

# Prozessanalyse eines SOFC Prüfstandes

von

Harald Hiebler

0730706

als Masterarbeit

der Studienrichtung *Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau* an der Technischen  
Universität Graz über das Institut für Wärmetechnik vorgelegt.

**Betreuer:** DI Janics Andrea

**Beurteiler:** Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hochenauer Christoph

Graz, im Jänner 2014

## 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)

## **STATUTORY DECLARATION**

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

Graz, .....

.....

(Signature)

## KURZFASSUNG

Titel: Prozessanalyse eines SOFC Prüfstandes

Autor: Harald Hiebler

1. Stichwort: SOFC
2. Stichwort: Einzelzelltests
3. Stichwort: Zellgehäuse

Die Durchführung von Einzelzelltests ist ein wichtiger Bestandteil in der Erforschung neuer SOFC-Materialien und dient zur Untersuchung der Auswirkung von verschiedenen Brenngaszusammensetzungen und Betriebsparameter auf die Brennstoffzelle.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Strom-Spannungs-Kennlinien für zwei unterschiedliche elektrolytgestützte Brennstoffzellen aufgenommen. Zur Validierung von Simulationsergebnissen wurden Einzelzelltests mit einer Brennstoffzelle mit dem Elektrolytwerkstoff „10Sc1CeSZ“ durchgeführt. Als Vergleich dazu wurde eine weitere Zelle mit dem Elektrolytwerkstoff „3YSZ“ vermessen. Im Testprogramm wurde bei der Betriebstemperatur von 750°C das stöchiometrische Luftverhältnis variiert und weiters die Temperatur auf 800°C und 850°C erhöht.

Zusätzlich zum Vermessen der Brennstoffzellen war der SOFC-Prüfstand am Institut für Wärmetechnik (IWT) der Technischen Universität Graz und der Ablauf des Einzelzelltests im Detail zu dokumentieren und zu analysieren.

Die geringe mechanische Festigkeit von „10Sc1CeSZ“ führte zu Problemen beim Einbau und bei der Einspannung im Zellgehäuse. Die mechanisch belastbarere „3YSZ“ konnte hingegen ohne Schwierigkeiten getestet werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinie für „3YSZ“ zeigte erwartungsgemäß, dass die Ionenleitfähigkeit bei steigender Temperatur größer wurde und deutlich höhere maximale Stromdichten erzielt werden konnten. Der Einfluss des stöchiometrischen Luftverhältnisses zeigte bei 750°C keine relevanten Auswirkungen auf die Zellspannung.

Als besonders kritische Punkte bei den Einzelzelltests ergaben sich die Kontaktierung der Anode, die Dichtung der Zelle und das Zellgehäuse. Diese Punkte wurden im Detail betrachtet und Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt.

## ABSTRACT

Title: process analysis about a SOFC test rig

Author: Harald Hiebler

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

2<sup>nd</sup> keyword: single cell tests

3<sup>rd</sup> keyword: cell-housing

Performing single cell tests is a very important part for developing new SOFC materials and to see the impacts of different gas compositions and operating parameters on the SOFC.

In this master-thesis current-voltage characteristics of two different electrolyte supported SOFCs were measured. For validating results of simulations the single cell tests were made for a fuel cell with the electrolyte material "10Sc1CeSZ". For comparison another cell, with the electrolyte material "3YSZ", was tested. In the test program, at the operating temperature at 750°C, the stoichiometric air ratio was varied and also the temperature was increased to 800°C and 850°C.

Additional to the characterisation of the fuel cells, the SOFC-test-rig, which is located at the institute of thermal engineering (IWT) at Graz University of Technology, was documented and analyzed.

The disadvantage of the mechanical properties of the "10Sc1CeSZ" posed difficulties for the installation and the mountain in the cell-housing. Because of the higher mechanical load capacity the "3YSZ" was tested without any problems. The current-voltage characteristics of "3YSZ" showed as expected, that the ionic-conductivity rises with increasing temperature and higher current densities can be reached. The impact of the stoichiometric air ratio showed, that at 750°C the impact on the cell voltage wasn't relevant.

Very critical points for single cell tests were the contacting of the anode, the sealing of the cell and the cell-housing. These issues were discussed in detail and improvement possibilities were shown.

## VORWORT

Diese Masterarbeit entstand von August bis Dezember 2013 am Institut für Wärmetechnik an der Technischen Universität Graz. Die Zelltests wurden im SOFC Labor des Instituts durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meiner Betreuerin Frau DI Andrea Janics bedanken, die mich jederzeit bei der Durchführung meiner Masterarbeit unterstützt und betreut hat.

Ein weiteres Dankeschön gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Hochenauer, der mir als Institutsvorstand die Durchführung meiner Masterarbeit ermöglicht hat.

Außerdem möchte ich mich beim gesamten Werkstättenpersonal für jegliche Unterstützung bedanken.

Graz, 28.01.2014

Harald Hiebler

## Symbolverzeichnis

$\nu_{sti}$	stöchiometrischer Koeffizient	-
$n_i$	Molzahl	mol
$G$	freie Energie, Gibbs Energie oder freie Enthalpie	J
$\Delta_r G_m$	molare freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_r G^0$	molare freie Standardreaktionsenthalpie	J/mol
$H$	Enthalpie	J
$\Delta_r H_m$	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_r H_m^0$	molare Standardreaktionsenthalpie	J/mol
$S$	Entropie	J/K
$\Delta_r S_m$	molare Reaktionsentropie	J/molK
$\Delta_r S_m^0$	freie Reaktionsentropie	J/molK
$R_m$	molare Gaskonstante	8,314 J/molK
$p_i$	Partialdruck	bar oder Pa
$p_0$	Systemdruck	bar oder Pa
$p_U$	Umgebungsdruck	bar oder Pa
$K_p$	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	-
$T$	Temperatur	K oder °C
$E$	Potential	V
$\Delta E^0$	Normalpotential	V
$Q$	elektrische Ladung	C
$I$	elektrische Stromstärke	A
$i$	elektrische Stromdichte	A/m <sup>2</sup>
$t$	Zeit	s
$n$	Molzahl	mol
$\dot{n}$	Molstrom	mol/s
$z$	Ladungsträgerzahl	-
$F$	Faraday Konstante	96485,336 C/mol
$W_{el}$	elektrische Arbeit	J
$P_{el}$	elektrische Leistung	W
$R_{innen}$	Innenwiderstand	$\Omega$
$\eta$	Wirkungsgrad	-



$H_u$	unterer Heizwert (Heizwert)	J/kg
$H_o$	oberer Heizwert (Brennwert)	J/kg
$\dot{m}_{Br}$	Brennstoffmassenstrom	kg/s
$U$	Spannung	V
$U_{min}$	minimale Spannung	V
$U_f$	Fuel Utilisation	-
$\Delta h_f$	spezifische Enthalpie	
$N_A$	Avogadro Konstante	$6,022 * 10^{23}$ 1/mol
$\lambda$	stöchiometrisches Verhältnis	-
$L$	vorhandener Luftstrom	l/s oder mol/s
$L_{min}$	mindestens benötigter Luftstrom	l/s oder mol/s
$x_i$	Molanteil	- oder %
$\dot{V}$	Volumenstrom	l/s oder m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}_{norm}$	Normvolumenstrom	Nl/s oder Nm <sup>3</sup> /s
$a$	chemische Konzentration	-
$\dot{n}_{Br}$	molarer Brenngasvolumenstrom	mol/s

## Abkürzungsverzeichnis

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
IWT	Institut für Wärmetechnik
TU	Technische Universität
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkon Oxid
ScSZ	Scandium dotiertes Zirkon Oxid
LSM	Lanthan Strontium Manganit
ESC	Elektrolyt Supported Cell (elektrolytgestützte Zelle)
ASC	Anode Supported Cell (anodengestützte Zelle)
GA	Gas Analysator
FID	Flammen Ionisations Detektor

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 Anwendungsbiete von SOFCs [1].....	1
Abbildung 2.1 Vergleich der Umwandlungsprozesse - Primärenergie in elektrische Energie [29].....	3
Abbildung 2.2 Funktionsprinzip unterschiedlicher Brennstoffzelltypen [5].....	6
Abbildung 2.3 Funktionsweise einer SOFC.....	7
Abbildung 2.4 Vergleich der Ionenleitfähigkeit zur Temperatur .....	10
Abbildung 2.5 Tubulare Bauweise [37].....	13
Abbildung 2.6 Planare Bauweise .....	13
Abbildung 2.7 Strukturaufbau planarer SOFCs .....	14
Abbildung 2.8 Einflussgrößen der Zellspannung.....	15
Abbildung 2.9 Strom-Spannungs-Kennlinie [2] .....	19
Abbildung 2.10 Charakteristische Merkmale bei steigender Stromstärke.....	21
Abbildung 2.11 Wirkungsgradvergleich Carnotprozess und Brennstoffzellenprozess [5] .....	22
Abbildung 2.12 Auswirkung der Fuel Utilisation auf den Spannungs- und Zellenwirkungsgrad für typische SOFC-Betriebsbedingungen (800°C und 50% Wasserstoffkonzentration) [6].....	24
Abbildung 2.13 Auswirkung der Fuel Utilisation auf die Nernstspannung als Funktion des Systemdrucks [9].....	25
Abbildung 3.1 Versuchsanlagenschaltbild für SOFC-Tests .....	30
Abbildung 3.2 Gasregelstrecke .....	32
Abbildung 3.3 Befeuchtung und Teerbeladung .....	33
Abbildung 3.4 Schaltbild - Befeuchter .....	34
Abbildung 3.5 SOFC-Prüfstand.....	35
Abbildung 3.6 Nickelnetz.....	38
Abbildung 3.7 Nickelschaum.....	38
Abbildung 3.8 Platinnetz .....	39
Abbildung 3.9 Darstellung des Zellgehäuses – vollständiger Zusammenbau.....	40
Abbildung 3.10 3D-Darstellung des SOFC-Zellgehäuse-Aufbaus .....	41
Abbildung 4.1 Kalibrieren.....	43
Abbildung 4.2 Messaufbau zum Kalibrieren der Feuchtigkeit .....	45
Abbildung 4.3 Prinzip der Kontaktierung .....	47

Abbildung 4.4 Stromkontaktierung-mit grobem Nickelnetz und Platindrähten .....	48
Abbildung 4.5 Unterseite der Anodenplatte mit den verschweißten Platindrähten .....	48
Abbildung 4.6 Arbeitsschritte für den Versuchsaufbau im Hochtemperaturofen .....	49
Abbildung 4.7 Vollständiger Aufbau des keramischen Zellgehäuses.....	50
Abbildung 4.8 Grundplatte mit geklebten Keramikrohren .....	51
Abbildung 4.9 Anordnung der Temperaturfühler.....	52
Abbildung 4.10 Einbau mit Kathodenrahmen A und Platinnetz .....	53
Abbildung 4.11 Einbau aller keramischen Bauteile (Versuch 2) .....	53
Abbildung 4.12 Zusammengeschweißte Platindrähte der Stromabnahme .....	54
Abbildung 4.13 Versuchsdurchführung.....	56
Abbildung 5.1 Aufbau (1) mit Anodenrahmen A .....	60
Abbildung 5.2 Positionieren der Brennstoffzelle .....	60
Abbildung 5.3 U-I-Kennlinie von Versuch 1.....	61
Abbildung 5.4 Gebrochene Brennstoffzelle von Versuch 1 .....	62
Abbildung 5.5 Oxidierter Nickelschaum - Anodenkontaktierung .....	62
Abbildung 5.6 Aufbau (2) mit 2 Rahmen - Anodenrahmen A + B .....	64
Abbildung 5.7 U-I-Kennlinie von Versuch 2.....	64
Abbildung 5.8 Gebrochene Brennstoffzelle von Versuch 2 .....	65
Abbildung 5.9 Bruchstelle durch zu geringe Höhe der Anodenkontaktierung .....	66
Abbildung 5.10 Aufbau (3) mit Glaslotdichtung.....	67
Abbildung 5.11 U-I-Kennlinie von Versuch 3 .....	68
Abbildung 5.12 Gebrochene Brennstoffzelle von Versuch 3 .....	69
Abbildung 5.13 Aufbau (4) mit Anodenrahmen C .....	70
Abbildung 5.14 U-I-Kennlinie von Versuch 4 .....	70
Abbildung 6.1 Kritische Punkte des Einzelzelltests.....	73
Abbildung 6.2 Kontaktierung mit keramischen Federelementen.....	75
Abbildung B.1 Diagramm Volumenstrom H <sub>2</sub> .....	91
Abbildung B.2 Diagramm Volumenstrom N <sub>2</sub> .....	92
Abbildung B.3 Diagramm Volumenstrom Luft .....	93

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Brennstoffzellentypen [4] .....	4
Tabelle 3.1 Komponenten des Gas-Analysators Advanced Optima 2005 [42] .....	37
Tabelle 4.1 Daten der zwei Brennstoffzellentypen.....	42
Tabelle 4.2 Testprogramm .....	43
Tabelle 4.3 Temperaturprofil des Keramikklebers „Fortafix mittel“ .....	56
Tabelle A.1 Normzustand .....	87
Tabelle A.2 Standardzustand .....	87
Tabelle B.1 Messdaten H <sub>2</sub> .....	91
Tabelle B.2 Messdaten N <sub>2</sub> .....	92
Tabelle B.3 Messdaten Luft.....	93

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN</b> .....	<b>3</b>
2.1	BRENNSTOFFZELLEN .....	3
2.2	FUNKTIONSWEISE EINER BRENNSTOFFZELLE.....	5
2.3	GRUNDLAGEN DER SOFC BRENNSTOFFZELLE.....	6
2.3.1	FUNKTIONSPRINZIP EINER SOFC .....	7
2.3.2	WERKSTOFFE IN DER SOFC-TECHNIK.....	9
2.3.3	AUFBAU EINER SOFC .....	12
2.4	THEORETISCHE GRUNDLAGEN - ZELLSPANNUNG .....	15
2.4.1	THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN DER BRENNSTOFFZELLE.....	15
2.4.2	ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN DER BRENNSTOFFZELLE .....	17
2.5	STROM-SPANNUNGS-KENNLINIE .....	18
2.6	WIRKUNGSGRAD VON SOFCs.....	21
2.7	BRENNSTOFFAUSNUTZUNG (FUEL UTILISATION).....	23
2.8	LUFTÜBERSCHUSS BEIM VERBRENNUNGSVORGANG EINER SOFC.....	27
<b>3</b>	<b>VERSUCHSAUFBAU</b> .....	<b>29</b>
3.1	VERSUCHSANLAGE.....	29
3.1.1	GASVERSORGUNG .....	31
3.1.2	GASREGELSTRECKE .....	31
3.1.3	GASBEFEUCHTUNG UND TEERKONDITIONIEREINHEIT .....	32
3.1.4	SOFC-PRÜFSTAND .....	35
3.1.5	GASANALYSEEINHEIT .....	37
3.2	BRENNSTOFFZELLENGEHÄUSE .....	37
<b>4</b>	<b>VERSUCHSABLAUF</b> .....	<b>42</b>
4.1	VERSUCHSBESCHREIBUNG .....	42
4.2	VORBEREITUNGEN FÜR DEN VERSUCH.....	43
4.2.1	KALIBRIEREN .....	43
4.2.2	KERAMIKBAUTEILE VORBEREITEN .....	46
4.2.3	KONTAKTIERUNG .....	47
4.2.4	EINBAU DES SOFC-GEHÄUSES.....	49
4.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	55

4.3.1	AUFHEIZVORGANG .....	56
4.3.2	REDUZIEREN.....	57
4.3.3	MESSUNGEN DURCHFÜHREN .....	57
4.3.4	ABKÜHLEN .....	58
4.3.5	AUSBAUEN DER BRENNSTOFFZELLE .....	58
<b>5</b>	<b>MESSUNGEN.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>VERSUCH 1.....</b>	<b>59</b>
5.1.1	BESCHREIBUNG.....	59
5.1.2	AUSWERTUNG.....	61
<b>5.2</b>	<b>VERSUCH 2.....</b>	<b>63</b>
5.2.1	BESCHREIBUNG.....	63
5.2.2	AUSWERTUNG.....	64
<b>5.3</b>	<b>VERSUCH 3.....</b>	<b>66</b>
5.3.1	BESCHREIBUNG.....	66
5.3.2	AUSWERTUNG.....	67
<b>5.4</b>	<b>VERSUCH 4.....</b>	<b>69</b>
5.4.1	BESCHREIBUNG.....	69
5.4.2	AUSWERTUNG.....	70
<b>5.5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG DER VERSUCHE.....</b>	<b>72</b>
<b>6</b>	<b>PROZESSANALYSE UND BEWERTUNG.....</b>	<b>73</b>
<b>6.1</b>	<b>KONTAKTIERUNG .....</b>	<b>73</b>
<b>6.2</b>	<b>ZELLGEHÄUSE.....</b>	<b>75</b>
<b>6.3</b>	<b>DICHTUNG .....</b>	<b>76</b>
6.3.1	BRENNGASKAMMER (ANODE).....	76
6.3.2	LUFTKAMMER (KATHODE).....	77
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>78</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>80</b>
<b>A</b>	<b>ERGÄNZENDE THEORIE .....</b>	<b>86</b>
<b>B</b>	<b>KALIBRIEREN DER MFCS .....</b>	<b>90</b>

# 1 EINLEITUNG

Hohe Effizienz und geringe Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>)-Emissionen sind seit vielen Jahren ein wichtiges Thema, wenn es um die Energieversorgung und den Umweltschutz geht. Durch den stetig steigenden Energieverbrauch und die Knappheit an fossilen Ressourcen müssen neue Technologien entwickelt werden, die dem rasanten Wachstum der modernen Welt gerecht werden.

Festoxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC) sind die effizienteste Möglichkeit, um chemische Energie in elektrische Energie zu konvertieren. Ihr Einsatz mit konventionellen Energieträgern, wie Erdgas oder Benzin bzw. Diesel und alternativen Treibstoffen, wie reinem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) oder Biogasen, macht die SOFCs sehr attraktiv [1].

In Abbildung 1.1 sind einige aktuelle Anwendungsbeispiele dargestellt. Dabei wird die Brennstoffzelle zur mobilen und stationären Energieversorgung eingesetzt. Bei Verwendung von SOFCs in thermischen Kraftwerken kann der Wirkungsgrad der Anlage auf bis zu 85% erhöht werden [1].

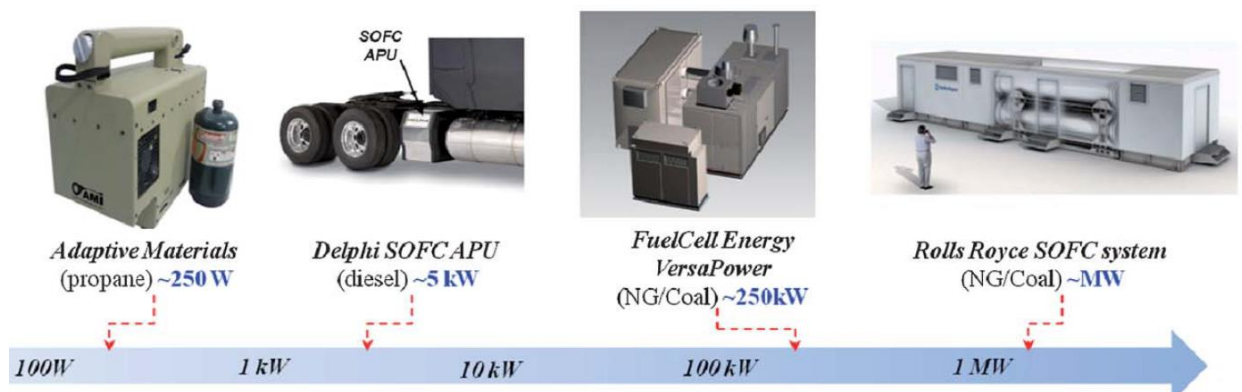


Abbildung 1.1 Anwendungsbeispiele von SOFCs [1]

Eine besondere technische Herausforderung ist die hohe Betriebstemperatur von 800 – 1000°C. Aktuell beschäftigt sich ein Großteil der Forschungsarbeiten mit der Senkung der Betriebstemperatur unter 750°C. Dadurch verringern sich Herstellungskosten und die Start-Up Zeit, bis die SOFC einsatzbereit ist.

Um Einzelzelltests durchzuführen, gibt es am Institut für Wärmetechnik (IWT) der TU Graz eine SOFC-Versuchsanlage. Diese ermöglicht das Testen einzelner SOFCs mit

beliebiger Gaszusammensetzung und Betriebstemperatur. Dabei werden hauptsächlich die Auswirkungen von verschiedenen Brenngaszusammensetzungen und Verunreinigungen auf SOFCs untersucht.

Diese Masterarbeit entstand im Rahmen des Projekts "ELTSECCS - Extension of long-term stability of SOFC electrolytes, cathodes, cells, and stacks - Ausdehnung der Lebensdauer von SOFC Elektrolyten, Kathoden, Zellen und Stacks", das aus Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert und im Rahmen des Programms "NEUE ENERGIEN 2020" durchgeführt wird.

Die Brennstoffzellen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (750°C, 800°C und 850°C) und bei variierendem stöchiometrischem Luftverhältnis (1,1/1,5/1,9 bei 750°C) vermessen. Im Rahmen des Projekts wurde eine Brennstoffzelle mit dem Elektrolytmaterial „10Sc1CeSZ“ getestet. Als Vergleich dazu wurde eine weitere elektrolytgestützte Brennstoffzelle mit dem Elektrolytmaterial „3YSZ“ unter gleichen Betriebsbedingungen untersucht.

Das Ziel dieser Arbeit war es, Strom-Spannungs-Kennlinien aufzunehmen, die mit Simulationsergebnissen verglichen werden können, um die Simulationsergebnisse zu validieren.

Ein weiteres Ziel dieser Masterarbeit bestand darin, die SOFC-Versuchsanlage genauestens zu dokumentieren und zu analysieren, um Verbesserungsmöglichkeiten aufzuzeigen und die Reproduzierbarkeit der Versuche zu verbessern.



## 2 GRUNDLAGEN

Das Kapitel „Grundlagen“ beschreibt die Funktionsweise von Brennstoffzellen im Allgemeinen und die der festoxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFCs) im Speziellen. Außerdem werden Werkstoffe besprochen, die bei SOFCs Stand der Technik sind. Weiters wird auf die Berechnung der theoretischen Zellspannung, die Fuel Utilisation und den Luftüberschuss eingegangen.

### 2.1 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind keine Energiespeicher, sondern sie wandeln chemische Energie in elektrische Energie um [2]. Damit eine Brennstoffzelle Strom erzeugen kann, muss ein geeigneter Brennstoff und Luft kontinuierlich zugeführt werden.

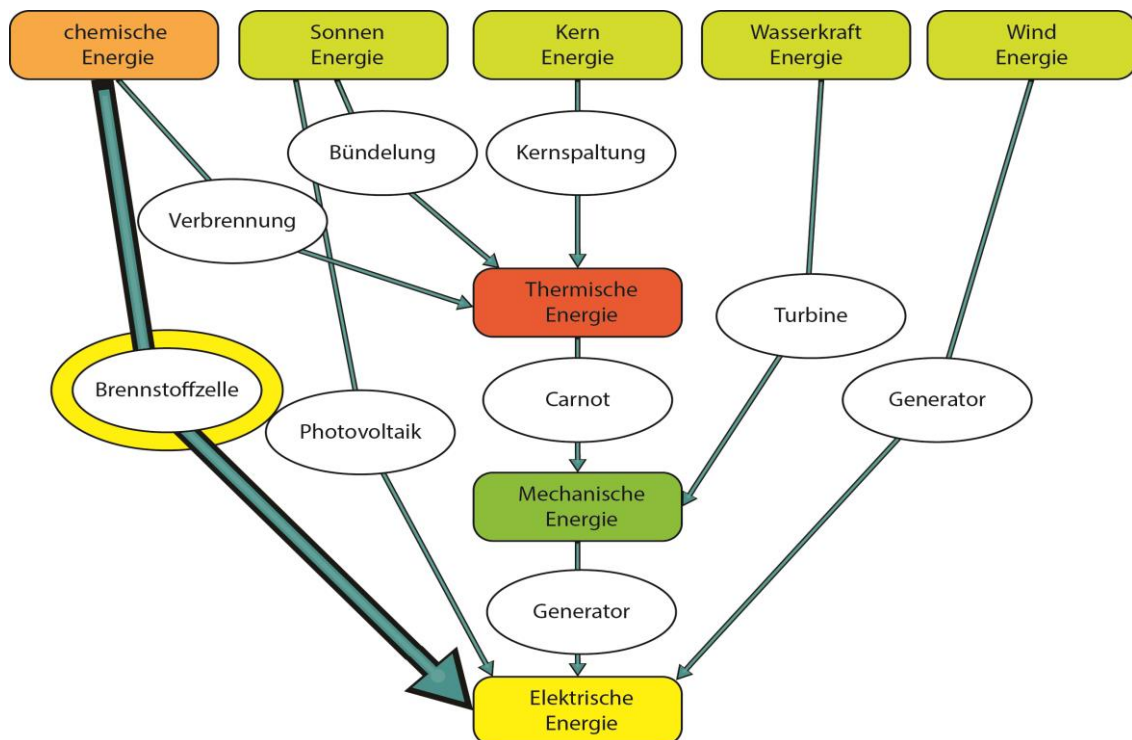


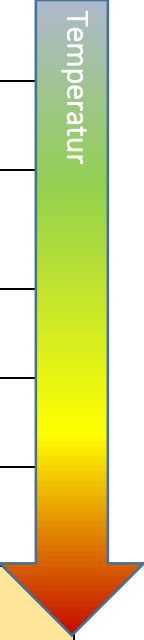
Abbildung 2.1 Vergleich der Umwandlungsprozesse - Primärenergie in elektrische Energie [29]

Brennstoffzellen erreichen hohe Wirkungsgrade und niedrige Emissionen. Ein weiterer Vorteil ist, dass sie im Betrieb geräuschlos arbeiten, da es keine mechanischen Verschleißteile gibt [3]. In Abbildung 2.1 ist der Umwandlungspfad verschiedener Primärenergieformen in elektrische Energie dargestellt. Die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie erfolgt bei einer Verbrennungskraftmaschine in drei Stufen. Bei der Brennstoffzelle erfolgt die Umwandlung direkt in nur einer Stufe.

Die Unterteilung von Brennstoffzellen erfolgt nach der Betriebstemperatur oder dem Material des Elektrolyten. Je nach Betriebstemperatur wird zwischen Niedertemperatur-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden. In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen dargestellt.

Tabelle 2.1 Brennstoffzellentypen [4]

Brennstoffzellen	Betriebs- temperatur	elektrischer Wirkungsgrad
<b>AFC</b> alkalische Brennstoffzelle	25 – 90°C	60 – 70%
<b>PEMFC</b> Membran Brennstoffzelle	25 – 80°C	40 – 60%
<b>HT-PEMFC</b> Hochtemperatur- Membran- Brennstoffzelle	130 – 200°C	40 – 60%
<b>DMFC</b> Direkt-Methanol- Brennstoffzelle	25 – 200°C	20 – 30%
<b>PAFC</b> Phosphorsäure Brennstoffzelle	160 – 220°C	55%
<b>MCFC</b> Karbonatschmelzen -Brennstoffzelle	620 – 660°C	65%
<b>SOFC</b> Oxidkeramische Brennstoffzelle	750 – 1000°C	60 – 65%



## 2.2 Funktionsweise einer Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle und wandelt chemische Energie direkt in elektrische Energie um. Es handelt sich bei dem Vorgang um eine „kalte“ oder „stille“ Verbrennung. Dabei wird z.B. ein wasserstoffhaltiger Energieträger mit reinem Sauerstoff ( $O_2$ ) oder Luft oxidiert und zu Wasser ( $H_2O$ ) und Kohlendioxid ( $CO_2$ ) umgewandelt. Außerdem läuft diese Reaktion exotherm ab, wodurch Wärme freigesetzt wird [5].

**Brenngas + Oxidant**  **Wasser + (Kohlendioxid) + Wärme**

Eine Brennstoffzelle besteht aus zwei porösen Schichten, die als Elektroden (Kathode und Anode) bezeichnet werden, und einer ionenleitfähigen Schicht, dem Elektrolyt. Der Elektrolyt trennt Anode und Kathode und hat die Aufgabe einer Membrane. Er ist für Elektronen undurchlässig, aber ab einer bestimmten Temperatur ionenleitfähig [5].

Abbildung 2.2 stellt die Funktionsweise verschiedener Brennstoffzelltypen dar. Die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte werden bei einer Brennstoffzelle kontinuierlich zu- bzw. abgeführt [5]. Die Ionen diffundieren durch den Elektrolyten und reagieren mit dem Brenngas. Dabei wird Brenngas konsumiert und das Produktgas mit dem Brenngas vermischt. Dadurch verringert sich die Konzentration des brennbaren Anteils im Brenngas vom Gaseintritt bis zum Gasaustritt der Anode [20]. An der Anode findet die Oxidationsreaktion statt und es werden Elektronen abgegeben. Diese Elektronen fließen über einen externen Verbraucher zur Kathode, da der Elektrolyt nicht elektrisch leitfähig ist.

Je nach Brennstoffzellentyp sind unterschiedliche Reaktanten bei der Oxidation bzw. Reduktion beteiligt. Ebenso ist die Richtung des Ionenflusses und die Elektrode, an der das Reaktionsprodukt Wasser entsteht, vom Brennstoffzellentyp abhängig [5][6].

Der „innere“ Stromkreis bezeichnet die Strecke zwischen Anode, Elektrolyt und Kathode. Der „äußere“ Stromkreis besteht aus Anschlussdrähten und dem Verbraucher. Im „inneren“ Stromkreis diffundieren Ionen und im „äußeren“ fließen Elektronen, was zur Elektronenneutralität führt [34].

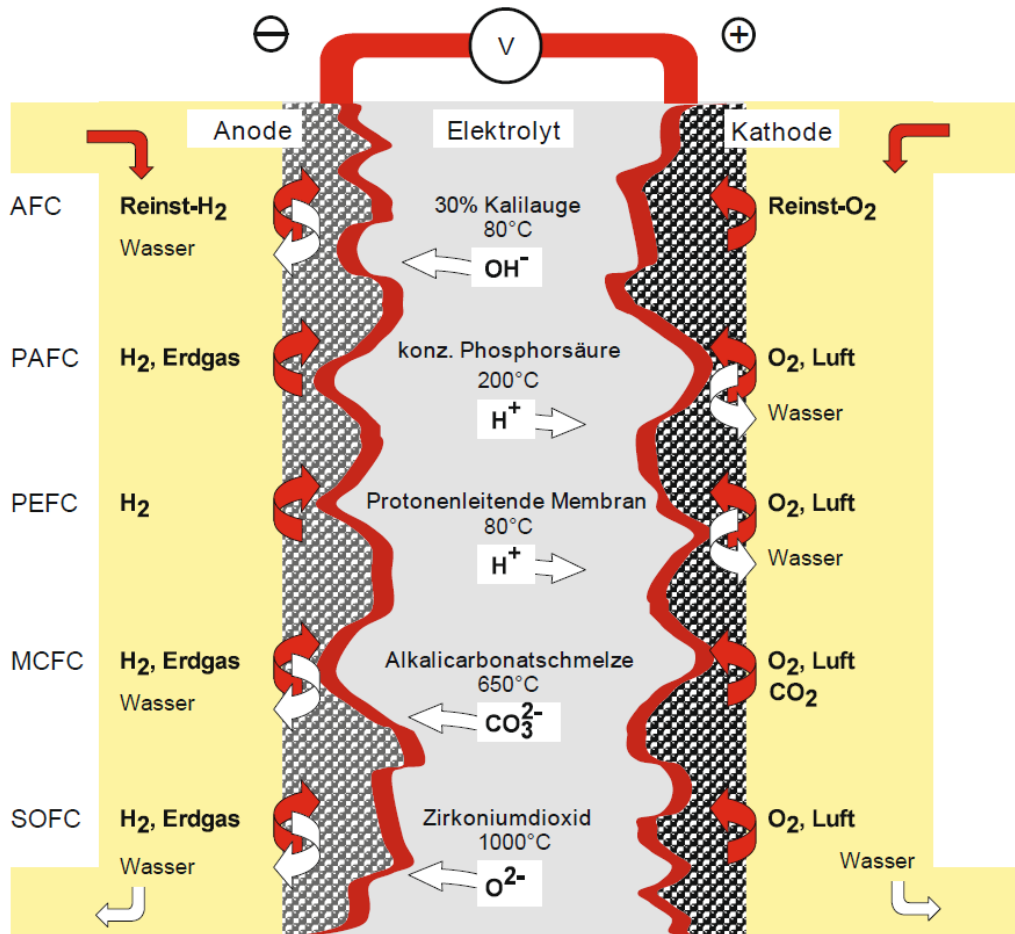


Abbildung 2.2 Funktionsprinzip unterschiedlicher Brennstoffzelltypen [5]

### 2.3 Grundlagen der SOFC Brennstoffzelle

Die SOFC ist eine oxidkeramische Brennstoffzelle, die bei sehr hohen Temperaturen (bis 1000 °C) betrieben wird. SOFC ist die Abkürzung für „Solid Oxide Fuel Cell“. Der Elektrolyt ist ein ionendurchlässiges, aber elektrisch schlecht leitfähiges Material aus Keramik.

SOFCs erreichen die bisher höchsten Wirkungsgrade von 60-65% bei der Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie [5]. Im Vergleich dazu erreichen moderne PKW-Motoren mit Verbrennungskraftmaschinen nur einen Wirkungsgrad von ca. 40% [7]. Des Weiteren lassen sich SOFC effektiv mit anderen Prozessen, wie z.B. mit einem Gasturbinenprozess, kombinieren.

Die eingesetzten Materialien der Brennstoffzelle müssen den hohen Betriebstemperaturen dauerhaft standhalten. Vor allem die Entwicklung von kostengünstigen Materialien und Fertigungsprozessen von Keramikmembranen gehören zu einem wichtigen Forschungsbereich der SOFC [6]. Die hohe Abgastemperatur kann für weitere Prozesse, wie zur Luftvorwärmung, verwendet werden [5].

### 2.3.1 Funktionsprinzip einer SOFC

Wie alle Brennstoffzellen bestehen auch SOFCs aus einer Anode (Brenngas), einer Kathode (Luft, Sauerstoff) und einem Elektrolyten. SOFCs werden bei hohen Temperaturen über 600°C (abhängig vom Elektrolytmaterial) betrieben, um eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten und zufriedenstellende Stromdichten zu erzielen [8]. Die diffundierten Sauerstoff-Ionen reagieren mit dem Wasserstoff an der Anode. Die Spannung der Zelle entsteht durch einen lokalen Elektronenüberschuss an der Anode, der ein Potentialgefälle zwischen Anode und Kathode erzeugt [36]. Abbildung 2.3 zeigt das Funktionsprinzip einer SOFC-Brennstoffzelle.

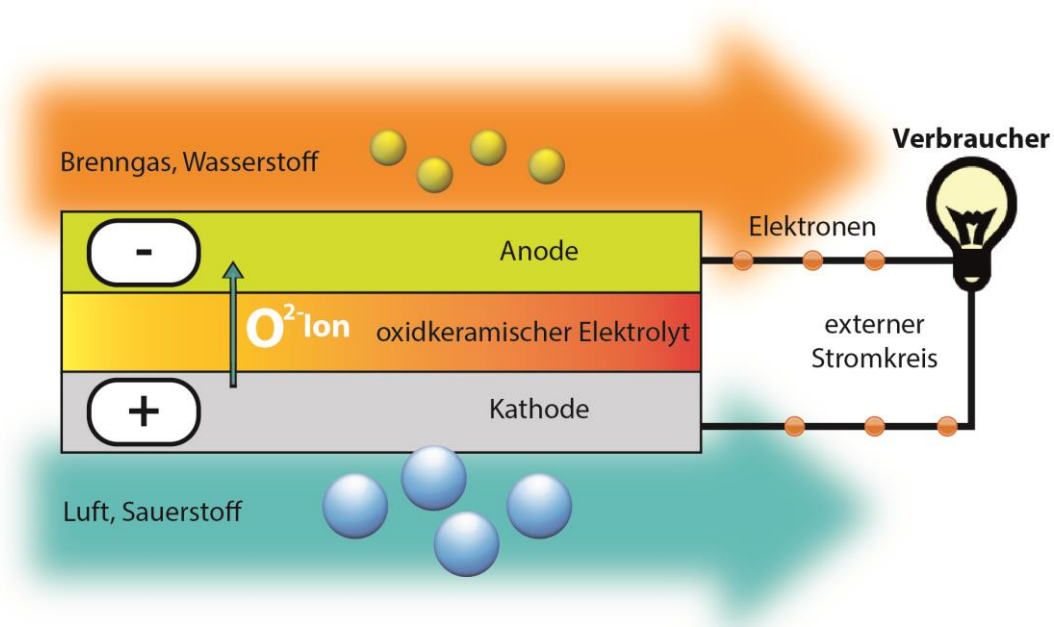
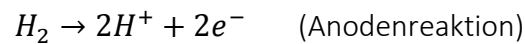


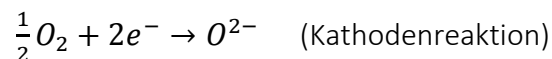
Abbildung 2.3 Funktionsweise einer SOFC

Im einfachsten Fall reagiert Wasserstoff  $H_2$  mit Sauerstoff  $O_2$ . Anhand dieser beiden Reaktanden werden die auftretenden Reaktionen der Oxidation, Reduktion und Bruttoreaktion beschrieben.

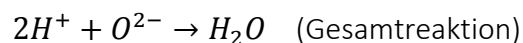
Bei der Oxidation an der Anode werden dem molekularen Wasserstoff  $H_2$  Elektronen entzogen. Diese wandern über einen externen Stromkreis zur Kathode.



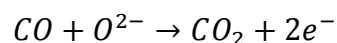
Als Reduktion wird der Vorgang bezeichnet, bei dem eine Spezies (Atom, Ion oder Molekül) Elektronen aufnimmt. SOFCs arbeiten mit transportierten Sauerstoff-Anionen  $O^{2-}$ . Im Betrieb wird molekularer Sauerstoff zu Sauerstoff-Anionen reduziert [9]. Die Sauerstoff-Ionen diffundieren durch den Elektrolyten. Die treibende Kraft für den Sauerstoff-Ionen-Transport ist dabei das entstehende Sauerstoff-Partialdruckgefälle zwischen Kathode und Anode.



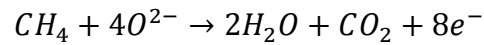
Die Bruttoreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff lautet:



Ist Kohlenmonoxid (CO) im Brenngas enthalten, kann dieses mit  $H_2O$  zu  $H_2$  und  $CO_2$  reagieren. Diese Reaktion wird als Wassergas-Shift-Reaktion bezeichnet. Das daraus entstandene  $H_2$  erhöht den Wasserstoffanteil im Brenngas. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die von  $CO$  mit  $O^{2-}$  [6].



Die direkte Verbrennung von Methan ist möglich, wurde aber bisher noch nicht technisch realisiert, da Probleme (Kohlenstoffablagerungen) bei der Pyrolyse von  $CH_4$  auftreten [40].



### 2.3.2 Werkstoffe in der SOFC-Technik

In der Herstellung und Entwicklung von SOFCs haben sich bestimmte Materialien etabliert. Dieses Kapitel stellt die gängigsten Materialien vor und beschreibt deren Eigenschaften. Einige alternative Materialien weisen bessere Eigenschaften auf, wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit, haben jedoch entscheidende Nachteile, wie hohe Herstellungskosten oder schlechte mechanische Eigenschaften, die dazu führen, dass diese kaum eingesetzt werden.

#### Elektrolyt

Das meistgenutzte Elektrolytmaterial ist Yttrium-stabilisiertes Zirconium (YSZ) mit 3,8 oder 10% Yttrium. Scandium stabilisiertes Zirkonat (ScSZ) zeigt eine höhere Ionenleitfähigkeit als YSZ, wird aber aufgrund der höheren Kosten und der bekannten Alterung seltener verwendet [35].

In Abbildung 2.4 ist die Ionenleitfähigkeit von „3YSZ“ und „10Sc1CeSZ“ als Funktion der Temperatur dargestellt. Mit sinkender Temperatur wird die Ionenleitfähigkeit geringer. Bei gleicher Temperatur ist die Ionenleitfähigkeit von „10Sc1CeSZ“ deutlich größer.

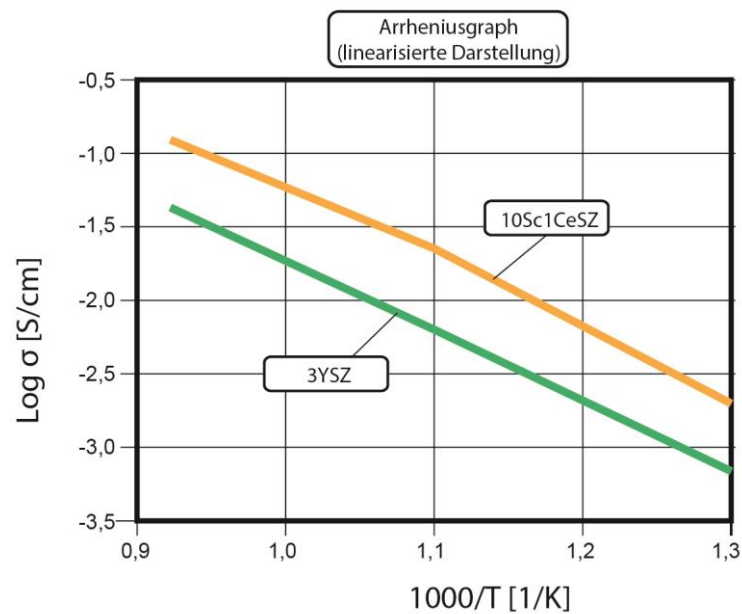


Abbildung 2.4 Vergleich der Ionenleitfähigkeit zur Temperatur zwischen 3YSZ und 10Sc1CeSZ [41]

Anforderungen des Elektrolytmaterials:

- beständig in oxidierender und reduzierender Umgebung
- hohe Ionen-Leitfähigkeit (Oxidionen) bei Temperaturen über 650°C
- geringe Elektronen-Leitfähigkeit
- Gasundurchlässigkeit

## Anode

Stand der Technik sind Anodenmaterialien aus einer Verbindung von Keramik und Metall, Cermet genannt. Es handelt sich um einen keramischen Werkstoff, der in einer metallischen Matrix eingegliedert ist [10]. Nickel und YSZ sind typische Anodenmaterialien. Als metallische Komponente wurde anstelle von Nickel auch Gold und Platin genutzt, aber diese hatten den Nachteil, chemisch instabil und teurer zu sein [9].



Anforderungen des Anodenmaterials [6]:

- gute Ionenleitfähigkeit
- gute Elektronenleitfähigkeit, um die Elektronen über einen angeschlossenen Stromkreis bzw. zum Verbrauchen zu leiten.
- katalytisch aktiv für elektrochemische Reaktionen
- gute mechanische Eigenschaften
- gute thermische Eigenschaften
- geometrische Formstabilität während des Herstellungsprozesses und Einsatzes
- chemisch stabil in Bezug auf die umgebenden Materialien

Beim Herstellungsprozess einer Brennstoffzelle erfolgt das Sintern der drei Schichten (Anode, Elektrolyt und Kathode) in oxidierender Atmosphäre, weil die Kathode sich in reduzierender Atmosphäre zersetzen würde [11]. Im Lieferzustand besteht die Anode aus Nickeloxid. Im Betrieb wird das Nickeloxid durch Spülen mit Wasserstoff zu Nickel reduziert.

**Kathode**

An der Kathode wird Sauerstoff dissoziiert und reduziert. Dies erfordert ein Material mit hoher katalytischer Aktivität und hohem Oberflächenaustauschkoeffizienten [9]. Aus Kostengründen kommen hauptsächlich andere Materialien als Platin zum Einsatz. Zu diesem Material zählen vor allem die Perowskite [9]. Bei Perowskiten handelt es sich um Minerale, deren Oxidverbindungen als Zirkonat bezeichnet werden [12]. Die meisten Kathoden bestehen aus dotierten Lanthan-Manganiten, die mit Strontium dotiert sind (LSM), um die Reaktivität zu erhöhen [6]. Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit (LSCF) zählen neben den LSM zu den am häufigsten verwendeten Kathodenwerkstoffen.

Anforderungen des Kathodenmaterials [9]:

- gute elektrische Leitfähigkeit
- hohe katalytische Aktivität zur Sauerstoffreduktion
- kompatibel mit anderen Zellkomponenten
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient ähnlich zu YSZ Elektrolyt bzw. zum Anodenmaterial.

### **Dichtung des Zellgehäuses**

Das Dichtmaterial ist hohen Temperaturen bis 1000°C ausgesetzt. Das macht die Konstruktion und die Auswahl einer passenden Dichtung zur besonderen Herausforderung im Bereich der SOFC. Die thermische Ausdehnung von Werkstoffen mit unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten kann zu Undichtheiten führen.

Als gängigste Dichtmaterialien werden Glaslotdichtungen verwendet. Glaslote sind niedrig schmelzende Gläser, deren Erweichungstemperatur bei ca. 500°C liegt [13]. Wird die Erweichungstemperatur erreicht, werden die zu dichtenden Teile gasdicht verbunden. Beim Ausbauen der Brennstoffzelle wird die Glaslotdichtung zerstört.

Weitere Dichtungsarten für SOFCs sind starre Dichtungen wie Metalllotdichtungen oder keramische Kleber. Als kompressible Dichtungsarten sind Glimmerdichtungen, Dichtungen aus metallischen Legierungen oder keramischen Faserwerkstoffen zu nennen. Weiters kommt auch das Schweißen zum Einsatz, um eine gasdichte Verbindung herzustellen [35].

### **2.3.3 Aufbau einer SOFC**

Neben der tubularen und planaren Bauform einer SOFC unterscheidet sich die planare Bauform noch nach Strukturaufbau.

#### **Bauformen**

SOFCs werden in planarer (Abbildung 2.5) und in tubularer Bauform (Abbildung 2.6) hergestellt. Planare Brennstoffzellen erreichen sehr hohe Leistungsdichten und

können günstiger hergestellt werden als die tubularen. Die Hauptprobleme beim planaren Design sind die Dichtung der Brennstoffzelle und die Steuerung des Temperaturgradienten, um ein Brechen der Brennstoffzelle zu verhindern [9].

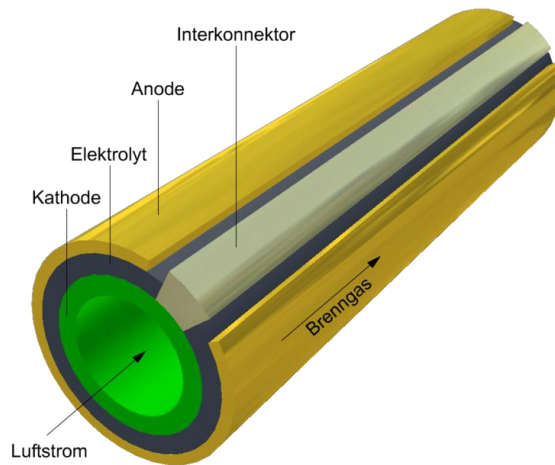


Abbildung 2.5 Tubulare Bauweise [37]

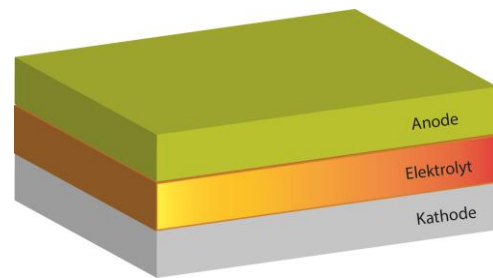


Abbildung 2.6 Planare Bauweise

Tubulare Brennstoffzellen haben den großen Vorteil, dass der Dichtungsaufwand geringer ist, da die Dichtflächen kleiner sind als bei planaren Brennstoffzellen. Die Startup Zeit bei tubularen Brennstoffzellen ist geringer als bei den planaren Brennstoffzellen. Als Nachteil der tubularen Brennstoffzellen sind eine geringere Leistungsdichte und wesentlich teurere Herstellungskosten gegenüber den planaren zu nennen [9]. Die einfache Geometrie der planaren Zellen lässt eine einfache Serienschaltung in sogenannten Stacks zu.

### Stützstrukturen

Die erste Unterscheidung beim Aufbau von Brennstoffzellen wurde aufgrund des geometrischen Designs getroffen. Des Weiteren kann auch der Strukturaufbau unterschiedlich gestaltet werden. Die Brennstoffzellen erhalten die Bezeichnung nach der tragenden Schicht. Die Trägerschicht wird im Herstellungsprozess der Brennstoffzelle (Sintern) als Erstes gefertigt und auf diese folgen die beiden anderen Schichten. Dabei lassen sich folgende Typen der Stützstruktur unterscheiden [9] :

- anodengestützte Brennstoffzelle (ASC)
- kathodengestützte Brennstoffzelle (KSC)
- elektrolytgestützte Brennstoffzelle (ESC)

Die anodengestützten (ASC) und kathodengestützten (KSC) Brennstoffzellen werden gemeinsam unter dem Begriff „elektroden-gestützte Brennstoffzelle“ zusammengefasst. In dickeren elektrolytgestützten Zellen (ESC) sind die ohmschen Widerstände und somit die Spannungsverluste größer als in elektroden-gestützten Zellen. Die Spannungsverluste sind abhängig von der Schichtdicke, aber auch vom Material. ASCs sind verglichen zu ESCs unempfindlicher gegen Thermoschock und Erschütterungen.

Aktuell werden SOFCs hauptsächlich als ASC ausgeführt, um eine geringe Schichtdicke von nur 5-30  $\mu\text{m}$  des Elektrolyten zu ermöglichen [9]. Im Vergleich dazu beträgt die Schichtdicke des Elektrolyten einer ESC, wie beispielsweise die ESC2 von der Firma H.C. Starck 80-110  $\mu\text{m}$ . Der spezifische Widerstand, z.B. von YSZ, bei 800°C beträgt ca. 50  $\Omega\text{cm}$ . Hingegen beträgt der spezifische Widerstand von LSM (Kathode) ca.  $10^{-2}$   $\Omega\text{cm}$  und der von Nickel + YSZ Cermet (Anode) nur  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  [9]. Somit ist der Elektrolyt für den größten Teil der durch den ohmschen Widerstand bedingten Spannungsverluste verantwortlich. In Abbildung 2.7 sind diese Strukturaufbauten schematisch dargestellt



Abbildung 2.7 Strukturaufbau planarer SOFCs

Die neuesten Forschungen beschäftigen sich mit metallgestützten SOFCs. Hierbei werden die Schichten der Anode, der Kathode und des Elektrolyt dünn auf eine poröse Metallschicht aufgetragen. Durch diese metallische Trägerschicht verbessert sich das Thermoschockverhalten und die Empfindlichkeit gegen Schäden durch Erschütterungen wird verringert [38].

## 2.4 Theoretische Grundlagen - Zellspannung

Die Berechnung der reversiblen Zellspannung von Brennstoffzellen, die im Betrieb aufgrund von Spannungsverlusten nicht erreicht wird, vereint die Themengebiete der Chemie, Elektrotechnik und der Thermodynamik. Dieses Kapitel beschreibt das Zusammenwirken der einzelnen Themengebiete und die wichtigsten Grundlagen zur Berechnung der reversiblen Zellspannung und des Wirkungsgrades (Abbildung 2.8).

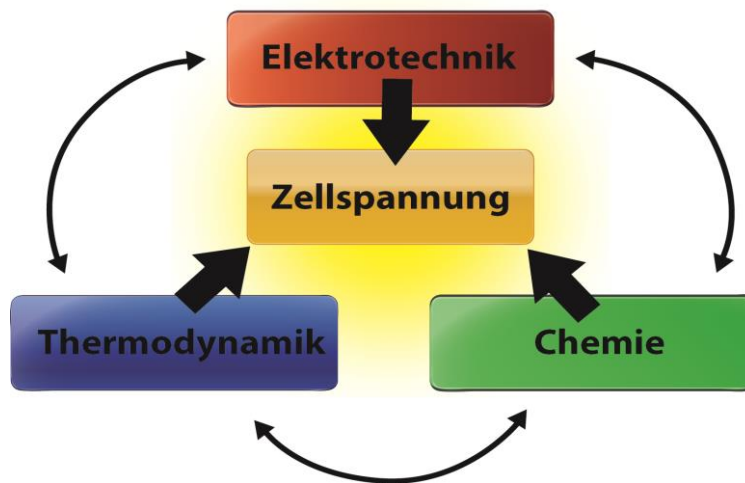


Abbildung 2.8 Einflussgrößen der Zellspannung

### 2.4.1 Thermodynamische Grundlagen der Brennstoffzelle

Unter der Voraussetzung, dass die Brennstoffzelle unter isothermen und isobaren Bedingungen arbeitet, beeinflussen der thermodynamische Zustand, der Luftüberschuss und die Brennstoffausnutzung („Fuel Utilisation“) die maximale Zellspannung [6].

#### Gibbs Energie $G$ (oder freie Enthalpie)

Bei einem Verbrennungsvorgang ändern sich nicht nur die Zusammensetzung der Moleküle, sondern auch die thermodynamischen Größen der beteiligten Stoffe [15]. Um die Energie bzw. Leistung von Brennstoffzellen berechnen zu können, werden Reaktionsgrößen (Enthalpie, Entropie, freie Energie) herangezogen. Mit diesen Größen wird die erzeugte Wärmemenge berechnet. Die erzeugte Wärme wird als

Reaktionsenthalpie bezeichnet. Unter isobaren und isothermen Bedingungen wird während der Reaktion von den beteiligten Stoffen eine nichtreversible Volumenänderungsarbeit an der Umgebung verrichtet und dadurch eine Entropieänderung  $\Delta S$  hervorgerufen [17]. Diese Entropieänderung verringert die Enthalpie der Reaktion  $\Delta_R H$ . Daraus folgt die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  nach Gleichung 2.1.

Bei der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  oder auch „Gibbs-Energie“ handelt es sich um eine extensive Zustandsgröße, die von den Parametern Temperatur, Druck und Stoffmenge abhängig ist. Sie gibt an, welche maximale Nichtvolumenänderungs-Arbeit ein System verrichten kann, z.B. durch eine elektrochemische Reaktion [18]. Reaktionsgrößen werden durch den Index „R“ in der Bezeichnung gekennzeichnet. Der Index „m“ bezeichnet die molare Größe.

$$\Delta_R G_m = \Delta_R H_m - T \Delta_R S_m \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Ist nun  $\Delta_R G_m < 0$  im Gesamtsystem, so läuft der Prozess spontan (exerogen) ab. Bei  $\Delta G = 0$  ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Ist  $\Delta_R G_m > 0$ , dann ist der Prozess thermodynamisch gehemmt und kann nicht spontan ablaufen, er benötigt Aktivierungsenergie, um ablaufen zu können [18]. Die hochgestellte „0“ bezeichnet den Standardzustand.  $\Delta_R G_m^0$  wird aus tabellierten Werten für eine bestimmte Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^0$  berechnet. Bei abweichendem Druck  $p$  vom Standardzustand muss der 2. Term in der Gleichung 2.2 hinzuaddiert werden. Als Bezugsdruck wird meistens Standarddruck  $p^0$  mit 1 bar definiert.

$$\Delta_R G_m = \Delta_R G_m^0 + R_m \cdot T \cdot \ln \left( \prod \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{v_{st_i}} \right) \quad \text{Gleichung 2.2}$$

### Thermodynamische Gleichgewichtskonstante $K_p$

Die Thermodynamische Gleichgewichtskonstante ist eine Funktion der Temperatur und hängt auch vom Gesamtdruck  $p$  ab. Die Bezeichnung Konstante ist irreführend, da es sich um keine Konstante handelt. Der Index p bedeutet, dass diese Gleichung 2.3 für ein, durch die Partialdrücke, bestimmtes ideales Gasgemisch gilt [2].

Wird die Gas- bzw. Luftversorgung der Brennstoffzelle eingestellt, läuft die Reaktion solange ab, bis sich der Gleichgewichtszustand einstellt und die Reaktion zum Stillstand

kommt. Die Gleichgewichtskonstante kommt bei der Berechnung der Nernstspannung zum Einsatz.

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta_R G_m^0(T, p^0)}{R_m \cdot T}} = \prod_i^k \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{\nu_{st_i}} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

## 2.4.2 Elektrochemische Grundlagen der Brennstoffzelle

Die aus der Reaktionsgleichung berechnete freie Reaktionsenthalpie steht im Zusammenhang mit der maximal erreichbaren Zellspannung. Die elektrochemischen Grundlagen bieten einen Überblick, wie sich die thermodynamischen Größen auf die elektrischen Größen auswirken.

### Elektrodenpotential

Bei der Brennstoffzelle stellt sich je nach Material der Anode und Kathode ein Elektrodenpotential ein. Um die Potentiale von Anode bzw. Kathode getrennt zu ermitteln, verwendet man eine Halbzelle, die gegen eine Bezugselektrode (meist eine Normalwasserstoffelektrode) gemessen wird. Die gemessene Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode wird als Normalpotential  $\Delta E^0$  bezeichnet und entspricht der reversiblen Zellspannung [5].

$$\Delta E^0 = E_{Kathode} - E_{Anode} [V] \quad \text{Gleichung 2.4}$$

(wenn  $I=0$ )

### Zellspannung

Die höchste, aber in der Realität nicht erreichbare Zellspannung wird als Heizwertspannung  $E_H^0$  bezeichnet. Hier wird weiters zwischen unterer und oberer Heizwertspannung unterschieden. Die untere Heizwertspannung ist dabei um den nicht nutzbaren Anteil der Verdampfungsenthalpie von  $H_2O$  geringer [5].

Die elektrische Arbeit  $W_{el}$  lässt sich aus Gleichung 2.6, in die die elektrische Ladung  $Q$  aus Gleichung 2.5 eingesetzt wird, berechnen. Nun kann die Gleichung 2.6 auf die Spannung  $U$  umgeformt und anstelle der elektrischen Arbeit die maximale Nicht-Volumenänderungsarbeit (freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G_m^0$ ) eingesetzt werden (Gleichung 2.7) [2]. Dadurch errechnet sich die reversible Zellspannung  $U^0$  der Brennstoffzelle bei Standardzustand nach Gleichung 2.8.

$$Q = I \cdot t = -z \cdot F \text{ [C]} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

$$\begin{aligned} W_{el} &= P_{el} \cdot t = U \cdot I \cdot t = \\ &= U \cdot Q = -U \cdot z \cdot F \quad \text{[J/mol]} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

$$-\Delta_R G_m^0 = W_{el} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

$$U^0 = \frac{-\Delta_R G_m^0}{z \cdot F} \text{ [V]} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

### Die Nernstspannung $U_N$

Die Nernstspannung ist die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung bei Abweichung vom Standardzustand. Sie berechnet sich mit der Nernst-Gleichung. Die Nernst-Gleichung (Gleichung 2.9) liefert den Zusammenhang zwischen der chemischen Konzentration (für ideale Gasgemische die Partialdrücke) und der elektrischen Spannung [2].

$$U_N = U_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \prod_i^k \left( \frac{p_i}{p^0} \right)^{v_{sti}} \right) \text{ [V]} \quad \text{Gleichung 2.9}$$

## 2.5 Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle charakterisiert die Auswirkungen der Laststromdichte auf die Klemm- bzw. Leerlaufspannung. Anhand der Kennlinie



können die Leistung, der ohmsche Widerstand und der maximale Stromfluss, ab dem die Gaszufuhr zu gering wird, um die Zellspannung aufrecht zu erhalten, ermittelt werden [18]. Dadurch kann der optimale Betriebspunkt der Brennstoffzelle bestimmt werden. Eine solche Kennlinie ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Anhand dieser Abbildung lässt sich sehr gut erkennen, dass der Wirkungsgrad im realen Betrieb deutlich geringer ist als bei idealisierter Betrachtung [9].

Die Heizwertspannung  $E_H^0$  ist die theoretisch maximal erreichbare Spannung der Zelle bei Standardzustand. Das Standardpotential  $E_0$  ergibt sich aus  $E_H^0$ , vermindert um den Entropieanteil  $T\Delta S$  aufgrund des Umgebungszustandes. Die Nernstspannung ist die Spannung, die sich bei Abweichung des Standardpotentials vom Standardzustand ergibt. Wird die Brennstoffzelle nicht im Leerlauf betrieben, sondern unter Last, nimmt die Spannung ab. Diese Spannung wird dann als Zellspannung bezeichnet [2].

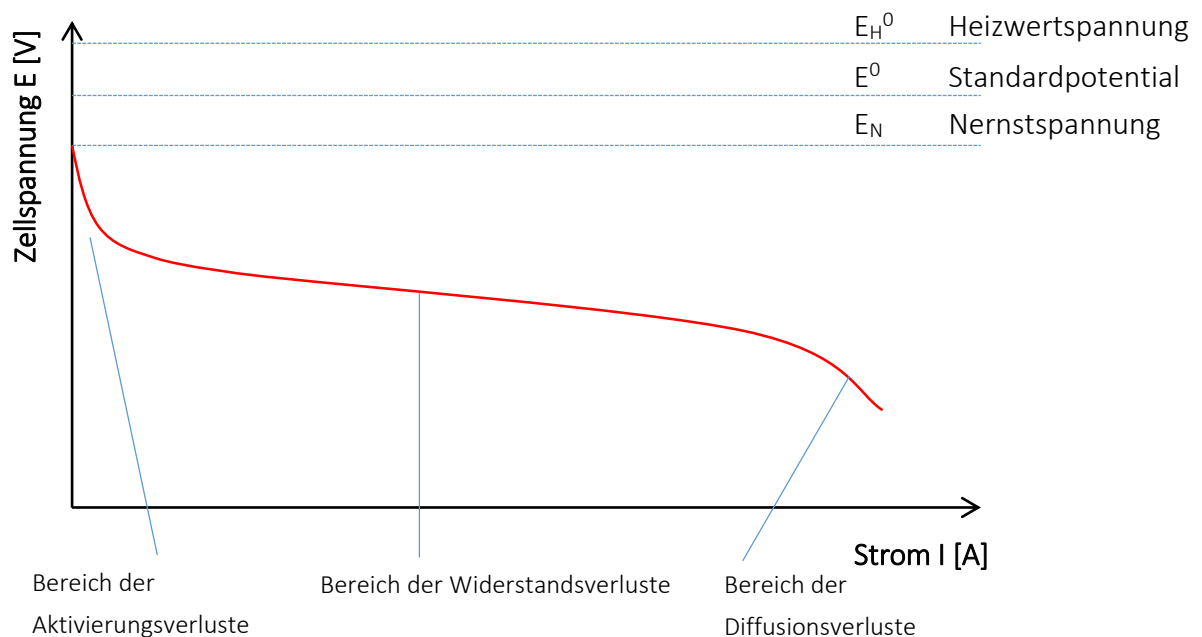


Abbildung 2.9 Strom-Spannungs-Kennlinie [2]

Bei Anschluss eines elektrischen Verbrauchers treten Phänomene auf, die zu weiteren Verlusten führen. Die dominierenden Spannungsverluste sind abhängig von der Stromdichte und lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen:

### 1. Aktivierungsverluste

Diese werden durch dissipative Vorgänge beim Durchtritt der Elektronen an den Phasengrenzen zwischen Elektrode und Elektrolyt hervorgerufen. Es handelt sich dabei um kinetische Hemmungen. Diese Verluste sind abhängig von den auftretenden Reaktionen, dem elektrokatalytischen Material und dessen Mikrostruktur. Damit Ionen über die Phasengrenzen fließen können, ist eine ausreichend hohe Aktivierungsenergie der elektrochemischen Reaktionen notwendig [9]. Die Aktivierungsenergie ist stark temperaturabhängig [5].

### 2. Widerstandsverluste

Die Spannungsverluste aufgrund des Innenwiderstandes des Elektrolyten und der elektrisch leitenden Komponenten der Brennstoffzelle lassen sich mit dem ohmschen Gesetz nach Gleichung 2.10 berechnen [9].

$$\Delta U = I \cdot R_{Innen} \qquad \text{Gleichung 2.10}$$

Die Widerstandsverluste steigen mit zunehmender Stromstärke bzw. Stromdichte, da der Spannungsabfall größer wird. Der Widerstand hängt von mehreren Faktoren, gegeben durch den Elektrolyten, die Elektroden, die Stromleitungen und die Temperatur, ab [20].

### 3. Diffusionsverluste

Unzureichende Transportprozesse des Brenngases und des Oxidationsmittels bei hohen Stromstärken sind die Ursache für Diffusionsverluste. Die Zufuhr der Reaktionsgase erfolgt dabei zu schnell oder die Abfuhr der Produktgase zu langsam. Abhängig sind diese von der Stromstärke/Stromdichte, der Aktivität der Reaktanden und der Elektrodenstruktur [20]

*Reaktionsverluste* treten in allen Bereichen aufgrund eingeschränkter Reaktionsgeschwindigkeiten bei gekoppelten Reaktionen auf.

Abbildung 2.10 beschreibt die Charakteristiken der Strom-Spannungskennlinie bei steigender Stromdichte von 0 beginnend bis zu hohen Stromdichten, wo die Zellspannung zusammenbricht.

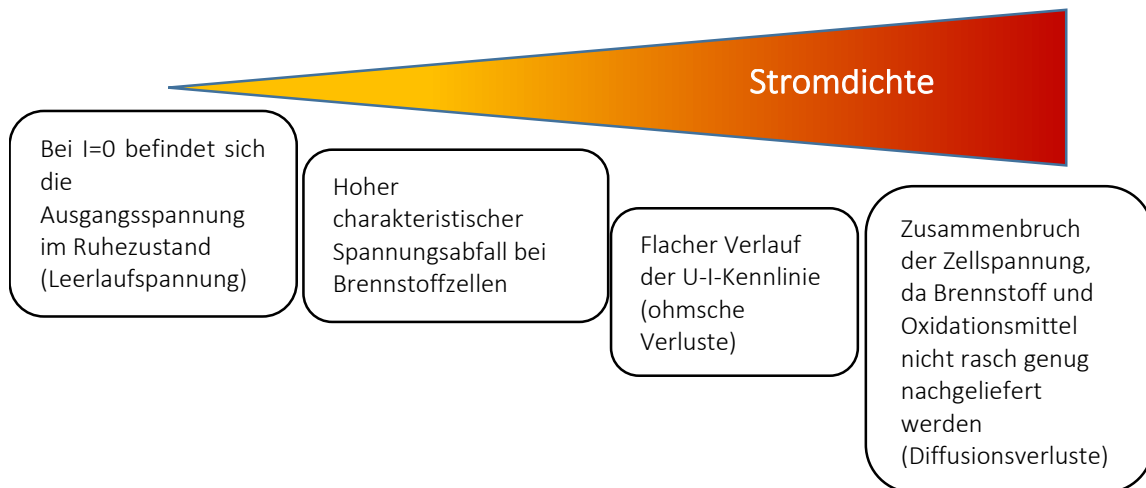


Abbildung 2.10 Charakteristische Merkmale bei steigender Stromstärke

Bei SOFCs ist der Einfluss der Aktivierungsverluste aufgrund der hohen Temperaturen und der dadurch ausreichend hohen Aktivierungsenergie gering. Die Transportverluste (Diffusionsbereich) sind bei SOFCs größer als die Aktivierungsverluste [6].

## 2.6 Wirkungsgrad von SOFCs

Die allgemeinste Definition des Wirkungsgrades ist angegeben mit dem Verhältnis zwischen Nutzen und Aufwand oder realem Wert zu idealem Wert, wie in Gleichung 2.11 dargestellt.

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} \text{ oder } \eta = \frac{\text{realer Wert}}{\text{idealer Wert}} \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad (Gleichung 2.12) der Brennstoffzelle wird aus dem Verhältnis der reversiblen Nutzarbeit bzw. freien Reaktionsenergie  $\Delta_{\text{R}}G$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}H$  berechnet.

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta_{\text{R}}G}{\Delta_{\text{R}}H} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

Bei einem Carnotprozess, der den idealen Wirkungsgrad einer Verbrennungskraftmaschine beschreibt, ist der maximale Wirkungsgrad abhängig vom

Verhältnis der Temperatur, bei der die Wärme zu- bzw. abgeführt wird. Die chemische Energie wird beim Verbrennungsmotor über mehrere Teilschritte in elektrische Energie umgewandelt. Zuerst wird chemische Energie in Wärme umgewandelt, anschließend wird diese Wärme in mechanische Energie konvertiert und aus dieser elektrische Energie gewonnen [6].

Wesentlich direkter ist dieser Vorgang bei der elektrochemisch arbeitenden Brennstoffzelle, die die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. In Abbildung 2.11 ist der ideale Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses, verglichen mit dem einer Brennstoffzelle, dargestellt. Mit zunehmender Temperatur sinkt der ideale Wirkungsgrad bei Brennstoffzellen und steigt bei Verbrennungskraftmaschinen (Gleichung 2.13 und Gleichung 2.14).

Carnotwirkungsgrad der Verbrennungskraftmaschine:

$$\eta_{vkm\_ideal} = 1 - \frac{T}{T_{ab}} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Reversibler Wirkungsgrad der Brennstoffzelle:

$$\eta_{BZ\_rev} = 1 - \frac{T \cdot \Delta_r S}{\Delta_r H} \quad \text{Gleichung 2.14}$$

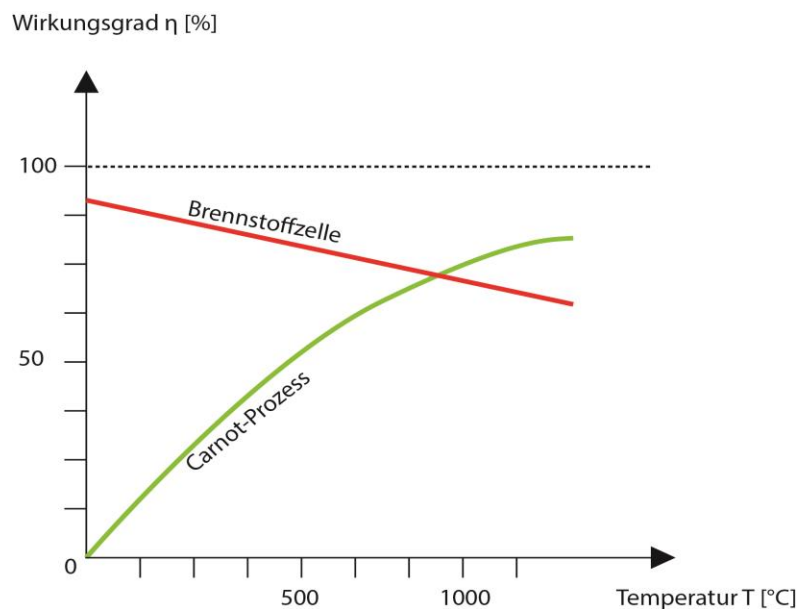


Abbildung 2.11 Wirkungsgradvergleich Carnotprozess und Brennstoffzellenprozess [5]

Voraussetzung für die Berechnung des thermischen Wirkungsgrads war eine vollständige Brenngasausnützung. Das heißt, dass das gesamte Brenngas umgesetzt und verwertet wird. Diese Annahme ist idealisiert und tritt in der Realität nicht auf, da Verluste auftreten und nicht das gesamte Brenngas konsumiert werden kann.

Um nun die Netzspannung der Brennstoffzelle zu erhalten, muss die theoretische Spannung mit der „Fuel Utilisation“  $U_f$  und weiteren Wirkungsgraden multipliziert werden [6].

$$\eta_{BZ} = \eta_{rev} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \cdot \eta_H \cdot U_f \quad \text{Gleichung 2.15}$$

Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle in Gleichung 2.15 ergibt sich aus der Multiplikation des thermodynamischen Wirkungsgrades, des Spannungswirkungsgrades, des Stromwirkungsgrades, des Heizwertwirkungsgrades und  $U_f$ . Der Spannungswirkungsgrad berücksichtigt innere Verluste der Elektrokatalyse und berechnet sich aus dem Verhältnis der Klemmenspannung zur Leerlaufspannung. Der Stromwirkungsgrad bezieht den real fließenden Strom auf den theoretisch fließenden Strom nach dem Faradayschen Gesetz. Der Heizwertwirkungsgrad berücksichtigt den Beitrag von CO und CH<sub>4</sub> zum Heizwert des Brenngasgemisches, da nur H<sub>2</sub> im Brenngas anodisch oxidiert wird [5].

Der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle berechnet sich nach Gleichung 2.16. Die elektrische Leistung wird gebildet aus der Zellspannung multipliziert mit dem Strom. Die Brennstoffleistung ergibt sich aus der Brennstoffmasse multipliziert mit dem unteren Heizwert.

$$\eta_{el} = \frac{P}{\dot{Q}_{br}} = \frac{U_{zelle} \cdot I}{\dot{m}_{br} \cdot H_u} \quad \text{Gleichung 2.16}$$

## 2.7 Brennstoffausnutzung (Fuel Utilisation)

In der Literatur wird „Fuel Utilisation“ mit  $U_f$  oder  $\varepsilon_U$  abgekürzt. Sie gibt das Verhältnis der konsumierten Brenngasmenge zur zugeführten Brenngasmenge an [6]. Ein Problem bei der Messung bzw. Berechnung von  $U_f$  sind Leckagen. Da

angenommen wird, dass das gesamte Brenngas, das nicht konsumiert wurde, im Abgas enthalten ist, wird das reale  $U_f$  kleiner sein im Vergleich zum theoretisch berechneten Wert. Allgemein definiert lautet die Gleichung 2.17 für  $U_f$ :

$$U_f = \frac{\text{konsumierte Brennstoffmenge}}{\text{zugeführte Brennstoffmenge}} \quad \text{Gleichung 2.17}$$

Abbildung 2.12 zeigt den Einfluss der „Fuel Utilisation“ bezogen auf den Zellenwirkungsgrad des Systems bzw. die Nernstspannung. Erhöht sich  $U_f$ , tritt Folgendes auf:

- die Nernstspannung sinkt
- aber der Zellenwirkungsgrad steigt.

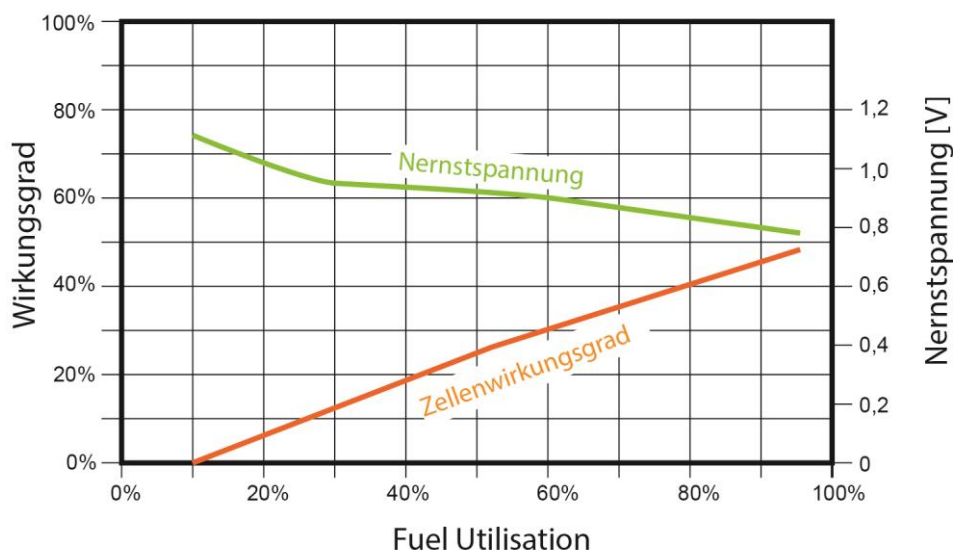


Abbildung 2.12 Auswirkung der Fuel Utilisation auf den Spannungs- und Zellenwirkungsgrad für typische SOFC-Betriebsbedingungen (800°C und 50% Wasserstoffkonzentration) [6]

Wird die Brennstoffzelle mit einem Verbraucher verbunden und der Stromkreis geschlossen, wird die elektrische Leistung herabgesetzt. Ein leistungsmindernder Effekt beruht auf dem Jouleschen Gesetz. Die Verluste in einem ohmschen Widerstand steigen quadratisch mit der Stromstärke und äußern sich in Form von erzeugter Wärme.

Die zweite negative Auswirkung auf die Leistung der Brennstoffzelle hat die irreversible Vermischung des Brenngases mit dem Produktgas. Diese Vermischung führt zu einem progressiven Absinken der Zellspannung, je mehr Brennstoff durch Reaktionen verbraucht wurde. Es kann also nicht der gesamte Brennstoff verbraucht werden, da sonst am Ende der Anode kein Brennstoff mehr übrig ist, um mit den Sauerstoff-Ionen zu reagieren. Typischerweise liegen optimale Fuel Utilisation Werte um die 90%. Das bedeutet, dass 10% unverbrauchtes Brenngas im Ausgangsstrom der Anode enthalten sind [9].

Abbildung 2.13 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Nernstspannung und  $U_f$ . Bei niedrigem  $U_f$  ist die Nernstspannung am größten, da durch den hohen Brenngasüberschuss die Reaktionen effizienter ablaufen, denn es steht stets genügend Brenngas zur Verfügung. Erhöht man die Brennstoffausnutzung, fällt die Nernstspannung zunächst linear ab. Ab ca. 90% kommt es zu einem Zusammenbruch der Spannung, da nun aufgrund der geringen Konzentration von  $H_2$  im Produktgas die Anode nicht mehr ausreichend versorgt werden kann. Wie auch aus der Nernstgleichung (Gleichung 2.9) ersichtlich, führt eine Erhöhung des Systemdrucks zu einer Erhöhung der Nernstspannung [9].

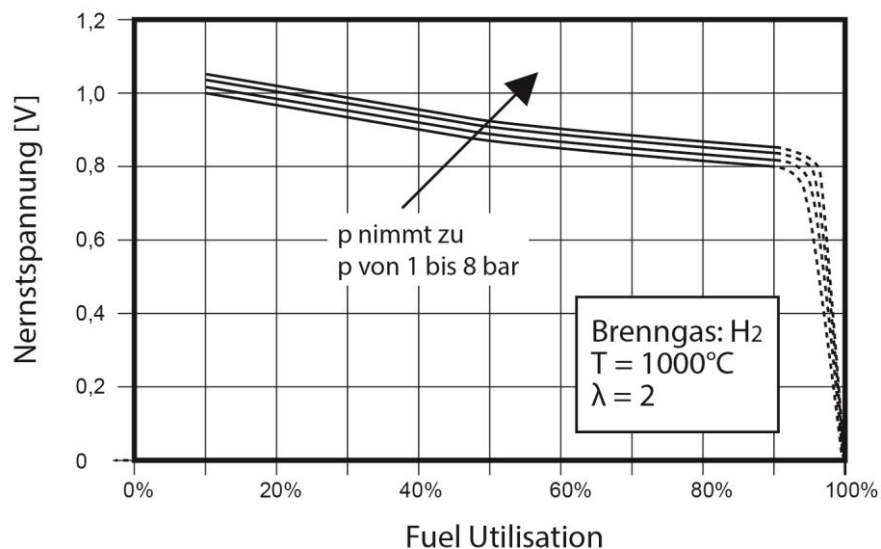


Abbildung 2.13 Auswirkung der Fuel Utilisation auf die Nernstspannung als Funktion des Systemdrucks [9]

Wenn  $U_f$  größer wird, nimmt die Reaktionsfähigkeit der Reaktanten ab. Die aktiverungs- und transportabhängigen Spannungsverluste sind abhängig von der Konzentration der Reaktanten, also auch von  $U_f$ . Die ohmschen Spannungsverluste jedoch sind abhängig von der Geometrie der Brennstoffzelle, vom Material und der Betriebstemperatur [20].

$U_f$  kann über den molaren Brenngasstrom ausgedrückt werden. Über die Oxidationsgleichung an der Anode (Gleichung 2.18) erhält man die Anzahl der freien Elektronen. Anstelle des molaren Stroms der Elektronen wird der molare Strom der Brenngaskomponenten eingesetzt. Diesen erhält man z.B. aus der Reaktionsgleichung mit Wasserstoff als Brenngas (Gleichung 2.18 und Gleichung 2.19). Der Strom  $I$  steht in direktem Zusammenhang mit dem Molstrom. Dadurch kann das verbrauchte Brenngas über eine Strommessung ermittelt werden (Gleichung 2.20) [9].



$$z = 2 \cdot \dot{n}_{H_2} \quad \text{Gleichung 2.19}$$

$$I = z \cdot (-e) \cdot N_A = -2 \cdot \dot{n}_{H_2} \cdot F \quad \text{Gleichung 2.20}$$

Durch Aufstellen eines Gleichungssystems lässt sich  $U_f$  nach Gleichung 2.21 berechnen.

$$U_f = \frac{I}{z \cdot \dot{n}_f \cdot F} \quad \text{Gleichung 2.21}$$

Da  $z$  und  $F$  konstant sind, ist der Molstrom des Brenngases  $\dot{n}_f$  die einzige Variable in der Gleichung, die  $U_f$  und  $I$  beeinflusst. Auf die genaue Herleitung wird an dieser Stelle verzichtet und auf Literatur [9] verwiesen.

Der Einfluss des Brenngasmassenstroms hängt weiters von der notwendigen Diffusionszeit und der Konvektionszeit des Gases ab. Die Diffusionszeit ist notwendig, damit das Molekül vom Gasstrom auf die Zelloberfläche gelangen kann. Die Konvektionszeit ist die Zeit, in der das Molekül die Zelllänge passiert. Wird der Gasstrom erhöht, verringert sich die Konvektionszeit. Es strömt eine große Menge unverbrauchtes Gas an der Anodenoberfläche vorbei, ohne zu reagieren. Dadurch werden  $U_f$  und der Wirkungsgrad verringert. Die generierte elektrische Leistung in



Brennstoffzellen ist transport-limitiert. Aufgrund von Diffusions- und Konvektionsgrenzen der Gase führt eine zu große Steigerung des Brenngasmassenstroms zu keiner bedeutenden Steigerung der Leistung [21].

Um hohe Leistungsdichten und ein hohes  $U_f$  zu erzielen, spielen das geometrische Design der Gaskammer und das Massenstrommanagement eine entscheidende Rolle. Ein großer Teil des Brenngases wird durch parasitische Reaktionen an den Elektroden verbraucht. Somit wird nur mit einem kleineren Teil vom Brenngas Strom produziert [21]. Mögliche Abhilfe wird erzielt durch:

- Verkürzen der Diffusionslänge
- Vergrößern des Diffusionskoeffizienten (z.B. mit einem Balance Gas oder  $N_2$ )
- Vergrößern der Länge der Anode
- Verwenden eines Stacks

Bei einer zu geringen Brenngasversorgung sind keine hohen Stromdichten möglich, da aufgrund der zu geringen Brenngasmenge nicht mehr Elektronen produziert werden können. Es kommt zu einem Spannungsabfall, da nicht ausreichend schnell Gas zugeführt werden kann, um die Spannung zwischen den Elektroden aufrecht zu erhalten [9]

## 2.8 Luftüberschuss beim Verbrennungsvorgang einer SOFC

Bei einem Verbrennungsvorgang spielt der Luftüberschuss eine entscheidende Rolle. Abhängig vom Luftüberschuss sind die Vollständigkeit der Verbrennung und die Verbrennungstemperatur.

SOFC Systeme arbeiten meist mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff, da Luft wesentlich kostengünstiger zur Verfügung steht. Üblich ist ein Betrieb mit einem Luftüberschuss  $\lambda > 1$  damit ausreichend Luft für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Der Luftüberschuss berechnet sich nach Gleichung 2.22. Die tatsächliche Luftmenge wird auf die stöchiometrische Luftmenge bezogen [8].

$$\text{Luftüberschuss } \lambda = \frac{L}{L_{min}}$$

Gleichung 2.22

Da im Betrieb eines SOFC-Systems mit mehreren Komponenten nicht alleine der Brennstoffzellenwirkungsgrad entscheidend ist, sondern der Wirkungsgrad des gesamten Systems, darf der Luftüberschuss nicht beliebig erhöht werden.

Bei der Betrachtung eines *SOFC Gasturbinen Systems* konnte festgestellt werden, dass der Luftüberschuss  $\lambda$  die Größe und die Kosten des Luftvorwärmers und die Verluste des Brenngases direkt beeinflusst. Wird der Luftüberschuss über 2 erhöht, wirkt sich das kaum noch auf die Nernstspannung aus. Auf den Gesamtwirkungsgrad und die Kosten wirkt sich ein zu hoher Luftüberschuss aber negativ aus [22].

Die Restwärme aus dem Verbrennungsvorgang wird teilweise an der Kathodenseite von der Luft aufgenommen und abgeführt. Ein höherer Luftüberschuss erhöht die Wärmeabfuhr von der Brennstoffzelle. Wegen der bereits genannten Gründe sollte der Luftüberschuss hauptsächlich für eine gute Verbrennung optimiert und nicht zum Kühlen verwendet werden [22]. Ist ein höherer Luftüberschuss erwünscht, muss die Gebläse-Leistung verstärkt werden und das benötigt mehr Energie. Das führt dazu, dass bei zu großem Luftüberschuss die positiven Auswirkungen geringer werden als die negativen und der Gesamtwirkungsgrad des Systems sinkt.

## 3 VERSUCHSAUFBAU

Im Kapitel „Versuchsaufbau“ werden die gesamte Versuchsanlage und der Aufbau des keramischen Brennstoffzellengehäuses beschrieben, mit dem die SOFC-Einzelzelltests durchgeführt wurden.

### 3.1 Versuchsanlage

Die Versuchsanlage in Abbildung 3.1 besteht aus folgenden Komponenten:

- A – Gaslager (gehört nicht direkt zum SOFC Labor)
- B – Gasregelstrecke
- C – Befeuchtungsanlage
- D – Teerkonditioniereinheit
- E – SOFC-Prüfstand (Steuerungsanlage und Hochtemperaturofen)
- F – Gasanalyseeinheit

Mit der Versuchsanlage werden SOFC-Einzelzelltests durchgeführt. Der SOFC-Prüfstand (E) mit dem keramischen Zellgehäuse und dem Hochtemperaturofen wurde von der Firma FuelCon zugekauft. Die Simulation eines Brenngases ist mit der Gasregelstrecke, dem Befeuchter und der Teerkonditioniereinheit möglich. Vom Gaslager, das die zentrale Gasversorgungseinheit (A) bildet, führen Rohrleitungen in das SOFC-Labor.

Die einzelnen Volumenströme der unterschiedlichen Gase werden auf der Gasregelstrecke (B) zu einem Brenngas zusammengemischt. Anschließend kann dieses Brenngas befeuchtet (C) und mit Teeren (D) beladen oder als trockenes Brenngas zur Brennstoffzelle geführt werden. Das Brenngas strömt in den Hochtemperaturofen zur Anode der Brennstoffzelle und danach in die Absaugung. Die Gasanalyseeinheit (F) wird je nach Position des Drei-Wege-Ventils direkt vor (POS1) oder nach (POS2) der Zelle angeschlossen. Mit der Gasanalyseeinheit vor der Brennstoffzelle (POS1) kann die Gaszusammensetzung kontrolliert werden.

Die Kathode wird mit synthetischer Luft versorgt. Eine Formiergasleitung ( $H_2/N_2$  Gemisch) ermöglicht das Spülen der Rohrleitungen.

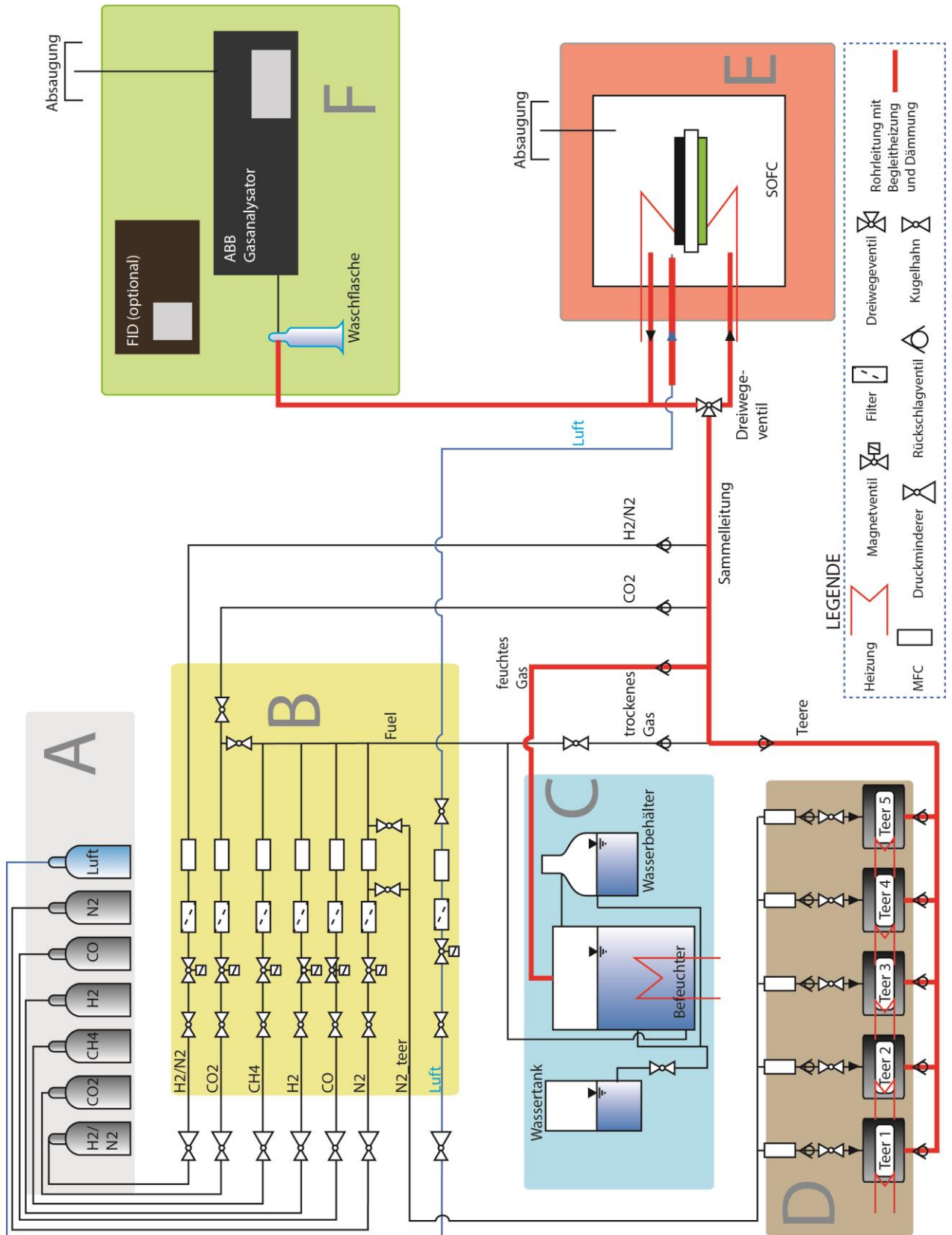


Abbildung 3.1 Versuchsanlagenschaltbild für SOFC-Tests

### **3.1.1 Gasversorgung**

Die Gasversorgung erfolgt über das zentrale Gaslager des Instituts für Wärmetechnik. Die Gasflaschen befinden sich in einem Gaslager im Freien. Von dort aus werden die Gase durch metallische Rohrleitungen in das SOFC-Labor geführt. Um hohe Drücke, die den Systemkomponenten bzw. der Brennstoffzelle schaden können, zu vermeiden, wurden stufenlos regelbare Druckminderer eingebaut. Diese wurden während der Versuche auf 2,5 bar eingestellt. Bei Auslösen des Gasalarms oder bei Stromausfall werden die Magnetventile automatisch geschlossen. Lediglich die Leitung von Stickstoff ( $N_2$ ) bleibt zum Durchspülen der Rohrleitungen geöffnet. Die Volumenstromregler (MFCs) werden über die zentrale Steuereinheit des SOFC-Prüfstandes eingestellt, an dem auch die Magnetventile bedient werden können.

### **3.1.2 Gasregelstrecke**

Die Gasregelstrecke (Abbildung 3.2) besteht aus Kugelhähnen (1), stromlos geschlossenen Magnetventilen (2), Filtern (3) und Massenstromreglern MFCs (4). Das Einstellen der einzelnen Gasvolumenströme wird mit der Steuerung durchgeführt, die mit den Massenstromreglern verbunden ist. Die Gase  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , und  $CO$  werden in einer Sammelleitung zusammengeführt. Diese Sammelleitung wird als „Fuel“-Leitung bezeichnet und führt weiter zum Befeuchter oder durch die Bypass-Leitung direkt zur Rohrleitung der Anodengasversorgung der Brennstoffzelle.

Ein Teil des  $N_2$ -Volumenstroms kann zur Teerkonditionierung geführt werden, um Teere aufzunehmen und um danach in der Sammelleitung mit dem restlichen Brenngas zusammengeführt zu werden.

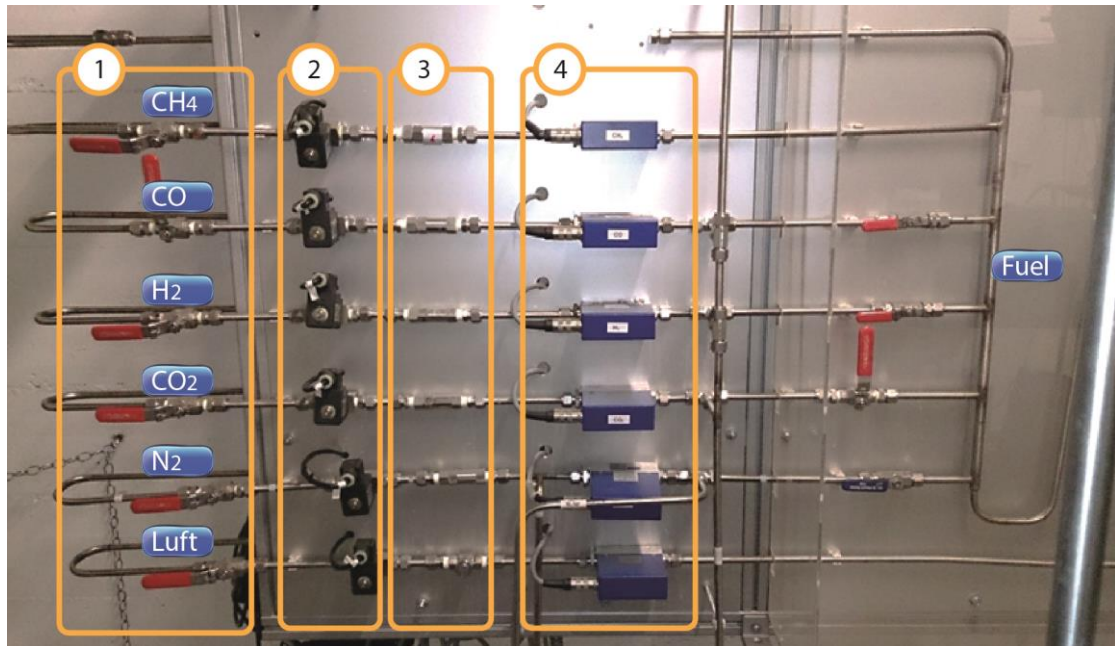


Abbildung 3.2 Gasregelstrecke

### 3.1.3 Gasbefeuchtung und Teerkonditioniereinheit

Das gemischte Brenngas nach der Gasregelstrecke kann durch den Befeuchter geführt werden, um eine bestimmte Feuchtigkeit zu erreichen. Dazu durchströmt das Gas ein Wasserbad. Das Befeuchtungssystem ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Befeuchter (3) ist temperaturgesteuert. Um Kondensation zu vermeiden, sind die Leitungen und Behälter thermisch gedämmt und mit einer Begleitheizung ausgestattet. Da  $\text{CO}_2$  von Wasser absorbiert wird, wird das  $\text{CO}_2$  am Befeuchter vorbei geführt.

In Abbildung 3.3 sind die Teerbehälter (1), der Wassertank (2), der Befeuchter (3), der Wasserbehälter (4) und die Sammelleitung inklusive Begleitheizung (5) dargestellt.



Abbildung 3.3 Befeuchtung und Teerbeladung

In Abbildung 3.4 ist das Schaltbild des Befeuchtungssystems dargestellt. Zum Befeuchten wird deionisiertes Wasser verwendet. Zum Nachfüllen von Wasser wird der Wassertank (2) verwendet. Um den Befeuchter (3) und den Wasserbehälter (4) zu befüllen, wird der Kugelhahn geöffnet. Nach dem hydrostatischen Paradoxon, auch bekannt unter dem Begriff „kommunizierende Gefäße“, stellt sich im Befeuchter (3) und im Wasserbehälter (4) derselbe Wasserspiegel ein.

Im Befeuchter ist ein Heizstab zum Erwärmen des Wassers installiert. Mit dem Steuerungssystem wird die Temperatur des Wassers vorgegeben. Abhängig von der Temperatur des Wassers (es wird angenommen, dass das Gas die gleiche Temperatur hat wie das Wasser im Befeuchter) kann das durch den Befeuchter strömende Gas eine bestimmte Masse an Wasserdampf aufnehmen. Da ein Feuchteausstrag stattfindet, muss Wasser nachgefüllt werden, damit der Füllstand ausreichend hoch ist

und der Heizstab vollständig in Wasser getaucht ist. Bei diesem Befeuchtungssystem wird davon ausgegangen, dass das Gas die Temperatur des Wassers annimmt und das Gas vollständig gesättigt ist. Aus der Gleichung für die relative Feuchtigkeit und der idealen Gasgleichung lässt sich die absolute Feuchtigkeit berechnen. Der Sättigungszustand ist auch abhängig von der Verweilzeit des Gases im Wasser, also vom Gasvolumenstrom und von der Wasserstandshöhe.

Dieses Befeuchtungssystem hat den Nachteil, dass eine genaue Einstellung der Feuchtigkeit schwierig ist, da Einflussgrößen, wie der Füllstand des Wassers, der Volumenstrom des Gases und Temperaturunterschiede (Temperaturschichtung des Wassers), die Befeuchtung bestimmen [24][25].

Um die vorgegebene Feuchtigkeit des Brenngases zu erreichen, wird der Befeuchter vor Versuchen kalibriert.

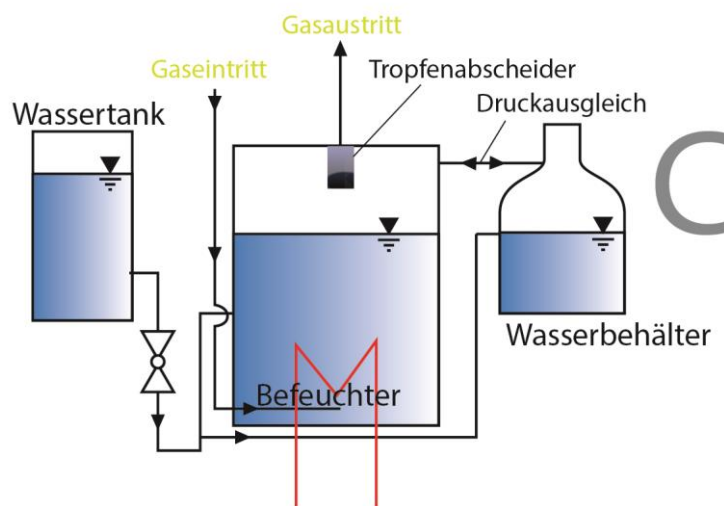


Abbildung 3.4 Schaltbild - Befeuchter

Für Prozessgase, die höhere Kohlenwasserstoffe enthalten sollen, wird das befeuchtete „Fuel Gemisch“ mit einem zusätzlich durch die Teerbehälter geführten Stickstoffstrom ( $N_2$ ) vermischt. Die Teerbeladung erfolgt ähnlich wie die Befeuchtung des Gases. Der Prüfstand erlaubt es, bis zu fünf Arten von Teeren beizumengen.



### 3.1.4 SOFC-Prüfstand

Der SOFC-Prüfstand (Abbildung 3.5) besteht aus dem Hochtemperaturofen (2), einer Absaugung (1), dem Touch Panel und dem Steuerungssystem (3), der Rohrleitung zur Zu- und Abfuhr von Gas bzw. Luft und der elektrischen Last.

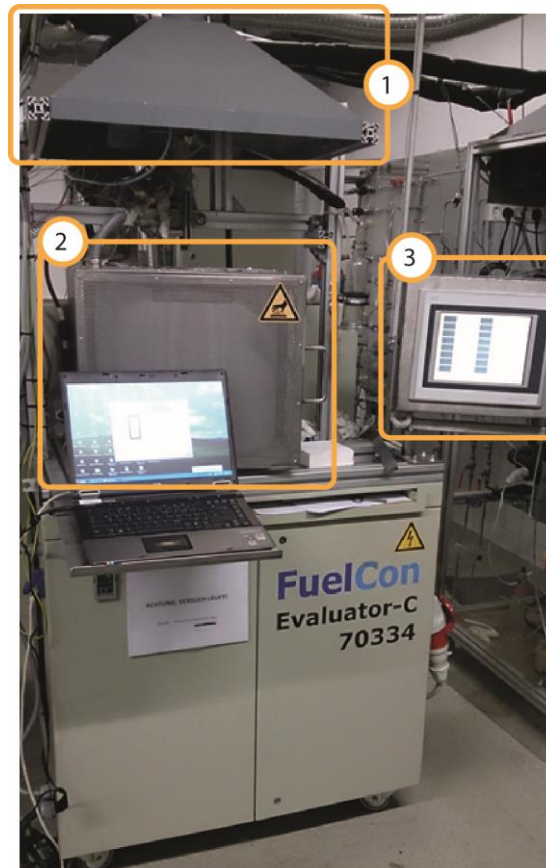


Abbildung 3.5 SOFC-Prüfstand

### Hochtemperaturofen

Das Keramikgehäuse und die SOFCs werden in den Hochtemperaturofen eingebaut. Die Heizelemente sind in das Gehäuse des Ofens gleichmäßig in die kreisförmige Ofenwand eingebettet. Da die keramischen Materialien des Zellgehäuses sehr empfindlich sind, ist die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit ein wichtiger Parameter, der über die Steuerung eingestellt werden kann. Die maximale Aufheizrate beträgt 1 K/min und die maximal zulässige Temperaturdifferenz zwischen Ofentemperatur und Keramik beträgt 40 K. Bei höheren Temperaturdifferenzen als 40K besteht die Gefahr, dass die Keramikbauteile aufgrund von thermischen Spannungen brechen. Die

Temperatur des Zellgehäuses wird mit drei Thermoelementen an unterschiedlichen Positionen gemessen.

Die unterbrechungsfreie Stromversorgung ist dazu da, dass bei Stromausfall der Ofen nicht ausfällt, da das Keramikgehäuse zu schnell abkühlen würde und die Bauteile dadurch Schäden davontragen könnten.

### **Steuerungssystem von Bernecker & Rainer X20**

Die Steuerung ist über den Touchscreen der Type „Power Panel 400“ oder mit einem PC bedienbar. Die Steuerung bietet ein breites Spektrum an Einstellmöglichkeiten und Visualisierungen der aktuellen Datenaufzeichnung.

Über die Steuerung lassen sich auszugsweise folgende Parameter einstellen:

- Ofentemperatur, Aufheizraten usw.
- Volumenströme
- Elektronische Last
- Grenzwerte (Aufheizgeschwindigkeit, Temperaturdifferenz Ofen und Zellgehäuse usw.)
- Befeuchtertemperatur (um den H<sub>2</sub>O Gehalt steuern zu können)

### **Elektronische Last**

Zum Simulieren des Verbrauchers ist der SOFC-Prüfstand mit einem elektronischen Lastgerät ausgestattet. Die elektronische Last ist eine Stromsenke [43]. Dieses Lastgerät ist mit der Steuerung verbunden. An der Steuerung wird der Strom oder die Spannung eingestellt und mit dem Lastgerät (geregelter Widerstand) der Brennstoffzelle vorgegeben.

### 3.1.5 Gasanalyseeinheit

Um die Gaszusammensetzung ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $O_2$ ) zu messen, wurde der Gasanalysator „ABB Advance Optima“ verwendet [42].

Er besteht aus folgenden Hauptkomponenten, die in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind:

Tabelle 3.1 Komponenten des Gas-Analysators Advance Optima [42]

Kühlung und Kondensatfalle		
Pumpe		
Detektoren	thermische Leitfähigkeit (TCD) (Bezeichnung: Caldos 17)	$H_2$
	nicht dispersiver infraroter Detektor (NDIR) (Bezeichnung: Uras 14)	CO, $CO_2$ , $CH_4$
	elektrochemische Zelle	$O_2$

Die Pumpe saugte einen einstellbaren Volumenstrom an. In einer vorgeschalteten Waschflasche fällt ein Großteil des Kondensats aus. Die Kondensatfalle verhindert das Eindringen von Feuchtigkeit in den Gasanalysator und schützt die empfindlichen Messeinrichtungen. Die Kühlung kühlt das Gas am Eintritt auf ca.  $1,5^\circ C$  herunter, um in internen Leitungen und Detektoren des GA Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden [19].

Die Messung erfolgt kontinuierlich mittels der in Serie geschalteten Detektoren. Um die Membrane der Gasanalyseeinheit nicht zu schädigen, müssen Druckstöße vermieden werden.

## 3.2 Brennstoffzellegehäuse

Zur Beschreibung des Brennstoffzellegehäuses sind Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 heranzuziehen. In Abbildung 3.9 ist eine Darstellung der einzelnen Rahmen und Bauteile in einer schematischen Schnittansicht zu sehen. Der blaue Pfeil beschreibt den Verlauf des Luftstroms, der rote Pfeil den des Brenngases. Des Weiteren ist in dieser Darstellung die Halterung mit den Gewichten vorhanden. Abbildung 3.10 ist die 3D-Darstellung des Zellgehäuses.

Das Brenngas wurde durch das in die Grundplatte eingeklebte Keramikrohr (Anodengas-Eintritt) zur Anodenplatte geleitet, wo es in Gaskanälen verteilt wurde, um die Anode gleichmäßig mit dem Brenngas zu versorgen. Durch das zweite eingeklebte Keramikrohr (Anodengas-Austritt) wurde das entstandene Produktgas in die Absaugung oder zur Abgasanalyse geleitet.

In einem metallischen Rohr strömte die Luft in den Luftverteiler-Einlass, wo diese durch Bohrungen in Kathodenrahmen B zu Kathodenrahmen A geleitet wurde. Die aus dem Kathodenrahmen A strömende Luft verteilte sich durch die Gaskanäle, die auf der Unterseite des Kathodenstempels eingefräst waren, gleichmäßig über die Oberfläche der Brennstoffzelle (Kathode). Der Luftverteiler-Auslass ließ die Luft in den Ofen ausströmen.

Damit Strom fließen konnte, musste die Brennstoffzelle mit dem äußeren Stromkreis elektrisch leitend verbunden sein. An der Anode erfolgte die elektronische Kontaktierung mit Nickelnetzen (Abbildung 3.6) und Nickelschaum (Abbildung 3.7). Auf der Anodenplatte lag ein grobes Nickelnetz (Maschenweite 0,3 mm und Durchmesser 0,16 mm) auf. Am groben Nickelnetz waren Platindrähte angeschweißt, die mit den Drähten auf der Unterseite der Anodenplatte verschweißt wurden.

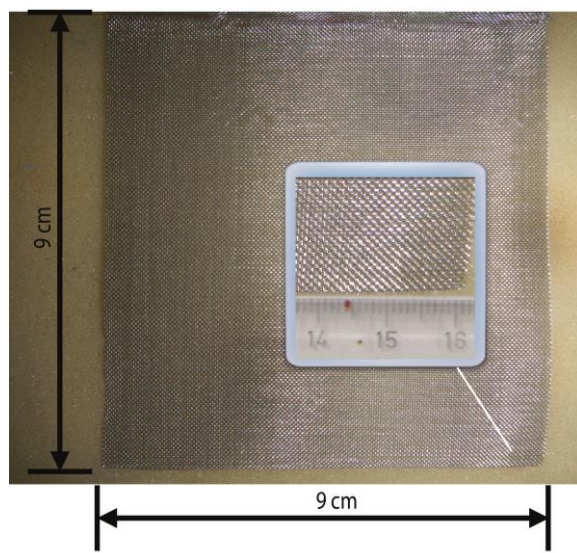


Abbildung 3.6 Nickelnetz

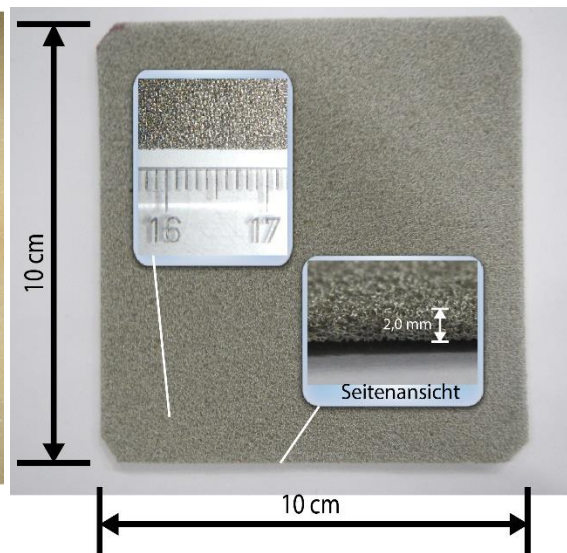


Abbildung 3.7 Nickelschaum

Auf der Kathodenseite wurde ein Platinnetz (Abbildung 3.8) zur Kontaktierung verwendet. Am Platinnetz war ein feiner Platindraht eingezogen, der mit der Senseleitung des Prüfstandes verbunden wurde. Die zweite Senseleitung wurde mit einem Draht der anodenseitigen Stromabnahme, außerhalb des Keramikgehäuses, verbunden. Der Stempel drückte von oben auf die Brennstoffzelle und auf die Kontaktierung, um eine gute Auflage und Kontaktierung sicherzustellen.

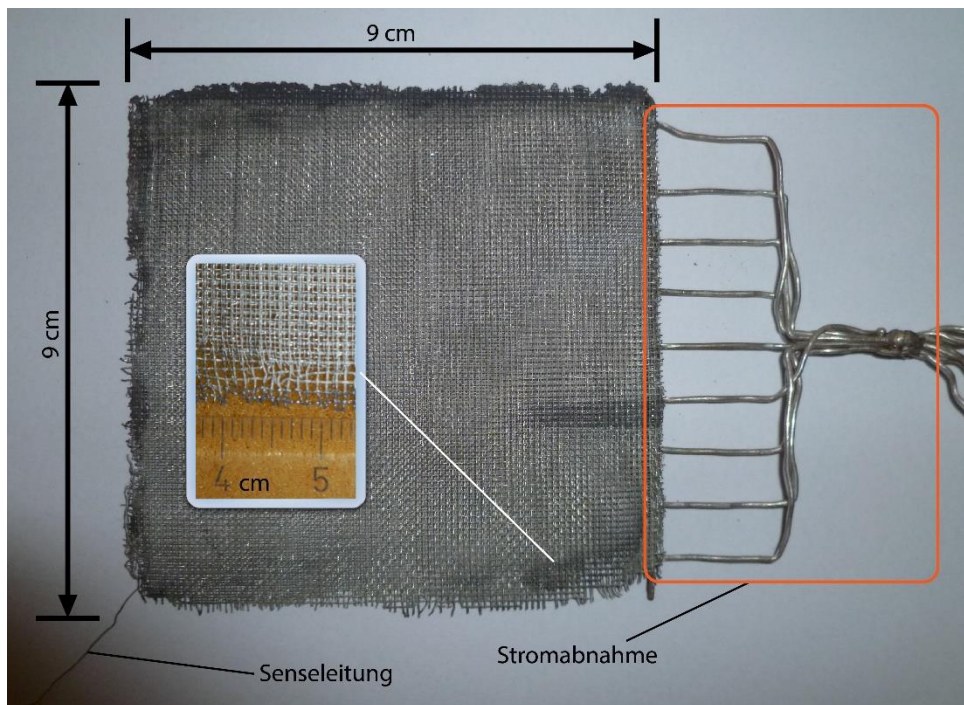


Abbildung 3.8 Platinnetz

Durch die Gewichtsbelastung des Stempels und der Zusatzgewichte wurde das Platinnetz auf die Kathode gepresst. Bei Verwendung des Elektrolyten als Dichtung wurde der Elektrolyt der Brennstoffzelle auf den Anodenrahmen gepresst und dadurch die Brenngaskammer der Anode abgedichtet. Die gesamte Gewichtsbelastung betrug 13 kg.

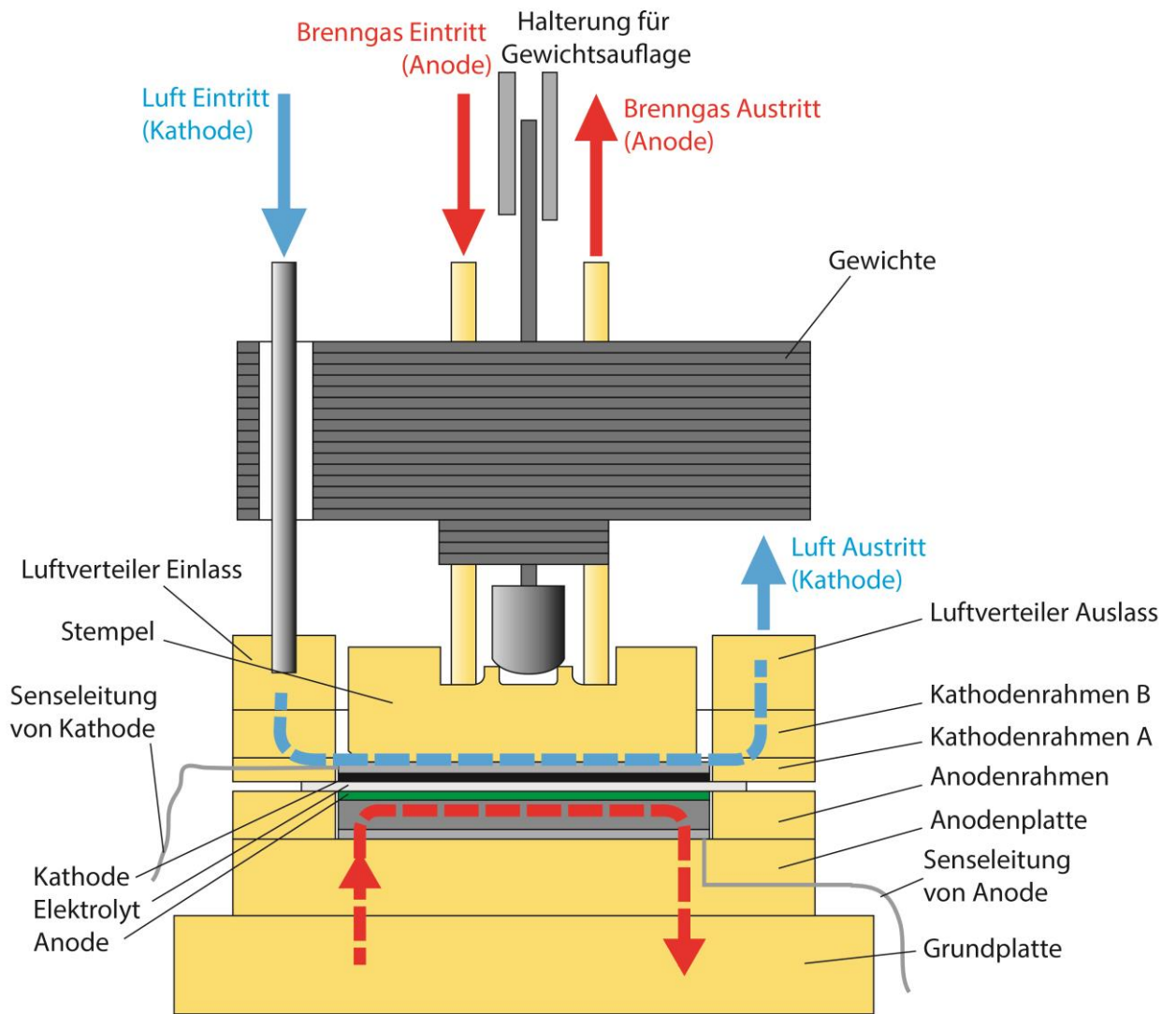


Abbildung 3.9 Darstellung des Zellgehäuses – vollständiger Zusammenbau

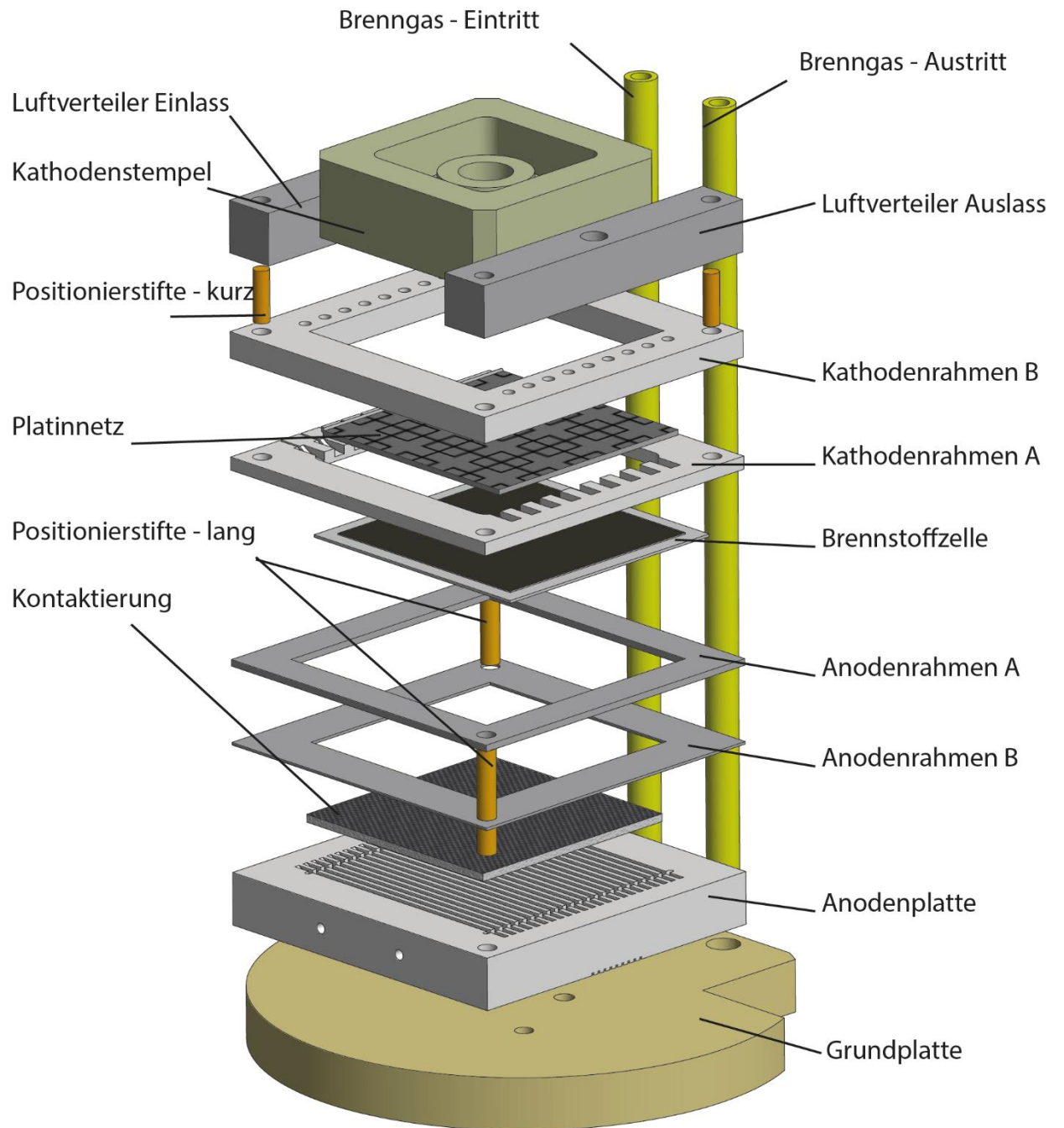


Abbildung 3.10 3D-Darstellung des SOFC-Zellgehäuse-Aufbaus

## 4 VERSUCHSABLAUF

Dieses Kapitel befasst sich mit den zwei Brennstoffzelltypen, die vermessen wurden, der Beschreibung des Testprogramms, den Versuchsvorbereitungen und dem Ablauf zum Aufnehmen einer U-I-Kennlinie. Die detaillierte Durchführung und die Ergebnisse der Versuche werden in Kapitel 5 beschrieben.

### 4.1 Versuchsbeschreibung

Das Ziel des Versuches war, die Auswirkung der Betriebstemperatur und des stöchiometrischen Luftverhältnisses auf die U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle zu zeigen. Es waren zwei Brennstoffzelltypen von jeweils unterschiedlichen Herstellern zu vermessen. In Tabelle 4.1 sind die Daten der beiden Brennstoffzellen aufgelistet.

Tabelle 4.1 Daten der zwei Brennstoffzellentypen

Hersteller	Fraunhofer IKTS	H.C.Starck
<b>Herstellerbezeichnung</b>	-	ESC 2
<b>Elektrolyt</b>	10Sc1CeSZ	3YSZ (80 – 110 µm)
<b>Stützart</b>	elektrolytgestützt	elektrolytgestützt
<b>Anode</b>	(Ni-8YSZ), keine genaue Herstellerangabe	NiO/GDC (30 – 50 µm)
<b>Kathode</b>	La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	8 YSZ/LSM-LSM (30 – 50 µm)
<b>Abmessungen</b>	10 x 10 cm <sup>2</sup>	10 x 10 cm <sup>2</sup>
<b>aktive Fläche</b>	8,8 x 8,8 cm <sup>2</sup>	9 x 9 cm <sup>2</sup>

Besonders hervorzuheben ist bei den elektrolytgestützten Brennstoffzellen das Elektrolytmaterial. Die aktiven Flächen (Anode und Kathode) sind bei der Brennstoffzelle von H.C.Starck größer. Der Elektrolyt 3YSZ ist mit 3 mol% Yttrium stabilisiertes Zirkonium. Bei 10Sc1CeSZ handelt es sich um Zirkonium stabilisiert mit 10 mol% Scandium und 1 mol% Cer.



In Tabelle 4.2 ist das geplante Testprogramm dargestellt. Es waren insgesamt 10 U-I-Kennlinien mit jeweils 8 Messpunkten aufzunehmen. Das ergab eine Gesamtzahl von 80 einzelnen Messpunkten. Die Brenngaszusammensetzung blieb bei allen Messungen unverändert.

Tabelle 4.2 Testprogramm

	Betriebs Temperatur	stöchiometrisches Verhältnis - Luft	Brenngas - Molanteile			Luft Volumenstrom	Brenngas Volumenstrom
	T [°C]	$\lambda_{O_2}$	$x_{H_2}$ [%]	$x_{H_2O}$ [%]	$x_{N_2}$ [%]	[Nml/min]	[Nml/min]
Ref.	750	1,5	40	10	50	2430	1700
Var. 1	750	1,1	40	10	50	1780	1700
Var. 2	750	1,9	40	10	50	3080	1700
Var. 3	800	1,5	40	10	50	2430	1700
Var. 4	850	1,5	40	10	50	3080	1700

## 4.2 Vorbereitungen für den Versuch

Bevor das Brennstoffzellegehäuse in den Ofen eingebaut und Versuche gestartet werden konnten, waren zahlreiche Vorbereitungen zu treffen. Dazu zählten:

- das Kalibrieren der Messeinrichtungen und des Befeuchters
- das Reinigen der keramischen Gehäuseteile
- die Kontaktierung.

### 4.2.1 Kalibrieren

Bevor mit den Versuchen gestartet wurde, wurden die MFCs, der Befeuchter und der Gas-Analysator kalibriert (Abbildung 4.1).

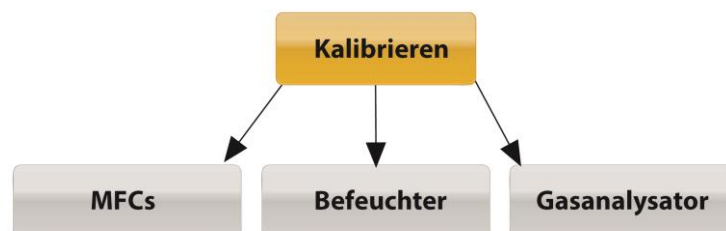


Abbildung 4.1 Kalibrieren

**Kalibrieren der MFCs (Mass Flow Controller):**

Um die korrekte Gaszusammensetzung einstellen zu können, wurden alle MFCs kalibriert. Beim Kalibrieren der MFC wurden der Volumenstrom, die Temperatur und der Druck gemessen. Der Volumenstrom wurde mit dem Seifenblasen-Durchflussmesser „Gilibrator 2“ von der Fa. Sensidyne gemessen. Dabei wurde ein Messzylinder vom Gas durchströmt. Mit einem Taster wurde eine Seifenblase erzeugt. Diese Seifenblase wanderte in dem Messzylinder, getrieben durch die Strömung des Gases, von unten nach oben. Die benötigte Zeit der Seifenblase zwischen zwei Lichtschranken im Zylinder wurde gemessen. Dieser Vorgang wurde öfters wiederholt und der Volumenstrom automatisch gemittelt. Mit gemessenem Druck (Druckmessgerät von Fa. Vega) und Temperatur (Testo 435 mit Thermoelement) wurde der Normvolumenstrom berechnet (Gleichung 4.1). Als  $\dot{V}_{Gil}$  wird der mit dem „Gilibrator 2“ gemessene Volumenstrom bezeichnet. Die Messergebnisse und die Datenauswertung dieser Kalibrierung sind im Anhang beigefügt.

$$\dot{V}_{norm} = \dot{V}_{Gil} \cdot \frac{273,15}{T_U} \cdot \frac{p_U}{1,01325} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

**Kalibrieren des Befeuchters:**

Der Wasserdampfanteil im Brenngas wurde über die Temperatur des Gases im Befeuchter eingestellt. Der Heizstab erwärmte das Wasser und die Temperatur wurde mit einem Temperaturfühler gemessen. Der Heizstab wurde abhängig von der Temperatur des Fühlers geregelt. Der Aufbau zum Kalibrieren des Befeuchters ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Gasanalysator saugte einen Gasvolumenstrom von ca. 600-650 Nml/min an. Das Gas durchströmte zwei in Serie verbundene Waschflaschen, in denen ein Teil des Wasserdampfs kondensierte. Diese beiden Waschflaschen befanden sich zur Messung der Masse auf einer Waage. Mit der Massendifferenz zwischen zwei Zeitpunkten ließ sich der Kondensatmassenstrom berechnen.

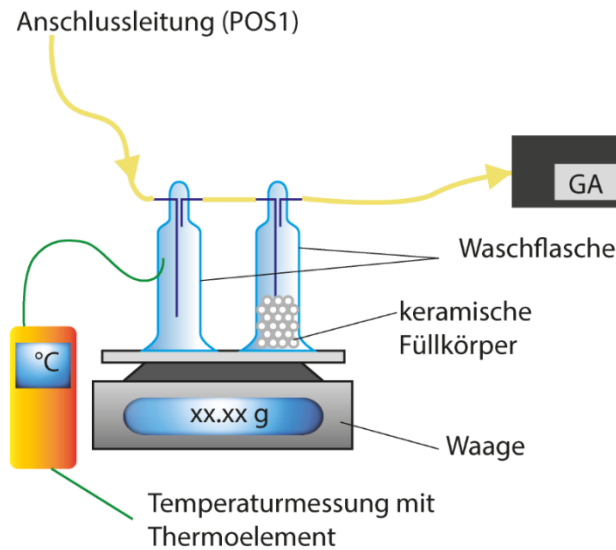


Abbildung 4.2 Messaufbau zum Kalibrieren der Feuchtigkeit

Des Weiteren wurde die Restfeuchte bei der Berechnung des tatsächlichen Wasserdampfgehalts des Brenngases berücksichtigt. Da die Temperatur der Waschflasche mehr als  $0^{\circ}\text{C}$  hatte, kondensierte nicht das gesamte  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Restanteil des  $\text{H}_2\text{O}$  im Brenngas wurde mithilfe einer Stoffwerte-Tabelle für Wasser berechnet.

Um einen stationären Zustand zu erreichen, wurde die Befeuchtertemperatur für mindestens zwei Stunden konstant gehalten. Die Aufnahme mehrerer Werte in kürzeren Abständen (z.B. alle 10 Minuten) ließ eine Tendenz des Kondensatmassenstroms über den Messzeitraum feststellen. Dadurch war es möglich, „Ausreißer“, speziell zu Beginn der Messung, zu erfassen und bei der Auswertung nicht zu berücksichtigen.

Damit die Messung möglichst genau durchgeführt werden konnte, waren die folgenden Punkte zu beachten. Um die Kondensationsoberfläche zu erhöhen, wurden in eine der Waschflaschen keramische Füllkörper (lt. Herstellerbezeichnung: Raschig Ringe) gegeben. Die Waage und die Anschlussschläuche wurden möglichst frei von Störungen (Luftzug und Erschütterungen) positioniert. Die Hälse der Waschflaschen wurden gedichtet. Das Thermoelement wurde direkt an der Oberfläche der Waschflasche befestigt, um die Kondensationstemperatur so genau wie möglich zu erfassen.

Die Kalibrierung der Feuchtigkeit von 10Vol% im Brenngas ergab eine Befeuchtertemperatur von 39,5°C bei einem Volumenstrom von 2430 Nml/min. Im Anhang sind die Berechnungsgleichungen zur Abschätzung der Feuchtigkeit im Brenngas beigefügt.

### **Kalibrieren des Gas-Analysators**

Zum Kalibrieren des Gasanalysators (GA) standen zwei Möglichkeiten zur Auswahl:

1. automatisiert

Direkt über das Menü am GA im Unterpunkt „Kalibrieren“ gab es die Möglichkeit, mit Nullgas und Endgas zu kalibrieren.

2. manuell

Bei der manuellen Überprüfung wurden Prüfgase verwendet, mit denen der Offset des am GA angezeigten Wertes und der Herstellerangabe des Gaslieferanten gemessen werden konnte. Ab 2 Prüfgase konnte an den Messpunkten eine Gerade erstellt werden.

Da nicht für alle Gase Nullpunkt- und Endpunktgase zum Prüfen zur Verfügung standen, wurde die zweite (manuelle) Methode herangezogen.

Um die Nullpunkte zu überprüfen, wurde reiner Stickstoff verwendet. Für weitere Kontrollpunkte standen Prüfgase mit H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zur Verfügung. Somit konnte für Gase mit mindestens zwei Messpunkten eine Gerade erstellt werden. Für Gase, bei denen kein Prüfgas für eine zweite Messung vorhanden war, wurde der Nullpunktmesswert als Offset gewählt.

#### **4.2.2 Keramikbauteile vorbereiten**

Um saubere Dichtflächen zu erhalten, mussten die Rückstände und Ablagerungen aus vorangegangenen Versuchen entfernt werden. Dazu wurden zuerst die Rückstände mit einem Druckluft-Rundschleifgerät abgeschliffen. Anschließend wurde Isopropanol zum Reinigen verwendet und das Gehäuse mit einem Papiertuch abgewischt.

Schwer zu erreichende Stellen, wie Luft-, Gaskanäle oder Nuten, können bei Bedarf sandgestrahlt werden, um hartnäckige Verschmutzungen zu entfernen. Dieser Prozess ist aber nicht für Dichtflächen geeignet, da die Oberfläche dadurch zu stark aufgeraut wird.

### 4.2.3 Kontaktierung

Die Kontaktierung verbindet die Oberfläche der Elektroden elektrisch mit dem Verbraucher. Dazu werden metallische Netze oder Schäume verwendet, durch die das Gas ungehindert an die Oberfläche der Kathode bzw. Anode strömen kann (Abbildung 4.3). Dabei sollte der Widerstand möglichst gering und das Material beständig bei hohen Temperaturen und gegebener Atmosphäre sein.

Bei den Versuchen gab es verschiedene Aufbauvarianten, die unterschiedliche Kontaktierungsanordnungen erforderten.

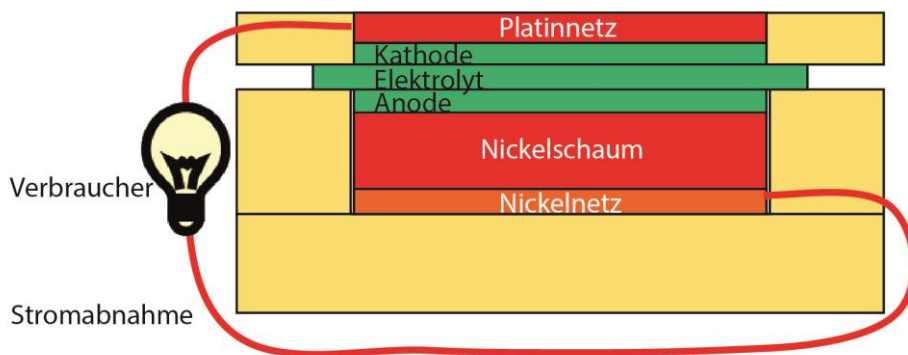


Abbildung 4.3 Prinzip der Kontaktierung

An der Anode wurde Nickel verwendet, an der Kathode wurde Platin eingesetzt. Die Höhe der Kontaktierung wurde auf die Rahmenhöhe um die Kontaktierung angepasst. Bei der elektrolytgestützten Zelle musste die Kontaktierung gleich der Rahmenhöhe minus der Anodendicke sein, wobei die Anodendicke hier vernachlässigt werden konnte.

Die Kontaktierung der Anode bestand aus dem groben Nickelnetz und Nickelschaum. Mit einer Ausgangshöhe von ca. 2,3 mm war es möglich, den Nickelschaum auf das entsprechende Maß zu pressen. Durch gemeinsames Pressen von Nickelnetz und Nickelschaum wölbte sich das Nickelnetz nicht mehr und das erleichterte eine exakte

Positionierung der Brennstoffzelle. Das Nickelnetz blieb beim Pressen mit dem Nickelschaum formstabil. Problematisch war, dass das Nickelnetz und der Nickelschaum nicht gut zusammenhielten. Je geringer die gemeinsame Presshöhe war, desto schwächer war die Verbindung.

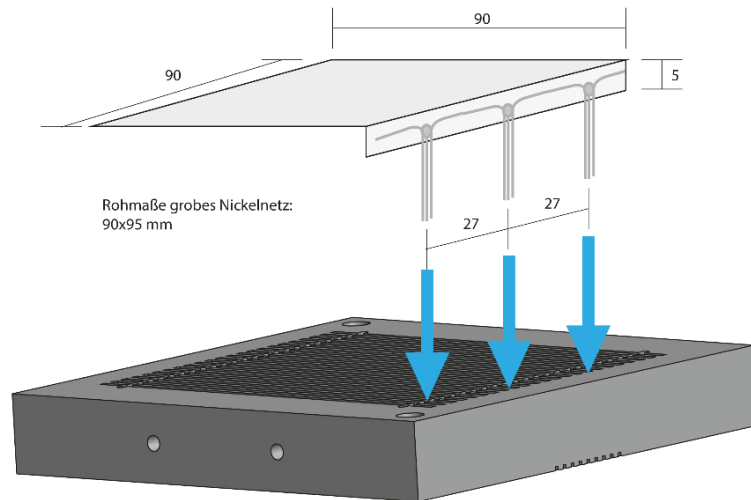


Abbildung 4.4 Stromkontaktierung-mit grobem Nickelnetz und Platindrähten

Das unterste Nickelnetz (grob) wurde 5mm um 90° gekantet (Abbildung 4.4). Auf diese Kante wurden die zu einer T-Form verbundenen Platindrähte zur Stromabnahme mit einem Widerstandsschweißgerät angeschweißt. Dabei waren die Abstände der Bohrungen (Pfeile in Abbildung 4.4) auf der Anodenplatte einzuhalten. Die Drähte wurden durch diese auf die Unterseite geführt. Auf der Unterseite wurden die Drähte des Nickelnetzes mit denen der Anodenplatte verschweißt (Abbildung 4.5). Nach den Schweißarbeiten wurde die Kontaktierung in Isopropanol eingelegt und gereinigt, um Schmutzablagerungen zu entfernen.



Abbildung 4.5 Unterseite der Anodenplatte mit den verschweißten Platindrähten

#### 4.2.4 Einbau des SOFC-Gehäuses

In Abbildung 4.6 sind die Arbeitsschritte zum Einbau des Gehäuses in einem Flussdiagramm dargestellt. Einige Vorbereitungen für den nächsten Einbau konnten bereits durchgeführt werden, während der aktuelle Versuch noch lief.

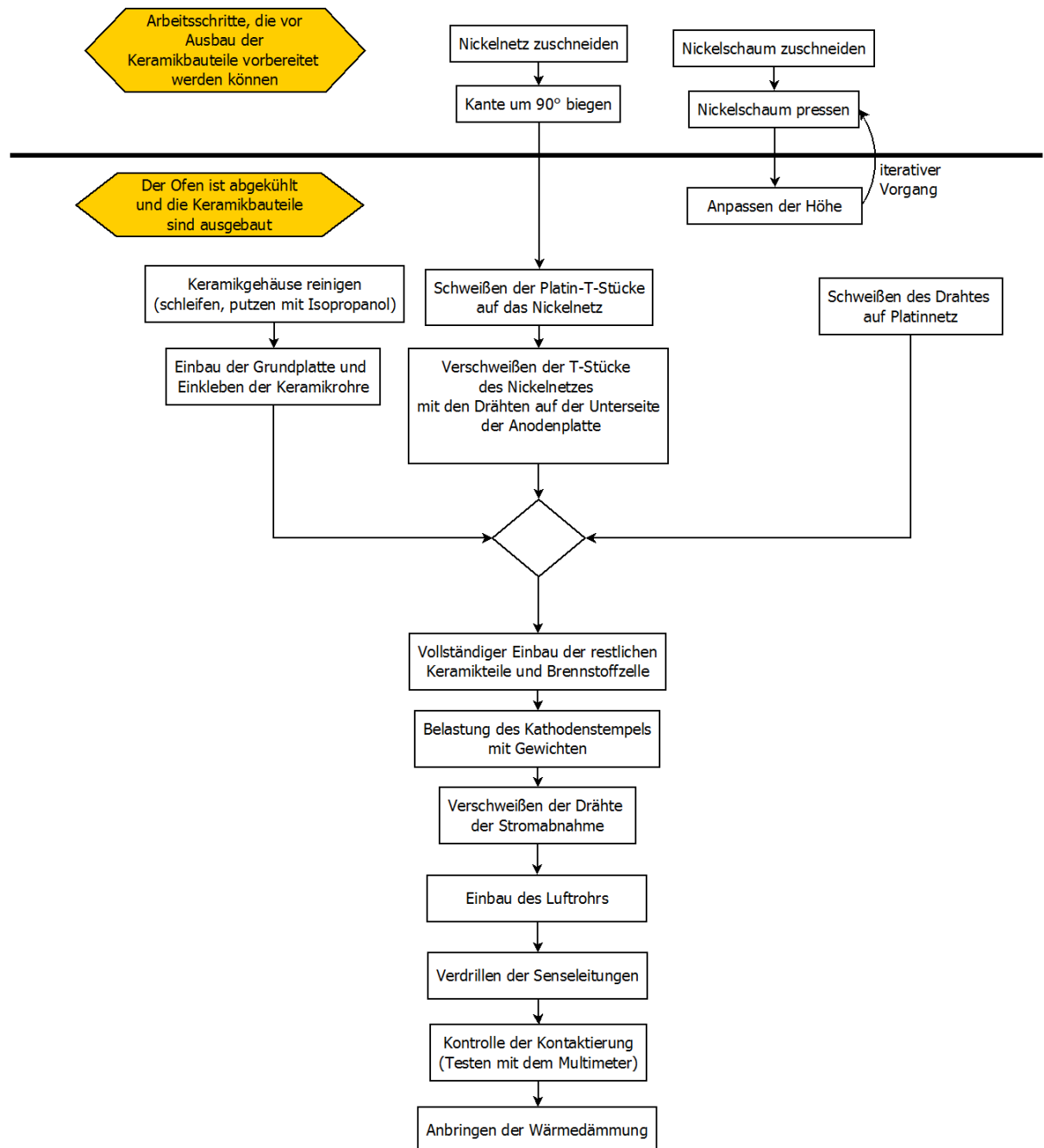


Abbildung 4.6 Arbeitsschritte für den Versuchsaufbau im Hochtemperaturofen

Der vollständige Einbau ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Hier wurde das Zellgehäuse bereits eingebaut und mit Gewichten belastet. Das Luftrohr wurde positioniert und festgeschraubt. Oberhalb des Ofens war die Dämmung der Anodengasrohre angebracht. Die Drähte für die Stromabnahme waren auf beiden Seiten bereits verschweißt. Die einzelnen Schritte des Einbaus werden nachfolgend detailliert beschrieben.

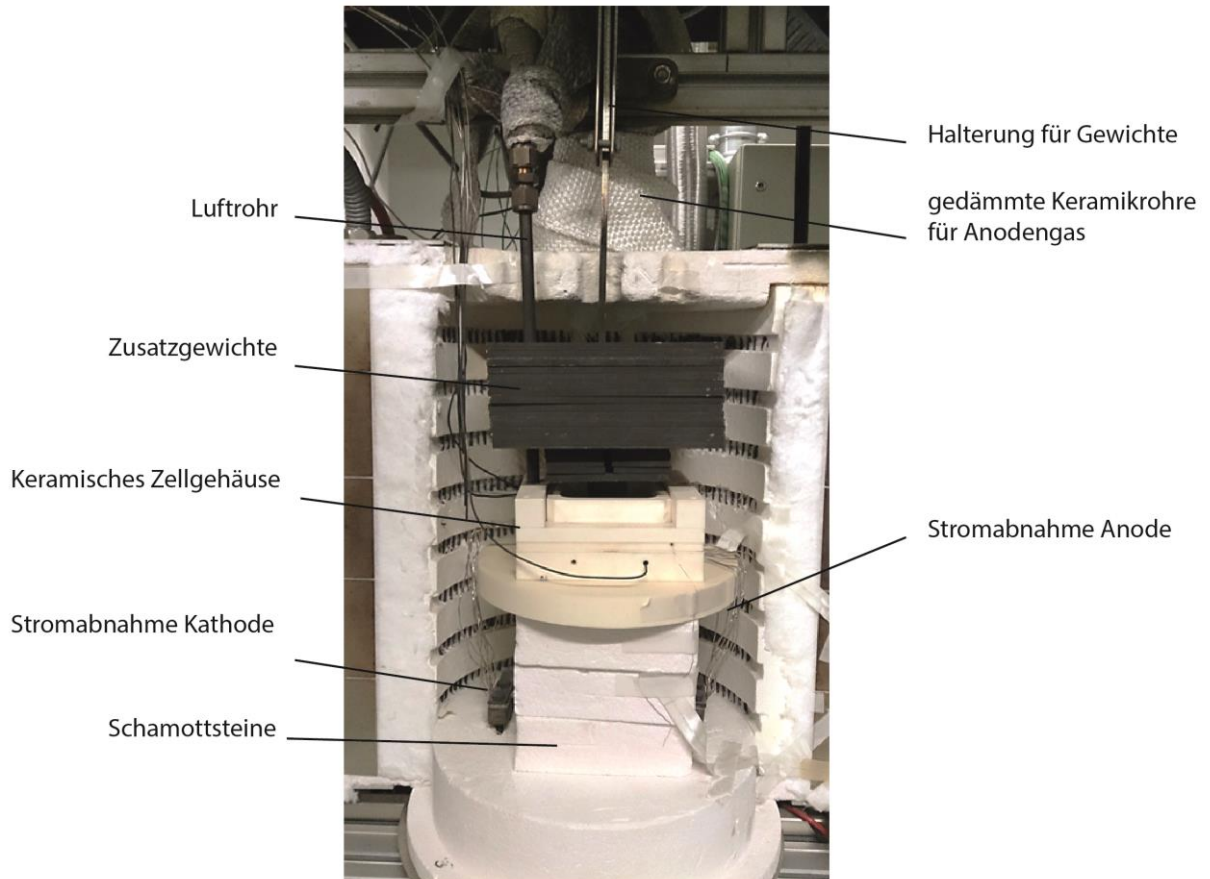


Abbildung 4.7 Vollständiger Aufbau des keramischen Zellgehäuses

### Schritt 1: Einbau der Anoden-Keramikrohre und Positionierung der Grundplatte

Als Erstes wurden die Keramikrohre durch die Öffnungen des Ofens geführt. Die Teflondichtung und die Verschraubung wurden positioniert und die Schraube mit der Hand festgezogen, sodass die Rohre nicht herunterfallen konnten. Die Rohre wurden nicht zu tief in die Verschraubung gesteckt, sodass oben noch ein Spalt frei war, um eine spannungsfreie thermische Ausdehnung des Stahlrohrs zu ermöglichen. Die



Grundplatte wurde auf drei feuerfesten Schamottsteinen positioniert. Ein Schamottstein wurde kurzzeitig entfernt, damit die Keramikrohre in die Anschlussstelle der Grundplatte geführt werden konnten. Die Verschraubung mit der Dichtung wurde mit einer Zange festgezogen.

Als Nächstes wurden die Rohre mit der Grundplatte verklebt. Dazu wurde ein Keramikkleber von Detakta mit der Bezeichnung „Fortafix mittel“ verwendet, der vorsichtig mit einer Spritze aufgetragen wurde, ohne die Keramikoberfläche, insbesondere die Dichtfläche, zu verunreinigen. Kam es beim Trocknen zu einem starken Rückzug des Klebematerials, musste erneut Klebemasse hinzugefügt werden. In Abbildung 4.8 ist die Grundplatte mit den eingeklebten Rohren zu sehen.

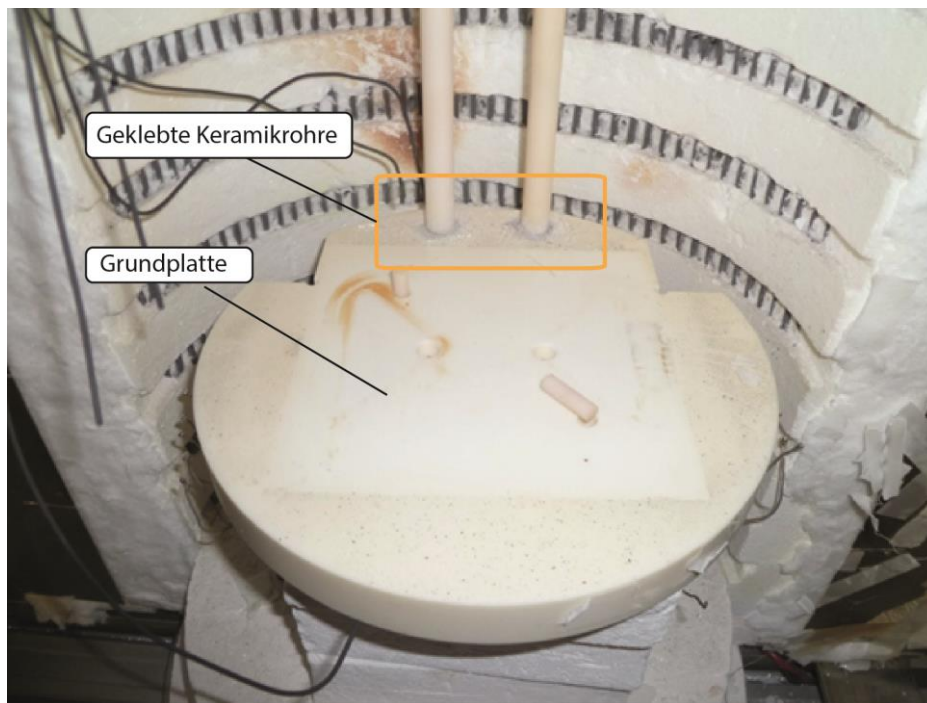


Abbildung 4.8 Grundplatte mit geklebten Keramikrohren

## Schritt 2: Aufbau des Zellgehäuses

Nachdem der Kleber der Keramikrohre getrocknet und die Klebestelle ohne Risse war, konnte mit dem Aufbau des Keramikgehäuses fortgefahren werden. Die Beschreibung bezieht sich auf Abbildung 3.10 von Versuch 2, die eine von vier Varianten des Aufbaus des Keramikgehäuses darstellt. Im Wesentlichen waren die anderen Aufbauten sehr ähnlich. Die „Positionierstifte kurz“ wurden in die Grundplatte eingesetzt. Die Anodenplatte mit dem verschweißten Nickelnetz wurde aufgesetzt. Zur

Temperaturmessung des Zellgehäuses wurden drei Temperaturfühler in den Bohrungen der Anodenplatte wie in Abbildung 4.9 positioniert.

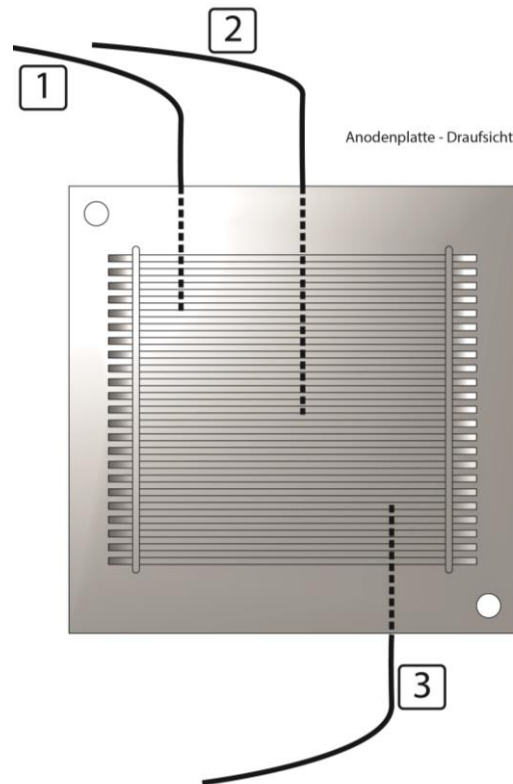


Abbildung 4.9 Anordnung der Temperaturfühler

Die Oberfläche musste sehr genau auf Unebenheiten, Verschmutzung und Keramikkleberrückstände geprüft und diese gegebenenfalls entfernt werden. Es durfte kein Spalt zwischen Anodenplatte und Grundplatte erkennbar sein, um keine Leckage zu haben. Ob die Anodenplatte auf der Grundplatte vollständig auflag und frei von Partikeln war, konnte durch vorsichtiges Drehen der Anodenplatte überprüft werden. Dabei wurde die Anodenplatte kurz bewegt und es wurde auf eine spürbare Unebenheit oder ein hörbares Geräusch geachtet.

Als Nächstes wurden die „Positionierstifte lang“, danach der Anodenrahmen B und der Anodenrahmen A mit der Kontaktierung eingebaut. Die Brennstoffzelle musste vorsichtig auf die Kontaktierung aufgesetzt werden, sodass der Elektrolyt gleichmäßig am Rand auflag. Dabei war zu überprüfen, ob die Dicke der Kontaktierung ausreichend groß war.

Die Drähte des Platinetzes zur Stromabnahme konnten vor oder nach dem Einbau des Kathodenrahmens in die dafür vorgesehenen Nuten eingedrückt werden.

Vorteilhaft für die Positionierung war das Einsetzen des Platinnetzes nach dem Einbau des Kathodenrahmens. Dabei konnte visuell überprüft werden, ob die Brennstoffzelle passend positioniert war.

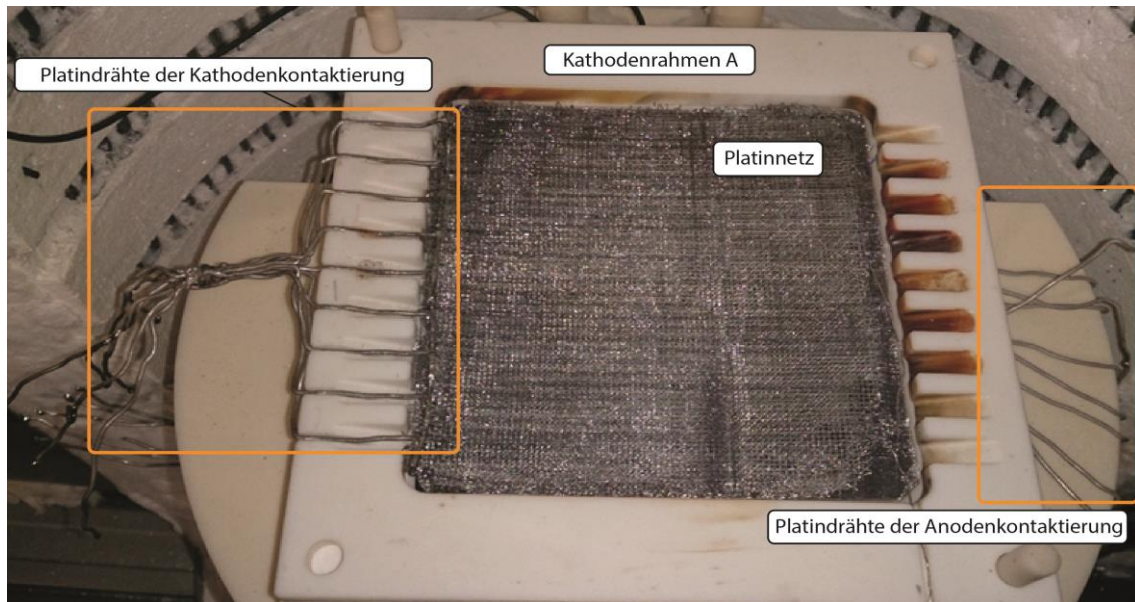


Abbildung 4.10 Einbau mit Kathodenrahmen A und Platinnetz

Danach wurden vorsichtig der Kathodenstempel und die Luftverteiler aufgesetzt. Der vollständige Einbau aller keramischen Gehäusebestandteile und der Brennstoffzelle war abgeschlossen (Abbildung 4.11).

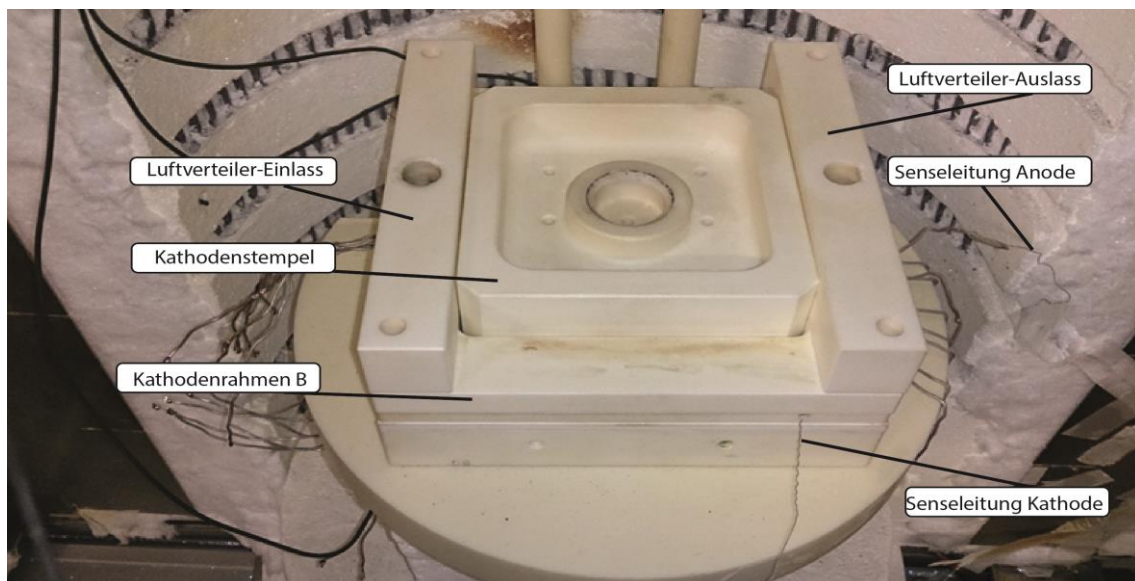


Abbildung 4.11 Einbau aller keramischen Bauteile (Versuch 2)

### **Schritt 3: Verschweißen der Drähte der Kontaktierung mit den Drähten der Stromabnahme**

Im vollständig eingebauten Zustand des Keramikgehäuses wurden die Platindrähte der Netze mit denen der Stromabnahme mittels Autogenschweißen verbunden (Abbildung 4.12). Um die keramischen Bauteile keinen zu hohen lokalen Temperaturen auszusetzen, sollte dieser Schweißvorgang kurz sein und die Flamme möglichst nicht auf die Keramik gehalten werden.



Abbildung 4.12 Zusammengeschweißte Platindrähte der Stromabnahme

### **Schritt 4: Verbinden der Sense-Leitungen**

Die Sense-Leitungen wurden mit der Kathode und Anode der Brennstoffzelle elektrisch leitend verbunden. Am Platinnetz der Kathode war die positive Sense-Leitung eingefädelt worden und durch eine Nut im Kathodenrahmen aus dem Zellgehäuse geführt. Diese wurde mit der positiven Sense-Leitung vom Prüfstand verdrillt.

Die Minus-Sense-Leitung wurde mit der Anode verbunden. Dabei wurde der dünne Platindraht um den dickeren Platindraht gewickelt.

Die Drähte wurden mit Gewebepband isoliert, um keinen Kurzschluss mit anderen metallischen Bauteilen, wie mit dem Gehäuse des Hochtemperaturofens, zu bilden. Die Leitungen und metallischen Bauteile wurden abschließend auf Kurzschluss bzw. Verbindung getestet.

### **Schritt 5: Montage der Gewichtshalterung und des Luftrohrs**

Die Halterung der Gewichte wurde in der Positionierschiene oberhalb des Ofens eingehängt und das runde Ende in der Mitte des Stempels positioniert. War die

Halterung mit zwei Schrauben in der Führungsschiene positioniert, wurden Zusatzgewichte aufgesetzt. Zwei bis drei davon wurden auf einmal auf die Halterung aufgeschoben und langsam nach unten abgesetzt. Bei Verwendung von 14 Stück großen Platten und 4 Stück kleinen Platten wurde der Kathodenstempel samt Halterung mit 13 kg belastet.

Das Luftrohr aus Edelstahl wurde durch die Bohrung der Gewichte eingeführt und am oberen Ende verschraubt. Dabei sollte das Luftrohr nicht in der Ausnehmung aufsitzen, da sich das metallische Rohr bei hohen Temperaturen ausdehnte.

### **Schritt 6: Fertigstellung des Einbaus**

Um Kondensieren von Wasser aus dem Gasstrom zu vermeiden, wurden die Rohre gedämmt. Außerdem war die Schraubverbindung direkt oberhalb des Ofens gedämmt. Es bestand die Gefahr, dass auf Grund der hohen Temperaturen die Verschraubung korrodiert.

## **4.3 Versuchsdurchführung**

Nachdem der Ofen die Betriebstemperatur erreicht hatte, musste das Nickeloxid an der Oberfläche der Anode reduziert werden. Nach dem Reduzieren wurden die Gasvolumenströme bzw. –zusammensetzungen eingestellt und eine U-I-Kennlinie aufgezeichnet. Das wurde für veränderte Betriebsparameter, wie z.B. der Betriebstemperatur und dem Luftvolumenstrom, wiederholt. Waren alle Kennlinien aufgenommen, wurde der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt und das Keramikgehäuse mit der Brennstoffzelle ausgebaut. Abbildung 4.13 zeigt die einzelnen Schritte, die ausgeführt wurden, um eine U-I-Kennlinie aufzunehmen.

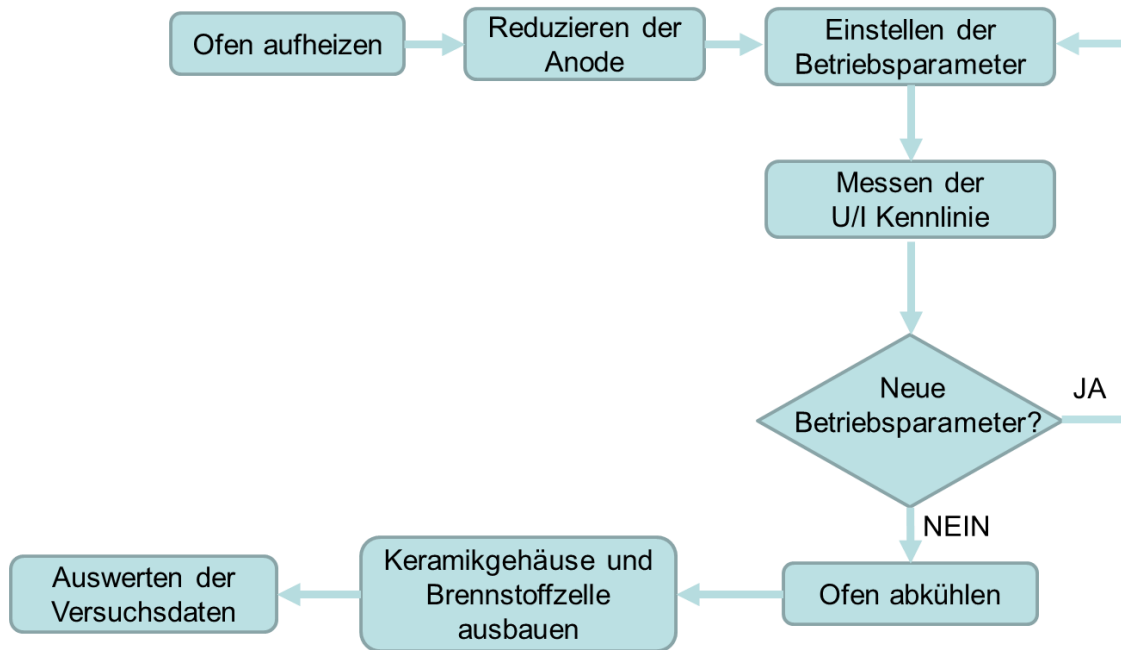


Abbildung 4.13 Versuchsdurchführung

### 4.3.1 Aufheizvorgang

Der Ofen wurde geschlossen, die Rohrleitungen und Verschraubungen oberhalb des Ofens gut gedämmt. Das Temperaturprofil des Aufheizvorgangs war vom Keramikkleber und von der Glaslotdichtung (nur bei Versuch 3) abhängig. Dabei waren die Herstellerangaben zu beachten. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde durch das Keramikgehäuse limitiert und durfte 1 K/min nicht übersteigen.

Tabelle 4.3 Temperaturprofil des Keramikklebers „Fortafix mittel“

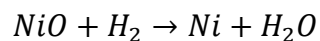
Temperatur	Temperaturgradient	Dauer
[°C]	[K/min]	[min]
20 – 80	0,1 – 0,3	60
80 – 140	0,3 – 0,5	60
140	halten	160
140 – 200	0,2	300
200 – 850	0,5	

Für den Aufheizvorgang nach Tabelle 4.3 waren eineinhalb bis zwei Tage einzuplanen. Von 20°C bis 80°C wurde mit 0,1 bis 0,3 K/min aufgeheizt, da der Ofen bei niedrigen Temperaturen zu schnell aufheizte und die Temperaturdifferenz zwischen dem Ofen und der Keramik zu groß werden würde. Bei Erreichen von 80°C wurde die Zieltemperatur auf 140°C erhöht und der Gradient auf 0,3 bis 0,5 K/min eingestellt. Ab ca. 100°C wurde das Formiergas zugeschaltet und der Luftvolumenstrom auf 500 ml/min eingestellt.

### 4.3.2 Reduzieren

Durch Spülen der Anode mit wasserstoffhaltigem Gas wurde das Nickeloxid reduziert. Während des Aufheizvorgangs wurde Formiergas mit  $x_{H_2}=5\%$  und nach Erreichen der Betriebstemperatur von 750°C für ca. 5 Stunden mit  $x_{H_2}=44\%$  reduziert.

Während des Reduziervorgangs reagierte  $H_2$  mit dem  $NiO$  zu  $Ni$  und  $H_2O$ .



Durch Messen des Anodenabgases mit dem Gasanalysator konnte nach der Brennstoffzelle ein geringerer Wasserstoffanteil als vor der Zelle gemessen werden, solange  $H_2$  mit  $NiO$  reagierte.

War die Anode vollständig reduziert, musste der Wasserstoffanteil vor und nach der Brennstoffzelle gleich groß sein.

### 4.3.3 Messungen durchführen

Nach dem Reduzieren konnte mit der Messung der Zellspannung für die Kennlinie begonnen werden.

Als erster Messpunkt wurde die Leerlaufspannung der SOFC gemessen. Diese erreichte annähernd die theoretische Nernstspannung. Unter Last betrieben, sank die Zellspannung ab. Da bei hohen Stromstärken die Diffusionsverluste dominieren und es ab diesem Bereich zu irreversiblen Schädigungen der SOFC kommt, wurde die minimale Spannung  $U_{min}$  mit 0,7 V festgelegt. Bei 0,7 V lag der Betriebspunkt der SOFC im linearen Bereich der U-I-Kennlinie. Die Stromdichte wurde erhöht, solange die

Zellspannung nicht unter die minimale Zellspannung  $U_{min}$  von 0,7 V gesunken war. Eine Messreihe bestand aus 8 Messpunkten. Nachdem der Wert für die Stromdichte an der Steuerung eingestellt worden war, wurde die Zellspannung nach frühestens 10 Minuten aufgenommen. War  $U_{min}$  von 0,7 V erreicht, wurde die Stromdichte verringert und eine zweite Messreihe in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen, bis wieder die Leerlaufspannung gemessen wurde.

Wichtig war, dass die Stromstärke nicht sofort auf null zurückgesetzt wurde, sondern schrittweise. Dadurch wurde die Belastung der Zelle langsam reduziert.

#### **4.3.4 Abkühlen**

Nachdem die Versuche abgeschlossen waren, wurde der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei waren folgende Punkte zu beachten:

- die Abkühlgeschwindigkeit betrug 0,8 bis 1 K/min
- der konstante Temperaturgradient der Steuerung wurde deaktiviert, sodass bei Überschreiten der zulässigen Temperaturdifferenz automatisch ein niedriger Gradient eingestellt wurde.
- Bei der Abschätzung der Abkühlzeit musste berücksichtigt werden, dass gegen Ende des Abkühlvorgangs die Abkühlgeschwindigkeit immer geringer wurde und deutlich langsamer als 1 K/min war.
- Der Abkühlvorgang dauerte ca. 2 Tage.

#### **4.3.5 Ausbauen der Brennstoffzelle**

Das Luftrohr wurde aufgeschraubt, abmontiert und die Gewichte von der Halterung entfernt. Danach wurden die Drähte an der Schweißstelle getrennt und das Keramikgehäuse Teil für Teil abgebaut.

Waren farbliche Veränderungen der Oberfläche der keramischen Bauteile vorhanden, war dies ein Indiz für undichte Stellen. Dort drang Luft ein bzw. Brenngas aus und verbrannte. Farbliche Veränderungen können aber auch durch Ablagerungen entstanden sein.

War die Klebeverbindung der Anodenrohre mit der Grundplatte rissfrei, musste diese nicht erneuert werden und die Rohre konnten im Ofen gelassen werden, falls ein weiterer Versuch durchgeführt werden sollte.



## 5 MESSUNGEN

Im Rahmen der Diplomarbeit war für zwei Brennstoffzellen eine U-I-Kennlinie bei unterschiedlichen Betriebsparametern aufzunehmen. In den folgenden Versuchsbeschreibungen werden die Brennstoffzellen nach dem Werkstoff des Elektrolyten bezeichnet, da dieser für die Eigenschaften (z.B. mechanische und elektrische) der Brennstoffzellen maßgebend war. Eine Brennstoffzelle hatte das Elektrolytmaterial „10Sc1CeSZ“ und die andere „3YSZ“.

Die ersten drei Versuche wurden mit der Brennstoffzelle „10Sc1CeSZ“ ausgeführt. Diese Brennstoffzellen brachen bei allen drei Versuchen und die Zellspannung für die U-I-Kennlinie konnte nur für diese kaputten SOFCs gemessen werden. Beim vierten Versuch wurde die Brennstoffzelle „3YSZ“ eingebaut und es konnte eine U-I-Kennlinie für verschiedene Betriebsparameter aufgenommen werden.

Die nachfolgende Beschreibung der vier durchgeführten Versuche erklärt die einzelnen Versuchsaufbauten und zeigt die Messung der Zellspannung. Dabei werden auftretende Probleme detailliert geschildert und der Aufbau beschrieben.

### 5.1 Versuch 1

**Brennstoffzelle (Elektrolyt):** „10Sc1CeSZ“

**Aufbau:** Anodenrahmen A

**Dichtung:** keine

**Zusatzgewichte:** 13 kg

#### 5.1.1 Beschreibung

Beim ersten Aufbau wurden der Keramikrahmen A mit einer Höhe von 1 mm und die Fläche des Elektrolyten zur Dichtung verwendet. In Abbildung 5.1 ist der schematische Aufbau der Kontaktierung und des Rahmens dargestellt. Es handelt sich dabei nicht um den vollständigen Aufbau des keramischen Zellgehäuses. Das Größenverhältnis entspricht nicht dem des realen Aufbaus.

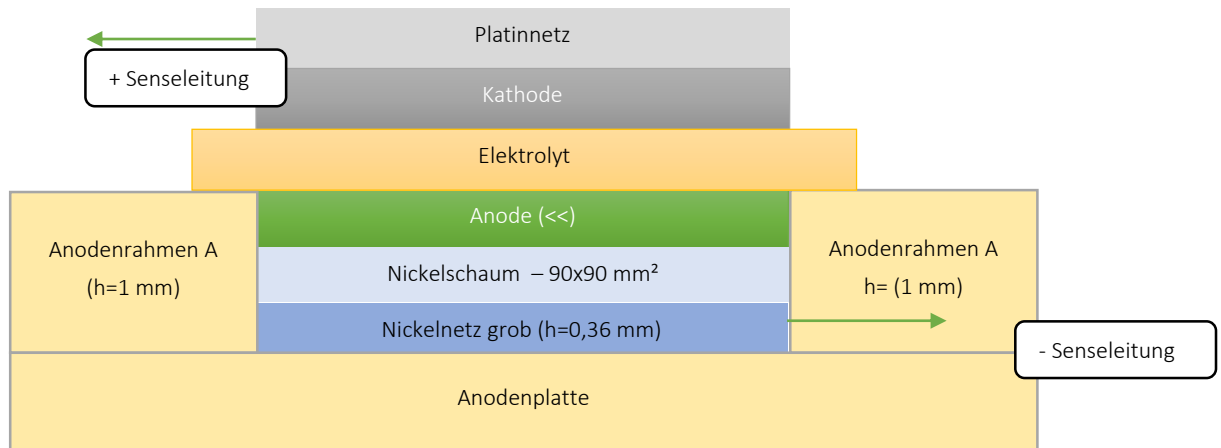


Abbildung 5.1 Aufbau (1) mit Anodenrahmen A

Der erste Zusammenbau zeichnete sich durch die Schwierigkeit der Positionierung der SOFC aus. Das grobe Nickelnetz lag nicht eben auf der Anodenplatte auf und erschwerte eine exakte Positionierung. Durch Zusammenpressen von Nickelschaum und Nickelnetz wurde die Wölbung verringert. Aber die Verknüpfung zwischen grobem Nickelnetz und Nickelschaum durch gemeinsames Pressen hielt nicht fest genug. Bei den weiteren Schritten, wie dem Anschweißen der T-Stück-Drähte, löste sich das Nickelnetz vom Nickelschaum. Abbildung 5.2 soll zeigen, dass das Positionieren der Brennstoffzelle viel einfacher und genauer möglich wäre, wenn sich das grobe Nickelnetz nicht verbiegen würde.

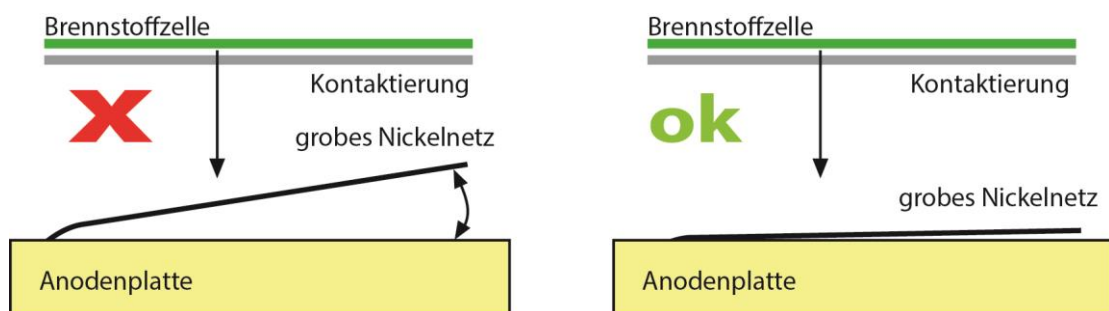


Abbildung 5.2 Positionieren der Brennstoffzelle

Da beim elektrolytgestützten Aufbau der Elektrolyt bzw. die Brennstoffzelle positioniert werden musste, führte eine starke Neigung des Nickelnetzes dazu, dass die Brennstoffzelle und die Kontaktierung leicht verrutschten und neu zu positionieren waren.

Wurden der Nickelschaum und die Brennstoffzelle aufgelegt, verschob sich der Nickelschaum sehr leicht, wodurch dieser über die Kante des Rahmens hinausragte und der Elektrolyt nicht vollständig auf dem Rahmen auflag und schlecht dichtete.

### 5.1.2 Auswertung

Bei der Aufnahme der U-I-Kennlinie (Abbildung 5.3) fiel die Zellspannung bei 70 mA/cm<sup>2</sup> auf 0,73 V. Im Regelfall sind wesentlich höhere Stromdichten von 200 mA/cm<sup>2</sup> bei einer  $U_{\min}$  von 0,7 V zu erwarten. Die Leerlaufspannung war mit 0,935 V bereits sehr niedrig. Der Versuch wurde abgebrochen, da die Leistung sehr schlecht war. Eine niedrige Zellspannung könnte durch eine gebrochene Zelle, schlechte Kontaktierung, Undichtheiten oder unvollständige Reduktion der Anode hervorgerufen werden. Beim Ausbau der Brennstoffzelle wurde festgestellt, dass diese gebrochen war und keine weiteren Betriebsparameter getestet werden konnten.

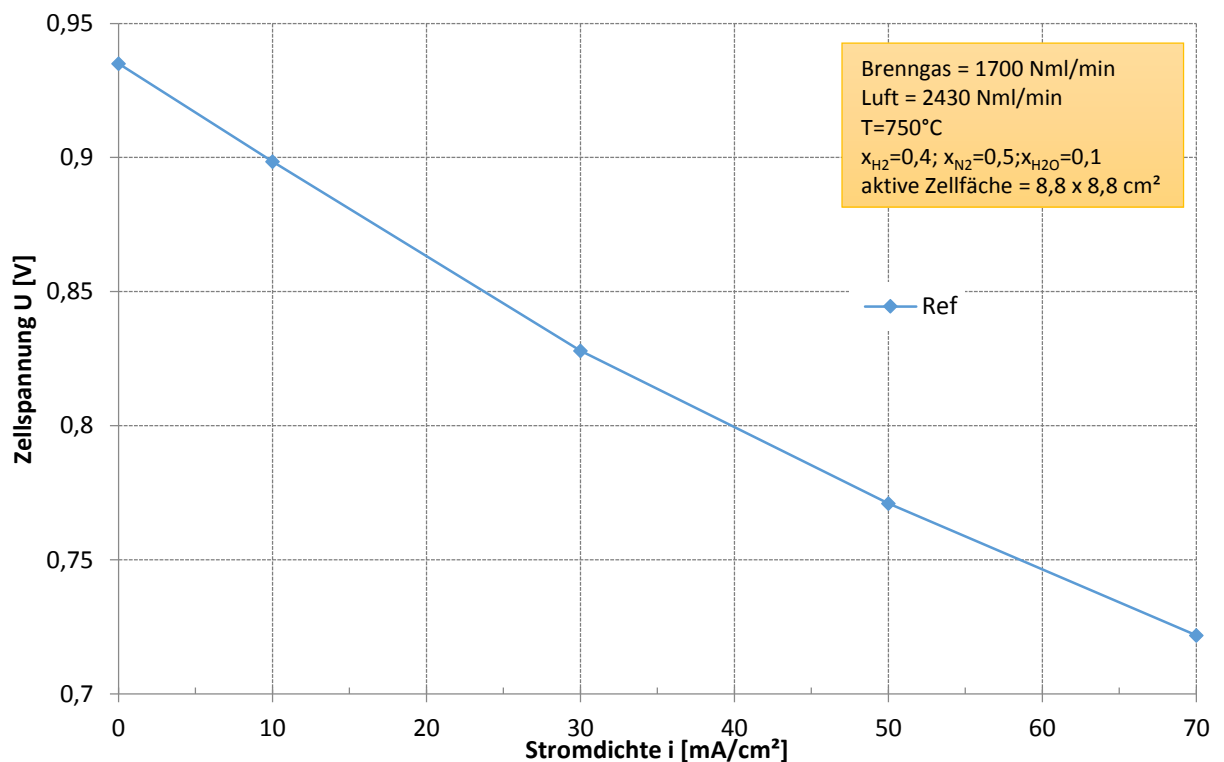


Abbildung 5.3 U-I-Kennlinie von Versuch 1

In Abbildung 5.4 ist die gebrochene Brennstoffzelle dargestellt, die Bruchstellen am rechten unteren Rand und im gesamten Quartal rechts oben hatte.

Der oxidierte Nickelschaum der Anodenkontaktierung mit der für  $NiO$  typischen grünen Farbe ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Da die Anodenseite während des gesamten Versuches unter reduzierender Atmosphäre gespült wurde, deutete die grüne Verfärbung darauf hin, dass aufgrund der gebrochenen Zelle  $O_2$  mit  $Ni$  des Nickelschaums reagierte. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Zelle nicht beim Ausbau gebrochen war, sondern bereits davor.

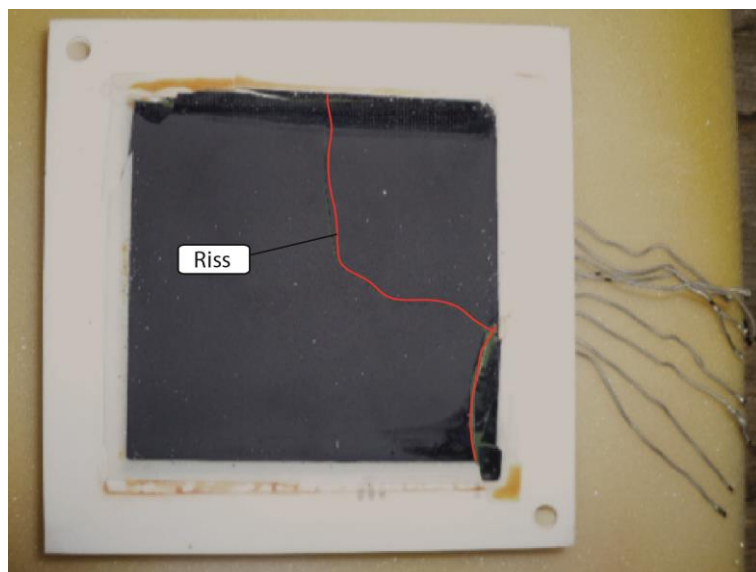


Abbildung 5.4 Gebrochene Brennstoffzelle von Versuch 1



Abbildung 5.5 Oxidierter Nickelschaum - Anodenkontaktierung

## 5.2 Versuch 2

**Brennstoffzelle (Elektrolyt):** „10Sc1CeSZ“

**Aufbau:** Anodenrahmen A + Anodenrahmen B

**Dichtung:** keine

**Zusatzgewichte:** 13 kg

### 5.2.1 Beschreibung

Da die Positionierung der Brennstoffzelle in Versuch 1 eine Unsicherheit darstellte, wurde „Aufbau B“ des Keramikgehäuses angewandt (Abbildung 5.6). Ein zusätzlicher Anodenrahmen B und Nickelschaum sorgten dafür, dass das grobe Nickelnetz plan auf der Anodenplatte auflag. Darauf wurden der Anodenrahmen A und ein weiterer Nickelschaum gelegt. Die Positionierung der Brennstoffzelle war deutlich einfacher.

Der zusätzliche Rahmen war eine weitere Dichtfläche, die plan aufliegen musste. Die Höhe der Kontaktierung war schwieriger zu fertigen, da zwei Nickelschäume gepresst werden mussten. Der untere Nickelschaum musste auf die Höhe gepresst werden, sodass er zusammen mit dem Nickelnetz eine geringere Höhe als die vom Anodenrahmen B erreichte. Der Anodenrahmen B musste vollständig auf der Anodenplatte aufliegen. Die Nickelschäume mussten in mehreren iterativen Schritten gepresst werden. Die Verteilung der Höhe des Nickelschaums ist aufgrund von Toleranzabweichungen (z.B. beim Messen) und Fertigungstoleranzen (z.B. beim Pressen) nicht homogen.

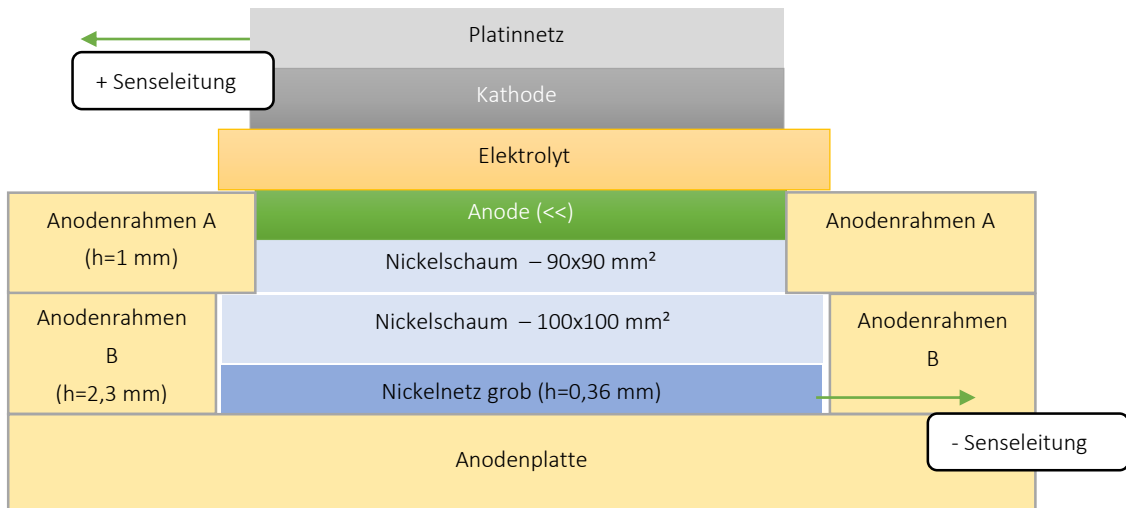


Abbildung 5.6 Aufbau (2) mit 2 Rahmen - Anodenrahmen A + B

## 5.2.2 Auswertung

Auch beim zweiten Versuch wurde festgestellt, dass die Brennstoffzelle gebrochen war (Abbildung 5.8). Beim Erhöhen der Stromdichte auf  $5 \text{ mA/cm}^2$  war die Zellspannung bereits auf  $0,76 \text{ V}$  abgefallen.

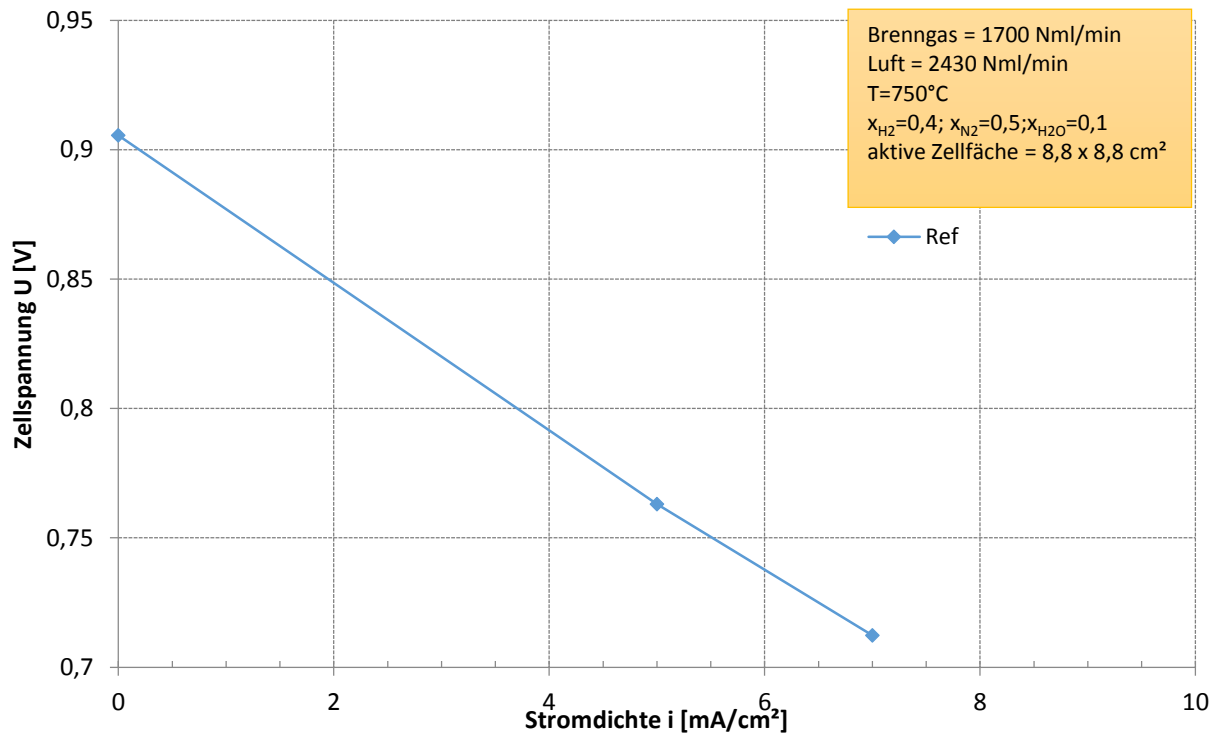


Abbildung 5.7 U-I-Kennlinie von Versuch 2

Nach der Messdatenauswertung wurde darauf geschlossen, dass die Zelle bereits beim Einbauen oder Aufheizen zerstört wurde, da keine auffälligen Änderungen der Gase und des Differenzdrucks festgestellt wurden.

Beim Ausbau waren am Kathodenrahmen A Rückstände einer Verbrennungsreaktion im Inneren des Zellgehäuses zu sehen. Verbrennungsreaktionen laufen an undichten Stellen ab, an denen das Brenngas und die Luft miteinander reagieren können.

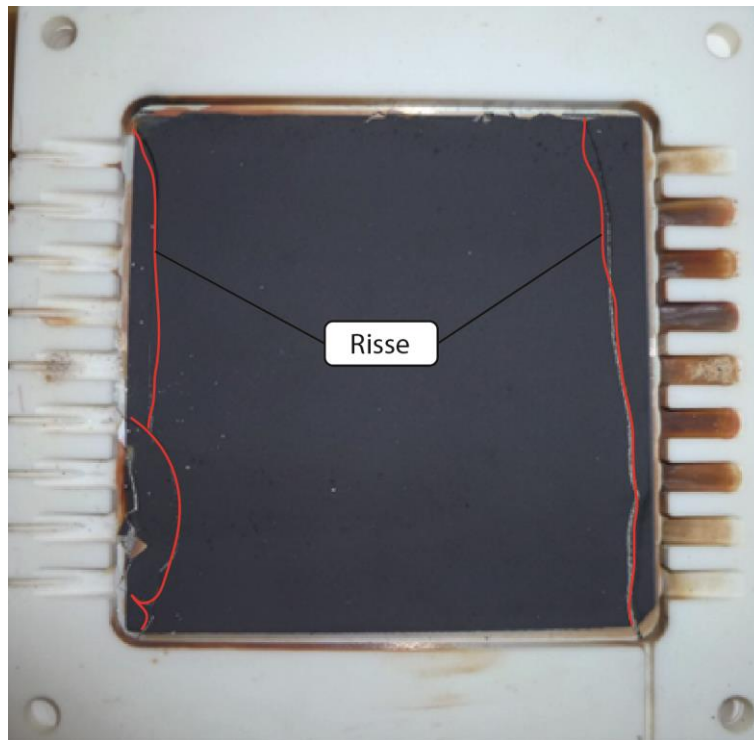


Abbildung 5.8 Gebrochene Brennstoffzelle von Versuch 2

Die Gewichtsbelastung (13 kg), eine zu geringe Höhe der Kontaktierung oder das Nachgeben des Nickelschaums bei aufliegender Zelle würden den Verlauf der zwei Bruchstellen der Brennstoffzelle erklärbar machen. In Abbildung 5.9 sind die Bruchstellen schematisch dargestellt.

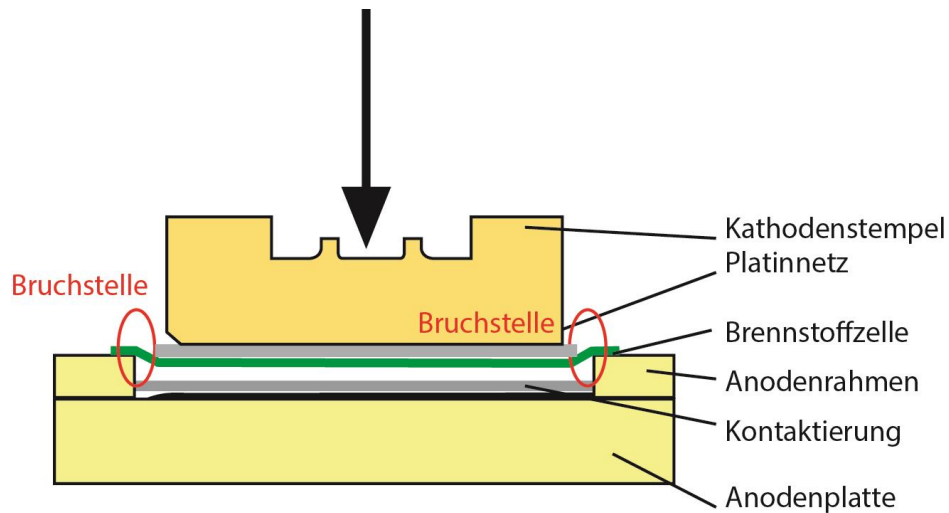


Abbildung 5.9 Bruchstelle durch zu geringe Höhe der Anodenkontaktierung

### 5.3 Versuch 3

**Brennstoffzelle (Elektrolyt):** „10Sc1CeSZ“

**Aufbau:** Anodenrahmen A + Anodenrahmen B

**Dichtung:** Glaslotdichtung

**Zusatzgewichte:** 1,5 kg

#### 5.3.1 Beschreibung

Als Nächstes wurde eine andere Aufbauvariante versucht, bei der die gesamte Fläche der Zelle am Nickelschaum auflag und nur mit einer geringen Anzahl an Zusatzgewichten (1,5 kg) belastet wurde.

Der Elektrolyt wurde nicht mehr zwischen Anoden- und Kathodenrahmen eingepresst (Abbildung 5.10). Zum Dichten wurde eine Glaslotdichtung verwendet. Die Glaslotdichtung wurde auf den Elektrolytrahmen zugeschnitten. Das Temperaturprofil musste nach Herstellerangaben eingehalten werden.

Die Spalthöhe sollte über den gesamten Umfang gleich groß sein. Diese Spalthöhe  $x$  musste der Schrumpfung des Glaslotes entsprechen (siehe Herstellerangaben). Daraus konnte die erforderliche Höhe des Nickelschaums berechnet werden. Zum Testen der Höhe wurde das Keramikgehäuse außerhalb des Ofens zusammgebaut und die



Spalthöhe (ca.  $15\mu\text{m}$ ) mit einer Messlehre überprüft. Kritisch bei diesem Aufbau war das Pressen des Nickelschaums auf die passende Höhe, bei der der Anodenrahmen B nach dem Schrumpfen des Glaslotes auf Anodenrahmen A auflag.

Ein weiteres wichtiges Merkmal bei Versuch 3 (Aufbau 3) war, dass weniger Zusatzgewichte verwendet wurden. Dabei sollte sichergestellt werden, dass es nicht zu einem erneuten Bruch der Zelle aufgrund zu hoher Gewichtsbelastung kam. Weniger Gewichte bedeuteten aber auch eine schlechtere Kontaktierung.

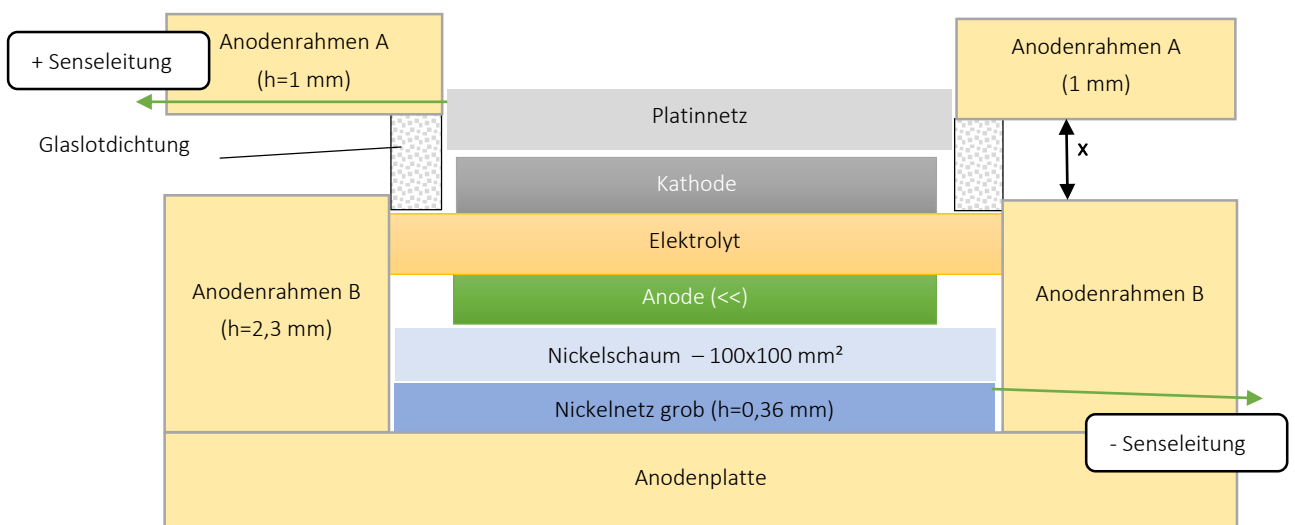


Abbildung 5.10 Aufbau (3) mit Glaslotdichtung

### 5.3.2 Auswertung

Der Ofen wurde gemäß des Temperaturprofils und der Fügeprozedur des Glaslotes aufgeheizt. Es waren laut Datenauswertung keine auffälligen Veränderungen zu erkennen.

Die Leerlaufspannung lag bei 1,003 V. Nachdem die Brennstoffzelle unter Last betrieben worden war, verringerte sich die Spannung deutlich. Schon bei geringsten Stromdichten, wie bei ca.  $5\text{ mA/cm}^2$ , sank die Spannung auf 0,73 V (Abbildung 5.11). Der Versuch musste beendet werden.

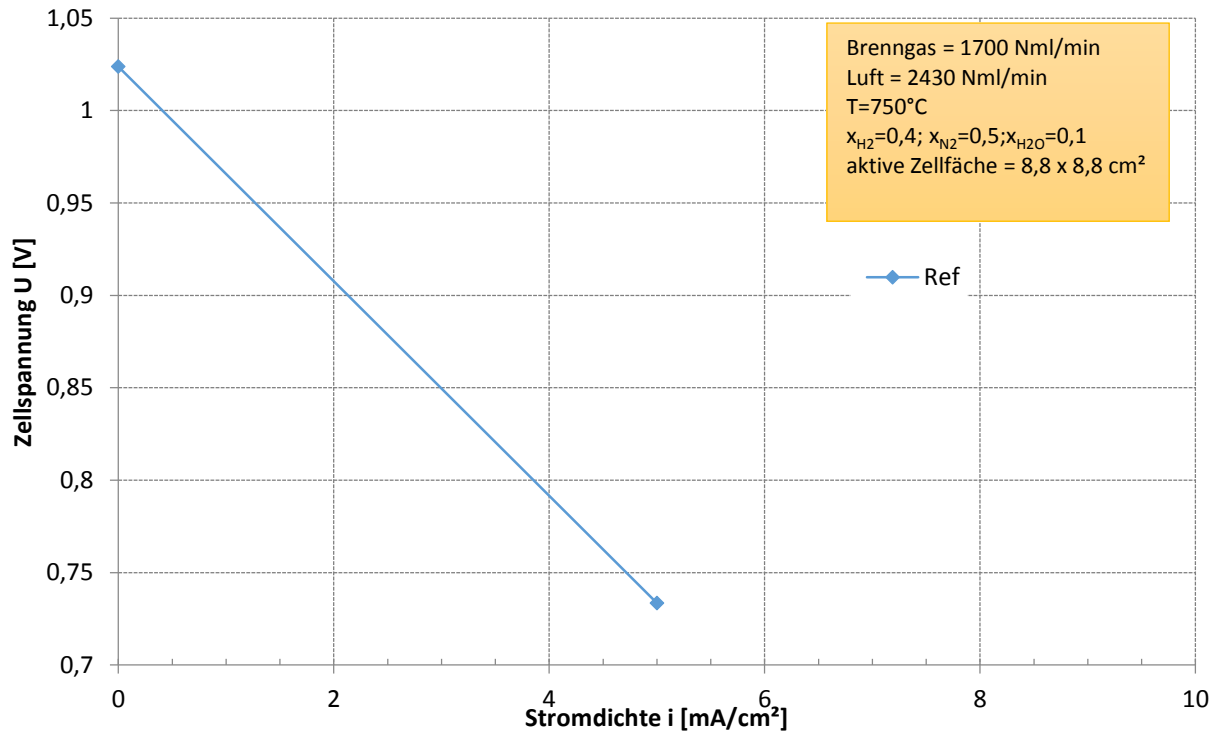


Abbildung 5.11 U-I-Kennlinie von Versuch 3

Beim Ausbau der Brennstoffzelle war zu sehen, dass diese gebrochen war. Das geschmolzene Glaslot, der Anodenrahmen A, die Kontaktierung und die Zelle waren miteinander verklebt. Der Riss, der sich über die Brennstoffzelle zog, pflanzte sich am Anodenrahmen A (1 mm) fort, der ebenso wie die Brennstoffzelle gebrochen war (Abbildung 5.12). Dies deutete auf mechanische Spannungen hin, die von der Glaslotdichtung verursacht worden waren.

Ein Vorteil von „10Sc1CeSZ“ ist die niedrigere Betriebstemperatur bei ausreichend hoher Ionenleitfähigkeit bei vorliegendem kubischem Kristallgefüge. In der Literatur [27] wird beschrieben, dass bei „10Sc1CeSZ“ Probleme beim Übergang von der Raumtemperatur zur Betriebstemperatur auftreten, wenn die Temperatur von 350°C bis 400°C über mehrere Stunden lang gehalten wird. Dabei wird die  $\beta$ -Phase der Kristallstruktur stabil. Hohe Kornwachstumsraten, die zu einer geringen mechanischen Stabilität führen, treten beim Herstellungsprozess häufig auf.

Eine Recherche zu den Elektrolytmaterialien von „3YSZ“ und „10Sc1CeSZ“ ergab, dass die Ionenleitfähigkeit von „10Sc1CeSZ“ bei 850°C zehn Mal größer ist als von „3YSZ“, jedoch die mechanische Festigkeit fünf Mal geringer [28].

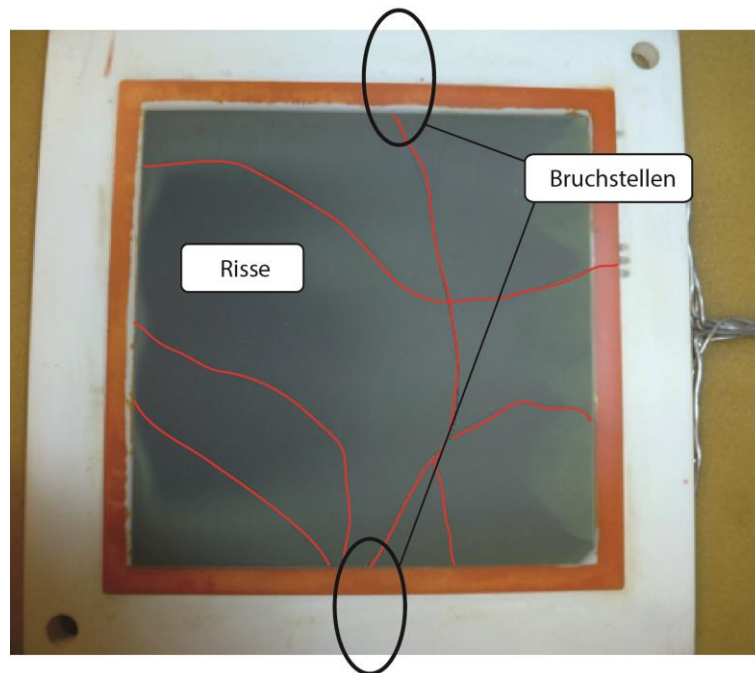


Abbildung 5.12 Gebrochene Brennstoffzelle von Versuch 3

## 5.4 Versuch 4

**Brennstoffzelle (Elektrolyt):** „3YSZ“

**Aufbau:** Anodenrahmen A + Anodenrahmen B

**Dichtung:** keine

**Zusatzgewichte:** 1,5 kg

### 5.4.1 Beschreibung

Im vierten Versuch wurde die Brennstoffzelle „3YSZ“ getestet. Da beim dritten Versuch der dünne Anodenrahmen A (1mm) brach, musste ein anderer Anodenrahmen (C) verwendet werden. Dieser war vom Aufbau (B) her ähnlich, nur dass der Anodenrahmen A mit dem Anodenrahmen B verklebt war (Abbildung 5.13).

Nachdem der Aufheiz- und der Reduziervorgang abgeschlossen waren und keine auffallenden Änderungen der Gaszusammensetzung, der Druckschwankungen oder der Temperatur gemessen worden waren, wurden die Betriebsparameter für den Referenzversuch eingestellt.

Das Testprogramm konnte vollständig aufgenommen werden.

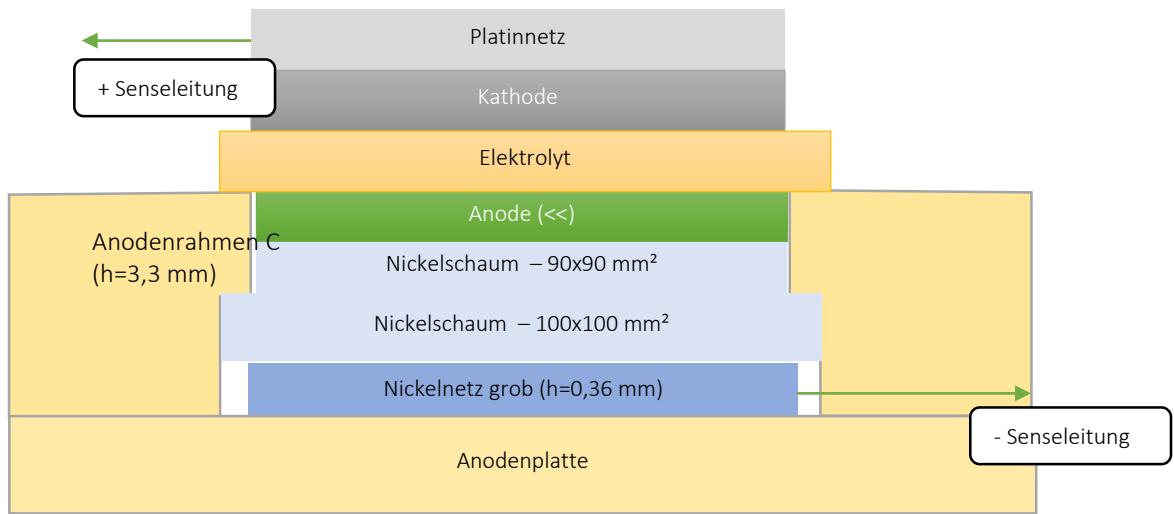


Abbildung 5.13 Aufbau (4) mit Anodenrahmen C

### 5.4.2 Auswertung

Die U-I-Kennlinie für die 5 unterschiedlichen Variationen der Betriebsparameter ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

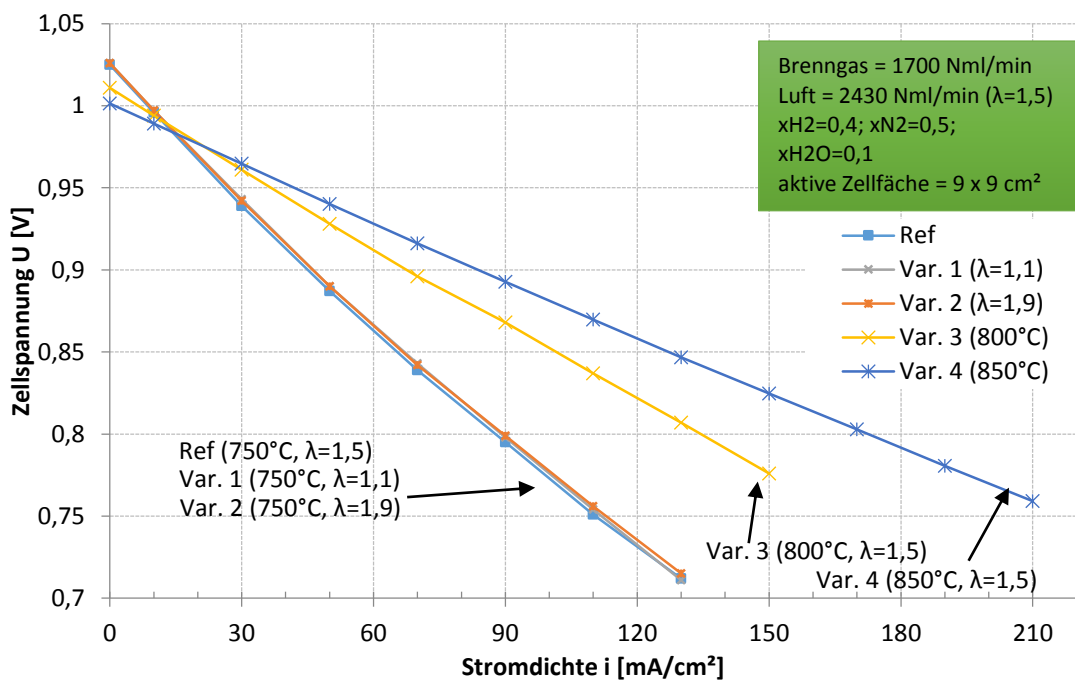


Abbildung 5.14 U-I-Kennlinie von Versuch 4

In Kapitel 2.5 wurde die Strom-Spannungs-Kennlinie behandelt. Der in Abbildung 2.9 beschriebene Verlauf der Kurve zeigt ausgeprägte Aktivierungsverluste bei niedrigen Stromstärken. Diese Aktivierungsverluste sind in Abbildung 5.14 nicht erkennbar. Das liegt daran, dass diese Verluste bei SOFCs gering sind. Der lineare Verlauf, der durch ohmsche Verluste hervorgerufen wird, ist dominierend. Um den abfallenden Bereich bei hohen Stromdichten, der durch Transportverluste verursacht wird, zu vermeiden, wurde die Brennstoffzelle nicht unter  $U_{min} = 0,7V$  betrieben. Aus diesen Gründen ist der Verlauf der Kurven in Abbildung 5.14 annähernd linear.

Bei der Messung der Zellspannung wurden für jede Variation der Betriebsparameter mindestens acht Messpunkte inklusive der Leerlaufspannung aufgenommen. Der erste Messpunkt war die Leerlaufspannung, bei der die Brennstoffzelle ohne elektrischen Verbraucher betrieben wurde. Beim Vergleich der Kennlinien ist zu sehen, dass die Leerlaufspannung für 750°C bei 1,03 V und für 850°C bei 1,0 V liegt. Das liegt daran, dass nach Gleichung 2.1 und Gleichung 2.9 die Nernstspannung mit steigender Temperatur abnimmt, da der Entropieterm stärker zunimmt und dieser die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  verringert.

Die drei Kurven bei 750°C mit  $\lambda=1,1/1,5/1,9$  zeigen keine relevanten Unterschiede. Das liegt daran, dass für die Reaktion bereits mit  $\lambda = 1,1$  ausreichend  $O_2$  vorhanden ist. Die tatsächlichen Werte für  $\lambda$  werden aufgrund der Leckagevolumenströme von der Luft und des Brenngases abweichen. Die Betriebstemperatur für die Brennstoffzelle mit dem „3YSZ“ Elektrolyten wurde vom Hersteller laut Datenblatt mit über 800°C angegeben [43]. Das heißt, dass die SOFC bei 750°C unter der Mindestbetriebstemperatur eingesetzt wurde. Dadurch war die Ionenleitfähigkeit gering.

Die Kennlinien für 800°C und 850°C haben einen wesentlich flacheren Verlauf im Vergleich zu 750°C. Die Spannungsverluste nehmen mit steigender Temperatur ab. Bei höherer Temperatur steigt die Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und der ohmsche Widerstand sinkt.

Vergleicht man die Stromdichte bei 0,8 V, ergeben sich bei 750°C 90 mA/cm<sup>2</sup>, bei 800°C 125 mA/cm<sup>2</sup> und bei 850°C 170 mA/cm<sup>2</sup>. Die erreichbare Stromdichte bei 850°C ist fast doppelt so hoch wie bei 750°C.

## 5.5 Zusammenfassung der Versuche

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei verschiedene Brennstoffzelltypen vermessen. Das Ziel dieser Versuche war die Aufnahme von U-I-Kennlinien für die „10Sc1CeSZ“ SOFC zur Validierung von Simulationsergebnissen. Die zweite Kennlinie wurde zum Vergleich zwischen „10Sc1CeSZ“ und „3YSZ“ aufgenommen.

Bei der SOFC mit „3YSZ“ als Elektrolyt war die Aufnahme der U-I-Kennlinie bereits bei der ersten Versuchsdurchführung erfolgreich. Bei drei Versuchen mit „10Sc1CeSZ“ konnte nur für drei gebrochene Zellen die U-I-Kennlinien aufgenommen werden. Die Spannungswerte unterschritten bei kleinen Stromdichten bereits die minimale Grenzspannung  $U_{\min}$  von 0,7V.

Um z.B. die Positionierung der Brennstoffzelle („10Sc1CeSZ“) zu verbessern, wurde der Aufbau des Zellgehäuses nach dem ersten Versuch modifiziert. Da in den ersten beiden Versuchen die Brennstoffzelle brach, wurde die gesamte Fläche der Zelle vollständig auf die Kontaktierung gelegt und die Anodenkammer mit Glaslot gedichtet. Auch bei dieser Modifikation brach die Zelle. Im vierten Versuch wurde „3YSZ“ eingebaut und eine U-I-Kennlinie konnte erfolgreich für das Testprogramm aufgenommen werden.

Die nachteiligen mechanischen Eigenschaften, wie die ca. 5fach geringere Festigkeit der „10Sc1CeSZ“ Zelle, verglichen mit der „3YSZ“, führten dazu, dass die „10Sc1CeSZ“ Zelle bei den drei Versuchen gebrochen war. Da alle vier Versuchsaufbauten ähnlich waren, konnte ein fehlerhafter Einbau ausgeschlossen werden.

Um eine SOFC mit mechanischen Eigenschaften, wie z.B. einer deutlich geringeren Festigkeit als „3YSZ“, testen zu können, wären in zukünftigen Versuchen folgende Lösungsansätze denkbar:

- Testen von Zellen mit kleineren Abmessungen
- Eine sehr steife Kontaktierung der Anode, durch Weglassen des Nickelschaums und der Verwendung von Nickelnetzen.

## 6 PROZESSANALYSE UND BEWERTUNG

Die Prozessanalyse befasste sich mit der Durchführung des Einzelzelltests und betrachtete dabei alle Details. Als kritische Punkte erwiesen sich dabei, in Abbildung 6.1 übersichtlich dargestellt, die Kontaktierung der Brennstoffzelle, das keramische Zellgehäuse und die Dichtung.

Die Durchführung eines Einzelzelltests war sehr komplex, aufwendig und mit vielen einzelnen Arbeitsschritten verbunden. Um den Einzelzelltest einfacher und reproduzierbarer zu machen, müsste der gesamte Aufbau, besonders der des keramischen Zellgehäuses, überdacht und die Anzahl der Bauteile, Schweißstellen und Klebestellen minimiert werden.



Abbildung 6.1 Kritische Punkte des Einzelzelltests

### 6.1 Kontaktierung

Beim Aufbau des Zellgehäuses muss die Brennstoffzelle gut kontaktiert werden, damit die Elektronen mit möglichst geringem Widerstand fließen können. Das gilt für die Anode und für die Kathode, wie bereits im Kapitel 2 beschrieben.

#### **Kathodenkontaktierung mit dem Platinnetz**

Die Kontaktierung der Kathode erfolgte mit einem Platinnetz. Das Platinnetz war bereits viele Jahre im Einsatz. Es bedeckte nicht die gesamte aktive Fläche der Brennstoffzelle, da Teile am Rand des Netzes bereits abgebrochen waren.

Ablagerungen erhöhten die ohmschen Verluste. Mit dem Platinnetz wurde die Senseleitung zur Spannungsmessung verbunden. Aufgrund der Abnutzung und der Ablagerungen des Platinnetzes war es schwierig, eine gute Verbindung zwischen Senseleitung und Platinnetz herzustellen.

### **Anodenkontaktierung**

Die Kontaktierung der Anode erfolgte aus einer Kombination von Nickelschaum und Nickelnetzen. Der eingesetzte Nickelschaum hatte eine Ausgangshöhe von 2,3 mm, ließ sich leicht zusammenpressen und war nicht stabil in seiner Form. Dadurch konnte es passieren, dass bei Brennstoffzellen mit geringer Festigkeit (wie im Versuch mit dem Elektrolytwerkstoff „10Sc1CeSZ“) zu starke Belastungen auftraten, der Nickelschaum nachgab und die Zelle aufgrund der Biegebelastung brach.

Die gleichmäßige Höhe der Kontaktierung war schwierig zu fertigen. Die hydraulische Presse hatte Schwankungen von ca. 0,1-0,2 mm (Messung der Dicke des Nickelschaums nach dem Pressen), die bei der Kontaktierung bereits zu Problemen führten. Die Brennstoffzelle lag nicht mehr gleichmäßig auf und die Druckverteilung war ungleichmäßig.

War die Kontaktierung zu hoch, lag der Elektrolyt nicht auf dem unteren Rahmen auf. Durch die zusätzlich angebrachten Gewichte konnte die Brennstoffzelle noch etwas nach unten gedrückt werden. War noch ein Spalt vorhanden, konnte das Gas der Anode ungehindert ausströmen. Außerdem lagen die Rahmen auf der Kathodenseite vollständig auf dem Elektrolyten auf. Die Gefahr, dass dieser brach, war dabei besonders groß.

Die Kontaktierung durfte auch nicht zu niedrig sein, da erstens kein elektrischer Kontakt zwischen Anode und Kontaktierung gegeben war und zweitens die Zelle beschädigt werden konnte, wenn das Gewicht des Stempels die Brennstoffzelle zu stark durchdrückte.

Es bestand also die Diskrepanz zwischen einer zu hohen und einer zu niedrigen Kontaktierung der Anode. Zusätzlich kamen noch Fertigungsungenauigkeiten der Rahmen und andere Gegebenheiten beim Einbau hinzu, die die Reproduzierbarkeit stark einschränkten.



## Verbesserungsmöglichkeiten der Kontaktierung

Für weitere Versuche sollten das Platinnetz erneuert und die Anschlussdrähte auf dem Platinnetz dauerhaft verschweißt werden. Beim aktuellen Platinnetz waren die Drähte durch Widerstandsschweißen mit dem Netz verbunden. Diese Verbindung löste sich jedoch leicht und erhöhte den Widerstand.

Die Auflagefläche auf der Kontaktierung sollte für die Brennstoffzelle möglichst steif sein und aus wenigen Kontaktierungsschichten bestehen. Wird auf Nickelschaum verzichtet und werden stattdessen nur Nickelnetze verwendet, ist die Auflagefläche stabiler.

In Abbildung 6.2 ist eine prinzipielle Überlegung dargestellt, wie die Kontaktierung gestaltet werden könnte. Dabei sind keramische Federelemente eingebaut, die die Kontaktierung an die Brennstoffzelle drücken. Auf der Kathodenseite wirkt die Gewichtskraft des Kathodenstempels. Somit wäre eine gute Kontaktierung gewährleistet.

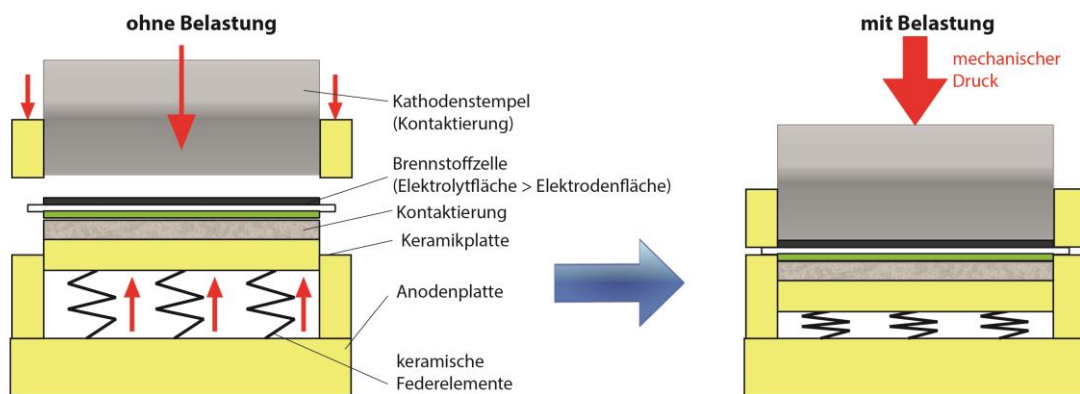


Abbildung 6.2 Kontaktierung mit keramischen Federelementen

## 6.2 Zellgehäuse

Eine Schwierigkeit beim Einbau war die exakte Positionierung der Brennstoffzelle auf der Kontaktierung und auf dem Anodenrahmen. Wird der Elektrolyt der SOFC als Dichtfläche verwendet, muss dieser gleichmäßig verteilt aufliegen.

Viele Arbeitsschritte und einzelne Bauteile führten dazu, dass der Aufbau des keramischen Zellgehäuses aufwendig war und viel Zeit benötigte.

Anstelle der vielen einzelnen keramischen Bauteile sollte das Zellgehäuse aus weniger Bauteilen bestehen. Dadurch wird der Aufwand für den Einbau geringer und die Anzahl der Dichtflächen minimiert. Kritisch zu betrachten ist auch, dass aufgrund der hohen Anzahl von einzelnen Bauteilen die Gefahr größer ist, dass eines davon zu Bruch geht.

Die Firma FuelCon bietet mit dem Produkt „TrueXessory-HT“ eine Einspannvorrichtung für 5 x 5 cm<sup>2</sup> SOFC an. Diese Vorrichtung besteht (ohne Rohre) aus drei keramischen Elementen. Diese Konstruktion wäre auch für 10 x 10 cm<sup>2</sup> SOFC realisierbar [41].

## 6.3 Dichtung

Die Beschreibung der Dichtung teilt sich in die Dichtung der Anodenseite (Brenngas) und der Kathodenseite (Luft).

### 6.3.1 Brenngaskammer (Anode)

Der Aufbau des Zellgehäuses bestand aus ebenen Platten und Rahmen, die übereinander aufgebaut wurden. Dabei lag jedes Bauteil plan auf dem unterliegenden Bauteil auf. Die Dichtwirkung wurde also über plane Flächen mit möglichst geringer Rauigkeit erzielt. Auf die seitlichen Rahmen wirkte keine zusätzliche Kraft, die die Dichtflächen aufeinanderpresste, sondern nur das Eigengewicht der Keramikbauteile.

Die Problematik des Aufbaus war, dass bereits die geringste Abweichung in der Fertigung und Verunreinigungen/Ablagerungen dazu führten, dass der Rahmen nicht vollständig auflag. Wurden alle Dichtflächen sauber gereinigt und strömte nur ein geringer Volumenstrom aus, wurde diese Leckage akzeptiert. Wären giftige Gase, wie CO, im Anodengas, müsste besonders sorgfältig vorgegangen werden. Im „heißen“ Ofen sind geringe Leckagen kein Problem.

Bei elektrolytgestützten Zellen, bei denen die Anode und Kathode kleiner als der Elektrolyt sind, konnte der Elektrolyt als Dichtfläche benutzt werden. Eine Alternative ist die Verwendung einer Glaslotdichtung, die häufig beim anodengestützten Aufbau benutzt wird. Wurde der Elektrolyt als Dichtfläche verwendet, musste die Dicke der Kontaktierung einem genauen Maß entsprechen, wie schon in Kapitel 6.1 detailliert

beschrieben wurde. Mit der Glaslotdichtung wird eine bessere Dichtwirkung erzielt, aber auch der Aufbau komplexer, und zusätzlich werden die keramischen Bauteile und die Brennstoffzelle mit einer hohen Temperatur für das Fügeprofil belastet.

Die Keramikrohre waren mit einem Keramikkleber in die Grundplatte eingeklebt. Hier bestand die Gefahr, dass bei unsorgfältigem Auftragen des Klebers (Kleber ist zu trocken oder zu viel Kleber) die Klebestelle Risse bekam und sich von der Grundplatte löste. Das Anodengas konnte dann leicht ausströmen. Diese Verringerung des Volumenstroms wirkt sich auf die Zellspannung aus und verfälscht das Messergebnis weiter.

### **6.3.2 Luftkammer (Kathode)**

Da an der Kathode Luft strömt, stellte eine Leckage keine Gefahr dar. Der Kathodenstempel dichtete die Kathodenseite nicht ab und Luft strömte seitlich in den Ofen. Dieses Ausströmen ließe sich einfach verringern, indem um den Stempel ein zusätzlicher Rahmen aufgesetzt werden würde.

Um die Auswirkung von unterschiedlichen Luftüberschüssen zu testen, muss der Leckagenvolumenstrom bekannt sein, um in weiterer Folge genaue Ergebnisse zu erhalten.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Durchführung der Einzelzelltests und die Untersuchung der Versuchsabläufe im Rahmen der Prozessanalyse führten zu wichtigen Erkenntnissen beim Testen von SOFCs. Dabei konnten kritische Punkte, wie die Abdichtung der Zelle, das Zellgehäuse mit der Brennstoffzelle und die Kontaktierung aufgezeigt werden. Außerdem wurden Optimierungs- und Neuentwicklungsansätze für zukünftige Versuche und Konstruktionen erarbeitet.

Die Einzelzelltests für die SOFCs mit dem Elektrolytmaterial „10Sc1CeSZ“ wurden zur Validierung von Simulationsergebnissen durchgeführt. Die SOFC „3YSZ“ wurde zum Vergleich getestet. Die U-I-Kennlinien wurden laut Testprogramm bei variierten Betriebstemperaturen und stöchiometrischen Lufthältnissen aufgenommen.

Wie auch in der Literatur häufig erwähnt, ist die Ionenleitfähigkeit von „10Sc1CeSZ“ als Elektrolytwerkstoff bei Temperaturen unter 800°C ausreichend hoch und die ohmschen Verluste sind gering, jedoch hat aber „10Sc1CeSZ“ eine niedrigere mechanische Festigkeit als „3YSZ“, die dazu führt, dass die SOFC „10Sc1CeSZ“ bei allen drei durchgeführten Versuchen gebrochen war. Darum wurden für diese SOFC unterschiedliche Aufbauvarianten getestet. Dadurch wurden auch die Schwächen des Einzelzelltests deutlich. Die Dichtung der SOFC, die Kontaktierung und das keramische Zellgehäuse konnten kritisch betrachtet werden. Um die Reproduzierbarkeit der Einzelzelltests zu erhöhen, sind an diesen Stellen Verbesserungen vorzunehmen. Der Aufbau des Zellgehäuses kann einfacher sein und die Kontaktierung sollte, für zukünftige Versuche mit „10Sc1CeSZ“, eine flache und steife Auflagefläche haben.

Für die Brennstoffzelle „3YSZ“ wurde das Testprogramm wie geplant durchgeführt. Es wurden die Betriebstemperatur und das stöchiometrische Luftverhältnis variiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Änderung des Luftverhältnisses bei einer Temperatur von 750°C kaum Auswirkungen auf die U-I-Kennlinie hatte. Das lag daran, dass diese Brennstoffzelle unter ihrer Mindestbetriebstemperatur betrieben wurde. Die Erhöhung der Temperatur über 800°C führte zu einer deutlich besseren Leistung. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten war deutlich gestiegen und die Kennlinie wurde mit steigender Betriebstemperatur flacher. Die ohmschen Verluste waren aufgrund der höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit niedriger.

Um geringere Spannungsverluste mit dem aktuellen Zellgehäuse zu erzielen, sollte bei weiteren Versuchen ein neues Platinnetz verwendet werden. Weitere Untersuchungen sollten sich mit der Konstruktion des keramischen Zellgehäuses befassen, um den Aufbau einfacher und reproduzierbarer zu gestalten.

Bezogen auf die Zusammensetzung des Brenngases war das Einstellen des Wasserdampfgehalts ungenau und die Kalibrierung der Befeuchtertemperatur aufwendig. Hier könnte ein neues System, wie zum Beispiel ein CEM-System (Control-Evaporating-Mixing), also ein Flüssigkeitsdosiersystem mit geregelter Verdampfung, deutlich zuverlässigere Ergebnisse liefern.

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **Wachsman E., Marlowe C. and Lee K.** (2011): *Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy*. Journal, Energy & Environmental Science, (The Royal Society of Chemistry 2011),
- [2] **Klell M.** (2012): *Höhere Thermodynamik, Skript*. Graz: Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik (Technische Universität Graz).
- [3] **Rosenberg M** (2009): *Brennstoffzelle*  
Verfügbar unter:  
[http://www.planet-wissen.de/natur\\_technik/energie/brennstoffzelle/index.jsp](http://www.planet-wissen.de/natur_technik/energie/brennstoffzelle/index.jsp),  
(Zugriff: 29.10.2013, 15 Uhr)
- [4] **Höller S., Voigt C., Küter U.** (2008): *Brennstoffzellen im Unterricht*, 3. Auflage (10. Dezember 2008). Oberkrämer (DE): Hydrogeit Verlag.
- [5] **Kurzweil P.** (2013): *Brennstoffzellentechnik, Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. 2. Auflage (3. Dezember 2012), Wiesbaden (DE): Springer Vieweg.
- [6] EG&G Technical Services, Inc (2004): *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. Morgantown: U.S. Department of Energy
- [7] Wikipedia (2013): *Verbrennungsmotor*.  
verfügbar unter: <http://de.wikipedia.org/wiki/Verbrennungsmotor>  
(Zugriff: 25.11.2013 16:30)
- [8] **Leah R.T., Brandon N.P., Aguiar P.** (2005): *Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600°C*, Journal of Power Sources Volume 145, Issue 2, 18 August 2005, Pages 336–352

- [9] **Singhal** S. C. and **Kendall** K. (2003): *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Auflage (1. Dezember 2003). Oxford, UK: Elsevier Ltd.
- [10] Wikipedia (2013): *Cermet*.  
verfügbar unter:  
<http://de.wikipedia.org/wiki/Cermet>  
(Zugriff: 27.8.2013, 12:00 Uhr)
- [11] **Stehlik** K. (2009): *Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen*,  
Technische Universität München: Dissertation
- [12] **Bergmann** W. (2008): *Werkstofftechnik Teil 1: Grundlagen*, 6. Auflage (7. Februar 2008). München: Carl Hanser Verlag
- [13] Schott AG.: *Schott Technische Gläser - Physikalische und chemische Eigenschaften*, Mainz  
verfügbar unter:  
[https://prof.hti.bfh.ch/fileadmin/home/mic1/schott\\_techn\\_glaeser\\_d.pdf](https://prof.hti.bfh.ch/fileadmin/home/mic1/schott_techn_glaeser_d.pdf)
- [14] Wikipedia (2013): *Stöchiometrie*  
verfügbar unter:  
<http://de.wikipedia.org/wiki/St%C3%B6chiometrie>  
(Zugriff: 30.10.2013, 14 Uhr)
- [15] **Pfestorf** R. (2006): *Chemie: ein Lehrbuch für Fachhochschulen*, 8. Auflage (Januar 2000). Frankfurt am Main: Deutsch Verlag
- [16] **Weber** A. (2002): *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Universität Fridericiana Karlsruhe: Dissertation
- [17] **Behr** A.; **Agar** D. W.; **Jörissen** J. (2010): *Einführung in die Technische Chemie*, Auflage 2010 (23. Dezember 2009). Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag

- [18] **Ettler M.** (2009): *Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen*. Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 36, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Dissertation
- [19] **Hauth M.** (2013): *Vorlesung - Gas und Brennstoffzellentechnik (Vorlesungsunterlagen-Präsentationsfolien)*, Technische Universität Graz
- [20] **Zhu H., Kee R. J.** (2006): *Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions*. Journal of Power Sources 161, 957–964
- [21] **Hao Y., Goodwin D. G.** (2008): *Efficiency and fuel utilization of methane-powered single-chamber solid oxide fuel cells*. Division of Engineering and Applied Science, California Institute of Technology, Pasadena. Journal of Power Sources Volume 183, Issue 1, 15 August 2008, Pages 157–163.
- [22] **Yi Yaofan, Rao Ashok D., Brouwer Jacob, Samuelsen G. Scott** (2003): *Analysis and optimization of a solid oxide fuel cell and intercooled gas turbine (SOFC–ICGT) hybrid cycle*. Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul. Journal of Power Sources Volume 132, Issues 1–2 Pages 77–85
- [23] **Ghang T.G., Lee S.M. \*, Ahn K.Y., Kim Y.** (2011): *An experimental study on the reaction characteristics of a coupled reactor with a catalytic combustor and a steam reformer for SOFC systems*. International Journal of Hydrogen Energy Volume 37, Issue 4, February 2012, Pages 3234–3241
- [24] **Kuhn H.** (2006): *Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie*, Universität Karlsruhe (TH): Dissertation



- [25] **Heideck G.** (2006): *Ein autonomes Brennstoffzellensystem: Optimierungsansätze*. Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg: Dissertation
- [26] Wikipedia: *Elektronische Last*.  
verfügbar unter:  
[http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronische\\_Last](http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronische_Last)  
(Zugriff: 28.11.2013, 12 Uhr)
- [27] **Kazlauskas S., Kežionis A., Šalkus T., and Orliukas A.F.** (2012): *Sintering of oxygen ion conductive ceramics and their electrical properties*. Faculty of Physics, Vilnius University (Litauen).  
Lithuanian Journal of Physics, Vol. 52, No. 3, pp. 231–237 (2012)
- [28] *Kerafol - Elektrolyt Substrate*  
verfügbar unter:  
<http://www.kerafol.com/en/sofc/products-solutions.html>  
(Zugriff: 11.12.2013, 11:30 Uhr)
- [29] *PEMFC - proton exchange membrane fuel cell*  
verfügbar unter: [www.pemfc.de](http://www.pemfc.de)  
(Zugriff: 6.11.2013, 12 Uhr)
- [30] **Hillebrand U.** (2009): *Stöchiometrie. Eine Einführung in die Grundlagen mit Beispielen und Übungsaufgaben*, 2. Auflage (27. Mai 2009). Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag
- [31] **Adam G., Läuger P., Stark G.** (2009): *Physikalische Chemie und Biophysik*, 5. Auflage (28. August 2009), Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag
- [32] **Schreiter W.** (2010): *Chemische Thermodynamik - Grundlagen, Übungen, Lösungen*, 1. Auflage (18. Mai 2010), Berlin – New York: De Gruyter Verlag
- [33] **Baehr H., Kabelac S.** (2012): *Thermodynamik, Grundlagen und Anwendung*, 15. Auflage (28. Juni 2012), Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag

- [34] **Engel T., Reid P.** (2006): *Physikalische Chemie - Das aktuellste Lehrbuch der Physikalischen Chemie (Pearson Studium - Chemie)*, 1. Auflage (23. Juni 2006), München: Addison-Wesley Verlag
- [35] **Irvine J., Connor P.** (2013): *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures - Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies*, London: Springer Verlag
- [36] **Wiener F.** (2006): *Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieforschung, Bericht: Jül-4244, Dissertation
- [37] Wikipedia: *Tubulare SOFC*  
verfügbar unter:  
[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4e/Tubular\\_sofc\\_d\\_e\\_edit.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4e/Tubular_sofc_d_e_edit.png)  
(Zugriff: 13.01.2014, 16:00 Uhr)
- [38] **Ren M.** (2013): *Development of Porous Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells*, McMaster University, Materials Science and Engineering, Hamilton – Ontario, Master Thesis
- [39] **Neutzler J., Huang X., Sichter J., Chen Y., Orlovskaya N.** (2011): *High conductivity solid oxide electrolyte composite-laminates utilizing Scandia/Ceria co-doped Zirconia core with Yttria Stabilized Zirconia outer skins*, University of Central Florida and University of South Carolina. Abstract #1824, 220th ECS Meeting, The Electrochemical Society
- [40] Wikipedia: *Festoxidbrennstoffzelle*  
verfügbar unter: <http://de.wikipedia.org/wiki/Festoxidbrennstoffzelle>  
(Zugriff: 13.01.2014, 17 Uhr)

- [41] **Steiner J.** - FuelCon: *SOFC single cell testing requirements*, Vortrag - HMI Tech Forum 2012  
verfügbar unter:  
<http://www.h2fc-fair.com/hm12/images/exhibitors/fuelcon001.pdf>  
(Zugriff: 14.1.2014, 9:00 Uhr)
- [42] **Fa. ABB** (2005): *ABB Advance Optima, Betriebsanleitung*  
Druckschrift Nr. 42/24-10-5 DE, Ausgabe 04.01  
inklusive Beschreibung von Wärmeleit-Analysatormodul Caldos 15/17 und  
Infrarot-Analysatormodul Uras 14.
- [43] **H.C. Starck** *Solid Oxide Fuel Cell Products – ESC2*  
Datenblatt der “Electrolyte Supported Cell, type 2”

## A ERGÄNZENDE THEORIE

In Anhang A sind weitere theoretische Grundlagen zum Thema Brennstoffzellen beschrieben. Diese sind eine Ergänzung zu dieser Arbeit.

### Stöchiometrischer Koeffizient

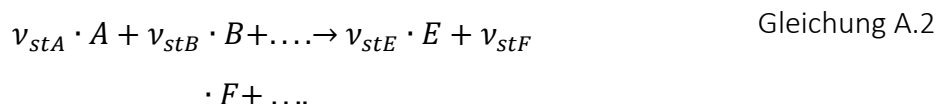
Mithilfe der Stöchiometrie lassen sich aus den Edukten und Produkten einer Reaktion die tatsächlichen Mengenverhältnisse berechnen [14]. An der Kathode bzw. Anode laufen chemische Reaktionen ab, die sich mit Reaktionsgleichungen ausdrücken lassen. Bei der kalten Verbrennung in einer Brennstoffzelle treten oftmals mehrere Reaktionen auf. Besonders bei hohen Temperaturen kommen vor allem katalytische Reaktionen hinzu. Der stöchiometrische Koeffizient wird bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  benötigt.

Dabei bezieht man die Reaktionsgleichung auf 1 mol eines Edukts bzw. Produkts. Die Bruttoreaktionsgleichung wird durch die Molanzahl z.B. der Komponente A, dividiert. Daraus berechnet sich der stöchiometrische Koeffizient  $\nu_{sti}$  (Gleichung A.1).

$$\nu_{sti} = \frac{n_i}{n_A} \quad \text{Gleichung A.1}$$

Da Edukte verbraucht werden, hat deren stöchiometrischer Koeffizient ein negatives Vorzeichen. Es ist darauf zu achten, dass der stöchiometrische Koeffizient nicht mit dem Molanteil verwechselt wird, der sich durch Division mit der Gesamtmolanzahl ergibt.

Die Reaktionsgleichung lautet dann wie folgt (Gleichung A.2):



## Normzustand und Standardzustand

Häufig beziehen sich tabellierte Werte auf den Norm- oder Standardzustand. In Tabelle A.1 und Tabelle A.2 sind die Bezugswerte dargestellt.

### Normzustand

Tabelle A.1 Normzustand

Druck $p_n$	1,01325 bar
Temperatur $T_n$	273,15 K
Volumen $V_{mn}$	22,414 l für 1 mol ideales Gas

### Standardzustand

Tabelle A.2 Standardzustand

Druck $p$	1,01325 bar
Temperatur $T$	298,15 K
Volumen $V$	22,414 l für 1 mol ideales Gas

**Kalibrieren der Feuchtigkeit- ergänzende Berechnung**

Bei der Berechnung der Feuchtigkeit im Brenngas wurde wie folgt vorgegangen. Der Volumenstrom von Wasserdampf  $\dot{V}_{H_2O}$  ohne Berücksichtigung der Restfeuchte (in Waschflaschen auskondensiert) war:

$$\dot{V}_{H_2O\_ist} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{V_{norm}}{M_{H_2O}} \quad \left[ \frac{Nml}{min} \right] \quad \text{Gleichung A.3}$$

Der Sollwert des Volumenstroms von Wasserdampf berechnete sich nach folgender Gleichung:

$$\dot{V}_{H_2O\_soll} = \frac{V_{norm}}{100 - \varphi_{soll}} \cdot \varphi_{soll} \quad \left[ \frac{Nml}{min} \right] \quad \text{Gleichung A.4}$$

Die allgemeine Berechnung der relativen Feuchtigkeit lautet:

$$\varphi = \frac{\dot{V}_{H_2O}}{\dot{V}_{H_2O} + \dot{V}_n} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gleichung A.5}$$

Die Berechnung der Restfeuchtigkeit erfolgte mit Hilfe des Sättigungsdrucks  $p_d'$ , der bei Kondensationstemperatur  $T_{Kond}$  und Umgebungsdruck  $p_{ges}$  einer Stoffwerttabelle für Wasser entnommen wurde. Der Volumenstrom der Restfeuchtigkeit wurde nach Gleichung A.7 berechnet, wobei der Volumenstrom nach dem GA dem des trockenen Gases entsprach, da der GA einen Kondensatfall eingebaut hatte.

$$\varphi_{Rest} = \frac{p_d'}{p_{ges}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gleichung A.6}$$

$$\dot{V}_{H_2O\_Rest} = \frac{V_{GA}}{100 - \varphi_{Rest}} \cdot \varphi_{Rest} \quad \left[ \frac{Nml}{min} \right] \quad \text{Gleichung A.7}$$

Letztlich berechnet sich der Gesamtvolumenstrom und die tatsächliche relative Feuchtigkeit mit:

$$\dot{V}_{ges\_ist} = \dot{V}_{H_2O\_ges} + \dot{V}_{Ref\_tr} \quad \left[ \frac{Nml}{min} \right] \quad \text{Gleichung A.8}$$

$$\varphi_{ges} = \frac{\dot{V}_{H_2O\_ges}}{\dot{V}_{ges\_ist}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gleichung A.9}$$

## B KALIBRIEREN DER MFCs

Das Kalibrieren der MFCs erfolgte mit dem Seifenblasen-Durchflussmesser Gilibrator 2. Dieser wurde mit Stichworten beschrieben.

### **Eigenschaften:**

- Seifenblasen-Strömungsmesser mit hoher Genauigkeit
- Blase wird mit Tastendruck generiert
- Automatische Zeitnehmung mittels IR Sensoren
- Direkte Anzeige der Durchflussrate
- Integrierte Mittelwertberechnung --> Achten, dass kein totaler Fehlversuch dabei ist, wenn z.B. die Seifenblase zu früh platzt.
- Mit der Standardmesszelle sind Messbereiche von 20 – 6000 ml/min möglich. Das entspricht dem Anwendungsbereich der SOFC.
- Bekannte Größen: Zeit, Weg, Querschnittsfläche --> Volumenstrom

### **Durchführung der Messung:**

- Auspacken des Gilibrators und an geeigneter Stelle neben dem GA positionieren.
- Kontrolle, ob genügend Seifenflüssigkeit vorhanden ist (--> Nein --> nachfüllen, aber beachten, dass die Schaumentwicklung nicht zu groß ist, da sonst ungültige/zu viele Seifenblasen bei einem Tastendruck erzeugt werden).
- Schläuche mit dem Gilibrator verbinden (Unten Zustrom, Oben Abstrom)
- Anbringen des Thermoelements an das Gehäuse des Gilibrators, um die Kondensationstemperatur ( $T_{\text{kond}}$ ) so genau wie möglich zu erfassen.
- Ausführen der Messung: Taste kurz gedrückt halten und loslassen --> Seifenblase steigt auf --> Durchflussrate wird angezeigt --> ca. 10x sauber wiederholen ohne „Ausreißer“ und der Mittelwert entspricht dem Volumenstrom bei gegebener Temperatur und Druck.



### Messwerte und Diagramm – MFC H<sub>2</sub>

$\dot{V}_{Soll}$  bezeichnet den Volumenstrom, der an der Steuerung eingestellt wird.  $\dot{V}_{Gil}$  ist der Volumenstrom, der mit dem Seifenblasendurchflussmesser Gilibrator 2 gemessen wurde.  $\dot{V}_{Gil_{norm}}$  ist  $\dot{V}_{Gil}$  auf Normzustand umgerechnet. Zweck dieser Diagramme ist, dass bei gegebenen Normvolumenstrom, der an der Steuerung einzustellende Volumenstrom  $\dot{V}_{Soll}$  berechnet bzw. aus dem Diagramm abgelesen werden kann.

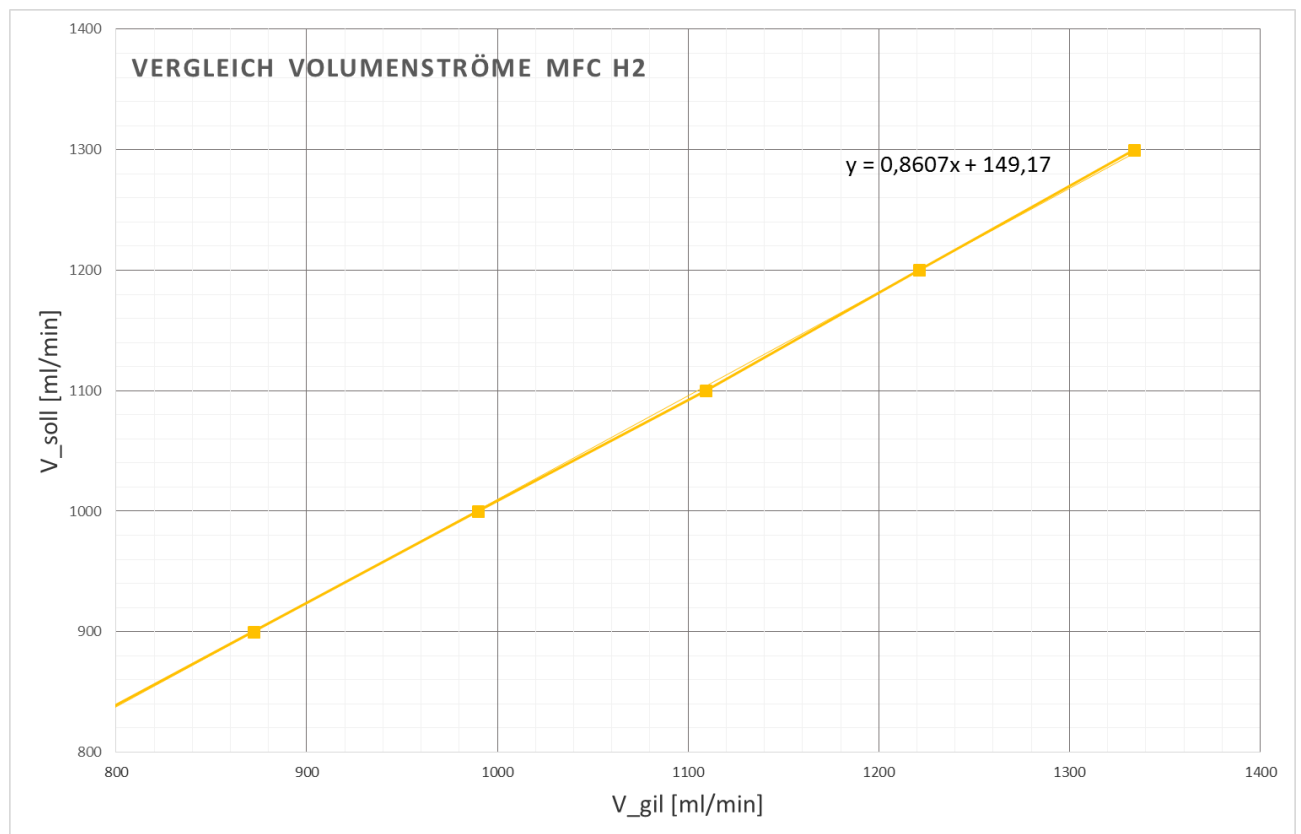


Abbildung B.1 Diagramm Volumenstrom H<sub>2</sub>

Tabelle B.1 Messdaten H<sub>2</sub>

Messung	Datum	Uhrzeit	V <sub>soll</sub> [ml/min]	V <sub>ist</sub> [ml/min]	V <sub>Gil</sub> [ml/min]	T <sub>ist</sub> [°C]	P <sub>ist</sub> [mbar]	V <sub>norm_Gil</sub> [ml/min]
1	24.09.2013	09:00	800	729	754	21,7	978	674
2	24.09.2013	09:07	900	827	872	21,8	974	776
3	24.09.2013	09:13	1000	929	990	21,8	972	880
7	24.09.2013	09:20	1100	1027	1109	21,8	975	988
9	24.09.2013	09:24	1200	1130	1221	21,8	974	1087
8	24.09.2013	09:30	1300	1227	1334	21,8	973	1186

## Kalibrieren der MFCs

### Messwerte und Diagramm – MFC N<sub>2</sub>

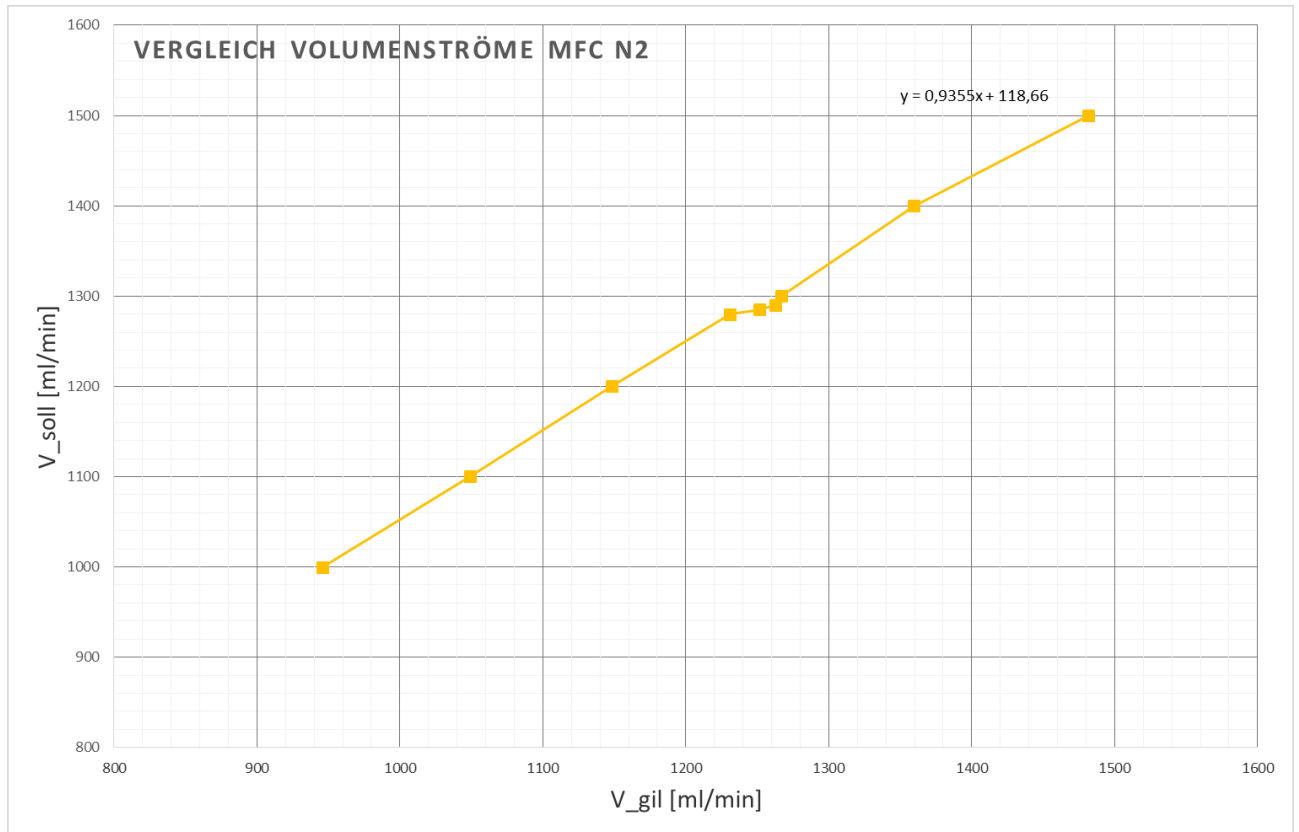


Abbildung B.2 Diagramm Volumenstrom N<sub>2</sub>

Tabelle B.2 Messdaten N<sub>2</sub>

Messung	Datum	Uhrzeit	V <sub>soll</sub> [ml/min]	V <sub>ist</sub> [ml/min]	V <sub>Gil</sub> [ml/min]	T <sub>ist</sub> [°C]	p <sub>ist</sub> [mbar]	V <sub>norm_Gil</sub> [ml/min]
1	24.09.2013	12:35	300	281	186	22,3	969	164
2	24.09.2013	12:42	350	335	249,2	22,5	969	220
3	24.09.2013	12:46	400	386	311,6	22,6	971	276
4	24.09.2013	12:49	375	362	280,2	22,6	969	247
5	24.09.2013	12:03	750	748	740	22	972	657
6	24.09.2013	12:12	800	797	806	22,1	975	718
7	24.09.2013	12:19	850	851	875	21,2	975	781
8	24.09.2013	12:26	900	896	931	21,3	974	830
9	24.09.2013	12:30	825	826	834	21,8	976	744
10	23.09.2013	10:54	1000	1004	1057	21,7	979	946
11	23.09.2013	11:01	1100	1108	1170	21,8	981	1049
12	23.09.2013	11:08	1200	1207	1288	22	976	1148
13	23.09.2013	11:40	1280	1290	1380	21,8	976	1231
14	23.09.2013	12:10	1285	1291	1396	21,8	981	1252
15	23.09.2013	11:57	1290	1297	1408	20,8	978	1263
16	23.09.2013	11:15	1300	1310	1413	21,9	981	1266
17	23.09.2013	11:21	1400	1411	1520	21,9	979	1360
18	23.09.2013	11:27	1500	1512	1654	21,8	980	1481

## Kalibrieren der MFCs

### Messwerte und Diagramm – MFC Luft

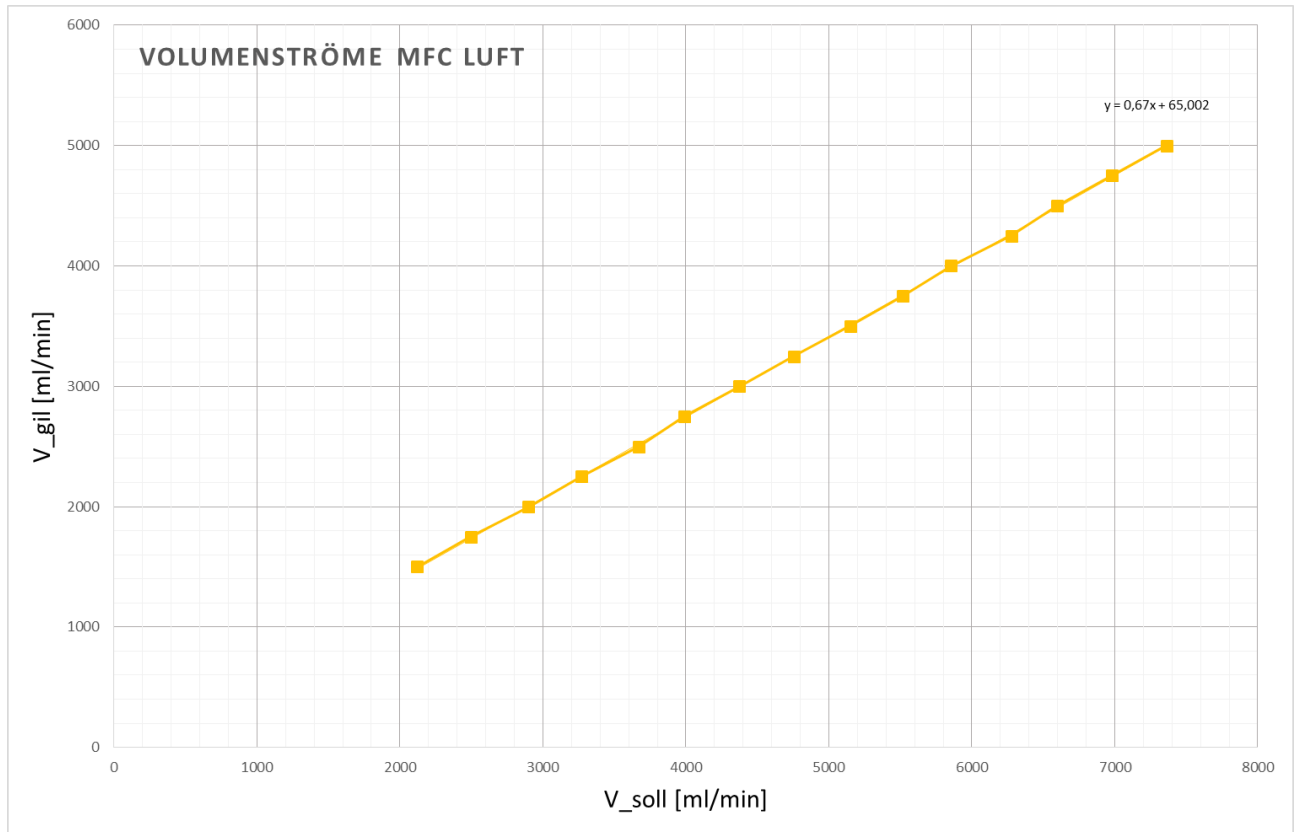


Abbildung B.3 Diagramm Volumenstrom Luft

Tabelle B.3 Messdaten Luft

Messung	Datum	Uhrzeit	V <sub>soll</sub> [ml/min]	V <sub>ist</sub> [ml/min]	V <sub>Gil</sub> [ml/min]	T <sub>ist</sub> [°C]	P <sub>ist</sub> [mbar]	V <sub>norm_Gil</sub> [ml/min]
1	19.09.2013	08:31	1500	1452	2120	21,3	970	1883
2	19.09.2013	08:36	1750	1699	2496	21,2	972	2222
3	19.09.2013	08:49	2000	1952	2900	21	963	2559
4	19.09.2013	08:57	2250	2455	3267	21	970	2904
5	19.09.2013	09:05	2500	2452	3672	20,8	966	3253
6	19.09.2013	09:11	2750	2706	3990	20,8	971	3553
7	19.09.2013	09:16	3000	2954	4375	20,8	970	3892
8	19.09.2013	09:22	3250	3202	4754	20,6	972	4241
9	19.09.2013	09:28	3500	3455	5150	20,7	968	4573
10	19.09.2013	09:34	3750	3709	5515	20,6	965	4884
11	19.09.2013	11:01	4000	3960	5854	21,1	970	5202
12	19.09.2013	11:13	4250	4211	6275	21	964	5544
13	19.09.2013	10:54	4500	4454	6595	20,9	962	5816
14	19.09.2013	11:28	4750	4712	6978	21,1	970	6201
15	19.09.2013	11:35	5000	4961	7361	21	967	6523