysemodell, welches in Abschnitt 2.7.2 kurz angeführt ist.

Wie in der Einleitung erwähnt, beinhaltet Holzgas meist verschiedene Teere. Bei den bisherigen Brennstoffzellen mussten solche Begleitstoffe vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle entfernt werden. Eine derartige Abtrennung der Teere könnte bei SOFC-Zellen entfallen, da diese die Möglichkeit der internen Teerumwandlung bieten. Bei der

internen Reformierung wird ein Teil des Teers in Wasserstoff umgewandelt und führt somit zu einem erhöhten Brennstoffangebot. Die Vorteile liegen also in der Ersparnis eines bei externer Reformierung benötigten Reformers und der gleichzeitig höheren Brennstoffausbeute, wodurch Anschaffungs- und auch Betriebskosten gespart werden.

Das Hauptproblem bei der internen Reformierung stellt die Kohlenstoffablagerung am Nickel dar. Es bilden sich sogenannte Filament-Ablagerungen am Nickel: Hier dringt der Kohlenstoff in den Nickel ein und hemmt somit die katalytische Wirkung des Nickels. Eine derartige Ablagerung kann bei einem zu geringen Steam / Carbon Verhältnis (S/C Ratio) und wenn zusätzlich die Kohlenstoffablagerung an der Nickeloberfläche schneller vor sich geht, als die Kohlenstoffreaktion mit dem vorhandenen Wasserdampf, entstehen [12]. Die interne Reformierung wird im Kapitel 2.7.2 weiter behandelt.

### 2.4.3 SOFC-Kathode

Die Kathode befindet sich in der Hälfte der SOFC, in der die Luft oder der reine Sauerstoff strömen. Sie sollte daher über eine hohe katalytische Aktivität für Sauerstoffreduktion verfügen, eine gute Weiterleitung des Sauerstoffs bis in den Elektrolyten ermöglichen und eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen.

Um diese Anforderungen zu erfüllen, müssen folgende elementare Schritte in der Kathode erfolgen:

- Sauerstoffmoleküladsorption und Dissoziation in Sauerstoffatome an der Kathodenoberfläche
- Oberflächendiffusion des dissoziierten – adsorbierten Sauerstoffs
- Gleichzeitig erfolgende Feststoffdiffusion im Kristallgitter
- Transport des adsorbierten Sauerstoffs aus der Kathode in die Dreiphasengrenzschicht (Kathode / Elektrolyt / O<sub>2</sub> )
- Transport von Oxidionen in den festen Elektrolyten [10].

Die größte elektrochemische Aktivität ist an den Dreiphasengrenzen festzustellen, aber jede dieser Reaktionen kann die gesamte Aktivität der Kathode limitieren. Damit diese Reaktionen unter den gegebenen äußeren Bedingungen ablaufen können, verwendet man heute verschiedene Werkstoffe wie zum Beispiel Lanthan-manganbasierende-Perowskite, Lanthan-Strontium-Mangan-Oxide (LSM) oder auch Legierungen mit Lanthan, Strontium, Kobalt, Eisen, Kalzium, Zirkonium (Zr) bzw. auch yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ).



Wesentlich ist ferner, dass eine gute Verbindung zum Interconnector, welcher oxidkeramisch oder metallisch ausgeführt sein kann, besteht. Bei Oxidinterconnectoren sind Kathode und Interconnector aus Perowskiten, weshalb kaum chemische Reaktionen, sondern lediglich Austauschdiffusionen und damit Ablagerungen stattfinden. Diese Ablagerungen von Kalzium- und Chromoxiden entstehen an den Korngrenzen von  $\text{LaCaCrO}_3$  (LCC). Der Grund hierfür liegt an dem Sauerstoffpotential-Gradienten. Sind derartige Ablagerungen vorhanden, behindern sie die Sauerstoffaufnahme und den Sauerstofftransport der Kathode selbst. [10]

Bei metallischen Ausführungen der Interconnectoren wird als Interconnectormaterial das Element Chrom verwendet. Hier besteht die Gefahr einer Chromvergiftung der Kathode. Vor allem unter Verwendung von LSM/YSZ-Kathoden in Verbindung mit eher niedrigen Temperaturen (800°C) kommt es zu einem enormen Chromabbau. In Versuchen zeigte sich, dass die Ablagerungen speziell an den Dreiphasengrenzen auftreten und somit den Sauerstofftransport in den Elektrolyten hemmen. Diese Probleme traten in Verbindung mit  $\text{LaSrCoFe}$  in samariumdotierten (Sm) Cerium (Ce)-Kathoden (LSCF/SDC) zwar nicht auf, doch besteht dort das Problem der begrenzten Oberflächen-Reaktionsraten an der Kathode.

Allgemein werden Kathoden in Pulverform hergestellt. Dieses Pulver wird entweder gesintert oder mittels eines elektrochemischen Verdampfungsprozesses (EVD) aufgetragen [10].

### **2.4.4 SOFC-Elektrolyt**

Der Elektrolyt ist jener Teil der Brennstoffzelle, der als Trennelement zwischen Brenngasstrom und Luftstrom (Sauerstoffstrom) dient. Demzufolge muss seine Struktur eine ausreichende mechanische Festigkeit bei hohen Temperaturen besitzen und auch gasdicht sein, damit keine gewöhnliche Verbrennung des Brenngases stattfindet. Darüber hinaus muss der Stoff sowohl in reduzierender als auch oxidierender Atmosphäre stabil sein. Weiters muss eine ausreichende Ionen- und eine niedrige Elektronen-Leitfähigkeit gegeben sein, wobei der Weg für die Ionen so kurz wie möglich sein sollte, was wiederum bedeutet, dass die Dicke des Elektrolyten so gering wie möglich sein sollte.

Yttriumstabilisiertes Zirkonium wird bevorzugt als Elektrolyt verwendet, teilweise bestehen die Elektrolyten aber auch aus dotiertem Cerium oder aus Perowskiten. [10]

Den Mechanismus, durch den die Sauerstoffionen transportiert werden, nennt man Leerstellendiffusion: Hier erfolgt der Transport der Atome über vorhandene Leerstellen des Gitters. Diese Diffusionsform ist energetisch bevorzugt, da als Aktivierungsenergie nur die Ablösearbeit des Atoms von seinem Gitterplatz aufgebracht werden muss [13].

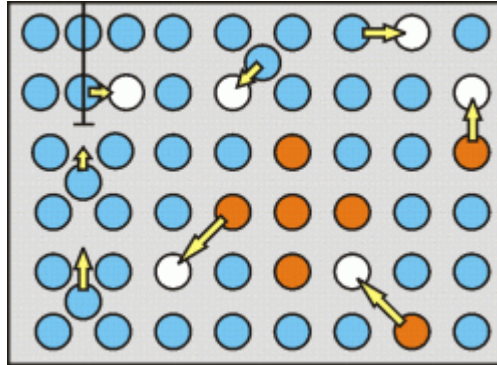


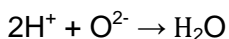
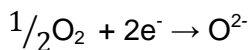
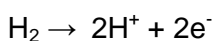
Abbildung 2-6: Leerstellendiffusion [13]

Die größte Ionenleitfähigkeit ist bei einer Zusammensetzung von 4mol%  $Y_2O_3$  in Zirkoniumoxid gegeben. Vor allem bei Temperaturen über  $800^\circ C$  ist diese Zusammensetzung vorteilhafter als eine solche aus ceriumbasierenden Oxiden ( $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ -Zusammensetzung), da diese bevorzugt bei Temperaturen von  $500^\circ C$  bis  $800^\circ C$  eingesetzt werden. Wie bereits oben erwähnt, können zwar auch Perowskite-Elektrolyten mit Lanthan(La)- und Galladium(Gd)-Verbindungen dotiert mit Strontium und Mangan verwendet werden, aber aus allen bisherigen Versuchen geht hervor, dass die Leitfähigkeit dieser Elektrolyten immer geringer ist als bei YSZ [10].

### 2.4.5 Elektrodenreaktionen in einer SOFC

Das Brenngas für eine SOFC besteht meist zu einem bestimmten Anteil aus Wasserstoff ( $H_2$ ) oder auch Kohlenmonoxid ( $CO$ ). An der Kathode wird meist Luft oder reiner Sauerstoff ( $O_2$ ) verwendet. Der Sauerstoff wird an der Kathode in Oxidionen umgewandelt. Diese werden dann durch den Festelektrolyten transportiert, wo sie an der Anode mit  $H_2$  zu Wasserdampf ( $H_2O$ ) bzw. bei  $CO$  zu Kohlendioxid ( $CO_2$ ) reagieren.

#### Wasserstoff als Brennstoff



#### Kohlenmonoxid als Brennstoff



## 2.5 Bauformen und wirkungsgradrelevante Betrachtungen

Bei der Solid Oxid Fuel Cell handelt es sich um eine sauerstoffionenleitende Oxidkeramik-Zelle ( $ZrO_2$  mit  $Y_2 O_3$ ) mit porösen Katalysatorschichten an Anode und Kathode. Die Arbeitstemperatur liegt im Bereich zwischen  $800^\circ C$  bis  $1000^\circ C$ .

### 2.5.1 Bauformen der Brennstoffzelle

Die SOFC-Brennstoffzelle gibt es in zwei Bauformen, entweder planar oder tubular, als sogenanntes Röhrenkonzept.

#### Tubulare Bauform:

Aufgrund der sehr hohen Betriebstemperaturen ist es sehr schwierig, eine gasdichte Trennung zwischen Brenngas und Luft zu erreichen. Aus diesem Grund wurde zunächst das Röhrenkonzept verstärkt verfolgt, da hier – im Gegensatz zur planaren Ausführung – die Dichtflächen wesentlich kleiner sind.

Bei dieser Bauform wurde anfangs der Elektrolyt als Trägereinrichtung verwendet, auf den Anode und Kathode aufgetragen wurden. Der Wunsch nach kleinen Elektrolytdicken (zur Erreichung einer besseren Funktion), führte zunächst zur Verwendung eines porösen keramischen Trägerrohrs, auf welches Kathode, Elektrolyt und Anode aufgetragen wurden. Anschließend wurde auf das Trägerrohr verzichtet und die Kathode selbst als Träger verwendet.

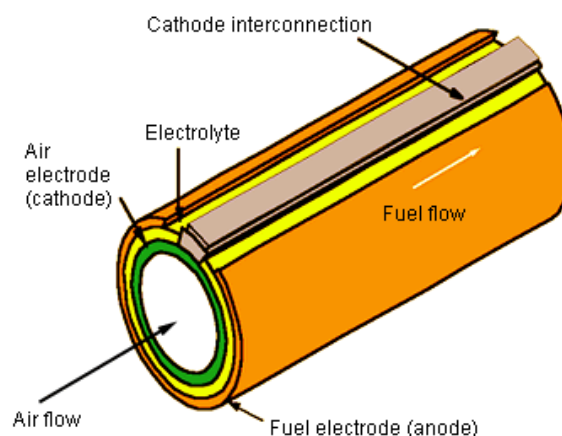


Abbildung 2-7: SOFC- Röhrenbauform [14]

Wie in Abbildung 2-7 ersichtlich, strömt in der Innenseite der Röhre die Luft, sie stellt die Kathodenseite dar. An der Außenseite (= Anodenseite) strömt der Brennstoff. Die Kontaktierung im Stack erfolgt über Interconnectoren.

### Planare Bauform:

Die planare Bauform besitzt im Vergleich zur tubularen Bauform eine wesentlich größere Dichtfläche. Deshalb ist es auch schwierig, diese Ausführung ausreichend dicht zu bekommen, da nicht nur eine Dichtheit im Stack selbst sondern auch eine Dichtheit zu den anderen Stacks vorhanden sein muss. Des Weiteren müssen noch Zu- und Ableitung dicht sein. Wäre die Betriebstemperatur niedriger, könnten unterschiedliche Materialien verwendet werden, dies würde aber die Leistungsfähigkeit der Zelle, beziehungsweise die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten verschlechtern. Der Vorteil einer planaren Bauform besteht darin, dass die Herstellung von flachen Zellen einfacher und kostengünstiger ist und dass mit ihr größere Leistungsdichten erreicht werden können.

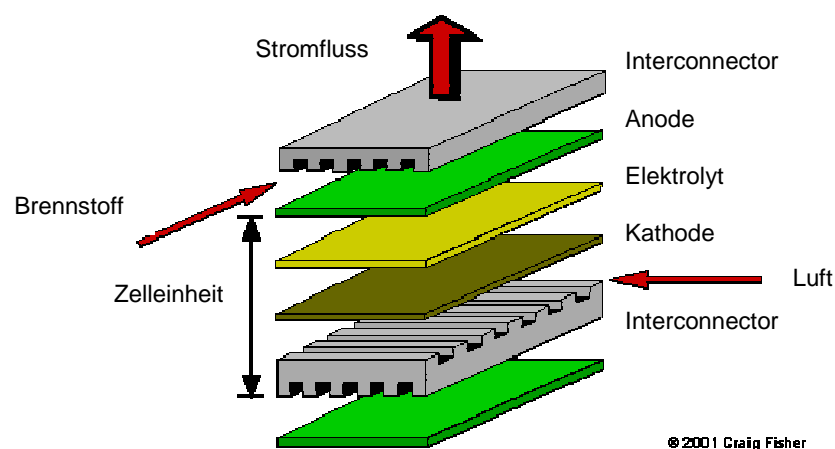


Abbildung 2-8: Planare SOFC Bauform [15]

In Abbildung 2-8 ist der planare Aufbau dargestellt: Die Interconnectoren, auch bipolare Platten bezeichnet, übernehmen die serielle elektrische Verschaltung der Einzelzellen. Sie bestehen meist aus leitenden Keramiken. Die Luft und der Brenngasstrom befinden sich ebenfalls in diesen Kanälen.

Die einzelnen Schichten von Anode, Elektrolyt und Kathode sind auch hier miteinander verbunden. Jede dieser drei Schichten kann als Träger für die zwei weiteren Schichten verwendet werden. Wird zum Beispiel die Anode als Trägerelement verwendet, bezeichnet man die Zelle als „anodengestützt“. Wäre es der Elektrolyt, bezeichnete man diese als elektrolytgestützte Zelle.

Die Problematik liegt auch hier im großen Temperatursprung und den sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten. Bei zu schnellem An- oder Abfahren können dadurch die Schichten abplatzen. Daraus folgt, dass die Wärmeausdehnungskoeffizienten so ähnlich wie möglich sein sollten. Die Dicke einer

Zelle beträgt meist 0,1 bis 0,2mm, die aufgebrachte Schicht auf das Trägermaterial ist meist kleiner 50µm [16].

### 2.5.2 Bestehende Anlagen

Bestehende Anlagen mit bereits längeren Betriebszeiten (bis zu 12000 Stunden) wie z.B. Anlagen von Siemens Westinghouse, Osaka Gas oder Tokyo Gas wurden meist mit Zelltemperaturen um ca.1000°C betrieben, als Form wurde die Röhrenbauform gewählt. Die installierte elektrische Leistung geht bis rund 200kW. . Als Brennstoff wurden Erdgas Es wurden elektrische Wirkungsgrade von rund 50% erreicht. Aufgrund der hohen Temperaturen der Abgase ist auch eine nachgeschaltete Abwärmenutzung möglich und so konnte bei dem Japanischen Modell ein Gesamtnutzungsgrad von bis zu 85% erreicht werden. Es wurden auch Anlagenkonzepte mit nachgeschalteter Gasturbine verwirklicht. Das Unternehmen Ceramic Fuel Cells Ltd. produzierte Anlagen mit Flachzellen mit einer elektrischen Leistung von 25kW. Die gängigen Spannungen pro Zelle liegen bei etwa 0,7V. Im Stack erreicht man je nach Verschaltung (bei 5 bis 900A) Spannungen von 180 bis 460V (Gleichstrom). Bei einer weiteren Anlage von Siemens Westinghouse lag die Spannung bei 0,61V (Gleichstrom), bei 267A [16].

**Tabelle 2-1: Kenndaten der SOFC**

---

Elektrolyt	yttriumdotiertes Zirkoniumdioxid (fest)
Zellstruktur	starr
Zellaufbau	Platte / Röhre
Anode	Nickel mit yttriumdotiertem Zirkonoxid
Kathode	strontiumdotiertes Lanthanmanganat
Betriebstemperatur	900°C (800 – 1000°C)
Temperaturbeanspruchung	hoch
Brennstoff	Wasserstoff, Kohlenmonoxid, mit integrierter Reformierung: Wasserstoff aus Methan, Kohle, Methanol, Benzin, Flüssiggas, Kohlegas, Biogas
Oxidationsmittel	Luft, Sauerstoff
Elektrodenreaktionen	Wasserstoff und Kohlenmonoxid reagieren an der Anode mit durch den Festelektrolyten transportierten Oxidionen zu H <sub>2</sub> O und CO. Kathodisch werden Oxidionen erzeugt

---

## 2.6 Thermodynamik der Brennstoffzelle

Die Erläuterung der bestehenden thermodynamischen Gegebenheiten erfolgt hier am Beispiel der Verbrennung von Wasserstoff: Ein Molekül Wasserstoff reagiert mit einem halben Mol Sauerstoff.



Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta^r G$  ist allgemein definiert mit:

$$\Delta^r G = \Delta^r H - T * \Delta^r S \quad (2-2)$$

Die einzelnen Terme betrachtet im Standardzustand und bei Temperaturen von 0°C bis 1000°C sind in Abbildung 2-9 aufgetragen.

Erkennbar wird Folgendes: Je höher die Temperatur ist, bei welcher die Reaktionen in der Brennstoffzelle ablaufen, desto höher wird auch die Entropie. Durch diese Erhöhung sinkt nach Gleichung (2-2) die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta^r G$  bei gleichzeitigem annähernd Konstantbleiben der Reaktionsenthalpie  $\Delta^r H$ . Deshalb ist es erstrebenswert, die SOFC bei niedrigeren Temperaturen zu betreiben.

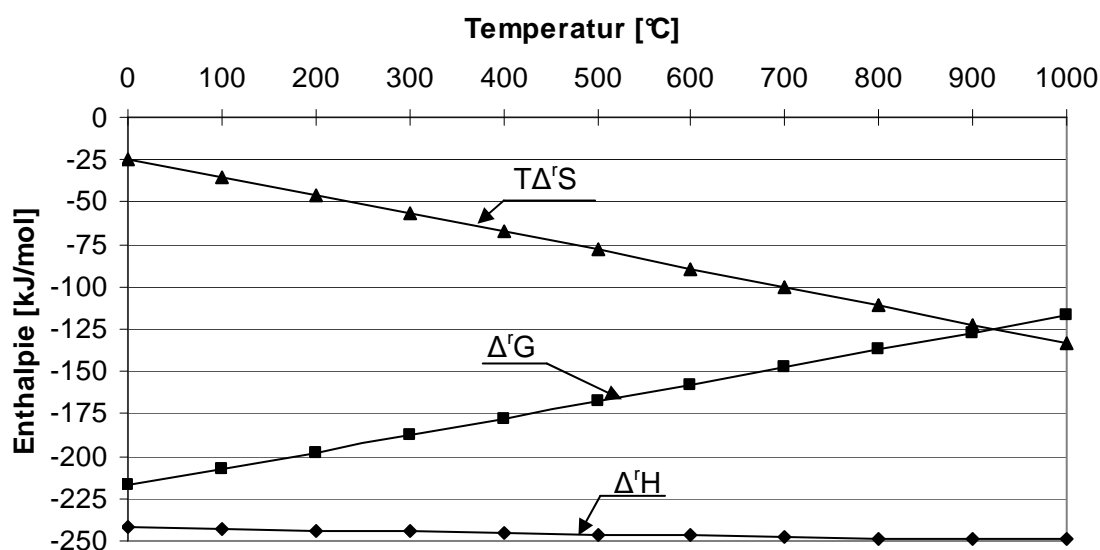


Abbildung 2-9:  $\Delta^r G$ ,  $\Delta^r H$ ,  $T\Delta^r S$  [17]

Die Berechnungen für Abbildung 2-9 beziehen sich auf die Verbrennung von einem Mol H<sub>2</sub> zu einem Mol Wasser. Die oben angestellten Berechnungen wurden im Programm FactSage durchgeführt.

### 2.6.1 Wirkungsgradbetrachtungen und Verluste

- **Thermodynamischer Wirkungsgrad**

Der ideale Wirkungsgrad eines galvanischen Elements ist als Verhältnis von maximal erhaltlicher elektrischer Energie

$$-nFE_0 = \Delta^rG = \Delta^rH - T\Delta^rS \quad (2-3)$$

zur Reaktionsenthalpie  $\Delta^rH$  der Zellreaktion definiert:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta^rG}{\Delta^rH} = \frac{\Delta^rH - T\Delta^rS}{\Delta^rH} = 1 - \frac{T\Delta^rS}{\Delta^rH} \quad (2-4)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad kann, je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie  $\Delta^rS$ , kleiner, gleich oder größer als eins (100%) sein. Mit  $\Delta^rH$  und  $\Delta^rG$  als negative Größen und für  $\Delta^rS > 0$  ergibt sich ein  $\eta_{th} > 1$ .

Das bedeutet, dass die reversibel erzielbare elektrische Energie um den Betrag  $T\Delta^rS$  größer ist als die Reaktionsenthalpie  $\Delta^rH$ . Dies wiederum heißt, dass aus der Umgebung Wärme entzogen und dem Prozess zugeführt wird [11].

- **Heizwertspannung der Brennstoffzelle**

Grundlage für die Berechnung des Wirkungsgrades von Brennstoffzellen ist die maximal mögliche Zellspannung  $U_0$ . Die Spannung ist somit die bei der stöchiometrischen Oxidation maximal freisetzbare Reaktionsenthalpie eines Brennstoffes, also dessen Heizwert, weshalb diese Spannung auch als Heizwertspannung bezeichnet wird:

$$U_{max}^0 = - \frac{\Delta H_m^0}{n * F} \quad [18] \quad (2-5)$$

- **Nernstspannung**

Die Nernstspannung ist die tatsächlich maximal erreichbare Spannung, bei der Annahme von idealem Gasverhalten unter Einbeziehung von Mischungsvorgängen in der Zelle.

Aufgrund der unterschiedlichen Umsetzungsraten des Brennstoffes in der Zelle entstehen an unterschiedlichen Stellen auch unterschiedliche Konzentrationen und somit unterschiedliche Potentiale. Es muss also das thermodynamische Potential von Gasgemischen betrachtet werden. Durch die Mischvorgänge kommt es zur Entropiezunahme, mit der eine Absenkung des Potentials, das mit geringerem Arbeitsvermögen verbunden ist, einhergeht. Das bedeutet, dass die Gaszusammensetzung die freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie  $\Delta^r G$  und damit die thermodynamisch mögliche Spannung beeinflusst. Ausgehend von Gleichung (2-3) wird nun der Entropieterm abgezogen [16].

$$U_N = \frac{-\Delta^r G(T)}{n_{el} * F} - \frac{R * T * \ln(K)}{n_{el} * F} \quad [19] \quad (2-6)$$

$n_{el}$  steht für die Anzahl der pro „umgesetztem“ Molekül freigesetzten Elektronen und  $K$  für die Gleichgewichtskonstante. Der Ausdruck  $\ln(K)$  berücksichtigt die Druckabhängigkeit [16].

$$K = \prod_j \left( \frac{p_j}{p_0} \right)^{\nu_j} \quad [19] \quad (2-7)$$

Gleichung (2-6) umgeformt und somit von den Sauerstoffpartialdrücken an Anode und Kathode abhängig schreibt sich als:

$$U_N = \frac{R * T}{2 * n_{el} * F} * \ln \left( \frac{p_{O_2, Kathode}}{p_{O_2, Anode}} \right) \quad [19] \quad (2-8)$$



- **Überspannungsverluste**

Wie zuvor erwähnt, beschreibt die Nernstspannung das maximal mögliche Potential für eine gegebene Gaszusammensetzung unter Berücksichtigung der Mischungsverluste. Im Betriebspunkt, also bei Stromfluss, entstehen aber noch weitere Verluste, die man als Überspannungsverluste bezeichnet.

Im Wesentlichen werden diese Überspannungen in vier Gruppen unterteilt:

- Aktivierungsüberspannung
- Widerstandsüberspannung
- Konzentrationsüberspannung
- Reaktionsüberspannung

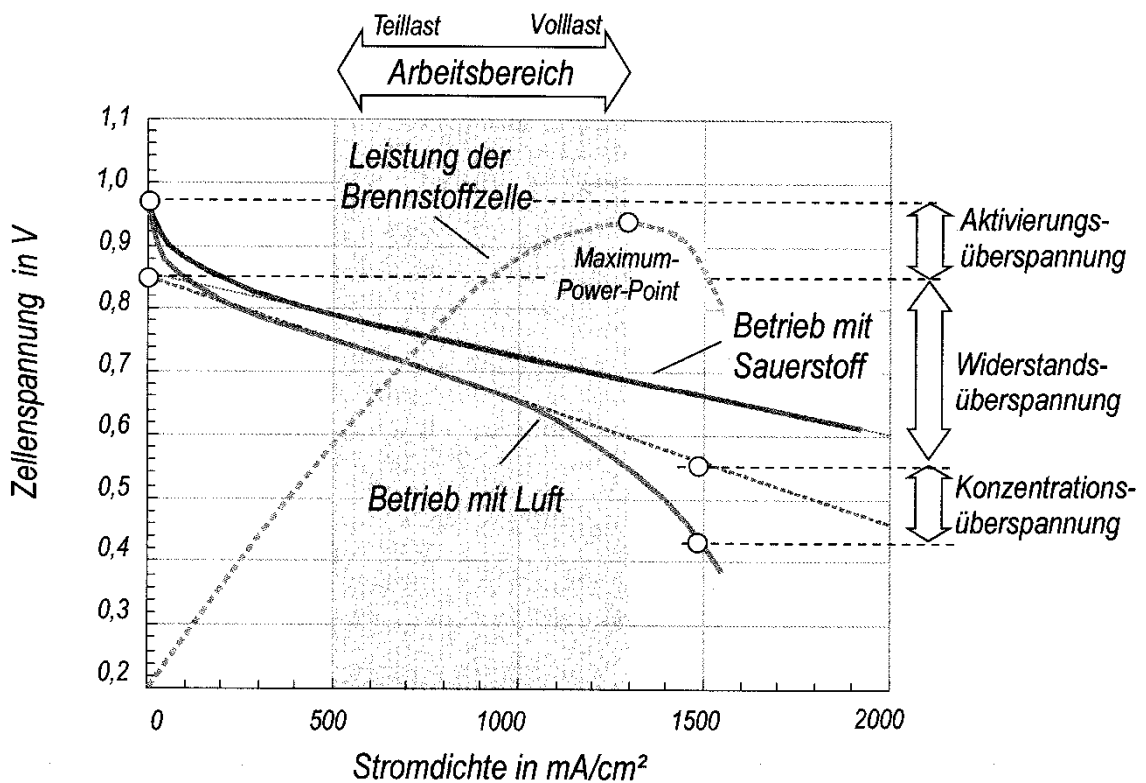


Abbildung 2-10: Überspannungsverluste bei versch. Betriebspunkten [18]

**Aktivierungsüberspannung:**

Zur Aktivierungsüberspannung kommt es bei geringen Stromdichten. Hier entstehen Polarisationsverluste vor allem an der Grenzschicht von Anode und Kathode mit dem Elektrolyten. Ähnlich wie beim Ablauf von chemischen Reaktionen, ist auch die

Geschwindigkeit, sprich die Kinetik der Ladungstrennung an Anode und Kathode limitiert. Es entsteht also ein Widerstand, welcher mit zunehmender Stromdichte einen Spannungsabfall verursacht [18].

Um die Aktivierungsenergie möglichst niedrig zu halten, werden Katalysatoren verwendet. Denn durch diese Verminderung steigt die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktionen. Welche Materialien dazu verwendet werden ist im obigen Kapitel behandelt. Desweiteren sinkt die Aktivierungsenergie bei hohen Betriebstemperaturen. Deshalb können bei SOFC Zellen billigere Katalysatoren verwendet werden [18].

### ***Widerstandsüberspannung:***

Diese entsteht aufgrund des elektrischen Widerstands und ist somit ein ohmscher Verlust der mit der Stromdichte steigt. Die Verluste errechnen sich aus der Geometrie und den spezifischen Widerständen der strom und ionenleitenden Komponenten.

### ***Konzentrationsüberspannung:***

Diese Überspannung tritt bei sehr hohen Stromdichten auf. Aufgrund der hohen Reaktionstätigkeit bilden sich rund um die Dreiphasengrenzen Zonen aus wo die Edukte durch diffundieren müssen, damit sie an jene Stelle (Dreiphasengrenze) gelangen wo sie erst reagieren können. Das heißt hier behindern die entstandenen Produkte den weiteren Betrieb, da sie nicht rasch genug abgeführt werden können. Deshalb ist hier der begrenzende Mechanismus der Diffusionswiderstand durch die Inertgase. [18]

### ***Reaktionsüberspannung:***

Diese tritt dann auf wenn Reaktionsprodukte oder konkurrierende chemische Reaktionen die Bedingungen an der Anode oder Kathode verändern.[18] Bei der SOFC kann das der Fall sein, wenn nicht nur Wasserstoff sondern auch Stoffe wie Teere an die Anode geleitet werden. Denn die Teere werden an der Oberfläche, gänzlich oder auch nur zum Teil einer internen Reformierung unterzogen und dadurch steigt somit das Brennstoffangebot in der Zelle das mit einem Anstieg der Nernstspannung einher geht.

Bei dieser Reformierung laufen nun an der Anodenoberfläche, gleichzeitig zur normalen Wasserstoffverbrennung, Reaktionen ab welche eine Überspannung dahingehend entstehen lassen können, dass der Teer zwar reformiert wird aber in weiterer Folge nicht mehr die Möglichkeit hat auch weiter verbrannt zu werden.

Weiters kann es auch bei zu hoher Teerkonzentration sein, dass dieser nicht mehr vollständig umgesetzt, reformiert werden kann. Dann können diese Produkte den Wasserstoff bei seiner Reaktion behindern was wieder zu einem erhöhten Verlust führt.

Zusammenfassend sind die drei zuerst genannten Überspannungen am wesentlichsten und weiters abhängig von der Stromdichte. Deshalb verursachen sie elektrische Widerstände die wiederum thermische Verluste bringen.

Für die Berechnung des Wirkungsgrads werden die Verluste von der maximal möglichen Spannung abgezogen und ist Verhältnis zur maximalen Spannung gesetzt:

$$\eta_V = \frac{U_{max} - \Delta U_A - R_{\Omega} * A * i - \Delta U_K}{U_{max}} \quad [18] \quad 2-9$$

- **Fuel Utilization**

Unter Fuel Utilization versteht man die Brennstoffausnutzung in der Zelle, also das Verhältnis von umgesetzten Brenngasstrom am Austritt zu zugeführten Brenngasstrom am Eintritt.

$$U_f = \frac{\dot{m}_{Bu}}{\dot{m}_{Bzu}} \quad [16] \quad (2-10)$$

Bei realen Brennstoffzellen wird nie der ganze Brennstoff in der Zelle umgesetzt. Meist liegt die Fuel Utilization im Bereich zwischen 80% und 90%. Das Abgas aus der SOFC wird dann extern nachverbrannt. Diese Wärme kann dann zum Beispiel für etwaige Reformierungsprozesse verwendet werden.

Warum ein gewisser Teil des Brennstoffes erst nach der SOFC umgesetzt wird hat mehrere Gründe. Mit steigender Fuel Utilization steigt der Sauerstoffpartialdruck an der Anode an. Dies bewirkt ein Sinken der Zellspannung.

Erhöht man die Fuel Utilization so weit bis dass das letzte Molekül Brennstoff auch noch umgesetzt wird, so stellt sich die Situation die in Abbildung 2-11 bei dem Punkt  $i_{max}$  dargestellt ist, ein. An dieser Stelle wäre der Sauerstoffpartialdruck so hoch, dass die Spannung gegen 0 gehen würde.

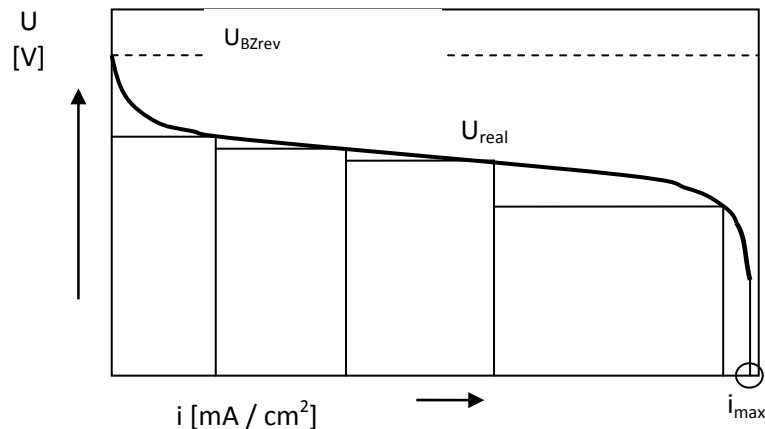


Abbildung 2-11: Kennlinie einer realen Brennstoffzelle [16]

Die Anode besteht meist zum Teil aus Nickel. Mit hohem Sauerstoffpartialdruck an der Anode steigt das Risiko der Nickeloxidbildung. Damit wäre die Anodenoberfläche an dieser Stelle aufoxidiert und somit nicht mehr aktiv. Das bedeutet, dass diese Stelle der Stromerzeugung so lange nicht mehr zur Verfügung, bis die aufoxidierte Stelle wieder mittels ausreichend großer Wasserstoffkonzentration reduziert wird.

Um diese Situation, der völligen Verarmung an Wasserstoff an der Anode, in der Praxis zu erreichen muss die Verweilzeit des Brenngases sehr hoch sein. Dies führt aber zu geringeren Leistungen pro Zellfläche. Damit die Fuel Utilization in SOFC Zellen trotzdem hoch ist, kann man sich einer Kaskadierung im SOFC Stack bedienen. Dabei werden die einzelnen Stacks verschieden verschaltet. Wie in Abbildung 2-11 ersichtlich erreicht man dadurch unterschiedlich hohe Spannungen die man Abgreifen kann und durch diese Verschaltung ergibt sich eine höhere Leistung als bei nur einem Betriebspunkt in dem man die Spannung abgreift.

Der Wirkungsgrad, der die Brenngasverluste des Anodenabgases beschreibt, wird als Stromwirkungsgrad bezeichnet. Das ist das Verhältnis von tatsächlich erreichter Stromstärke zu maximal möglicher Stromstärke bei vollständigem Umsatz des zugeführten Brennstoffs.

$$\eta_i = \frac{I}{I_{max}} \quad [18] \quad (2-11)$$

- **Gesamt (elektrischer) Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle**

Der elektrische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle wird von der elektrischen Leistung und der zugeführten Brennstoffwärmeleistung bestimmt:

$$\eta_{el} = \frac{U * I}{\dot{m}_{Bzu} * H_U} \quad [18] \quad (2-12)$$

Anders ausgedrückt kann der Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle auch durch Multiplikation der Einzelwirkungsgrade erreicht werden.

$$\eta_{el} = \eta_{th} * \eta_V * \eta_i \quad [18] \quad (2-13)$$

## 2.7 Teere

Bis heute gibt es noch keine einheitliche Definition des Begriffes Teer. Nach dem Tar-Protocol [20] ist Teer ein Gesamtbegriff für alle organischen Komponenten, die bei der Vergasung von Biomasse entstehen. Ausgenommen sind die Kohlenwasserstoffe C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> sowie Benzol.

Teere können nach unterschiedlichen Gesichtspunkten eingeteilt werden. Bestehende Einteilungen beziehen sich auf die Entstehung der Teere beziehungsweise auf das Verfahren ihrer Entstehung, auf ihre Eigenschaften oder die analytischen Möglichkeiten.

### 2.7.1 Einteilung der Teere nach ECN

Das Modell des Energy research Centre of the Netherlands (ECN) berücksichtigt Ergebnisse aus praktischen Erfahrungen, vor allem aber die physikalischen Eigenschaften der Teere. Dies rührt aus der sehr unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Teere her.

Tabelle 2-2: Einteilung der Teere nach ECN [21]

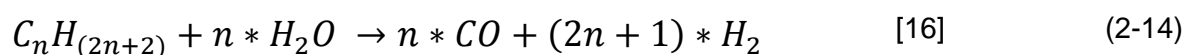
Teer-klasse	Bezeichnung	Eigenschaften	Taupunkte bei $10^{-4}$ mg/m <sup>3</sup>	Repräsentative Komponenten
1	Nicht GC-detektierbar	Sehr schwere Teere	Hoch	
2	Heterocyklische Aromate	Hoch wasserlöslich aufgrund ihrer Polarität	20-140°C	Pyridin, Phenol, Kresol, Quinolin
3	Leichte Aromate	Keine Relevanz für Probleme mit Kondensation und Wasserlöslichkeit	-100-0°C	Xylen, Styren, Toluol
4	Leichte Polyaromate	Kondensieren erst bei relativ hohen Konzentrationen und mittleren Temperaturen	20-140°C	Naphthalin; Acenaphten; Fluoren; Phenanthren; Anthracen
5	Schwere Polyaromate	Kondensieren bereits in geringen Konzentrationen bei hohen Temperaturen	140-280°C	Fluoranthen; Pyren; Chrysen; Benzopyren; Perylen; Indenopyren; Benzopyrylen

### 2.7.2 Reformierung

Die Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid [22].

- **Dampfreformierung (Steamreforming)**

Bei der Dampfreformierung wird unter Zugabe von Wasserdampf die Umwandlung von höheren Kohlenwasserstoffen in Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzielt [18]. Dies geschieht meist bei Temperaturen über 750°C unter Verwendung von Katalysatoren. Die allgemeine Gleichung lautet:



Findet diese Reaktion in der Brennstoffzelle statt, so spricht man von der internen Reformierung: Die Nickeloberfläche der Anode dient als Katalysator und die Betriebstemperatur der Zelle ist passend für den Ablauf der Reaktion.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Versuche mit Naphthalin  $C_{10}H_8$  durchgeführt. Die Reformierungsreaktion dafür ist:



Die dafür erforderliche Reaktionsenthalpie ist:

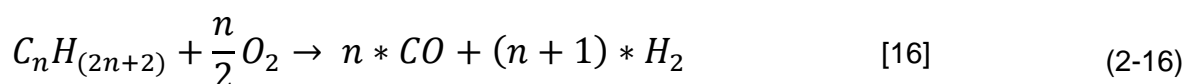
$$\Delta^r H = 1237,96 \frac{kJ}{mol} (750^\circ C)$$

Damit die Reaktion vollständig ablaufen kann, muss noch genügend Wasserdampf im Brenngasstrom vorhanden sein. Bei mit Erdgas betriebenen SOFC-Zellen lässt man, um genügend Wasserdampf zu erhalten, das Anodenabgas rezirkulieren. Die Reformierungsreaktion ist, wie an Formel (2-15) ersichtlich, endotherm und erzeugt eine Kühlfunktion für die SOFC. Es muss also keine zusätzliche Energie aufgewendet werden, um die Teere zu reformieren. [16] Aus thermodynamischen Betrachtungen zeigt sich, dass bei der Reformierung ein Steam/Carbon Verhältnis (S/C Ratio) von  $\geq 2$  angepeilt werden soll, um etwaige Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden[23].

Die exakten Reformierungsmechanismen bei der internen Reformierung in der SOFC sind jedoch noch unklar. Bei der Beschreibung durch das heterogene Katalysemodell geht man davon aus, dass zuerst eine Adsorption der Kohlenwasserstoffe an der Nickeloberfläche, dann ein Abbau durch Oberflächenreaktionen und schließlich eine Desorption der Produkte von der Nickeloberfläche stattfindet [23].

- **Partielle Oxidation**

Weiters kann durch die partielle Oxidation Wasserstoff erzeugt werden. Hier wird durch Zugabe von Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt.



Diese Reaktion ist im Gegensatz zur Reformierung exotherm. Da der Sauerstoff nur in Form von Wasser vorhanden ist, wird für die Umwandlung der Teere eher die Reformierungsreaktion verantwortlich sein.

Sowohl bei der partiellen Oxidation als auch bei der Dampfreformierung wird CO und H<sub>2</sub> gebildet, was zu einem erhöhten Brennstoffanteil und somit auch zu einer Spannungserhöhung in der SOFC führt.

### 2.7.3 Kohlenstoffabscheidung an Nickel-Katalysatoren

Die Anode der SOFC welche am Institut für Wärmetechnik zum Einsatz kommt besteht aus fein porösem Nickeloxid mit Gadolinium dotiertem Ceriumdioxid. Das Element Nickel das hier fein verteilt auf der Anode aufgebracht ist, dient allgemein als Katalysator z.B. in der petrochemischen Industrie. Weiters wird dieser bei der Reformierung von Teeren, Methan und zum Aktivieren der Wassergas-Shift Reaktion verwendet.

Der Katalysator Nickel sollte dabei so fein körnig wie möglich sein, da beobachtet wurde, dass bei größeren Nickel Agglomeraten der Katalysator nicht mehr regeneriert werden kann. Desweiteren soll auch die Temperatur und die Wasserdampfkonzentration hoch und die Verweilzeiten möglichst klein gehalten werden. Dadurch soll das Kohlenstoffpartikel, das sich vorübergehend am Nickel ablagert, wieder schnell genug von der Katalysatoroberfläche wegreakieren können ohne dass eine Verkokung entsteht [24].

Die Abscheidung des Kohlenstoffs kann in 3 verschiedene Entstehungsvarianten unterteilt werden:

- Polymerer Kohlenstoff
- Pyrolytischer Koks
- Whisker Kohlenstoff

Polymerer Kohlenstoff kann bei geringen S/C Verhältnissen sowie bei niedrigen Temperaturen und bei Aromatischen Teeren auftreten. Es bildet sich dabei ein polymerer Film der den Nickel überzieht und somit seine Funktion blockiert. Die Reaktion hierfür ist:



Diese Ablagerungen können mit Hilfe von Wasserstoff wieder rückgängig gemacht werden.

Bei hohen Temperaturen und Verweilzeiten und durch Vorhandensein von langkettigen Kohlenwasserstoffen, sowie durch Olefine, kann sich Pyrolytischer Koks bilden. Dieser



bildet einen Einschluss des Katalysatorelements. Außerhalb der SOFC kann diese Ablagerung an Rohrwänden auftreten.

Whisker Kohlenstoff tritt auf bei geringem S/C Verhältnis, bei hohen Temperaturen und durch Vorhandensein von Olefine und Aromate. Diese Ausbildung ist Typisch für die Dampfreformierung. Whisker Kohlenstoff bewirkt eine mechanische Zerstörung der Katalysatorpartikel und kann nicht rückgängig gemacht werden. Die Bildung entsteht folgendermaßen:

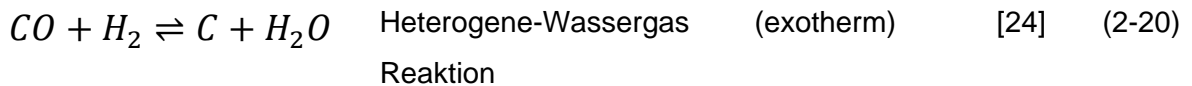
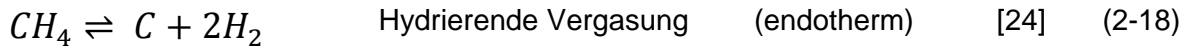
- Adsorbierte Kohlenwasserstoffe oder Kohlenmonoxide dissoziieren und bilden elementaren Kohlenstoff
- Der Kohlenstoff wird im Nickel gelöst
- Der Kohlenstoff diffundiert durch den Nickel durch und lagert sich an der Hinterseite zwischen Nickel und Trägermaterial ab
- Das Nickelpartikel ändert seine Form (wird birnenförmig) und lässt kleine Nickelfragmente im Whisker zurück
- Beim Erreichen der Porenwand wird das Katalysatorpartikel durch die starke Wirkung des Whiskers zerstört.

Es zeigte sich dass die Whisker Bildung auch mit der Größe der Nickelpartikel an der Anode zusammenhängt. An größeren Nickelpartikeln findet eher diese Bildung statt als an kleinen Nickelpartikeln. Weiters kann durch eine Dotierung mit Kalium die Zeit bis zum Beginn der Kohlenstoffdiffusion vergrößert werden, oder es wird eine bewusste Schwefelvergiftung des Nickelkatalysators durchgeführt was ebenfalls die Bildung von Ablagerungen verhindert.

Um die Bildung von Kohlenstoffablagerungen weitestgehend zu vermeiden muss bei der Dampfreformierung darauf geachtet werden dass genügend Wasserdampf im Verhältnis zu den höheren Kohlenwasserstoffen vorhanden ist. Diese Grenze verschiebt sich durch die Anwesenheit von Wasserstoff zu einem Höheren Wasserdampf/Kohlenstoff Verhältnis.

Ob man im Kohlenstoffabscheidenden Bereich liegt kann durch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt werden.

Diese Berechnungen sind durch folgende Reaktionen gekennzeichnet:



Je nach Temperatur und Druck lassen sich die Gleichgewichte und damit verbunden die Produkte, sprich eine mögliche Kohlenstoffablagerung in einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff (CHO) Diagramm einzeichnen.

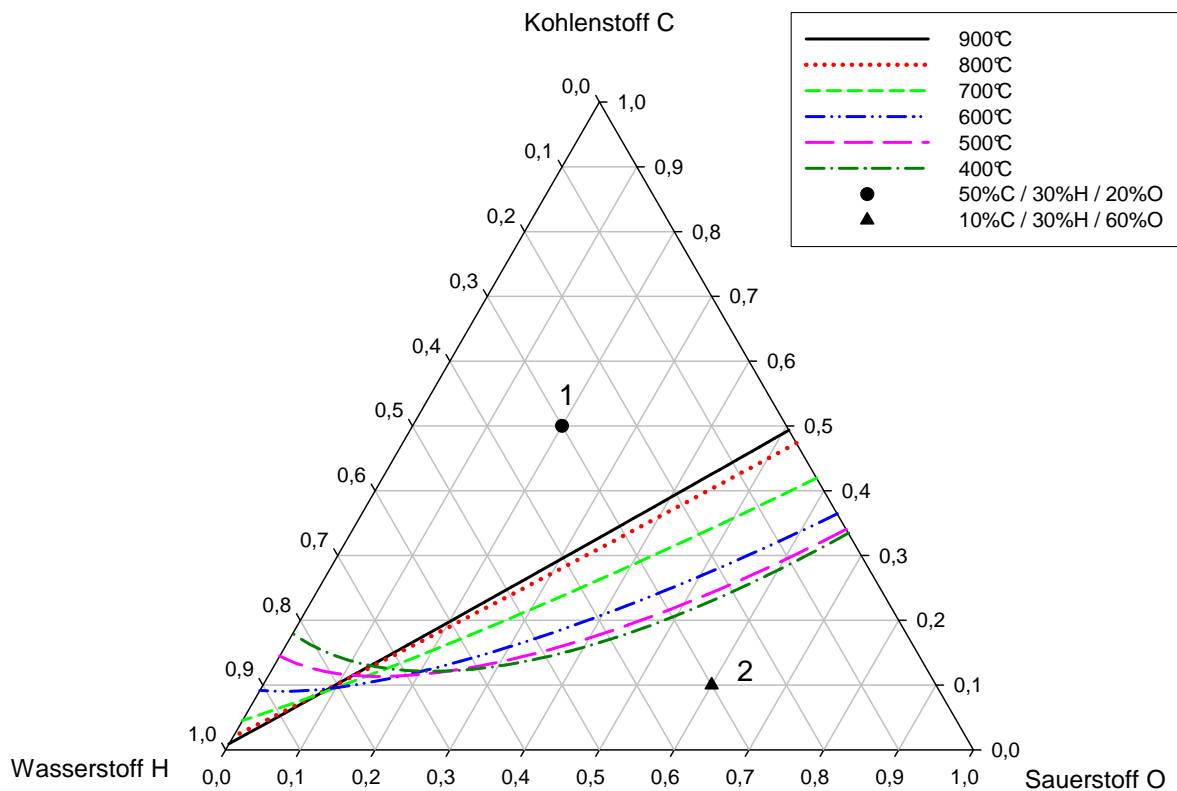


Abbildung 2-12: C-H-O Diagramm

In Abbildung 2-12 sind für mehrere Temperaturen die Grenzlinien zwischen Kohlenstoffabscheidenden und nicht Kohlenstoffabscheidenden Bereich eingezeichnet. Liegt die Konzentration des Gases über der zugehörigen Grenzlinie liegt man im Kohlenstoffabscheidenden Bereich. Nimmt man als Beispiel eine Betriebstemperatur von 900°C an so liegt Punkt 1 im Kohlenstoffabscheidenden Bereich. Während Punkt 2 im nicht Kohlenstoffabscheidenden Bereich liegt.

## 3 Prüfstands Aufbau

### 3.1 Übersicht

Der Aufbau des Gesamtprüfstands (siehe Abbildung 3-1) kann in vier Einheiten unterteilt werden:

- Gasregelstrecke
- Teerkonditioniereinheit
- SOFC-Brennstoffzellenprüfstand
- Gasanalytik

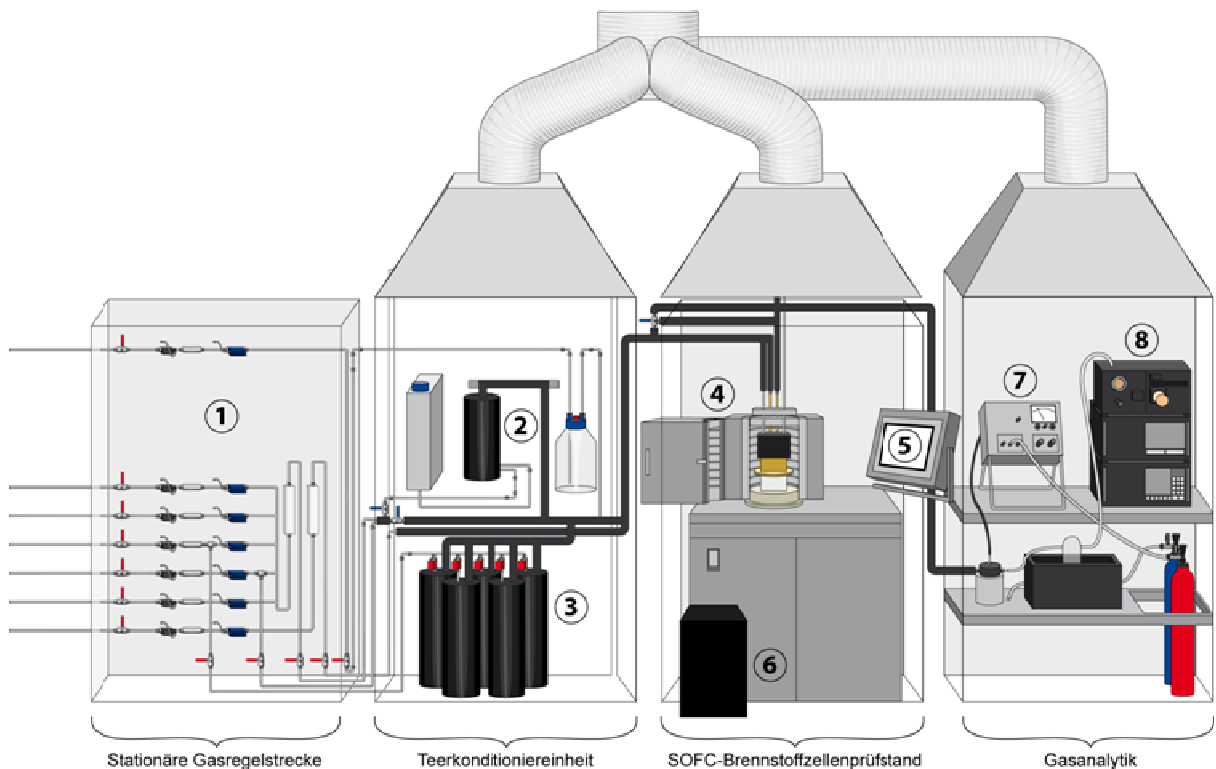


Abbildung 3-1: Prüfstands Aufbau [17]

Die Einheiten Teerkonditioniereinheit, SOFC-Brennstoffzellenprüfstand und Gasanalytik sind an ein explosionsgeschütztes Absaugungssystem angeschlossen. Die Gasregelstrecke wird mit Flaschengasen beaufschlagt. Der SOFC-Brennstoffzellenprüfstand ist mit einer unterbrechungsfreien Stromversorgung (USV) (Abbildung 3-1 / Nummer 6) gekoppelt.

### 3.1.1 Gaslaufplan

In Abbildung 3-1 ist der Weg, den der Brenngasstrom zurücklegt, erkennbar. Bei Punkt 1 wird zunächst die Gaskonzentration eingestellt, sodann strömt das gemischte Gas weiter in die Teerkonditioniereinheit, in der Wasser und Teer vom Gas aufgenommen werden. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Naphthalin, der bei 80°C liegt, sind die Rohrleitungen von Punkt 3 an mit einer Begleitheizung ausgestattet und mit Dämmmaterial umgeben. Von hier strömt das Gas weiter zum Brennstoffzellenprüfstand, wo es wahlweise direkt zur Gasanalytik strömt oder es aufgrund des Dreiwegeventils zur Brennstoffzelle geleitet wird und anschließend zur Gasanalytik strömt.

Die Rohrleitungen sind ebenso wie die Armaturen in Edelstahl ausgeführt, damit eventuellen unerwünschten Korrosionserscheinungen entgegengewirkt werden kann.

## 3.2 Stationäre Gasregelstrecke

Die stationäre Gasregelstrecke ist an ein Gaslager angeschlossen, das im Freien untergebracht ist. Von dort gelangt das Gas über Druckminderer zu den Absperrventilen. Es können maximal sieben verschiedene Gase angeschlossen werden. Wie in Abbildung 3-1 bei Punkt 1 ersichtlich, ist aus Sicherheitsgründen pro Leitung ein Magnetventil eingebaut. Die oberste Leitung ist an das Formiergas angeschlossen, die unterste Leitung ist mit Luft beaufschlagt. An den anderen Leitungen sind die Permanentgase angeschlossen.

Die Erstellung der gewünschten Gasmischung erfolgt durch Massflowcontroller (MFC). Mit diesen Durchflussreglern ist es möglich, Volumenströme von ca. 300 bis 6000 mln/min zu regeln. Zur Sichtkontrolle sind Schwebekörperdurchflussmesser eingebaut. An dieser Stelle sind die Rohrleitungen noch durch einen weiteren Absperrhahn verschließbar, bevor sie weiter zur Teerkonditioniereinheit führen.

## 3.3 Teerkonditioniereinheit

Es führen drei Leitungen in die Teerkonditioniereinheit. Wie in Abbildung 3-2 zu sehen ist, wird der N<sub>2</sub>-Strom noch weiter aufgeteilt. Ein Teil fließt zusammen mit H<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub> zum Befeuchter (Abbildung 3-1 Punkt 2), der andere Teil des Stickstoffstromes wird vorher abgezweigt und fließt durch einen MFC in die Teerbehälter (zu den Teerbehältern siehe Abbildung 3-1 Punkt 3). Nachdem ein Gasstrom durch den Befeuchter und der

andere durch den Teerbehälter geströmt ist, werden beide Gasströme wieder zusammengeleitet und fließen gemeinsam weiter zur SOFC-Brennstoffzelleneinheit.

Außerhalb des Versuchsbetriebs wird Formiergas durch die SOFC geleitet. Das Formiergas, bestehend aus 95% N<sub>2</sub> und 5% H<sub>2</sub>, strömt direkt, ohne dass es zuvor durch den Befeuchter geleitet wird, zur SOFC.

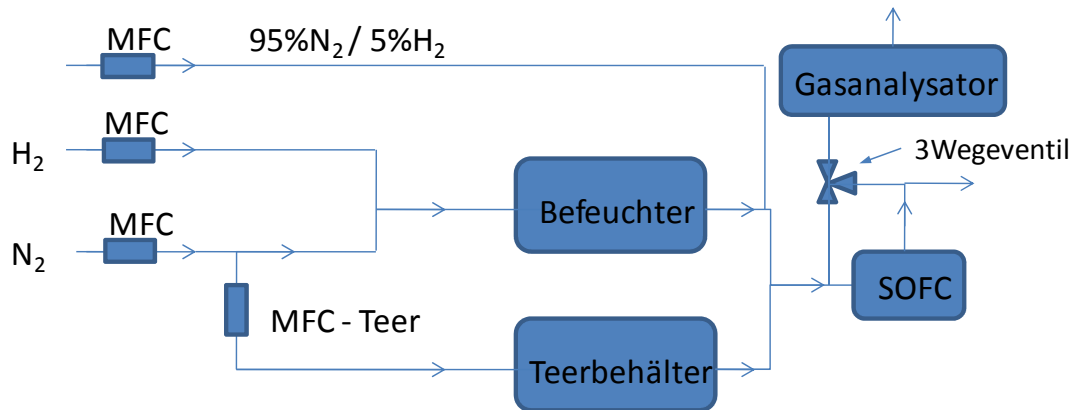


Abbildung 3-2: Gaslaufplan von Gasregelstrecke bis Messeinheit

Die Teerbehälter sind so konstruiert, dass der Gasstrom durch den Teer durchströmen muss. Dabei wird angenommen, dass das Gas mit gesättigtem Zustand aus dem Teerbehälter austritt. Die Befeuchtung erfolgt derart, dass das Gas von unten in den Behälter eintritt und durch die Wassersäule durchströmt. Beim Austritt oben aus dem Behälter wird ein mit Wasserdampf gesättigter Zustand des Gasstroms angenommen. Die Teerkonditioniereinheit ist so gebaut, dass bis zu fünf verschiedene Teere gleichzeitig verwendet werden können.

### 3.3.1 Aufbau der Teerbehälter

Die Temperatur des Teerbehälters wird konstant gehalten. Die Beheizung des Behälters erfolgt durch Heizschnüre, welche um den Behälter herumgewickelt sind und über die Rohrwand das Innere des Behälters heizen. Außen herum ist der Teerbehälter gut gedämmt, damit die Wärmeverluste gering gehalten werden können. Die Temperatur des Teerbehälters wurde immer leicht oberhalb der Schmelzgrenze von Naphthalin gehalten.

Um unterschiedliche Teerkonzentrationen zu erreichen wurde der Volumenstrom, der durch den Teerbehälter strömt, verändert.

### **3.3.2 Aufbau des Befeuchters**

Der Wasserdampfgehalt des Brenngases konnte durch das Verändern der Befeuchtertemperatur geregelt werden. Der Befeuchter ist ein Behälter aus Stahl, der mit Heizschnüren umwickelt und mit mehreren Schichten von Dämmmaterial umgeben ist. Der Befeuchter ist mit Wasser gefüllt. Der Brenngasstrom muss feinverteilt durch das Wasser durchströmen, um Feuchte aufzunehmen. In Versuchen zeigte sich, dass der Gasstrom im gesättigten Zustand aus dem Befeuchter austritt.

Wie bereits vorhin erwähnt, sind die Leitungen ab den Teerbehältern und ab dem Befeuchter beheizt. Dabei ist in der Leitung, in der der Wasserdampf hinzukommt, die Heizung auf eine Zieltemperatur von 80 bis 90°C eingestellt. In den teerdurchströmten Leitungen ist die Zieltemperatur auf 140°C eingestellt.

### **3.3.3 Formiergasbetrieb**

Das Formiergas strömt direkt zur SOFC. Es wird beim An- und Abfahren der Brennstoffzelle und im Störfall eingesetzt. Durch das Formiergas soll eine Schädigung oder eine Afoxidierung der SOFC verhindert werden.

## **3.4 SOFC Brennstoffzelleneinheit**

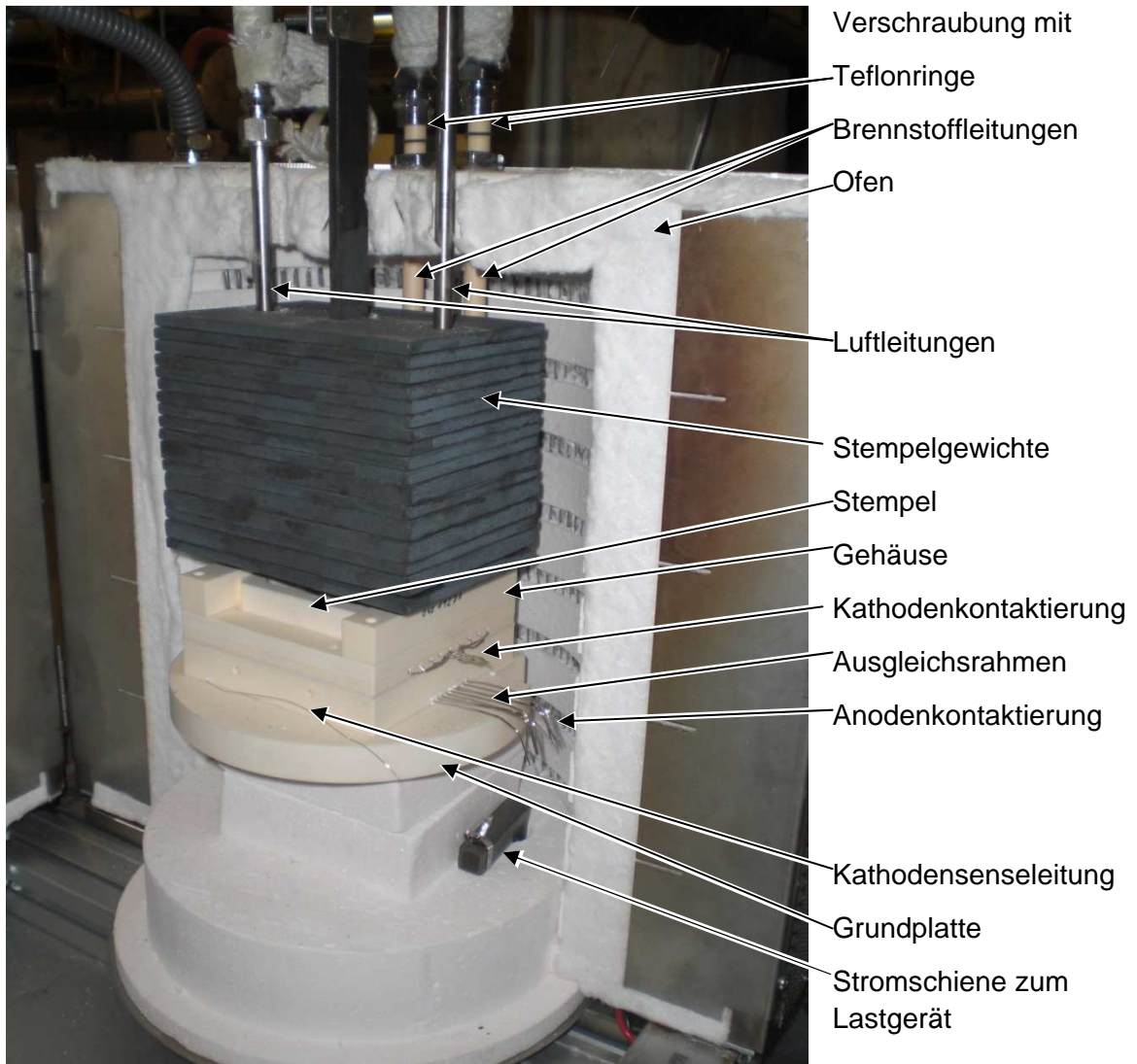
Wie in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 ersichtlich, führen die Leitungen von der Teerkonditioniereinheit weiter zur Brennstoffzelleneinheit. Punkt 4 in der Abbildung 3-1 bezeichnet den Ofen, in dem die SOFC eingebaut ist. Punkt 5 stellt das Bedienpanel dar, mit dem die Steuerung der Versuche durchgeführt wird.

Punkt 6 zeigt die USV, die die Ofenheizung bei Stromausfällen übernimmt. Die Notwendigkeit der USV ergibt sich aus der extremen Temperatursensibilität der SOFC-Zelle.

### **3.4.1 SOFC Peripherie**

Der SOFC-Prüfstand ist ein Produkt der Firma FuelCon aus Deutschland. Der Prüfstand ist vom Typ TrueXessory-HT aus der Prüfstandschassisreihe Evaluator C050-HT. Es ist ein Einzelzellenprüfstand für planare SOFC-Ausführungen. Die Brennstoffzu- und ableitungen sind aus vollkeramischem Werkstoff, die Luftleitungen bestehen aus Edelstahl. Die Verbindung zwischen den Keramikrohren und den Brennstoffzuleitungen ist mit einer Verschraubung ausgeführt. Als Dichtringe werden Teflonringe verwendet. Das Keramikrohr wurde mit einem Keramikkleber in die Grundplatte geklebt.

Die Gehäuseteile, die Ausgleichsplatte und die Grundplatte sind ebenfalls aus vollkeramischem Material.



**Abbildung 3-3: SOFC mit Anschlüssen im Ofen**

Um den Ohm'schen Widerstand so niedrig wie möglich zu halten, wurden die aus Platin gefertigten Kontaktierungsleitungen um die Stromschiene des Prüfstandes gewickelt und verschweißt. Die Stromschiene besteht aus Edelstahl und ist mit großem Querschnitt ausgeführt.

Die Verbindung zwischen Nickelnetz und Anodenkontaktierung ist punktgeschweißt. Die Senseleitungen sind aus Platin und nicht wie die Stromkontaktierung an die Netze von Anode und Kathode angeschweißt, sondern verdrillt.



Das Gewicht (17kg), das auf den Stempel drückt, soll für eine satte Kontaktierung über die ganze Fläche sorgen. Hier ist die Kontaktierung zwischen der SOFC zur Kathodenpaste, zum Anodenschäum und zu den Netzen von Anode und Kathode gemeint

### 3.4.2 Beschreibung der verwendeten SOFC

Die SOFC-Zelle ist ein Produkt der Firma H.C.Starck. Es handelt sich um eine planare Einzelzelle vom Typ ESC2 mit den Außenabmessungen von 10x10cm und einer aktiven Fläche von 9x9 cm also 81 cm<sup>2</sup>.

Technische Details:

**Tabelle 3-1: SOFC Herstellerdaten [25]**

Stützstruktur:	Elektrolytgestützte Zelle	
Anode:	Poröses NiO/GDC (=Gadolinium dotiertes Cerium mit Nickeloxid)	30 bis 50µm dick
Elektrolyt:	gasdichtes TZ3Y (=Zirkoniumdioxid versetzt mit 3mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	80 bis 110µm dick
Kathode:	Doppel Layer Ausführung mit porösem 8YSZ/LSM-LSM (=Zirkoniumdioxid versetzt mit 8mol%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf Lanthan Strontium Manganoxid und purem Lanthan Strontium Manganoxid)	30 bis 50µm dick
Betriebstemperatur:	≥ 800°C	

Die SOFC Zelle ist wie in Abbildung 3-4 in das Gehäuse eingebaut. Die Stromableitung zum Verbraucher ist durch die groben Netze gegeben. Damit die Stromaufnahme so gleichmäßig wie möglich erfolgen kann, folgt dann ein feines Netz.

An der Kathodenseite sind grobes und feines Netz verpresst und bilden einen Teil. Die Kathodenpaste dient als zusätzliche Kontaktierungshilfe zwischen den Netzen und der SOFC.

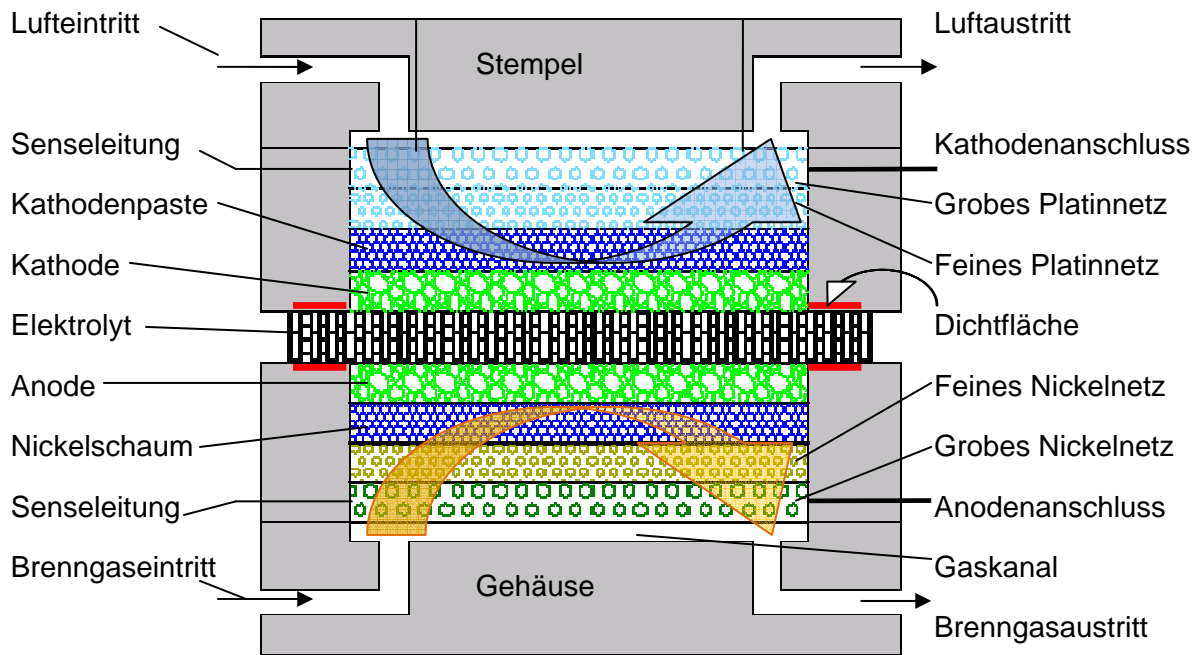


Abbildung 3-4: Querschnitt durch die SOFC

An der Anodenseite wird zur Kontaktierung zwischen SOFC und feinem Nickelnetz ein Nickelschaum verwendet. Dieser Werkstoff ist ein guter elektrischer Leiter, auch bei hohen Temperaturen, welche Eigenschaft nur wenige Materialien aufweisen. Unter diesen Materialien ist Nickel ein verhältnismäßig günstiges.

Der Stempel und die Gehäuseunterseite besitzen Gaskanäle, damit die Verteilung der Gasströme zur Anode und Kathode entlang der Strömungsrichtung gleichmäßig erfolgt. Durch die Stempelbelastung auf die Zelle soll auch die Dichtheit an der Fläche vom Elektrolyt zum Gehäuseunterteil gewährleistet werden (siehe Abbildung 3-4).

Mit Hilfe der Senseleitungen kann die Spannung, die sich an der Zelle ausbildet, direkt abgegriffen werden. Diese beiden Leitungen dienen ausschließlich zur Spannungsmessung.

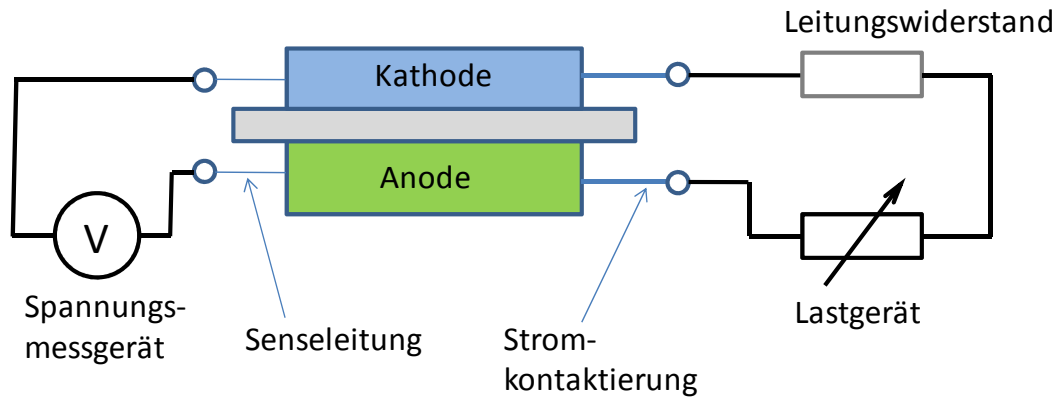


Abbildung 3-5: Spannungs- und Strommessanordnung an der SOFC

Das Lastgerät wird in Abbildung 3-5 als Potentiometer dargestellt. Die dort gezeigte Anordnung zur Messung der Zellspannung verhindert den Spannungsabfall, der sich aufgrund eines Stromflusses einstellen würde.

### 3.5 Gasanalytikeinheit

Durch die Gasanalytikeinheit ist es möglich, die Zusammensetzung des Gasstromes am Ein- und Austritt zu messen. Als Messgeräte wurden ein Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Gasanalysator (GA) verwendet.

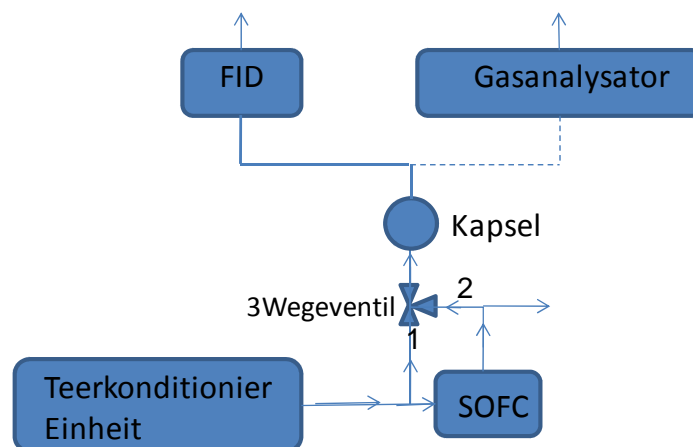


Abbildung 3-6: Flussschema zwischen SOFC und Gasanalytik

Wie in Abbildung 3-6 ersichtlich, befindet sich zwischen SOFC und Gasanalyseeinheit ein Dreiwegeventil. Mit Hilfe dieses Ventils ist es möglich, die Gaszusammensetzung sowohl vor als auch nach der SOFC zu messen. Tatsächlich werden hier zwei Schaltstellungen des Dreiwegeventils verwendet.

Steht das Ventil auf Position 2 laut Abbildung 3-6, dann ist nur die Verbindung zwischen SOFC und Gasanalytik über die Leitung 2 offen. Steht das Ventil auf Position 1 laut Abbildung 3-6, ist nur die Leitung 1 offen.

Aufgrund dieser Schaltung fließt immer etwas Gas durch die SOFC. Der permanente Gasstrom verhindert die sonst bestehende Gefahr einer Aufoxidierung der Anode. Zusätzlich muss gewährleistet sein, dass der Gasvolumenstrom durch die SOFC größer ist als jener, der von GA und FID angesaugt wird.

Steht das Ventil auf Position 1, so strömt das Gas direkt, ohne zuvor durch die SOFC zu gehen, in die Messeinheit, wo entweder der FID oder der GA angeschlossen werden kann. Da es nicht möglich ist, beide Geräte zur selben Zeit zu messen, muss während der Versuche immer umgesteckt werden, um sowohl die Gaszusammensetzung als auch die Teerbelastung messen zu können. Diese Unterbrechungen werden durch die strichlierte Linie in Abbildung 3-6 angedeutet. Beide Geräte saugen einen konstanten Volumenstrom an. Der Rest fließt über die Zelle in die Absaugung.

### 3.5.1 Verwendete Messgeräte

- ***Gasanalysator***

Mit Hilfe des Gasanalysators ist es möglich eine trockene Gaszusammensetzung zu messen. Es ist ein Produkt der Firma ABB und besteht aus drei Hauptkomponenten:

- Messgasfördereinheit
- Messgaskühler
- Analysatormodul

Zuerst wird das zu messende Gas mit der Messgasfördereinheit angesaugt. Dies sind ca. 800ml/min. Anschließend durchströmt das Gas eine Kondensatfalle, in dem flüssige Bestandteile ausgeschieden werden, so auch ein Großteil des Wasserdampfes. Das Analysemodul besteht aus dem Uras14 Infrarotanalysatormodul sowie dem Caldos17 Wärmeleitanalysatormodul. Das Uras14 funktioniert nach dem Nicht Dispersiven Infrarotabsorptions Prinzip.

- ***Kohlenwasserstoffanalysator (FID)***

Die Kohlenwasserstoffkonzentration wird durch einen Gesamtkohlenwasserstoffanalysator ermittelt. Das Produkt ist von der Firma BERNATH ATOMIC Modell 3005.

Dieses Gerät vergleicht die zu messende Konzentration mit der bekannten Konzentration des Kalibrierungsgases. Hier wird reiner Wasserstoff mit einer kohlenwasserstofffreien Luft verbrannt. Diese Flamme befindet sich in einem elektrischen Feld. Werden nun dieser Flamme durch das Durchströmen des Messgases organischen Verbindungen hinzugefügt, entsteht ein messbarer Ionenstrom. Dieses Messsignal ist proportional zur Anzahl der zugeführten und nicht voroxidierten Kohlenstoffatome.

Der Schlauch in welchem der zu messende Gasstrom angesaugt wird, ist aufgrund der teilweise sehr hohen Kondensationstemperaturen beheizt.

Der Messwert der vom Gerät detektiert wird, ist in Propanäquivalenten [ppm] angegeben. Das heißt bei einem bekannten Proben gas sind die Anzahl der C-Atome des Stoffes und der Responsefaktor für das jeweilige Gas ausschlaggebend. Dann wird der gemessene Wert umgerechnet, da der angezeigte Wert ja nur Propanäquivalente angibt. [26] Die Berechnung erfolgt folgendermaßen:

$$C_{VP} = C_{VPA} * \frac{3}{n_{cp} * r_p} \quad [26] \quad (3-1)$$

$C_{VP}$	Konzentration des Messgases	[ppm]
$C_{VPA}$	Äquivalenzkonzentration von Propan	[ppm]
$n_{cp}$	Anzahl der C-Atome	
$r_p$	Responsefaktor	

Für Naphthalin gilt der Responsefaktor von 1 und für  $n_{cp}$  gilt 10. Daraus ergibt sich Umrechnungsfaktor von:

$$f_R(Naphthalin) = 0,3$$

- **Kalibrieren des FID**

Bei den durchgeführten Versuchen wurde der FID immer mit Kalibrierungsgas beaufschlagt. So konnte der Propanäquivalent-Wert festgestellt werden.

Das verwendete Kalibrierungsgas besteht aus 9391ppm Propan, der Rest ist Stickstoff. Der FID-Messwert betrug im Mittel 12800ppm. Das heißt, die erhaltenen Messwerte müssen in diesem Fall mit dem Faktor 9391/12800 multipliziert werden.

Einen weiteren Einfluss hat der Wasserdampfgehalt des Brenngases auf das Messsignal. Aus Versuchen ergab sich folgende Korrekturfunktion für den Wasserdampfanteil:

$$f_{H_2O} = \frac{10850}{10850 - 121,5 * (\%_{H_2O})} \quad [17] \quad (3-2)$$

$\%_{H_2O}$  Anzahl der % Wasserdampf im Gas [%]

Der Wasserstoff bewirkt ebenfalls einen Einfluss auf das Messsignal. Aus den Versuchen zeigte sich folgende Ausgleichsfunktion:

$$f_{H_2} = \frac{100 + \%_{H_2}}{100} \quad (3-3)$$

$\%_{H_2}$  = Anzahl der % Wasserstoff im Gas [%]

- **Umrechnung auf den tatsächlichen Messwert**

$$FID_{tat} = Messsignal * f_R * f_K * f_{H_2O} * f_{H_2} \quad (3-4)$$

Messsignal= FID Messwert

$f_{H_2O}$  = Wasserdampfeinfluss

$f_R$  = Responsefaktor

$f_{H_2}$  = Wasserstoffeinfluss

$f_K$  = Kalibrierfaktor

## **4 Beschreibung der durchgeführten Versuche**

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden am Brennstoffzellenprüfstand des Instituts für Wärmetechnik mehrere Versuche durchgeführt. Das Ziel war heraus zu finden, wie die SOFC-Brennstoffzelle auf eine Teerbeladung im Brenngasstrom reagiert. Um dies möglichst genau heraus zu finden, wurden mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlichen Bauteilkonfigurationen der SOFC-Zelle durchgeführt. Dadurch sollte festgestellt werden, welcher Teil oder welche Schicht der SOFC wie und in wie weit auf unterschiedliche Teerbelastungen anspricht, denn sowohl die Nickelnetze und der Nickelschaum als auch die Anode können für die Teerreformierung verantwortlich sein. Ebenfalls von Interesse war, wie sich die Teerbeladung auf die Strom/Spannungskennlinie auswirkt, oder anders ausgedrückt, in wie weit durch die Teerbeladung ein Mehr an Stromabnahme erreicht werden kann.

Dazu wurde die Brennstoffzelle mit einem Brenngasstrom beaufschlagt, bei dem die Teerfracht und der Wassergehalt variiert wurden. Diese Einstellungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Zum Messen der Brenngaszusammensetzung wurde eine Gasanalytik aufgebaut. Mit dieser ist es möglich, die Teerbeladung vor und nach der Anode zu messen, damit ein Rückschluss auf die Umsetzung des Teers in der Brennstoffzelle gezogen werden kann.

Die aus den Versuchen erhaltenen Ergebnisse wurden dann mit dem Programm FactSage nachgerechnet, um die Messergebnisse mit den theoretischen Gleichgewichten vergleichen zu können.

## 4.1 Versuche mit unterschiedlichen Konfigurationen des Zellaufbaus

Nachdem bei einer vorangegangenen Diplomarbeit bereits eine Versuchsreihe mit und ohne Teerbelastung durchgeführt und dabei festgestellt wurde, dass sich der Teergehalt beim Durchlauf durch die SOFC verringert hatte, galt es nun zu prüfen, warum und welche Teile des Zellaufbaus dafür verantwortlich waren. Deshalb wurden, wie in den nachfolgend beschriebenen Versuchen verdeutlicht wird, immer nur Einzelteile der Zelle verwendet.

### 4.1.1 Konfiguration I: SOFC Zelle ohne Anode/ mit Nickelnetzen

Die hier verwendete SOFC ist eine speziell für diesen Versuch angefertigte Zelle der Firma H.C.Starck, die lediglich mit Elektrolyten, also ohne Anodenschicht ausgestattet war.

In Abbildung 4-1 ist links der übliche SOFC-Aufbau zu sehen, während rechts der Aufbau, wie er mit Konfiguration I verwendet wurde, dargestellt ist. Es sind die Nickelnetze und der Nickelschaum vorhanden, die Anode fehlt. Weiters wurden an der Kathodenseite die Kontaktierung sowie die Platinnetze entfernt. Dies war für den Versuch jedoch deshalb unbedeutend, weil dieser Versuch auch ohne Luftstrom durchgeführt wurde. Ohne Anode wurde auch keine Strom- oder Spannungsmessung absolviert.

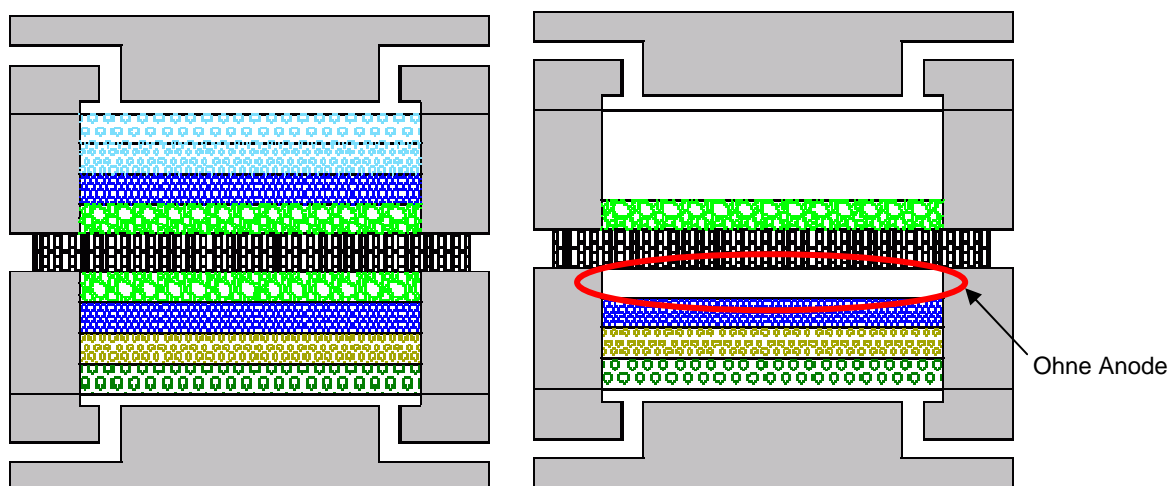


Abbildung 4-1: Vergleich gesamter Aufbau links zu Aufbau ohne Anode rechts

Mit diesem Versuch sollte festgestellt werden, in wie weit die Anode für den Teerumsatz mitverantwortlich ist oder ob die Anode den Hauptgrund für die Teerumsetzung darstellt. Die Versuchsreihe wurde mit 3000ppm Naphthalin und unterschiedlichen



Wasserdampfgehalten bei Temperaturen von 500°C, 600 °C, 700°C, 800°C und 900°C durchgeführt.

#### 4.1.2 Konfiguration II: SOFC mit Anode / ohne Nickelnetze

In dieser Versuchsreihe kam eine gewöhnliche SOFC zum Einsatz, allerdings wurden hier die beiden Nickelnetze und der Nickelschaum nicht verwendet (siehe Abbildung 4-2).

Die Kontaktierungsleitungen an der Anode wurden in der Keramik belassen, da der Ausbau dieser Platindrähte nicht zerstörungsfrei erfolgen hätte können. Wie bei der Konfiguration I wurden auch hier keine Kathodenkontaktierung und keine Platinnetze verwendet. Auch wurde keine Luftströmung in den Kathodenteil geleitet.

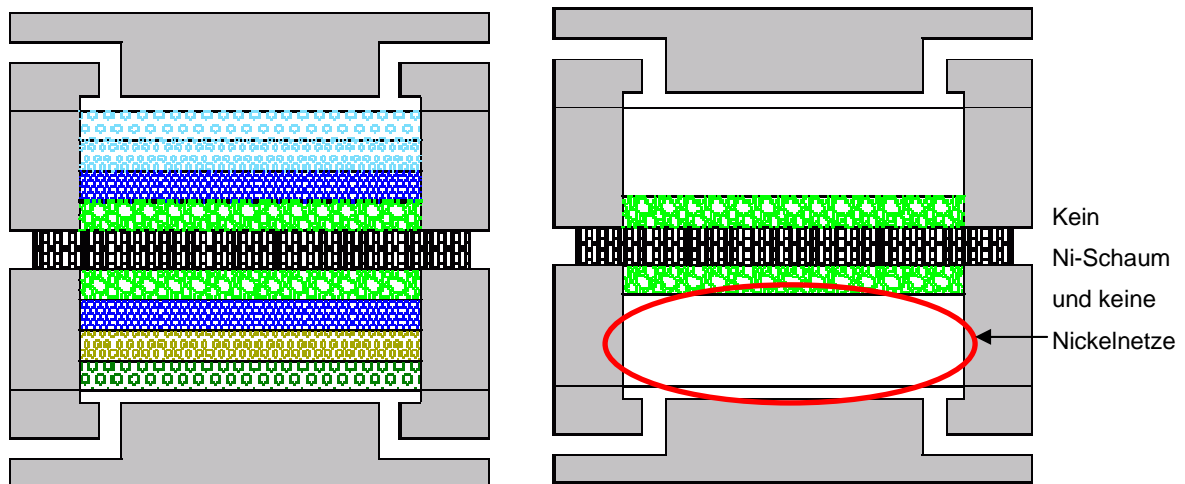


Abbildung 4-2: Vergleich von ganzem Aufbau zu SOFC nur mit Anode

Um den Unterschied zu Konfiguration I zu erkennen vergleiche Abbildung 4-2 mit Abbildung 4-1.

Diese Versuchsreihe wurde wieder mit gleichen Einstellungsvariationen durchgeführt wie die vorangegangene Reihe.

Von Interesse an diesem Aufbau war, wieviel die Anode alleine an dem zugeführten Naphthalin umsetzen kann, da die SOFC-Zellen, welche im Feld eingesetzt werden, keine vergleichbaren Nickelschaum- und Nickelnetzanordnung wie in diesem Laboraufbau besitzen. Da Nickel als Katalysator fungiert, fehlt in dieser Anordnung der Großteil an Nickel.

### 4.1.3 Konfiguration III: SOFC ohne Anode/ ohne Nickelnetze

Bei Konfiguration III wurde eine SOFC verwendet, welche nur aus dem Elektrolyten bestand, also ohne Anode und Kathode. Auch die Nickelnetze und der Nickelschaum wurden nicht eingebaut.

Bei dieser Anordnung (siehe Abbildung 4-3) befand sich kein Nickel mehr im Anodenraum. Der einzige Katalysator, der in dieser Anordnung noch verblieb, waren die Platindrähte der Kontaktierung der Anode. Die Platindrähte sind jedoch sehr klein und daher für die Betrachtung der Reformierung vernachlässigbar.

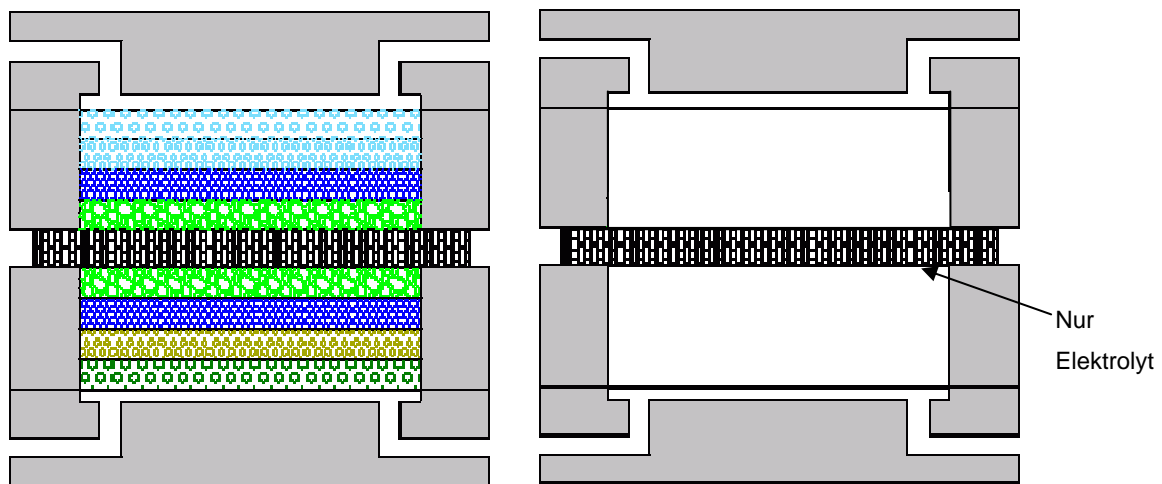


Abbildung 4-3: Aufbauvergleich von ganzer Zelle zu nur Elektrolyten

Um den Unterschied zu Konfiguration I zu erkennen, vergleiche Abbildung 4-3 mit Abbildung 4-1.

## 4.2 Versuche mit Strombelastung

Bei den vorhin beschriebenen Versuchen wurde nur die Teerumsetzung untersucht, nicht jedoch die Auswirkung, wenn zugleich ein Stromfluss vorhanden ist.

### 4.2.1 Versuch: Fuel Utilization

Bei dieser Versuchsreihe wurde der vollständige Aufbau der SOFC verwendet.

Aufgrund der vorangegangenen Versuche konnten einige Eingrenzungen in Bezug auf die Versuchsparameterwahl getroffen werden. Durch diese Versuche sollte das Verhalten der Brennstoffzelle bei unterschiedlich hohen Teerbelastungen eruiert werden. Dazu wurde bei unterschiedlichen Brenngaszusammensetzungen das Strom-Spannungs-Verhalten

aufgezeichnet, um weiterführend einen Zusammenhang zwischen Reformierungsgrad und Fuel Utilization herstellen zu können. Die Wasserstoffkonzentration wurde bei allen Versuchen gleich gehalten, nur die Teerfracht wurde variiert. Weiters wurde die Auswirkung von unterschiedlich großen Luftvolumenströmen auf das Strom-Spannungs-Verhalten der SOFC untersucht.

### **4.2.2 Verweilzeitversuch**

Bei den vorangegangenen Versuchen wurde darauf geachtet, dass der Volumenstrom durch die Brennstoffzelle jeweils annähernd gleich groß ist. Um auch mögliche Zusammenhänge durch unterschiedlich große Brenngasströme zu erörtern, wurde der Volumenstrom bei gleichbleibenden Konzentrationen variiert.

Diese Gaszusammensetzung wurde dann mit unterschiedlich hohem Volumenstrom durch die Zelle geleitet, sodass die durchschnittliche Verweilzeit für das Gas unterschiedlich war. Dieser Versuch sollte zeigen, wie sich die Fuel Utilization und der Reformierungsgrad bei unterschiedlichem Volumenstrom verhalten. Weiters sollte festgestellt werden können, ob mit unterschiedlichen Volumenströmen auch unterschiedliche Verunreinigungen an der Anodenoberfläche auftreten, da die Verunreinigungen ebenfalls Auswirkungen auf die Strom-Spannungskennlinie haben könnten.

## 5 Durchgeführte Messungen / Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche und die daraus entstandenen Messergebnisse dargestellt. Die Versuchsdaten wurden anhand von Kennlinien ausgewertet. Die Messergebnisse wurden mit dem Programm FactSage nachgerechnet, um die theoretischen Werte der Nernstspannungen bzw der Gaskonzentrationen, mit praktischen Ergebnissen vergleichen zu können. Die verwendete SOFC ist eine ESC2-Zelle der Firma H.C. Stark mit einer aktiven Fläche von  $81\text{cm}^2$  ( $9\times 9\text{cm}$ ). Die technischen Details der Zelle sind in Kapitel 3.4.2 angeführt.

### 5.1 Durchführung der Versuche

Die ESC2-Zelle wurde im Versuchsofen bei Raumtemperatur aufgebaut. Die Keramikleitungen wurden mittels Keramikkleber in die Grundplatte eingeklebt. Das zweite Ende der Leitung, welches aus dem Ofen herausragt, wurde mittels Teflonring und Verschraubung an die Brenngasleitung angeschlossen (siehe Abbildung 3-3). Um die Verschraubung vor Hitzeschäden zu schützen, musste der zwischen Keramikrohr und Ofenwand bestehende Spalt mit Dämmmaterial ausgekleidet werden. Der Luftanschluss erfolgte durch ein Edelstahlrohr, das von außerhalb des Ofens bis hinein in die Keramik reicht. Die Ofentemperatur wurde so geregelt, dass der Temperaturgradient an der Zelle kleiner als ein Kelvin pro Minute war bzw. der Temperaturunterschied zwischen Ofentemperatur und Zelltemperatur kleiner  $40\text{K}$  sein musste. Für die Versuche wurden Stickstoff, Wasserstoff, Formiergas und synthetische Luft mit einem Mischungsverhältnis von  $20\%\text{O}_2$  und  $80\%\text{N}_2$  verwendet. Das Formiergas wurde zum Spülen der Zelle zwischen den Versuchen verwendet, damit die Zelle nicht aufoxidierte.

Der Wasserdampfgehalt wurde durch Temperaturänderungen des Befeuchters geregelt. Diese Temperatur ist abhängig vom geforderten Wasserdampfgehalt und des vorhandenen Volumenstroms, der durch den Behälter strömt. Parallel dazu wurde der gewünschte Teergehalt eingestellt. Dafür wurde ein Behälter, gefüllt mit Naphthalin, auf eine Temperatur von ca.  $84,8^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Teerbelastung wurde durch Veränderungen des Volumenstroms, der durch den Behälter fließt, geregelt. Vor dem Versuchsstart mussten die Begleitheizungen eingeschaltet werden, um das Auskondensieren des Teers

zu verhindern. Vom Bedienpanel aus wurden alle Temperaturen und die Gaszusammensetzungen eingestellt. Während des Versuchs wurde zwischen FID und Gasanalysator gewechselt und zur Messung der Gaskonzentration vor und nach der Zelle wurde das Dreiwegeventil betätigt (siehe Abbildung 3-6). Anschließend wurden die Gase in die Absaugung und weiter ins Freie geleitet.

### **5.1.1 Reduzieren der Zelle**

Sobald die SOFC die Betriebstemperatur erreicht hatte, wurde mit dem Reduzieren der Zelle begonnen. Wie in Abbildung 5-1 ersichtlich, wurde zuerst ein Stickstoffvolumenstrom und kurz danach ein sehr kleiner Wasserstoffvolumenstrom eingestellt. Kurz darauf stieg die Zellenspannung rasch an. Hier war es wichtig, den Wasserstoffgehalt nicht zu schnell zu erhöhen, da der Reduziervorgang eine exotherme Reaktion ist. Entsteht ein zu hoher Temperaturgradient, kann ein Schaden an der Anodenoberfläche eintreten. Sobald die Zellenspannung annähernd konstant war, konnte der Wasserstoffvolumenstrom erhöht und der Volumenstrom des Stickstoffs gesenkt werden. Damit wurde die  $H_2/N_2$  Konzentration schrittweise erhöht. Dies kann man an dem Treppemuster der Volumenströme sehen. Im Gegensatz dazu, ist ein derartiges Treppemuster bei der Zellenspannung kaum erkennbar, was ein Indiz dafür ist, dass die Zelle tatsächlich aufoxidiert war. Bei der Reduzierung wurde das Nickeloxid langsam zu Nickel reduziert. Der frei gewordene Sauerstoff reagierte mit Wasserstoff zu Wasser.

Wurde ein Großteil des Nickeloxids reduziert, so zeigte sich, dass die Spannungszunahme bei Erhöhung der  $H_2/N_2$  Konzentration immer kleiner wurde. Somit war die Zelle aktiviert und betriebsbereit. Ab diesem Zeitpunkt musste darauf geachtet werden, dass ausreichend Brenngas durch die SOFC floss, um eine Aufoxidierung durch die Umgebungsluft zu verhindern.

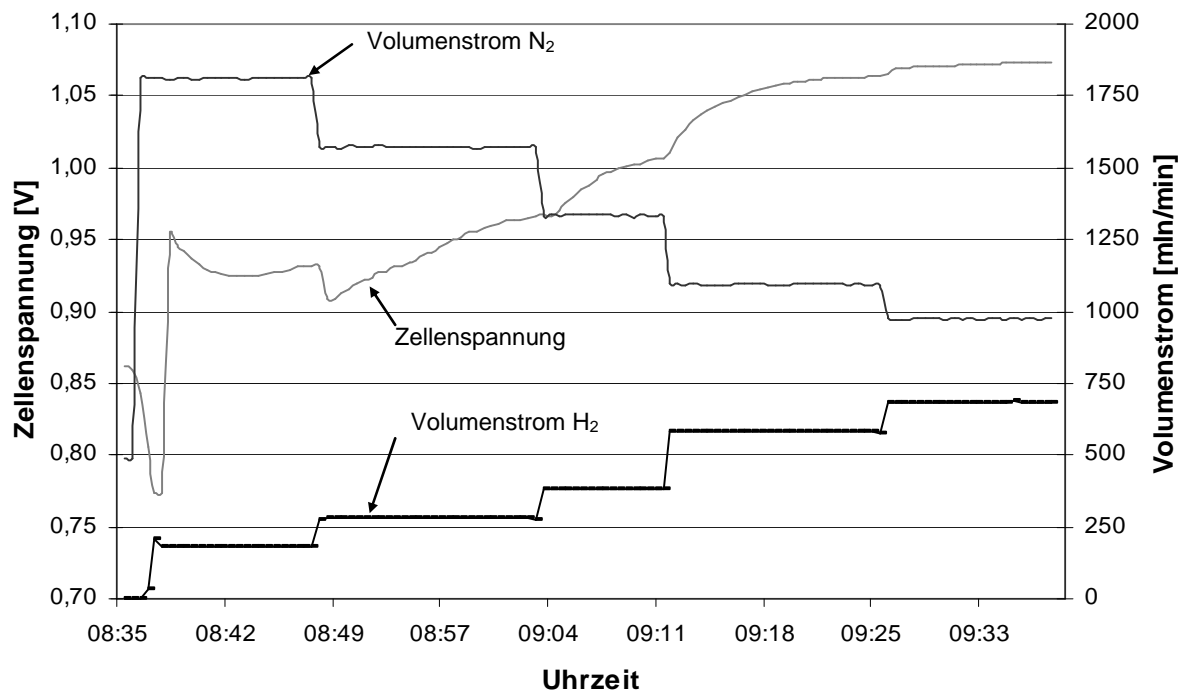


Abbildung 5-1: Reduzieren der SOFC

## 5.2 Reformierungsversuche mit einzelnen Zellkomponenten

Aus vorangegangenen Versuchen war bekannt, dass Naphthalin in der SOFC reformiert werden kann. Da die Anodenseite aus mehreren Komponenten besteht war unklar, welche Komponente der Zelle wie stark für die Reformierung verantwortlich ist. Aus diesem Grund wurden mit jeder Komponente Versuche mit Teer (Naphthalin) durchgeführt. Die unterschiedlichen Versuchsaufbauten sind in Kapitel 4.1 dargestellt.

### 5.2.1 Reformierungsversuche ohne Anode

#### Konfiguration I

Die Versuche fanden bei Temperaturen von 500°C, 600 °C, 700°C, 800°C und 900°C statt. Dabei wurde bei jeder Temperatur der Wasserdampfgehalt des Brenngases im Bereich von 0 bis 20-vol% variiert. Der Wasserstoffgehalt wurde bei 21vol% konstant gehalten. Der Naphthalinanteil (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) wurde auf 0ppm und auf 3000ppm eingestellt. Der restliche Anteil bestand aus Stickstoff.

**Tabelle 5-1: Volumenströme bei 20vol% Wasser**

	[%]	[ml/min]
H <sub>2</sub>	21,8	574
N <sub>2</sub> gesamt	31	815
N <sub>2</sub> Teer	25,2	664
H <sub>2</sub> O	21,8	574
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,32	8,4
Gesamt	100	2633

Die in Tabelle 5-1 angeführten Prozentwerte sind „Soll-Werte“. Die Werte in ml/min sind die gemessenen Volumenströme bei den MFCs. Diese Volumenströme wurden zur Berechnung der tatsächlichen Konzentration herangezogen und mit den gemessenen Werten des GAs verglichen.

Mit diesem Versuch wurde festgestellt, ob oder wieviel die Nickelnetze und der Nickelschaum zur Umsetzung des Naththalins beitragen. Weiters wurde der Zusammenhang mit dem Wasseranteil analysiert.

Es stellte sich heraus, dass auch ohne Anode der Teer zu einem großen Teil reformiert wird. In Abbildung 5-2 ist der Verlauf des FID-Signals über der Zeit aufgetragen. Es wurde zuerst der Wert vor der Anode gemessen und anschließend mit dem Dreiwegeventil (siehe Abbildung 3-6) umgeschaltet, um die Teerbelastung nach der Anode zu messen.

Es stellte sich heraus, dass das FID-Signal mit steigender Zelltemperatur stark abnimmt. Dies lässt darauf schließen, dass die Reformierung bei höheren Temperaturen stärker abläuft als bei niedrigeren. Die gemessene Teerkonzentration war bei 700°C deutlich höher als jene bei 800°C und 900°C.

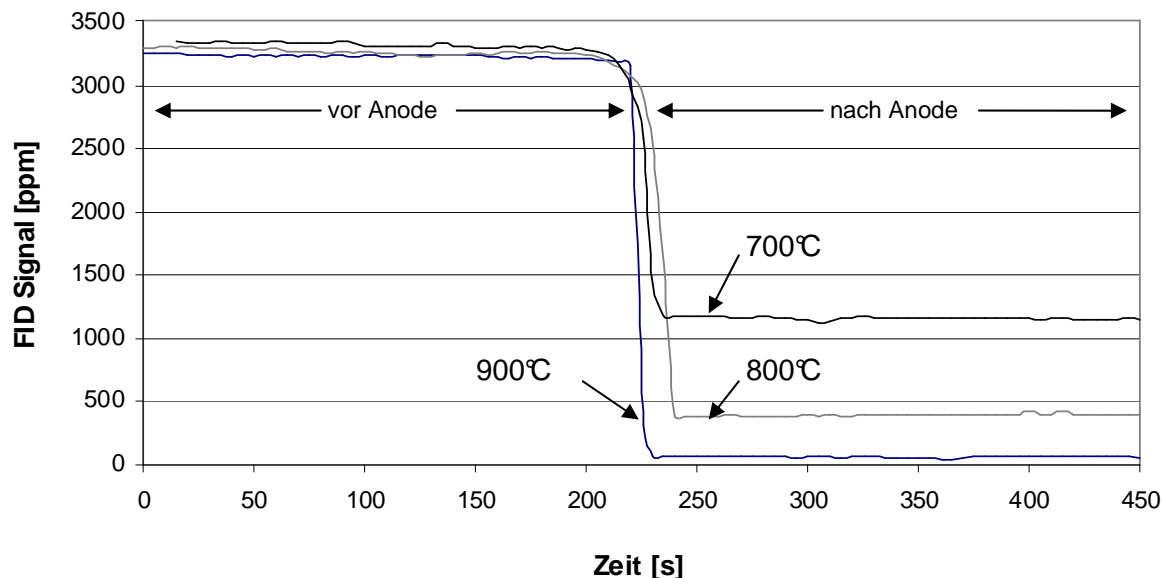


Abbildung 5-2: FID Signal bei versch. Temperaturen (21,8% $H_2$ , 21,8% $H_2O$ , 3200ppm)

Zum Vergleich dazu wurde der Versuch mit 0% Wasser im Brenngasstrom durchgeführt: Hier wurde die gleiche Konzentration an Wasserstoff und Naphthalin eingestellt. Weiters wurde versucht, den Gesamtvolumenstrom annähernd gleich zu halten.

Tabelle 5-2: Volumenstrom ohne Wasser

	[%]	[ml/min]
$H_2$	22,6	573
$N_2$ gesamt	50,9	1289
$N_2$ Teer	26,2	664
$H_2O$	0	0
$C_{10}H_8$	0,31	7,9
Gesamt	100	2534

Wie in Abbildung 5-3 ersichtlich, war die Beladung an Naphthalin vor der Anode in etwa gleich hoch als jene beim Versuch mit 20% Wasser. Die Teerbeladung nach der Anode war bei 900°C leicht höher als im vergleichbaren Versuch. Hingegen fiel der Wert für 700°C viel geringer aus als beim Versuch mit 20% Wasser. Dies deutet darauf hin, dass das Wasser bei höheren Zelltemperaturen hilfreich für die Teerumwandlung ist. Dieser Trend wurde auch durch die Versuche mit 5% Wasser und 10% Wasser bestätigt. Bei niedrigeren Temperaturen scheint das Wasser eher hindernd für die Teerumsetzung zu wirken. Die Ergebnisse für 500°C bis 700°C wurden nicht näher untersucht, da die SOFC bei einer Betriebstemperatur von über 800°C betrieben werden soll



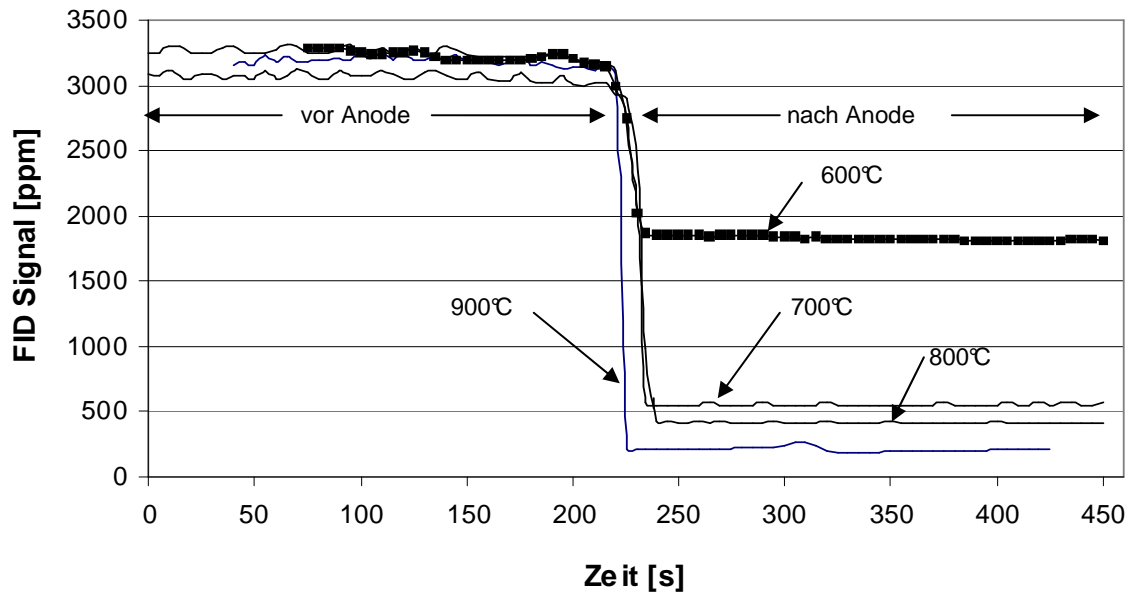


Abbildung 5-3: FID Signal bei versch. Temperaturen 22,5% $H_2$ , 0% $H_2O$ , 3100ppm

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 5-4 die gemessenen  $CO$ - und  $CO_2$ -Werte bei 9,5% und 21,8% Wasser über der Zelltemperatur aufgetragen. Weiters sind hier die Gleichgewichtskonzentrationen zu den einzelnen Versuchen eingezeichnet.

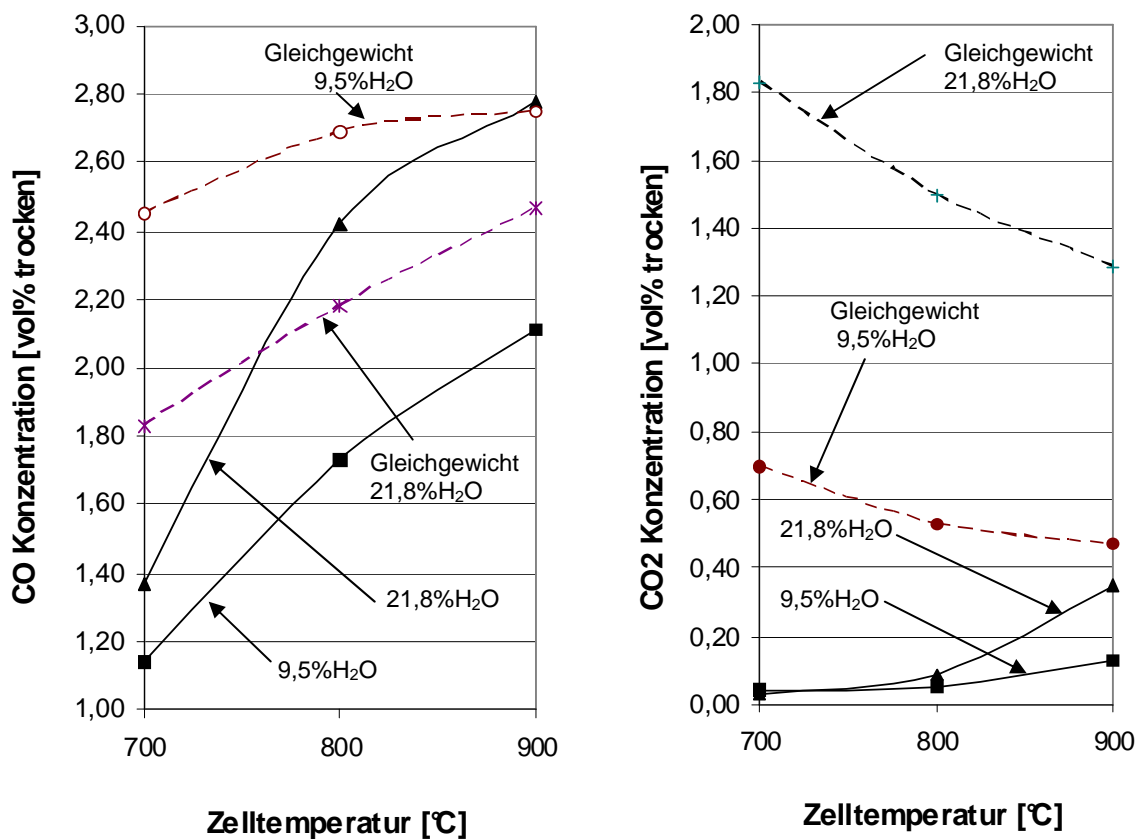


Abbildung 5-4:  $CO$  und  $CO_2$  Konzentrationen bei 9,5% und 21,8% Wasser

In Abbildung 5-4 kann man erkennen, dass die gemessenen Konzentrationen bei 900°C höher sind als bei 800°C und 700°C. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Reformierung bei höherer Zelltemperatur stärker abläuft.

Das Gleichgewicht für CO und CO<sub>2</sub> ist nur für 9,5% und 21,8% Wasser eingetragen, da sich nach der Gleichgewichtsberechnung bei 0% Wasser weder CO noch CO<sub>2</sub> bildet. Bei CO<sub>2</sub> war dies, bis auf den Versuch bei 900°C, auch der Fall.

Bei der Kurve mit 21,8% Wasser ist die gemessene CO-Konzentration ab 800°C höher als die Gleichgewichtskonzentration. Parallel dazu ist die gemessene CO<sub>2</sub>-Konzentration um einiges niedriger als die Gleichgewichtskonzentration. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil des CO als Zwischenprodukt fungiert und noch nicht zu CO<sub>2</sub> umgewandelt wurde. Vergleicht man die FID-Werte vor und nach der Anode, so stellt sich eine Reformierungsrate bei 900°C von ca. 98% ein, bei 800°C von ca. 87% und bei 700°C von ca. 83%. Die Differenz zwischen 800°C und 700°C ist 4%. Bei etwa gleichen CO<sub>2</sub>-Werten ist der CO-Gehalt bei 700°C aber deutlich geringer als bei 800°C. Das kann bedeuten, dass Zwischenprodukte des Naphthalins erzeugt wurden, die vom GA nicht erfasst wurden und parallel für ein niedrigeres FID-Signal sorgten, oder dass Kohlenstoffablagerungen stattgefunden haben.

Weiters ist im CO-Diagramm zu erkennen, dass der Unterschied zwischen der Linie mit 9,5% Wasser und der Gleichgewichtslinie deutlich größer ist als der Unterschied bei der Linie mit 21,8% Wasser. Dies kann bedeuten, dass weniger Teer umgesetzt wurde oder dass Kohlenstoffablagerungen stattgefunden haben. Vergleicht man aber das FID-Signal von Abbildung 5-3 in dem die 0% Wasserkurven eingetragen sind mit den Kurven von Abbildung 5-2, so liegt nur ein sehr kleiner Unterschied vor, nämlich, dass der Teerumsatz bei 20% Wasser geringfügig höher ist. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich, bei geringem Wasseranteil im Brenngas Ablagerungen bildeten.

## **5.2.2 Reformierungsversuche ohne Nickelnetze und ohne Nickelschaum**

### **Konfiguration II**

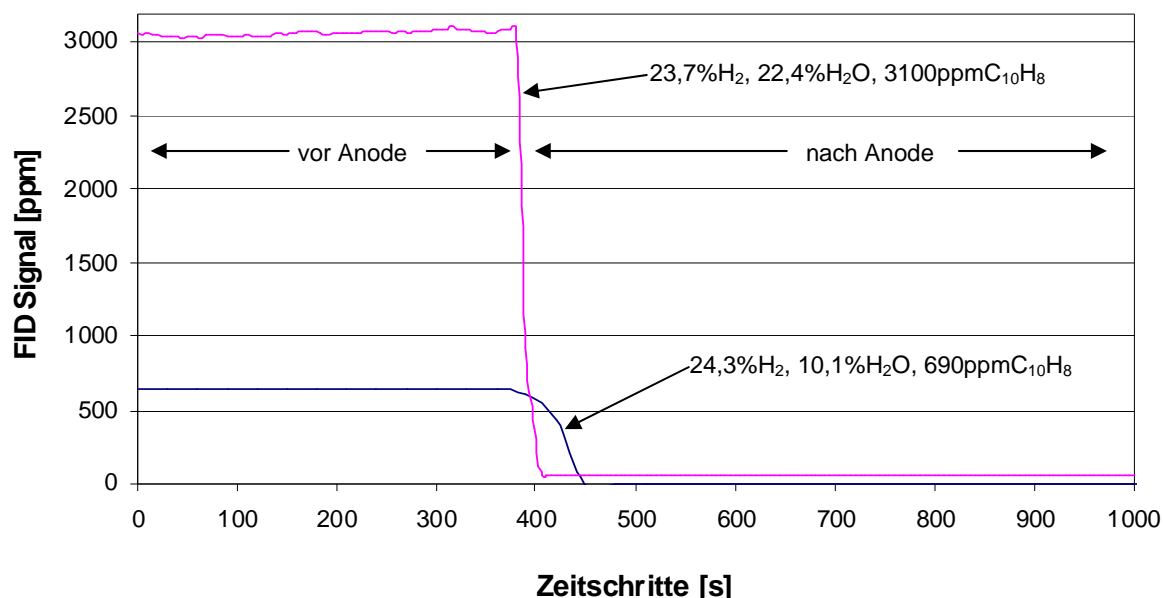
Diese Versuchsreihe wurde bei den Temperaturen 800°C, 850°C und 900°C durchgeführt. Da die SOFC bei Temperaturen von 800°C bis 900°C betrieben werden soll, wurde hier auf Versuche bei niedrigeren Temperaturen verzichtet. Aufgrund der Ergebnisse des Versuchs ohne Anode, wurde der Wassergehalt in diesem Versuch nur mehr im Bereich 10% bis 20% variiert. Die Betriebspunkte 0% und 5% Wasser wurden

außer Betracht gelassen. Die Versuche wurden bei 1000ppm und 3000ppm Naphthalin durchgeführt. Dadurch sollte sich zeigen, wie die Anode auf verschieden hohe Teerfrachten reagiert.

**Tabelle 5-3: Volumenströme und Konzentrationen bei 900°C**

Versuchsreihe:	3100ppm bei 900°C		690ppm bei 900°C	
	[%]	[ml/min]	[%]	[ml/min]
H <sub>2</sub>	23,7	573	24,3	573
N <sub>2</sub> gesamt	57,9	1298	69,5	1547
N <sub>2</sub> Teer	23,5	567	5,5	129
H <sub>2</sub> O	22,4	535	10,1	238
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,31	7,5	0,069	1,6
Gesamt	100	2413		2360

Tabelle 5-3 zeigt die gemessenen Volumenströme zu den Versuchen sowie die daraus resultierenden Konzentrationen. Bei dieser Versuchsreihe war der Teerbehälter undicht. Das ist auch der Grund, weshalb die Teerbeladung nur 690ppm statt 1000ppm betrug. Bei der Einstellung für 3000ppm ergab sich daher eine Naphthalinfracht von 3100ppm anstatt 3400ppm, die sich ohne Leckage ergeben würden.



**Abbildung 5-5: FID Signal ohne Nickelschaum, ohne Nickelnetz, mit Anode bei 900°C**

Bei dieser Versuchsanordnung (nur Anode) wurden die höchsten Umsatzraten erzielt. In Abbildung 5-5 ist das FID-Signal bei 900°C mit den Teerbeladungen 3100ppm und

690ppm Naphthalin aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass bei 690ppm Teerbeladung beinahe alles umgesetzt wurde. Laut FID-Signal hatte der Gasstrom nach der Anode eine Teerbeladung von etwa 2ppm. Bei 800°C wurden noch 15ppm, bei 850°C noch 5ppm gemessen (Siehe mehr dazu in Tabelle 5-4).

Das FID-Signal bei 900°C und 3100ppm zeigt ebenfalls, dass die Anode im Stande ist beinahe die gesamte Teerfracht umzusetzen. Hier wurde mit dem FID nach der Anode noch eine Teerbeladung von etwa 47ppm gemessen. Zum Vergleich dazu wurden bei 800°C noch etwa 520ppm gemessen. Auch bei dieser SOFC-Anordnung zeigte sich die Temperaturabhängigkeit der Reformierung (Siehe mehr dazu in Tabelle 5-4).

Die Gaskonzentrationen wurden bei diesem Versuch mit einem anderen GA gemessen, da der bestehende GA defekt wurde. Deshalb mussten die Messergebnisse per Hand aufgezeichnet werden. Weiters konnte dieser GA die CO-Werte nur auf eine Kommastelle anzeigen. Aufgrund der hohen Umsetzungsraten in dieser Versuchsreihe waren die gemessenen Werte teilweise geringfügig höher als bei den Vergleichswerten aus der Gleichgewichtsberechnung. Dies liegt aber im Bereich des Rundungsfehlers aufgrund der GA-Anzeige mit nur einer Kommastelle. Diese Übereinstimmung ist ein Indiz dafür, dass die Teerbeladung tatsächlich umgesetzt wurde und keine Ablagerung von elementarem Kohlenstoff stattgefunden hat.

In Abbildung 5-6 sind die gemessenen  $H_2$ -Werte den Gleichgewichtswerten gegenübergestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Unterschied bei 800°C zwischen gemessenem  $H_2$ -Wert und Gleichgewichtswert größer ist als bei 900°C. Dies lässt sich dadurch erklären, dass noch nicht der gesamte Teer umgesetzt wurde. Im Vergleich dazu, ist dies bei den Punkten mit 690ppm nicht der Fall da hier bei beiden Temperaturen alles umgesetzt wurde.

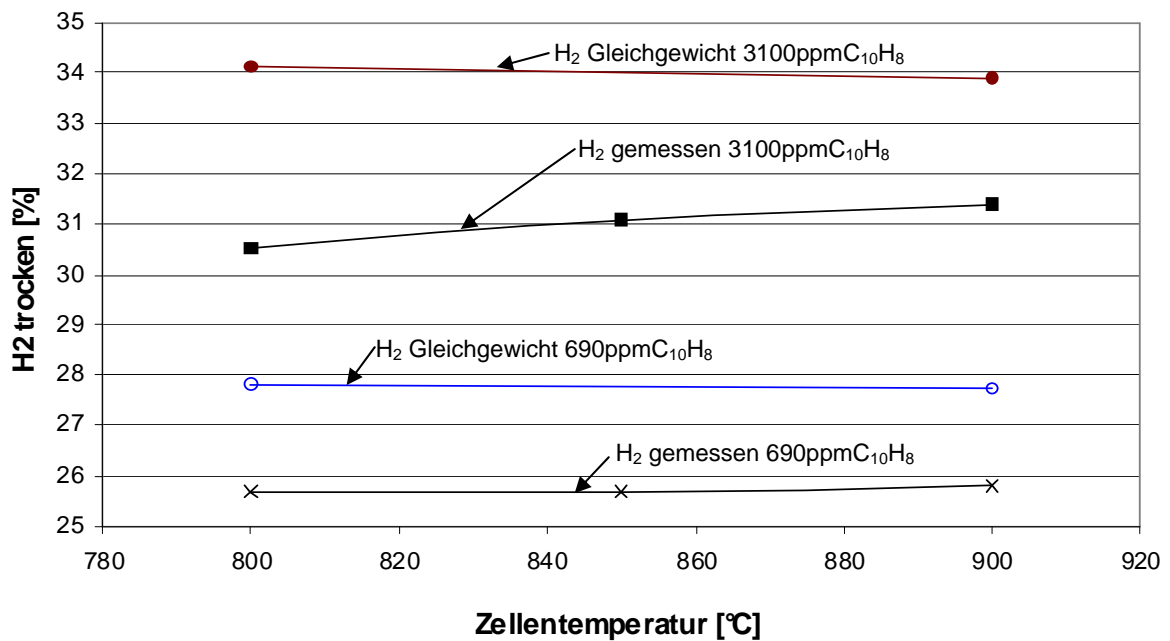


Abbildung 5-6: H<sub>2</sub> trocken für 690ppm und 3100ppm nach Anode

Der absolute Unterschied zwischen den Gleichgewichtswerten und den gemessenen Werten lässt sich durch den jeweils aufgetretenen H<sub>2</sub>-Schlupf zwischen SOFC und GA erklären. Dieser H<sub>2</sub>-Schlupf bewegte sich im Bereich von 0,8% bis 1,1%.

Bei den Versuchen von Kapitel 5.2.2 und 5.2.3 waren die Nickelnetze und der Nickelschaum nicht eingebaut. Dadurch war der Strömungsquerschnitt in der Zelle größer. Das Brenngas hatte daher theoretisch eine um etwa 10% höhere Verweilzeit im SOFC-Raum als bei der Konfiguration I. Für eine Reformierung des Teers war somit länger Zeit. Dieser Zeitfaktor sollte bei der Betrachtung der einzelnen Umsatzraten berücksichtigt werden.

### 5.2.3 Reformierungsversuche ohne Ni-Netze, ohne Ni-Schaum, ohne Anode

#### Konfiguration III

Bei dieser Anordnung wurde kaum eine Veränderung des Teergehalts festgestellt. Das ist darauf zurück zu führen, dass bei dieser Anordnung keine Bauteile aus Nickel (Nickel stellt den Katalysator dar) vorhanden waren. Dennoch wurde ein Umsatz bei 900°C festgestellt. Dies ist möglicherweise darauf zurück zu führen, dass im Keramikgehäuse noch Platindrähte für die Kontaktierung der SOFC vorhanden waren. Diese konnten jedoch wie bereits erwähnt nicht zerstörungsfrei entfernt werden.

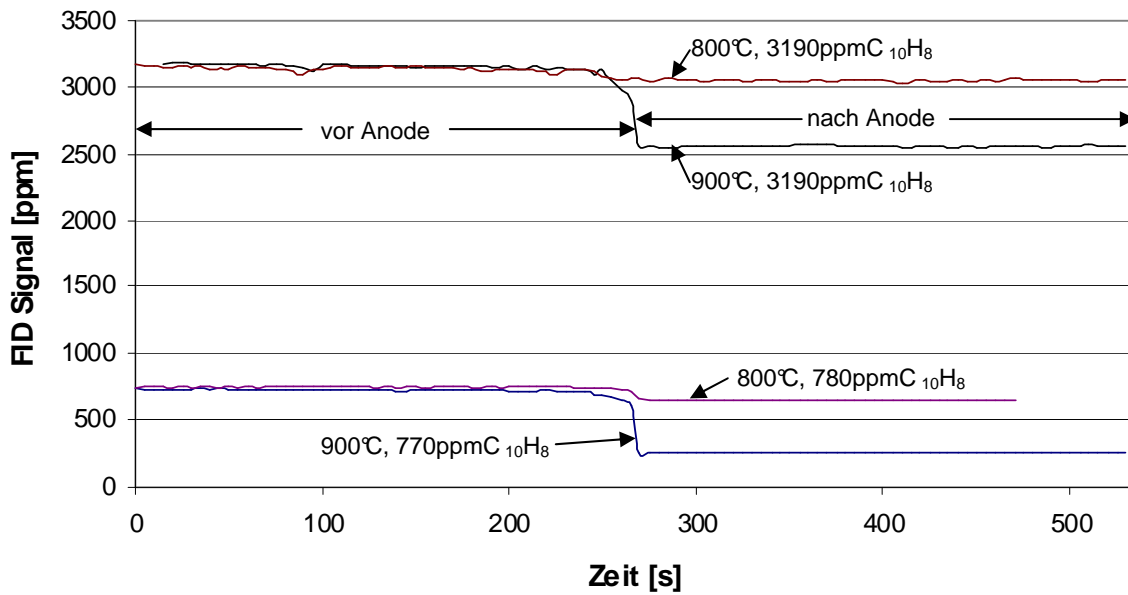


Abbildung 5-7: FID Signale, bei 800°C und 900°C für 770ppm und 3190ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

Bei dem Versuch mit 770ppm Naphthalin bei 900°C konnte mit dem GA keine CO- und nur eine sehr kleine H<sub>2</sub>-Bildung gemessen werden. Weiters wurde nur eine sehr geringe Menge an CO<sub>2</sub> gemessen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Reformierung in der Zelle nur im Beisein eines Katalysators schnell genug stattfinden kann.

### 5.2.4 Vergleich der FID-Signale

Zusammenfassend sind in Tabelle 5-4 die FID Signale für die in Kapitel 5.2 diskutierten Versuche aufgelistet.

Tabelle 5-4 : Gegenüberstellung der FID Signale

Versuchs- kennzeichnung	800°C			900°C		
	FID Signal vor Anode	FID Signal nach Anode	Umsatzrate	FID Signal vor Anode	FID Signal nach Anode	Umsatzrate
	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]
Kat.I; 0%H <sub>2</sub> O	3100	420	86	3160	220	93
Kat.I; 5%H <sub>2</sub> O	3220	150	95	3200	226	93
Kat.I; 8,7%H <sub>2</sub> O	3160	350	89	3200	480	85
Kat.I; 21,8%H <sub>2</sub> O	3200	410	87	3240	68	98

Versuchs- kennzeichnung	800°C			900°C		
	FID Signal vor Anode	FID Signal nach Anode	Umsatzrate	FID Signal vor Anode	FID Signal nach Anode	Umsatzrate
	[ppm]	[ppm]	[%]	[ppm]	[ppm]	[%]
Kat.II; 10%H <sub>2</sub> O	730	15	98	680	160	94,7
Kat.II; 15%H <sub>2</sub> O	810	14	98,3	3080	46	98,5
Kat.II; 19,9%H <sub>2</sub> O	740	13	98,2	730	2	99,7
Kat.II; 22,3%H <sub>2</sub> O	3200	520	84	3130	47	98,5
Kat.II; 34,1%H <sub>2</sub> O	3430	600	82			
Kat.III; 15%H <sub>2</sub> O	820	690	15	780	260	67
Kat.III; 19,9%H <sub>2</sub> O	780	640	18	770	250	67
Kat.III; 22,3%H <sub>2</sub> O	3180	2840	11	3180	2410	24
Kat.III; 29,1%H <sub>2</sub> O	810	650	20	890	290	68

### 5.3 Kennlinienvergleich: H.C. Starck / Institut für Wärmetechnik

Die Kennlinie von H.C. Starck wurde bei einer Zellentemperatur von 850°C aufgezeichnet. Die Gaskonzentration war 40%H<sub>2</sub>, 5%H<sub>2</sub>O und 55%N<sub>2</sub>. Die Gaskonzentration wurde am IWT durch Messen des Gasstromes mit Hilfe des GA ermittelt. Dabei wurden folgende Volumenströme eingestellt:

Tabelle 5-5: Volumenströme für Referenzversuch

	[vol%]	[ml/min]
H <sub>2</sub>	40,2	960
N <sub>2</sub>	55,6	1327
H <sub>2</sub> O	4,2	100

Durch diesen Versuch sollte festgestellt werden, wie groß die Widerstände und Verluste im Vergleich zur theoretischen Nernst Kennlinie, zur Kennlinie von H.C. Starck und zur bereits früher am IWT gemessenen Kennlinie vom September 2009 sind.

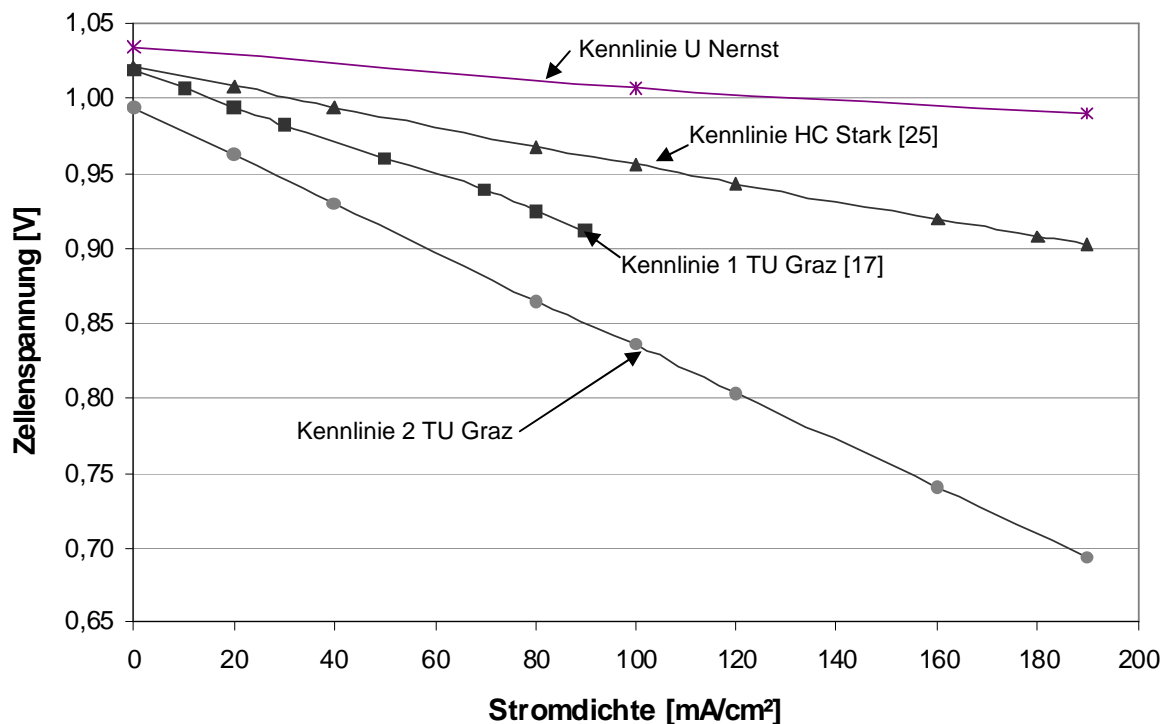


Abbildung 5-8: U/I Kennlinienvergleich HC Starck zu IWT, 40%H<sub>2</sub>, 5%H<sub>2</sub>O, 55%N<sub>2</sub>

Die „Kennlinie 1 TU Graz“ wurde im September 2009 am IWT aufgenommen. Die „Kennlinie 2 TU Graz“ ist jene, die im Rahmen dieses Versuchs aufgenommen wurde. Wie in Abbildung 5-8 ersichtlich, ist die gemessene Spannung im Leerlauf deutlich niedriger als die von HC Starck und jene aus September. Der Grund dafür ist vermutlich die gebrochene Zelle. Denn es wurde ein Verlust von 2,4vol% Wasserstoff über die SOFC gemessen. Weiters ist zu erkennen, dass die zuletzt aufgenommene Kennlinie 2 steiler abfällt als die Kennlinie 1. Dies ist dadurch erklärbar, dass die Zelle an einer Seite eingebrochen ist und dadurch die Verbindung zwischen Anodenoberfläche und Nickelnetz schlechter war. Dieser Übergang stellt einen Widerstand dar, der sich sowohl auf die Kontaktierung für die Stromabnahme auswirkt als auch auf die Spannungsabnahme. Bei diesem Versuch konnte eine Stromdichte von 190mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Die Situation ist in Abbildung 5-9 links in Form eines Ersatzschaltbildes dargestellt.



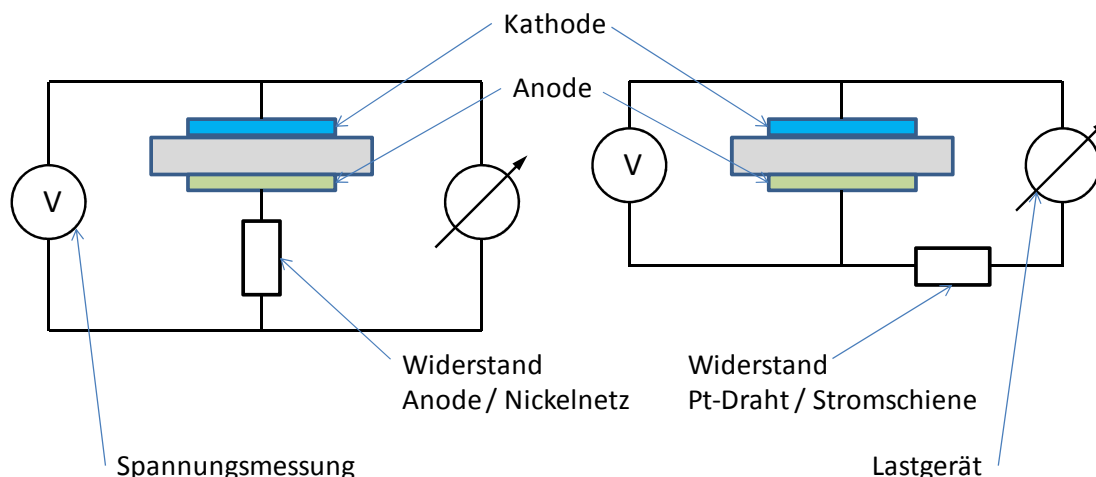


Abbildung 5-9: linkes Ersatzschaltbild für Kennlinie2, rechtes für Kennlinie1

Bei der Kennlinie 1 konnte nur eine Stromdichte von  $90\text{mA}/\text{cm}^2$  erreicht werden, obwohl die Spannung weniger abgefallen ist als bei Kennlinie 2. Dies kann durch die schlechtere Kontaktierung der stromführenden Leitungen begründet werden. Denn bei Kennlinie 2 wurde der Platindraht mit der Stromschiene des Lastgeräts verschweißt und nicht wie bei Kennlinie 1 nur umwickelt. Somit war die treibende Spannung, die am Lastgerät anstand, bei Kennlinie 1 zu gering, um noch höhere Stromdichten erzielen zu können.

## 5.4 Versuche mit elektrischem Strom

### 5.4.1 U/I-Kennlinien bei unterschiedlichen Teerfrachten

Die Kennlinien wurden bei  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  gemessen. Die Teerfracht wurde zwischen  $0\text{ppm}$  und  $3000\text{ppm}$  variiert. Es wurde ein Wassergehalt bei allen Versuchen von  $20\%$  eingestellt. In Tabelle 5-6 sind die Volumenflüsse und die daraus folgenden Konzentrationen angeführt.

Tabelle 5-6: Konzentrationen und Volumenflüsse bei  $800^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$

Versuchsreihe	0ppm $\text{C}_{10}\text{H}_8$		1290ppm $\text{C}_{10}\text{H}_8$		2230ppm $\text{C}_{10}\text{H}_8$		3840ppm $\text{C}_{10}\text{H}_8$	
	[%]	[ml/min]	[%]	[ml/min]	[%]	[ml/min]	[%]	[ml/min]
$\text{H}_2$	23,4	573	23,5	573	23,4	573	23,6	573
$\text{N}_2$ gesamt	57,3	1396	57,2	1396	57,0	1396	57,5	1396
$\text{N}_2$ Teer	0	0	8,7	212	15,7	384	27,4	664
$\text{H}_2\text{O}$	19,3	471	19,2	468	19,4	477	18,6	450
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	0	0	0,129	3,1	0,223	5,5	0,384	9,3
Gesamt	100	2440	100	2440	100	2451	100	2428

Bei diesem Versuch wurde schrittweise die Stromstärke erhöht und die dabei entstehende Zellspannung aufgezeichnet. In Abbildung 5-10 ist die U/I-Kennlinie für 800°C Zelltemperatur mit variierendem Naphthalinanteil aufgetragen. Bei 0mA/cm<sup>2</sup> ist erkennbar, dass die Spannung der Kurve mit 3840ppm Naphthalin höher ist, als die Spannung der Kurve mit 0ppm Naphthalin. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Teer reformiert wurde und dadurch die Spannung höher war. Der Unterschied der H<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>O-Konzentration ist zu klein, um einen derartigen Unterschied auszumachen. Vergleicht man die 1290ppm-Kurve mit der 3840ppm-Kurve, so wird mit steigender Stromdichte ein sinkender Abstand der Kurven zueinander erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Stromdichte die Umsetzungsrate abnimmt. Der Abstand zwischen der Kurve 1290ppm und 0ppm ist gleich bleibend. Die SOFC war in der Lage, diese 1290ppm Teer auch bei hohen Stromdichten umzusetzen. Bei 3840ppm war dies nicht mehr möglich.

Die Kurve für 2000ppm wurde aufgrund der Unübersichtlichkeit des Diagramms nicht eingezeichnet. Auch diese Kurve nähert sich mit steigender Stromstärke der 1290ppm- und der 0ppm-Kurve an. Beim Verringern der Stromdichten wurden abermals die gleichen Zellspannungen wie beim Hochfahren gemessen, deshalb kann dieser Verlauf nicht auf Ablagerungen zurückzuführen sein.

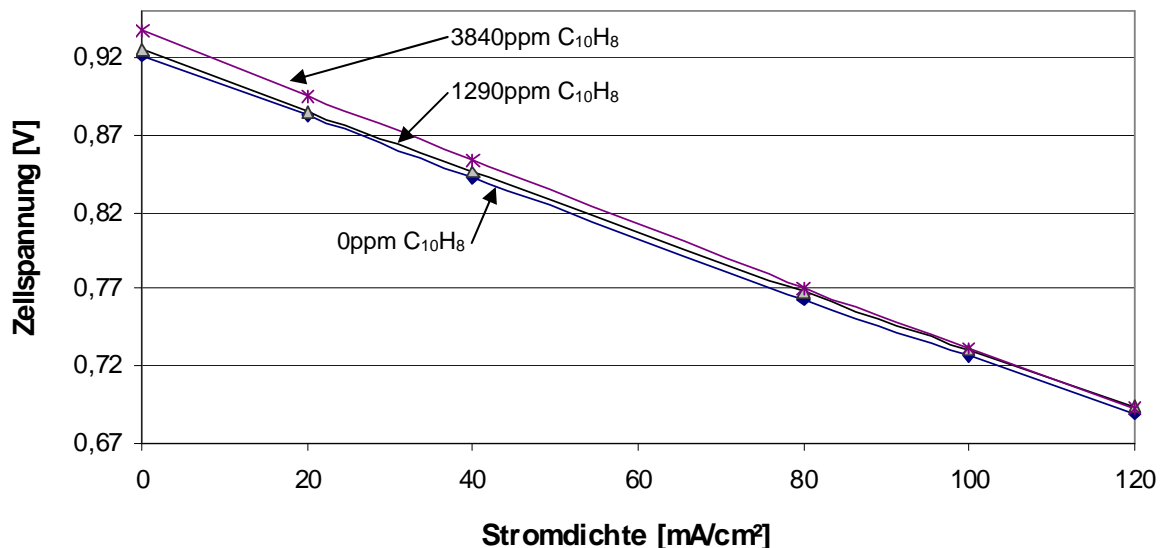


Abbildung 5-10: U/I Kennlinie bei 800°C für 0, 1290 und 3840ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

Parallel dazu wurden die FID Signale aufgezeichnet. Auch diese stiegen mit dem Erhöhen der Stromstärke an. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 5-11 den Verlauf der U/I-Kennlinie für 0ppm, 2230ppm und 3840ppm Naphthalin bei 900°C.

Auch bei diesem Versuch ist eine Erhöhung der Spannung bei den Kurven mit Teer erkennbar. Der Unterschied zur 800°C-Kurve ist der, dass die Steigungen der Kurven zueinander gleich bleiben. Der Abstand der 3840ppm Naphthalin-Kurve zur 0ppm-Kurve bleibt annähernd unverändert. Dies ist ein Anzeichen für eine gleichbleibende Umsetzungsrate.

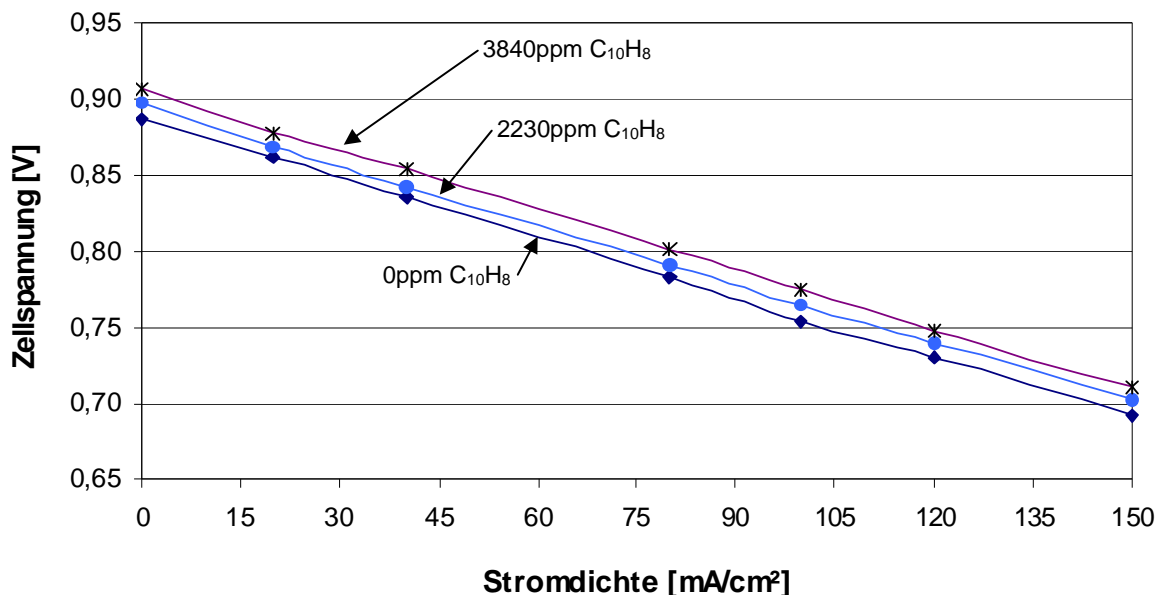


Abbildung 5-11: U/I Kennlinie bei 900°C für 0, 2230 und 3840ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>

Weiters stieg das FID Signal bei diesem Versuch kaum mit steigender Stromstärke an, was ein weiteres Indiz für die gleichbleibende Umsetzungsrate ist.

Bei der Betriebstemperatur von 800°C und 3840ppm wurde nach dem Abschalten des Teerstromes noch CO, CO<sub>2</sub> und ein erhöhter H<sub>2</sub>-Wert gemessen. Dies lässt auf Kohlenstoffablagerungen an der Anode schließen, die langsam wieder abgebaut werden. Dabei reagiert das Wasser des Brenngasstromes mit den abgelagerten Kohlenstoffpartikeln aufgrund heterogener Wassergasreaktion zu CO und H<sub>2</sub>.

#### 5.4.2 Fuel Utilization bei unterschiedlicher Teerfracht

Die Fuel Utilization wird in vol%H<sub>2</sub> trocken angegeben. Die Berechnung wurde wie folgt durchgeführt:

$$U_f = \frac{H_{2\text{Leerlauf}} - H_{2\text{Betrieb}}}{H_{2\text{Leerlauf}}} \quad (5-1)$$

Die Untersuchung der Fuel Utilization wurde bei 800°C, 850°C und 900°C durchgeführt. Es wurde der Versuch von Kapitel 5.4.1 herangezogen. Für die Betrachtung der Fuel Utilization wurden die Messwerte des GA verwendet. Die Wasserstoffwerte in Abbildung 5-12 sind ebenfalls auf den trockenen Zustand bezogen. In dem Diagramm ist ersichtlich, dass bei Erhöhung der Stromdichte die Fuel Utilization von 0 weg ansteigt. Das heißt, dass mit steigender Stromdichte mehr Wasserstoff zu Wasser reagiert. Die Kurve mit 3840ppm stieg am wenigsten an, da bereits aufgrund der Reformierung des Teers die Wasserstoffkonzentration anstieg. Der Umsatz an H<sub>2</sub> bzw. CO ist bei gegebener Stromstärke über den Sauerstoffionenstrom theoretisch berechenbar:



$$\dot{n}_{O_2} = \frac{I}{4 * F} \quad (5-3)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I}{2 * F} \quad (5-4)$$

Die Menge H<sub>2</sub>, die verbraucht wird, ist im Verhältnis bei der 3840ppm-Kurve kleiner als bei den anderen Kurven, weil durch den Teer mehr H<sub>2</sub> vorhanden ist. Die Kurve mit 0% Naphthalin steigt am steilsten an, da der verbrauchte Wasserstoffanteil verhältnismäßig groß ist.

Bei dieser Betrachtung fließt kein CO als Brennstoff ein, da der Anteil im Brenngas sehr klein ist, darüber hinaus ändert sich CO nicht mit steigendem Strom.

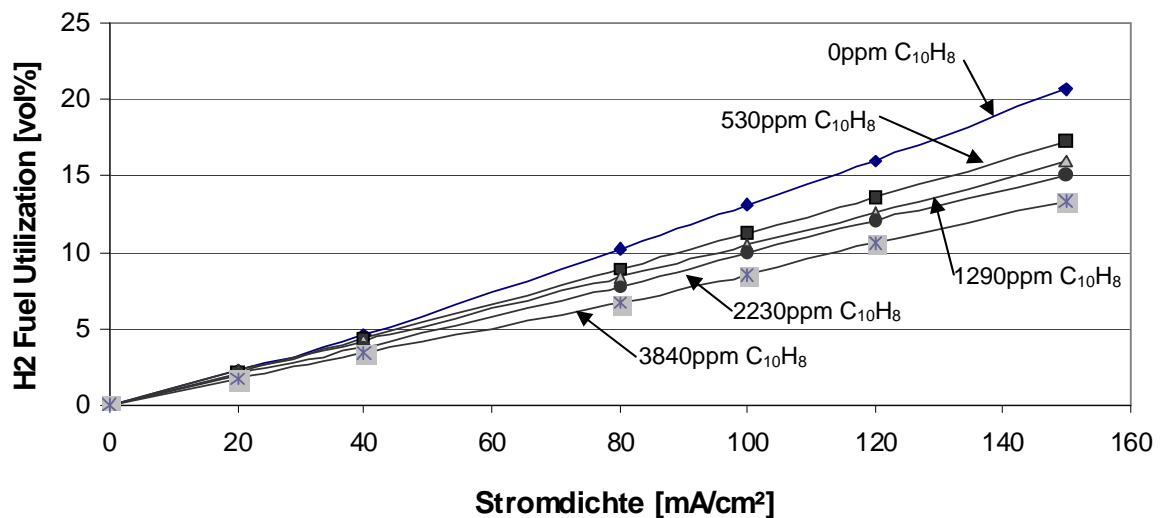
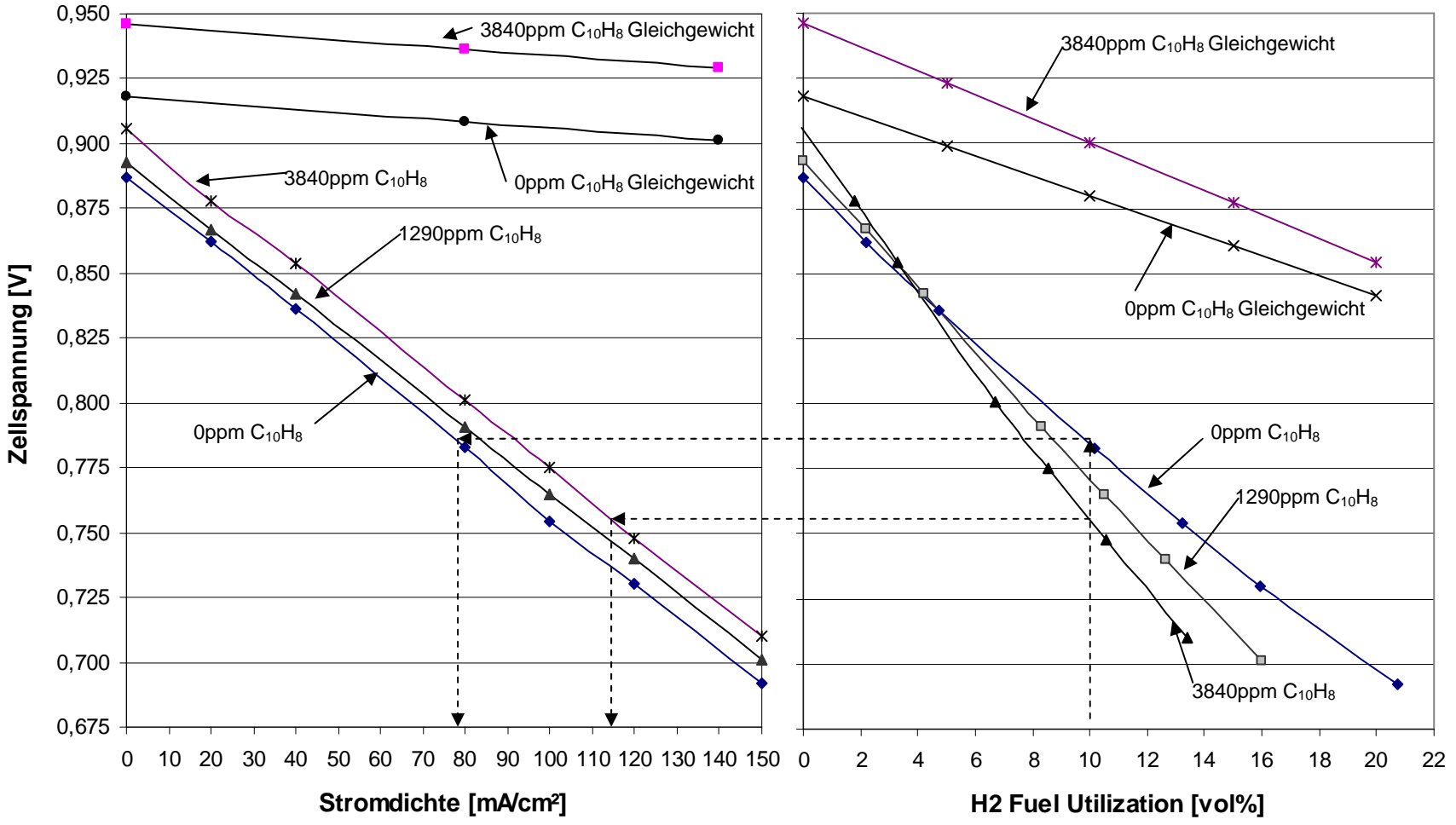


Abbildung 5-12: Fuel Utilization bei unterschiedliche C10H8 Beladungen, 900°C

Wie Abbildung 5-12 zeigt, liegt der Unterschied der Fuel Utilization bei etwa 8% zwischen der 3840ppm-Kurve und der 0ppm-Kurve. Trägt man nun die Zellspannung über der Fuel Utilization auf und überträgt diese in ein Diagramm, in dem die Zellspannung über der Stromdichte aufgetragen wurde, lässt sich feststellen, welche Fuel Utilization nötig ist um eine bestimmte Stromdichte und eine bestimmte Zellspannung zu erreichen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5-13 dargestellt. Eingezeichnet ist die Erhöhung der Stromdichte zwischen 3840ppm Teer und 0ppm Teer.

Abbildung 5-1-3: Zusammenhang Fuel Utilization, Stromdichte, Zellschicht, Zellspannung, 900°C



Bei dem in Abbildung 5-13 eingezeichneten Vergleich ist zu erkennen, dass bei gleicher Fuel Utilization mit 3840ppm Teer um etwa  $35\text{mA}/\text{cm}^2$  mehr Strom bei gleichzeitig nur leicht niedrigerer Spannung abgenommen werden kann. Bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  ist die Differenz der höheren Stromdichte kleiner. Im Anhang ist das Diagramm wie Abbildung 5-13 für  $800^\circ\text{C}$  vorhanden.

### 5.4.3 U/I Kennlinien bei unterschiedlichem Luftüberschuss

Beim dem in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Versuch wurde die SOFC unter anderem auch mit verschiedenen Luftvolumenströmen beaufschlagt. Bei allen Versuchen wurde ein Luftvolumenstrom von  $3500\text{ml}/\text{min}$  eingesetzt. Bei der Gaszusammensetzung ohne Teer wurde zusätzlich ein Versuch mit einem Luftvolumenstrom von  $5500\text{ml}/\text{min}$  durchgeführt. Dabei wurde mit dem Volumenstrom von  $5500\text{ml}/\text{min}$  eine höhere Spannung gemessen als mit  $3500\text{ml}/\text{min}$ .

Um die SOFC stöchiometrisch zu betreiben, ist bei einem  $\text{H}_2$ -Volumenstrom von  $573\text{ml}/\text{min}$  ein Luftvolumenstrom von  $1436\text{ml}/\text{min}$  erforderlich.

In Abbildung 5-14 ist eine Gegenüberstellung der Auswirkung von Luftüberschuss zu der Auswirkung mit und ohne Teer bei  $800^\circ\text{C}$  dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Unterschied der Zellspannung aufgrund des erhöhten Luftvolumenstroms über verschiedene Stromdichten kontinuierlich bleibt. Weiters ist die Zellspannung bei der Kurve mit 3840ppm Naphthalin bei 0 Stromdichte am höchsten. Die Spannungserhöhung aufgrund des Naphthalins nimmt jedoch mit steigender Stromdichte soweit ab, dass die Spannungserhöhung durch den Luftüberschuss bei  $5500\text{ml}/\text{min}$  größer wird als jene durch die Teerbeladung.

Abbildung 5-15 zeigt die selbe Gegenüberstellung wie Abbildung 5-14, nur für  $900^\circ\text{C}$ . Darin ist erkennbar, dass die Auswirkung des Luftüberschusses auf die Zellspannung bei niedrigen Stromdichten gering ist, bei höheren Stromdichten jedoch eine merkliche Steigung entsteht. Im Vergleich zur Kurve mit 3840ppm Naphthalin ist die Steigerung der Zellspannung durch höheren Luftüberschuss verhältnismäßig gering, dies sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Stromdichten.

Ein wesentlicher Grund dafür scheint die bei höheren Temperaturen besser ablaufende Reformierung zu sein. Die Zunahme der Zellspannung bei höheren Stromdichten durch Luftüberschuss ist ein Indiz dafür, dass hier durch den höheren Luftvolumenstrom der Sauerstoffpartialdruck an der Kathode erhöht werden konnte, sodass eine

Spannungsdifferenz messbar war. Bei geringeren Stromdichten scheint dieser Effekt noch keine merkliche Auswirkung zu haben.

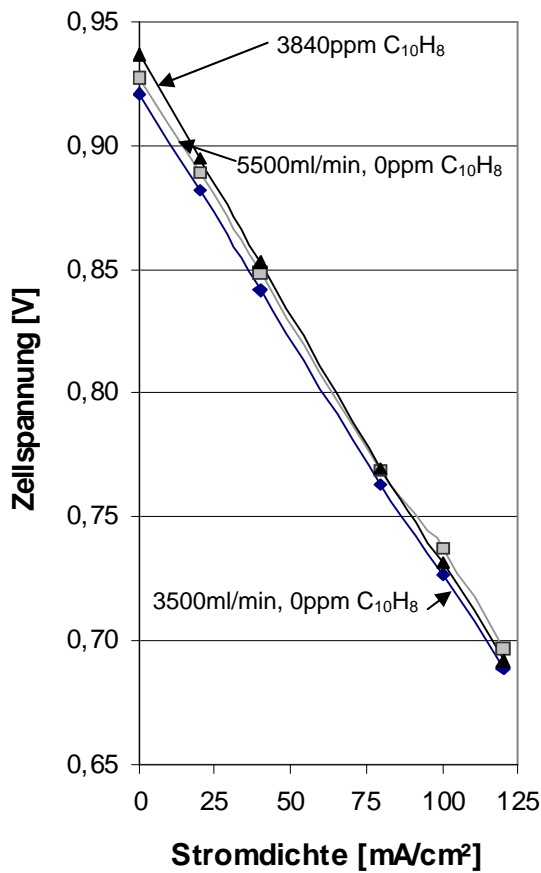


Abbildung 5-14 : Delta Luft / delta C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, 800°C

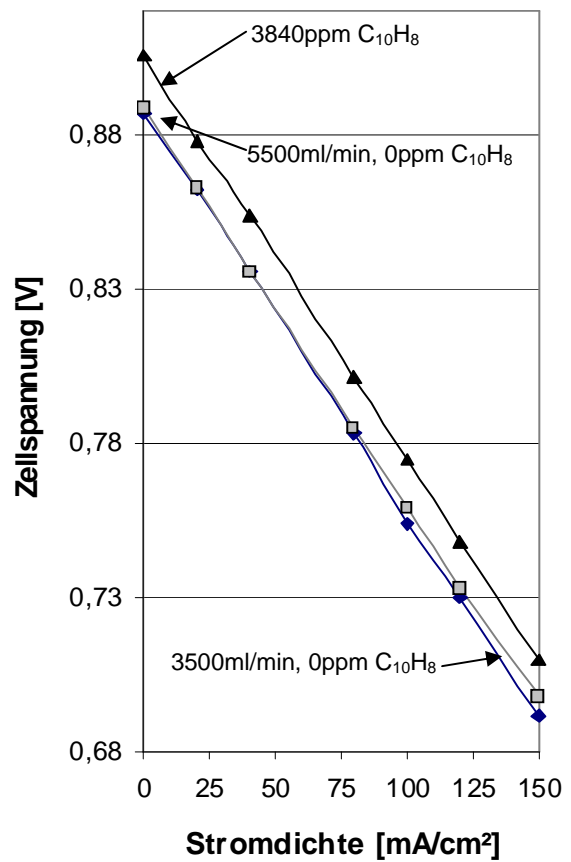


Abbildung 5-15: Delta Luft / delta C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, 900°C

Weiters ist zu erkennen, dass auch wenn kein Strom abgenommen wird, die Kurve mit 5500ml/min sowohl bei 800°C als auch bei 900°C höher ist als jene mit 3500ml/min. Dies ist ein Indiz dafür, dass durch den höheren Luftvolumenstrom auch der Gesamtdruck an der Kathode zunimmt. Somit entsteht ein größerer Sauerstoffpartialdruckunterschied zwischen Anode und Kathode, das in weiterer Folge zu einer Erhöhung der Zellspannung führt.

#### 5.4.4 Auswirkung durch Verweilzeitunterschiede

Um vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden bei allen durchgeführten Versuchen die Einstellungen der Volumenstromregler so gewählt, dass der Gesamtvolumenstrom gleich blieb. In diesem Versuch wurde untersucht, welche Veränderungen durch unterschiedlich hohe Gesamtvolumenströme eintreten. Den Anlass für diesen Versuch gaben die unterschiedlichen Verweilzeiten bei den Versuchen mit unterschiedlichen

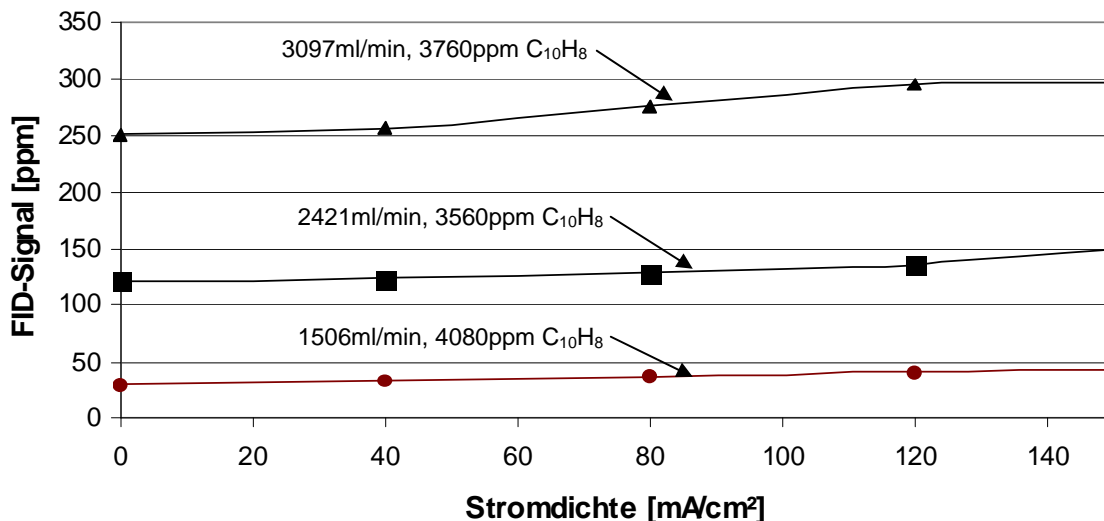


Zellkomponenten. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 850°C und mit folgenden drei Einstellungen durchgeführt:

**Tabelle 5-7: Einstellung für unterschiedliche Verweilzeiten**

Gesamt Volumenstrom:	3097ml/min		2421ml/min		1506ml/min	
	[%]	[ml/min]	[%]	[ml/min]	[%]	[ml/min]
H <sub>2</sub>	23,2	720	23,6	573	22,9	345
N <sub>2</sub> gesamt	58,4	1809	57,7	1396	59,2	891
N <sub>2</sub> Teer	28,8	892	27,4	664	30,5	460
H <sub>2</sub> O	18,2	564	18,6	450	18,6	280
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,376	11,6	0,356	8,6	0,408	6,1

Der Gesamtvolumenstrom von 3097ml/min ergibt zum kleinsten Volumenstrom von 1506ml/min ein Verhältnis von 2,06. Das Gesamtvolumenstromverhältnis zwischen 2421ml/min und 1506ml/min ist 1,61. Durch diese Volumenstromunterschiede hat das Gas eine unterschiedliche Verweilzeit in der SOFC. Es zeigte sich, dass wie in Abbildung 5-16 ersichtlich, die Naphthalinumsetzung mit höheren Volumenströmen abnimmt.



**Abbildung 5-16: FID Signal bei unterschiedlichen Verweilzeiten in der SOFC**

Die Umsetzung des Naphthalins bei 3097ml/min war etwa 77%, bei 2421ml/min etwa 88% und bei 1506ml/min lag die Umsetzung bei etwa 97%. Das bedeutet, je länger das Gas in der SOFC verweilt umso mehr kann reformiert werden. Die Auswirkung auf die Zellspannung ist in Abbildung 5-17 aufgezeigt.

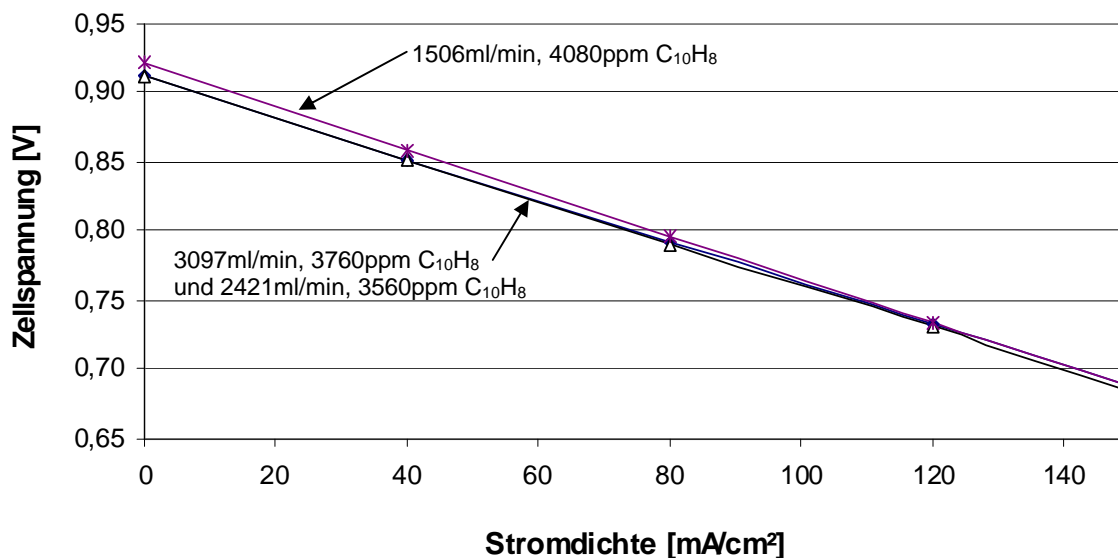


Abbildung 5-17: Zellspannung bei unterschiedlichen Verweilzeiten in der SOFC

In Abbildung 5-17 ist ersichtlich, dass sich für die Volumenströme 3097ml/min und 2421ml/min eine beinahe identische U/I-Kennlinie einstellt. Hingegen bildet sich mit 1506ml/min eine höhere Leerlaufspannung als bei den anderen beiden Volumenströmen. Diese Spannungserhöhung sinkt mit steigender Stromdichte. Kombiniert man das Ergebnis des FID-Signals mit jener der Zellspannung, so zeigt dies, dass durch die verhältnismäßig höhere Teerumsetzung bei 1506ml/min eine höhere H<sub>2</sub>-Konzentration entsteht als bei den anderen beiden Messungen. Diese höhere H<sub>2</sub>-Konzentration bewirkt eine höhere Spannung im Leerlauf. Diese Spannungserhöhung nimmt wiederum ab, wenn durch den Stromfluss mehr H<sub>2</sub>-Moleküle reagieren und somit die H<sub>2</sub>-Konzentration stärker sinkt als bei den beiden höheren Volumenströmen.

## 5.5 Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisse einzelner Versuche

Aufgrund der Versuchsergebnisse ist davon auszugehen, dass bei einzelnen Versuchen Kohlenstoffablagerungen aufgetreten sind. Da Kohlenstoffablagerungen dann entstehen wenn zu wenig Wasser oder zu viel Kohlenstoff in der Gasmischung vorhanden ist, wurde für die einzelnen Versuchseinstellungen das Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis (S/C-Verhältnis) errechnet. Die Werte für mögliche kritische Einstellungen sind in Tabelle 5-8 angeführt.

Tabelle 5-8: S/C Verhältnis kritischer Versuche

Konzentrationen	H <sub>2</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	S/C Verhältnis
	Vol %	Vol %	-
5%H <sub>2</sub> O, 3200ppmC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	5	0,32	1,6
8,7%H <sub>2</sub> O, 3200ppmC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	8,7	0,32	2,7
21,8%H <sub>2</sub> O, 3200ppmC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	21,8	0,32	6,8
18,6%H <sub>2</sub> O, 3840ppmC <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	18,6	0,38	4,9

Wie in Kapitel 2 erwähnt, soll das S/C-Verhältnis bei SOFC-Zellen größer 2 sein um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden. Dementsprechend wäre wie in Tabelle 5-8 erkennbar, nur ein Versuch gefährdet. Da die Kohlenstoffablagerungen auch temperaturabhängig sind, wurden zwei Punkte noch in ein CHO-Diagramm eingezeichnet, um einen Eindruck darüber zu erhalten, wo sich diese Versuchseinstellungen im Diagramm befinden.

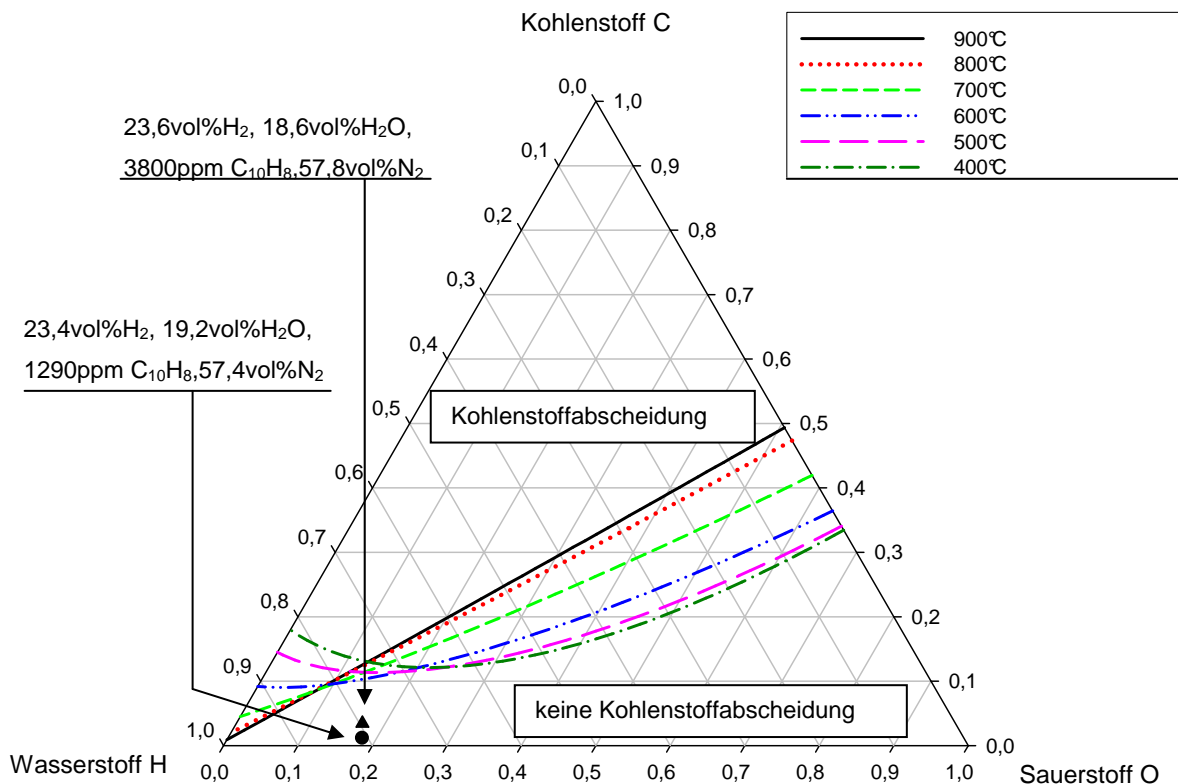


Abbildung 5-18: CHO Diagramm mit kritischen Versuchspunkten

Wie in Abbildung 5-18 ersichtlich, liegen die eingezeichneten Punkte nicht im kohlenstoffabscheidenden Bereich. Der Versuch mit 0% Wasser und Naphthalinanteil

wurde nicht eingezeichnet, da dieser Punkt für den realen Betrieb nicht von großer Relevanz ist.

## 5.6 SOFC vor bzw. nach den Versuchen

Abbildung 5-19 zeigt die verwendete SOFC von der Anodenseite vor dem Versuch.



Abbildung 5-19: verwendete SOFC vor dem Einbau

In Abbildung 5-19 ist ersichtlich, dass die Oberfläche einen grünlichen Farbton aufweist. Weiters ist der Farbton über die gesamte Fläche regelmäßig. Der weiße Rand ist der Elektrolyt und dient als Dichtfläche. Abbildung 5-20 zeigt die SOFC nach dem Versuch.



Abbildung 5-20: SOFC nach dem Versuch

Hier wird deutlich, dass sich ein Teil der Anode von der restlichen Zelle gelöst hat. Weiters sieht man, dass die SOFC entlang des Randes abgebrochen wurde.

## 5.7 Fazit aus den Versuchen

Die Versuche haben gezeigt, dass die SOFC im Stande ist, Naphthalin zu reformieren. Die Reformierung funktioniert bei höheren Temperaturen besser als bei niedrigeren. Wird das Brenngas mit einem Katalysatorelement in der Zelle in Verbindung gebracht, so können Umsatzraten von 90% bis annähernd 100% erreicht werden. Ob diese vollständig auf die Reformierung oder zum Teil auf Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen sind, muss noch weiter geprüft werden. Wird nur die Anode verwendet und sind keine weiteren Katalysatorelemente (Nickelnetze, Nickelschaum) vorhanden, ist es der SOFC ebenso möglich Umsatzraten von annähernd 100% zu erreichen. Diese Erkenntnis zeigt, dass auch ohne Nickelkontaktierungen die Reformierung stattfindet.

Weiters ist wichtig, dass ausreichend Wasser im Brenngas vorhanden ist, um Kohlenstoffablagerungen zu vermeiden. Ein S/C-Verhältnis von größer 3 ist deshalb vorteilhaft.

Eine längere Verweilzeit des Brenngases in der SOFC wirkt sich positiv auf die Naphthalinreformierung aus, da durch eine höhere Verweilzeit wesentlich höhere Umsatzraten erzielt werden können.

Die Versuche wurden mit Teerfrachten bis 4000ppm durchgeführt. Für diesen Bereich wurde festgestellt, dass der reformierte Teer zu einer Erhöhung der Zellspannung im Leerlauf und bei Stromfluss führt.

Geht man von einer bestimmten Fuel Utilization aus und vergleicht dann zwei Gaskonzentrationen, welche nur eine unterschiedliche Teerbeladung haben, miteinander, so erreicht man mit der höheren Teerbeladung höhere Stromdichten bei nur leicht niedrigeren Zellspannungen.

Wird an der Kathode der Luftvolumenstrom erhöht, so ist eine Spannungserhöhung der SOFC erkennbar.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der Brennstoffzellenprüfstand um die Gasanalytik, das Absaugungssystem und um drei Teerbehälter erweitert.

Der Brennstoffzellenprüfstand setzte sich zusammen aus Gasregelstrecke, Teerkonditioniereinheit, Brennstoffzelleneinheit und Gasanalytik. An der Gasregelstrecke wurden die Gaskonzentrationen des Brenngasstroms eingestellt. Weiters wurden der Formiergasstrom und der Luftvolumenstrom an der Gasregelstrecke eingestellt. Es waren ausschließlich Flaschengase in Verwendung. Der Brenngasstrom nahm in der Teerkonditioniereinheit unterschiedliche Teerfrachten auf. Zusätzlich konnte das Brenngas durch einen Befeuchter geleitet werden. Mithilfe des Befeuchters wurde die Wasserkonzentration des Brenngases eingestellt. Die Brenngaskonzentration wurde vor und nach der SOFC gemessen. Mit den eingesetzten Messgeräten konnte die Teerbeladung und die Gaskonzentration gemessen werden. Die verwendete SOFC war eine elektrolytgestützte, planare Einzelzelle mit einer quadratischen Grundfläche und einer aktiven Größe von 9x9cm. Die Kontaktierung der Anode wurde durch Nickelschaum sowie durch ein feines und ein grobes Nickelnetz realisiert. Durch diese aufwendige Kontaktierung sollte eine möglichst ideale Ableitung des elektrischen Stroms gewährleistet werden.

Um herauszufinden, welche Bestandteile der SOFC für die interne Teerreformierung ausschlaggebend sind, wurde die Zelle in drei verschiedenen Konfigurationen zusammengebaut und getestet. Bei den ersten beiden Versuchen wurde abwechselnd die Anode bzw. die Nickelkontaktierung weggelassen. Abschließend wurde der Elektrolyt alleine ohne Anode und Kontaktierung verwendet.. Anhand des ersten Versuches konnte festgestellt werden, wie stark die Reformierung der Teere durch die Nickelnetze und den Nickelschaum ist. An den Ergebnissen konnte man erkennen, dass die Umsetzung erst ab etwa 600°C beginnt und bei höheren Temperaturen verstärkt abläuft. Weiters konnten bei niedrigen Wasserkonzentrationen Anzeichen von Kohlenstoffablagerungen festgestellt werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die restlichen Versuche bei 800°C, 850°C und 900°C durchgeführt sowie mit Wasserkonzentrationen größer 10vol%. Bei der zweiten Versuchsreihe (nur die Anode) wurden sehr hohe Teerumsatzraten gemessen. Die H<sub>2</sub>-Konzentration stieg ebenfalls an, was auf eine Reformierung des Teers schließen lässt.

Konventionelle Bauformen von SOFC-Flachzellen besitzen meist eine Kontaktierung die weniger katalytische Werkstoffe besitzen als die hier verwendete. Daher zeigte dieser Versuch, dass die Anode auch ohne Nickelkontaktierung im Stande ist, den Teer zu reformieren. Diese Erkenntnis ist vorausschauend vor allem für Feldanlagen wichtig, denn dadurch könnte die interne Reformierung des Teers auch in konventionellen, einfacheren und billigeren Brennstoffzellen angewendet werden.

Durch den dritten Versuch (nur der Elektrolyt) sollte festgestellt werden, ob die Temperatur alleine, ohne Verwendung eines Katalysators ausreicht, das Naphthalin zu reformieren. Die Messungen ergaben nur kleine Veränderungen des Teergehalts, was Grund zu der Annahme gibt, dass die Teerreformierung nur im Beisein eines Katalysators rasch ablaufen kann.

Bei den Versuchen mit elektrischem Stromfluss konnte ebenfalls festgestellt werden, dass eine Umwandlung des Naphthalins stattfand und dass in weiterer Folge mehr Wasserstoff an der Anode zur Verfügung stand. Bei gleicher elektrischer Stromdichte konnte somit bei Brenngasen mit Teer eine höhere Zellspannung gemessen werden als bei Brenngasen ohne Teer. Weiters konnte mit teerbeladenen Brenngasen bei gleicher Fuel Utilization mehr Strom abgenommen werden. Vergleicht man die Ergebnisse zwischen 800°C und 900°C so konnte mit höheren Temperaturen auch eine größere Spannungserhöhung durch Teer erreicht werden.

Alle bisherigen Versuche wurden mit Naphthalin durchgeführt. Künftig ist geplant, die SOFC mit synthetischem Holzgas zu betreiben, um weitere Informationen über das Verhalten der Zelle mit anderen Teeren zu erhalten.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] **BP, Firma.** *BP Statistics Review of World Energy June 2009.* London : BP, 2009.
- [2] **Barroso J.M.,** *20-20-20 bis 2020; Klimapolitik als Motor für Wachstum und Beschäftigung.* Europäischen Kommission, 2008.
- [3] **Bundesamt und Forschungszentrum für Wald,** *BFW Praxis Information.* Österreichische Waldinventur. Wien : Bundesamt und Forschungszentrum für Wald, Jänner 2004. Nr. 3 - 2004.
- [4] **Steinborn innovative Gebäude Energieversorgung,** <http://www.bhkw-info.de/> Stuttgart, Dezember 2009.
- [5] **Rühle A.S,** *Wasserstoff und Wirtschaft.* Kremmen : Hydrogeit Verlag, 2005. 3-937863-02-8.
- [6] **dieBrennstoffzelle.de.** <http://www.diebrennstoffzelle.de/>, Dezember 2009.
- [7] **Kurzweil P;** *Brennstoffzellentechnik.* s.l. : Vieweg Verlag, 2003. Bd. 1.
- [8] **Jülich, Forschungszentrum.** <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/> Forschungszentrum Jülich, 09. Jänner 2010.
- [9] **Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik.** [http://www.iwe.uni-karlsruhe.de.](http://www.iwe.uni-karlsruhe.de) 07. August. 09.
- [10] **Singhal S. C., Kendall K.,** *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications.* Oxford : Elsevier Ltd, 2003.
- [11] **Hamann Carl H., Vielstich W.,** *Elektrochemie.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1998. ISBN 3-527-27894-X.
- [12] **Gorte R.J., McIntosh S.,** *Direct Hydrocarbon Solid Fuel Cells.* Department of Chemical and Biomeolecular Engineering, University of Pennsylvania. s.l. : American Chemical Society, 2004. Chem. Rev. 2004, 104, 4845-4865.
- [13] **Universität Halle .** <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/>, 25. Jänner 2010.]
- [14] **Siemens, Firma,** <http://www.energy.siemens.com/> 26. Jänner 2010.]



- [15] **Fisher C.**, <http://people.bath.ac.uk/> 26. Jänner 2010.]
- [16] **Winkler W.**, *Brennstoffzellenanlagen*. Hamburg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork, 2002.
- [17] **Lerch W.**, *Betriebsverhalten einer SOFC mit teerbeladenen Brenngasen*. Graz : TU-Graz, Institut für Wärmetechnik, 2009.
- [18] **Karl J.**, *Dezentrale Energiesysteme*. München : Oldenbourg Verlag München Wien, 2006. Bde. 2., verbesserte Auflage.
- [19] **Hauth M., Frank N., Karl J.**, *Influence of Tars on the Maximum Hydrogen Utilization in SOFCs with Biogeneous Gases*. Institute of Thermal Engineering, Graz University of Technology. Graz, 1. July 2009. B0503- Abstract 154.
- [20] **Tar Protocol**, Development of a standard method for the measurement of organic contaminants ("tar") in Biomass producer gases. 05. Jänner 2010.] <http://www.tarweb.net/>
- [21] **Baumhackl C.**, *Untersuchungen zur Online-Analyse von Teer aus der Biomassevergasung auf dem Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie*. Graz : TU Graz, Institut für Wärmetechnik, 2009.
- [22] **Jülich, Forschungszentrum**. 21.02.2010, <http://www.fz-juelich.de/>
- [23] **N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat**. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC. *Journal of Power Sources*. 2007, 163.
- [24] **Rostrup-Nielsen, J. R.** *Advances in Catalysis*. 2002. Bd. 47.
- [25] **H.C.Starck**. [www.hcstarck-ceramics.com/](http://www.hcstarck-ceramics.com/); *Datenblatt ESC2*; 8. Jänner 2010.
- [26] **BERNATH ATOMIC GMBH**. *Bedienungsanleitung Gesamtkohlenwasserstoffanalysator Modell 3005*. 1992.
- [27] **ABB**. *Advance Optima, Betriebsanleitung*. 42/24-10-5DE.

## 8 Anhang

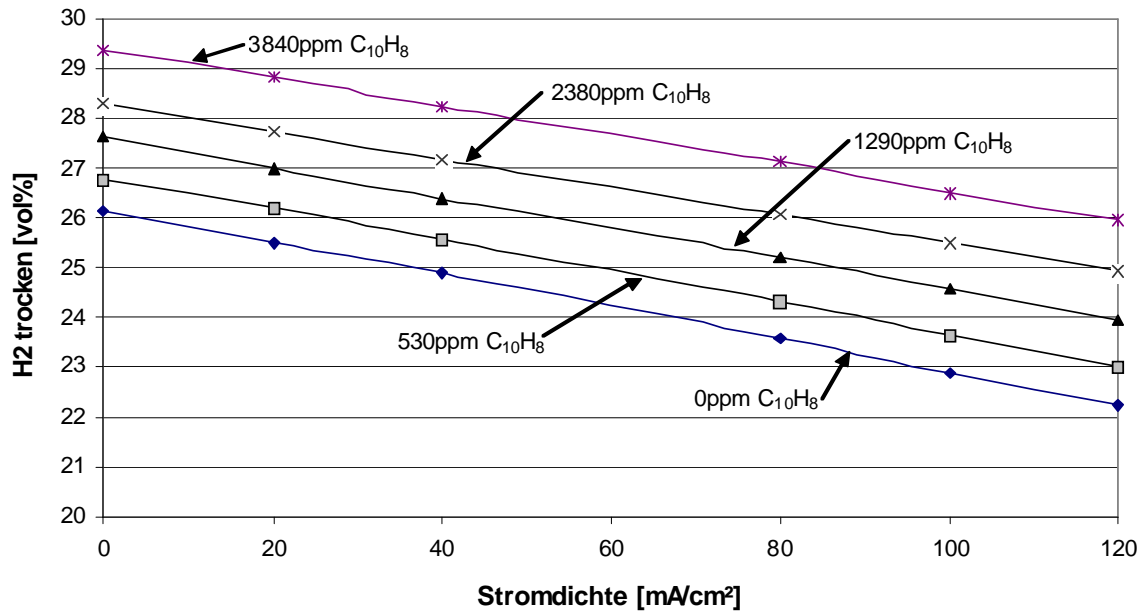


Abbildung 8-1: H2 trocken bei versch. Teerbelastungen, 800°C

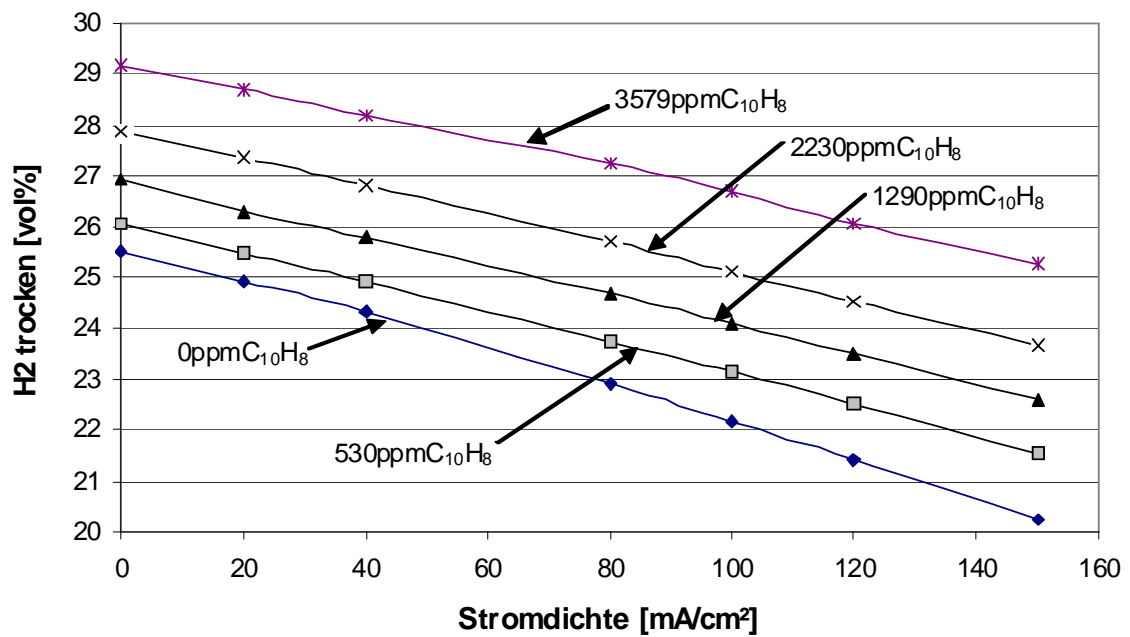
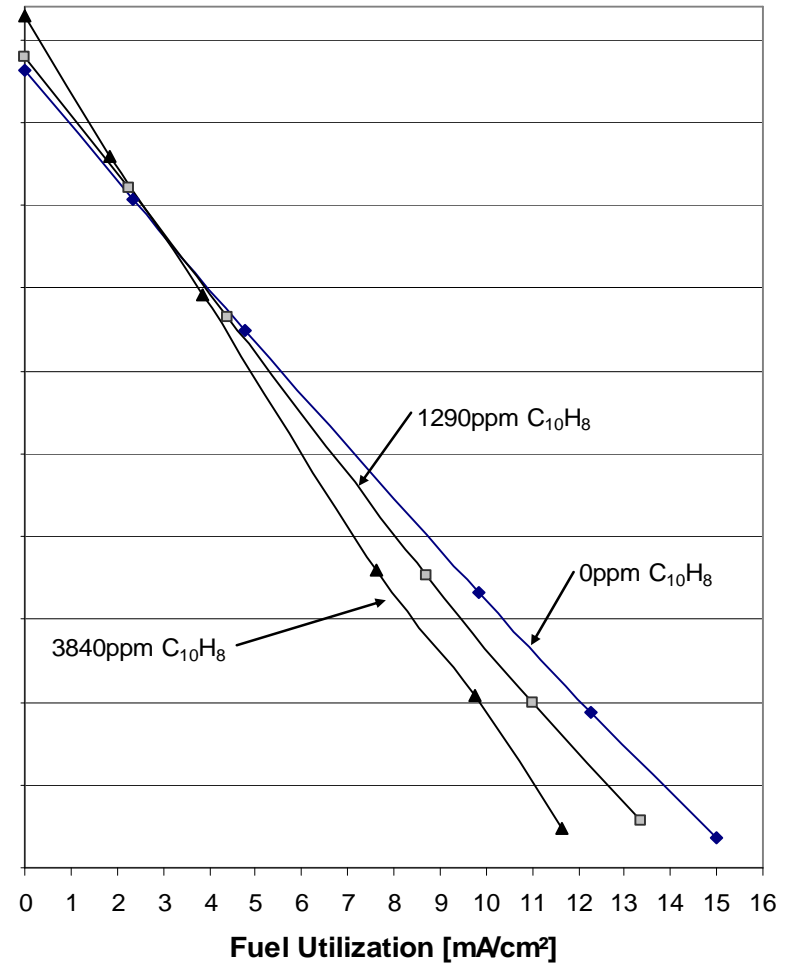
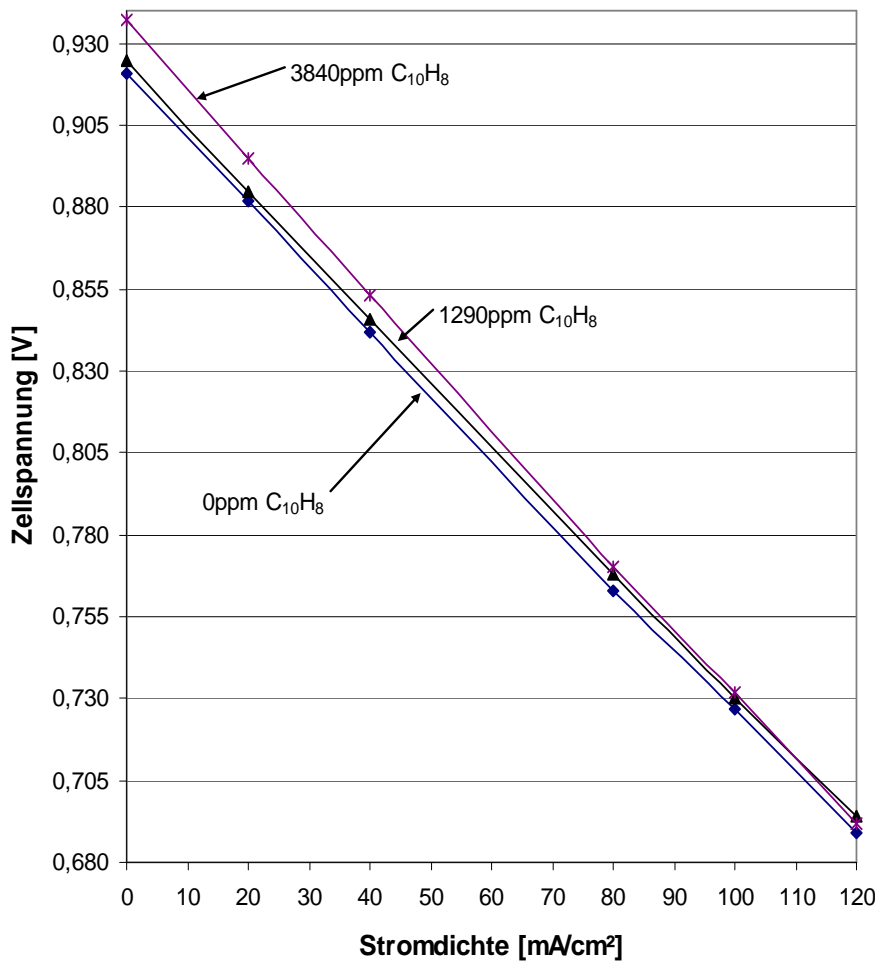


Abbildung 8-2: H2 trocken bei versch. Teerbelastungen, 900°C

Abbildung 8-3: Zusammenhang Fuel Utilization, Stromdichte, Zellspannung, 800°C



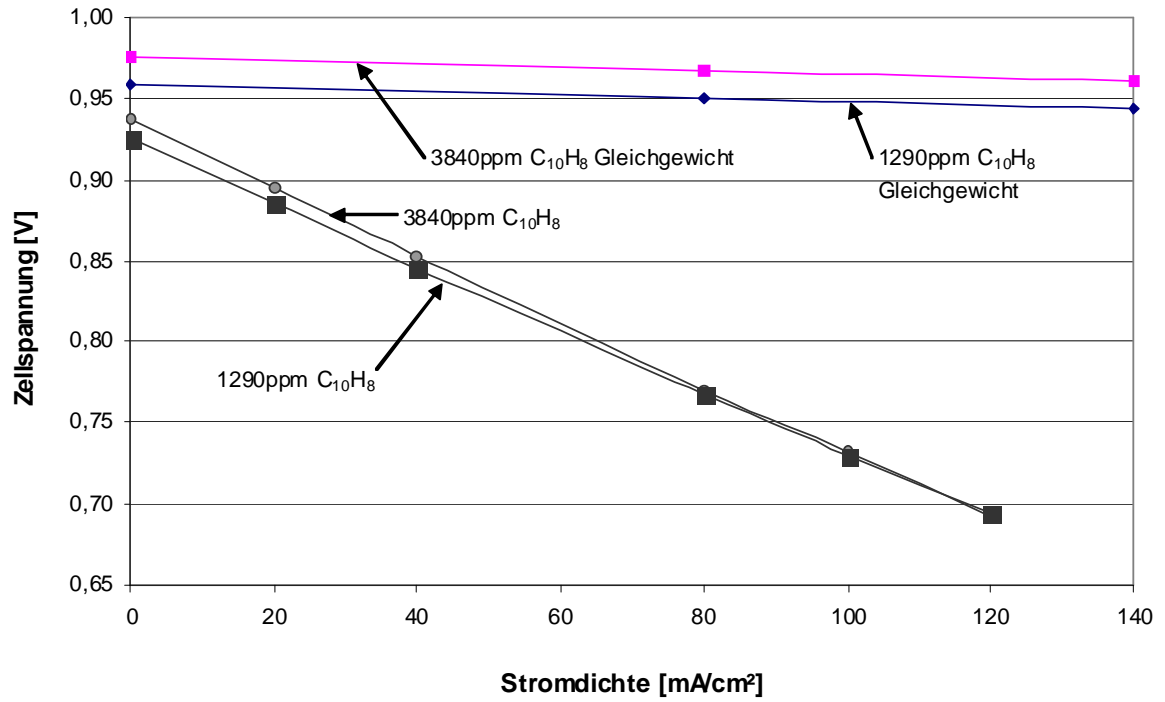


Abbildung 8-4: theoretische und gemessene Spannung, 800°C