

Gernot Pongratz

Entwicklung und Analyse eines modularen „Next Generation“ SOFC Einzelzellgehäuses

Diplomarbeit

Technische Universität Graz
Institut für Wärmetechnik

Beurteiler: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Hochenauer
Betreuerin: Dipl.-Ing. Vanja Subotic

Graz, Oktober 2016

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, _____

Date

Signature

Eidesstattliche Erklärung¹

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 _____

Datum

Unterschrift

¹Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008; Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Kurzfassung

Titel: Entwicklung und Analyse eines modularen „Next Generation“ SOFC Einzelzellgehäuses

Autor: Gernot Pongratz

1. Stichwort: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)
2. Stichwort: Einzelzellenprüfstand
3. Stichwort: Mechanische Zelllast
4. Stichwort: Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) werden als eine vielversprechende Technologie zum Decken der elektrischen Grundlast von Haushalten unter Nutzung der Abwärme, sowie für den Einsatz als Stromaggregate betrachtet. Beim Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, welche an der Anode reformiert werden, kann es zu Zelldegradationen kommen. Um Zellperformance und Regenerationsstrategien von Einzelzellen untersuchen zu können, müssen diese in Prüfständen untersucht werden.

Am Institut für Wärmetechnik werden seit 2008 Versuche an industrierelevanten, planaren Einzelzellen an einem kommerziell verfügbaren Prüfstand durchgeführt. Die Zellen wurden dabei mit einem Keramikzellhalter in einem Ofen platziert. Über die Jahre konnten eine Vielzahl von Schwachstellen des derzeitigen Prüfstands ausgemacht werden. Vor allem der Zellhalter erwies sich als besonders verbesserungswürdig in Bezug auf Dichtheit, Montagefreundlichkeit, mechanischer Zelllast und Strömungsführung. Ziel dieser Arbeit war es, Lösungen für genannte Schwachstellen durch den Entwurf neuer Zellhalterkonzepte und Modifikationen am Prüfstand zu generieren. Abschließend wurden Änderungen der Zellperformance durch Erfassung von Polarisationskurven und Impedanzspektren der Zellen in den neuen Prüfstandsumgebungen messtechnisch bestimmt.

Durch die Reduktion der Bauteilanzahl des Zellhalters konnten Leckagen signifikant verringert und die Zellperformance gesteigert werden. Eine weitere Steigerung konnte durch die Erhöhung der mechanischen Zelllast mit Hilfe eines pneumatischen Belastungssystems und einer folglich besseren Kontaktierung erzielt werden. Die höheren erzielbaren Zelleistungen und eine Verbesserung der Montagefreundlichkeit erweitern in Zukunft die Möglichkeiten bei der Untersuchung von SOFC-Einzelzellen.

Abstract

Title: Development and analysis of a modular „Next Generation“ SOFC single cell housing

Author: Gernot Pongratz

1st keyword: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

2nd keyword: Single cell test bench

3rd keyword: Mechanical cell load

4th keyword: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Solide oxide fuel cells (SOFCs) are considered as a very promising technology for covering the electrical base load of single households while using rejected heat and for the usage in auxiliary power units. The usage of fuels containing carbon, which get reformed at the anode, can lead to cell degradation. Therefore it is necessary, to investigate single cells in test benches to learn about the cell performance as well as regeneration strategies under different fuel-gas configurations.

Since 2008, industrially sized SOFC single cells are investigated in a commercially available test bench at the Institute of Thermal Engineering. The cells are placed in a ceramic cell housing, which is positioned in an oven. Over the years, numerous disadvantages of the test bench and especially the cell housing came up concerning gas leakage, assembling, mechanical cell load and flow configuration. The goal of this work was to generate solutions for mentioned disadvantages by designing new cell holders and modifying the testbench. Finally, changes in cell performances were analysed by measuring polarisation curves and impedance spectra of cells in the new test bench environments.

A reduction of cell housing components resulted in a significant decrease of gas leakages and an increase of the cell performance. Higher mechanical cell loads generated by a pneumatic load system improved cell contacts and therefore the performance as well. These improvements in cell performance combined with an easier assembling extend the possibilities of single cell investigations.

Vorwort

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Jänner bis Oktober 2016, wobei die Messungen im Brennstoffzellen-Labor des Instituts für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz stattgefunden haben. Der theoretische und konstruktive Teil der Arbeit, sowie die Auswertung der Messungen und die Dokumentation der Arbeit wurden primär an einem vom Institut zur Verfügung gestellten Arbeitsplatz im Zeichensaal ausgeführt.

Vielen Dank an alle, die mich während meines Studiums unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt dabei meinen Eltern und Geschwistern. Sie alle haben maßgeblich zu meinem Erfolg beigetragen.

Frau Dipl.-Ing. Vanja Subotic möchte ich für ihre intensive Betreuungsarbeit und Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Hochenauer für die Übernahme der Funktion als Beurteiler meiner Arbeit danken. Ein weiterer Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Bernhard Stöckl, der mich bei den Experimenten unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	iv
Vorwort	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Theoretische Grundlagen	3
2.2 SOFC Grundlagen	4
2.3 ASC-Zelle	5
2.4 Messmethoden	6
2.4.1 Elektrochemische Untersuchung	6
2.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	7
3 Ausgangslage Prüfstand	10
3.1 Schwachstellen	11
3.1.1 Dichtheit	11
3.1.2 Mechanische Zellbelastung	12
3.1.3 Kontaktierung und Leitungsführung	14
3.1.4 Strömungsführung	15
3.2 Aufgabenstellung	17
4 Stand der Technik	18
4.1 Zellhalter	18
4.1.1 Zusammenfassung	21
4.1.2 Schlussfolgerungen	21
4.2 Dichtungen	21
4.2.1 Glaslot-basierte Dichtungen	22
4.2.2 Glimmer-basierte Dichtungen	22
4.2.3 Metalledichtungen	23
4.2.4 Aluminiumoxidschaum-Dichtungen	28
4.2.5 Schlussfolgerungen	28
4.3 EIS-Messung mit Referenzelektrode	28
4.3.1 Schlussfolgerungen	32
5 Berechnung	33
5.1 Kathodengasverluste	33
5.1.1 Berechnungsmodell	33
5.1.2 Modelldiskussion	38
5.1.3 Messungsvergleich	39
5.2 Strömungsverhalten	45
5.3 Leitungsdimensionierung	46

5.4 Zusammenfassung und Diskussion	49
6 Konstruktive Umsetzung	51
6.1 Zellhalter	52
6.1.1 Kathodenseite	52
6.1.2 Anodenseite	58
6.1.3 Zellhalterkonzepte	59
6.2 Belastungssystem	62
6.2.1 Pneumatisches Belastungssystem	62
6.2.2 Mechanisches Belastungssystem	65
6.3 Zusammenfassung	65
7 Analyse	67
7.1 Messaufbau und Messprozedur	67
7.1.1 Elektrochemische Analyse	68
7.1.2 Gasanalyse	69
7.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	69
7.2 Versuchsparameter	70
7.3 Mechanische Zelllast	70
7.3.1 ESC Messung	72
7.3.2 ASC Messung	76
7.3.3 Zusammenfassung und Diskussion	80
7.4 1-teilige Kathodenseite	81
7.4.1 Einfluss der Kathodenseite	83
7.4.2 Einfluss Belastungssystem	88
7.4.3 Zusammenfassung und Diskussion	91
8 Zusammenfassung und Ausblick	93
Abbildungsverzeichnis	96
Tabellenverzeichnis	99
Literatur	100

1 Einleitung

SOFC-Zellen werden als eine vielversprechende Technologie zur kombinierten Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme zur Deckung der Grundlast von Einfamilien-Haushalten, sowie für den Einsatz als Stromaggregate betrachtet. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von ungefähr 800°C können diese Brennstoffzellen mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, wie zum Beispiel Methan oder Dieselreformat betrieben werden. Diese werden an der Anode reformiert, also in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan aufgespalten, wobei die chemische Energie des Wasserstoffs in der Brennstoffzelle durch eine kalte Verbrennung in elektrische Energie gewandelt wird. Bei der Reformierung kann es zu Zelldegradationen an der Anode kommen, welche die Zellperformance signifikant einbrechen lassen würden. Um diese Zelldegradationen zu untersuchen und Regenerationsstrategien entwickeln zu können, ist es notwendig, Einzelzellen in Prüfständen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen zu betreiben und deren Zellperformance sowie das Impedanzverhalten messtechnisch zu erfassen. [1, 2]

Das Institut für Wärmetechnik (IWT) der Technischen Universität Graz führt seit 2008 Versuche an planaren anodengestützten (ASC), elektrolytgestützten (ESC) und metallgestützten (MSC) Einzelzellen mit 81 cm^2 Aktivfläche an einem kommerziell verfügbaren Prüfstand durch. Die Einzelzellen wurden dabei in einem Zellhalter aus Aluminiumoxid platziert und die Betriebstemperatur in einem Ofen auf $600 - 800^{\circ}\text{C}$ gehalten. Über die Jahre wurden dabei dem ausführenden Universitätspersonal eine Anzahl an Schwachstellen des derzeitigen Prüfstandes bekannt. Vor allem der Zellhalter erwies sich als stark verbesserungswürdig, vor allem in Bezug auf die Dichtigkeit der Anoden- und im speziellen der Kathodenseite. Des Weiteren wurde die Führung der Platinleitungen zur Kontaktierung der Zelle, sowie die Montage im Allgemeinen als äußerst umständlich angesehen. Die mechanische Zelllast, welche ausschlaggebend für eine gute Kontaktierung der Zelle und folglich eine höhere erzielbare Zellperformance ist, wurde als zu gering betrachtet und konnte nicht variiert werden. Des Weiteren wurden Anoden- und Kathodengasströmungstechnisch ungünstig der Zelle zugeführt, was sich in einer ungleichmäßigen Verteilung dieser in den Strömungskanälen auswirkte. Eine Führung der Arbeitsgase entlang der Zelle war nur in Gleichstrom oder Gegenstrom möglich.

Ziel dieser Arbeit war es, Lösungen für genannte Schwachstellen durch den Entwurf neuer Zellhalterkonzepte und Modifikationen am Prüfstand zu generieren. Im ersten Schritt wurden die Grundlagen für Brennstoffzellen im Allgemeinen und SOFC-Zellen im Speziellen erarbeitet. Die Schwachstellen des alten Zellhalters konnten durch Erfahrungsberichte bestimmt und deren Wichtigkeit beziehungsweise Einfluss auf die Zellperformance bewertet werden. Diese Bewertung war die Basis für die Formulierung der durchzuführenden Änderungen am Zellhalter und den erwarteten Änderungen an der Zellperformance von Zellen, welche in Zukunft in diesen neuen Zellhalterkonzepten vermessen werden würden. Ein Überblick über den Stand der Technik im Bereich der Zellhalter für SOFC-Einzelzellen wurde durch eine umfangreiche Literaturrecherche geschaffen. Diese lieferte eine Vielzahl an Ideen für den Entwurf der neuen Zellhaltersysteme, zeigte aber auch mögliche konstruktive Einschränkungen auf. Des Weiteren wurden Recherchen zu möglichen Dichtmedien für SOFC-Zellen angestellt. Der zusätzliche Einsatz dieser als elastische Ausgleichselemente konnte den Entwurf von Zellhalterkonzepten mit 1-teiliger Kathoden- oder Anodenseite erst ermöglichen, weshalb unterschiedliche Medien auf deren Eignung rechnerisch, aber auch messtechnisch untersucht wurden. Mit Hilfe von Berechnungen der vorhandenen

Gasleckagen im alten Zellhalter, der Strömungszustände in Zuleitungen und Strömungskanälen sowie der maximal möglichen elektrischen Belastung der Kontaktierungsleitungen konnten die Schwachstellen des alten Zellhalters auch quantitativ abgeschätzt werden. Außerdem konnte damit das theoretische Hintergrundwissen über die elektrochemischen Prozesse in SOFC-Zellen vertieft werden.

Mit den Erkenntnissen aus Recherchen über den Stand der Technik und den Berechnungen konnten konkrete Konzepte zum Lösen der im Punkt 3.1 *Schwachstellen* formulierten Schwachstellen des alten Prüfstandes und im Speziellen des alten Zellhalters erarbeitet werden. Diese konnten in drei Bereiche unterteilt werden: Änderungen an der Kathodenseite, der Anodenseite und des mechanischen Belastungssystems. Durch Kombination von alter Anodenseite mit den neuen Kathodenkonzepten, sowie durch den Einsatz einer neuen Anodenseite mit den neuen Kathodenkonzepten konnten insgesamt 6 neue Zellhalterkonfigurationen entworfen werden. Da bei allen neuen Konzepten die Gasführung nicht nur in Gleich- und Gegenstrom, sondern auch in Kreuzstrom erfolgen konnte, wäre eine Untersuchung von insgesamt 12 Zellhalterkonfigurationen möglich gewesen. Aufgrund von Lieferverzögerungen von Seiten des Herstellers der Aluminiumoxid-Bauteile, sowie Umbauarbeiten im Brennstoffzellen-Labor des Instituts konnte jedoch nur eine neue Zellhalterkonfiguration vermessen werden. Die Änderungen der Zellperformance konnte durch Erfassung von Polarisationskurven und des Impedanzverhaltens der Zellen in diesem neuen Zellhalterkonzept messtechnisch erfasst werden. Durch die Analyse der Messdaten konnten die Änderungen der Zellperformance den jeweiligen Modifikationen dieses Zellhalterkonzeptes zugewiesen werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die elektrochemischen Grundlagen von Brennstoffzellen im Allgemeinen und SOFC-Zellen im Speziellen eingegangen, um eine Ausgangsbasis für das Verständnis über die Vorgänge in den Zellen zu schaffen. Des Weiteren wird eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus einer ASC-Zelle und deren Verhalten bei Unterschreitung einer Grenzzellspannung von 0.7 V angeführt. Im Punkt 2.4 *Messmethoden* werden letztendlich die bei dieser Arbeit verwendeten Messmethoden zum Untersuchen der Zellperformance von Einzelzellen vorgestellt und deren Messprinzipien erläutert.

2.1 Theoretische Grundlagen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, welche chemische Energie mit hoher Effizienz und unter geringer Umweltbelastung in elektrische Energie wandeln. Solche Energiewandler werden im Allgemeinen als voltaische Zellen bezeichnet. Da die chemische Energie nicht zuerst in Wärme und anschließend in mechanische Energie transformiert werden muss, wird die Effizienz nicht durch den Carnot Wirkungsgrad beschränkt, wie es bei Verbrennungskraftmaschinen der Fall ist. Des Weiteren wird durch die Vermeidung einer heißen Verbrennung die Bildung von Stickoxiden und Partikeln unterdrückt. Außerdem findet, im Gegensatz zu Verbrennungskraftmaschinen, die Energieumwandlung geräuschlos statt, da keine bewegten Komponenten notwendig sind. Brennstoffzellen ähneln Batterien in der Art und Weise der Energiewandlung, es müssen jedoch Oxidations- und Reduktionsmittel kontinuierlich der Zelle zugeführt werden. [3]

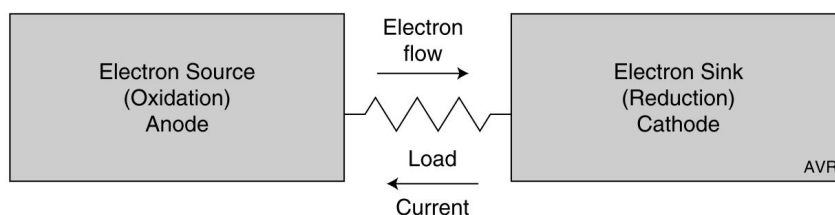


Abbildung 2.1: Schema einer voltaischen Zelle [4]

Die Hauptaufgabe einer Brennstoffzelle ist es, Elektronen zur Abgabe an einen externen Stromkreis zur Verfügung zu stellen. Aus diesem Grund muss eine Zelle aus einer Elektronenquelle- und Senke bestehen (siehe Abbildung 2.1). Dabei fungiert die Anode als Elektronendonator, da durch Oxidation eines Brennstoffs Elektronen bereitgestellt werden. An der Kathode werden diese vom Oxidationsmittel aufgenommen, sie fungiert als Elektronenakzeptor. Die Ionenleitung erfolgt durch das Elektrolyt, welches in direktem Kontakt mit Anode und Kathode steht. Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 zeigen die Anoden-, Kathoden- und Gesamtreaktion bei der kalten Wasserstoffverbrennung in einer Brennstoffzelle. [3, 4]





In Abbildung 2.2 ist das Schema einer Brennstoffzelle zu sehen, wobei der Anode Wasserstoff und der Kathode Sauerstoff zugeführt wird. Die Elektronen wandern über eine elektrische Last von der Anode zur Kathode, während die Wasserstoff-Ionen durch eine Ionen-leitende Membran von der Anode zur Kathode wandern. Wasser wird an der Kathode aus Wasserstoffionen und Sauerstoff gebildet. [3, 4]

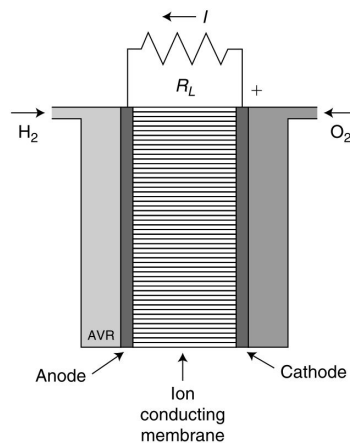


Abbildung 2.2: Schema einer Brennstoffzelle [4]

2.2 SOFC Grundlagen

Bei einer SOFC-Zelle unterscheiden sich die unter Punkt 2.1 *Theoretische Grundlagen* angeführten Reaktionen auf die Art und Weise, dass statt einer H^+ Ionenleitung von der Anode zur Kathode eine O^{2-} Ionenleitung von der Kathode zur Anode stattfindet. An der Kathode werden Sauerstoffatome zu O^{2-} Ionen reduziert und durch die Elektrolytkeramik zur Anode transportiert, an welcher die Oxidionen weiter reagieren können. Das keramische Elektrolyt (zum Beispiel aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ)) wird bei Temperaturen von 600°C bis 1000°C leitend für Sauerstoffionen. Reaktionsgleichungen 2.4 und 2.5 zeigen Anoden- und Kathodenreaktion einer SOFC-Zelle. Details zu den Zellschichten sind in Punkt 2.3 *ASC-Zelle* angeführt. [2]



Einer der Hauptvorteile von SOFC-Zellen ist deren einfacher Aufbau, da nur Elektrolyt, Anode, Kathode und 2 Interconnector-Platten für den Betrieb notwendig sind. Als Interconnector-Platte wird das Bauteil bezeichnet, welches in einem Brennstoffzellenstack zwischen zwei Zellen positioniert wird und das Anodenströmungsfeld der einen Zelle, sowie das Kathodenströmungsfeld der anderen Zelle enthält. Das Festelektrolyt erlaubt neben der planaren auch tubulare und monolithische Ausführungen der Zelle. Des Weiteren kann wegen der hohen Temperaturen auf Edelmetall-Katalysatoren verzichtet werden. Die elektrischen Wirkungsgrade bewegen sich laut *S.C. Singhal et al.* [2] um die 50 %, wobei durch Kraft-Wärme-Kopplung (zum Beispiel in Kombination mit einer Gasturbine) dieser bis zu 75 % erreichen kann. Die hohe Betriebstemperatur ermöglicht eine direkte Reformierung von flüssigen- oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen innerhalb der Zelle, was einen Verzicht auf externe Reformer als Vorteil mit sich zieht. Durch das hohe Temperaturniveau der produzierten Abwärme kann diese sehr gut genutzt werden, weshalb sich ein kombinierter Betrieb von SOFC-Stacks als Strom- und Wärmelieferant, zum Beispiel als privates Kleinkraftwerk zur Deckung der elektrischen und thermischen Grundlast von Gebäuden oder als Auxiliary Power Unit (APU) bei Nutzfahrzeugen, anbietet. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen stellt vor allem die Zelldichtung und Materialabstimmung, in Bezug auf die thermischen Expansionseigenschaften, und die thermische Zyklusstabilität eine Herausforderung dar. [2, 3, 5]

2.3 ASC-Zelle

Um die erwarteten Verbesserungen der in weiterer Folge präsentierten Zellhalter Konzepte überprüfen zu können, wurden in ihnen vorrangig $10 \times 10 \text{ cm}^2$ große ASC-Zellen mit 91 cm^2 Aktivfläche vermessen. Abbildung 2.3 (a) zeigt die Schichten der einer ASC-Zelle im Schnittbild. Diese besteht aus ungefähr $200 \mu\text{m}$ dickem, porösen Anodensubstrat aus $\text{NiO} - \text{YSZ}$, auf welchem eine $10 \mu\text{m}$ dicke, feinere Funktionsschicht aus dem selben Material aufgebracht ist, um das poröse Anodensubstrat besser mit dem Elektrolyten zu kontaktieren. Das Anodensubstrat fungiert als Trägerschicht und nimmt daher den größten Anteil der Zelldicke ein. Die Zugabe von YSZ zum NiO soll dabei einerseits die großen Unterschiede zwischen den thermischen Expansionskoeffizienten von NiO und dem Elektrolyten aus YSZ ausgleichen und andererseits die Adhäsionseigenschaften zwischen dem Metall und der Keramik verbessern. Bei der Diffusion des Wasserstoffs durch die poröse Anodenschicht reagiert dieser mit den Sauerstoff-Ionen nach Reaktionsgleichung 2.4 an der 3-Phasen-Grenze zu Wasser, während die Elektronen über einen Verbraucher zur Kathode wandern und das Wasser durch das Substrat in die Strömungskanäle diffundieren kann. Als 3-Phasen-Grenze wird dabei die Linie bezeichnet, an der die Gasphase auf die Elektrolyt- und Elektrodenphasen trifft. Das $10 \mu\text{m}$ starke Festelektrolyt aus YSZ leitet die Sauerstoff-Ionen von der Kathode anschließend zur Anode, während in der $30 \mu\text{m}$ dicken Kathodenschicht aus Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit (LSCF) Sauerstoff an der 3-Phasen-Grenze zu Sauerstoff-Ionen reduziert wird. Eine $5 \mu\text{m}$ starke Barrierschicht aus CeO_2 ist zwischen Elektrolyt- und Kathodenschicht aufgebracht, um die Diffusion von Nickel in das LSCF-Substrat zu verhindern und dabei die O_2 -Ionen zum Elektrolyten zu leiten. [2, 6–8]

Um eine vorzeitige Zelldegradation auf jeden Fall zu vermeiden, sollte die Zellspannung bei den Messungen 0.7 V nicht unterschreiten. Dies rührt daher, dass bei 800°C unter dieser Spannung die Gefahr von Nickeloxidation an der Anode besteht. Diese kritische Zellspannung steigt mit sinkender Betriebstemperatur, so dass diese bei 750°C nur mehr 0.75 V beträgt. Abbildung 2.3 (b) zeigt die Vorder- und Rückseite einer ASC-Zelle. Der Elektrolyt ist nahezu durchsichtig und kann daher schwer vom tragenden Anodensubstrat unterschieden werden. [1, 9]

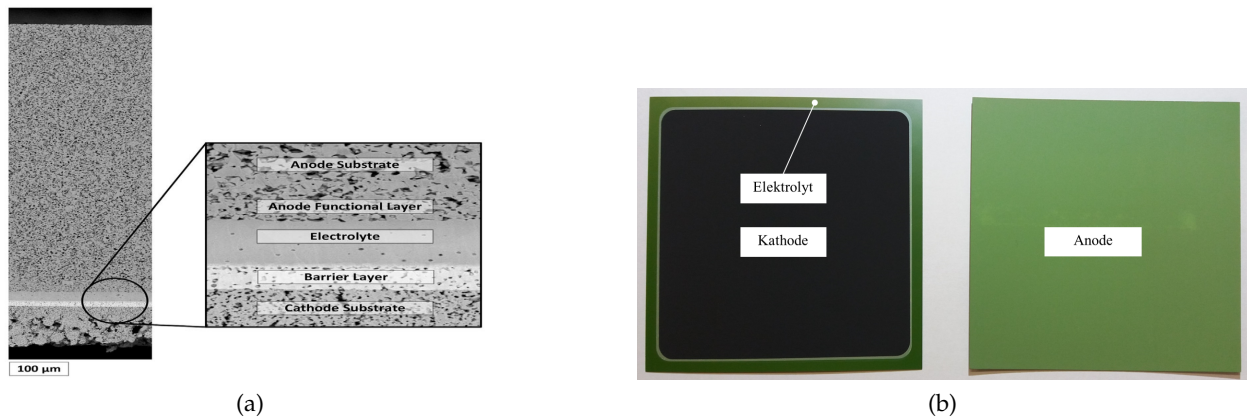


Abbildung 2.3: (a) Schnittbild sowie (b) Vorder- und Hinteransicht einer ASC-Zelle [7]

2.4 Messmethoden

Zur Untersuchung von Brennstoffzellen wurden im Zuge dieser Arbeit Polarisationskurven und Impedanzspektren der Zellen ermittelt. Mit Hilfe dieser Messergebnisse konnten Veränderungen an der Zellperformance auf Grund von Änderungen am Zellhalter oder der mechanischen Zelllast untersucht werden. In den folgenden Punkten sind nähere Details zu genannten Messmethoden angeführt.

2.4.1 Elektrochemische Untersuchung

Die Messung der Polarisationskurve stellt eine universelle Methode dar, um quantitativ die Zelleistung bestimmen zu können. Dabei wird die Zellspannung als Funktion der elektrischen Zelllast aufgetragen. Abbildung 2.4 zeigt die Polarisationskurve einer SOFC-Zelle. Die Leerlaufspannung (Open Circuit Voltage (OCV)) stellt das höchste mögliche Zellpotential bei 0 mA/cm^2 elektrischer Last dar. Wird elektrischer Strom der Zelle entommen, diese also belastet, kommt es aufgrund der elektrochemischen Reaktionen zu einer Änderung der Gaszusammensetzung auf Anoden- und Kathodenseite. Die Änderungen der Partialdrücke der Komponenten führt zu einem Sinken der Nernstspannung, welche das höchste Potential unter Vernachlässigung realer Verluste darstellt, was in Punkt 5.1.1.2 *Berechnung der Zellspannung* in Kapitel 5 *Berechnung* noch näher erläutert wird. Im realen Betrieb kommt es jedoch aufgrund folgender Verluste zu zusätzlichen Spannungsabfällen: **Aktivierungsverluste** (im Bild *activation polarisation*) entstehen aufgrund der notwendigen Aktivierungsenergie, welche zur Ingangsetzung elektrochemischer Reaktionen nötig sind. Sie werden beeinflusst von den katalytischen Eigenschaften und der Mikrostruktur der eingesetzten Materialien, sowie von der Aktivität der Reaktanden und nur geringfügig von der Stromdichte. **Ohm'sche Verluste** (im Bild *ohmic loss*) werden durch den Ionen-Widerstand im Elektrolyten und den Elektroden, dem elektrischen Widerstand in den Elektroden, Stromsammlern und Interkonnektoren, sowie den Kontaktierungswiderständen verursacht und steigen mit zunehmender Stromdichte. **Konzentrationsverluste** (im Bild *concentration polarisation*) resultieren aus finiten Massentransport-Limitierungen der Reaktanden und sind stark von der Stromdichte, der Aktivität der Reaktanden und der Elektrodenstruktur abhängig. [2, 3]

Um Änderungen der Zelleistung quantitativ beschreiben zu können, wurden im Zuge dieser Arbeit die Leistungsdichten der verschiedenen Konzepte bei Volllast miteinander verglichen und prozentuelle Änderungen errechnet. Dabei wurde der Volllastpunkt bei der unteren Grenzspannung von 0.7 V angenommen (Details zur Grenzspannung siehe Punkt 2.3). Des Weiteren wurden

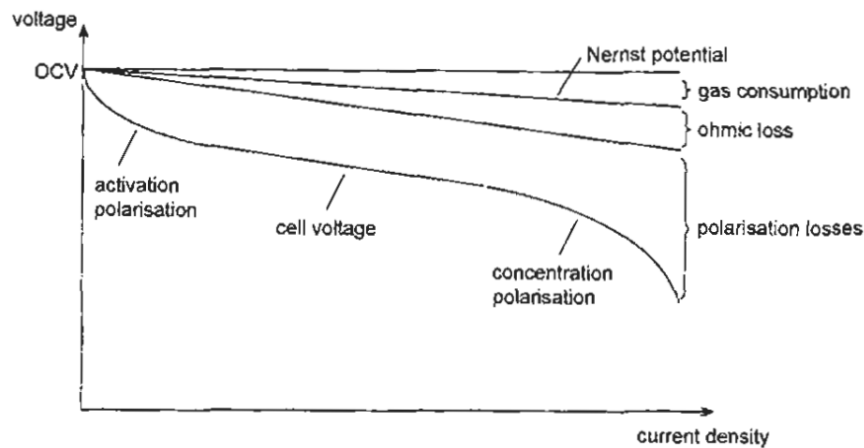


Abbildung 2.4: SOFC-Polarisationskurve [2]

die Aktivierungs- und Konzentrationsverluste der gemessenen Kurven qualitativ miteinander verglichen, um Schlüsse über Aktivierungsüberspannungen und Leckagen ziehen zu können.

2.4.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) stellt ein wichtiges Werkzeug zur online-Bestimmung detaillierter Informationen über den Ursprung von in Punkt 2.4.1 *Elektrochemische Untersuchung* genannter Verluste dar. Das Verfahren kann während Zellversuchen angewandt werden, wobei neben den Elektroden keine zusätzlichen Messaufnehmer benötigt werden.

Dabei wird, wie in Abbildung 2.5 (a) ersichtlich, um eine eingestellte Stromstärke ein Wechselstromsignal angelegt und die Reaktion der Zelle auf diese Störung aufgezeichnet. Die Stromamplitude sollte dabei so klein gewählt werden, dass sich die Spannungsantwort linear zum Stromsignal verhält (siehe Detail Abbildung 2.5). Dies würde bedeuten, dass im Bereich der ohm'schen Widerstände aufgrund des linearen Kurvenverlaufs eine größere Stromamplitude eingestellt werden könnte, als im nichtlinearen Bereich der Aktivierungs- oder Konzentrationsverluste, da die Spannungsantwort nicht linear, sondern verzerrt abgebildet werden würde. Durch Variation der Frequenz können Prozesse, welche zu unterschiedlichen Zeitpunkten an der Zelle auftreten, detailliert untersucht werden (zum Beispiel Anoden-Aktivierung, Kathoden-Aktivierung oder Diffusionsprozesse) [10]. Grundsätzlich erfolgen die Impedanzmessungen im Leerlauf und unter Last, wobei nur bei Messungen unter Last klare Aussagen über das Zellverhalten, die auftretenden Reaktionen und im Allgemeinen über die Zelleistung gemacht werden können. [3, 11, 12]

Um das Verhalten einer Brennstoffzelle anhand der gemessenen elektrochemischen-Impedanzkurven numerisch nachrechnen zu können, aber auch um Kurven mit außergewöhnlich vielen Messausreißern und Messwertschwankungen (wie es bei Brenngaszusammensetzungen bei äußerst geringem Wasserdampfgehalt der Fall ist) durch Kurvenfits qualitativ vergleichbar machen zu können, muss ein Ersatzschaltbild gewählt werden, welches die Zelle optimal nachbildet. Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildes können in weiterer Folge die Verlustmechanismen exakt modelliert und nachgerechnet, sowie die UI-Kennlinie numerisch bestimmt werden. Aus diesem Grund ist die Wahl eines passenden Ersatzschaltbildes von größter Bedeutung. Für die Vermessung von ASC-Zellen und ESC-Zellen können durch die Wahl eines RL-RQ-RQ Ersatzschaltbildes (mit Q als *Constant Phase Element*, welches eine Doppelschicht als unvollständigen Kondensator

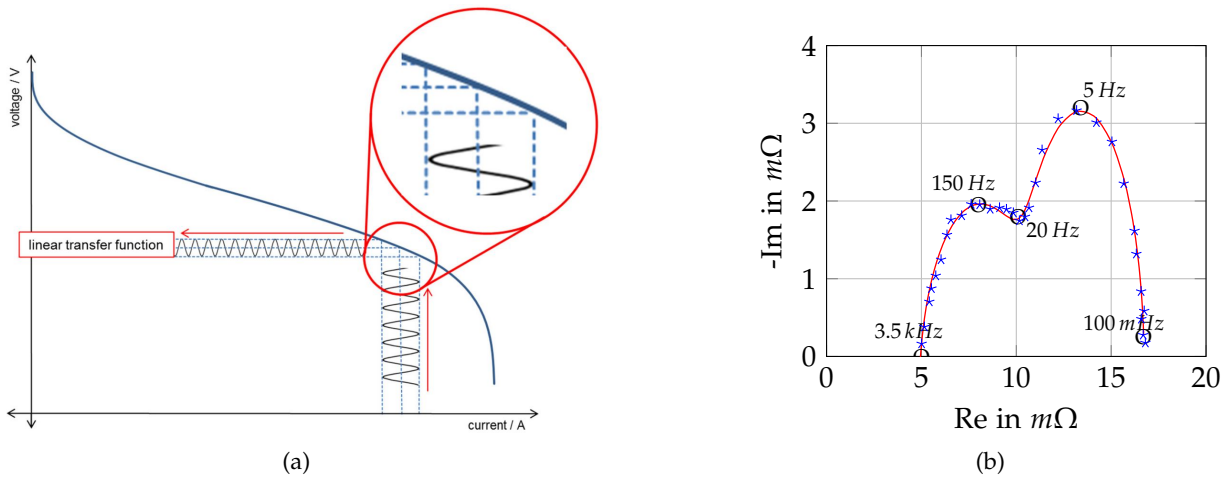


Abbildung 2.5: (a) Prinzip der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und (b) Vergleich zwischen gemessenen Werten (*) und errechneter Kurve (—) einer ASC-Zelle im Leerlauf unter Verwendung eines RL-RQ-RQ Ersatzschaltbildes.

modelliert), wie in Abbildung 2.6 angeführt, die Impedanzkurven optimal angenähert werden (siehe Abbildung 2.5 (b)). [11, 12]

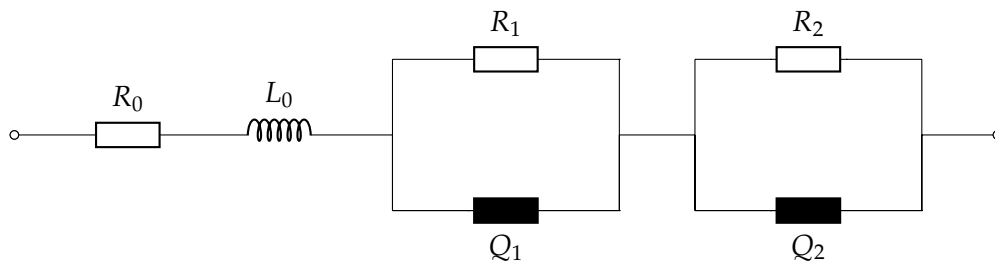


Abbildung 2.6: RL-RQ-RQ Ersatzschaltbild [11]

Die Ergebnisse der Impedanzmessungen werden üblicherweise in Nyquist-, Bode- und Phasendiagrammen, wie in Abbildung 2.7 ersichtlich, dargestellt. Mit Hilfe dieser Diagramme können quantitative und qualitative Vergleiche der Impedanzen zwischen verschiedenen Zelltypen, aber auch unterschiedlichen Betriebsparametern (zum Beispiel Brenngaszusammensetzung, mechanische Belastung der Aktivfläche, Betriebstemperatur) ein und derselben Zelle durchgeführt werden. [11]

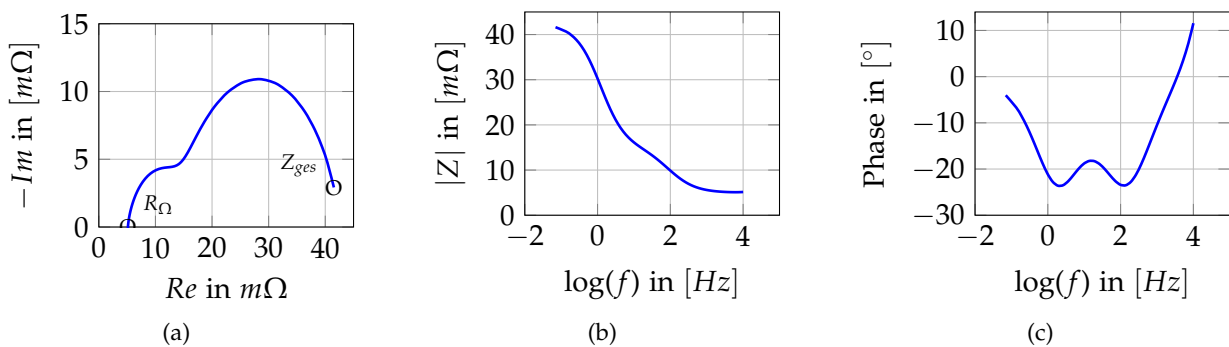


Abbildung 2.7: Nyquist Diagramm (a), Bode-Diagramm (b), Phasen-Diagramm (c) einer ASC-Zelle bei Leerlauf.

2.4.2.1 Quantitative Vergleiche

Basierend auf dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 2.6 konnten folgende quantitativ-vergleichbaren Größen ausgemacht werden: Da, wie in Abbildung 2.5 ersichtlich, der erste Nulldurchgang des Spektrums bei hohen Frequenzen (im Bild 3.5 kHz) erfolgt und kapazitiv-wirkende Elemente einen Stromkreis kurzschließen, kann dieser Realwiderstand aus einem Nyquistdiagramm als Summe des Elektrolytwiderstandes und der Kontaktierungswiderstände der Netze identifiziert werden. In weiterer Folge wird dieser Realwiderstand, wie in der Elektrochemie üblich, als **ohm'scher Widerstand** R_{Ω} bezeichnet. Der Elektrolytwiderstand kann nur für eine gleiche elektrische Last als konstant angesehen werden. Bei Erhöhung der elektrischen Last nimmt die Menge der gebildeten Sauerstoffionen und somit der O^{2-} Stoffstrom durch das Elektrolyt zu. Dies erhöht die Diffusionswiderstände und somit den Elektrolytwiderstand [2]. Der Elektrolytwiderstand erhöht sich dabei mit steigender elektrischer Last. Bei gleicher elektrischer Last kann der Elektrolytwiderstand der Zelle jedoch als konstant angenommen werden. Eine Verkleinerung des ohm'schen Widerstandes würde daher eine Verbesserung der Kontaktierungseigenschaften repräsentieren. Bei niedrigen Frequenzen (im Bild 100 mHz) würden die kapazitiven Elemente den Stromfluss sperren, weshalb der rechte Kurvenendpunkt in Nyquistdiagrammen als Summe aller in Serie geschalteter Impedanzen interpretiert werden kann. Diese Impedanzen können quantitativ verglichen werden, um grundsätzliche Verbesserungen der Leitfähigkeit begründen zu können. In weiterer Folge wird diese Impedanz als **Gesamtimpedanz** Z_{ges} bezeichnet.

2.4.2.2 Qualitative Vergleiche

Eine genaue Analyse genannter Diagramme würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Aus diesem Grund wurden nur einfache qualitative Vergleiche durchgeführt. In Nyquist-Diagrammen konnte eine Verringerung der Kurvenausdehnung, beziehungsweise Verschiebung der Kurve in Richtung Diagrammnullpunkt, sowie in Bode-Diagrammen eine Verschiebung der Kurve nach unten als Verringerung der Verluste interpretiert werden. Vertiefend gilt zu erwähnen, dass bei den verwendeten ASC-Zellen laut *V. Subotic* der erste Bogen in einem Nyquist Diagramm das Impedanzverhalten der Kathodenseite, der zweite das der Anodenseite repräsentiert. Die Unterscheidung der elektrodenseitigen Herkunft der ermittelten Verluste stellt für planare Zellen mit einer Aktivfläche von 81 cm^2 ohne Referenzelektrode im Allgemeinen aber eine nicht-triviale Aufgabe dar. Aus dem Verlauf des Phasenwinkels aus Phasen-Diagrammen könnte der Anteil der kapazitiven Elemente an der Gesamtimpedanz abgeschätzt werden, was jedoch in dieser Arbeit vollständig vernachlässigt wurde. Nähere Betrachtungen zu Modellen und Analysemethoden können in den Abhandlungen von *V. Subotic* [11] und *D. Vladikova* [12] nachgeschlagen werden. [11, 12]

3 Ausgangslage Prüfstand

Am Institut für Wärmetechnik der Technischen Universität Graz werden seit 2008 Versuche an planaren ASC-Zellen, ESC-Zellen und MSC-Zellen mit einer Aktivfläche von 81 cm^2 an einem kommerziell verfügbaren Prüfstand durchgeführt. Die Zellen wurden dabei in einem Keramikzellhalter aus Aluminiumoxid im Prüfstands-Ofen platziert. Über die Jahre konnten vom ausführenden Universitätspersonal eine Anzahl von Schwachstellen des derzeitigen Prüfstands ausgemacht werden. Der Zellhalter erwies sich als besonders verbesserungswürdig, vor allem im Bezug auf die Dichtheit der Anoden- und im Speziellen der Kathodenseite. Des Weiteren wurde die Führung der Platinleitungen zur Kontaktierung der Zelle, sowie die Montage im Allgemeinen als äußerst umständlich angesehen. Eine Möglichkeit zur Variation der mechanischen Zelllast war ebenfalls nicht gegeben und die Gaskanäle konnten als strömungstechnisch ungünstig gestaltet angesehen werden. Eine Kreuzstromführung von Anoden- und Kathodengas konnte ebenfalls nicht eingestellt werden.

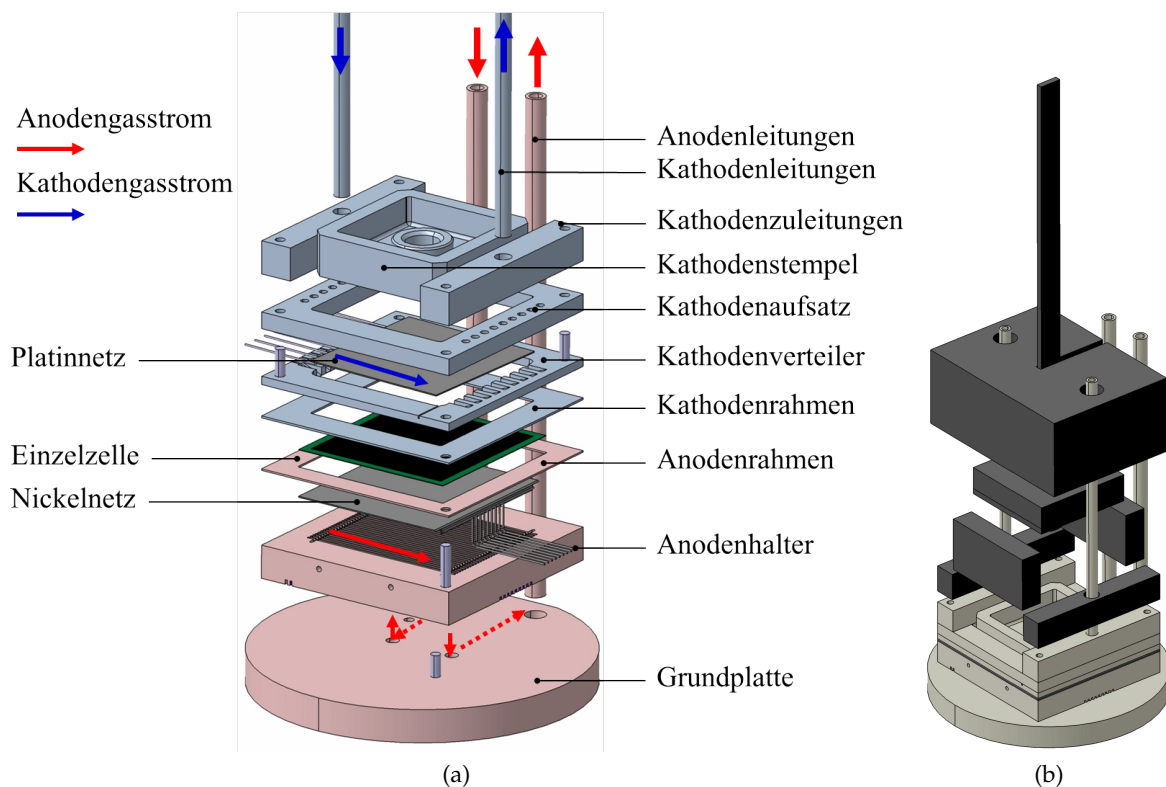


Abbildung 3.1: Aufbau Zellhalter mit ASC-Zelle in (a) explodiert und in (b) mit Gewichtsbelastungen.

In Abbildung 3.1 (a) ist der Aufbau des alten Zellhalters ohne, sowie in (b) mit Bauteilen zur mechanischen Belastung des Zellhalters für eine ASC-Zelle angeführt. Wie unschwer zu erkennen ist, bestand der Ausgangszellhalter aus einer Vielzahl von Oxidkeramik-Komponenten, wobei die Notwendigkeit vieler Komponenten, vor allem auf der Kathodenseite, fragwürdig war. Die Bauteile der Anodenseite wurden in rot und die der Kathodenseite in blau hervorgehoben. Als

Anodenbauteile konnten *Grundplatte* und *Anodenhalter* zusammengefasst werden, als Kathodenbauteile *Kathodenverteiler*, *Kathodenaufsatz*, *Kathodenstempel* und *Kathodenzuleitungen*. Die Bauteile *Anoden-*, und *Kathodenleitungen*, sowie *Anoden-*, und *Kathodenrahmen* würden auch in Zukunft in angeführter Art und Weise notwendig sein, weswegen sie nicht zu vorher genannten, verbesserungswürdigen Gruppen gezählt wurden. In weiterer Folge wurde zur Unterscheidung der Gasströme der Anodengasstrom in rot und der Kathodengasstrom in blau dargestellt. Diese farbliche Kennzeichnung wurde in allen folgenden Abbildungen eingehalten, weshalb auf weitere Legenden verzichtet wurde. Außerdem wurden Nickel- und Platinnetz in allen weiteren Schnittdarstellungen in grau, sowie die Zelle in grün abgebildet.

3.1 Schwachstellen

Im ersten Schritt galt es, den bestehenden Zellhalter zu untersuchen und die Schwachstellen aufzuzeigen. Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Analyse der Dichtheit des Zellhalters, der mechanischen Zelllast, der Kontaktierung und Leitungsführung, sowie der Strömungsführung gelegt. Anschließend wurden Annahmen getroffen, was Verbesserungen an genannten Schwachstellen zur Folge haben könnten um letztendlich konkrete Lösungsansätze entwickeln zu können.

3.1.1 Dichtheit

Als Hauptnachteil beim alten Zellhalter wurden die hohen Gasleckagen angesehen. Vor allem die umständlich verwirklichte Kathodenseite, bestehend aus den Kathodenzuleitungen, dem Kathodenaufsatz, dem Kathodenverteiler und dem Kathodenstempel, wies erhebliches Verbesserungspotential im Bereich der Gasdichtheit auf. Ein Spiel von 0.5 mm zwischen Kathodenstempel und Gasverteilerahmen, die großzügig gefertigten Fasen des Kathodenstempels sowie die Nuten im Kathodenverteiler zur Rausführung der Platinleitungen konnten für erhebliche Gasverluste verantwortlich gemacht werden. Zusätzlich dazu stiegen mit zunehmender Anzahl an Aluminiumoxidbauteilen und somit Flächenpaarungen zwischen diesen, trotz gründlicher Reinigung der Bauteile vor jedem Versuch, die Austrittsmöglichkeiten der Arbeitsgase. Zusätzliche Kathodengasverluste entstanden an den Verbindungsstellen zwischen Kathodenleitungen und Kathodenzuleitungen, da diese, aufgrund der Unzugänglichkeit nach der Platzierung der Belastungselemente, nicht mit Keramikleber abgedichtet werden konnten, wie es bei den Anodenleitungen durchgeführt wurde. Die Gasströme sind in Abbildung 3.2 ersichtlich, wobei die gepunkteten Linien mögliche Leckageströme beschreiben. Die Linienstärke sollte proportional zur geschätzten Leckagemenge betrachtet werden, daher eine stärkere Linie einen signifikanten Gasverlust repräsentieren. Es gilt anzumerken, dass sich auf Höhe der Nut zur Rausführung der Platinleitung in der Symmetrieebene des Zellhalters kein Strömungskanal befand, weshalb der Schnitt zum besseren Verständnis durch Nut und nächstgelegenen Strömungskanal geführt wurde, was in Abbildung 3.2 (b) ersichtlich ist. Auf diese Schnittführung wurde bei allen weiteren Schnittdarstellungen verzichtet, weshalb ein Festkörper ober- und unterhalb der Zelle ersichtlich sein wird.

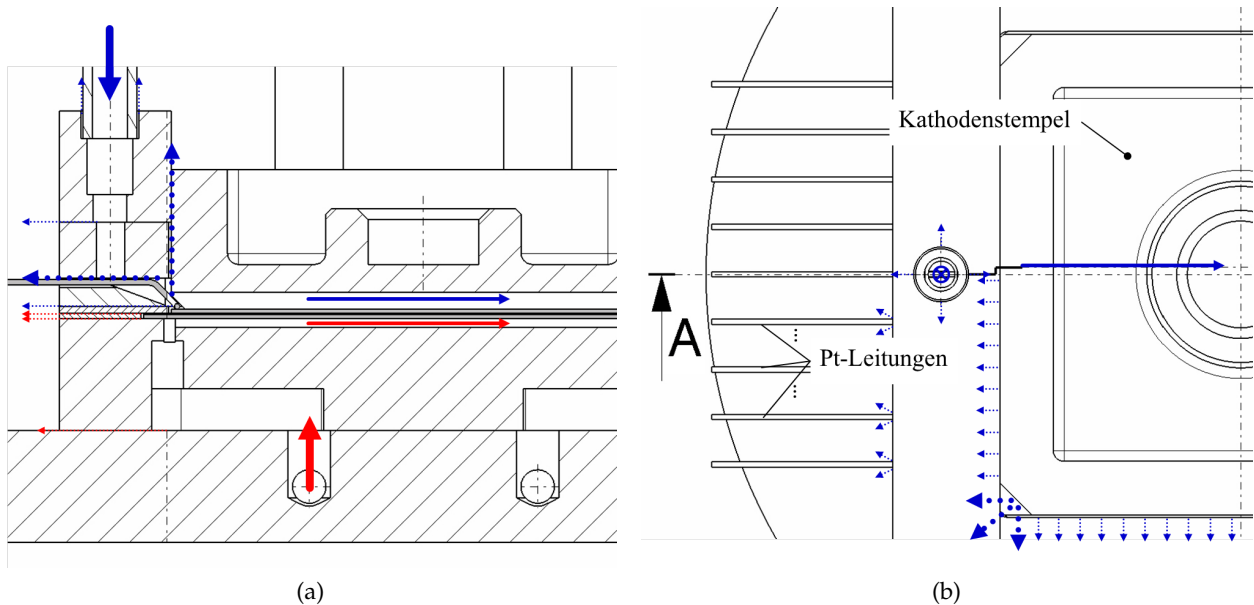


Abbildung 3.2: (a) Zellhalteraufbau mit anoden- und kathodenseitigen Leakageströmen und (b) Fasendetail und Schnittführung zur besseren Veranschaulichung des Gasverlaufs für die linke Abbildung.

Durch die Verbesserung der Dichtheit und die damit verbundene Vermeidung von Gasverlusten sollte es möglich werden, die anoden- und kathodenseitigen Ausnutzungsgrade in Zukunft messtechnisch ermitteln zu können. Falls auf Grund von Gasdichtheit kein Kathodengas in den Ofen entweichen würde, könnte eine gemessene Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Kathodengas direkt als Sauerstoffverbrauch in der Zelle angesehen werden. Zusätzlich dazu könnte eine Abnahme der Konzentrationsverluste aufgrund der größeren zur Verfügung stehenden Gasmengen erwartet werden. Diese sollten sich vor allem im Betrieb mit hohen Brenngaskonzentrationen und geringer Luftmenge auswirken, zum Beispiel bei einer Wasserstoffkonzentration im Anodengasgemisch (H_2, N_2) von 45 vol% und einem Kathodengasstrom von 2 l/min. Als Kathodengas wurde synthetische Luft verwendet mit einem Sauerstoffgehalt von 21 vol% und einem Stickstoffgehalt von 79 vol%. Die Verringerung der nötigen Gasmengen aufgrund kleinerer Leckagen würde daher kleinere Sollvolumenströme auf Anoden- und Kathodenseite erfordern. Es könnte daher der Gasverbrauch und somit Betriebskosten reduziert werden.

3.1.2 Mechanische Zellbelastung

Die mechanische Belastung der Zelle wurde beim alten Zellhalter ebenfalls als nicht optimal eingestuft. Um eine gute Kontaktierung der Anode und Kathode sowie Gasdichtheit zwischen Zelle und Kathodenrahmen gewährleisten zu können, ist es nötig, die Aktivfläche, sowie die Dichtflächen ausreichend mechanisch zu belasten. Dabei kann zwischen zwei Konfigurationen unterschieden werden: Bei ESC-Zellen liegt der Elektrolyt, welcher bei diesem Zelltyp als Trägerschicht fungiert, auf einem Kathodenrahmen und einem Anodenrahmen gleicher Größe auf. Er wird zwischen diesen verpresst, wodurch Gasdichtheit auch ohne Einsatz eines zusätzlichen Dichtmediums erreicht wird. Da bei ASC-Zellen das Anodensubstrat die Rolle des Trägermediums übernimmt und eine Größe von 10x10 cm aufweist, ist eine zusätzliche Abdichtung der Anode zur Kathodenseite notwendig, um Anoden- und Kathodenreaktionen getrennt ablaufen lassen zu können. Dazu wurde der Elektrolyt, welcher nicht mit Kathodensubstrat beschichtet wurde, mit Glaslot bestrichen und anschließend zwischen Ni-Netz und Kathodenrahmen verpresst, wodurch

bei Betriebstemperatur das Glaslot dazwischen aushärtete und folglich Dichtwirkung einsetzte. Abbildung 3.3 zeigt die Rahmenkonfigurationen für ESC-Zellen und ASC-Zellen. Die Fläche der Zelle, welche vom Kathodenrahmen abgedeckt wird, wird bei zukünftigen Beschreibungen als **Zelldichtfläche** bezeichnet. Diese Fläche betrug dabei 1719 mm^2 . Für MSC-Zellen wurde die gleiche Konfiguration wie für ASC-Zellen verwendet, jedoch musste ein dickerer Anodenrahmen aufgrund der stärkeren Anodenschicht (bis zu 1.7 mm) eingesetzt werden.

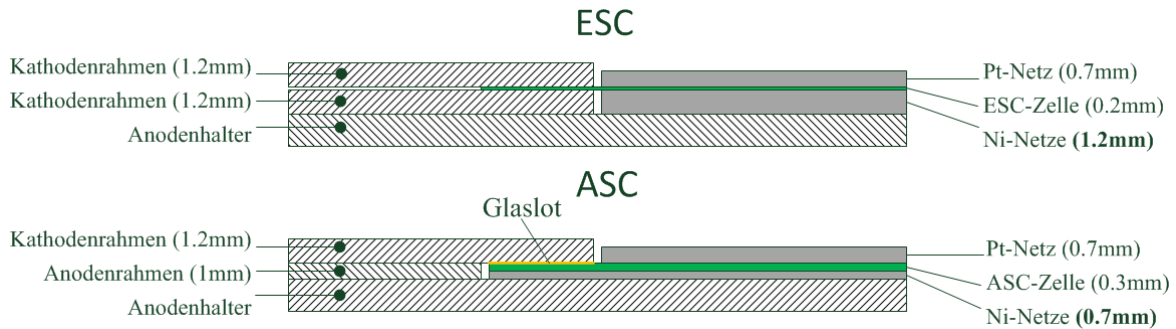


Abbildung 3.3: Zellrahmenschema

Abbildung 3.4 zeigt den Zellhalter-Aufbau für eine ASC-Zelle (a) und ESC-Zelle (b). Wie dort ersichtlich ist, unterschieden sich diese nicht nur bei der Positionierung der Zelle zwischen den Rahmen, sondern auch bei der Aufteilung der mechanischen Belastung auf Aktivfläche und Zellrahmen (Gewichtsblöcke wurden in grau dargestellt). Bei ASC-Zellen wurde der Druck auf die Zelldichtfläche über Gewichtsblöcke auf den Kathodenzuleitungen (430 g pro Seite) und dem Kathodenaufsatz (640 g pro Seite) aufgebracht, was einer Gesamtbelastung von 1.7 kg entsprach. Zuzüglich der Masse der Aluminiumoxidbauteile ($2 \times$ Kathodenzuleitung, Kathodenaufsatz und Kathodenverteiler) ergab sich dadurch eine Gesamtlast auf den Kathodenrahmen von 2 kg , was durch Division mit der Aktivfläche von 81 cm^2 eine spezifischen Last von 0.12 kg/cm^2 ergab. Der Druck auf die Aktivfläche wurde über einen mit Plattenpaketen belasteten Stahlstempel auf den Kathodenstempel aufgebracht. Dadurch ergab sich eine zusätzliche Gesamtbelastung von 11.67 kg , welche sich aus 0.75 kg Eigengewicht des Stempels, 1.14 kg von einem kleinen Plattenpaket und 9.78 kg von einem großen Plattenpaket zusammensetzte (die Dichte des Materials wurde mit 7698.8 kg/m^3 errechnet). Die Gesamtbelastung auf die Aktivfläche betrug inklusive des Kathodenstempels 12.11 kg , was einer spezifischen mechanischen Last von 0.15 kg/cm^2 entsprach. Da die Belastung nur über die Gewichtskräfte der jeweiligen Komponenten bereitgestellt wurde, war eine Variation dieser nicht möglich. Vor allem für das Glaslot wäre eine zunehmende Belastung nach dem Erreichen der Betriebstemperatur vorteilhaft, um die Aushärtung dieses zu verbessern. Des Weiteren wurden, wie in Abbildung 3.4 (a) in Detail B ersichtlich, nicht alle Bereiche der Anodenseite kontaktiert, da das Nickelnetz vor dem Zellende in die vorgesehene Nut gebogen werden musste, um die Leitungen aus dem Anodenhalter führen zu können. Aufgrund dieses Vorgehens konnte eine schlechtere Aushärtung des Glaslots in diesem Bereich angenommen werden, da es anodenseitig an einer Auflage für die Zelle fehlte, weswegen kein Druck auf das Glaslot aufgebaut werden konnte.

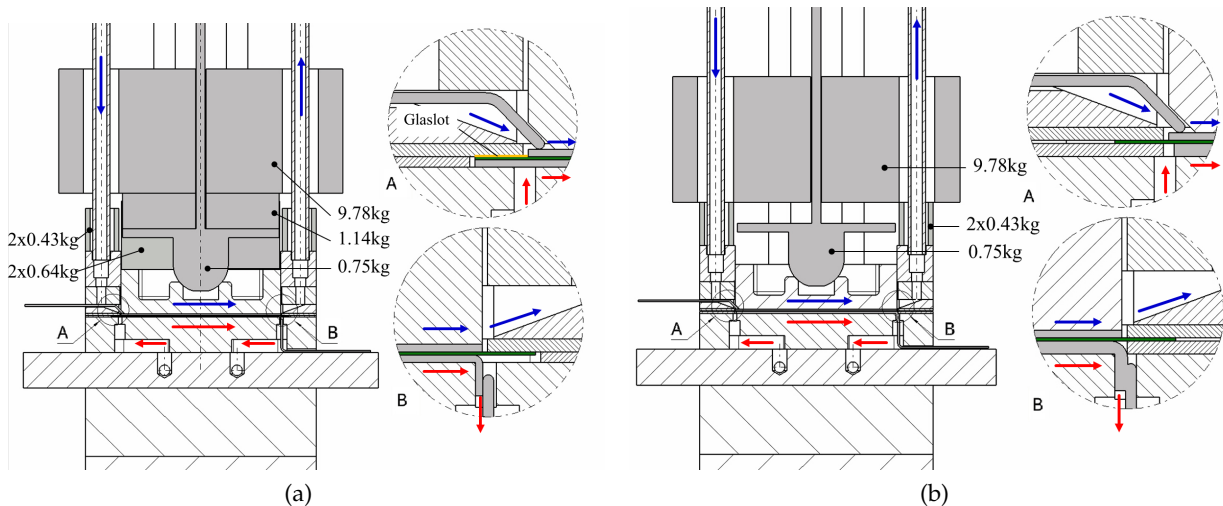


Abbildung 3.4: Mechanische Belastung bei (a) ASC- und (b) ESC- Zellhalter.

Im Unterschied zu ASC-Zellen wurde bei ESC-Zellen die mechanische Last vor allem auf die Zellrahmen aufgebracht, um eine ausreichende Abdichtung der Zelle gewährleisten zu können. Das 9.78 kg - schwere Plattenpaket wurde in diesem Fall auf den zwei Gewichtsblöcken mit jeweils 430 g positioniert. Zuzüglich der Aluminiumoxidbauteile ($2 \times$ Kathodenzuleitung, Kathodenaufsatz und Kathodenverteiler) ergab sich dadurch eine Gesamtlast auf den Kathodenrahmen von 10.94 kg , was einer spezifischen Last von 0.64 kg/cm^2 entsprach. Die Aktivfläche wurde durch das Gewicht des Stahlstempels (0.75 kg) belastet. Inklusiv des Kathodenstempels ergab sich dadurch eine Gesamtlast von nur 1.19 kg , was einer spezifischen Last auf die Aktivfläche von 0.015 kg/cm^2 entsprach. Wie in Punkt 7.3 *Mechanische Zelllast* in Kapitel 5 *Berechnung* noch gezeigt wird, ist diese geringe mechanische Last unzureichend für eine einwandfreie Kontaktierung.

Es wurde angenommen, dass die Erhöhung der mechanischen Belastung des Zellhalters und die folglich bessere Verpressung der Kontaktnetze mit der Anoden- und Kathodenseite der Zelle zu einer besseren Kontaktierung führen wird, wodurch eine Erhöhung der elektrischen Belastbarkeit (bei Verringerung des ohm'schen Widerstandes) und dadurch eine Verbesserung der Zelleistung erwartet werden könnte. Außerdem könnte durch den höheren Druck auf das Glaslot, sowie auf die Flächenpaarungen der Aluminiumoxid-Bauteile eine höhere Dichtwirkung angenommen werden. Voraussetzung für eine optimale Glaslotaushärtung wäre jedoch eine vollständige Auflage der Zelle auf dem Nickelnetz und einer resultierenden gleichmäßigen Druckverteilung auf das Glaslot.

3.1.3 Kontaktierung und Leitungsführung

Als weiterer Nachteil wurde die aufwändige Kontaktierung der Elektroden betrachtet. Die Kontaktierung und Leitungsführung beim Ausgangszellhalter für eine ASC-Zelle ist in Abbildung 3.5 ersichtlich, wobei die Positionen der Schweißpunkte nummeriert wurden. Die Stromleitung von der Anode zur Stromschiene des Prüfstandes erfolgte über ein Nickelnetz, welches mit Platindrähten an Position 1 vor jedem Versuch verschweißt werden musste. Diese Drähte wurden anschließend mit Drahtstücken, welche mit Keramikkleber in die vorgesehenen Nuten des Anodenhalters eingeklebt waren, an Position 2 verschweißt, welche wiederum mit in der Stromschiene eingeklemmten Platindrähstückchen in Punkt 3 verschweißt wurden. Es ergaben sich daher drei nötige Schweißvorgänge, um die Anodenseite zu kontaktieren. An der Kathodenseite war

nur ein Schweißvorgang notwendig, nämlich zwischen den mit dem Platinnetz fest verbundenen Platindrähten und den in der Stromschiene eingeklemmten Platindrahtstücken in Position 4.

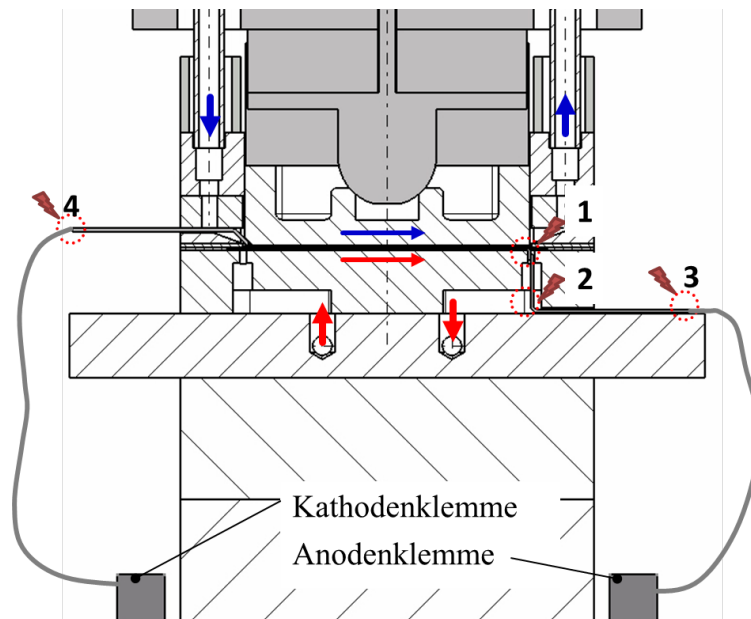


Abbildung 3.5: Schnittansicht durch Ausgangszellhalter für ASC-Zelle mit Elektrodenkontaktierungen.

Die vielen nötigen Schweißvorgänge stellten einerseits einen zeitintensiven Aufwand beim Aufbau des Zellhalters dar und führten zusätzlich zu einer Verkürzung der Platinleitungen pro Schweißvorgang. Aufgrund der hohen Platinkosten sollten Schweißvorgänge somit weitestgehend vermieden werden. Des Weiteren konnten vor und nach manchen Schweißpunkten Querschnittsverengungen festgestellt werden, was für die neuen Konzepte ein Hindernis bei der Auslotung der elektrischen Belastbarkeitsgrenzen darstellen würde, da dadurch angenommene maximale Stromstärken eventuell nicht erreicht werden könnten. Betreffend der Impedanzmessungen muss vermerkt werden, dass aufgrund der beidseitigen Anordnung der Stromklemmen eine Leiterschleife entstand, wodurch bei den Messungen ein magnetisches Störfeld induziert wurde, welches die Messqualität durch Störimpedanzen negativ beeinflusste. Aus diesem Grund wäre eine parallele Anordnung der Klemmen beziehungsweise Stromleitungen erstrebenswert, um eine Kompensation dieser Störimpedanzen erreichen zu können.

Durch die Vermeidung von Schweißpunkten zur Kontaktierung der Zelle könnten Platinkosten, sowie Montageaufwand verringert werden. Des Weiteren könnte die maximale elektrische Belastbarkeit rechnerisch besser vorhergesagt werden, da der Leiterquerschnitt als konstant angenommen werden könnte (nähere Details dazu siehe Punkt 5.3 *Leitungsdimensionierung*). Zusätzlich ließen sich bei paralleler Leitungsführung Störimpedanzen kompensieren, was die Qualität der Impedanzmessungen erhöhen würde.

3.1.4 Strömungsführung

Als weiterer Nachteil des alten Gehäuses konnte die ungünstige Gasführung- und Verteilung angesehen werden. Abbildung 3.6 zeigt die Strömungsprofile auf Anoden- und Kathodenseite, wobei die punktierten Pfeile wieder mögliche Leckageströme darstellen (die Strichstärke kann dabei wieder proportional zur angenommenen Leckagemenge betrachtet werden). Die Zuleitung des Brenngases zum Anodenhalter erfolgte durch die Grundplatte. Dieses verteilte sich

anschließend über eine sich erweiternde Tasche im Anodenhalter, welcher über der Zuführung positioniert wurde. Durch drei Bohrungen strömte das Gas anschließend in eine Nut, welche zur Verteilung dieses auf die Strömungskanäle fungierte. Das beschriebene Design der Anodenseite wurde grundsätzlich als weniger problematisch im Bezug auf eine gleichmäßige Gasverteilung eingestuft als das Design der Kathodenseite. Das Kathodengas wurde über die Bauteile *Kathodenzuleitung*, *Kathodenaufsatz* und *Kathodenverteiler* der Zelle zugeführt, wobei allein über die zwei Dichtflächen, wie bereits in Punkt 3.1.1 *Dichtheit* erläutert, Leckageströme zu erwarten waren. Die ungleichmäßige Verteilung des Gases vom *Kathodenverteiler* auf die Strömungskanäle (9 Zuführungen für 33 Kanäle) wurde ebenfalls als strömungstechnisch äußerst ungünstig angesehen, da in Kanälen zwischen den Zuführungen geringere Kathodengasströme zu erwarten waren.

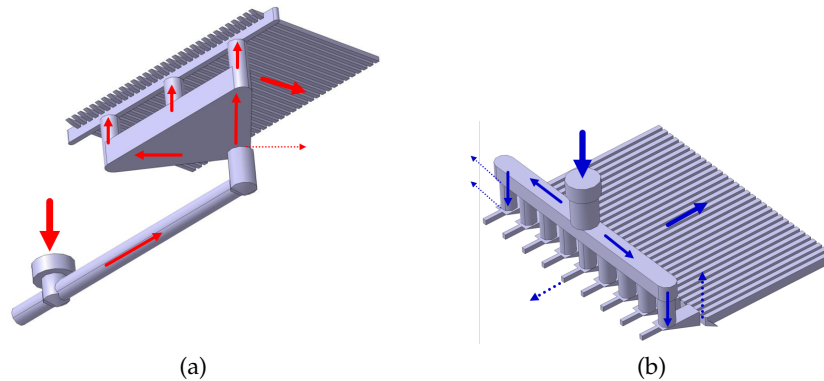


Abbildung 3.6: Strömungsprofil im Ausgangszellhalter für (a) Anodenseite und (b) Kathodenseite.

Des Weiteren wurden die Anoden- und Kathodenkanäle nicht spiegelsymmetrisch zur Zelle ausgeführt, weswegen eine schlechtere Ausnutzung der Aktivfläche angenommen werden konnte. Wie in Abbildung 3.7 ersichtlich, wurden die Kanäle des Anodenhalters mit $1.45\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ und einem Abstand zwischen den Kanälen von 1.11 mm ausgeführt, die Kanäle des Kathodenstempels mit $1.5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ und einem Abstand von 1 mm zwischen den Kanälen. Detailbetrachtungen zur Strömungsführung können der Arbeit von S. Preißl [13] entnommen werden. Als weiterer Nachteil des alten Zellhalters gilt zu erwähnen, dass das Strömungsfeld der Anode nur mit einer Größe von $89 \times 80\text{ mm}^2$ ausgeführt wurde, weshalb nicht die gesamte Anode mit Brenngas versorgt werden konnte. Da es jedoch an der Anode zur Reformierung kohlenstoffhaltiger Brenngase kommt wäre es von Vorteil, die gesamte Anodenfläche mit Gas versorgen zu können, weshalb das Strömungsfeld mit $100 \times 100\text{ mm}^2$ ausgeführt werden sollte.

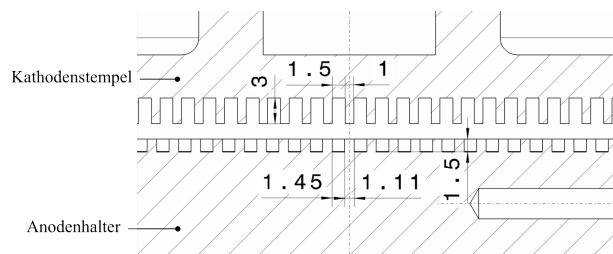


Abbildung 3.7: Leitungsquerschnitte

Grundsätzlich wurden Anoden- und Kathodengasstrom im Gleichstrom an der Zelle vorbeigeführt. Eine Gegenstromführung wäre durch Umschalten der Zu- und Abfuhr des Kathodengasstroms mit Ventilen grundsätzlich möglich gewesen. Die beengten Platzverhältnisse im Ofen aufgrund der statischen Gewichte ließ jedoch generell keinen Betrieb in Kreuzstromkonfiguration zu.

Durch eine strömungstechnisch günstigere Gasführung könnte eine gleichmäßigere Aufteilung der Gasströme auf die Strömungskanäle und somit eine bessere Ausnutzung der Aktivfläche mit einer resultierenden Leistungssteigerung erwartet werden. Eine spiegelsymmetrische Anordnung von Anoden- und Kathodenkanälen zur Zelle sollte die Ausnutzung der Aktivfläche der Zelle zusätzlich verbessern. Die Ausführung des Strömungsfeldes der Anode mit $100 \times 100 \text{ mm}^2$ würde mehr aktive Fläche für die Reformierung von kohlenstoffhaltigen Brenngasen zur Verfügung stellen. Es gilt jedoch zu erwähnen, dass die mögliche Leistungssteigerung als deutlich geringer im Vergleich zu den zuvor genannten Maßnahmen angenommen werden konnte. Die Schaffung der Möglichkeit zur Gegen- und Kreuzstromführung der Arbeitsgase würde in Zukunft Untersuchungen des Verhaltens von Zellen unter diesen Strömungskonfigurationen ermöglichen.

3.2 Aufgabenstellung

Die in Punkt 3.1 *Schwachstellen* angeführten Nachteile des Grundkonzepts dienen als Motivation, folgende Verbesserungen am Prüfstand vorzunehmen und deren Auswirkungen auf die Messergebnisse durch Versuche aufzuzeigen und zu diskutieren. Die Reihenfolge der Aufzählung repräsentiert dabei den geschätzten Einfluss auf die Zellperformance:

- Verbesserung der Gasdichtheit mit Fokus auf der Kathodenseite, um Konzentrationsverluste zu verringern und eine messtechnische Bestimmung der anoden- und kathodenseitigen Ausnutzungsgrade möglich zu machen.
- Entwurf eines neuen, variablen Belastungssystems, um bis zu 1 kg/cm^2 mechanische Last auf die Aktivfläche aufbringen zu können und somit die Kontaktierung der Zelle deutlich zu verbessern, was eine Steigerung der Zelleistung (bei Verringerung des ohm'schen Verlustes) nach sich ziehen würde.
- Schaffung der Möglichkeit zur Führung der Arbeitsgase in Kreuzstrom-Konfiguration, sowie Verbesserung der Gleichförmigkeit der Strömungsverteilung auf die Kanäle.
- Vereinfachung der Leitungsführung mit Fokus auf der Vermeidung von Schweißstellen und Verringerung des Platin-Verbrauchs, sowie Schaffung der Möglichkeit der parallelen Leitungsführung zur Vermeidung von Störimpedanzen.

Zusätzlich zur Optimierung des bestehenden Prüfstands sollte eine Literaturrecherche zur Vermessung von ASC- und ESC-Zellen mit Referenzelektrode durchgeführt werden. Des Weiteren sollte ein Konzept für einen Zellhalter zur Vermessung von segmentierten Zellen erarbeitet werden. Es sollte daher eine Ausgangsbasis für weitere Arbeiten zu diesen Themen geschaffen werden.

4 Stand der Technik

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der Stand der Technik erfasst, um sich einen Überblick über verfügbare Prüfstands- beziehungsweise Zellhalterkonzepte zu verschaffen und mögliche Lösungen für unter Punkt 3.2 *Aufgabenstellung* in Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand* genannte Aufgabenstellungen abzuklären. Außerdem konnte durch eine umfassende Recherche über Zeldichtungen und eine anschließende experimentelle Untersuchung von Silberdrahtdichtungen die Ausgangsbasis für den Entwurf eines 1-teiligen Kathodenhalters geschaffen werden.

4.1 Zellhalter

Im Zuge einer umfangreichen Markt- und Literaturrecherche konnte ein Überblick über verfügbare und von Forschungseinrichtungen verwendete Prüfstands- und Zellhalterkonzepte geschaffen werden. Nachfolgend werden vier repräsentative Konzepte näher erläutert und deren Vor- und Nachteile aufgezeigt.

Die Firma *Chino Corporation* vertreibt ein Zellhalterkonzept, welches gänzlich auf äußere Belastungseinheiten verzichtet. Wie in Abbildung 4.1 (a) ersichtlich, wird dabei die Zelle zwischen zwei Aluminiumoxidhaltern eingelegt, wobei zwischen Zellrahmen und Haltern Gasdichtungen platziert werden. Die beiden Halter werden anschließend mit Keramikschaublen verspannt und der Zellhalter horizontal in einem Ofen platziert. Zur Gasverteilung werden, je nach Zelltyp, unterschiedliche Gasverteilerplatten eingelegt. Somit können Zellen bis zu einer Querschnittsfläche von 100 cm^2 vermessen werden. Die Drähte zur Kontaktierung werden durch die gasführenden Keramikrohre den Haltern zugeführt und über die Gasverteiler gebogen, um in Kontakt mit den Stromsammlern treten zu können. Laut *Chino Corporation* können mit dieser Ausführung Knopfzellen mit bis zu 2 A/cm^2 belastet werden, Angaben zu größeren Zellen konnten nicht hinterfragt werden. [14, 15]

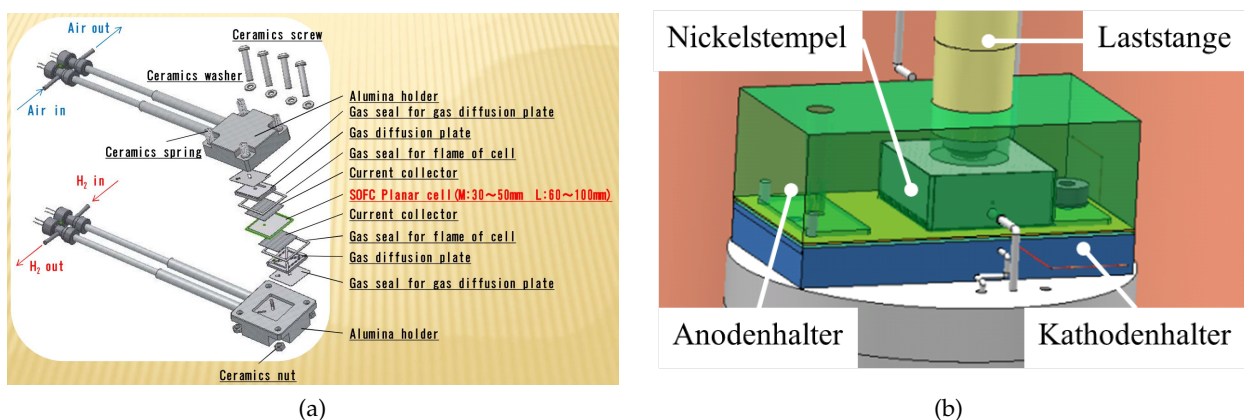


Abbildung 4.1: (a) Zellhalter *Chino Corporation* [14] und (b) Zellhalter *FuelCon TrueXessory-HT* [16]

Vorteilhaft bei diesem System ist der symmetrische Aufbau und folglich die symmetrische Strömungsführung, der Verzicht auf metallische Komponenten im Ofen aufgrund der Keramikverschraubungen, sowie die parallele Anordnung der Anoden- und Kathodenleitungen, wodurch sich Störimpedanzen aufgrund induzierter magnetischer Felder vermeiden lassen. Als Nachteil kann die niedrige elektrische Belastbarkeit, aufgrund der dünnen Drähte zum Stromabgriff, angesehen werden. Des Weiteren ist fraglich, ob durch den Verzicht auf Glaslot die Zelle ausreichend gegen die Ofenatmosphäre abgedichtet werden kann. Nähere Informationen zum Dichtmaterial bezüglich Nachgiebigkeit, Leckagen und thermischer Zyklusstabilität wurden nicht von *Chino Corporation* bereitgestellt. Schlussendlich gilt noch zu erwähnen, dass der Druck auf die Aktivfläche bei diesem Konzept nur über das Schraubenmoment aufgebracht wird und daher während des Betriebs nicht veränderbar ist. Die Kosten für dieses Konzept würden sich inklusive des Ofens auf 26,557. – Euro belaufen [17]. Eine Ausführung mit seitlich an den Halterhälften angeordneten Saphirglasfenstern mit optischen Zugängen im Ofen wäre ebenfalls erhältlich, um während der Messung die Temperaturverteilung im Strömungsfeld laseroptisch analysieren zu können [18].

Als weiteres Konzept konnte ein Zellhalter der Firma *FuelCon AG* recherchiert werden. Der Aufbau des Zellhalters mit dem Namen *TrueXessory-HT* ist in Abbildung 4.1 (b) zu sehen, wobei der Kathodenhalter, im Gegensatz zum aktuell am Institut verwendeten Zellhalter, unter dem Anodenhalter positioniert wurde. Dadurch kann der Stromabgriff über einen Nickelstempel erfolgen, welcher die mechanische Last von oben auf die Anodenseite der Zelle aufbringt und zugleich als Strömungsfeld fungiert. Die massive Ausführung dieses Nickelstempels kann als größter Nachteil des Konzeptes angesehen werden, da dieser Impedanzmessungen durch Störimpedanzen negativ beeinflussen würde. Des Weiteren kann Brenngas durch die vorhandenen Spalten zwischen Stempel und Halter austreten und im Ofen mit Sauerstoff reagieren, oder in die Laboratmosphäre entweichen, was vor allem bei stark Kohlenmonoxid-haltigen Brenngasen einen Risikofaktor darstellt. Der Zellhalter ist zudem nur bis zu einer Zellgröße von $5 \times 5 \text{ cm}$ konzipiert und daher für die Messung von industrierelevanten, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Zellen, nicht geeignet. [16]

J.E. O'Brian et al. [19] beschreiben in ihrer Abhandlung einen Zellhalter, welcher ebenfalls einen Stempel zur Kontaktierung verwendet. Abbildung 4.2 zeigt den Aufbau des Konzeptes, welches jegliche Verwendung von Platinleitungen vermeidet. Der Stempel aus *Inconel®600* Edelstahl ist, im Gegensatz zum massiven Nickelstempel der Firma *FuelCon AG*, aus Korrosionsgründen am unteren Ende mit Gold beschichtet, um die mechanische Last auf der Kathodenseite aufbringen zu können und Oxid-Ablagerungen auf der Zelle zu vermeiden. Die Luft wird dabei von oben durch ein *Inconel®600*-Rohr und Bohrungen im Stempel dem Strömungsfeld zugeführt und entweicht nach Verlassen der Zelle in den Ofen. Die Dichtung der Zelle erfolgt durch eine zwischen Zellrahmen und Aluminiumoxidhalter platzierte Glimmerglas-Dichtung. Auf der Anodenseite wird der Strom über einen massiven Nickelstempel abgeführt, wobei als Strömungsfeld ein gewelltes Nickelblech verwendet wird. Das Brenngas wird über ein *Inconel®600*-Rohr der Grundplatte zugeführt, um anschließend das Strömungsfeld über Schlitze im Keramikzellhalter zu speisen. Die mechanische Zellbelastung wird von Gewichtsplatten bereitgestellt und über ein Aluminiumoxid-Rohr auf die Zelle aufgebracht. Es können Zellen mit einer Größe von bis zu $5 \times 5 \text{ cm}^2$ vermessen werden. [19]

Als Nachteil bei diesem Konzept kann eine durch die massiven Stromabnehmer beeinflusste Impedanzspektroskopie genannt werden. Zusätzlich dazu ist die Dichteffizienz durch die Glimmerglas-Dichtung umstritten. Eine nähere Betrachtung von Dichtungsmöglichkeiten und deren Vor- und Nachteilen ist in Punkt 4.2 *Dichtungen* ersichtlich. Außerdem ist mit diesem Zellhalter die Vermessung von industrierelevanten Zellen ebenfalls nicht möglich.

An der Universität Karlsruhe wurden von *E. Ivers-Tiffée et al.* ebenfalls Einzelzellen bis zu einer Größe von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ untersucht. Abbildung 4.3 zeigt den Aufbau des Prüfstandes, sowie eine

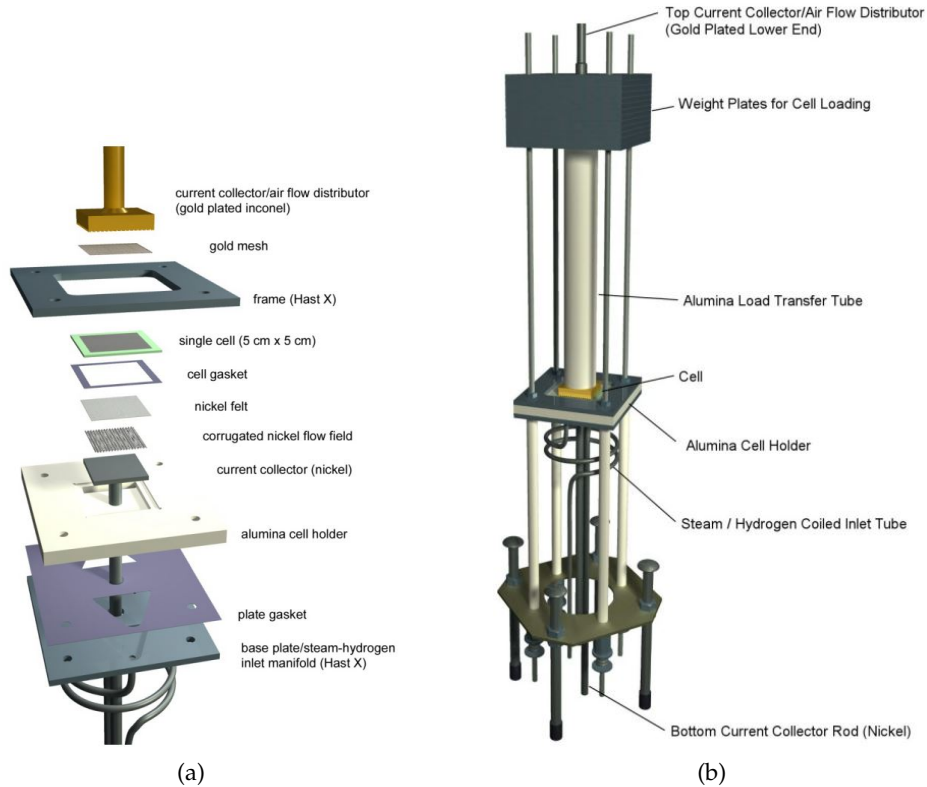


Abbildung 4.2: (a) Zellhalterkonzept Gold (b) Zusammenbau [19]

Detailbetrachtung des Zellhalters. Der Zellhalter ähnelt in weiten Teilen dem Ausgangskonzept des IWT-Zellhalters, allerdings wird für die Dichtung des Zellrahmens auf Glaslot verzichtet und stattdessen auf eine Golddichtung gesetzt, welche laut den Autoren eine sehr gute Dichtwirkung aufweist. Die Dichtwirkung von Gold wird in Punkt 4.2 *Dichtungen* näher diskutiert. Die Gaszufuhr erfolgt von der Unterseite des Ofens, weswegen die Ofenhülle geschlossen aufgesetzt und mit Stickstoff gespült werden konnte, was vorteilhaft für die Handhabung des Prüfstandes ist. Allerdings sind dadurch der mechanischen Zellbelastung räumliche Grenzen gesetzt. Des Weiteren tritt auch hier der Luftgasstrom nach der Zelle in das Ofengehäuse aus, weshalb die Sauerstoffausnutzung nicht messtechnisch erfasst werden kann. [20]

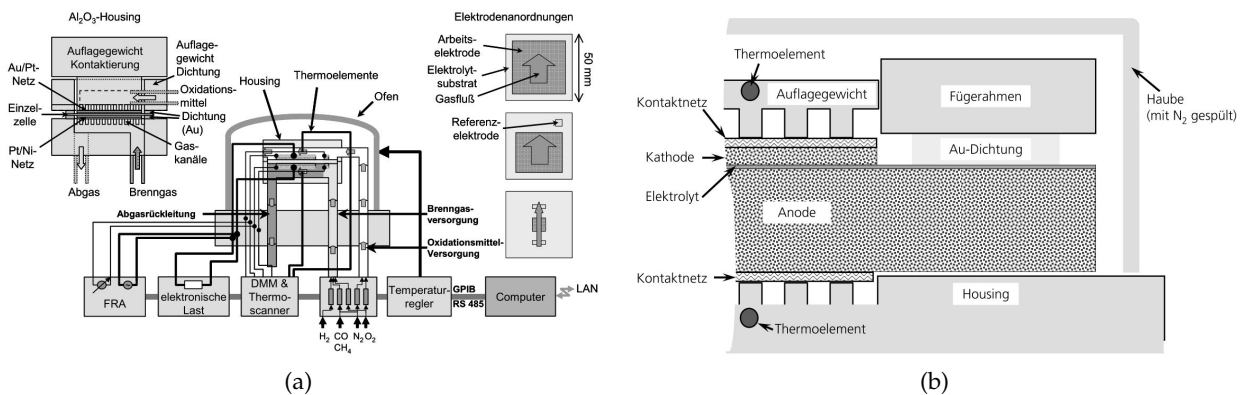


Abbildung 4.3: (a) Prüfstandaufbau (b) Detail Einzelzelle [20]

4.1.1 Zusammenfassung

Unter Betrachtung der im Punkt 4.1 Zellhalter angeführten Konzepte mit 2-teiliger Anoden- oder Kathodenseite lässt sich erkennen, dass einerseits Platinleitungen vermieden werden, da diese einen erheblichen Kostenfaktor darstellen und deren Nutzen zur Herausführung aus dem Zellhalter mögliche Undichtigkeitsstellen darstellen. Die Vermeidung von Platinleitungen zur Kontaktierung ist jedoch nur durch massive Stempel möglich. Diese müssen auf der Kathodenseite mit einer Edelmetallbeschichtung versehen werden, um Oxidation und mögliche Ablagerungen von Oxiden auf der Zelle zu vermeiden. Der größte Nachteil ist jedoch, dass Stempel dieser Größe einen sehr hohen elektrischen Widerstand darstellen, so dass Impedanzmessungen verfälscht werden würden.

Die Verwendung eines Gehäuses mit 1-teiliger Anoden- und Kathodenseite stellt eine Herausforderung an die Verteilung der Anpresskraft auf das Strömungsfeld und den Zellrahmen dar. Es hat allerdings den enormen Vorteil eines möglichen symmetrischen Zellhalteraufbaus, einer parallelen Leitungsführung aus dem Gehäuse und der weitgehenden Vermeidung von Spalten, wie sie zwischen Stempel und Führungsrahmen entstehen würden. Da jedoch vorrangig Gehäuse mit 2-teiliger Anoden- oder Kathodenseite verwendet werden, lässt sich darauf schließen, dass bei diesen Konzepten die Vorteile der entkoppelten Belastung der Aktivfläche überwiegen.

Die Platzierung des Gehäuses unter einer kuppelförmigen Konstruktion und die Gaszuführung von der Unterseite des Ofens würde die mechanische Belastbarkeit des Zellhalters einschränken, weshalb vor allem bei Einzelzellen mit $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Größe ein solches Konzept als nicht sinnvoll erscheint.

4.1.2 Schlussfolgerungen

Da sowohl die Konzepte mit 1-teiliger Anoden- und Kathodenseite als auch diese mit 2-teiliger Kathodenseite eine Menge an Vor- und Nachteilen bieten, konnte kein Konzept dem anderen klar vorgezogen werden. Deswegen bot es sich an, für das Institut 1- und 2-teilige Kathodenhalter in den neuen Konzepten zu realisieren und deren Messergebnisse gegenüber zu stellen. Es gilt jedoch zu erwähnen, dass der Prüfstand einerseits nur eine 2-teilige Kathodenseite zulassen würde, und dass massive Stempel nicht zum Einsatz kommen dürften um Impedanzmessungen nicht negativ zu beeinflussen.

Für ein 2-teiliges Konzept wäre es notwendig, zur Vermeidung von Leckagen, vor allem auf eine Verkleinerung der Spalten zwischen Kathodenstempel und der Führung dieses zu setzen. Bei einem 1-teiligen Konzept wäre es von entscheidender Bedeutung, eine passende Dichtung einerseits zur Übertragung eines Teils der aufgebrachten mechanischen Last vom Kathodenhalter auf den Kathodenrahmen, andererseits zur Abdichtung des Spalts zwischen diesen beiden Bauteilen zu finden. Aus diesem Grund wurden weitere Recherchen zu Dichtungsmaterialien für den Einsatz als Dichtmedium zwischen Kathodenhalter- und Kathodenrahmen angestellt. Zusätzlich wurden Alternative Dichtmöglichkeiten der Anoden- zur Kathodenseite diskutiert. Die Rechercheergebnisse sind im folgenden Punkt angeführt.

4.2 Dichtungen

Die Abdichtung von Anoden- und Kathodenseite zueinander ist maßgeblich für einen einwandfreien Betrieb einer SOFC-Zelle notwendig. Aus diesem Grund wurden nähere Recherchen zu

möglichen Dichtoptionen angestellt. Außerdem können Dichtmedien als Federelemente eingesetzt werden, um neben der Dichtfunktion auch statische Bestimmtheit zwischen Plattenelementen sicherstellen zu können, was vor allem bei Zellhaltern mit 1-teiliger Kathodenseite relevant ist (siehe auch Punkt 6.1.1.1 1-teiliges Kathodenhalterkonzept in Kapitel 6 Konstruktive Umsetzung) und daher in weiterer Folge mit höherer Priorität behandelt wird. In der Literatur konnten vor allem Abhandlungen zu Dichtmedien für das Verhindern von Leckageströmen zwischen Anoden- und Kathodenseite gefunden werden. Laut J. Fergus [21] ließen sich diese grundsätzlich in starre und elastische Dichtmedien unterteilen. Den starren Dichtmedien wurden Glas- beziehungsweise Glas-Keramik-Lote und metallische Lote zugeordnet, die elastischen Dichtmedien wurden in metallisch- und glimmerbasiert unterteilt.

4.2.1 Glaslot-basierte Dichtungen

Am häufigsten werden zum Abdichten von Anoden- zur Kathodenseite Glas- beziehungsweise Glas-Keramik-Lote verwendet, da diesen einerseits bei Betriebsdauern von über 1000 Stunden keine signifikanten Degradationen und eine optimale Dichtwirkung nachgewiesen werden konnten und andererseits der thermische Ausdehnungskoeffizient denen der Zellkeramiken und Interkonnektoren weitgehend gleicht. Vorteilhaft beim Einsatz von Glasloten wäre eine Erhöhung der mechanischen Belastung nach Erreichen der Schmelztemperatur. [21]

Derzeit wird am Institut hauptsächlich auf Glaslot als Dichtmedium zwischen Anoden- und Kathodenseite gesetzt. Das zeitaufwändige Aufbringen des Lotes auf die Zelle, sowie die bleibenden Rückstände auf den Aluminiumoxid-Rahmen (was eine weitere Verwendung oftmals nicht möglich machte) waren jedoch Motivation, elastische Dichtmöglichkeiten näher zu untersuchen. Der Einsatz von Glaslot als Ausgleichsmedium zur Erzeugung eines statisch bestimmten Systems ist aufgrund der äußerst geringen Nachgiebigkeit ausgeschlossen.

4.2.2 Glimmer-basierte Dichtungen

Die überlappenden, abgeflachten Glimmer-Kristalle ergeben bei Druckbelastung eine gasdichte Barriere, deren Schwachstelle an der Schnittstelle zu den angrenzenden Komponenten (Metalle oder Keramiken) liegt. Aus diesem Grund wurden in vielen Abhandlungen vor allem Glimmer-Hybrid-Dichtungen untersucht. Diese bestehen im Allgemeinen aus einem Kern aus Glimmerpapier- oder Pulver, welcher an den Grenzflächen Glas- oder Metallschichten zur Verbesserung der Dichtwirkung vorweist. [21]

Untersuchungen zu den Dichtungsverformungen, welche vor allem für den Einsatz der Dichtungen als Federelemente von großem Interesse sind, wurden von Bram et al. [22] an zwei Hybriddichtungen und einer reinen Glimmerdichtung durchgeführt. Als Beispiel soll hier die preisgünstige, reine Glimmerdichtung hervorgehoben werden: die 1 mm starke Dichtung wurde vor dem Einsetzen in den Stack auf 0.8 mm komprimiert und anschließend mit 10 K/min auf 790 °C aufgeheizt, bevor sie mit 0.8 MPa belastet wurde. Die Dichtungsverformung konnte mit 0.2 mm bestimmt werden, was einer Nachgiebigkeit von 0.25 mm/MPa entsprach. Eine signifikante Dichtwirkung von reinem Glimmerpapier konnte jedoch erst bei einer Belastung von 15 MPa registriert werden, bei Hybriddichtungen jedoch schon bei 0.7 MPa. Außerdem wurden Interaktionen des Glimmerpapiers mit dem gängigen Interkonnektoren-Stahl DIN 1.4760 untersucht. [22, 23]

Y.Chou et al. [24] führten Dichtigkeits-Untersuchungen an silber-beschichteten Glimmerdichtungen über einen Zeitraum von 28366 h bei einer relativ geringen Belastung von 0.082 MPa und 800 °C

Betriebstemperatur durch und kamen zu dem Schluss, dass diese Konfiguration mit Leckraten von $0.01 - 0.02 \text{ sccm/cm}$ und minimalen Degradationen eine vielversprechende Lösung darstellt. [24]

Weitere Untersuchungsergebnisse von ähnlichen Hybrid-Konfigurationen bei 700 h Betriebsdauer wurden in [25] und [26] veröffentlicht. *Simner et al.* [27] fokussierten ihre Arbeit auf die Unterschiede im Dichtverhalten von Einkristall- zu Mehrkristallglimmerpapier und kamen zu dem Schluss, dass Einkristallglimmerpapier bei 0.69 MPa ein besseres Dichtverhalten aufweist als Mehrkristallglimmerpapier bei 6.2 MPa [27].

Auf Grund der relativ kleinen Nachgiebigkeiten von Glimmerpapier und der für eine ausreichende Dichtung nötigen hohen mechanischen Belastung, käme Glimmerpapier mit dem vorwiegenden Einsatz als elastisches Ausgleichselement bei Einzelzellhaltern nicht in Frage. Für den Einsatz in Stacks mit metallischen Interkonnektoren scheinen Glimmer-basierte Dichtungen jedoch vielversprechend für die Zukunft.

4.2.3 Metalldichtungen

Gold und Silber erweisen sich aufgrund ihrer hohen Duktilität und Stabilität gegen die Bildung von festen Oxiden in Luftatmosphäre besonders geeignet für den Einsatz als Dicht- und Federelemente in SOFC-Zellen. Es wurde eine hohe Löslichkeit von Sauerstoff und Wasserstoff mit einer darauf folgenden Wasserbildung innerhalb des Silbers dokumentiert, wogegen Gold als nahezu inert angesehen werden kann. [21]

Auf Grund des großen Preisunterschiedes zwischen beiden Metallen wurden in weiterer Folge Recherchen zum mechanischen Verhalten von Silber forciert. Aufgrund der guten Verfügbarkeit schien die Verwendung von Silber in Drahtform am sinnvollsten.

J. Duquette et al. [28] wiesen nach, dass der Einsatz von Dichtungen aus Sterlingsilber aufgrund der geringeren Verformbarkeit dieser und der darauf folgenden schlechteren Dichtwirkung, vermieden werden sollte. Obwohl sich, wie *S. Le et al.* [29] nachweisen konnten, das plastische Deformationsverhalten und somit die Dichtwirkung an den Kontaktpunkten bei Ag-CuO Legierungen besser verhält als bei reinem Silber, wurden Nachforschungen nur zu reinem Silber angestellt. Ausgangspunkt der Recherche war in erster Linie die Bestimmung der Durchmesserdeformation bei Belastungen unter Betriebsbedingungen.

Zuerst wurde versucht, das Deformationsverhalten mit Hilfe des Modells der Abplattung eines Zylinders zwischen zwei Ebenen nach *A. Föppl* [30] zu errechnen. Die in weiterer Folge verwendete Drahtgeometrie wurde passend zu den in Punkt 6 *Konstruktive Umsetzung* in Kapitel 6 *Konstruktive Umsetzung* angeführten Zellhalterkonzepten gewählt. Dazu mussten in erster Linie der Elastizitätskoeffizient sowie die Poissonzahl von Silber bei 800 °C ermittelt werden. Der Elastizitätskoeffizient konnte mit 51000 MPa und die Poissonzahl mit $\mu = 0.40482$ nachgeschlagen werden [31]. Nun konnte bei einer mechanischen Belastung von $F = 100 \text{ N}$ für einen Draht der Länge $l = 200 \text{ mm}$ (daher 0.5 N/mm) mit Durchmesser $d = 0.8 \text{ mm}$ nach Formel 4.1 eine maximale Spannung im Kontaktpunkt von $p_{max} = 111.52 \text{ MPa}$ errechnet werden. Die elastische Verformung wurde nach Formel 4.2 mit $3.14 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$ errechnet. Die errechnete maximale Spannung lag weit über der Elastizitätsgrenze von 9.381 GPa , weshalb plastische Deformation eintreten musste [31]. Da jedoch dieses Berechnungsmodell auf elastizitätstheoretischen Herleitungen beruhte, musste von einer analytischen Lösung Abstand genommen werden. [30]

$$p_{max} = \sqrt{\frac{F \cdot E}{d \cdot l \cdot \pi \cdot (1 - \mu^2)}} \quad (4.1)$$

$$\Delta D_{max} = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1 - \mu^2}{E} \cdot \frac{F}{l} \cdot \left(1.91 + \ln \cdot \left(\frac{\frac{D}{2} \cdot E \cdot l}{F} \right) \right) \quad (4.2)$$

Allerdings konnte damit die Erkenntnis erlangt werden, dass sich der Silberdraht elastisch nur äußerst gering verformen würde. Ein vollständiger Rechnerbericht zur analytischen Bestimmung der Silberdrahtdeformation ist im Quellenverzeichnis unter Punkt [32] angeführt.

Im Zuge einer weiteren Literaturrecherche konnten folgende Informationen gesammelt werden: *N. Punbusayakul et al.* [33] untersuchten das Deformations- sowie Dichtverhalten von Silberdrähten mit rechteckigem Querschnitt in verschiedenen Nutgeometrien mit Hilfe von FEM-Simulationen. Da der Schwerpunkt auf der Ermittlung bestmöglicher Leakageergebnisse gelegt wurde, konnten keine aussagekräftigen Rückschlüsse auf das Verformungsverhalten zylindrischer Silberdrähte gezogen werden. Allerdings wurden im Vorfeld die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Silber für 800 °C aus Kurven bei 30 °C, 100 °C und 200 °C extrapoliert (siehe Abbildung 4.4 (a)). [33]

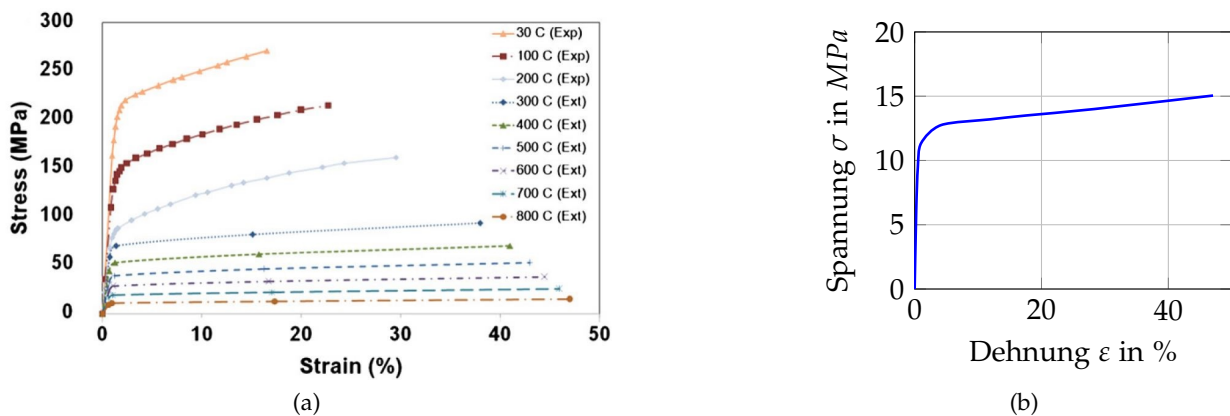


Abbildung 4.4: (a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Silber bei unterschiedlichen Temperaturen [33] und (b) Detaildarstellung der mit dem Programm *Engauge Digitizer* ausgelesenen Kurve.

Aussagekräftige Kurvenwerte wie der Elastizitätsmodul oder die Streckgrenze wurden jedoch nicht zahlenmäßig angeführt. Aus diesem Grund wurde die Kurve bei 800 °C mit dem Programm *Engauge Digitizer* [34] ausgelesen (siehe Abbildung 4.4 (b)), wobei auf eine Streckgrenze von ungefähr 10 MPa geschlossen werden konnte. Damit konnte die Annahme der plastischen Deformation aus vorigem Absatz bestätigt werden. Da der Elastizitätsmodul aus diesem Diagramm mit nur 1.9 GPa abgeschätzt werden konnte, was deutlich geringer als der im vorigen Absatz erwähnte Modul von 9.381 GPa aus Tabellenwerken ist, muss an der Richtigkeit dieser Extrapolation gezweifelt werden.

Außerdem wurde von *E. Ivers-Tiffée* [35] eine Erweichungstemperatur von Silber mit 150 – 200 °C angegeben, wobei der Begriff des Erweichens nicht weiter erläutert wurde, was allerdings die Annahme einer rein plastischen Deformation zusätzlich bekräftigte.

Da Silberdraht grundsätzlich für den Einsatz als elastisches Dichtmedium in Frage käme, allerdings zu wenige Informationen über das Deformationsverhalten zu finden waren, wurde ein Deformationsversuch durchgeführt. Dieser ist in Punkt 4.2.3.1 *Experimentelle Untersuchung* näher beschrieben.

4.2.3.1 Experimentelle Untersuchung

Um das Deformationsverhalten eines Silberdrahts bei Betriebsbedingungen von $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ eindeutig bestimmen zu können, wäre eine Druckverformungsmessung notwendig. Dabei sollte der ringförmig gebogene Draht zwischen zwei plan-parallelen Platten positioniert werden, elektrisch auf Betriebstemperatur beheizt und der Verformungsweg als Funktion der mechanischen Belastung aufgezeichnet werden. Um den Draht auf Betriebstemperatur regeln zu können, wäre die Verschweißung eines Thermoelements mit dem Draht notwendig, was sich jedoch bei einem Draht mit kleinem Durchmesser als äußerst schwierig darstellen würde. Aufgrund des variierenden Fließverhaltens von Drähten unterschiedlichen Durchmessers, wäre die Verwendung eines Drahtes mit größerem Durchmesser zwar praktischer in der Durchführung der Messung, aus den Ergebnissen könnte jedoch nicht auf das Verhalten kleinerer Drähte geschlossen werden. Am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Universität Graz könnten keine derartigen Messungen aufgrund der Größe der zur Verfügung stehenden Zug-Druckmessmaschine und der daraus folgenden hohen Messgenauigkeiten bei geringen mechanischen Belastungen, wie im aktuellen Fall von maximal 1000 N , durchgeführt werden. [36]

Es konnte kein Institut an der Technischen Universität Graz oder der Montanuniversität Leoben ausgemacht werden, welches zur Durchführung der erwünschten Messung in der Lage wäre. Um dennoch einen praktischen Eindruck über die plastische Deformation eines Silberdrahtes zu erhalten, wurden selbst drei Versuche unter Realbedingungen im Ofen des SOFC-Einzelzellenprüfstands durchgeführt. Dabei wurden ringförmig gebogene Silberdrahtproben mit 0.8 mm Durchmesser zwischen zwei Edelstahlplatten positioniert und mit Hilfe des Belastungssystems des Prüfstandes nach Erreichen der Betriebstemperatur belastet. Das Belastungssystem wurde im Zuge dieser Arbeit am Prüfstand installiert und in Punkt 6.2 *Belastungssystem* in Kapitel 6 *Konstruktive Umsetzung* noch ausführlich beschrieben. Bei den Edelstahlplatten handelte es sich um hitzebeständigen, austenitischen Stahl der Firma *Böhler Edelstahl GmbH & Co KG* (EN/DIN Materialnummer: 1.4841) mit einer Oxidationsbeständigkeit in Luftatmosphäre bei Betriebstemperaturen von bis zu $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer warmgewalzten, wärmebehandelten, gebeizten Oberflächen mit der Bezeichnung *IIA* (nach *DIN 17440*) [37, 38]. Die Belastung setzte sich aus dem Eigengewicht der Bauteile über der Messprobe (2.4 kg) und der eingestellten Kraft des Pneumatikzylinders zusammen ($0 - 1\text{ kN}$). Nach einer definierten Belastungsdauer wurde die Kraft von den Dichtungen genommen und nach dem Abkühlen des Messstandes die plastische Durchmesserdeformation mit einem Mikrometer der Firma *HELIOS-PREISSER GmbH* (Teilung: $1\text{ }\mu\text{m}$) an mehreren Positionen des Ringes messtechnisch bestimmt. In Abbildung 4.5 (a) ist der Prüfaufbau mit dem Belastungssystem ersichtlich. Die Kraft wurde dabei über eine Druckstange aus *Inconel®600* Edelstahl auf die Platten übertragen, zwischen denen, wie in 4.5 (b) zu sehen, die ringförmig-gebogene Silberdrahtprobe positioniert wurde.

Die eingestellten Parameter sowie die Messergebnisse sind in Tabelle 4.1 angeführt. v stellt dabei die Temperatur, l die Drahtlänge, F die aufgebrachte Kraft, t die Haltezeit, Δd_m die mittlere und Δd_{max} die maximale Durchmesserdeformation dar. Bei der ersten Messung konnte aufgrund der niedrigeren Temperatur von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, der kurzen Haltezeit von 15 min und der geringeren Belastung von 1.53 N/mm keine signifikante Durchmesseränderung festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden für den zweiten Versuch die Parameter Temperatur, Belastung pro Längeneinheit und Belastungsdauer deutlich erhöht. Daraus resultierte eine starke Durchmesserdeformation.

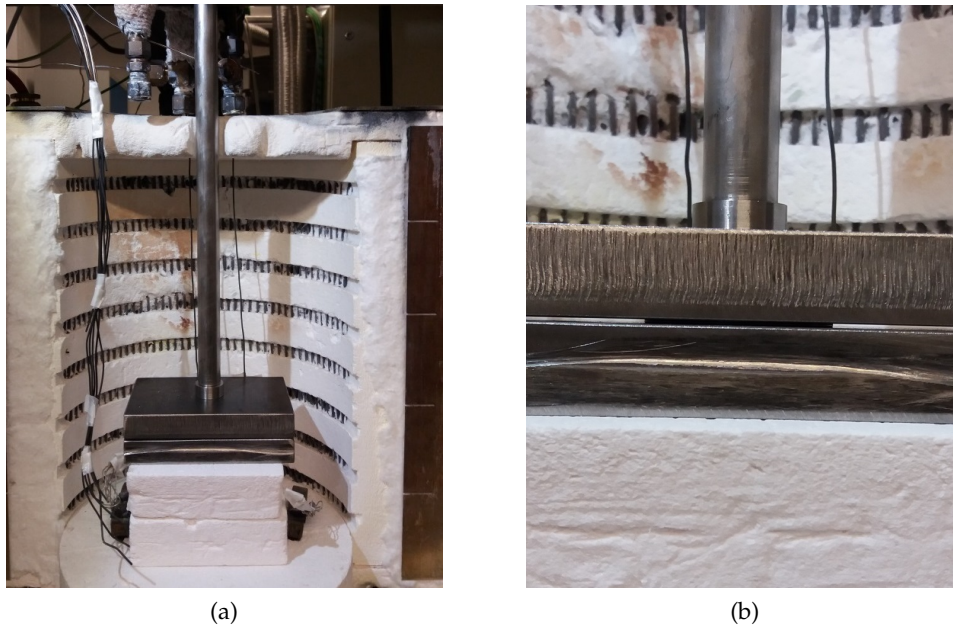


Abbildung 4.5: (a) Prüfstands Aufbau zur Deformation von Silberdrahtproben mit (b) Detail der Positionierung der Drahtprobe beim ersten Versuch.

Tabelle 4.1: Messergebnisse Dichtungsdeformationsmessung

Versuch	v [°C]	l [mm]	F [N]	F/l [N/mm]	t [min]	Δd_m [mm]	Δd_{max} [mm]
1	500	144	220	1.53	15	0.007	0.014
2	800	65	416	6.37	120	0.193	0.29
3	800	144	416	2.89	120	0.062	0.155

Da es bei dieser Messung zu deutlichen Reaktionen zwischen den Edelstahlplatten und der Probe mit Anhaften dieser kam, erwies sich das Entnehmen der Probe, ohne diese zu verformen, als äußerst schwierig. In Abbildung 4.6 (a) ist die Verformung der Probe auf Grund von Anhaften an der oberen Platte nach dem Entfernen dieser zu sehen. Durch die eingetretene Verformung der Probe wurde die Durchmessermessung mit dem Mikrometer erschwert, weshalb die resultierenden Durchmesseränderungen eher als ungenau angesehen werden können. Um dem starken Anhaften der Probe im dritten Versuch entgegenwirken zu können, wurde die Belastung pro Längeneinheit wieder verringert, wodurch die Verformung deutlich geringer ausfiel. Allerdings gilt zu erwähnen, dass vor allem beim dritten Versuch deutliche örtliche Unterschiede an der Durchmesserverformung registriert wurden. Dies ist einerseits an den Silberrückständen an der Druckplatte und andererseits an der hohen Spreizung zwischen mittlerer und maximaler Durchmesserverformung ersichtlich. Als mögliche Gründe dafür könnten Unregelmäßigkeiten im Drahtgefüge oder eine nicht zentrale Positionierung des Rings unter der Krafteinleitung genannt werden. Die Entnahme der Probe konnte bei dieser Messung ebenfalls nicht ohne Verformung dieser durchgeführt werden. Abbildung 4.6 (b) zeigt die untere Platte mit den Silberrückständen von den Messungen. Je größer die spezifische Kraft F/l eingestellt wurde, desto mehr Silberrückstände blieben auf der Platte zurück. Die Größte Ungleichmäßigkeit bei der Verteilung der Rückstände über der Drahtlänge ist bei der zweiten Messung ersichtlich.

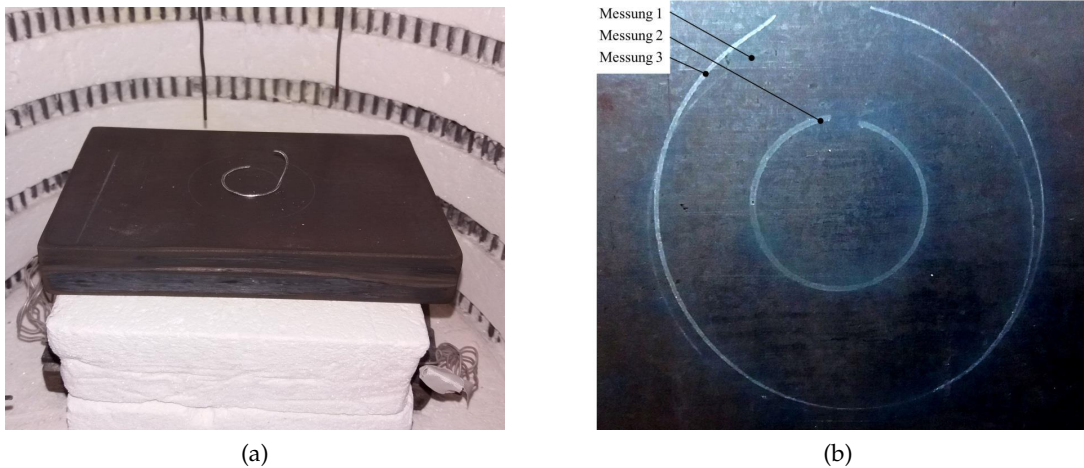


Abbildung 4.6: (a) Drahtverformung nach Demontage (b) Silberrückstände auf oberer Druckplatte

Wie in Punkt 6.1.1.1 *1-teiliges Kathodenhalterkonzept* noch näher erläutert wird, würden in einem Zellhalterkonzept mit 1-teiliger Kathodenseite Silberdrahtdichtungen mit einer Länge von ungefähr 200 mm eingesetzt werden. Für das Aushärten des Glaslots zwischen Zell- und Kathodenrahmen wären Belastungen von maximal 100 N nötig, weshalb eine maximale Kraft pro Längeneinheit von 0.5 N/mm notwendig wäre. Wie aus den Versuchsergebnissen geschlossen werden konnte, würde sich bei einer solchen niedrigen Belastung der Draht weder elastisch, noch plastisch mit mehr als 0.1 mm verformen. Da jedoch für das 1-teilige Zellhalterkonzept mindestens eine Verformung von 0.1 mm nötig wäre, muss vom Einsatz einer Silberdichtung mit 0.8 mm Durchmesser Abstand genommen werden.

Alternativ zu einer Deformationsmessung könnte das Verformungsverhalten auch mit einer Finite-Element-Rechnung simuliert werden. Um diese durchführen zu können, wäre eine Fließkurve oder ein Verformungsmodell des Materials bei der gewünschten Temperatur notwendig. Mit diesen Informationen könnten mit Hilfe des Programms *DEFORM* [39] am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik der Technischen Universität Graz Deformationssimulationen für verschiedenste Materialien bei unterschiedlichen Durchmessern sehr schnell durchgeführt werden [40]. Dadurch könnte für den zukünftigen Einsatz von Silber- und Golddrähten, nicht nur als dichtende Federelemente, sondern auch als Glaslot-Ersatz zur Dichtung von Anoden- und Kathodenseite zueinander, eine Ausgangsbasis für weitere experimentelle Untersuchungen geschaffen werden. Als Hauptherausforderung stellte sich die Beschaffung von Fließkurven bei Betriebstemperatur dar, welche für die Simulation nötig sind. Als einzige Quelle kann die Abhandlung von *N. Punbutsayakul et al.* [33] genannt werden, in welcher ein extrapoliertes Spannungs-Dehnungs-Diagramm für reines Silber bei 800°C angeführt wurde (siehe Abbildung 4.4 in Punkt 4.2.3 *Metalldichtungen*). Leider lagen bei Abschluss dieser Arbeit noch keine Ergebnisse einer Finite-Element-Simulation vor.

Es gilt zu erwähnen, dass der Einsatz von Golddrähten mit Durchmessern von kleiner 0.5 mm , als Dichtmedium zwischen Anoden- und Kathodenseite, von *E. Ivers-Tiffée et al.* [20] (siehe Abbildung 4.3 (b)) angeführt wurde. Mehrere Forschungsinstitute gaben an, Golddrähte bis zu 50 Mal für genannte Dichtzwecke verwenden zu können [41]. Weitere Einsätze von Golddrähten zu Dichtzwecken wurden in [42, 43] angeführt. Als Ersatz für Glaslot-basierte Dichtungen könnten daher Golddrähte in Zukunft eruiert werden.

4.2.4 Aluminiumoxidschaum-Dichtungen

Zusätzlich zu den in der Abhandlung von *J. Fergus* [21] diskutierten Dichtmöglichkeiten für SOFC-Zellen konnte der Einsatz von Aluminiumoxidschaum-Geweben als Hochtemperaturdichtungen recherchiert werden. Die Firma *Fuel Cell Materials* führte derartige Gewebe mit der Größe $100 \times 100 \times 1 \text{ mm}^3$ und einer Nachgiebigkeit von 3.33 mm/MPa in ihrem Portfolio an, welche bis zu einer Temperatur von 1260 °C eingesetzt werden könnten. Der Gehalt an organischem Binder (SiO_2) wurde mit 5 % und die Dichte mit 0.19 g/cc bei 0.06 MPa angegeben. Um Gasdichtheit gewährleisten zu können, wurden Aufheizraten von $1 - 2 \text{ K/min}$, sowie die Imprägnierung des Gewebes mit Aluminiumoxid-Slurry empfohlen. [44]

Nähere Angaben zur Temperaturabhängigkeit der Gewebe-Nachgiebigkeit konnten jedoch nicht hinterfragt werden. Allerdings könnte durch die Änderung der Größe der Dichtungsfläche bei gleicher mechanischer Belastung des Zellhalters die Kraftverteilung variiert werden, was im Berechnungsprotokoll [45] ersichtlich ist.

Die Firma *ZIRCAR Refractory Composites, Inc.* bot preisgünstigere Gewebematten der Größe $24'' \times 24''$ in den Stärken $1/32''$, $1/16''$, $1/8''$ und $1/4''$ mit einem SiO_2 Gehalt von 3%, einer Temperaturbeständigkeit von 1650 °C und einer Dichte von 0.14 g/cc an. Diese Matten würden sich wegen ihres hohen Aluminiumoxid-Gehalts vor allem für den Einsatz in reduzierender Atmosphäre eignen. Nähere Angaben zur Nachgiebigkeit der Matten konnten vom Hersteller nicht hinterfragt werden. Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung der Produkte wurde die Nachgiebigkeit allerdings als annähernd gleich angenommen. [46]

Aluminiumoxidschaum-Matten stellten aufgrund ihrer hohen Nachgiebigkeit von 3.33 mm/MPa die beste Möglichkeit dar, für 1-teilige Kathodenhalter als elastische Ausgleichselemente eingesetzt werden zu können und zudem ein Austreten von Kathodengas zu vermeiden. Nähere Details dazu werden in Punkt 6.1.1.1 1-teiliges Kathodenhalterkonzept in Kapitel 6 Konstruktive Umsetzung diskutiert.

4.2.5 Schlussfolgerungen

Die Abdichtung der Anoden- zur Kathodenseite sollte in Zukunft weiterhin mit Glaslot erfolgen, da an alternativen Dichtmöglichkeiten noch nähere Untersuchungen durchgeführt werden müssten, um einen einwandfreien Betrieb einer Zelle gewährleisten zu können. Für den vorrangigen Einsatz als elastische Ausgleichselemente neben der Dichtfunktion, würden sich Gewebe aus Aluminiumoxidschaum anbieten. Diese würden neben einer hohen Nachgiebigkeit eine ausreichende Dichtwirkung aufweisen. Durch Variation der Größe der Dichtungen könnte zudem die Kraftverteilung auf die unterschiedlichen Komponenten leicht variiert werden (Details dazu siehe Punkt 6.1.1.1 1-teiliges Kathodenhalterkonzept in Kapitel 6 Konstruktive Umsetzung).

4.3 EIS-Messung mit Referenzelektrode

Der Verlauf einer Polarisationskurve liefert unzureichende Informationen über die verschiedenen, in der Zelle auftretenden Verlustmechanismen. Aussagen über den Umfang einzelner Verlustanteile, wie auch die Zuordnung dieser zu Kathode, Elektrolyt und Anode sind selbst mit größerem Aufwand, wie zum Beispiel Kennlinienmessung bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und unterschiedlichen Temperaturen, nur eingeschränkt möglich. [47]

Um ein konstantes Elektroden/Elektrolyt-Potential messen zu können, ist eine elektrische Kontaktierung des Elektrolyten, also eine weitere Elektrode zu den zwei Existierenden, notwendig. In der Elektrochemie werden dafür Referenzelektroden verwendet. Die Potentiale der Referenzelektroden relativ zum Elektrolyten sind über einen weiten Bereich unabhängig von der aktuellen Stromlast. Aus diesem Grund können die Abhängigkeiten der Potentiale der Arbeitselektroden von der Stromlast getrennt untersucht werden. [4]

Des Weiteren können mit Hilfe von EIS-Messungen auftretende Verluste eindeutig der Anoden- oder Kathodenseite zugeordnet werden, was laut *V. Subotic* [11] vor allem bei industrierelevanten Zellen ohne Referenzelektrode nicht möglich wäre (siehe auch Punkt 2.4.2 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie*).

Als weiteren Punkt dieser Arbeit sollte daher die Grundlage geschaffen werden, in Zukunft ein Gehäuse für eine Einzelzelle mit Referenzelektrode entwerfen zu können. In erster Linie musste dafür die Position und Form der Referenzelektrode auf der Einzelzelle festgelegt werden. Dazu wurde im Vorfeld eine Literaturrecherche durchgeführt.

S.B. Adler et al. [48, 49] untersuchten Potentialverläufe in einem Ionen-leitenden Elektrolyten mit aktiven Elektroden auf jeder Seite. Es wurde schlussgefolgert, dass die Referenzelektrode mindestens in einem Abstand von 3 Elektrolytschichtdicken entfernt vom Rand der Arbeitselektrode positioniert werden muss, um nicht vom stark-nichtlinearen Potentialprofil des Arbeitselektrodenrandes beeinflusst zu werden. Abbildung 4.7 (a) zeigt die Potentiallinien in einem dünnen Elektrolyten, wobei das stark-nichtlineare Potentialprofil am Arbeitselektrodenrand ersichtlich ist. Des Weiteren wurde angeführt, dass ein Nicht-fluchten der Anoden- und Kathodenkanten zu einer starken Verzerrung der Potentiallinien im Elektrolyten führt, was den notwendigen Mindestabstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anhebt. In Abbildung 4.7 (b) ist zu erkennen, dass sich bei Verhältnissen des Versatzes zur Elektrolytschichtdicke von unter 5, eine deutliche Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einstellen würde (diese ist mindestens 3 Elektrolytschichtdicken von der Arbeitselektrode entfernt). [48, 49]

J. Winkler et al. [50], *M. Nagata et al.* [51] und *A.A. Kulikovskiy* [52] bestätigten die Schlussfolgerung, dass mindestens ein Abstand von 3 Elektrolytschichtdicken zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eingehalten werden muss.

M. Mogensen et al. [53] und *S. C. Singhal et al.* [2] geben sogar einen notwendigen Mindestabstand von 50 Elektrolytschichtdicken an, um Potentialunterschiede entlang der Elektrolytoberfläche sicher zu vermeiden und daher die Unabhängigkeit des Referenzpotentials von der Stromlast der Zelle gewährleisten zu können. Abbildung 4.8 (a) zeigt eine schematische, nicht maßstabgetreue Schnittansicht einer ASC-Zelle mit Referenzelektrode. In (b) ist die Stromverteilung im Elektrolyten zu sehen, bei einer konstanten Potentialverteilung entlang des Elektrolyten.

Die am IWT verwendeten Einzelzellen weisen ebenfalls eine Elektrolytschichtdicke von $10\ \mu\text{m}$ auf, weshalb auf einen erforderlichen Mindestabstand von $0.5\ \text{mm}$ geschlossen werden kann. [6]

Eine umfassende Untersuchung zur optimalen Positionierung und Geometrie von Referenzelektroden wurde von *S.P. Jiang* [54] durchgeführt. In Abbildung 4.9 sind die untersuchten Zellkonfigurationen ersichtlich. Das Verhältnis des Abstandes zwischen Referenz- und Arbeitselektrode zur Elektrolytschichtdicke wurde in der Arbeit als *Aspect Ratio* bezeichnet und lag zum Teil deutlich unter 50, jedoch stets weit über 3. Die Konzepte mit seitlich angeordneten Referenzelektroden (Zelle D und E) schnitten bei allen durchgeführten Versuchen am besten ab. Konzept E sollte jedoch, aufgrund der leichteren Kontaktierbarkeit der Referenzelektrode mit einem Kontaktnetz wegen der Ausführung dieser über die gesamte Zellbreite, bevorzugt werden.

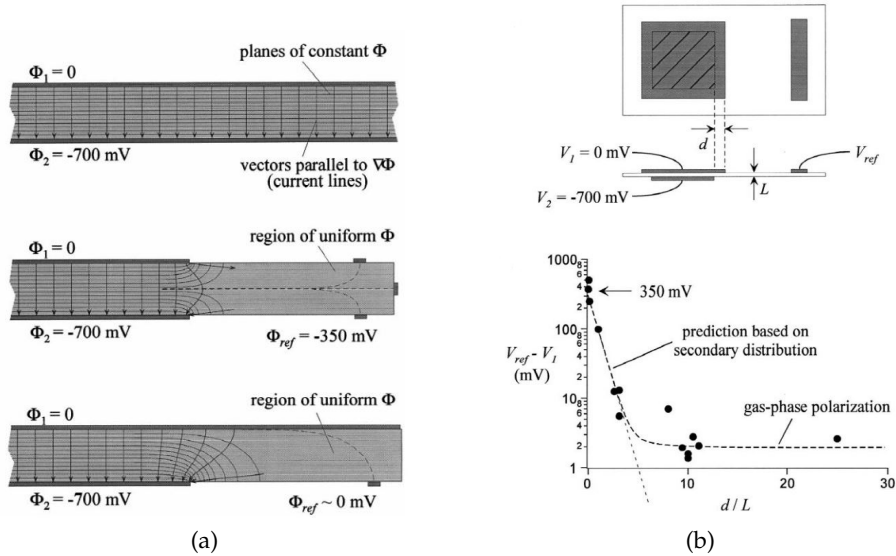


Abbildung 4.7: (a) Berechnete Potentialverteilung in einem dünnen Elektrolyten, (b) Referenzpotential vs. Elektrodenüberhang [49]

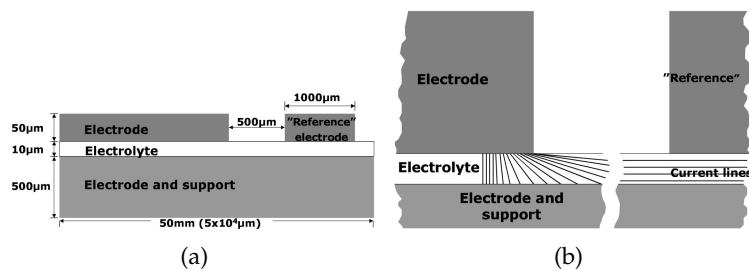


Abbildung 4.8: (a) Positionierung Referenzelektrode auf ASC Zelle, (b) Stromverteilung ASC-Zelle [53]

A. Weber [47] beschreibt in seiner Arbeit die Verwendung von 2 Referenzelektroden vor und nach der Zelle. Die dabei erhaltenen Leerlaufspannungen U_{L1} und U_{L2} können dabei zur Bestimmung der Gaszusammensetzungen vor und hinter der Arbeitselektrode herangezogen und mit der elektrischen Belastung, sowie durch Leckagen, der Gasumsatz bestimmt werden. Außerdem ist in der Arbeit ein Beispiel einer $50 \times 50 \text{ mm}$ Zelle mit $30 \times 35 \text{ mm}$ Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode angeführt, sowie der Aufbau des Einzelzellenprüfstandes, was in Abbildung 4.3 in Punkt 4.1 Zellhalter ersichtlich ist. Abbildung 4.10 zeigt die Verschaltung einer Einzelzelle mit 1 cm^2 Elektrodenfläche. [47]

M. Kornely [55] und A. Müller [56] führten Untersuchungen am gleichen Prüfstand mit der gleichen Referenzelektrodenverschaltung, aber mit abweichenden Zellgeometrien wie A. Weber durch. Abbildung 4.11 (a) und (b) zeigt die Varianten der Positionierung der Referenzelektrode, in (c) ist die Draufsicht auf den Zellhalter zu sehen.

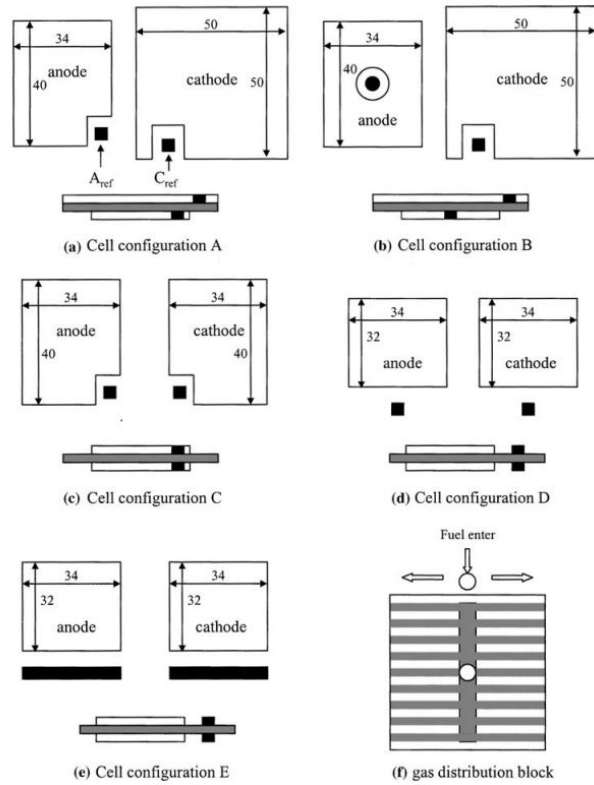


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung von Zellkonfigurationen, mit Dimensionen der Elektroden und relativen Positionen der Kathodenreferenzelektrode (C_{ref}) und Anodenreferenzelektrode (A_{ref}). Gasfluss vom Zentrum nach außen, Angaben in mm [54]

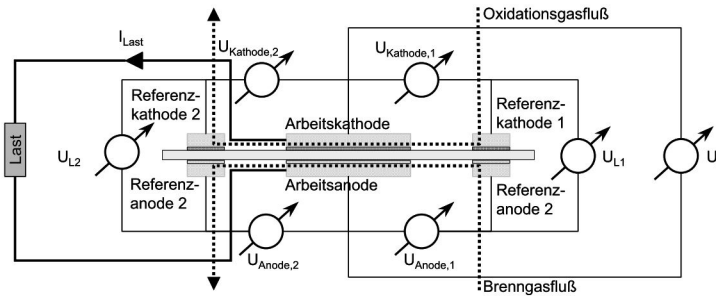


Abbildung 4.10: Verschaltung einer Einzelzelle mit Referenzelektroden [47]

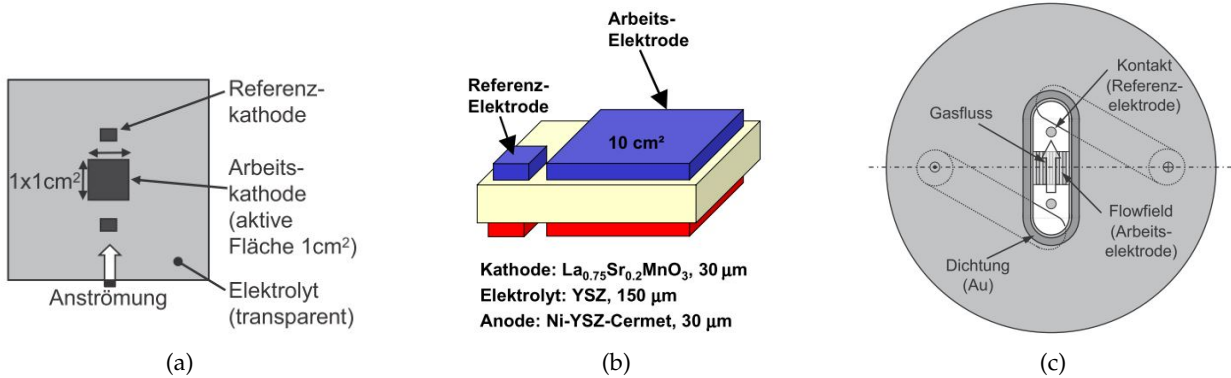


Abbildung 4.11: Geometrie einer Zelle mit Referenzelektrode nach (a) [55] und (b) [56] mit (c) Draufsicht auf Zellhalter aus [55].

4.3.1 Schlussfolgerungen

Für das IWT würde sich eine Referenzelektrodenanordnung einer ASC-Zelle wie in Abbildung 4.12 (a) anbieten, in Anlehnung an die von S.P. Jiang [54] als am vorteilhaftesten argumentierte Konfiguration. Der nötige Mindestabstand von 50 Elektrolytschichtdicken zwischen Arbeits- und Referenzelektrode würde dabei um ein Vielfaches überschritten werden, so dass eine von der Zelllast unabhängige Referenzspannung gemessen werden könnte. Die rechteckige Form der Referenzelektrode würde eine einfache Kontaktierung durch ein Platinnetz unterstützen, wobei die angeführte Breite von 90 mm eventuell verkleinert werden könnte, um die Platinkosten zu senken. Abbildung 4.12 (b) zeigt die Ausführung mit einer $10 \times 10\text{ mm}^2$ großen Referenzelektrode, welche jedoch deutlich schwieriger zu kontaktieren wäre. Für eine ESC-Zelle müsste die Elektrodenanordnung auf der Anodenseite spiegelsymmetrisch zum Elektrolyten abgebildet werden.

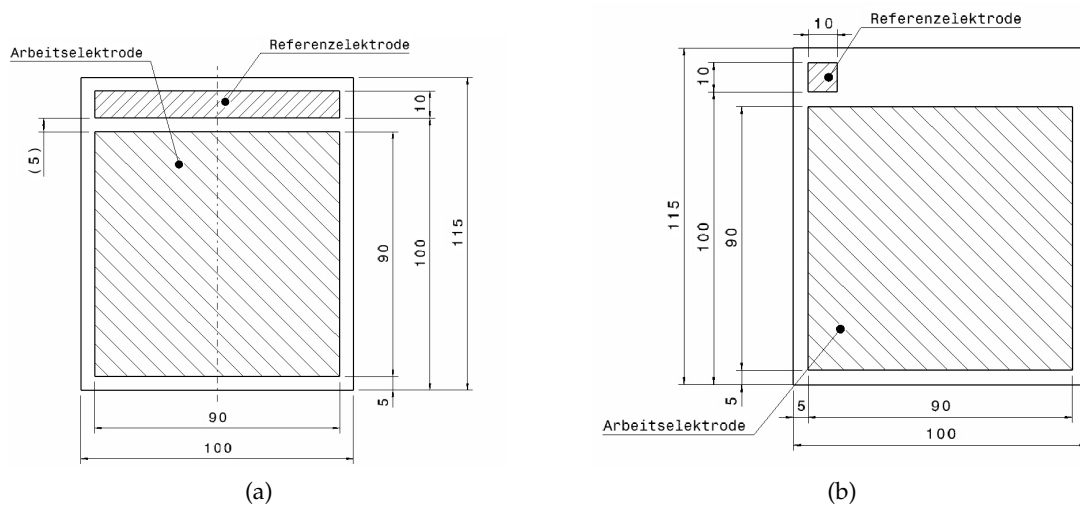


Abbildung 4.12: Kathodenseite einer ASC-Zelle mit Referenzelektrode der Größe (a) $10 \times 90\text{ mm}^2$ und (b) $10 \times 10\text{ mm}^2$.

Es gilt zu erwähnen, dass nur mit Hilfe einer Finiten-Element-Simulation eindeutig überprüft werden könnte, ob das Potentialfeld entlang des Elektrolyten, wie in den genannten Abhandlungen angeführt, nach 50 Elektrolytschichtdicken bereits homogen ist. Erst nach Vorlage dieser Simulationsergebnisse könnte ein funktionierendes Konzept mit Sicherheit gewählt werden.

5 Berechnung

Im Punkt 3.1 *Schwachstellen* wurden die Hauptnachteile des alten Zellhalters diskutiert. Vor allem Gasleckagen auf der Kathodenseite sollten durch neue Zellhalterkonzepte vermieden werden können. Diese Leckageverminderungen sollten anschließend messtechnisch nachgewiesen werden. Um vorweg die Höhe der Leckagen beim alten Zellhalter quantitativ abschätzen zu können, wurden diese überschlägig berechnet. Dabei wurden Zellspannungskurven rechnerisch modelliert und durch Anpassen von Anoden- und Kathodengasstrom an gemessene Kurven angenähert. Mit den Differenzen zwischen Sollvolumenströmen und angepassten Volumenströmen konnten die Gasverluste abgeschätzt werden.

Des Weiteren wurden folgende zusätzliche Berechnungen angestellt: Die Strömungszustände in den Zuleitungen und Strömungskanälen des alten Zellhalters wurden durch Berechnung der Reynoldszahlen bestimmt, um sicher stellen zu können, dass sich diese im laminaren Bereich bewegen und somit die Zuleitungen und Strömungskanäle der neuen Konzepte gleich gestaltet werden können.

Außerdem wurde der Wärmeaustausch zwischen Kontaktleitungen und Ofenatmosphäre abgeschätzt, um die maximal mögliche elektrische Belastbarkeit der Leitungen bestimmen zu können, ohne dass es zum Schmelzen dieser kommt. Dadurch sollten Einsparungsmöglichkeiten bei den Platinleitungen und die Vor- und Nachteile alternativer Leitermaterialien eruiert werden können.

5.1 Kathodengasverluste

Im ersten Schritt wurde eine überschlägige theoretische Berechnung einer Brennstoffzelle vorgenommen, um eine grobe Abschätzung der in Punkt 3.1.1 *Dichtheit* erläuterten Gasleckagen auf der Kathodenseite vornehmen zu können. Dazu wurde ein Berechnungsmodell zur Bestimmung der Zellspannung herangezogen, welches in Punkt 5.1.1 *Berechnungsmodell* näher erläutert wird. In Punkt 5.1.2 *Modelldiskussion* sind die Ergebnisse einer Diskussion über die Genauigkeit des Modells angeführt. Letztendlich konnten mit dem Modell Zellspannungskurven einer ASC-Zelle für zwei Betriebszustände nachgerechnet und mit den gemessenen Kurven verglichen werden. Durch Ändern des Soll-Anodenvolumenstroms \dot{V}_A und Soll-Kathodenvolumenstroms \dot{V}_K konnten die errechneten Kurven den gemessenen Kurven angenähert und letztendlich auf die Gasverluste geschlossen werden, was in Punkt 5.1.3 *Messungsvergleich* beschrieben wird.

5.1.1 Berechnungsmodell

In diesem Punkt wird das Berechnungsmodell zur analytischen Berechnung der Zellspannung einer ASC-Zelle beschrieben. Betrachtet wurde dabei die kalte Verbrennung von Wasserstoff. Die thermodynamischen Grundlagen zur folgenden Berechnung wurden den Vorlesungsunterlagen aus *Höherer Thermodynamik* [57] und *Fuel Cells and Energy Storage* [10] entnommen, wobei jedoch nicht, wie in diesen Skripten angeführt, von einer konstanten Nernstspannung ausgegangen wurde. Abbildung 5.1 zeigt die Polarisationskurve einer Brennstoffzelle mit den verschiedenen

Spannungen und Verlusten, welche in weiterer Folge berechnet wurden. Die Berechnung der Nernstspannung erfolgte nach dem Modell zur Berechnung von SOFC-Zellen von *M. Hauth* aus der Vorlesung *Gasanwendungs- und Brennstoffzellentechnik* [58], wobei von einer sinkenden Nernstspannung aufgrund einer sich ändernden Gaszusammensetzung, wie in Abbildung 5.1 ersichtlich, ausgegangen wurde. *S. Singhal et al.* [2] gingen ebenfalls von einer sinkenden Nernstspannung bei Erhöhung der elektrischen Last aus. Die Gaszusammensetzung wurde für die Berechnung der Nernstspannung am Austritt der Zelle betrachtet. Mit diesem Modell konnten bereits Aktivierungs- und Konzentrationsverluste durch die Nernstspannungsgleichung beschrieben werden, weshalb zur Bestimmung der Zellspannung nur mehr die ohm'schen Widerstandsverluste von der Nernstspannung abgezogen werden mussten. Durch Anwenden dieses Berechnungsmodells konnten die gemessenen Kurven, vor allem im Bereich der Aktivierungsverluste bei geringen elektrischen Lasten, gut angenähert werden, weswegen das Modell als ausreichend genau eingestuft wurde. Der vollständiger Rechenbericht zum Modell wurde im Quellenverzeichnis unter Punkt [59] angeführt.

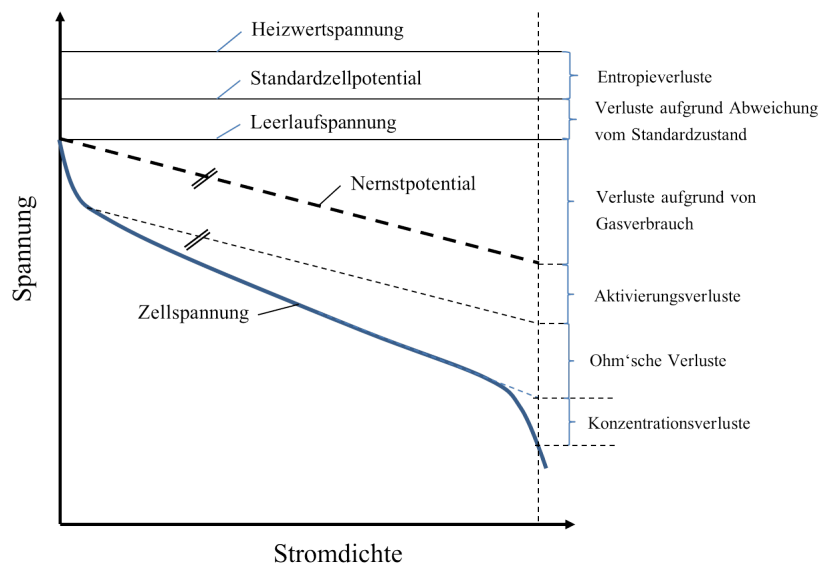
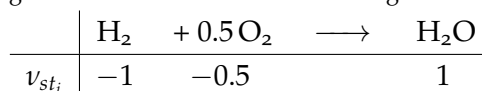


Abbildung 5.1: Polarisationskurve einer SOFC-Brennstoffzelle mit Verlusten

5.1.1.1 Berechnung des Gasverbrauches

Betrachtet wurde die kalte Verbrennung von Wasserstoff. Im ersten Schritt war es notwendig, den Sauerstoff- und Wasserstoffverbrauch, sowie die Menge an gebildetem Wasser zu bestimmen, um auf die Molanteile am Zellaustritt schließen zu können. Die Gaskonzentrationen am Zellaustritt waren notwendig, um die Nernstspannung und in weiterer Folge die Zellspannung errechnen zu können. Die Bruttoreaktionsgleichung für die kalte Wasserstoffverbrennung mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_{st_i} ist in Tabelle 5.1 angeführt.

Tabelle 5.1: Bruttoreaktionsgleichung der kalten Wasserstoffverbrennung mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_{st_i} .



Als Basis für die Berechnung des Wasserstoff- und Sauerstoffverbrauchs wurde das zweite

Faraday'sche Gesetz herangezogen, welches besagt, dass die Anzahl der konvertierten Reaktanden proportional der Anzahl der durch ein Elektrolyt transportierten Ladungen ist. Folglich konnte nach Gleichung 5.1 der Elektronenmolenstrom errechnet werden, wobei i_{cell} die Stromdichte und F die Faraday-Konstante mit 96485 As/mol repräsentiert. [10]

$$\dot{n}_{el} = i_{cell} \cdot A / F \quad (5.1)$$

Zur Bildung eines Wassermoleküls werden pro Wasserstoffmolekül H_2 , unter Betrachtung der Anodenreaktionsgleichung 2.4 ($H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$) zwei Elektronen an der Anode abgegeben. An der Kathode werden nach Reaktionsgleichung 2.5 ($\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$) zur Reduktion eines Sauerstoffmoleküls O_2 zu $2O^{2-}$ 4 Elektronen benötigt. Mit diesen Informationen konnte die Menge an verbrauchtem Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Elektronenmolenstrom nach Gleichungen 5.4 und 5.2 errechnet werden. Da pro Wasserstoffmolekül H_2 ein Wassermolekül H_2O gebildet wird, gleicht die Menge an erzeugtem Wasser der Menge an verbrauchten Wasserstoffmolekülen (siehe Gleichung 5.3). [2]

$$\dot{n}_{H_2,verbraucht} = \dot{n}_{el} / 2 \quad (5.2)$$

$$\dot{n}_{H_2O,produziert} = \dot{n}_{H_2,verbraucht} \quad (5.3)$$

$$\dot{n}_{O_2,verbraucht} = \dot{n}_{el} / 4 \quad (5.4)$$

Um den Verbrauch von Wasserstoff und Sauerstoff bei unterschiedlichen Betriebszuständen vergleichen zu können, wurden die Ausnutzungsgrade U_f für beide Komponenten nach Gleichungen 5.5 und 5.6 berechnet, wobei $\dot{n}_{H_2,ein}$ den zugeführten Wasserstoffmolenstrom und $\dot{n}_{O_2,ein}$ den zugeführten Sauerstoffmolenstrom repräsentiert. [2]

$$U_{f,H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,verbraucht}}{\dot{n}_{H_2,ein}} \quad (5.5)$$

$$U_{f,O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2,verbraucht}}{\dot{n}_{O_2,ein}} \quad (5.6)$$

Für die Bestimmung der für die Nernstspannungsberechnung notwendigen Molanteile der Komponenten am Ausgang der Zelle, mussten deren Molenströme zuerst am Zelleintritt errechnet werden. Dazu wurden die molaren Anoden- und Kathodengasströme am Zelleintritt \dot{n}_{ein} über die ideale Gasgleichung nach 5.7 ermittelt und über die Volumenanteile am Eintritt der Zelle $v_{i,ein}$ auf die einzelnen Komponenten \dot{n}_i nach Gleichung 5.8 aufgeteilt, mit R_m als der molaren Gaskonstanten mit 8.314 J/molK . [57]

$$\dot{n}_{ein} = p_{Cell} \cdot \frac{\dot{V}}{R_m \cdot T_{zu}} \quad (5.7)$$

$$\dot{n}_{i,ein} = \dot{n}_{ein} \cdot v_{i,ein} \quad (5.8)$$

Die Wasserstoff- und Sauerstoffmolenströme am Ausgang der Zelle errechneten sich nun durch Abziehen der in Gleichungen 5.3 und 5.4 ermittelten Wasserstoff- und Sauerstoffverbräuche nach Gleichungen 5.9 und 5.10. [2]

$$\dot{n}_{H_2,aus} = \dot{n}_{H_2,ein} - \dot{n}_{H_2,verbraucht} \quad (5.9)$$

$$\dot{n}_{O_2,aus} = \dot{n}_{O_2,ein} - \dot{n}_{O_2,verbraucht} \quad (5.10)$$

Die Wasserdampfkonzentration am Eintritt der Zelle war nicht bekannt, da das Anodengas nicht befeuchtet wurde. Da zum Lösen der Nernstspannungsgleichung im Leerlauf jedoch eine Wasserdampfkonzentration notwendig war, wurde über die gegebene Leerlaufspannung OCV auf eine Eingangskonzentration zurückgerechnet, was in weiterer Folge in Punkt 5.1.1.2 *Berechnung der Zellspannung* genauer erläutert wird. Der Molenstrom an Wasserdampf am Austritt der Zelle konnte schließlich durch Addieren der produzierten Wassermenge $\dot{n}_{H_2O,produziert}$ zu der errechneten Eintrittsmenge $\dot{n}_{H_2O,ein}$ nach Gleichung 5.11 bestimmt werden.

$$\dot{n}_{H_2O,aus} = \dot{n}_{H_2O,ein} + \dot{n}_{H_2O,produziert} \quad (5.11)$$

Mit dem Wissen über die Größe der Molenströme der einzelnen Komponenten $\dot{n}_{i,aus}$ am Austritt der Zelle konnten nun die Molanteile $v_{i,aus}$ mit Gleichung 5.12 errechnet werden. Der Austrittsmolenstrom \dot{n}_{aus} wurde auf der Anodenseite durch Summieren des Wasserdampf-, Wasserstoff- und Stickstoffmolenstroms gebildet, auf der Kathodenseite durch Summieren des Sauerstoff- und Stickstoffmolenstroms.

$$v_{i,aus} = \dot{n}_{i,aus} / \dot{n}_{aus} \quad (5.12)$$

Die Molanteile der Komponenten konnten nun für die Bestimmung der Nernstspannung, wie in weiterer Folge in Punkt 5.1.1.2 *Berechnung der Zellspannung* beschrieben wird, verwendet werden.

5.1.1.2 Berechnung der Zellspannung

Mit den in Punkt 5.1.1.1 *Berechnung des Gasverbrauches* errechneten Molanteilen der Reaktanden konnte nun auf die Nernstspannung und in weiterer Folge auf die Zellspannung geschlossen werden. Dazu wurde im ersten Schritt die Nernstspannungsgleichung hergeleitet und auf die verwendeten Größen aus der chemischen Thermodynamik eingegangen.

Die maximale elektrische Arbeit, die einer Brennstoffzelle entnommen werden kann entspricht der Änderung der freien Enthalpie $\Delta_R G$ der elektrochemischen Reaktion, welche über Gleichung 5.13 mit der Zellspannung E gekoppelt ist, wobei n die Anzahl der beteiligten Elektronen bei der Reaktion (für $H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$ entspricht dies 2) und F der Faraday'schen Konstanten entspricht. [57]

$$\Delta_R G = -n \cdot F \cdot E \quad (5.13)$$

Die Nernstspannung, welche der idealen Zellspannung ohne reale Verluste entspricht, setzt sich aus dem Standardzellpotential, also der reversiblen Spannung bei Standardzustand, minus der

Verluste durch Abweichen der Komponenten vom Standardzustand zusammen. Das Standardzellpotential E_{rev}^0 , welches der höchsten möglichen Spannung bei Standardzustand entspricht, kann mit Gleichungen 5.14 - 5.17 errechnet werden, wobei die stöchiometrischen Koeffizienten ν_{st_i} Tabelle 5.1 entnommen wurden und $\Delta_R S^0$ der Standardreaktionsentropie, sowie $\Delta_R H^0$ der Standardreaktionsenthalpie entspricht. Die Enthalpien der einzelnen Komponenten im Standardzustand wurden mit H_i^0 , die Entropien mit S_i^0 bezeichnet. Die Heizwertspannung E_H^0 ist die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung. Die Differenz zwischen Heizwertspannung (Formel 5.18) und reversibler Zellspannung (Formel 5.17) ist der Reaktionswärme proportional, also der abgeführten Wärme, die dem Produkt aus Temperatur mal der Entropieänderung der Reaktion entspricht. [57]

$$\Delta_R H^0 = H_{H_2O}^0 - H_{H_2}^0 - 0.5 H_{O_2}^0 \quad (5.14)$$

$$\Delta_R S^0 = S_{H_2O}^0 - S_{H_2}^0 - 0.5 S_{O_2}^0 \quad (5.15)$$

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T_{cell} \cdot \Delta_R S^0 \quad (5.16)$$

$$E_{rev}^0 = -\frac{\Delta_R G^0}{2 \cdot F} \quad (5.17)$$

$$E_H^0 = -\frac{\Delta_R H^0}{2 \cdot F} \quad (5.18)$$

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie bei Abweichen vom Standardzustand $\Delta_R G$ ist für die Berechnung der Nernstspannungsgleichung ausschlaggebend und kann nach Gleichung 5.19 berechnet werden. Erst mit ihr kann die Nernstspannung für die Komponenten am Ausgang der Zelle ermittelt werden. [57]

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R_m \cdot T_{cell} \cdot \ln \left(\left(\frac{p_{cell}}{p_0} \right)^{\sum_i \nu_{st_i}} \cdot \prod_i \nu_i^{\nu_{st_i}} \right) \quad (5.19)$$

Durch Einsetzen der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ bei Abweichen der Komponenten vom Standardzustand in Gleichung 5.13, konnte nun auf die Zellspannung geschlossen werden. Durch Einsetzen der Molanteile der Komponenten am Austritt der Zelle konnte die Nernstspannung nach Gleichung 5.20 errechnet werden. Diese stellt die höchste erreichbare Spannung unter Berücksichtigung von Änderungen der Partialdrücke der beteiligten Komponenten aufgrund der elektrochemischen Reaktionen dar, unter Vernachlässigung realer Verluste.

$$E_N = E_{rev}^0 - \frac{R_m \cdot T_{cell}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\left(\frac{p_{Cell}}{p_0} \right)^{(-1-0.5+1)} \cdot \nu_{A,H_2O,aus}^1 \cdot \nu_{A,H_2,aus}^{-1} \cdot \nu_{K,O_2,aus}^{-0.5} \right) \quad (5.20)$$

Wie in Punkt 5.1.1.1 *Berechnung des Gasverbrauches* bereits erwähnt wurde, war keine Wasserkonzentration am Eintritt der Zelle bekannt, weshalb mit der Nernstspannungsgleichung unter Einsetzen der Leerlaufspannung OCV und der Gaskonzentrationen am Zelleintritt auf die Wasserkonzentration zurückgerechnet werden konnte. Die Leerlaufspannung wurde aus Messungen bei den in Tabelle 5.2 angeführten Betriebszuständen ermittelt. Sie stellt die höchste mögliche

Spannung im Leerlauf bei Abweichung der Komponenten vom Standardzustand dar. Mit dem Wissen über die Höhe der Wasserdampfkonzentration am Eintritt der Zelle konnten die Molanteile aller Komponenten am Austritt der Zelle errechnet werden.

$$OCV = E_{rev}^0 - \frac{R_m \cdot T_{cell}}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\left(\frac{p_{Cell}}{p_0} \right)^{(-1-0.5+1)} \cdot v_{A,H_2O,ein}^1 \cdot v_{A,H_2,ein}^{-1} \cdot v_{K,O_2,ein}^{-0.5} \right) \quad (5.21)$$

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt wurde, konnten mit Hilfe der Nernstspannungsgleichung 5.20 am Austritt der Zelle Aktivierungs- und Konzentrationsverluste bereits abgebildet werden. Aus diesem Grund mussten, um die reale Zellspannung $E_{Z,calc}$ rechnerisch ermitteln zu können, nur mehr die ohm'schen Spannungsverluste ΔE_Ω von der Nernstspannung abgezogen werden. Diese konnten nach Gleichung 5.22, unter Berücksichtigung des Elektrolytwiderstandes R_{el} der Zelle, berechnet werden. Dieser Widerstand konnte mit Impedanzmessungen der Zelle bei den in Tabelle 5.2 angeführten Betriebszuständen ermittelt werden.

$$\Delta E_\Omega = i_{Cell} \cdot A \cdot R_{el} \quad (5.22)$$

Die Nernstspannung E_N abzüglich der ohm'schen Zellverluste ΔE_Ω nach Gleichung 5.22 ergab die berechnete Zellspannung $E_{Z,calc}$, welche mit der gemessenen Zellspannung $E_{Z,mess}$ im Punkt 5.1.3 *Messungsvergleich* verglichen werden konnte. Durch Anpassen der Volumenströme auf Anoden- und Kathodenseite konnte die errechnete Spannungskurve der gemessenen Spannungskurve angeglichen und somit die kathodenseitigen Gasverluste abgeschätzt werden, was in Punkt 5.1.3 *Messungsvergleich* näher beschrieben wurde.

$$E_{Z,calc} = E_N - \Delta E_\Omega \quad (5.23)$$

5.1.2 Modelldiskussion

Die Wasserdampfkonzentration und folglich der Partialdruck des Wasserdampfs am Eintritt der Zelle hat, wie in Gleichungen 5.21 und 5.20 ersichtlich, einen signifikanten Einfluss auf die Nernstspannung. Die Zellspannung kann dabei sogar die reversible Zellspannung übersteigen. Dieses Verhalten kann aus dem logarithmischen Term der Nernstspannungsgleichung 5.20 abgeleitet werden. Wird dieser Term aufgrund kleiner Wasserdampfkonzentrationen negativ, steigt die Nernstspannung über die reversible Zellspannung an. Durch die elektrische Belastung der Zelle wird entlang der Aktivfläche Wasserdampf gebildet, was zu einer Abflachung (beziehungsweise Linearisierung) der Polarisationskurve führt. Wie in Abbildung 5.2 (a) ersichtlich, kommt es bei einer äußerst geringen Wasserdampfkonzentration im zugeführten Anodengas zu größeren Gradienten der Polarisationskurve (—) im Bereich kleiner spezifischer Stromstärken (kleiner 50 mA/cm^2) als bei Wasserdampfkonzentrationen im einstelligen Bereich (—). Mit diesen Gradienten können Aktivierungsverluste an ASC-Zellen nachgebildet werden:

Wie in Punkt 2.4.1 *Elektrochemische Untersuchung* gezeigt wurde, repräsentiert ein Abfallen der Polarisationskurve zu Kurvenbeginn die auftretenden Aktivierungsverluste. Ein Steigen der Wasserdampfkonzentration im zugeführten Anodengas führt daher zu einer Verringerung der Aktivierungsverluste. Als Grund für das Auftreten von Aktivierungsverlusten wurden von V. Subotic [11] hohe Überspannungen, welche bei der Oxidation von trockenem Wasserstoff entstehen, genannt. In Nyquist-Diagrammen, wie in Abbildung 5.2 (b) ersichtlich, kann die Verringerung der Zellimpedanzen bei Erhöhung der Wasserdampfkonzentration im Anodengas am deutlichsten ausgemacht werden, was sich in einer signifikanten Verkleinerung des Impedanzspektrums

(0% H_2O (—), 2.5% H_2O (—)) im Leerlauf auswirkte. Diese Verringerung der Impedanzen führt daher zu einer Verringerung der Aktivierungsverluste und folglich zu einer Abflachung der Polarisationskurven bei niedrigen Stromdichten. Die Bildung von Wasserdampf bei Erhöhung der elektrischen Last führt ebenfalls zu einer Verringerung der Zellwiderstände, was zur Linearisierung der Polarisationskurve führt. [2, 11]

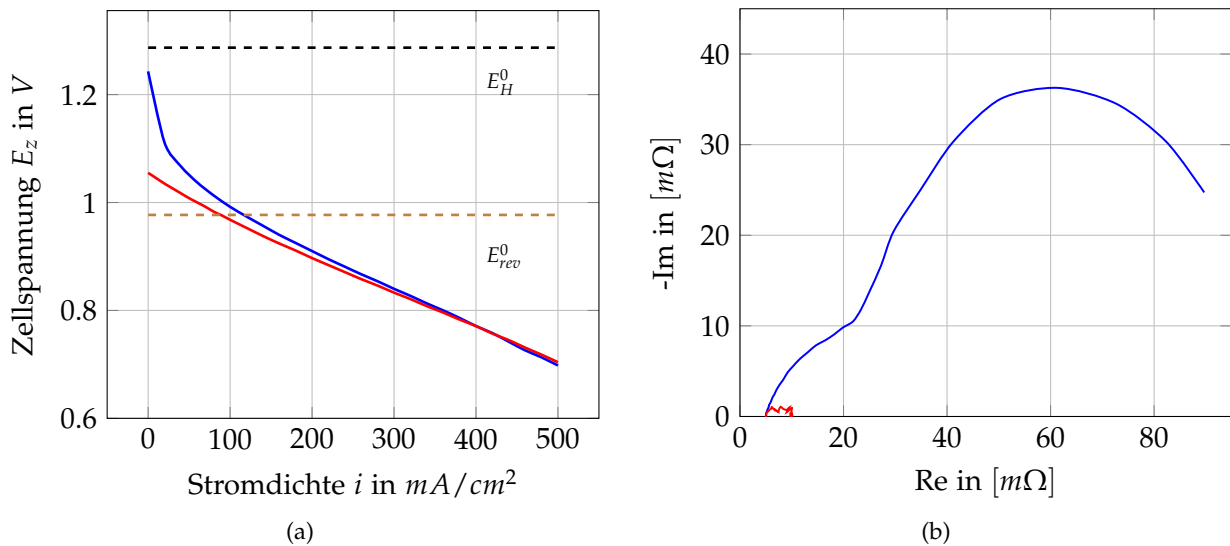


Abbildung 5.2: (a) Polarisationskurven und (b) Impedanzspektren im Leerlauf bei 45% Wasserstoffkonzentration im Anodengas und 0% (—) sowie 2.5% (—) Wasserdampfkonzentration im zugeführten Anodengas.

Aufgrund der hohen Aktivierungsverluste bei geringen Wasserkonzentrationen im zugeführten Anodengas, konnte eine thermodynamisch-einwandfreie analytische Berechnung der Nernstspannung bei verschwindend kleinen Wasserdampfkonzentrationen am Eingang der Zelle nicht durchgeführt werden. Allerdings konnten mit dem angeführten Modell qualitative Vergleiche zwischen verschiedenen Polarisationskurven bezüglich auftretender Gasverluste angestellt werden, weshalb das Modell für diese Arbeit als ausreichend genau eingestuft wurde. Des Weiteren stellte dieses Modell die in der Vorlesung *Gasanwendungs- und Brennstoffzellentechnik* [58] vermittelte Berechnungsgrundlage für SOFC-Zellen dar, was die Genauigkeitseinstufung zusätzlich bekräftigte. Detaillierte Betrachtungen von weiteren in der Literatur angeführten Modellen wurden daher nicht angestellt, können jedoch in der Arbeit von S. Preißl [13] nachgeschlagen werden.

5.1.3 Messungsvergleich

Für die Berechnung der kathodenseitigen Gasverluste wurden die Zellspannungskurven für die in Tabelle 5.2 angeführten Betriebszustände nach dem in Punkt 5.1.1 *Berechnungsmodell* beschriebenen Berechnungsmodell ermittelt und mit gemessenen Kurven verglichen. Durch Ändern des Soll-Anodenvolumenstroms \dot{V}_A und Soll-Kathodenvolumenstroms \dot{V}_K konnten die errechneten Kurven den gemessenen Kurven angenähert und letztendlich auf die Gasverluste geschlossen werden. Es gilt zu erwähnen, dass der Elektrolytwiderstand R_{el} aus Impedanzmessungen und die Leerlaufspannungen OCV aus elektrochemischen Untersuchungen ermittelt wurden.

Tabelle 5.2: Berechnungsparameter

Variable	Bezeichnung	Rechnung 1	Rechnung 2	Einheit
T_{Cell}	Betriebstemperatur	1073		K
p_{Cell}	Betriebsdruck	1		bar
A	Aktivfläche	81		cm ²
\dot{V}_A	Soll-Anodenvolumenstrom	2.4		l/min
\dot{V}_K	Soll-Kathodenvolumenstrom	2		l/min
ν_{A,H_2}	Volumenanteil H ₂ Anode	25	45	%
ν_{A,N_2}	Volumenanteil N ₂ Anode	75	55	%
ν_{K,O_2}	Volumenanteil O ₂ Kathode	21		%
ν_{K,N_2}	Volumenanteil N ₂ Kathode	79		%
OCV	Leerlaufspannung (aus Messung)	1.214	1.215	V
R_{el}	Elektrolytwiderstand (aus Messung)	4.4		mΩ

Als Vergleichsbasis wurden Polarisationskurven einer ASC-Zelle herangezogen, welche bei den in Tabelle 5.2 angeführten Betriebszuständen im alten Zellhalter bei einem kathodenseitigen Sollvolumenstroms von 2 l/min gemessen wurden. In weiterer Folge wurden zur Unterscheidung der Betriebszustände nur die Wasserstoffkonzentrationen des Anodengases angegeben, der Rest des Anodengases bestand aus Stickstoff, was nicht mehr vermerkt wurde. Aufgrund hoher kathodenseitiger Gasverluste (Details dazu siehe 3.1.1 *Dichtheit* in Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand*) konnten bei diesem Volumenstrom deutliche Konzentrationsverluste beobachtet werden, vor allem bei Wasserstoffkonzentrationen im Anodengas von 45 %. Diese zeichneten sich als starkes Abfallen der Polarisationskurven im Bereich der unteren Zellgrenzspannung von 0.7 V ab. Bei höheren kathodenseitigen Volumenströmen konnte in diesem Bereich noch ein linearer Kurvenverlauf beobachtet werden, weswegen diese Kurven für Vergleichszwecke als ungeeignet betrachtet wurden.

Im ersten Schritt wurden für die in Tabelle 5.2 angeführten Betriebszustände die Zellspannungskurven errechnet, was in Punkt 5.1.1 *Berechnungsmodell* detailliert erklärt wurde. Diese wichen jedoch von den gemessenen Kurven ab, da die realen Volumenströme aufgrund von Gasverlusten deutlich kleiner ausfielen und nur ein Teil der in den Kanälen strömenden Gase an den Reaktionen teilnahm. Um den kathodenseitigen Gasverlust nun abschätzen zu können, wurde der Kathodenvolumenstrom so lange verringert, bis die Form der berechneten Kurve mit der Form der gemessenen Kurve in horizontaler Richtung übereinstimmte. In weiterer Folge wurde der Anodengasstrom reduziert, um gemessene und errechnete Kurven vertikal aneinander angleichen zu können. Da die Gasverluste an der Anodenseite jedoch als äußerst gering abgeschätzt wurden ($\pm 1\%$), konnte durch die Differenz zwischen anodenseitigem Sollvolumenstrom und eingestelltem Volumenstrom der Anteil an reaktivem Gas abgeschätzt werden. Aus der Differenz zwischen dem Sollvolumenstrom und dem adaptierten Volumenstrom auf der Kathodenseite und unter Kenntnis des Anteils an reaktivem Gas konnte mit diesem Modell der Kathodengasverlust grob abgeschätzt werden. Abbildung 5.3 zeigt das beschriebene Vorgehen zur Annäherung der errechneten Kurve an die gemessene Kurve durch Variation von Kathoden- und Anodengasstrom. Eine Verringerung des Kathodengasstroms ließ die Kurve nach links wandern und führte zu Konzentrationsverlusten, die ein starkes Abfallen der Kurve am Ende verursachten. Eine Verringerung des Anodengasstroms ließ die Kurve nach unten wandern. Im folgenden Punkt wird die Vorgehensweise zur rechnerischen Bestimmung der Zellspannung beschrieben.

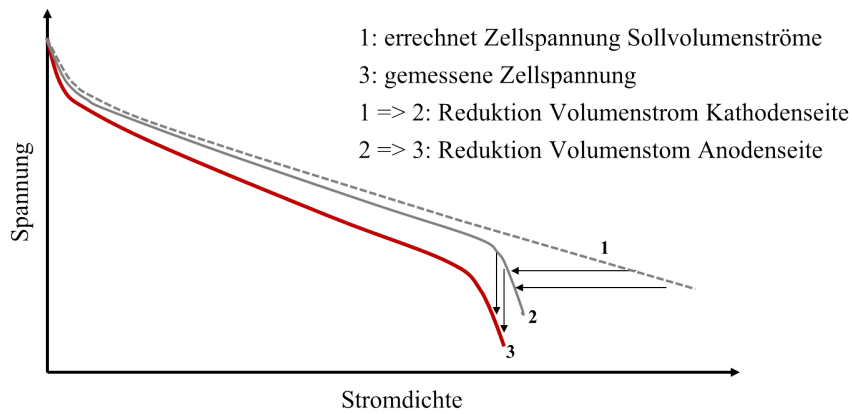


Abbildung 5.3: Vorgehensweise zur Bestimmung der kathodenseitigen Gasverluste.

Mit dem in Punkt 5.1.1 *Berechnungsmodell* diskutierten Modell wurden nun für die zu Beginn in Tabelle 5.2 angeführten Betriebszustände bei 25 % und 45 % Wasserstoff im Anodengas die Nernstspannungen E_N und Zellspannungen $E_{Z,calc}$ errechnet. Die Zellspannungen $E_{Z,calc}$ konnten in weiterer Folge durch Anpassen von Anoden- und Kathodengasstrom den gemessenen Kurven $E_{Z,mess}$ angenähert werden, um letztendlich auf die kathodenseitigen Gasverluste schließen zu können.

Im ersten Schritt wurde die Nernstspannung E_N und die Zellspannung $E_{Z,calc}$ bei 25 % Wasserstoffkonzentration im Anodengas bei einem kathodenseitigen Sollvolumenstrom von 2 l/min und einem anodenseitigen Sollvolumenstrom von 2.4 l/min errechnet. Abbildung 5.4 (a) zeigt die berechneten Spannungsverläufe der Nernstspannung E_N (---) und der Zellspannung $E_{Z,calc}$ (---) bei 2 l/min Kathodengasstrom. Die Kurven verliefen dabei ab ca. 0.1 A/cm^2 linear, es konnten keine Konzentrationsverluste ausgemacht werden. Als Grund dafür konnte die ausreichende Menge an zur Verfügung stehendem Sauerstoff genannt werden, was in Abbildung 5.5 (a) an einer maximalen Sauerstoffausnutzung $U_{f,O_2,2l}$ (—) von ca. 30 % zu sehen ist. Durch Verringerung des kathodenseitigen Volumenstroms von 2 l/min auf 0.45 l/min konnte ein früheres Abfallen der Zellspannungskurve $E_{Z,calc,0.45l}$ (—), also Konzentrationsverluste, erzwungen werden. Die Kurve wurde dabei horizontal der gemessenen Zellspannungskurve $E_{Z,mess}$ (•••) angenähert. Diese Konzentrationsverluste sind in Abbildung 5.4 (a) durch Erreichen der maximalen Sauerstoffausnutzung $U_{f,O_2,0.45l}$ (—) von 100 % bei 0.3 A/cm^2 zu begründen. Die Wasserstoffausnutzung U_{f,H_2} wurde durch Ändern des kathodenseitigen Volumenstroms nicht beeinflusst, was an den gleichen Steigungen der Ausnutzungskurven für 2 l/min Kathodengasstrom $U_{f,H_2,2l}$ (—) und 0.45 l/min Kathodengasstrom $U_{f,H_2,0.45l}$ (---) zu sehen ist. Die Differenz zwischen Sollvolumenstrom und angepasstem Volumenstrom betrug daher $2\text{ l/min} - 0.45\text{ l/min} = 1.55\text{ l/min}$. Diese konnte jedoch nicht zur Gänze den Gasleckagen zugeschrieben werden, da noch ein vertikaler Abstand zwischen errechneter und gemessener Kurve zu verzeichnen war. Durch Anpassen des Anodenvolumenstroms konnten die Kurven in vertikaler Richtung angenähert werden. Da die Anodenseite als weitestgehend gasdicht betrachtet werden konnte ($\pm 1\%$), würde die Differenz zwischen Sollvolumenstrom und angepasstem Volumenstrom der Anodenseite den Anteil des an den Reaktionen teilnehmenden Anodengases beschreiben. Da sich die Geometrien der Strömungskanäle von Anoden- und Kathodenseite annähernd glichen, konnte mit diesem Korrekturfaktor der Kathodengasstrom ebenfalls korrigiert werden:

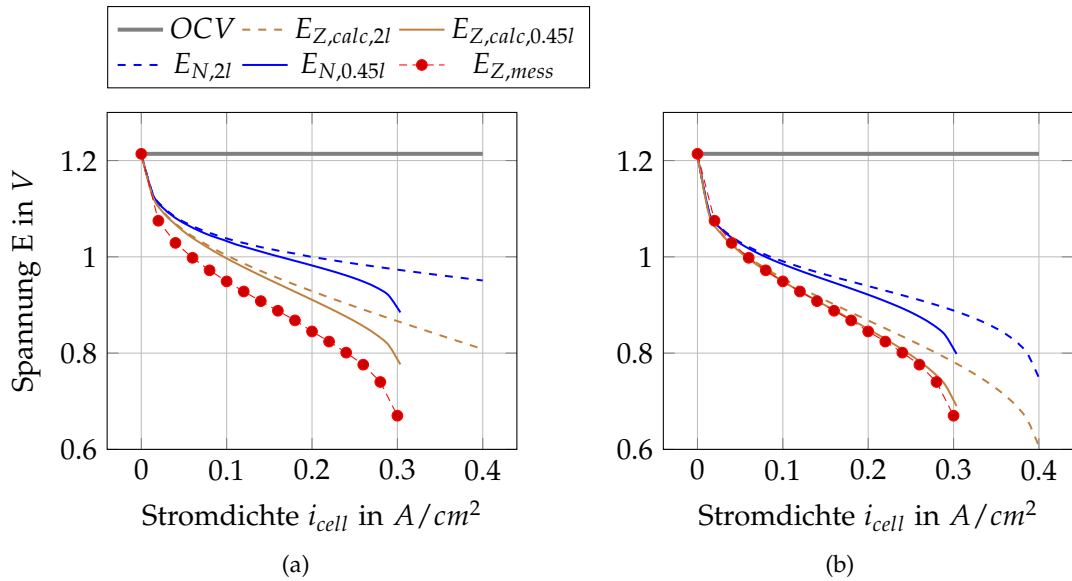


Abbildung 5.4: UI-Kennlinie bei 25% H_2 und (a) 2.4 l/min sowie (b) 1 l/min anodenseitig und 2 l/min, sowie 0.45 l/min Luft kathodenseitig.

Da die Kurve für die errechnete Zellspannung $E_{Z,calc}$ bei 0.45 l/min Kathodengasstrom (—) deutlich über der gemessenen Zellspannungskurve (—•—) verlief, musste der anodenseitige Volumenstrom ebenfalls verringert werden, um errechnete und gemessene Kurve zusammenfallen zu lassen. Dies konnte durch eine Verringerung des anodenseitigen Volumenstroms von 2.4 l/min auf 1 l/min erreicht werden, wie in Abbildung 5.4 (b) zu sehen ist. Die vertikale Verschiebung der errechneten Zellspannungskurve $E_{Z,calc,0.45j}$ (—) nach unten konnte durch die Änderung der Kurve zur Beschreibung der Wasserstoffausnutzung begründet werden. In Abbildung 5.5 (b) ist eine deutlich höhere Steigung der Kurven $U_{f,H_2,2l}$ (—) und $U_{f,H_2,0.45l}$ (---) ersichtlich, was auf ein geringeres Angebot an Wasserstoff und somit einen höheren Ausnutzungsgrad zurückzuführen ist. Aus diesen Einstellungen konnte geschlossen werden, dass 1.4 l/min der 2.4 l/min des Anodengasstromes, also 58 %, nicht an der Reaktion teilnahmen.

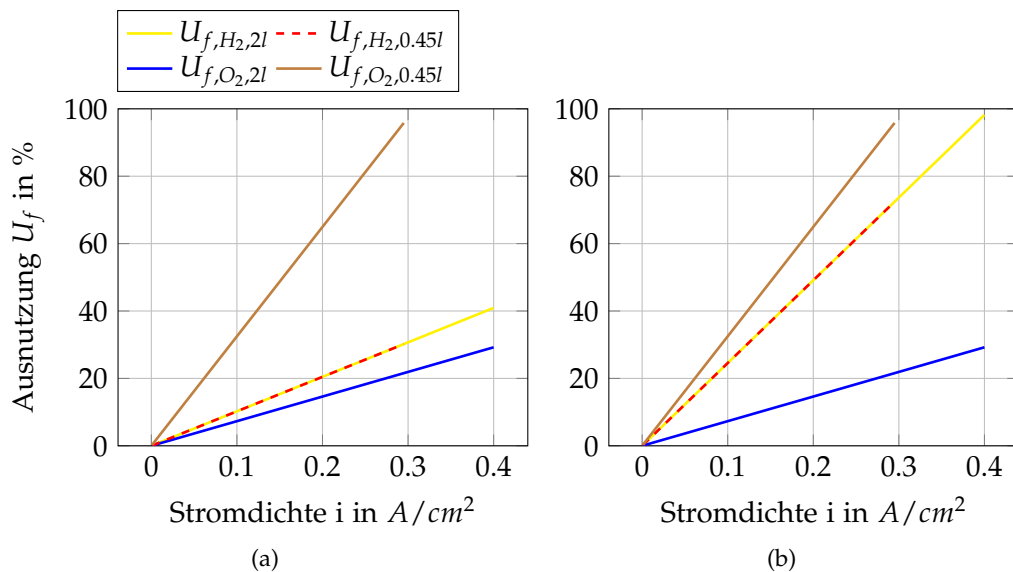


Abbildung 5.5: Ausnutzungsgrade bei 25% H_2 und (a) 2.4 l/min sowie (b) 1 l/min anodenseitig und 2 l/min, sowie 0.45 l/min Luft kathodenseitig.

Der Kathodengasstrom konnte nun korrigiert werden und ein Kathodengasverlust von $2\text{ l/min} \cdot 58\% - 0.45\text{ l/min} = 0.71\text{ l/min}$ unter oben genannten Angaben errechnet werden, was einem prozentuellen Verlust von 36% entsprach.

In weiterer Folge wurde für eine Wasserstoffkonzentration von 45% im Anodengas die Rechnung nach der gleichen Vorgehensweise wie für die Kurven bei 25% H_2 wiederholt und die Ergebnisse erneut in Diagrammen angeführt. Wie in Abbildungen 5.6 und 5.7 zu erkennen ist, unterschieden sich die Kurven bei 45% Wasserstoff von denen bei 25% Wasserstoff dahingehend, dass die Grenze der möglichen Sauerstoffausnutzung nach unten verschoben war, so dass die Zellen nur mit ca. 0.25 A/cm^2 belastet werden konnten. Dies war darauf zurückzuführen, dass für die größere Menge an Wasserstoffmolekülen auch mehr Sauerstoffmoleküle für die Reaktionen benötigt wurden. Die horizontale Annäherung der Kurven konnte durch Reduktion des Kathodengasstroms von 2 l/min auf 0.4 l/min erreicht werden. Zusätzlich dazu erhöhte sich der Anteil des unbeteiligten Anodengasstromes von 1.4 l/min bei 25% H_2 auf 1.6 l/min bei 45% H_2 , da die Kurven vertikal durch Verringerung des Anodengasstroms von 2.4 l/min auf 0.8 l/min angenähert werden konnten. Dies entsprach einem prozentuellen Anstieg des Anteils an reaktivem Anodengas von 58% auf 67%.

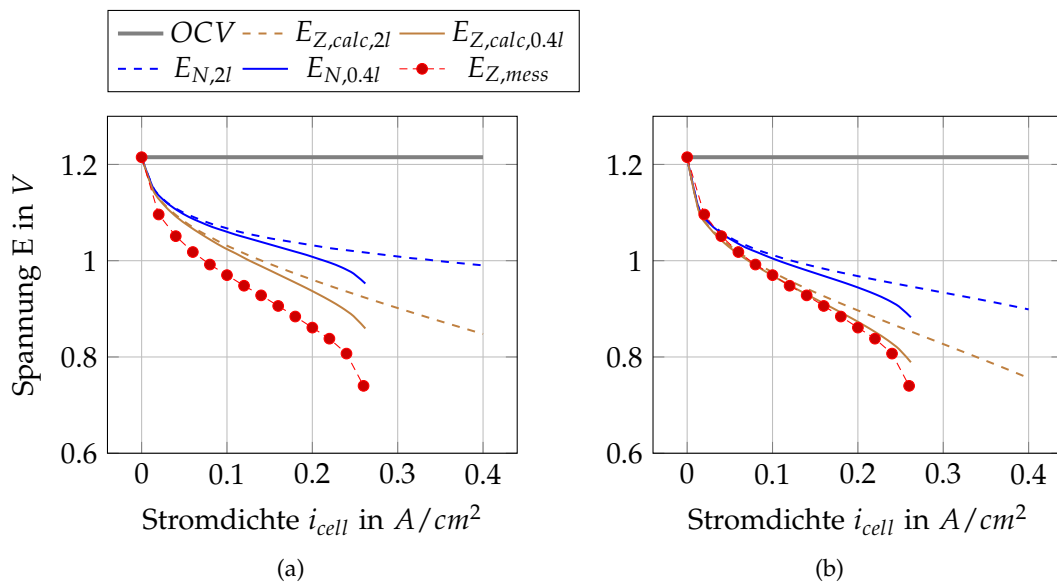


Abbildung 5.6: UI-Kennlinie bei 45% H_2 und (a) 2.4 l/min sowie (b) 0.8 l/min anodenseitig und 2 l/min , sowie 0.4 l/min Luft kathodenseitig.

Daraus lies sich ein Kathodengasverlust von $2\text{ l/min} \cdot 67\% - 0.4\text{ l/min} = 0.94\text{ l/min}$ errechnen, was einem prozentuellen Verlust von 47% entsprach.

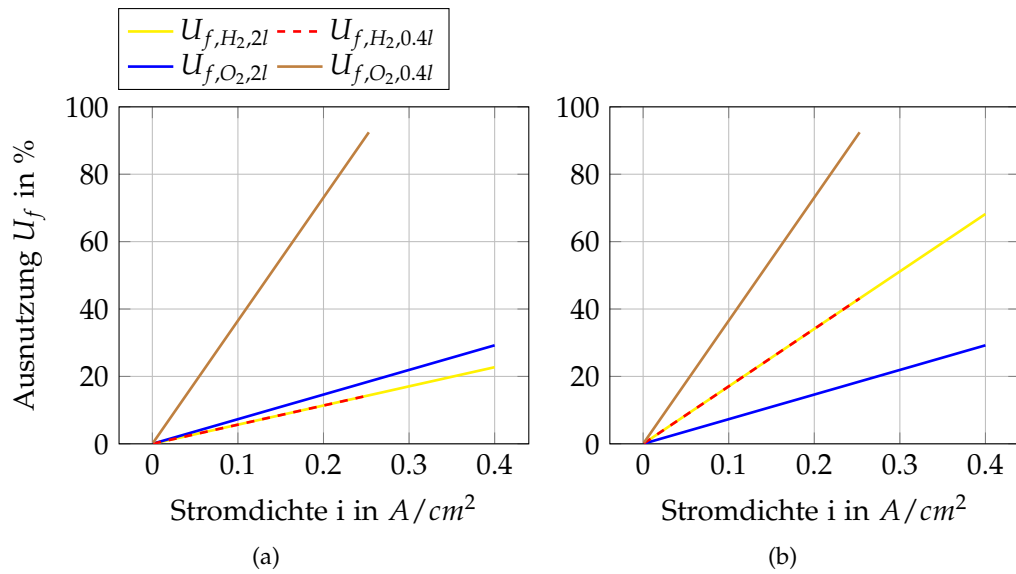


Abbildung 5.7: Ausnutzungsgrade bei 45% H_2 und (a) 2.4 l/min sowie (b) 0.8 l/min anodenseitig und 2 l/min, sowie 0.4 l/min Luft kathodenseitig.

5.2 Strömungsverhalten

Um eine optimale Umsetzung der zugeführten Komponenten in einer Brennstoffzelle gewährleisten zu können, ist es notwendig, dass in den Kanälen der Anoden- und Kathodenseite laminare Strömungsverhältnisse vorherrschen [2]. Im Kathodenstempel des alten Zellhalters wurden die Strömungskanäle mit einer Breite von 1.5 mm und einer Tiefe von 3 mm ausgeführt, im Anodenhalter mit einer Breite von 1.45 mm und einer Tiefe von 1.5 mm , was auch in Abbildung 3.7 ersichtlich ist. Im neuen Kathodenhalter sollte die Geometrie der Strömungskanäle denen des Anodenhalters gleichen, da eine symmetrische Anströmung der Zelle für das Abfließen der Reaktionen von Vorteil ist. Um laminare Strömungsbedingungen bei Kanälen mit einer Breite von 1.45 mm und einer Tiefe von 1.5 mm gewährleisten zu können, wurde die Reynoldszahl für diese Kanalgeometrie (alter Anodenhalter) nachgerechnet. Zusätzlich dazu wurde die Reynoldszahl in den Zuleitungen überprüft, um auch dort laminare Strömungsverhältnisse sicherstellen zu können. Die verwendeten Rechenparameter sind in Tabelle 5.3 ersichtlich.

Tabelle 5.3: Berechnungsparameter

Symbol	Wert	Beschreibung
d_l	6.3 mm	Durchmesser Einlassleitung
\dot{V}_l	4 l/min	Einlassvolumenstrom
b_k	1.45 mm	Kanalbreite
t_k	1.5 mm	Kanaltiefe
n_k	32	Kanalanzahl
Simulationsergebnisse		
z_{max}	6.7 m/s	maximale Kanalgeschwindigkeit [13]
z_{avg}	4.95 m/s	mittlere Kanalgeschwindigkeit [13]
Luftparameter		
p	1.01325 bar	Zuleitungsdruck
T_l	393 K	Zuleitungstemperatur
T_o	1073 K	Ofentemperatur
R_{Luft}	287 J/kgK	Gaskonstante Luft
ν_{Luft}	$1.326 \cdot 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$	kinematische Viskosität Luft bei Ofentemperatur

Die Reynoldszahlen wurden mit dem höchsten verwendeten Kathodenvolumenstrom von 4 l/min gerechnet. Mit der idealen Gasgleichung wurde die Dichte bei Zuleitungstemperatur nach Gleichung 5.24 errechnet und der zugeführte Luftmassenstrom bestimmt. Dieser konnte anschließend, durch Bestimmung der Luftdichte im Ofen nach Gleichung 5.24, auf einen Volumenstrom im Ofen umgerechnet werden. Mit diesem Volumenstrom konnte nun für die Zuleitungs- und Strömungskanalquerschnitte die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten v_{mittel} bestimmt werden. Da die Verteilung des Anodengasstroms auf die Strömungskanäle beim alten Zellhalter ungleichförmig erfolgte und folglich die Kanäle in der Mitte des Strömungsfeldes mit einem höheren Gasstrom durchflossen wurden, musste dies durch einen Faktor berücksichtigt werden. S. Preißl simulierte in seiner Diplomarbeit [13] die Strömungsverteilung im Anodenhalter des alten Zellhalters und bestimmte die maximale Kanalgeschwindigkeit z_{max} , sowie die mittlere Kanalgeschwindigkeit z_{avg} bei einem kathodenseitigen Volumenstrom von 4 l/min . Aus diesen

Größen konnte eine Geschwindigkeitsüberhöhung z_{ue} nach Gleichung 5.25 mit 1.354 errechnet werden. Mit diesem Faktor wurde die errechnete, mittlere Strömungsgeschwindigkeit in den Kanälen aufgewertet. Für die Zuströmungsleitungen wurde dieser Faktor nicht verwendet.

$$\rho = \frac{p}{R_{Luft} \cdot T} \quad (5.24)$$

$$z_{ue} = z_{max} / z_{avg} \quad (5.25)$$

Die Reynoldszahlen für die Strömungskanäle und die Gaszuleitungen konnten nach Gleichung 5.26 mit [40] für die Strömungskanäle und mit [277] für den kreisförmigen Zuleitungsquerschnitt errechnet werden. d_{hyd} repräsentierte dabei den hydraulischen Durchmesser, was beim Zuleitungsrohr dem Leitungsdurchmesser und bei den rechteckigen Kanälen vier mal der Querschnittsfläche geteilt durch den Rechteckumfang entsprach. [60]

$$Re_{max} = \frac{v_{mittel} \cdot z_{ue} \cdot d_{hyd}}{v_{Luft}} \quad (5.26)$$

Da laminare Strömungsverhältnisse für Reynoldszahlen bis 2300 bei Durchströmung von kreisförmigen oder rechteckigen Querschnitten vorherrschen, konnten für die neuen Zellhalterkonzepte die Geometrie der Strömungskanäle des Anodenhalters des alten Zellhalters, sowie die Geometrie der Zuleitungen, übernommen werden. [60]

Ein vollständiges Berechnungsprotokoll ist unter Punkt [61] im Quellenverzeichnis angeführt.

5.3 Leitungsdimensionierung

Da die Platinleitungen zur Kontaktierung der Zelle einen treibenden Kostenfaktor darstellten, wurde die Mindestanzahl an notwendigen Leitungen errechnet, um die Zelle mit einer Maximalstromdichte von $1 A/cm^2$ belasten zu können, ohne dem Schmelzpunkt des Metalls zu nahe zu kommen.

Als Modell wurde dazu der erste Hauptsatz der Thermodynamik nach Gleichung 5.27 an einem vertikalen Zylinder, welcher eine Platinleitung charakterisiert, die mit einem elektrischen Teilstrom durchflossen wird, angewandt. Die linke Seite repräsentierte dabei den abgegebenen Wärmestrom nach dem Newton'schen Wärmeübergangsmodell, die rechte Seite den produzierten Wärmestrom aufgrund von Leitungswiderständen [60]. Tabelle 5.4 zeigt die verwendeten Berechnungsparameter.

$$\alpha \cdot M_L \cdot (T_L - T_O) = I_{max}^2 \cdot R_L \quad (5.27)$$

Tabelle 5.4: Berechnungsparameter Leitungsdimensionierung

Variable	Bezeichnung	Wert	Einheit
d_L	Leitungsdurchmesser	1	mm
l_L	freie Leitungslänge in Ofen	100	mm
n_L	Leitungsanzahl	8	–
A_{Zelle}	Aktivfläche	81	cm ²
j_{max}	Maximalstromdichte	1	A/cm ²
T_O	Ofentemperatur	1073	K
p_O	Ofendruck	1	bar
Luftparameter			
λ_{Luft}	Wärmeleitfähigkeit Luft	0.08728	W/mK
ν_{Luft}	kinematische Viskosität Luft	$2.3 \cdot 10^{-4}$	m ² /s
Pr_{Luft}	Prandtl-Zahl Luft	0.7381	
Materialkennwerte Platin			
T_S	Schmelzpunkt	2041.5	K
α_R	linearer Widerstandstemperaturkoeffizient	$3.8 \cdot 10^{-3}$	1/K
ρ_{20}	spezifischer Widerstand bei 20 °C	0.105	$\Omega \cdot mm^2/m$
Materialkennwerte Gold			
T_S	Schmelzpunkt	1337.2	K
α_R	linearer Widerstandstemperaturkoeffizient	$3.9 \cdot 10^{-3}$	1/K
ρ_{20}	spezifischer Widerstand bei 20°C	0.02214	$\Omega \cdot mm^2/m$

Im ersten Schritt musste der Leitungswiderstand R_L , welcher für die thermischen Verluste bei der Stromübertragung entscheidend ist und somit zur Aufheizung des Drahtes führte, aus Gleichungen 5.29 und 5.30 errechnet werden, wobei A_L den Leitungsquerschnitt repräsentierte.

$$I_{max} = j_{max} \cdot A_{Zelle} / n_L \quad (5.28)$$

$$\rho = \rho_{20} \cdot (1 + \alpha_R \cdot (T_L - 20)) \quad (5.29)$$

$$R_L = \rho \cdot l_L / A_L \quad (5.30)$$

Im nächsten Schritt musste der Wärmeübergangskoeffizient α bestimmt werden. Zur Berechnung des Koeffizienten wurde, wie in der Kapiteleinleitung erwähnt, eine sich vertikal im Ofen befindliche Platinleitung herangezogen, welche der freien Konvektion in der Ofenatmosphäre ausgesetzt ist. Diese wurde als vertikale Fläche laut VDI-Wärmeatlas [62] modelliert, wobei $Nu_{L_{char},Platte}$ der Nusseltzahl für die charakteristische Länge L_{char} einer ebenen Platte (siehe Gleichung 5.32), Gr der Graßhofzahl und Ra der Rayleighzahl entsprach. Auf die verwendeten empirischen Formeln zur Bestimmung der Nusseltzahl $Nu_{L_{char}}$ wurde nicht näher eingegangen. Diese können dem VDI-Wärmeatlas [62] entnommen werden. Die Luftparameter wurden bei mittlerer Temperatur zwischen

Ofen und Leiter bestimmt. Mit Gleichungen 5.32 bis 5.37 konnte der Wärmeübergangskoeffizient α errechnet werden und mit dem ersten Hauptsatz 5.27, wobei M_L die Leitermantelfläche und I_{max} den Maximalstrom pro Leiter nach 5.28 repräsentierten, die Leitertemperatur T_L mit 1898 K bestimmt werden. Der Abstand zum Platinschmelzpunkt betrug daher 143 K, weswegen keine Einsparungen an Platinleitungen vorgenommen werden dürften, um einen Sicherheitsabstand von mindestens 100 K zwischen Leitertemperatur und Platinschmelzpunkt einzuhalten.

$$\alpha = Nu_{L_{char}} \cdot \lambda_{Luft} / L_{char} \quad (5.31)$$

$$L_{char} = l_L \quad (5.32)$$

$$Gr = \frac{g \cdot L_{char}^3 \cdot 1/T_O \cdot (T_L - T_O)}{v_{Luft}^2} \quad (5.33)$$

$$Ra = Gr \cdot Pr_{Luft} \quad (5.34)$$

$$f_{1Pr} = \left(1 + (0.492/Pr_{Luft})^{9/16}\right)^{-16/9} \quad (5.35)$$

$$Nu_{L_{char},Platte} = \left(0.825 + 0.387 \cdot (Ra \cdot f_{1Pr})^{1/6}\right)^2 \quad (5.36)$$

$$Nu_{L_{char}} = Nu_{L_{char};Platte} + 0.435 \cdot l_L / d_L \quad (5.37)$$

Bei Annahme eines Sicherheitsabstands zwischen Leiter- und Schmelztemperatur von 100 K und einer direkten Kontaktierung der Leitungen mit der Stromschiene, wobei auf Schweißpunkte verzichtet werden könnte, wurde eine Variantenstudie durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 ersichtlich. Im ersten Fall wurde bei gleichbleibender Anzahl an Leitungen von 8 Stück und einem Leitungsdurchmesser von 1 mm eine Maximalstromdichte von 1.053 A/cm² errechnet. Sollten mindestens 2 A/cm² erreicht werden können, müssten, bei gleichbleibendem Leitungsdurchmesser von 1 mm, 16 Leitungen verwendet werden. Eine Verringerung des Durchmessers auf 0.5 mm würde 32 Leitungen erfordern. Mehr als 8 Leitungen würden jedoch zu Problemen bei der Rausführung dieser aus dem Gehäuse führen. Vor allem das Abdichten der notwendigen Leitungsnuten und das Anbringen der Leitungen an den Netzen wäre nur unter erheblichem Aufwand möglich. Eine Vergrößerung des Leiterdurchmessers würde die Biegsamkeit der Drähte sehr stark verringern, so dass diese nur mehr schwer aus dem Zellhalter geführt und zu den Kontaktklemmen gebogen werden könnten. Aus diesem Grund wurde an der Konfiguration mit 8 Leitungen mit jeweils 1 mm Durchmesser für die neuen Zellhalterkonzepte nichts geändert.

Tabelle 5.5: Parameterstudie Platinleitungen

Variable	Bezeichnung	Parameter			Einheit
d_L	Leitungsdurchmesser	1	1	0.5	mm
n_L	Leitungsanzahl	8	16	32	–
J_{max}	Maximalstromdichte	1.053	2	2	A/cm ²

Des Weiteren wurde das Verhalten von Goldleitungen betrachtet, was vor allem für den Einsatz in segmentierten Zellhaltern von Interesse wäre. Aufgrund beengter Platzverhältnisse und mehrerer kleiner Kontaktnetze könnten Platinleitungen mit 1 mm , nur schwer aus dem Zellhalter geführt werden. Goldleitungen könnten aufgrund der höheren Leitfähigkeit des Materials dünner ausgeführt und somit leichter aus dem Zellhalter geführt werden. Es wurden für einen Sicherheitsabstand von ebenfalls 100 K zwischen Leiter- und Schmelztemperatur Berechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 5.6 ersichtlich sind.

Tabelle 5.6: Parameterstudie Goldleitungen

Variable	Bezeichnung	Parameter			Einheit
d_L	Leitungsdurchmesser	0.5	0.5	1	mm
n_L	Leitungsanzahl	4	8	4	–
J_{max}	Maximalstromdichte	1.005	2	2	A/cm^2

Für eine maximale Stromdichte von 2 A/cm^2 würden bereits 8 Leitungen mit jeweils 0.5 mm Durchmesser genügen. Für die Maximalstromdichte von 1 A/cm^2 würden bereits 4 Leitungen mit jeweils 0.5 mm Durchmesser genügen. Der spezifische Goldpreis k_{Au} ist laut Edelmetallkursen um den Faktor 1.34 höher als der Platinpreis k_{Pt} [63]. Bei Annahme gleicher Leitungslängen könnte durch den Einsatz von Goldleitungen 72% an Edelmetallgewicht erspart werden, das Platingewicht m_{Pt} würde daher um den Faktor 3.6 höher als das Goldgewicht m_{Au} der Leitungen sein. Durch Gegenüberstellen der Leitungskosten K_i nach Gleichung 5.38, konnte ein Faktor zwischen Platin- und Goldkosten von 2.69 errechnet werden. Dies würde bedeuten, dass durch den Einsatz von Goldleitungen 62% an Leitungskosten eingespart werden könnten, unter Vernachlässigung etwaiger Unterschiede in den Herstellkosten.

$$\frac{K_{Pt}}{K_{Au}} = \frac{m_{Pt} \cdot k_{Pt}}{m_{Au} \cdot k_{Au}} = \frac{3.6 \cdot m_{Au} \cdot k_{Pt}}{m_{Au} \cdot 1.34 \cdot k_{Pt}} = \frac{3.6}{1.34} = 2.69 \quad (5.38)$$

Da sich jedoch das Verschweißen von Goldleitungen mit nur 0.5 mm Durchmesser an Platin- und Nickelnetze als äußerst schwierig erweisen würde und am Institut auch in weiterer Zukunft auf Platinnetze zur Kathodenkontaktierung gesetzt wird, werden in den neuen Zellhaltern weiterhin Platinleitungen verwendet werden.

Ein vollständiges Berechnungsprotokoll ist für Platin unter Punkt [64] und für Gold unter Punkt [65] im Quellenverzeichnis angeführt.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die Kathodengasverluste des alten Zellhalters abgeschätzt, der Strömungszustand in den Gaszuleitungen und Strömungskanälen nachgerechnet und die Anzahl der notwendigen Platinleitungen für eine vorgegebene Maximalstromdichte errechnet.

Die Kathodengasverluste konnten, für einen anodenseitigen Sollvolumenstrom von 2.4 l/min und einem kathodenseitigen Sollvolumenstrom von 2 l/min bei einer Wasserstoffkonzentration von 25% im Anodengas mit 36% errechnet werden. Bei 45% Wasserstoff im Anodengas würden sich diese nach dem verwendeten Berechnungsmodell sogar auf 47% erhöhen. Da der Sollvolumenstrom für beide Konzentrationen nicht verändert und der gleiche Zellhalter verwendet wurde,

sollten für beide Betriebszustände die gleichen Gasverluste errechnet werden können. Der doch deutliche Unterschiede zwischen den Verlusten könnte eventuell auf Messfehler der Polarisationskurven für beide Konzentrationen oder eine zu ungenaue Annäherung an diese zurückgeführt werden, weshalb beim Annähern der errechneten Kurven an die gemessenen Kurven und der darauf folgenden Auswertung der Volumenstromdifferenzen falsche Leckageströme errechnet wurden. Allerdings konnte mit diesen Ergebnissen die Größenordnung der Leckagen abgeschätzt werden, welche ein Drittel bis die Hälfte des zugeführten Kathodengasstroms ausmachten. Dies bekräftigte erneut den Bedarf nach einem neuen Zellhalter, mit welchem diese Kathodengasverluste weitestgehend vermieden werden könnten, um vor allem den Gasverbrauch und somit die Betriebskosten in Zukunft zu senken.

Da laminare Strömungsverhältnisse in den Strömungskanälen um die Zelle für einen optimalen Betrieb dieser notwendig sind, wurden diese für die Gaszuleitungen und Strömungskanäle nachgerechnet. In beiden Bereichen wurde mit großen Sicherheiten die Grenze zum Umschlag von laminarer- zu turbulenter Strömung nicht erreicht, weshalb die Geometrien der Zuleitungen und Strömungskanäle für die neuen Zellhalter übernommen werden konnten.

Mit der derzeitigen Konfiguration von 8 Platinleitungen mit jeweils 1 mm Durchmesser zur Kontaktierung von Anoden- und Kathodenseite könnte die Zelle mit einer maximalen Stromdichte von 1.053 A/cm^2 betrieben werden, wobei ein Sicherheitsabstand zum Schmelzpunkt des Edelmetalls von 100 K eingehalten werden würde. Durch den Einsatz von Goldleitungen könnten 62% der Kosten für die Kontaktleitungen eingespart werden. Allerdings wäre die Handhabung dieser, vor allem im Bezug auf das Verschweißen mit den Kontaktnetzen, deutlich umständlicher im Vergleich zu den Platinleitungen, weshalb auch in weiterer Folge auf Platinleitungen zur Kontaktierung gesetzt wurde.

6 Konstruktive Umsetzung

In Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand* wurde auf die Schwachstellen des alten Zellhalters eingegangen. Es sollten Lösungen für die hohen Gasverluste auf der Kathodenseite, die zu geringe und nicht variable mechanische Zelllast, die umständlich verwirklichte Kontaktierung des Anoden- und Kathodennetzes, die strömungstechnisch ungünstige Führung der Arbeitsgase und im Allgemeinen die aufwändige Assemblierung des Zellhalters, erarbeitet werden. Ein Überblick über den Stand der Technik im Bereich der Zellhalter für SOFC-Einzelzellen wurde durch eine umfangreiche Literaturrecherche geschaffen. Diese lieferte eine Vielzahl an Ideen für den Entwurf der neuen Zellhaltersysteme, zeigte aber auch mögliche konstruktive Einschränkungen auf. Des Weiteren wurden Recherchen zu möglichen Dichtmedien für SOFC-Zellen angestellt. Der Einsatz dieser als elastische Ausgleichselemente konnte den Entwurf von Zellhalterkonzepten mit 1-teiliger Kathoden- oder Anodenseite erst ermöglichen, weshalb unterschiedliche Medien auf deren Eignung rechnerisch, aber auch messtechnisch untersucht wurden. Mit Hilfe von Berechnungen der vorhandenen Gasleckagen im alten Zellhalter, der Strömungszustände in Zuleitungen und Strömungskanälen sowie der maximal möglichen elektrischen Belastung der Kontaktierungsleitungen konnten die Schwachstellen des alten Zellhalters auch quantitativ abgeschätzt werden. Mit den Erkenntnissen aus Recherchen über den Stand der Technik und den Berechnungen konnten konkrete Konzepte zum Lösen der in Punkt 3.1 *Schwachstellen* formulierten Schwachstellen des alten Prüfstandes und im Speziellen des alten Zellhalters erarbeitet werden.

Im ersten Schritt wurde die Kathodenseite optimiert, wobei als Hauptziel die Reduktion der hohen Gasleckagen definiert wurde. Dieses Ziel sollte hauptsächlich durch die Verringerung der Bauteilanzahl erreicht werden. Mit den Erkenntnissen aus Punkt 4.2 *Dichtungen* über die Eignung von SOFC-Dichtmaterialien als elastische Ausgleichselemente konnten 1-teilige Kathodenhalter entworfen werden. Diese konnten als annähernd gasdicht betrachtet werden. Die aufgebrachte mechanische Last wurde dabei auf die Aktivfläche und über eine Dichtung auf den Kathodenrahmen aufgebracht, weshalb eine exakte Ermittlung der Aktivflächenbelastung nur bei bekannter Nachgiebigkeit der Dichtung möglich wäre. Die Nachgiebigkeiten der in Frage kommenden Dichtmedien konnten jedoch, wie in Punkt 4.2 *Dichtungen* beschrieben, nur abgeschätzt werden. Aus diesem Grund wurde, um die aufgebrachte mechanische Last eindeutig der Aktivfläche zuordnen zu können, auch ein 2-teiliger Kathodenhalter entwickelt.

Im nächsten Schritt folgte die Optimierung der Anodenseite. Grundplatte und Anodenhalter des alten Konzeptes wurden zu einem Bauteil zusammengefasst, um einerseits Gasverluste vermeiden zu können und andererseits die in Punkt 3.1.3 *Kontaktierung und Leitungsführung* erläuterte aufwändige Leitungsführung der Platinleitungen zu vereinfachen.

Abschließend wurde ein pneumatisches Belastungssystem entwickelt, mit welchem die mechanische Zelllast deutlich erhöht und während des Betriebs auch variiert werden konnte. Alternativ wurde das Konzept eines mechanischen Belastungssystems erarbeitet, welches jedoch aufgrund deutlicher Nachteile gegenüber dem pneumatischen System nicht realisiert wurde.

Durch Kombination von alter Anodenseite mit den neuen Kathodenkonzepten, sowie durch den Einsatz einer neuen Anodenseite mit den neuen Kathodenkonzepten konnten insgesamt 6 Zellhalterkonfigurationen zusammengestellt werden. Da bei allen neuen Konzepten die Gasführung

nicht nur in Gleich- und Gegenstrom, sondern auch in Kreuzstrom erfolgen konnte, könnten insgesamt 12 Zellhalterkonfigurationen untersucht werden.

Allgemein gilt zu erwähnen, dass in den Punkten 6.1 *Zellhalter* und 6.2 *Belastungssystem* nur die konstruktiven Endausführungen vorgestellt werden. Diese sind das Resultat iterativer Bearbeitungsschleifen, da während der Entwicklung des öfteren Probleme hinsichtlich der Herstellbarkeit der Bauteile, des Zusammenbaus der Zellhalter sowie möglicher Nachteile beim Betrieb der Zellen bekannt wurden. Auf die konstruktiven Zwischenlösungen wurde nicht näher eingegangen, allerdings wurden ausschlaggebende Erkenntnisse aus Überarbeitungsschritten angeführt.

6.1 Zellhalter

In diesem Punkt werden die neuen Zellhalterkonzepte vorgestellt. Die Herausforderung beim Entwurf dieser bestand vorrangig darin, dass wenige vergleichbare Zellhalter am Markt verfügbar waren, was in Punkt 4.1 *Zellhalter* des Kapitels Stand der Technik bereits gezeigt wurde. Deshalb konnte nicht auf bewährte konstruktive Details bestehender Lösungen, betreffend Strömungs- und Leitungsführung, zurückgegriffen werden. Nach vielen Diskussionen mit den involvierten Personen des Instituts und folgenden iterativen Überarbeitungen konstruktiver Details wurden diese immer weiter verfeinert. Auch mussten viele Zellhalterkonzepte wieder verworfen werden. Da der gleiche Prüfstand jedoch weiterhin verwendet werden sollte, durfte an den Positionen der Zu- und Ableitungen der Anoden- und Kathodengasleitungen nichts verändert werden. Dies schränkte die Gestaltungsmöglichkeiten neuer Zellhalter ein.

Im ersten Schritt wurde die Kathodenseite optimiert und ein 1-teiliges und 2-teiliges Kathodenhalterkonzept, wie in Punkt 6.1.1 *Kathodenseite* beschrieben, erarbeitet. Die Auswirkungen des Einsatzes dieser neuen Konzepte sollten in Kombination mit der alten Anodenseite analysiert werden. So konnten Änderungen an der Zellperformance eindeutig den neuen Kathodenkonzepten zugeschrieben werden. Allerdings mussten diese so gestaltet werden, dass sie auf die alte Anodenseite aufgesetzt werden konnten.

Im nächsten Schritt wurde die Anodenseite optimiert und die Grundplatte, sowie der Anodenhalter des alten Zellhalters zu einem Bauteil zusammengefasst, was in Punkt 6.1.2 *Anodenseite* näher erläutert wird.

6.1.1 Kathodenseite

Da die Kathodenseite das größte Verbesserungspotential bot, wurde in erster Linie die Optimierung dieser forciert. Dabei wurden zwei Konzepte erarbeitet, ein einteiliger - und ein zweiteiliger Kathodenhalter. In den folgenden Punkten wurden diese Konzepte näher erläutert und deren Vor- und Nachteile diskutiert.

6.1.1.1 1-teiliges Kathodenhalterkonzept

Da mit der Menge an Kathodenbauteilen die Anzahl der Dichtspalte stieg, wurde, um Leckagemöglichkeiten weitestgehend zu vermeiden, ein einteiliger Kathodenhalter entworfen. Dabei wurde der Strömungsverteiler sowie das Strömungsfeld im Halter integriert, so dass die Zu- und Ableitung der Arbeitsgase direkt in diesem Bauteil erfolgen konnte. Die Aufnahmen der Kathodenleitungen zur Zu- und Abführung des Kathodengases sind in Abbildung 6.1 (a) als zylinderisch-gesenkte Bohrungen ersichtlich. Das Strömungsfeld wurde gleich wie das Feld des

Anodenhalters des Ursprungsmodells ausgeführt (34 Kanäle mit 1.45 mm Breite und 1.5 mm Tiefe), wodurch die Zelle von beiden Seiten optimal mit Reduktions- und Oxidationsmittel versorgt und die Aktivfläche daher optimal ausgenutzt werden konnte. Um das zuströmende Gas vor dem Eintritt in das Strömungsfeld zu beruhigen und gleichförmig auf die einzelnen Kanäle aufzuteilen, wurde der Gasverteiler, wie in Abbildung 6.1 (b) ersichtlich, sich erweiternd und damit strömungstechnisch günstig ausgeführt. Um die Temperaturverteilung der Zelle während des Betriebes überwachen zu können, wurden 6 Thermoelementbohrungen vorgesehen. Die Anordnung dieser ist in Abbildung 6.1 (c) ersichtlich, wobei die roten Kreise die überwachten Bereiche darstellen. Somit konnten die Temperaturen am Rand, sowie in der Mitte der Zelle an drei Positionen entlang der Strömungskanäle bestimmt werden. Außerdem wurde eine Bohrung für die Senseleitung vorgesehen, was ebenfalls in Abbildung 6.1 (b) vermerkt wurde.

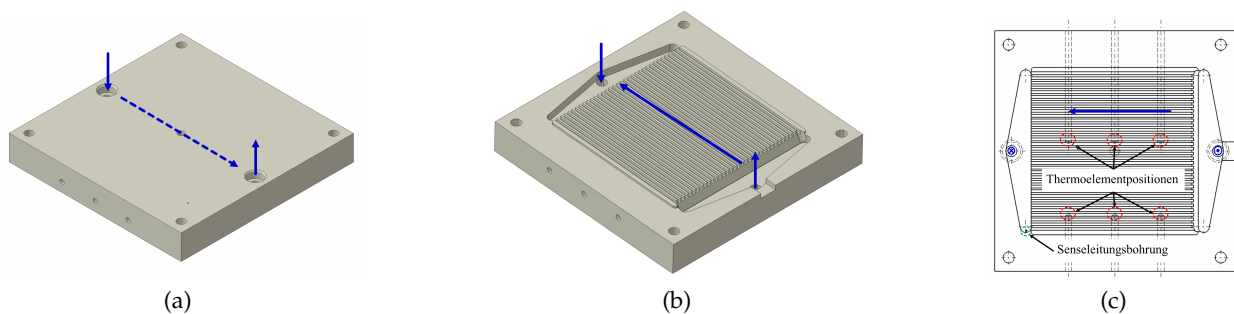


Abbildung 6.1: (a) Ansicht der Oberseite des 1-teiligen Kathodenhalters und (b) Ansicht der Unterseite mit dem Strömungsfeld, sowie (c) Positionen der Thermolemente und der Senseleitungsbohrung.

Die Fase am Beginn des Strömungsfeldes, zu sehen in Abbildung 6.1 (b), sollte einerseits die Gasverteilung auf die Strömungskanäle verbessern und zugleich Raum für die Platinleitungen schaffen. Diese waren am Netzrand mit dem Netz verschweißt, was in 6.2 (a) ersichtlich ist, und wurden über die Innenkante des Kathodenrahmens gebogen. Aus diesem Grund konnte das Strömungsfeld des Kathodenhalters nicht bis zum Zellrand ausgeführt werden. Die Fase wurde jedoch so klein wie möglich gestaltet, um auf so viel Aktivfläche wie möglich die mechanische Zelllast durch den Kathodenhalter aufbringen zu können. Die Platinleitungen wurden anschließend horizontal durch eine Nut aus dem Zellhalter geführt. Ob das Führen der Platinleitungen über die Kante des Kathodenrahmens in der Nut des Kathodenhalters grundsätzlich möglich ist, konnte an einem Prototyp des Kathodenhalters, hergestellt aus einem thermoplastischen Kunststoff in einem 3D-Drucker, erfolgreich getestet werden. Die Nut musste vor jedem Versuch mit Keramikkleber abgedichtet und nach jedem Versuch dieser wieder entfernt werden. Als möglichen Nachteil gilt zu erwähnen, dass die Platinleitungen im Bereich der Zuströmung des Kathodengases aus dem Kathodenhalter geführt werden, was die Strömungsverteilung negativ beeinflussen könnte.

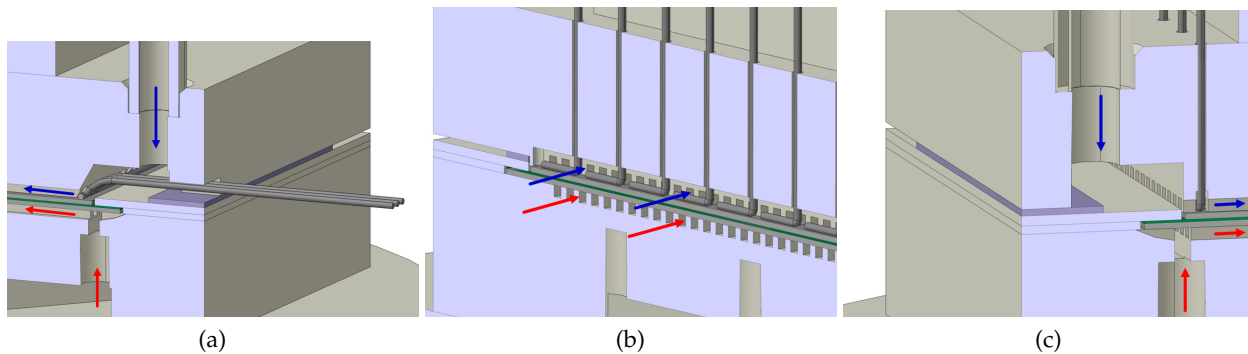


Abbildung 6.2: Details zur Leitungsführung für Konzept (a) mit Fase, (b) ohne Phase mit Schnitt quer zu den Strömungskanälen auf Leiterhöhe und (c) ohne Phase mit Schnitt längs des mittleren Strömungskanals.

Um die mechanische Last auf nahezu die gesamte Aktivfläche aufbringen zu können, sowie das Aufbringen- und Entfernen des Keramikklebers zu vermeiden, wurde bei einem zweiten Konzept auf die Fase und die Leitungsnut verzichtet. Stattdessen wurde eine Nut quer zur Strömungsrichtung auf Höhe der Position der verschweißten Leitungen, sowie Bohrungen zum Rausführen der Leitungen nach oben aus dem Halter vorgesehen. Abbildung 6.2 (b) zeigt einen Schnitt quer zur Strömungsrichtung auf Höhe der verschweißten Leitungen. Wie dort zu sehen ist, wurde eine Nut vorgesehen, welche nach oben genug Raum für eine annähernd störungsfreie Umströmung der Platinleitungen in Strömungsrichtung bot. Die für die Rausführung der Platinleitungen nach oben aus dem Zellhalter notwendigen Bohrungen wurden nur minimal größer als die Leitungen ausgeführt, was Leckagen vermindern sollte. Außerdem könnten die Spalten zwischen Leitungen und Bohrungen an der Oberseite des Zellhalters entweder mit Keramikkleber, oder mit Dichtbändern einfach abgedichtet werden. Abbildung 6.2 (c) zeigt einen Schnitt durch den Kathodenhalter in Strömungsrichtung, wobei die Position der Nut in Strömungsrichtung für die angeschweißten Platinleitungen am Anfang der Zelle ersichtlich sind. Des Weiteren würde bei diesem Konzept die Zuströmung zu den Strömungskanälen nicht durch Platinleitungen gestört werden.

Als Nachteil der vertikalen Leitungsführung aus dem Kathodenhalter gilt zu erwähnen, dass außerhalb des Zellhalters die Leitungen ebenso verdrillt werden müssten, um als kompakter Strang zur Klemmvorrichtung geführt werden zu können. Dadurch sollten Störimpedanzen vermieden werden. Beim Ausbau des Netzes aus dem Kathodenhalter müssten die Leitungen wieder begradigt werden, da diese ansonsten schwer durch die eng bemessenen Bohrungen zu führen wären. Die Schweißpunkte der Platinleitungen mit dem Platinnetz stellten deutliche Schwachstellen dar, weswegen so wenig Zug wie möglich auf die Drähte ausgewirkt werden sollte, um ein Loslösen der Drähte vom Netz zu vermeiden.

Wie in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* erläutert ist es notwendig, ausreichend Druck auf die Aktivfläche für eine optimale Kontaktierung aufzubringen und zusätzlich die Dichtflächen ausreichend zu verpressen, um Leakageströme von der Anoden- zur Kathodenseite zu verhindern. Da bei einem 1-teiligen Kathodenhalter dieser auf Kathodenrahmen und Platinnetz aufliegen sollte, musste, um ein statisch bestimmtes System zu erhalten, ein elastisches Ausgleichselement zwischen Kathodenhalter und Kathodenrahmen positioniert werden. Das elastische Element sollte zusätzlich ein Austreten von Kathodengas in die Ofenatmosphäre verhindern. Die Anforderungen an die Dichtwirkung des elastischen Mediums konnten aufgrund der geringen Druckdifferenz zwischen Kathodengas und Ofenatmosphäre jedoch als zweitrangig betrachtet werden. Abbildung 6.3 zeigt Schnitte längs und quer der Strömungsrichtung. Darin ist die unverformte Dichtung mit 0.8 mm Stärke zwischen Kathodenhalter und Kathodenrahmen zu sehen, sowie der Abstand

zwischen Kathodenhalter und Platinnetz von 0.1 mm vor Aufbringen der mechanischen Last. Wird der Zellhalter mechanisch belastet, würde die Dichtung auf 0.7 mm komprimiert werden, so dass das Strömungsfeld des Kathodenhalters mit dem Platinnetz in Kontakt tritt und ein Druck auf die Aktivfläche aufgebracht werden kann. Der Anteil der mechanischen Last, welcher für die Kompression der Dichtung um 0.1 mm nötig wäre, würde über die Dichtung auf den Kathodenrahmen und anschließend auf Glaslot, Zelle und Nickelnetze übertragen werden. Der Rest der mechanischen Last würde, unter Vernachlässigung einer weiteren minimalen Dichtungsdeformation, auf die Aktivfläche geleitet werden.

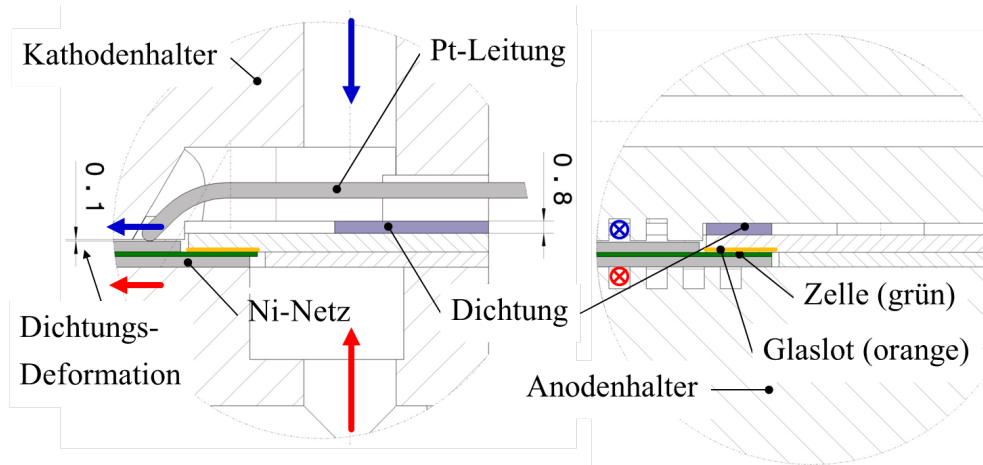


Abbildung 6.3: Schnitt längs und quer zur Strömungsrichtung durch einen 1-teiligen Kathodenhalter mit seitlicher Leitungsrausführung zur Veranschaulichung der Dichtungsdeformation.

Aus einer umfangreichen Literaturrecherche zu SOFC-Dichtmedien, deren Details in Punkt 4.2 *Dichtungen* im Kapitel Stand der Technik angeführt wurden, ging hervor, dass sich als elastische Ausgleichs- und Dichtelemente für genannte Anwendung vor allem Aluminiumoxidschaum-Gewebe sowie Silberdrähte eignen würden. In Abbildung 6.4 (a) ist die Positionierung einer Aluminiumoxid-Schaum Dichtung, in Abbildung 6.4 (b) die Positionierung einer Silberdrahtdichtung auf dem Kathodenhalter zu sehen.

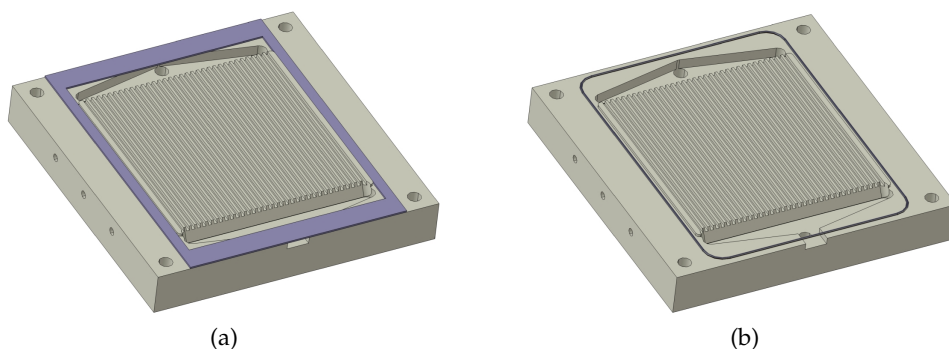


Abbildung 6.4: Kathodenhalter mit (a) Aluminiumoxid-Schaum und (b) Silberdraht als elastisches Dichtelement

Es wurde auf den Einsatz von Aluminiumoxidschaum-Gewebe gesetzt, da diese sich bei mechanischen Zelllasten von bis zu 1 kg/cm^2 ausreichend verformen würden und außerdem die Kraft auf den Kathodenrahmen und somit das Glaslot durch Ändern der Dichtungsgröße variiert werden könnte. Silberdrahtdichtungen mit einem Durchmesser von 0.8 mm würden sich zu gering verformen, um den Spalt von 0.1 mm zwischen Kathodenhalter und Platinnetz schließen zu können.

Diese Eigenschaften von Aluminiumoxidschaum und Silber wurden in Punkt 4.2 *Dichtungen* bereits ausführlich diskutiert.

Die 0.8 mm starken Dichtungen der Firma *ZIRCAR Refractory Composites, Inc.* wurden zwischen Kathodenhalter- und Rahmen positioniert. Da die Firma keine Angaben zur Nachgiebigkeit des Gewebes liefern konnte, musste auf die Spezifikationen eines anderen Herstellers ähnlicher Gewebe zurückgegriffen werden (*FCM Fuel Cell Materials, Inc.*). Da sich die Dichte sowie die Zusammensetzung der Gewebe beider Hersteller weitestgehend glichen, wurde das preisgünstigere Produkt der Firma *ZIRCAR Refractory Composites, Inc.* verwendet, unter der Annahme einer annähernd gleichen Nachgiebigkeit von 3.33 mm/MPa. [44, 46]

Bei angeführter Nachgiebigkeit und einer Größe von 2990 mm², würde der Schaum bei einer aufgebrauchte Kraft von 89.7 N um 0.1 mm komprimiert werden, daher die Zelldichtfläche (vom Kathodenrahmen bedeckte Fläche der Zelle, siehe Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* in Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand*) mit ungefähr 0.5 kg/cm² belastet werden. Sollte die Nachgiebigkeit entgegen der Annahme zwischen beiden Herstellern unterschiedlich sein, oder eine höhere Belastung des Kathodenrahmens erwünscht sein, könnte durch Variation der Dichtungsfläche die aufgebrauchte Kraft den Anforderungen angepasst werden. Eine Vergrößerung der Dichtungsfläche würde daher zu einer höheren Belastung des Kathodenrahmens und in weiterer Folge des Glaslots führen. Außerdem konnten vom Hersteller keine Angaben zu einer möglichen Temperaturabhängigkeit der Nachgiebigkeit hinterfragt werden. Die Möglichkeit der Variation der Kraftverteilung auf Kathodenrahmen und Aktivfläche kann auch als größter Vorteil der Aluminiumoxidschaum-Gewebe im Vergleich zu einem Silberdraht gleichen Durchmessers genannt werden. Eine Erhöhung der Last auf den Kathodenrahmen könnte bei Einsatz von Silberdrähten nur durch Platzierung weiterer Drähte erreicht werden. Außerdem gilt zu erwähnen, dass bei der Recherche keine näheren Informationen zum Deformationsverhalten von Silberdrähten bei SOFC-Betriebstemperaturen gefunden werden konnten, weswegen die Eignung für diese Anwendung durch Messungen überprüft und als nicht zutreffend eingestuft wurde (siehe auch Punkt 4.2). Ein Berechnungsprotokoll zur Bestimmung der Dichtungsdeformation ist im Quellenverzeichnis unter Punkt [45] angeführt.

6.1.1.2 2-teiliges Kathodenhalterkonzept

In Punkt 6.1.1.1 *1-teiliges Kathodenhalterkonzept* wurde der Umstand diskutiert, dass bei einem 1-teiligen Kathodenhalterkonzept die Last auf den Kathodenrahmen und die Aktivfläche von der Nachgiebigkeit und Größe der eingesetzten Dichtung abhängt. Ist die Nachgiebigkeit der Dichtung nicht eindeutig bekannt, kann die Last auf die Aktivfläche nur abgeschätzt werden. Um die mechanische Belastung auf Kathodenrahmen und Aktivfläche entkoppeln zu können, wurde ein 2-teiliger Kathodenhalter entworfen. Dieser bestand aus einem Rahmen, welcher die Aufnahmen für die Kathodenleitungen zur Zu- und Ableitung des Kathodengases sowie den Gasverteiler enthielt, und einem Stempel. Somit konnte die vom Belastungssystem aufgebrauchte Kraft über den Stempel ausschließlich auf die Aktivfläche aufgebracht werden. In Abbildung 6.5 (a) sind Kathodenhalter (Rahmen), Kathodenstempel (Stempel) sowie das Platinnetz zur Kontaktierung der Kathode von oben zu sehen. Abbildung 6.5 (b) zeigt den Aufbau von unten, wobei die Taschen zur Gasverteilung und die Strömungskanäle ersichtlich sind.

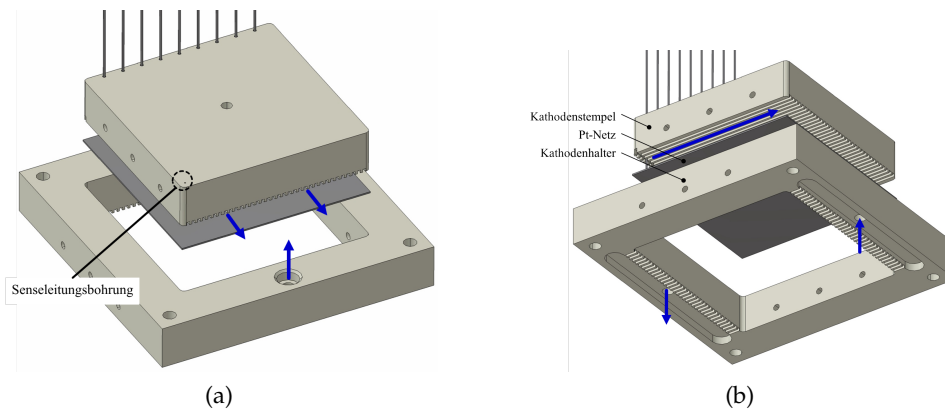


Abbildung 6.5: (a) Ansicht von oben auf 2-teiligen Kathodenhalter mit Platinnetz und (b) Ansicht von Unten.

Prinzipiell ähnelt das Konzept dem 1-teiligen Kathodenhalter mit vertikaler Führung der Leitungen nach oben aus dem Zellhalter in Bezug auf die Anschluss- und Thermoelementpositionen, wobei jedoch das Strömungsfeld als eigener Stempel ausgeführt wurde. Außerdem musste die Tasche zur Gasverteilung aus Platzgründen strömungstechnisch etwas ungünstiger ausgeführt werden, da sich diese nicht erweiterte. Die Führung der Platinleitungen erfolgt wie beim 1-teiligen Konzept ohne Fase senkrecht nach oben aus dem Halter. Als Nachteil bei diesem Konzept gilt zu erwähnen, dass aufgrund der 2-teiligen Ausführung ein Spalt zwischen Rahmen und Halter entstand. Da sich dieser jedoch im Bereich von 0.05 mm bis 0.15 mm , je nach Toleranzausnutzung, bewegte, konnte ein signifikanter Leakagestrom weitestgehend vermieden werden.

Da die mechanische Belastung vom Belastungssystem des Prüfstandes aufgrund der 2-teiligen Ausführung nur den Druck auf die Aktivfläche erhöhen konnte, musste der Rahmen des Kathodenhalters durch statische Gewichte belastet werden. Dazu wurden zwei Gewichtsplatten aus *Inconell®600* Edelstahl (oxidbeständiger, hochlegierter Edelstahl) gefertigt und auf dem Kathodenhalter positioniert. Zuzüglich der Masse des Kathodenhalters konnte dadurch eine mechanische Last auf die Zelldichtfläche von 0.43 kg/cm^2 aufgebracht werden. Die Führung der Platinleitungen zu den Klemmen erfolgte durch Nuten in der unteren Gewichtplatte, um sie nicht über die Platten führen zu müssen und somit zusätzliche Leitungskosten aufgrund größerer Leitungslängen zu verursachen.

Um in Zukunft die Zellperformance in unterschiedlichen Bereichen einer ASC-Zelle untersuchen zu können, wurde der 2-teilige Kathodenhalter für die Aufnahme von mehreren Netzen adaptiert, was in Punkt 6.1.1.3 *2-teiliges Kathodenhalterkonzept für segmentierte Zelle* beschrieben wird.

6.1.1.3 2-teiliges Kathodenhalterkonzept für segmentierte Zelle

Bei ASC-Zellen in Industriegröße kann es aufgrund ungleichmäßiger Strömungsverteilung und Kontaktierung zu örtlichen Unterschieden der Zellperformance kommen. So würden Bereiche der Zelle, welche mit weniger Oxidations- und Reduktionsmittel versorgt werden, aber auch zu wenig mechanisch belastet und somit unzureichend kontaktiert werden, eine deutlich schlechtere Leistungsdichte aufweisen. Um die Performance in unterschiedlichen Bereichen einer Zelle getrennt untersuchen zu können, muss die Kathode segmentiert ausgeführt werden. [66]

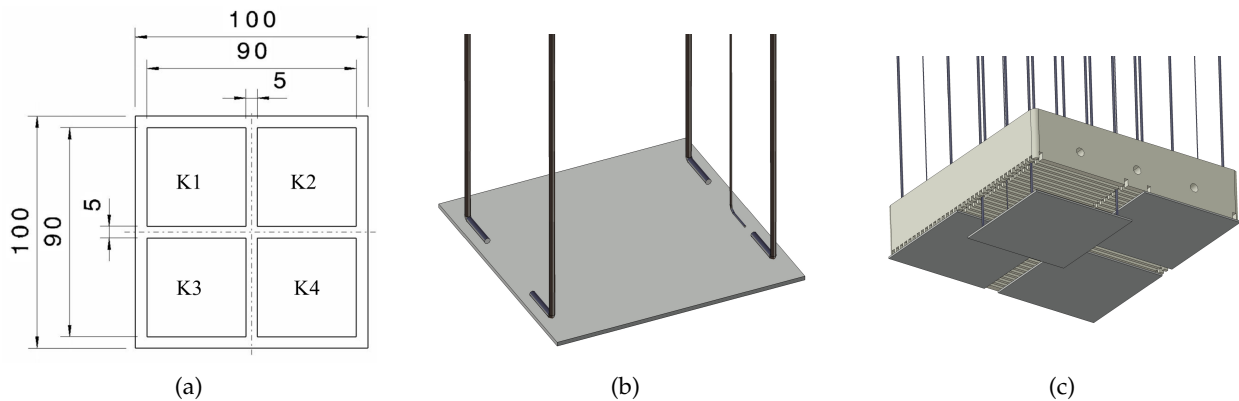


Abbildung 6.6: (a) ASC-Zelle mit 4 segmentierten Kathoden (K1 – 4), sowie (b) Pt-Netz für ein Segment und (c) Kathodenstempel mit 4 Pt-Netzen für die Kathoden.

Um die Performance in solchen ASC-Zellen bestimmen zu können, wurde der Stempel des 2-teiligen Kathodenhalters adaptiert. In Abbildung 6.6 (a) ist eine ASC-Zelle mit vier von einander getrennten Kathodensegmenten zu sehen, in (b) ein Platinnetz zur Kontaktierung eines Segments mit vier Stromleitungen ($DM\ 1\ mm$) und einer Senseleitung ($DM\ 0.35\ mm$). Der Kathodenstempel des 2-teiligen Kathodenhalters wurde dahingehend verändert, als dass drei zusätzliche Nuten quer zur Strömungsrichtung und weitere Bohrungen zur Rausführung der restlichen Strom- und Senseleitungen vorgesehen wurden. Die Leitungen der Netze wurden anschließend von unten durch die Bohrungen nach oben geführt und somit die Netze wie in Abbildung 6.6 (c) unter dem Strömungsfeld des Kathodenstempels platziert. Somit konnte jedes Segment unabhängig kontaktiert werden, was eine Bestimmung der Zellspannung und der Leistungsdichte in jedem Segment ermöglichen würde.

6.1.2 Anodenseite

Im nächsten Schritt wurde die Anodenseite modifiziert. Da diese beim alten Zellhalter aus einer Grundplatte und einem, mit Stiften relativ zur Grundplatte positionierten, Anodenhalter bestand, lag es nahe, diese beiden Bauteile zu einem Anodenhalter zusammenzufassen. Dadurch sollte die Handhabung, sowie die Dichtheit deutlich verbessert werden. In Abbildung 6.7 (a) ist der neue, 1-teilige Anodenhalter ersichtlich. Die Anodenleitungen für die Zu- und Abführung des Anodengases würden in den Bohrungen mit den zylinderischen Senkungen platziert werden. Für die Zu- und Ableitung des Anodengases wurden im Bauteil Bohrungen vorgesehen, welche an den Enden abgedichtet wurden. Für eine gleichmäßige Verteilung des Gases auf die Strömungskanäle wurden großzügige Taschen eingefräst. Das Strömungsfeld wurde mit einer Größe von $100 \times 100\ mm^2$ ausgeführt, um der ganzen Anodenseite der Zelle eine Auflage bieten zu können. Dadurch sollte, wie in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* diskutiert wurde, eine gleichmäßige Druckverteilung auf das Glaslot erreicht werden, was eine bessere Abdichtung von Anoden- zur Kathodenseite der Zelle zur Folge hätte. Da beim alten Anodenhalter das Strömungsfeld nur eine Größe von $89 \times 80\ cm^2$ aufwies und deshalb nicht die gesamte Anodenfläche zur Reformierung kohlenstoffhaltiger Brenngase zur Verfügung stand, sollten durch die Vergrößerung des Strömungsfeldes auf $100 \times 100\ mm^2$ die Reformierungseigenschaften der Zelle verbessert werden.

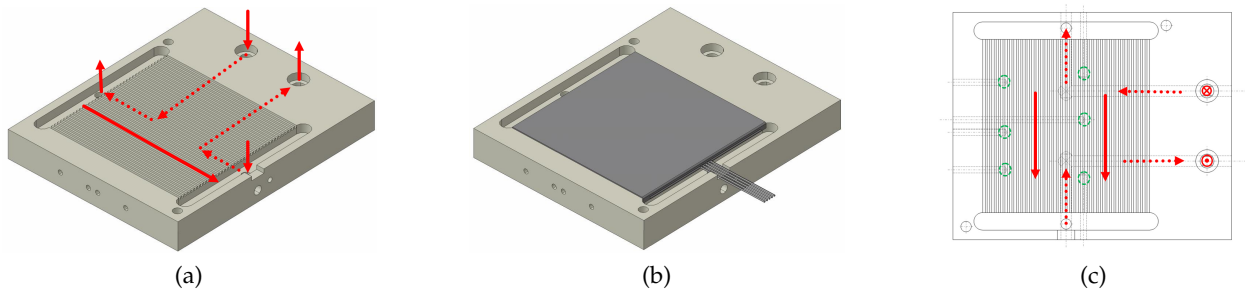


Abbildung 6.7: (a) 1-teiliger Anodenhalter mit Strömungsführung, (b) Positionierung des Ni-Netzes auf dem Strömungsfeld und (c) Positionen der Thermoelemente.

Das Nickelnetz musste auf $100 \times 105 \text{ cm}^2$ zugeschnitten und über den Rand des Strömungsfeldes gebogen werden, wie in Abbildung 6.7(b) ersichtlich ist. Die Platinleitungen zur Kontaktierung wurden anschließend mit dem in der Tasche befindlichen Teil des Nickelnetzes verschweißt und horizontal durch eine Nut aus dem Anodenhalter geführt. Vor jedem Versuch musste die Leitungsnut mit Keramikkleber aufgefüllt werden, um Leckagen zu vermeiden. Ein Entfernen dieses Klebers war nach jedem Versuch notwendig, um das Nickelnetz ausbauen zu können, stellte aber keinen sonderlich hohen Aufwand dar. Des Weiteren wurden 6 Bohrungen für Thermoelemente vorgesehen. Somit konnten die Temperaturen am Rand, sowie in der Mitte der Zelle an drei Positionen entlang der Strömungskanäle bestimmt werden. Abbildung 6.7 (c) zeigt die Positionen der Thermoelemente als grüne Kreise.

Mit den neuen Konzepten für Anoden- und Kathodenseite konnten nun, auch unter Verwendung der alten Anodenseite, ASC-Zellen in neuen Zellhalterkonzepten untersucht werden. In Punkt 6.1.3 *Zellhalterkonzepte* werden die Kombinationsmöglichkeiten der neuen Bauteile erläutert.

6.1.3 Zellhalterkonzepte

Durch Kombination der neuen Kathodenkonzepte (1-teilig mit horizontaler Leitungsführung, 1-teilig mit vertikaler Leitungsführung, 2-teilig mit vertikaler Leitungsführung) mit der alten und neuen Anodenseite konnten 6 Zellhalterkonfigurationen zusammengestellt werden. Des Weiteren war es möglich, die Arbeitsgase bei allen Konfigurationen entweder in Gleich-Gegenstrom (wechseln von Zu- und Ableitungen mit Ventilen) oder in Kreuzstrom der Zelle zuzuführen. Aus diesem Grund konnten insgesamt 12 Zellhalterkonfigurationen in Zukunft zur Untersuchung von SOFC-Zellen herangezogen werden. Die Namen der einzelnen Konzepte wurden nach einem Bezeichnungssyntax vergeben, um diese eindeutig von einander unterscheiden zu können. Auf der beigelegten CD sind alle Bauteile und Baugruppen der Konzepte abgelegt. Um in Zukunft schnell auf erwünschte Konzepte zugreifen zu können, wird kurz auf die Bedeutung der einzelnen Kürzel des Syntax eingegangen.

Tabelle 6.1: Bezeichnungssyntax

Parameter	Kürzel	Beschreibung
1	(0)	(Ist-Stand)
	1	optimierte Kathodenseite
	2	optimierte Anoden- & Kathodenseite
2	1tlg	1-teilige Kathodenseite
	2tlg	2-teilige Kathodenseite
3	of	Kathodenseite ohne Fase
	mf	Kathodenseite mit Fase
4	ccf	co/counterflow
	cf	crossflow
Bauteilbezeichnungen		
	A	Anode
	K	Kathode
	GB	Gewichtbelastung
	PS	Prüfstand

Tabelle 6.2: Konzeptübersicht

ID	Parameter			
	1	2	3	4
1	1	1tlg	mf	cf
2				ccf
3			of	cf
4				ccf
5		2tlg		cf
6				ccf
7	2	1tlg	mf	cf
8				ccf
9			of	cf
10				ccf
11		2tlg		cf
12				ccf

In Tabelle 6.1 ist der verwendete Bezeichnungssyntax angeführt. Der Variationsparameter 1 sagt aus, ob bei einem Konzept die alte oder neue Anodenseite verwendet wird. Parameter 2 beschreibt, ob eine 1-teilige oder 2-teilige Kathodenseite zum Einsatz kommt. Beim Einsatz einer 1-teiligen Kathodenseite kann mit dem Parameter 3 die Art der Leitungsführung aus dem Kathodenhalter definiert werden, wobei *of* die vertikale und *mf* die horizontale Führung der Leitungen aus dem Kathodenhalter beschreibt. Mit Parameter 4 kann letztendlich die Strömungsführung beschrieben werden, wobei *ccf* für die Gleich-Gegenstromkonfiguration und *cf* für die Kreuzstromkonfiguration steht. Durch Kombination dieser Parameter konnten 12 Konzepte beschrieben werden, wie in Tabelle 6.2 ersichtlich ist. Als Beispiel würde das Konzept *Zellhalter_2_1tlg_of_cf* einen Zellhalter mit optimierter Anoden- und Kathodenseite, bestehend aus nur einem Kathodenbauteil ohne Fase (also mit vertikaler Platin-Leitungsführung) in Crossflow-Konfiguration beschreiben. Die Bauteile wurden zusätzlich mit einem Präfix versehen, um deren Position schnell zuordnen zu können. Des Weiteren sind am Ende von Tabelle 6.1 die Kürzel für die Bauteilbezeichnungen angeführt, mit denen die Bauteile Bereichen des Prüfstandes zugewiesen wurden. Zum Beispiel würde sich Bauteil *K_Kathodenhalter_12_2tlg* auf der Kathodenseite befinden (*K*) und einen 2-teiligen (*2tlg*) Kathodenhalter, verwendbar bei alter- und optimierter Anodenseite (*12*), bezeichnen.

Um die konstruktive Entwicklung der Zellhalterkonzepte veranschaulichen zu können, wurden in Abbildung 6.8 im Vergleich zum Ausgangszellhalter (a) zwei repräsentative Konzepte angeführt. Die Anodenbauteile wurden in rot, die Kathodenbauteile in blau und die Bauteile für die mechanische Belastung der Zellhalter in grau dargestellt, wobei beim Ausgangszellhalter nur der Gewichtsstempel angeführt wurde (eine vollständige Darstellung ist in Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand* in Abbildung 3.1 ersichtlich).

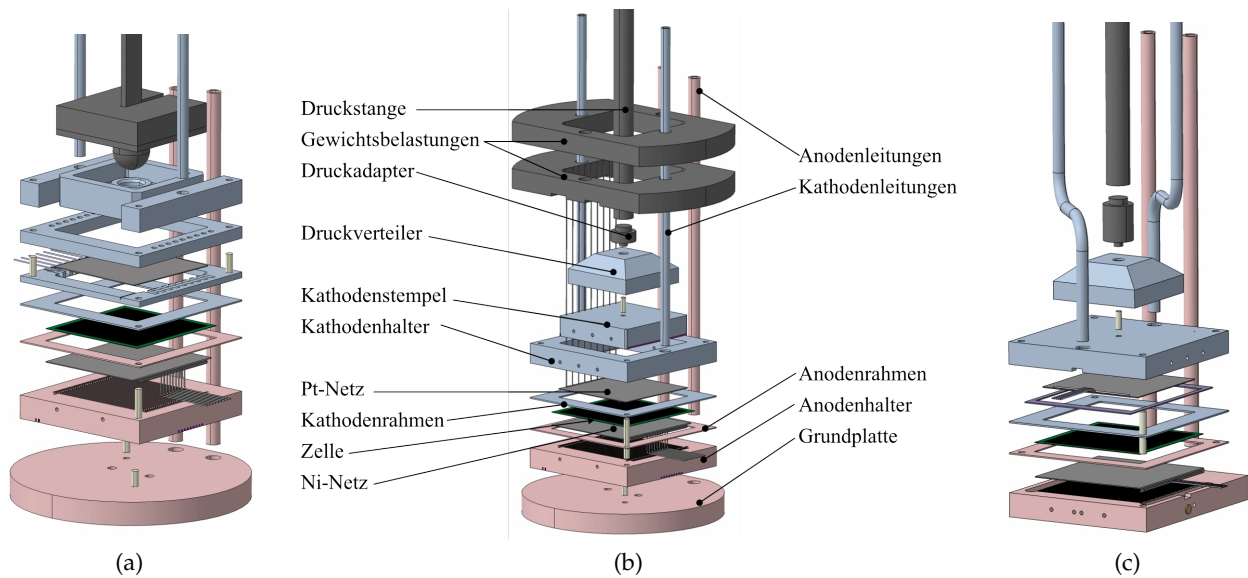


Abbildung 6.8: Explosionsdarstellungen von (a) Ausgangszellhalter, (b) Zellhalter_1_2tlg_ccf und (c) Zellhalter_2_1tlg_mf_cf

In Abbildung 6.8 (b) ist ein Zellhalter mit alter Anodenseite (1) und neuer, 2-teiliger Kathodenseite (2tlg) in Gleich-Gegenstrom Konfiguration (ccf) ersichtlich (Zellhalter_1_2tlg_ccf). Auf der Kathodenseite konnten durch diese Ausführung im Vergleich zum alten Zellhalter 2 Bauteile eingespart werden. Im Unterschied zum alten System wurde die mechanische Last auf den Kathodenrahmen von 2 Gewichtsbelastungselementen aus *Inconell®600* Edelstahl bereitgestellt. Zuzüglich der Masse des Kathodenhalters ergab sich dadurch eine mechanische Last auf die mit Glaslot bestrichene Fläche von 0.43 kg/cm^2 . Über eine Druckstange und einen Druckadapter aus *Inconell®600* Edelstahl und einem Druckverteiler aus Aluminiumoxid wurde die mechanische Last auf den Kathodenstempel und in weiterer Folge auf das Platinnetz aufgebracht. Die Platinleitungen der Kathodenseite wurden unter der ersten Platte zur Gewichtsbelastung durch vorgesehene Nuten nach unten zur Kontaktklemme geführt.

In Abbildung 6.8 (c) ist ein Zellhalter mit neuer, 1-teiliger Anodenseite (2) und neuer, 1-teiliger Kathodenseite (1tlg) mit Fase zur horizontalen Leitungsführung (mf) in Kreuzstrom Konfiguration (cf) ersichtlich (Zellhalter_2_1tlg_mf_cf). Auf der Kathodenseite konnten durch diese Ausführung im Vergleich zum alten Zellhalter 3 Bauteile, auf der Anodenseite 1 Bauteil eingespart werden. Da die Positionen für die Zu- und Ableitungen des Kathodengases beim Prüfstand nicht verändert werden durften, mussten die Kathodenleitungen wie in der Abbildung ersichtlich gebogen ausgeführt werden. Aus diesem Grund wurde *Inconell®600* Edelstahl für die Leitungen an Stelle von Aluminiumoxid verwendet. Die mechanische Last wurde ebenfalls über eine Druckstange und einen Druckadapter aus *Inconell®600* Edelstahl auf den Zellhalter aufgebracht. Der Druckadapter wurde dabei im Vergleich zum Konzept mit alter Anodenseite länger ausgeführt, um die Höhe der Grundplatte kompensieren zu können. Über eine Dichtung wurde, wie in Punkt 6.1.1.1 1-teiliges Kathodenhalterkonzept ausführlich beschrieben, ein Teil der mechanischen Zelllast auf den Kathodenrahmen und schließlich auf die Zelldichtfläche geleitet.

Durch die Reduktion von Bauteilen konnte die Montagefreundlichkeit deutlich verbessert werden. Des Weiteren sollten vor allem die kathodenseitigen Gasverluste durch die Reduktion der Kathodenbauteile deutlich verringert werden. Um diese Verringerung der Leckagen nachweisen zu können, wurde eine ASC-Zelle in einem Zellhalter mit alter Anodenseite (1) und neuer, 1-teiliger Kathodenseite (1tlg) mit horizontaler Führung der Kontaktleitungen der Kathodenseite aus dem

Zellhalter (*mf*) vermessen, wobei die Arbeitsgase im Gleichstrom (*ccf*) der Zelle entlang geführt wurden (*Zellhalter_1_1tlg_mf_ccf*). Dabei wurde die Gaskonfiguration des Anoden- und Kathodengases, sowie die mechanische Zelllast variiert. Um diese variieren zu können, wurde ein neues, pneumatisches System zum Aufbringen der mechanischen Zelllast entworfen und der Einfluss der Last auf die Zellperformance untersucht. Eine ausführliche Beschreibung der Messung ist in Kapitel 7 *Analyse* im Punkt 7.4 *1-teilige Kathodenseite* angeführt.

Untersuchungen des Einflusses anderer Zellhalterkonzepte auf die Performance von ASC-Zellen konnten im Zuge dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Als Gründe dafür können Lieferverzögerungen von Seiten des Herstellers der Aluminiumoxidbauteile sowie Umbauarbeiten im Brennstoffzellen-Labor des Instituts genannt werden.

Im nächsten Punkt wird auf das neue, pneumatische Belastungssystem eingegangen, mit welchem die Möglichkeit geschaffen wurde, die Zelle mit bis zu 1 kg/cm^2 mechanischer Last zu belasten und diese Last während den Messungen zu variieren.

6.2 Belastungssystem

Wie in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* bereits erläutert wurde wäre es von großem Vorteil, die Zelle einerseits mit einer höheren mechanischen Last als den derzeitigen 0.15 kg/cm^2 belasten zu können, und andererseits diese Last während des Betriebs auch variieren zu können. Aus Diskussionen ging hervor, dass eine maximale Belastung von 1 kg/cm^2 aktiver Fläche angestrebt werden sollte, was von Brennstoffzellen-Forschungszentren ebenfalls bestätigt wurde. Unter Berücksichtigung von Sicherheiten, um diese Belastung in Zukunft auch erreichen zu können, wurde als Auslegungsgröße daher eine erforderliche Gewichtsbelastung von 100 kg (981 N) für das neue Belastungssystem definiert. Da diese Last mit statischen Gewichten nur unter großem Platzaufwand erreicht werden könnte, welcher im Ofen jedoch nicht zur Verfügung stand, wurde auf den Einsatz eines pneumatischen Zylinders zur Krafterzeugung gesetzt. Alternativ wurde ein rein mechanisches Konzept mit Zugfedern erarbeitet, welches jedoch nicht realisiert wurde.

6.2.1 Pneumatisches Belastungssystem

Der Prüfstands Aufbau sollte im Wesentlichen in seiner jetzigen Form erhalten bleiben, da die Zu- und Ableitungen der Arbeitsgase von der Gaskonditioniereinheit zum Prüfstand, sowie die Absaugeinrichtung für die Abluft auf diesen Aufbau abgestimmt wurden. Abbildung 6.9 (a) zeigt das auf dem Unterbau des Prüfstandes aufgesetzte Gerüst aus Aluminiumstrangpressprofilen der Firma *Bosch Rexroth AG*. Inmitten dieses Gerüsts befand sich der Ofen, der in weitere Folge den Zellhalter (in Abbildung ist der Ausgangszellhalter zu sehen) beherbergte. Durch die Ofen Grundplatte wurden die Klemmen (in der Abbildung als braune Quader ersichtlich) für die Kontaktierung der Anode und Kathode geführt. In der Ofendeckplatte waren Bohrungen für die Zu- und Ableitungen des Anoden- und Kathodengases, sowie die Führungsstange des Gewichtsstempels vorgesehen. Diese Führungsstange diente dem Zweck, den Gewichtsstempel mit den Plattenpaketen mit Hilfe einer Stangenführung in Position zu halten. Die Kathodenableitung wurde an einem vertikalen Profil befestigt. Das Gerüst aus Aluminiumprofilen musste nur die Gewichtsbelastung der angebrachten Komponenten aufnehmen, wobei die aufgesetzte Abzugshaube nicht dargestellt wurde. Da durch den Einsatz eines Pneumatikzylinders zur Erhöhung der Zellbelastung der Rahmen verspannt und daher Momente in den in Abbildung 6.9 (a) rot markierten Verbindungsstellen induziert werden würden, mussten diese verstärkt, beziehungsweise umpositioniert werden. Zu Beginn dieses nötigen Umbaus wurden die in den Verbindungsstellen induzierten Momente

errechnet, in den Datenblättern von *Bosch Rexroth AG* mit den zulässigen Momenten für die Winkelemente verglichen und die erforderlichen, zusätzlichen Verstrebungen ausgewählt [67].

Abbildung 6.9 (b) zeigt den modifizierten Prüfstand mit dem neu montierten pneumatischen Belastungssystem und einem Zellhalter mit neuer Anodenseite und 2-teiliger Kathodenseite (*Zellhalter_2_2tlg_ccf*). Das Belastungssystem besteht im Wesentlichen aus einem 2-fach wirkenden Pneumatikzylinder, welcher über ein 5/2-Wege Ventil angesteuert wird. Der Zylinder wurde mit Hilfe einer Adapterplatte aus Aluminium an dem vertikalen Profil angebracht, welches zur Befestigung der Kathodenableitung diente. Dadurch konnte die Zylinderachse so positioniert werden, dass sie mit der Symmetrieachse des Ofens zusammenfiel und somit die Zylinderkraft über eine Druckstange aus *Inconell®600* Edelstahl auf den Zellhalter übertragen werden konnte. Die Zylinderkraft konnte durch ein Präzisionsdruckregelventil eingestellt werden, wobei eine Druckerhöhung von 0.25 bar einer zusätzlichen Gewichtsbelastung von 5 kg und schließlich einer Erhöhung der mechanischen Zelllast von 60 g/cm^2 entsprach. Sämtliche Komponenten des Pneumatiksystems wurden bei *Festo AG & Co. KG* angefordert [68–70].

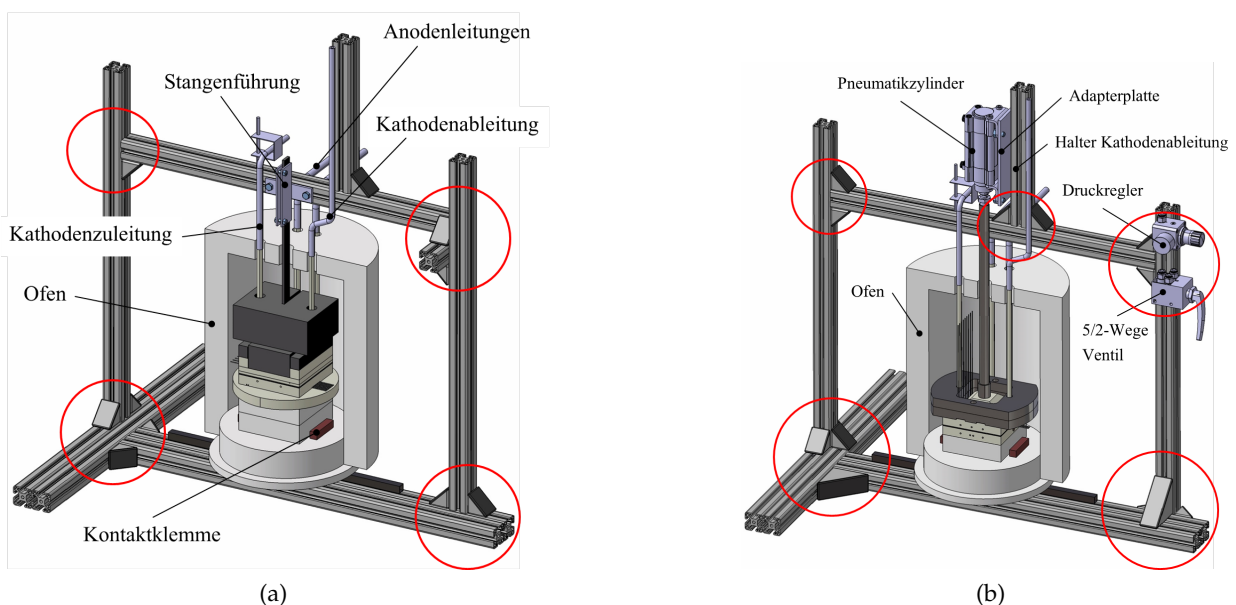


Abbildung 6.9: (a) Rahmenkonstruktion Alt + Stangenführung (b) Rahmenkonstruktion Neu + Belastungssystem

Die Übertragung der mechanischen Last auf den Zellhalter kann durch Abbildung 6.10 erläutert werden: In (a) zu sehen ist ein Zellhalter mit neuer Anodenseite und neuer, 1-teiliger Kathodenseite mit horizontaler Führung der Kathodenkontaktleitungen aus dem Zellhalter. Die Arbeitsgase werden in Gleichstrom-Konfiguration durch den Zellhalter geführt. Die Bezeichnung des Zellhalters ist *Zellhalter_2_1tlg_ccf*. Der Zellhalter ist mittig im Ofen platziert. In (b) ist ein Schnitt durch die Symmetrieebene des Ofens zu sehen, wobei aus Gründen der Übersicht der Bereich zwischen Druckadapter und Zylinder nicht dargestellt wurde. Anoden- und Kathodenseite, sowie der Druckverteiler aus Aluminiumoxid werden mit Zentrierstiften zusammengefügt, um eine mittige Aufbringung der mechanischen Last gewährleisten zu können. Die vom Pneumatikzylinder aufgebrachte Kraft wird über ein Druckrohr und einen Druckadapter aus *Inconell®600* Edelstahl über eine plan-parallele Auflage an den Druckverteiler des Zellhalters weitergeleitet. Dieser dient zur gleichmäßigen Verteilung der mechanischen Last auf den Kathodenhalter. Auf eine plan-parallele Kraftübertragung vom Druckadapter auf den Druckverteiler musste laut Herstellerangaben unbedingt geachtet werden, da Aluminiumoxidbauteile hohen Druckbelastungen, aber nur sehr geringen Kerspannungen standhalten können. Der Druckadapter wurde in zwei

Längen ausgeführt, da die Oberkante des Druckverteilers bei den Konzepten mit optimierter Anoden- und Kathodenseite aufgrund der Zusammenfassung von Anodenhalter und Grundplatte niedriger als bei den Konzepten mit rein optimierter Kathodenseite liegt. Bei der Montage wird das Druckrohr zuerst zwischen Druckadapter und Zylinder einzentriert, wobei zwischen Oberkante des Druckrohrs und der Unterkante der Mutter mindestens 5 mm Abstand aufgrund der Wärmedehnung der Aluminiumoxidkomponenten und des Druckrohrs eingehalten werden muss. Vor der Aktivierung des Belastungssystems muss die Mutter nach unten geschraubt und somit in Kontakt mit dem Druckrohr gebracht werden. Um den Zylinder vor zu großer Erhitzung zu schützen, wurde einerseits das Rohr mit Glaswolle gefüllt, um das Aufsteigen der heißen Luft zum Zylinder zu unterbinden. Außerdem wurden zwischen Mutter und Druckrohr eine Glimmerdichtung mit 2 mm Stärke zwischengelegt, um die Wärmeleitung von Druckrohr auf Zylinder zu verringern. Diese Maßnahmen wurden als notwendig erachtet, da laut Zylinder-Datenblatt die maximale Betriebstemperatur mit 150 °C angegeben wurde [69]. Bei der Auslegung des Pneumatiksystems wurde der Druckstempel des Ausgangssystems, sowie das Druckrohr des neuen Belastungssystems auf Knickung berechnet. Des Weiteren wurde die nötige Anzahl an Verschraubungen für die Adapterplatte überprüft. Ein vollständiger Rechenbericht ist im Quellenverzeichnis unter Punkt [71] angeführt.

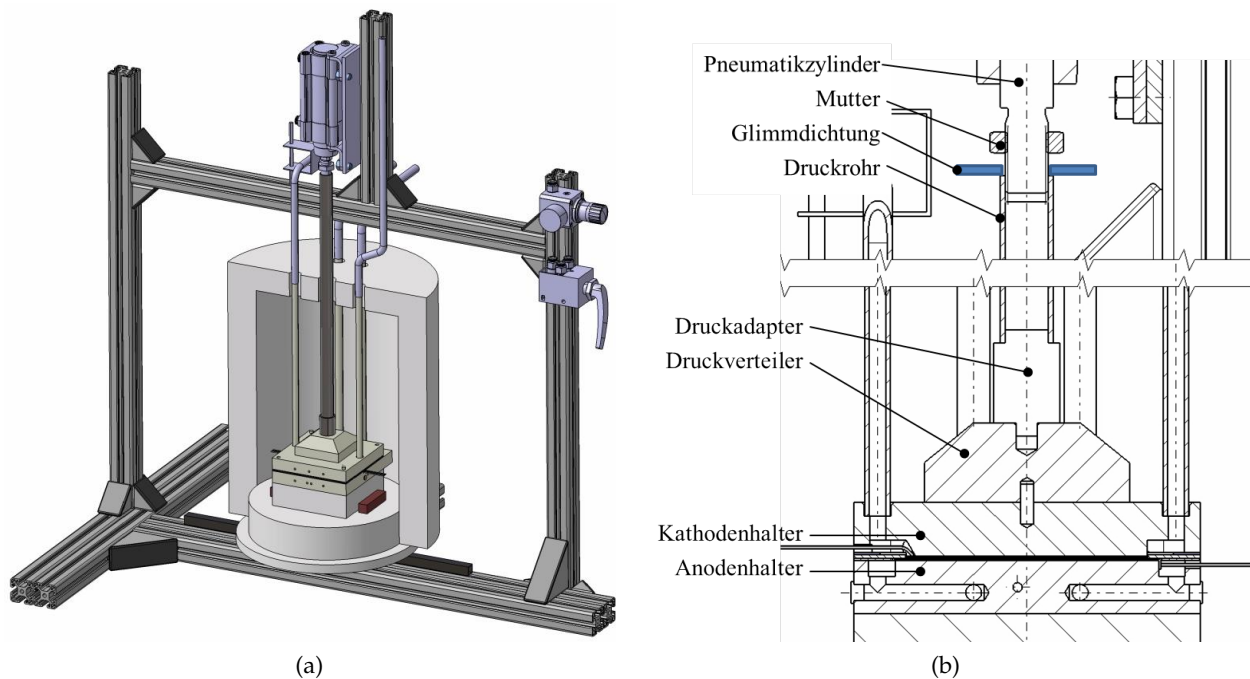


Abbildung 6.10: (a) Prüfstands Aufbau mit Zellhalter *Zellhalter_2.tlg.caf* und gebrochener Schnittansicht (b).

Mit dem neuen Belastungssystem kann auch eine zusätzliche Last auf das alte Zellhalterkonzept aufgebracht werden. Dazu wird mit dem Pneumatikzylinder die Last auf die Stangenführung der Gewichtsbelastung geleitet. Außerdem kann zwischen der Platzierung der Gewichtsblöcke bei ASC- und ESC-Zellen unterschieden werden, was in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* bereits gezeigt wurde. Bei den neuen Konzepten mit 1-teiliger Kathodenseite wird zudem ein Teil der aufgebrachten Last über eine Dichtung auf den Kathodenrahmen geleitet, wogegen bei einer 2-teiligen Kathodenseite die gesamte, vom Zylinder zur Verfügung gestellte Kraft der Aktivfläche zugeschrieben werden kann. Die Belastung der Zelldichtfläche erfolgt hier wieder über Gewichtsblöcke, welche auf dem Rahmen des Kathodenhalter platziert werden. Um einen Überblick über die resultierenden spezifischen mechanischen Lasten auf Aktivfläche und Zelldichtfläche der genannten Konzepte bei unterschiedlichen, am Druckregelventil eingestellten Drücken, zu erhalten,

ist im Quellenverzeichnis in Punkt [72] eine Umrechnungstabelle angeführt.

Um die mechanische Last von äußeren Energiequellen wie Druckluft unabhängig zu machen, wurde alternativ zum pneumatischen Belastungssystem ein mechanisches Belastungssystem entworfen, was in Punkt 6.2.2 *Mechanisches Belastungssystem* diskutiert wird.

6.2.2 Mechanisches Belastungssystem

Neben dem Konzept eines pneumatischen Belastungssystems wurde zusätzlich ein mechanisches Belastungssystem konzipiert, um die mechanische Zelllast unabhängig von äußeren Energiequellen wie Druckluft zur Verfügung stellen zu können. In Abbildung 6.11 ist der Aufbau des mechanischen Belastungssystems ersichtlich. Als Energiequellen fungieren dabei zwei Zugfedern nach *DIN10270* mit einem Außendurchmesser von 40 mm . Diese sind mit einem Ende am Aluminiumprofil, welches quer über den Ofen verläuft, befestigt und mit dem anderen Ende an einem Querträger eingehängt. Die Zugkraft wird über diesen Querträger und über eine Sechskantmutter an die Druckstange weitergeleitet. Dazu müsste eine Gewindestange an die Druckstange angeschweißt werden. Um den Querträger vor Verdrehung zu schützen, wurde ein Axialrillenkugellager zwischen Sechskantmutter und Querträger platziert. Die erzeugte Druckkraft kann durch axiale Bewegung der Sechskantmutter eingestellt werden und maximal 560 N bei einem Federweg von 90 mm erreichen. Berechnet wurde der Querträger auf Biegung, sowie das Gewinde der Druckstange und der Federbolzen zum Befestigen der Feder an dem Aluminiumprofil auf Abscherung. Ein Rechenbericht ist im Quellenverzeichnis unter Punkt [71] angeführt.

Vorteilhaft bei diesem System wäre die Unabhängigkeit von äußeren Energiequellen wie Druckluft oder Elektrizität. Als Nachteile können die aufwändige Ausführung, die zur Bestimmung der Druckkraft nötige Messung des Federweges sowie der große Platzbedarf genannt werden. Da die Nachteile den Vorteil der Unabhängigkeit von äußeren Energiequellen überwogen, wurde dieses System nicht ausgeführt und statt dessen auf das pneumatische Belastungssystem gesetzt.

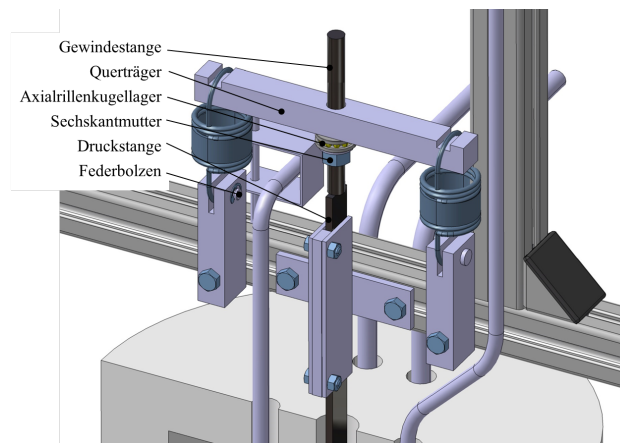


Abbildung 6.11: Mechanisches Belastungssystem

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Entwicklung neuer Zellhalterkonzepte, sowie eines neuen Belastungssystems präsentiert. Es konnten 12 neue Zellhalterkonfigurationen entwickelt werden, wobei sich diese durch folgende Parameter voneinander unterscheiden: Einsatz der

alten- oder neuen Anodenseite in Kombination mit entweder einer 1-teiligen, oder 2-teiligen Kathodenseite, wobei bei der 1-teiligen Kathodenseite zwischen einem Konzept mit horizontaler oder vertikaler Führung der Kathodenkontaktleitungen aus dem Zellhalter unterschieden werden konnte. Des Weiteren konnten die Arbeitsgase entweder im Gleich-Gegenstrom an der Zelle entlang geführt werden, durch Verdrehen der neuen Kathodenkonzepte um 90° gegen den Uhrzeigersinn und dem Einsatz von gebogenen Kathodenleitungen aus Edelstahl aber auch in Kreuzstromkonfiguration. Ein pneumatisches Belastungssystem ermöglicht die mechanische Belastung von Zellen mit spezifischen Lasten von bis zu 1 kg/cm^2 . Vor allem durch den Einsatz einer 1-teiligen Kathodenseite sollten Gasverluste vermieden werden können. Grund dafür ist die Vermeidung eines Stempels und die Platzierung einer Dichtung zwischen Kathodenhalter und Kathodenrahmen. Um Änderungen der Zellperformance durch den Einsatz einer 1-teiligen Kathodenseite nachweisen zu können, wurde in weiterer Folge eine ASC-Zelle vermessen. Des Weiteren wurde der Einfluss der mechanischen Zelllast auf die Zellperformance durch Variation der Last mit dem neuen Belastungssystem ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Kapitel 7 *Analyse* angeführt. Untersuchungen des Einflusses anderer Zellhalterkonzepte auf die Performance von ASC-Zellen konnten im Zuge dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Als Gründe dafür können Lieferverzögerungen von Seiten des Herstellers der Aluminiumoxidbauteile, sowie Umbauarbeiten im Brennstoffzellen-Labor des Instituts genannt werden.

7 Analyse

Um den Einfluss der Erhöhung der mechanischen Zelllast, sowie einer 1-teiligen Kathodenseiten auf die Zellperformance aufzeigen zu können, wurden elektrochemische Analysen und Impedanzanalysen durchgeführt, sowie die Wasserstoffkonzentration am Anodenaustritt bestimmt. Aus den ermittelten Polarisationskurven konnten die Änderungen der Leistungsdichten bei Volllast miteinander verglichen werden. Die Impedanzanalysen lieferten einerseits Informationen zum ohm'schen Widerstand, welcher die Summe aus Kontaktierungs- und Elektrolytwiderstand repräsentiert, sowie zur Gesamtimpedanz, welche die Gesamtverluste aufzeigt (Details siehe Punkt 2.4 *Messmethoden* Kapitel 2 *Grundlagen*). Ziel war es, mit Hilfe genannten Messgrößen die Vorteile der neuen Zellhalter, sowie der Modifikationen des Prüfstandes aufzeigen zu können und deren Herkunft begründen zu können.

7.1 Messaufbau und Messprozedur

In Abbildung 7.1 ist der Messaufbau ersichtlich. Aus einer Gasregelstrecke wurde synthetische Luft für die Kathodenseite mit einem Sauerstoffgehalt von 21 % und einem Stickstoffgehalt von 79 %, sowie ein Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch für die Anodenseite bezogen. In weiterer Folge wird die synthetische Luft für die Kathodenseite als **Kathodengas**, das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch der Anodenseite als **Anodengas** bezeichnet. Die Gasanteile sind in Volumsprozent angeführt. Auf eine Befeuchtung des Anodengases wurde verzichtet, es wurde daher *trocken* dem Zellhalter zugeführt. Die Gase wurden von einer Konditioniereinheit (im Bild als *Humidifier System* bezeichnet) durch elektrisch beheizte Rohre zum Prüfstand und in weiterer Folge zum Zellhalter geleitet und dabei auf ungefähr 120°C vorgewärmt. Der Wasserstoffgehalt konnte vor- und nach dem Prüfstand mit einem Gasanalysator bestimmt werden, um auf die Wasserstoffausnutzung schließen zu können. Durch Aufbringen einer elektrischen Last und Messen der Spannungsantwort konnten Polarisationskurven ermittelt und mit Hilfe eines Impedanzgerätes das Widerstandsverhalten des Zellaufbaus untersucht werden. Vermessen wurden vorrangig ASC-Zellen mit einer Aktivfläche von 81 cm². Der Einfluss der mechanischen Zelllast auf die Performance von ESC-Zellen wurde ebenfalls untersucht.

Dieser Messaufbau ermöglichte die Bestimmung der Polarisationskurven und Impedanzspektren einer Zelle, welche qualitativ miteinander verglichen werden konnten. Es wurden die Leistungsdichten im Volllastpunkt bei 0.7 V, die ohm'schen Widerstände und die Gesamtimpedanzen ermittelt, um Änderungen der Performance auch quantitativ vergleichen zu können. Außerdem wurde der Verlauf der Wasserstoffkonzentration am Anodenausgang aufgezeichnet, um qualitative Vergleiche der Wasserstoffausnutzung durchführen zu können. Ebenso wurde der Einfluss der mechanischen Last auf den Verlauf der Polarisationskurve, den ohm'schen Widerstand, die Gesamtimpedanz und die Wasserstoffausnutzung untersucht. In den folgenden Punkten sind nähere Details zu den verwendeten Geräten und den eingestellten Messparametern angeführt.

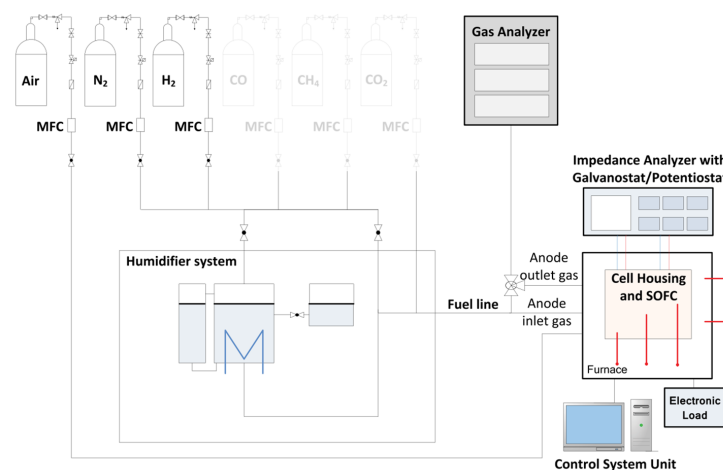


Abbildung 7.1: Messaufbau [1]

7.1.1 Elektrochemische Analyse

Die Polarisationskurven wurden durch Ändern der elektronischen Last und Ermitteln der Spannungsantwort zu den jeweiligen Stromdichten, daher galvanostatisch, ermittelt. Dabei wurde die Stromdichte im Bereich unter 100 mA/cm^2 um jeweils 10 mA/cm^2 , darüber um jeweils 20 mA/cm^2 erhöht, bis eine untere Grenzzellspannung von 0.7 V erreicht wurde (Grenzzellspannung für mögliche Nickeloxidation an der Anode, Details dazu siehe Punkt 2.3 ASC-Zelle Kapitel 2 Grundlagen). Die kleinere Schrittweite von 10 mA/cm^2 bei Stromdichten kleiner 100 mA/cm^2 wurde gewählt, um Aktivierungsverluste besser auflösen zu können. Die Zellspannung wurde unverzüglich nach dem Einstellen der Stromdichte abgelesen, eine Anpassung der Zelltemperatur an die neue Last wurde daher nicht abgewartet. Anschließend wurde die Stromdichte in 20 mA/cm^2 -Schritten wieder auf 0 mA/cm^2 abgesenkt. Eine sprunghafte Verringerung der Stromdichte auf 0 mA/cm^2 würde zu einer Beschädigung der Zellen führen, weshalb von Seiten des Herstellers der Zellen die genannte Schrittweite von 20 mA/cm^2 gefordert wurde.

Der Grund für die galvanostatische und nicht potentiostatische (Vorgabe einer Spannung und Messen der Stromantwort) Messung der Polarisationskurven ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Einzelzellen auf Stacks. In Stacks werden mehrere Einzelzellen in Serie verschaltet, weshalb durch alle Zellen der gleiche Strom fließt. Die Spannungen der einzelnen Zellen werden anschließend zu einer Stackspannung aufsummiert. Die einzelnen Spannungen unterscheiden sich jedoch, aufgrund von Fertigungstoleranzen und ungleichmäßiger Verteilung der Arbeitsgase auf die Einzelzellen, geringfügig von einander. Aus diesem Grund könnte durch eine potentiostatische Messung nicht die Stromdichte des gesamten Stacks bestimmt werden.

Durch die galvanostatische Messung der Polarisationskurve konnte die Grenzzellspannung von 0.7 V (unter dieser Spannung besteht die Gefahr von Nickeloxidation an der Anode, siehe Punkt 2.3 ASC-Zelle Kapitel 2 Grundlagen) meistens nicht exakt erreicht werden. Daher mussten, um Kurven quantitativ miteinander vergleichbar zu machen, die Grenzstromdichten bei der Grenzzellspannung von 0.7 V errechnet werden. Dabei wurde, falls bei der letzten eingestellten Stromdichte eine Spannung von unter 0.7 V gemessen wurde, die Grenzstromdichte linear interpoliert. Bei einer Spannung von über 0.7 V im letzten Messpunkt wurde aus den letzten beiden Messwerten die Grenzstromdichte linear extrapoliert.

Die Leistungsdichte im Volllastpunkt bei 0.7 V stellte das aussagekräftigste Ergebnis dar, um die Änderungen der Zellperformance bei Einsatz neuer Zellhalterkonzepte und Erhöhung der mecha-

nischen Zelllast aufzeigen zu können. Qualitativ wurde daher eine größere Ausdehnung der Kurve nach rechts als Steigerung der Zellperformance gedeutet. Eine Änderung der Leerlaufspannung kann, wie in Punkt 5.1.2 *Modelldiskussion* in Kapitel 5 *Berechnung* ausführlich diskutiert wurde, als Änderung der Aktivierungsverluste interpretiert werden. Ein steileres Abfallen der Kurve im Leerlaufpunkt würde daher auf höhere Aktivierungsverluste hindeuten. Auf ausführliche Diskussionen über Änderungen der Leerlaufspannung wurde jedoch verzichtet, da der Fokus auf die Änderung der Leistungsdichte bei Volllast gelegt wurde, da diese eine Verbesserung der Zellperformance am besten beschreibt. Es wurden Änderungen der Leerlaufspannung daher nur aufgezeigt um einen Anstoß für nähere Untersuchungen zu liefern.

7.1.2 Gasanalyse

Zusätzlich zur Zellspannung wurde die Wasserstoffkonzentration am Anodenausgang alle 100 mA/cm^2 abgelesen. Dazu wurde ein Teilstrom des Abgases abgezweigt und einem Gasanalysator (*ABB Advance Optima 2000*, Module *Caldos 14* und *Uras 17*) zugeführt. Aufgrund des langen Leitungsweges vom Anodenauslass zum Gasanalysator, musste ungefähr drei Minuten nach dem Einstellen der Soll-Stromdichte zugewartet werden, um die tatsächlich am Anodenausgang vorherrschende Gaszusammensetzung ablesen zu können. Eine Änderung der Wasserstoffkonzentration am Anodenausgang kann als Änderung der Wasserstoffausnutzung interpretiert werden, unter Voraussetzung von anodenseitiger Gasdichtheit.

7.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Neben der Ermittlung des Spannungsverlaufs und der Wasserstoffkonzentration am Anodenauslass, wurden Impedanzmessungen an der Zelle durchgeführt, um Aussagen über das Impedanzverhalten des Zellaufbaus treffen zu können. Zur Ermittlung von Impedanzspektren wurde als Messinstrument ein *Bio-Logic SP-150* Impedanz-Analysator mit einem *VMP 3B-80 80 A* Verstärker verwendet [73, 74]. Die Auswertung wurde im Programm *EC-LAB Electrochemistry* durchgeführt [75]. Es wurden Impedanzmessungen im Leerlauf (Open Circuit Voltage: OCV), bei 50 mA/cm^2 und 100 mA/cm^2 elektrischer Last durchgeführt. Bei der Vermessung der neuen Zellhalterkonzepte wurden zusätzlich Impedanzspektren bei 150 mA/cm^2 Last aufgezeichnet. Die Wechselstromamplitude wurde mit 60 mA eingestellt und der Frequenzbereich grundsätzlich zwischen 100 mHz und 10 kHz variiert, wobei Abweichungen von genannten Grenzfrequenzen in weiterer Folge vermerkt werden. Um die Qualität der Messergebnisse sicherstellen zu können und die Zelle nicht zu schädigen, wurde die Stromdichte, wie unter Punkt 7.1.1 *Elektrochemische Analyse* ebenfalls angeführt, in 20 mA/cm^2 Schritten zwischen den genannten Lasten erhöht und nach der letzten Lastmessung mit der gleichen Schrittweite wieder auf 0 mA/cm^2 verringert.

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzanalyse konnte der ohm'sche Widerstand, welcher die Summe der Kontaktierungswiderstände und des Elektrolytwiderstandes repräsentiert, und die Gesamtimpedanz, welche die Gesamtverluste abbildet, bestimmt werden. Da der Elektrolytwiderstand als konstant angesehen werden konnte, wurde eine Änderung des ohm'schen Widerstandes als Änderung der Kontaktierungswiderstände interpretiert. Der ohm'sche Widerstand konnte als Schnittpunkt der Kurve eines Nyquistdiagramms mit der Abszisse abgelesen werden, wobei eine Verschiebung des Schnittpunktes in Richtung Ordinate als Verringerung des Widerstandes gedeutet werden kann. Eine kleinere Ausdehnung der Kurven in Nyquistdiagrammen, sowie eine Verschiebung der Kurven nach unten in Bodediagrammen, konnte als Verbesserung des Impedanzverhaltens betrachtet werden. Eine Verschiebung des rechten Kurvenendpunktes eines Nyquistdiagramms in Richtung Ordinate spiegelte eine Verbesserung der Gesamtimpedanz wider.

Details zur quantitativen und qualitativen Bewertung von Impedanzspektren wurden in Punkt 2.4.2 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie* in Kapitel 2 *Grundlagen* angeführt.

7.2 Versuchparameter

Die Auswirkung einer Erhöhung der mechanischen Zelllast (Steigerung um bis zu 340 % mit Hilfe des neuen pneumatischen Belastungssystems), sowie der Einfluss eines neuen, 1-teiligen Kathodenhalters auf die Zellperformance wurde im Zuge dieser Arbeit untersucht und die Ergebnisse in den folgenden Punkten präsentiert. Es wurden Polarisationskurven und Impedanzspektren gemessen, um die Änderungen der Zellperformance aufzeigen und begründen zu können.

7.3 Mechanische Zelllast

Um die Verbesserung der Zellperformance durch Nutzung des neuen Belastungssystems überprüfen zu können, wurde eine elektrochemische Analyse und Impedanzanalyse an einer ESC- und ASC-Zelle durchgeführt. Die Zellen wurden dabei im alten Zellhalter platziert, wobei die Ofentemperatur auf 800 °C gehalten wurde. Die Zelle wurde mit 2.4 l/min Anodengasstrom mit 45 % Wasserstoffkonzentration und 4 l/min Kathodengasstrom versorgt. Die mechanische Last wurde schrittweise mit Hilfe des pneumatischen Belastungssystems von oben auf den Druckstempel aufgebracht, was in Abbildung 7.2 am Beispiel des ESC-Prüfstandaufbaus ersichtlich ist. Auf eine Darstellung des Aufbaus für eine ASC-Zelle wurde verzichtet, da sich die Konfigurationen nur durch eine unterschiedliche Platzierung der statischen Gewichte auf Kathodenstempel und Kathodenzuleitungen unterscheiden, was detailliert in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* in Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand* dargestellt und beschrieben wurde.

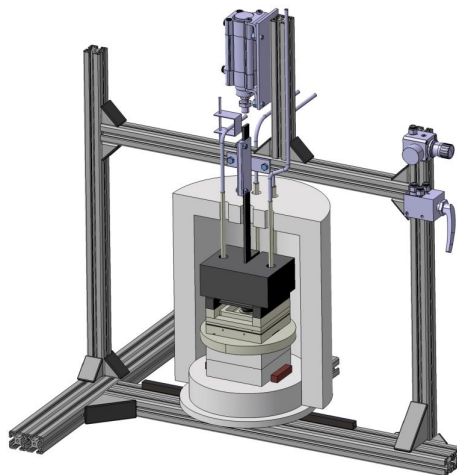


Abbildung 7.2: Prüfstandsaufbau mit pneumatischem Belastungssystem zur Bestimmung des Einflusses der mechanischen Last bei einer ESC-Zelle unter Verwendung des alten Zellhalters.

Bei der Vermessung der ESC-Zelle wurde die Last von 0.01 kg/cm^2 auf 0.26 kg/cm^2 , und bei der Vermessung der ASC-Zelle von 0.15 kg/cm^2 auf 0.45 kg/cm^2 erhöht und anschließend wieder mit 0.06 kg/cm^2 in 15-Minuten Abständen vom Zellhalter genommen. Die mechanische Last wurde schrittweise verringert, da angenommen wurde, dass es ansonsten zu Schäden an den

Aluminiumoxidbauteilen kommen könnte. Durch Rücksprachen mit dem Hersteller der Bauteile konnte diese Annahme jedoch widerlegt werden, weshalb bei der Vermessung der neuen, 1-teiligen Kathodenseite die Last viel schneller vom Zellhalter genommen wurde. Laut Hersteller reagieren Aluminiumoxidbauteile in der Phase des Aufheizens oder Abkühlens empfindlich auf Änderungen äußerer mechanischer Belastungen. Bei Betriebstemperatur wirken sich dagegen Lastschwankungen nicht negativ auf die Bauteile aus. Die Grenze von 0.45 kg/cm^2 als maximale mechanische Zelllast kann auf folgende Weise begründet werden: Das Belastungssystem wurde, wie in Punkt 6.2 *Belastungssystem* detailliert beschrieben, auf eine mechanische Zusatzlast von ungefähr 100 kg ausgelegt. Fraglich war jedoch, ob der Zellhalter und vor allem die Ofengrundplatte dieser Belastung standhalten könnte. Laut Herstellerangaben wurde der Zellhalter des Grundkonzeptes auf eine maximale mechanische Last von 18 kg ausgelegt. Als Grund dafür wurde genannt, dass anstelle von Nickelnetzen die Anodenseite mit Hilfe eines Nickelschaumes kontaktiert wurde. Durch die größere Nachgiebigkeit des Nickelschaumes im Vergleich zu einem Paket aus Nickelnetzen, würde bei einer höheren mechanischen Belastung der Schaum so stark komprimiert werden, dass es zu einem Versagen der Zelle kommen könnte. Details zur beschriebenen Bruchgefahr für ASC- und ESC-Zellen sind in Abbildung 7.3 (a) ersichtlich, wobei ASC-Zellen zwischen Nickelschaum und Kathodenrahmen und ESC-Zellen zwischen Anoden- und Kathodenrahmen platziert werden.

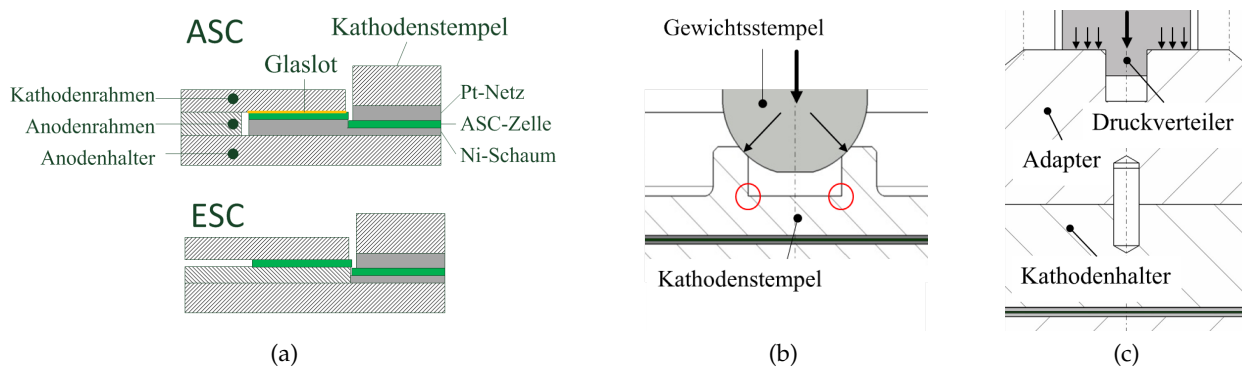


Abbildung 7.3: (a) Zellbruch-Problematik bei ASC- und ESC-Zelle, sowie (b) Schwachstellen des alten Kathodenstempels

Laut Auskünften des Herstellers der neuen Keramikkomponenten sei vor allem beim Kathodenstempel die zylindrische Aufnahme für den Gewichtsstempel Bruchgefährdet, da Aluminiumoxid sehr empfindlich auf Kerbspannungen reagiere (siehe auch Punkt 6.2 *Belastungssystem* in Kapitel 6 *Konstruktive Umsetzung*). Die Positionen der auftretenden Kerbspannungen sind als rote Kreise in Abbildung 7.3 (b) dargestellt, an diesen Stellen würde es bei zu hoher mechanischer Belastung zur Bruchbildung kommen. Aufgrund genannter Kerbspannungsempfindlichkeit der Aluminiumoxidbauteile wurde bei den neuen Konzepten eine plan-parallele Kontaktstelle zwischen *Druckverteiler* und *Adapter* zur Übertragung der mechanischen Last auf den Zellhalter, wie in Abbildung 7.3 (c) ersichtlich, vorgesehen.

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Performanceänderung bei einer ESC- und ASC-Zelle bei Variation der mechanischen Last unabhängig von einander aufzuzeigen und eine Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen zu schaffen, in dem lediglich Leistungssteigerungspotentiale aufgezeigt wurden. Ein direkter Vergleich beider Zelltypen wäre aufgrund der unterschiedlichen Steigerungen der mechanischen Last generell nicht möglich. Allerdings wurden die Messergebnisse der ASC-Zelle bei 0.4 kg/cm^2 als Vergleichswerte für die Untersuchung des Einflusses der mechanischen Last beim neuen Zellhalterkonzept mit 1-teiliger Kathodenseite herangezogen.

7.3.1 ESC Messung

Die ESC-Zelle wurde, wie in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* in Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand* detailliert beschrieben und in Abbildung 7.3 erneut dargestellt, zwischen Anoden- und Kathodenrahmen platziert. Die mechanische Last wurde vor allem auf die Zelldichtfläche (Fläche der Zelle, welche vom Kathodenrahmen abgedeckt wird, siehe auch Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* Kapitel 3 *Ausgangslage Prüfstand*) aufgebracht, um die Anoden- von der Kathodenseite abzudichten. Die Aktivfläche wurde nur durch das Eigengewicht des Metallstempels und des Kathodenstempels belastet, was zu einer spezifischen mechanischen Last von 0.01 kg/cm^2 vor der Aktivierung des Belastungssystems führte. Die Zelle wurde mit 2.4 l/min Anodengasstrom mit 45 % Wasserstoffkonzentration im Anodengas und 4 l/min Kathodengasstrom versorgt. Die mechanische Last wurde nun schrittweise mit Hilfe des pneumatischen Belastungssystems von oben auf den Druckstempel aufgebracht und von 0.01 kg/cm^2 auf 0.2 kg/cm^2 , 0.26 kg/cm^2 und letztendlich auf 0.31 kg/cm^2 erhöht. Bei jeder mechanischen Belastung wurden Polarisationskurve, Verlauf der Wasserstoffkonzentrationen am Anodenausgang und Impedanzspektren im Leerlauf und unter elektrischer Last ermittelt, um anschließend die Änderungen der Zellperformance analysieren zu können.

7.3.1.1 Elektrochemische Untersuchung

Im ersten Schritt wurden Polarisationskurven ermittelt. Abbildung 7.4 zeigt die Polarisationskurven der Zelle bei mechanischen Belastungen von 0.01 kg/cm^2 (—), 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—). Es ist deutlich zu erkennen, dass durch Erhöhung der mechanischen Last die Leistung der Zelle deutlich angestiegen ist, was an einer Abflachung der Kurven und daher zu einer Verschiebung der Kurvenendpunkte zu höheren Stromdichten ersichtlich ist. Es ergab sich eine Steigerung der Volllastleistungsdichte bei Erhöhung der Last von 0.2 kg/cm^2 (—) auf 0.31 kg/cm^2 (—) von 113.56 mW/cm^2 auf 123.79 mW/cm^2 , was einer prozentuellen Steigerung von $\boxed{+9\%}$ bei 55 % Laststeigerung entsprach. Zwischen den Kurven bei 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—) konnte jedoch nur mehr eine geringe Verbesserung der Zelleistung registriert werden. Eine weitere Erhöhung der mechanischen Last würde die Kontaktierung daher nicht mehr signifikant verbessern. Der steile Abfall der Kurve bei 0.01 kg/cm^2 (—) konnte auf eine unzureichende Kontaktierung aufgrund der äußerst geringen mechanischen Belastung zurückgeführt werden. Diese Annahme wurde durch Betrachtung der gemessenen Spannungswerte in der Steuerung bestätigt, da diese stark um einen Mittelwert schwankten, was ein deutliches Zeichen für unzureichende Kontaktierung darstellt. Die schlechte Kontaktierung führt zu einer Zunahme der Kontaktierungswiderstände, was zu höheren ohm'schen Spannungsverlusten führt. Signifikante Änderungen der Leerlaufspannung konnten nicht verzeichnet werden, allerdings konnte auf Grund der annähernd konstanten Kurvengradienten auf geringe Aktivierungsverluste geschlossen werden.

Zusätzlich zur Zellspannung wurde die Wasserstoffkonzentration am Anodenauslass gemessen. Abbildung 7.4) zeigt die Wasserstoffkonzentrationen als Funktionen der elektrischen Last. Wie zu erwarten war, sank mit zunehmender elektrischer Last die Wasserstoffkonzentration aufgrund der zunehmenden elektrochemischen Reaktionen. Es wurden mehr Elektronen abgeführt, was mit einer gesteigerten Sauerstoffreduktion an der Anode durch das zweite Faraday'sche Gesetz ($\text{Elektronenmolenstrom} = \text{elektrischerStrom} / \text{FaradayKonstante}$, siehe Kapitel 5 *Berechnung*) beschrieben wird. Dadurch kann mehr Wasserstoff zu Wasserdampf an der Kathode oxidiert werden. Im Diagramm ist eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration am Anodenauslass bei Erhöhung der mechanischen Last tendenziell zu erkennen, da die Kurve bei 0.31 kg/cm^2 (—) über der Kurve bei 0.2 kg/cm^2 (—) verläuft. Dies kann auf eine Verringerung von anodenseitigen

Gasleckagen zurückgeführt werden, da die Aluminiumoxidbauteile besser miteinander verpresst wurden. Die Schwankungen der Konzentrationskurven, sowie der Messausreißer bei 0.2 kg/cm^2 und 37% Wasserstoff, können auf eine unzureichende Wartezeit beim Ablesen der Konzentrationen zurückgeführt werden (siehe auch Punkt 7.1.2 *Gasanalyse*). Bei der anschließenden Vermessung einer ASC-Zelle wurde auf längere Pausen zwischen den Messpunkten Wert gelegt, um diesen Schwankungen entgegen wirken zu können.

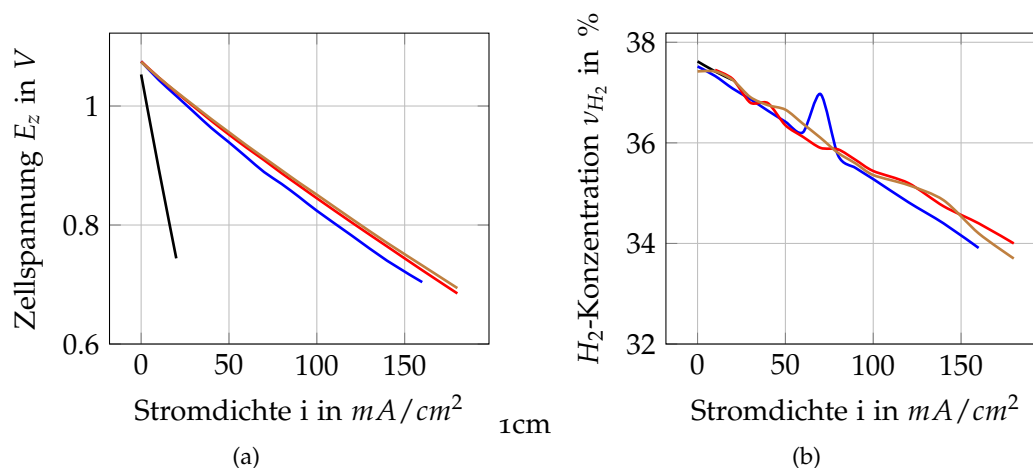


Abbildung 7.4: U-I Kennlinien (a) und Wasserstoffkonzentrationen am Anodenauslass einer ESC-Zelle (b) bei mechanischen Belastungen von 0.01 kg/cm^2 (—), 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—).

7.3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Neben den elektrochemischen Untersuchungen wurden mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie die ohm'schen Widerstände und die Gesamtimpedanzen des Zellaufbaus bestimmt. Die minimale Frequenz f_{\min} weicht von der in Punkt 7.1.3 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie* beschriebenen Grenzfrequenz von 100 mHz ab. Die Grenzfrequenzen wurden, wie in Tabelle 7.1 ersichtlich, zwischen 20 mHz und 100 mHz variiert, was in weiterer Folge näher erläutert wird. Pro Frequenz wurden 7 Messungen durchgeführt, wobei pro Dekade 7 Messpunkte angesteuert wurden. Wie bereits in Punkt 2.4.2 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie* in Kapitel 2 *Grundlagen* erläutert, wurden die Kurven als RL-RQ-RQ Schaltkreis modelliert und den Messwerten angenähert.

Tabelle 7.1: Messparameter ESC-Impedanzmessung

	0.26 kg/cm^2 , 0.31 kg/cm^2			0.20 kg/cm^2			0.01 kg/cm^2
	OCV	50 mA/cm^2	100 mA/cm^2	OCV	50 mA/cm^2	100 mA/cm^2	OCV
$f_{\min}[\text{mHz}]$	70	100	100	50	80	100	20

Abbildung 7.5 zeigt die Impedanzkurven der vermessenen ESC-Zelle bei mechanischen Belastungen von 0.01 kg/cm^2 (—), 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—) im Leerlauf. Es ist deutlich ersichtlich, dass der ohm'sche Widerstand, also der Schnittpunkt des Spektrums mit der Abszisse, bei einer Last von 0.01 kg/cm^2 (—) um ein Vielfaches höher ausfiel als bei 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—). Der ohm'sche Widerstand kann als

Summe des Elektrolytwiderstands und der Kontaktierungswiderstände angesehen werden. Bei Erhöhung der elektrischen Last nimmt die Menge der gebildeten Sauerstoffionen und somit der O^{2-} Stoffstrom durch das Elektrolyt zu. Dies erhöht die Diffusionswiderstände und somit den Elektrolytwiderstand. Der Elektrolytwiderstand erhöht sich dabei mit steigender elektrischer Last. Bei gleichbleibender elektrischer Last ist dieser jedoch als konstant anzusehen, weshalb ein Steigen des ohm'schen Widerstandes, zum Beispiel durch Verringerung der mechanischen Zelllast, rein eine Verschlechterung der Kontaktierung beschreibt. Aus diesem Grund kann die Kontaktierung bei 0.01 kg/cm^2 (—) als unzureichend eingestuft werden, was bereits bei der Polarisationskurve zu sehen war. Auf Impedanzmessungen bei elektrischen Lasten von 50 mA/cm^2 und 100 mA/cm^2 wurde daher verzichtet. Bei Steigen der mechanischen Belastung ist eine Verschiebung der Schnittpunkte der Impedanzspektren bei 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—) mit der Abszisse in Richtung Ordinate zu verzeichnen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich der ohm'sche Widerstand bei Erhöhung der mechanischen Zelllast verringert und sich die Kontaktierung daher verbessert (Elektrolytwiderstand bleibt gleich, da elektrische Last nicht verändert wurde). Diese Verringerung der ohm'schen Widerstände führte zu einer Verringerung der ohm'schen Spannungsverluste und folglich zu einem Abflachen der Polarisationskurve, was in Abbildung 7.4 auch zu sehen war.

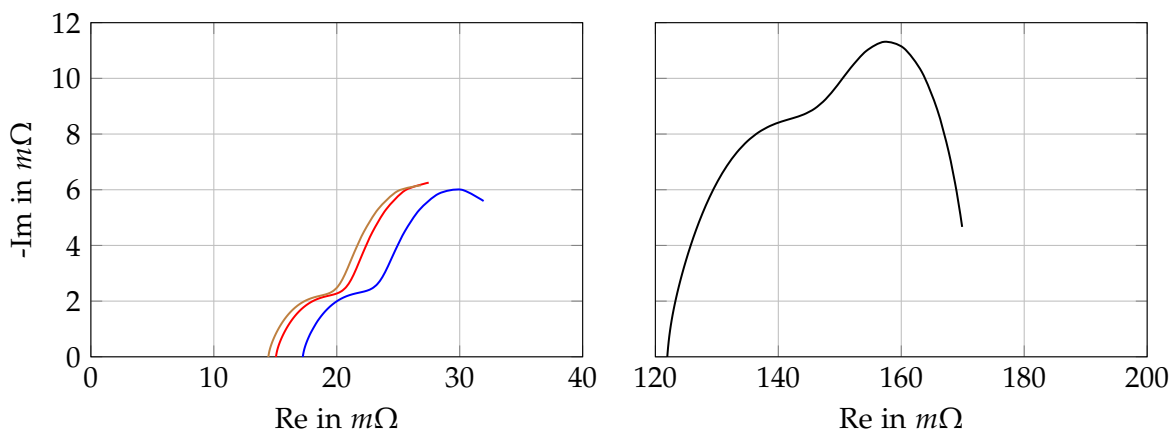


Abbildung 7.5: Ergebnisse von Impedanzmessungen bei einer ESC-Zelle im Leerlauf bei mechanischen Belastungen von 0.01 kg/cm^2 (—), 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—).

Durch die Verringerung der unteren Grenzfrequenz kann der rechte Bogen eines Impedanzspektrums besser abgebildet werden, da sich der letzte Messpunkt mit Verringerung der Frequenz in Richtung Abszisse bewegt. Bei ESC-Zellen ist eine unterer Grenzfrequenz von kleiner 100 mHz notwendig, um den zweiten Bogen des Impedanzspektrums abbilden zu können. In Abbildung 7.5 ist zu sehen, dass, in Bezug auf die angeführten Grenzfrequenzen aus Tabelle 7.1, der zweite Bogen der Leerlaufmessung bei 0.01 kg/cm^2 (—), also 20 mHz unterer Grenzfrequenz, am deutlichsten ausgeprägt ist. Bei den Kurven bei 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—) wurde als untere Grenzfrequenz 70 mHz eingestellt, weshalb fast kein zweiter Bogen ersichtlich ist. Die Kurve bei 0.2 kg/cm^2 (—) und 50 mHz unterer Grenzfrequenz zeigt Ansätze eines zweiten Bogens. Bei Erhöhung der elektrischen Last kann auch die untere Grenzfrequenz erhöht werden, was in Abbildung 7.6 an sichtbaren zweiten Bögen bei Grenzfrequenzen von selbst 100 mHz zu sehen ist.

Neben der Messung im Leerlauf wurden Messungen bei elektrischen Lasten von 50 mA/cm^2 und 100 mA/cm^2 durchgeführt. In Abbildung 7.6 wurden die Messergebnisse bei mechanischen

Zelllasten von 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—) in Nyquist- und Bodediagrammen gegenübergestellt. Wie in den Nyquist-Diagrammen ersichtlich ist, kann eine Verringerung des ohm'schen Widerstandes R_Ω bei Erhöhung der mechanischen Zelllast ausgemacht werden, was an der Verschiebung der Schnittpunkte der Kurven mit der Abszisse nach links zu erkennen ist.

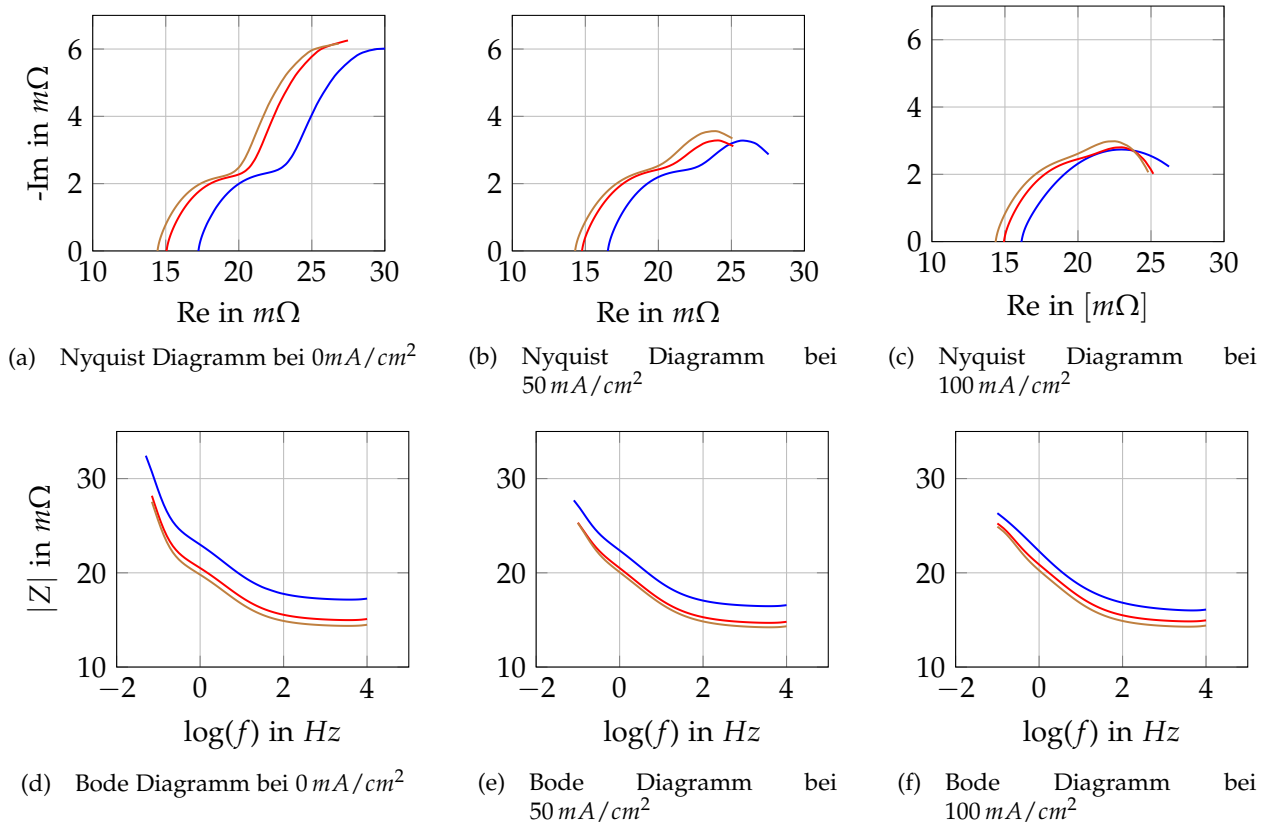


Abbildung 7.6: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen einer ESC bei mechanischen Zelllasten von 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—).

Die prozentuellen Verringerungen der ohm'schen Widerstände sind in Tabelle 7.2 angeführt und bewegen sich zwischen -10.3% bei 100 mA/cm^2 und -16.5% bei 0 mA/cm^2 . Das stärkere Sinken des ohm'schen Widerstandes bei geringeren elektrischer Lasten kann auf das zuvor erläuterte Steigen des Elektrolytwiderstandes aufgrund höherer Diffusionswiderstände bei Erhöhung der elektrischen Last zurückgeführt werden. Ein Sinken der Gesamtimpedanz bei steigender elektrischer Last ist in den Bode-Diagrammen dadurch ersichtlich, dass vor allem bei niedrigen Frequenzen höhere Werte bei 0 mA/cm^2 im Vergleich zu 100 mA/cm^2 elektrischer Last erreicht wurden. Dies kann wie folgt erklärt werden: eine Erhöhung der elektrischen Last führt zu einer Steigerung der elektrochemischen Reaktionen und somit zu einer höheren Wasserdampfkonzentration an der Anode, was sich als Verringerung der Zellimpedanzen auswirkt. Die Erhöhung der mechanischen Last führte zu einer Verschiebung der Kurven in Richtung Abszisse, was als Verbesserung des Impedanzverhaltens interpretiert werden kann. In Tabelle 7.2 ist ebenfalls das Sinken der Gesamtimpedanz bei Erhöhung der mechanischen Last ersichtlich, wobei diese sich bei Leerlauf wieder am meisten (-15.1%) und bei 100 mA/cm^2 am wenigsten (-5.7%) verringerte. Dies wurde in Zusammenhang mit dem Verhalten des ohm'schen Widerstandes gebracht, da die Gesamtimpedanz alle in Serie geschalteten Impedanzen repräsentiert (siehe auch Punkt 2.4.2 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Kapitel 2 Grundlagen*) und somit ein Sinken des ohm'schen

Widerstandes ein Sinken der Gesamtimpedanz verursachen kann.

Tabelle 7.2: Änderungen der ohm'schen Widerstände R_{Ω} und der Gesamtimpedanzen Z_{ges} bei Erhöhung der Last von $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ auf $0.31\text{kg}/\text{cm}^2$ (+55%) für verschiedene Stromdichten. Werte in %.

	$0\text{ mA}/\text{cm}^2$		$50\text{ mA}/\text{cm}^2$		$100\text{ mA}/\text{cm}^2$	
	R_{Ω}	Z_{ges}	R_{Ω}	Z_{ges}	R_{Ω}	Z_{ges}
Δ	-16.5	-15.0	-13.1	-8.1	-10.3	-5.7

7.3.2 ASC Messung

Die ASC-Zelle wurde, wie in Punkt 3.1.2 *Mechanische Zellbelastung* detailliert beschrieben und in Abbildung 7.3 erneut dargestellt, zwischen Nickelnetz und Kathodenrahmen positioniert. Im Gegensatz zur ESC-Zelle wurde jedoch ein Großteil der mechanischen Last auf die Aktivfläche aufgebracht, so dass dort eine spezifische Last von $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ wirkte. Die Zelle wurde mit $2.4\text{ l}/\text{min}$ Anodengasstrom mit 45% Wasserstoffkonzentration in Stickstoff und $4\text{ l}/\text{min}$ Kathodengasstrom versorgt. Die mechanische Last wurde nun schrittweise mit Hilfe des pneumatischen Belastungssystems von oben auf den Druckstempel aufgebracht und von $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ auf $0.21\text{ kg}/\text{cm}^2$, $0.27\text{ kg}/\text{cm}^2$, $0.33\text{ kg}/\text{cm}^2$, $0.40\text{ kg}/\text{cm}^2$ und letztendlich auf $0.45\text{ kg}/\text{cm}^2$ erhöht. Bei jeder Belastung wurden Polarisationskurven, Verlauf der Wasserstoffkonzentrationen am Anodenausgang und Impedanzspektren ermittelt, um anschließend die Änderungen der Zellperformance analysieren zu können. Des Weiteren wurde, um bleibende Veränderungen der Kontaktierungseigenschaften ermitteln zu können, die Last erneut auf $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ reduziert und die messtechnischen Untersuchungen wiederholt.

7.3.2.1 Elektrochemische Untersuchung

Durch die Betrachtung von Polarisationskurven konnte auf die Zelleistung, sowie auf Konzentrationsverluste geschlossen werden. Abbildung 7.7 (a) zeigt die Polarisationskurven bei mechanischen Belastungen von $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.21\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.27\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.33\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.40\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.45\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—) und erneut $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ (- - -), wobei in (c) nähere Details zum aussagekräftigen Bereich unter 0.9 V vergrößert dargestellt sind. Es konnte eine Verbesserung der Zelleistung bei steigender mechanischer Zusatzlast durch eine Verschiebung des Kurvenendes zu höheren Stromdichten verzeichnet werden. Es ergab sich eine maximale Steigerung der Volllastleistungsdichte bei Erhöhung der Last von $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—) auf $0.45\text{ kg}/\text{cm}^2$ (—) von $297.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ auf $387.33\text{ mW}/\text{cm}^2$, was einer prozentuellen Steigerung von $+30.2\%$ bei Lasterhöhung von +200% entsprach. Bei Erhöhung der mechanischen Last auf $0.4\text{ kg}/\text{cm}^2$ konnte eine Steigerung der Leistungsdichte bei Volllast von $297.5\text{ mW}/\text{cm}^2$ auf $351.75\text{ mW}/\text{cm}^2$ verzeichnet werden, was einer prozentuellen Steigerung von $+18.2\%$ bei Lasterhöhung von +167% entspricht. Dieser Wert wird in weiterer Folge zum Vergleichen des Einflusses der mechanischen Last auf die Zellperformance bei den weiteren Zellhalterkonzepten verwendet. Auffällig ist, dass in gewissen Bereichen die Spannung der $0.33\text{ kg}/\text{cm}^2$ -Linie (—) höher als die Spannung der $0.4\text{ kg}/\text{cm}^2$ -Linie (—) bestimmt werden konnte. Um die Auswirkungen einer erhöhten Last auf die Kontaktierung der Anoden- und Kathodenseite untersuchen zu können, wurde erneut die Polarisationskurve bei $0.15\text{ kg}/\text{cm}^2$ (- - -) mechanischer Zelllast bestimmt. Diese erreichte annähernd das Niveau der $0.4\text{ kg}/\text{cm}^2$ -Spannungslinie (—), was auf eine signifikante, bleibende

Verbesserung der Kontaktierung der Netze mit den äußeren Zellschichten zurück geführt werden konnte.

Wie in Punkt 7.3.1 *ESC Messung* angeführt, wurde bei der Vermessung der ASC-Zelle auf eine längere Wartezeit für das Ablesen der Wasserstoffkonzentration geachtet. Abbildung 7.7 (b) zeigt den Verlauf der Wasserstoffkonzentration am Anodenauslass, wobei kein aussagekräftiger Unterschied zwischen den Verläufen bei verschiedenen mechanischen Zelllasten ersichtlich ist. Aus diesem Grund kann auf keine signifikante Verbesserung der Dichtheit geschlossen werden.

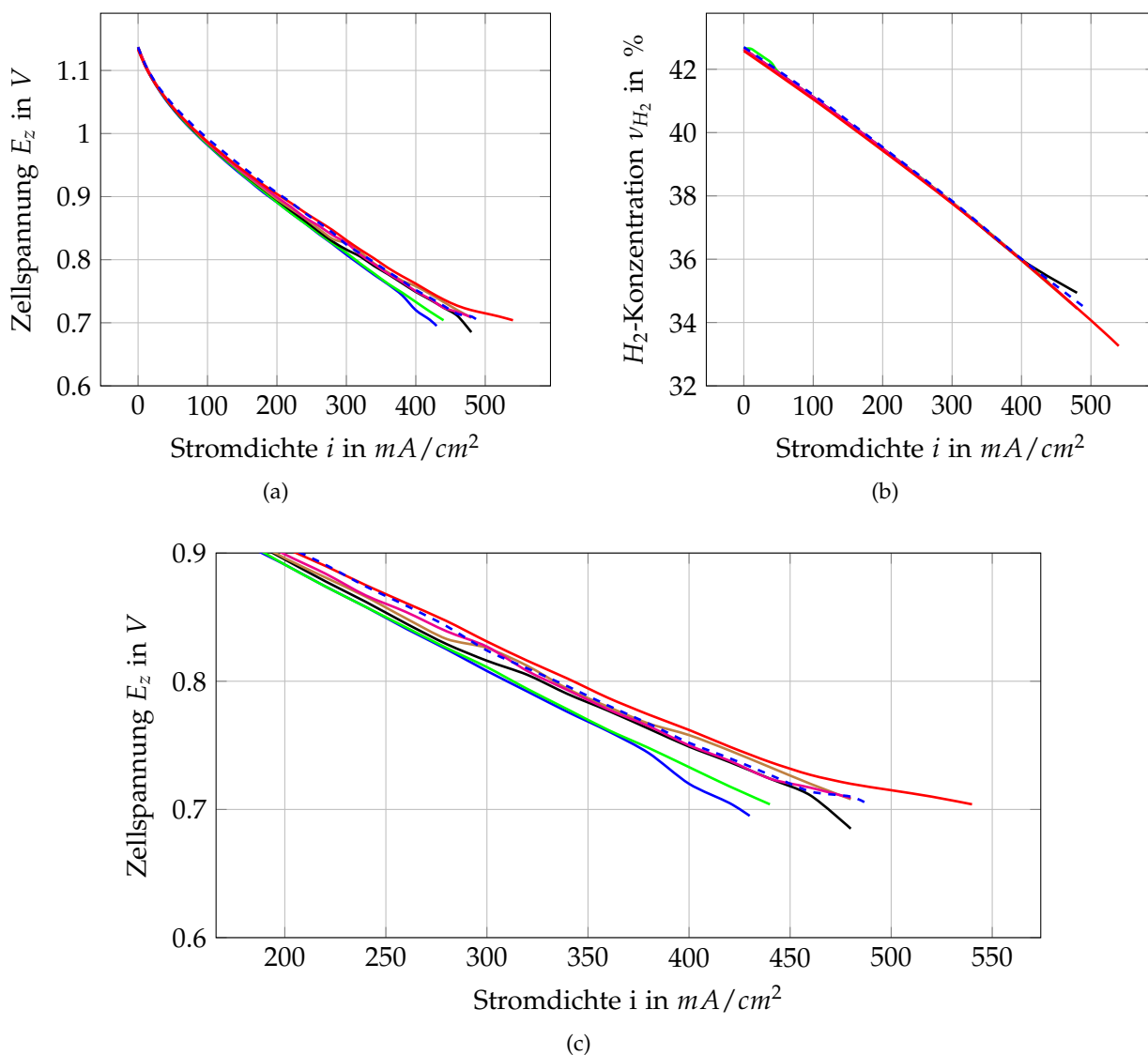


Abbildung 7.7: U-I Kennlinien (a) mit Detaildarstellung (c) und Wasserstoffkonzentrationen am Anodenauslass (b) bei mechanischen Belastungen von $0.15\text{kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.21\text{kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.27\text{kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.33\text{kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.40\text{kg}/\text{cm}^2$ (—), $0.45\text{kg}/\text{cm}^2$ (—) und wieder $0.15\text{kg}/\text{cm}^2$ (- - -).

7.3.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die untere Grenzfrequenz bei der EIS wurde mit 10mHz festgelegt. Diese weicht von der in Punkt 7.1.3 *Elektrochemische Impedanzspektroskopie* beschriebenen Grenzfrequenz von 100mHz

ab. Dadurch konnte der rechte Bogen des Impedanzspektrums gut abgebildet werden. Der Zusammenhang zwischen der unteren Grenzfrequenz und der Darstellung des Spektrums wurde bereits in Punkt 7.3.1 beschrieben. Abbildung 7.8 zeigt die Nyquist-Diagramme bei mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—), 0.33 kg/cm^2 (—), 0.45 kg/cm^2 (—) und wieder 0.15 kg/cm^2 (---) im Leerlauf. Wie dort ersichtlich ist, ähneln sich die Kurven bei 0.21 kg/cm^2 (—), 0.27 kg/cm^2 (—), 0.33 kg/cm^2 (—) und 0.4 kg/cm^2 (—), weshalb in weiterer Folge aus Gründen der Übersichtlichkeit repräsentativ die Kurve bei 0.4 kg/cm^2 (—) angeführt wurde.

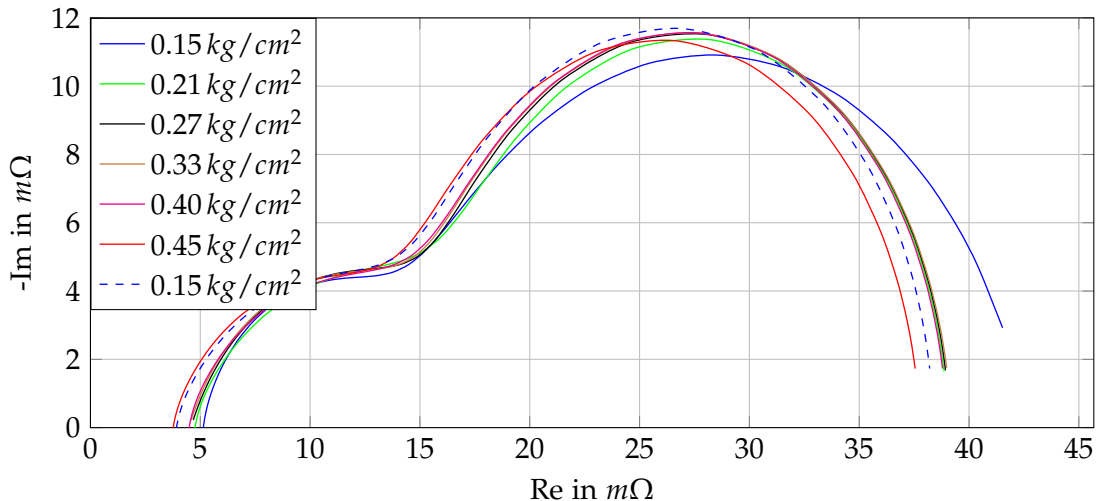


Abbildung 7.8: Impedanzmessung bei Leerlauf für verschiedene mechanische Belastungen einer ASC.

In Abbildung 7.9 sind die Ergebnisse der Impedanzmessungen im Leerlauf, sowie bei 50 mA/cm^2 und 100 mA/cm^2 in Nyquist- und Bodediagrammen dargestellt. Ähnlich wie bei der Vermessung der ESC-Zelle, kann auch hier eine Verringerung der Impedanz bei Erhöhung der elektrischen und mechanischen Last ausgemacht werden. Die Erhöhung der elektrischen Last führte zu gesteigerten elektrochemischen Reaktionen, welche eine höhere Wasserdampfproduktion an der Anodenseite nach sich ziehen und folglich zum Sinken der Impedanzen führt. Dies Verbesserung kann in den Nyquistdiagrammen durch eine Verkleinerung der Ausdehnung der Spektren, sowie durch eine Verschiebung der rechten Endpunkte der Kurven (Gesamtimpedanzen) in Richtung Ordinate verzeichnet werden. In den Bode-Diagrammen beschreibt eine Abflachung der Kurven und eine Verschiebung dieser zur Abszisse eine Verringerung Impedanzen über das gesamte Spektrum. Bei Erhöhung der mechanischen Last ist eine Verringerung der ohm'schen Widerstände durch Verschiebung der Schnittpunkte der Nyquist-Kurven mit der Abszisse in Richtung Ordinate zu sehen, was auf eine bessere Kontaktierung hindeutet. Des weiteren kam es zur Verringerung der Gesamtimpedanzen, also zu einer Verschiebung der rechten Kurvenendpunkte in den Nyquistdiagrammen in Richtung Ordinate. Da die Gesamtimpedanzen alle in Serie geschalteten Impedanzen repräsentieren, kann eine Sinken dieser auch durch eine Verringerung der ohm'schen Verluste zustande kommen.

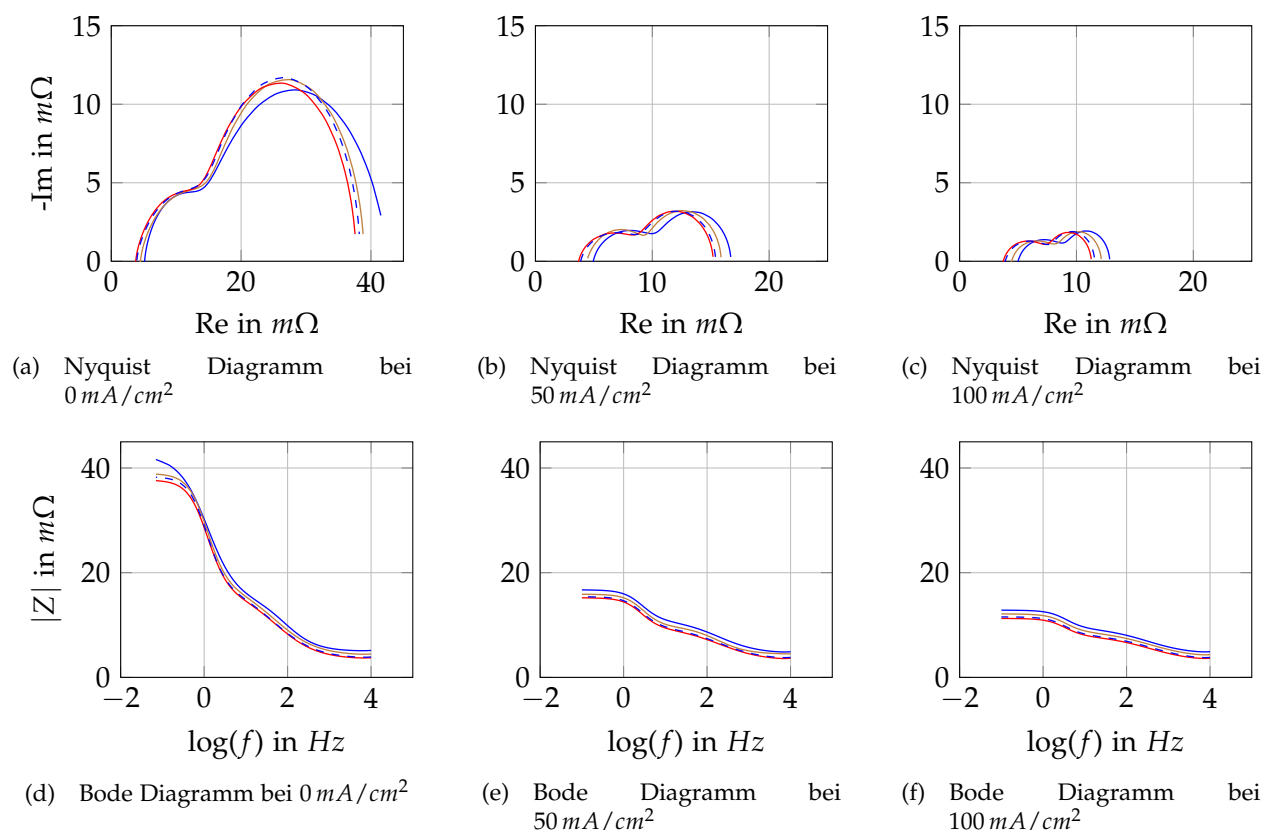


Abbildung 7.9: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen einer ASC-Zelle unter mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—), 0.40 kg/cm^2 (—), 0.45 kg/cm^2 (—) und wieder 0.15 kg/cm^2 (- - -)

In Tabelle 7.3 sind die Änderungen des ohm'schen Widerstandes und der Gesamtimpedanz bei Erhöhung der mechanischen Last von 0.15 kg/cm^2 auf 0.4 kg/cm^2 und 0.45 kg/cm^2 angeführt. Bei Lasterhöhung um 200 % konnte der ohm'sche Widerstand um ungefähr 25 % verringert werden, bei 167 % Laststeigerung um ungefähr 11 %. Im Gegensatz zur ESC-Zelle blieben die Änderungen der ohm'schen Widerstände bei Erhöhung der mechanischen Last bei allen Stromstärken ungefähr gleich, was auf einen geringeren Einfluss einer Änderung des Sauerstoff-Ionenstroms auf den Elektrolytwiderstand aufgrund der deutlich höheren Belastbarkeit der ASC-Zelle im Vergleich zur ESC-Zelle zurückgeführt werden kann. Die qualitativ interpretierten Verringerungen der Gesamtimpedanzen konnten ebenfalls durch die Zahlenwerte bestätigt werden.

Tabelle 7.3: Änderungen der ohm'schen Widerstände R_Ω und der Gesamtimpedanz Z_{ges} bei Erhöhung der Last von 0.15 kg/cm^2 auf 0.4 kg/cm^2 (+167 %) und 0.45 kg/cm^2 (+200 %) für verschiedene Stromdichten. Werte in %.

$\Delta Last$	0 mA/cm^2		50 mA/cm^2		100 mA/cm^2	
	ΔR_Ω	ΔZ_{ges}	ΔR_Ω	ΔZ_{ges}	ΔR_Ω	ΔZ_{ges}
+167	-11.1	-16.3	-10.9	-6.9	-11.5	-5.3
+200	-25.5	-19.2	-25.4	-10.4	-25.0	-12.3

7.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Der Einfluss der mechanischen Last auf die Zellperformance wurde an einer ESC-Zelle und ASC-Zelle für eine Wasserstoffkonzentration von 45 % im Anodengas, einem Anodengasstrom von 2.41 l/min , sowie Kathodengasstrom von 4 l/min bei einer Betriebstemperatur von 800°C ermittelt. Dabei wurde die mechanische Last bei der ESC-Zelle von 0.2 kg/cm^2 auf maximal 0.31 kg/cm^2 (+55 %) und bei der ASC-Zelle von 0.15 kg/cm^2 auf maximal 0.45 kg/cm^2 erhöht. Die prozentuellen Änderungen der Zelleistungsdichte im Volllastpunkt bei 0.7 V , sowie des ohm'schen Widerstandes und der Gesamtimpedanz sind in Tabelle 7.4 für die jeweiligen Laststeigerungen (in %) für den Vergleichsfall bei 100 mA/cm^2 angeführt. Vor allem bei der ASC-Messung konnte eine signifikante Steigerung der Leistungsdichte von 30.2 % bei +200 % Laststeigerung ausgemacht werden. Da diese deutlich höher als die Leistungssteigerung bei +167 % Laststeigerung (+18.2 %) ausfiel, kann eine weitere Verbesserung der Leistungsdichte bei Erhöhung der Last, also eine weiterhin bestehendes Verbesserungspotential, angenommen werden.

Würde ein linearer Zusammenhang zwischen der Steigerung der mechanischen Last und der Steigerung der Leistungsdichte angenommen werden, könnte für die ESC-Zelle eine Leistungsdichte bei 200 % Laststeigerung von ebenfalls 32 % extrapoliert werden, was annähernd der Leistungssteigerung bei der ASC-Zelle entspräche. Bei Extrapolation der Steigerung der Leistungsdichte der ASC-Zelle von +167 % auf +200 % könnte eine Änderung der Leistungsdichte von lediglich +22 % errechnet werden, was deutlich unter der realen Verbesserung von +30.2 liegen würde. Bei der ASC-Zelle bestünde daher kein linearer, sonder ein progressiver Zusammenhang. Die Überprüfung dieser Annahme eines linearen Zusammenhangs bei einer ESC-Zelle und eines progressiven Zusammenhangs bei einer ASC-Zelle würde allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Tabelle 7.4: Auswirkungen der Steigerung der mechanischen Last auf die Leistungsdichte bei Volllast Δp_{max} , den ohm'schen Widerstand ΔR_Ω und die Gesamtimpedanz ΔZ_{ges} im Vergleichsfall bei 100 mA/cm^2 elektrischer Last. Werte in %.

	$\Delta Last$	Δp_{max}	ΔR_Ω	ΔZ_{ges}
ESC	+55	+9.0	-10.3	-5.7
ASC	+167	+18.2	-11.5	-5.3
	+200	+30.2	-25.0	-12.3

Die Messungen zeigten im Allgemeinen eine Verbesserung der Zellperformance bei Erhöhung der mechanischen Last für beide Zelltypen. Bei beiden kam es zu einer deutlichen Erhöhung der Leistungsdichte im Volllastpunkt bei 0.7 V . Die Leistungssteigerung konnte auf eine bessere Kontaktierung der Zelle aufgrund der Erhöhung der mechanischen Last auf die Aktivfläche zurückgeführt werden. Die Verbesserung der Kontaktierung führte zu einer Verringerung der ohm'schen Verluste, was mit der elektrochemischen Impedanzanalyse nachgewiesen werden konnte. Durch die kleineren ohm'schen Widerstände kam es zu einer Abnahme der ohm'schen Spannungsverluste und folglich zu einer Steigerung der Zellspannung. Eine erneute Verringerung der mechanischen Last lies die Performance nur leicht sinken. Eine bleibende, bessere Kontaktierung zwischen Netzen und Elektroden wird als Grund dafür angenommen. Vor allem bei den ASC-Zellen konnte eine weitere Verbesserung der Leistungsdichte bei weiterer Erhöhung der Last angenommen werden, das Verbesserungspotential wurde daher noch nicht vollständig ausgeschöpft. Es gilt anzumerken, dass auf Grund der unterschiedlichen Steigerung der mechanischen Last (bei ESC +55 %, bei ASC +200 %) ein direkter Vergleich zwischen ESC- und

ASC-Untersuchungen nicht möglich war. Allerdings konnte eine Beeinflussung der Performance gezeigt werden und eine Basis für nähere Untersuchungen geschaffen werden. Die Ergebnisse der ASC-Messung bei 0.4 kg/cm^2 werden des Weiteren mit den Ergebnissen von ASC-Messungen in den neuen Zellhalterkonzepte herangezogen, um die Unterschiede im Einfluss der mechanischen Last auf die Zellperformance aufzeigen zu können.

Bei der Demontage der Zellhalter konnten Bruchlinien auf den Zellen ausgemacht werden. In Abbildung 7.10 (a) sind die Bruchlinien der ESC-Zelle vor allem am Rand der Zelle ersichtlich, wogegen bei der ASC (siehe Abbildung 7.10 (b)) ein Bruch quer über die Zelle verzeichnet werden konnte. Verantwortlich für das mechanische Versagen der Zelle konnte entweder die zusätzliche mechanische Last oder Verklebungen der Zellrahmen durch ausgetretenes Glaslot und folglich Verspannungen beim Abbau des Zellhalters gemacht werden. Da ein Brechen der Zelle eine Vermischung der Anoden- und Kathodengase und einen darauf folgenden Leistungseinbruch der Zelle zur Folge hätte, dieser jedoch bei den Spannungsmessungen nicht ersichtlich war, ist die Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung beim Abbau des Zellhalters höher.

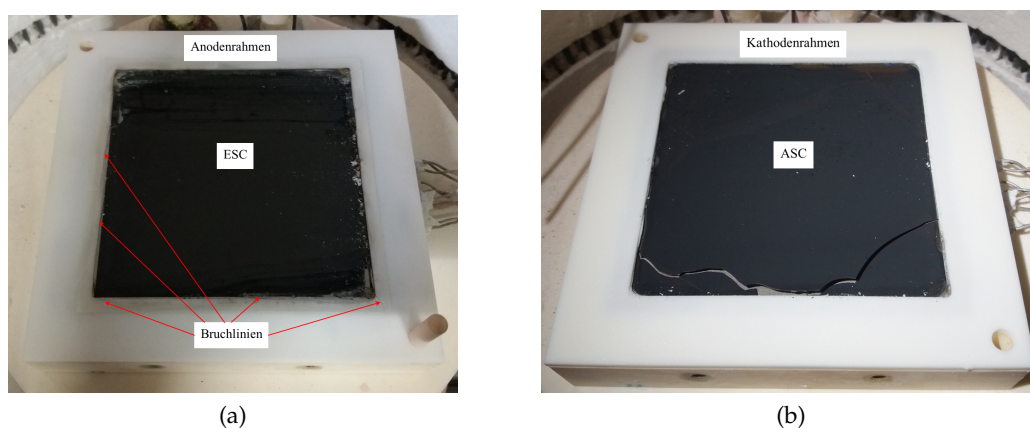


Abbildung 7.10: Bruchlinien bei der Demontage des Zellhalters für (a) ESC-Zelle und (b) ASC-Zelle.

7.4 1-teilige Kathodenseite

Um die Auswirkungen einer Modifizierung der Kathodenseite aufzeigen zu können, wurde im nächsten Schritt das Konzept *Zellhalter_1_1tlg_mf_ccf* am Prüfstand vermessen. Abbildung 7.11 (a) zeigt die Komponenten des Zellhalters in Explosionsdarstellung, in (b) ist die Platzierung des Zellhalters im Prüfstand ersichtlich. Der Zellhalter bestand aus einer alten Anodenseite, kombiniert mit einem 1-teiligen Kathodenhalter, wobei die Platinleitungen des Platin-Kathodennetzes horizontal nach links aus dem Gehäuse geführt wurden. Die Arbeitsgase wurden im Gleichstrom der Zelle entlang geführt. Durch die 1-teilige Ausführung des neuen Kathodenhalters sollte die Gasdichtheit signifikant verbessert werden, da kein Stempel und somit keine Spalten zwischen Stempel und Stempelführung vorhanden waren. Des Weiteren wurde ein Teil der mechanischen Zelllast über eine Aluminiumoxidschaum-Dichtung auf den Kathodenrahmen aufgebracht, weshalb Leckagen weitestgehend vermieden werden konnten. Details zum 1-teiligen Zellhalter wurden in Punkt 6.1.1.1 *1-teiliges Kathodenhalterkonzept* angeführt und dessen Vorteile ausführlich diskutiert.

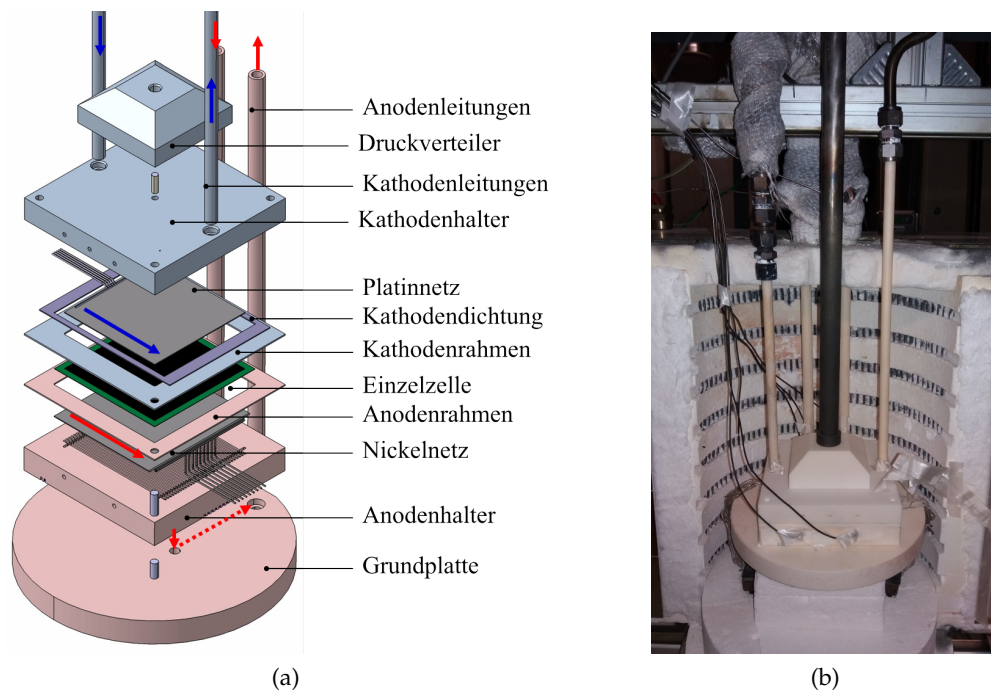


Abbildung 7.11: Zellhalterkonzept *Zellhalter_1_1tlg-mf.ccf* (a) Explosionsdarstellung und (b) im Prüfstand vor Vermessung.

Bei vorangegangenen Versuchen im alten Zellhalter wurde die Zellperformance bei Wasserstoffkonzentrationen im Anodengas von 25 % und 45 % durchgeführt. Das Anodengas wurde dem Zellhalter mit 2.4 l/min trocken zugeführt. Da es bei der alten Kathodenseite zu erheblichen Gasverlusten gekommen ist, konnten bei 2 l/min Kathodengasstrom und 2.4 l/min Anodengasstrom mit einem Anteil von 45 % Wasserstoff in Stickstoff signifikante Konzentrationsverluste bei hohen elektrischen Lasten verzeichnet werden. Diese kamen zu Stande, da es aufgrund hoher kathodenseitiger Gasleckagen schnell zu einer Sauerstoffverarmung kam. Um diese Konzentrationsverluste zu vermeiden, wurden ebenfalls Messungen bei 4 l/min Kathodengasstrom und 2.4 l/min Anodengasstrom mit Wasserstoffkonzentrationen von 25 % und 45 % in Stickstoff durchgeführt. Messdaten zu bei diesen vier Gaskonfigurationen dienten als Basis, um alte und neue Kathodenseite miteinander vergleichen zu können. Es wurden daher elektrochemische Messungen und Impedanzanalysen mit $25\%H_2$ und 45 % Wasserstoffkonzentration im Anodengas bei einem Anodengasstrom von 2.4 l/min und Kathodengasströmen von 2 l/min und 4 l/min bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur durchgeführt. Die mechanische Belastung wurde dabei im ersten Schritt im Vergleich zum alten Konzept nicht verändert und mit 0.15 kg/cm^2 eingestellt. Dadurch sollten Änderungen, welche rein aufgrund des neuen Kathodenhalters induziert werden, bestimmt werden können. In weiterer Folge wurde die mechanische Last von 0.15 kg/cm^2 auf 0.66 kg/cm^2 mit Zwischenschritten bei 0.27 kg/cm^2 , 0.4 kg/cm^2 und 0.56 kg/cm^2 erhöht, um den Einfluss der mechanischen Last auf die Zellperformance für die neue Kathodenseite nachweisen zu können. Als Vergleichsparameter wurden die Leistungsdichten bei Vollast, sowie die ohm'schen Widerstände und Gesamtimpedanzen bei unterschiedlichen elektrischen Zelllasten herangezogen.

Ziel dieser Untersuchung war es, eine Verbesserung der Zellperformance auf Grund von Leckageverminderungen aufzeigen zu können. Des Weiteren sollte die Verbesserung der Kontaktierungseigenschaften als Resultat einer Erhöhung der mechanischen Zelllast, welche in Punkt 7.3 *Mechanische Zelllast* bereits aufgezeigt wurde, bestätigt werden. Das unterschiedliche Verhalten zwischen dem Ausgangszellhalter und dem neuen Konzept mit 1-teiliger Kathodenseite bei Änderung der mechanischen Last sollte ebenfalls analysiert werden.

7.4.1 Einfluss der Kathodenseite

Im ersten Schritt wurden elektrochemische Untersuchungen und Impedanzanalysen bei 4 l/min und 2 l/min Kathodengasstrom durchgeführt. Die Wasserstoffkonzentrationen im Anodengasstrom von 2.4 l/min betrug dabei 25 % und 45 % und die Betriebstemperatur 800°C . Die mechanische Belastung wurde vorerst im Vergleich zum alten Konzept nicht verändert und mit 0.15 kg/cm^2 eingestellt. Dadurch sollten Änderungen, welche rein aufgrund des neuen Kathodenhalters induziert werden, bestimmt werden können. Fokus wurde auf den Nachweis der Verbesserung der Gasdichtheit gelegt.

7.4.1.1 Elektrochemische Untersuchung

Aus Polarisationskurven kann die Zellperformance bestimmt werden. In den Diagrammen 7.12 (a) und (b) sind die Polarisationskurven bei 2 l/min und 4 l/min Kathodengasstrom, sowie 25 % (blaue Linien) und 45 % (rote Linien) Wasserstoffkonzentration im Anodengas für das alte Zellhalterkonzept (strichlierte Linien) und das neue Zellhalterkonzept (durchgezogene Linien) angeführt. Wie in Abbildung 7.12 (a) ersichtlich ist, kam es beim alten Konzept aufgrund hoher Gasverluste vor allem bei 2 l/min Kathodengasstrom zu deutlichen Konzentrationsverlusten auf Grund von Sauerstoffverarmung. Bei 45 % H_2 im Anodengas konnten die höchsten Konzentrationsverluste ausgemacht werden, da, wie bereits in Punkt 5.1.3 *Messungsvergleich* in Kapitel 5 *Berechnung* angesprochen, bei höheren Wasserstoffkonzentrationen mehr Sauerstoffmoleküle für die Reaktion notwendig sind, weswegen es schneller zu einem Abfall der Spannung aufgrund von Konzentrationsverlusten als bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen kommen muss. Da Spannungsabfälle aufgrund von Konzentrationsverlusten bei den Kurvenverläufen des neuen Konzeptes nicht ersichtlich sind, kann auf eine deutliche Verbesserung der Gasdichtheit der Kathodenseite geschlossen werden, was eine Erhöhung der Leistungsdichten bei Volllast mit sich zog. Diese wirkte sich am deutlichsten bei 2 l/min Kathodengasstrom und 45 % Wasserstoffkonzentration im Anodengas aus, weswegen die signifikanteste Steigerung der Leistungsdichte im Volllastpunkt verzeichnet werden konnte, da es bei dieser Gaskonfiguration aufgrund hoher kathodenseitiger Leckagen am schnellsten zu einer Sauerstoffverarmung gekommen ist. Bei 4 l/min Kathodengasstrom konnten weit geringere Verbesserungen der Zelleistung bei Volllast ausgemacht werden (nahezu unabhängig von der Wasserstoffkonzentration), da auch im alten Konzept annähernd genug Sauerstoff für die chemischen Reaktionen zur Verfügung stand. Zu den Messungen im alten Zellhalter standen keine Verläufe der Wasserstoffkonzentrationen beim Anodenausgang zur Verfügung, weshalb keine Vergleiche durchgeführt werden konnten.

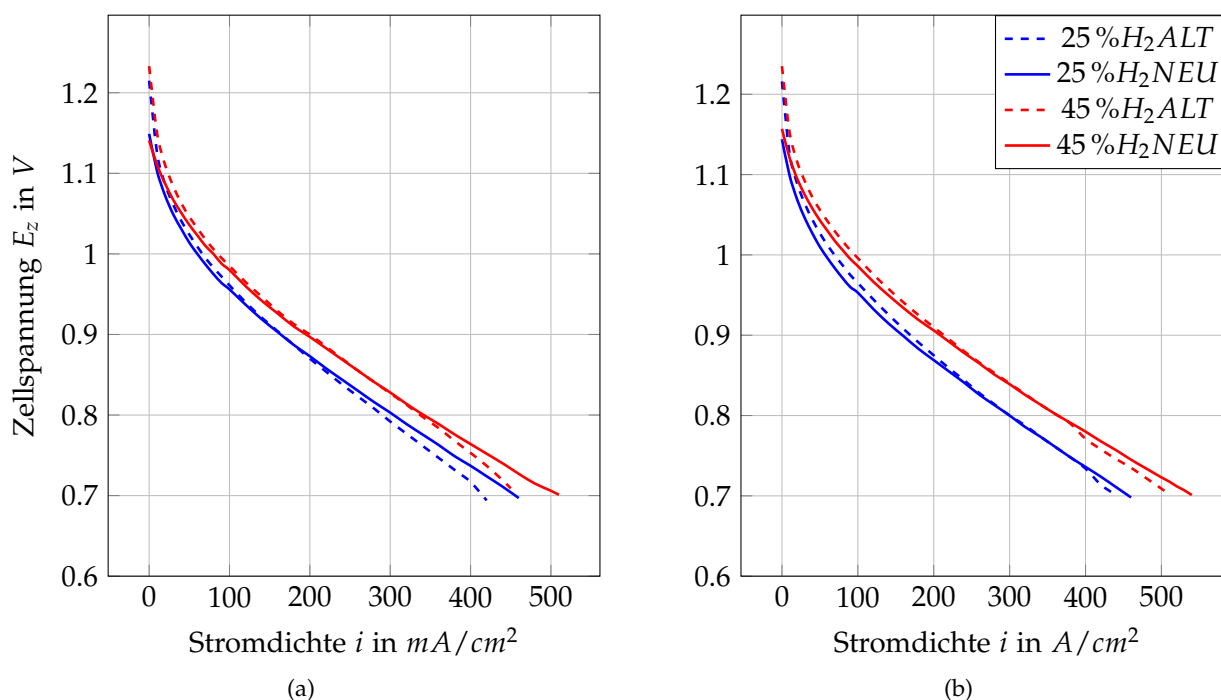


Abbildung 7.12: UI-Kennlinien bei 0.15 kg/cm^2 Last und (a) 2 l/min , sowie (b) 4 l/min Kathodengasstrom.

Des Weiteren ist eine deutliche Verringerung der Leerlaufspannungen zu erkennen. Der flachere Kurvenverlauf am Beginn der Polarisationskurve kann, wie in Punkt 5.1.2 *Modelldiskussion* in Kapitel 5 *Berechnung* bereits ausführlich diskutiert wurde, als eine Abnahme der Aktivierungsverluste interpretiert werden. Der Grund für diese Abnahme der Aktivierungsverluste konnte im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht geklärt werden, da dies eine umfangreiche Impedanzanalyse erfordern würde, was den Rahmen dieser Diplomarbeit sprengen würde.

In Tabelle 7.5 sind die Leistungsdichten bei Volllast und die Leerlaufspannungen angeführt. Die deutlichste Verbesserung der Leistungsdichte und Abnahme der Leerlaufspannung konnte bei einem Kathodengasstrom von 2 l/min und einer Wasserstoffkonzentration im Anodengas von 45%, verzeichnet werden. Dies kann, wie in vorherigen Absätzen beschrieben, auf die schnellere Sauerstoffverarmung zurückgeführt werden. Die geringste Steigerung konnte daher bei 4 l/min Kathodengasstrom und einer Wasserstoffkonzentration im Anodengas von 25% ausgemacht werden, da bei dieser Gaskonfiguration das Verhältnis von Sauerstoffmolekülen zu Wasserstoffmolekülen am größten von allen Konfigurationen war, was als schlüssig empfunden wurde.

Tabelle 7.5: Änderungen der Volllastleistungsdichten p_{max} bei 0.15 kg/cm^2 mechanischer Zelllast im Vergleich zur alten Kathodenseite. Werte in %.

	2 l/min		4 l/min	
	25 %	45 %	25 %	45 %
Δp_{max}	+9.9	+11.5	+3.5	+5.6
ΔOCV	-5.4	-7.5	-6.0	-6.3

Zusammenfassend konnte eine Verbesserung der Leistungsdichten im Volllastpunkt gezeigt werden. Da sich diese Steigerungen signifikant bei Gaskonfigurationen mit Neigung zur Sau-

erstoffverarmung auswirkten, kann auf eine Verbesserung der kathodenseitigen Gasdichtheit geschlossen werden.

7.4.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zusätzlich zu den Polarisationskurven wurden mit Hilfe von Impedanzmessungen die ohm'schen Widerstände und Gesamtimpedanzen ermittelt und miteinander verglichen. Des Weiteren konnte das Impedanzverhalten der Zelle im Allgemeinen qualitativ verglichen werden. Da es, wie in Punkt 5.1.1 *Berechnungsmodell* in Kapitel 5 *Berechnung* ausführlich diskutiert, bei trockenem Anodengas im Leerlauf zu hohen Aktivierungsverlusten kommt und sich daher der Widerstand um ein Vielfaches von dem bei Betrieb der Zelle mit elektrischer Last unterscheidet, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit zuerst Vergleiche im Leerlauf zwischen altem und neuen Konzept angestellt. Abbildung 7.13 zeigt die Nyquist- und Bodediagramme im Leerlauf. In den Nyquistdiagrammen ist eine deutliche Verbesserung des Impedanzverhaltens durch eine kleinere Ausdehnung der Impedanzspektren der Zelle im neuen Zellhalter (durchgezogene Linien) im Vergleich zu den Spektren der Zelle im alten Zellhalter (strichlierte Linie) zu erkennen, unabhängig von der Höhe des Kathodengasstroms. In den Bodediagrammen kann ebenfalls eine Verringerung der Gesamtimpedanzen durch Verschiebung der Kurven in Richtung Abszisse, vor allem bei niedrigen Frequenzen, ausgemacht werden. Es konnten keine Änderungen des ohm'schen Widerstands, also des Schnittpunkts der Spektren mit der Abszisse, verzeichnet werden. Da die mechanische Zelllast im Vergleich zum alten Zellhalter nicht, beziehungsweise nur geringfügig (eventuelle Unterschiede zwischen den Gehäusen) variiert wurde und sich daher die Qualität der Kontaktierung nicht signifikant geändert haben kann, wäre eine Änderung des ohm'schen Widerstandes unschlüssig.

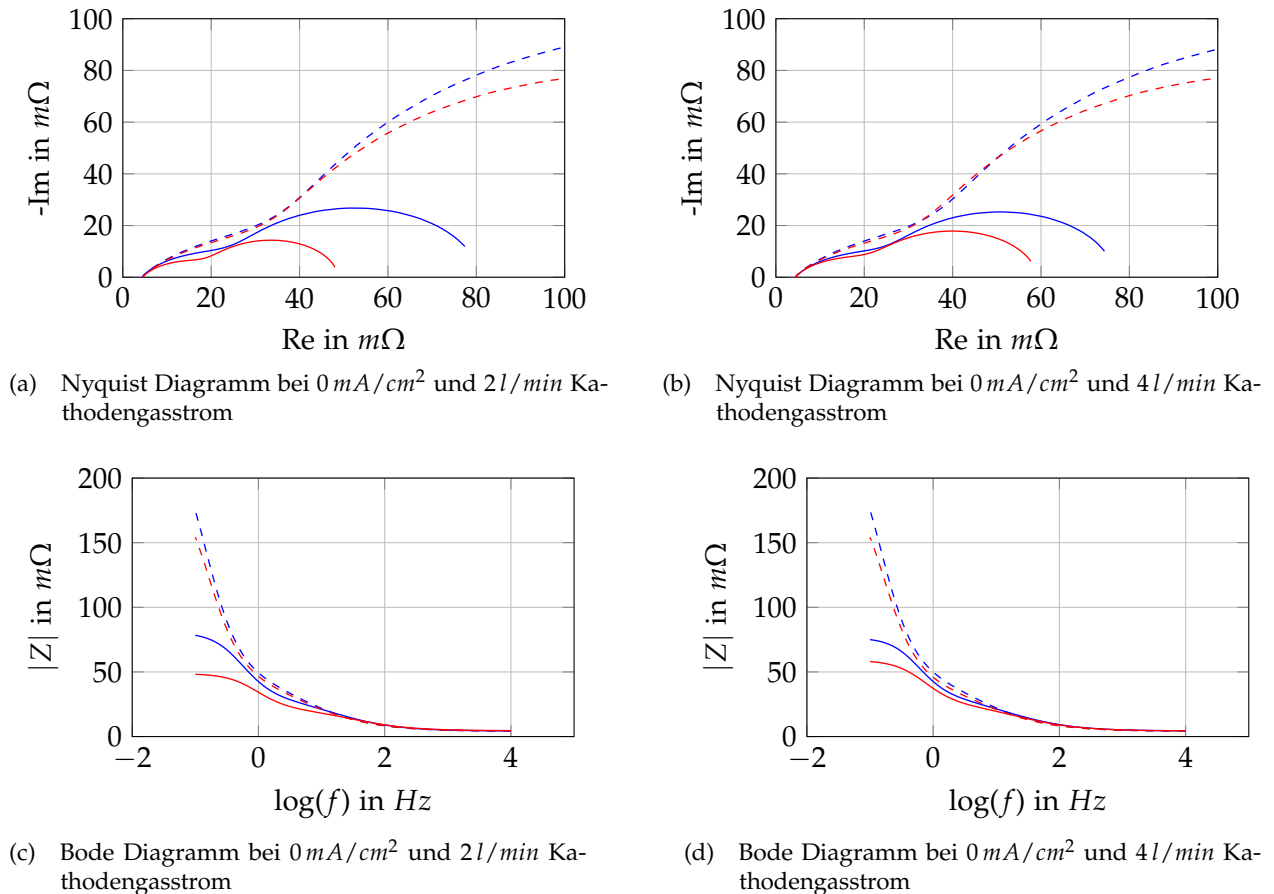


Abbildung 7.13: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen im Leerlauf mit $ALT : 25\%H_2$ (---), $ALT : 45\%H_2$ (- - -), $NEU : 25\%H_2$ (—) und $NEU : 45\%H_2$ (—).

Aus den beschriebenen Diagrammen lässt sich daher schließen, dass die Verbesserung des Impedanzverhaltens als Grund für die vorhin besprochene Verringerung der Aktivierungsüberspannungen genannt werden kann. Aus welchem Grund diese Verringerung der Aktivierungsspannungen zu Stande kam, bleibt weiterhin offen und bedarf näherer Untersuchungen, die den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden

Des Weiteren wurden Nyquist- und Bode- Diagramme bei 2 l/min (Abbildung 7.14) und 4 l/min (Abbildung 7.15) Kathodengasstrom und elektrischer Lasten von 50 mA/cm^2 , 100 mA/cm^2 und 150 mA/cm^2 betrachtet. In beiden Fällen ist eine Verbesserung des Impedanzverhaltens zu erkennen. Diese Verbesserung äußerte sich durch eine Verkleinerung der Gesamtimpedanzen, daher Verschiebung der rechten Kurvenendpunkte in Richtung Ordinate und der Verkleinerung der Ausdehnung der Spektren der Zelle im neuen Zellhalter (durchgezogene Linien) im Vergleich zu den Spektren der Zelle im alten Zellhalter (strichlierte Linie). Unterschiede bei den ohm'schen Widerständen, also den Schnittpunkten der Kurven mit der Abszisse, konnten wie bei den Messungen im Leerlauf qualitativ nicht ausgemacht werden.

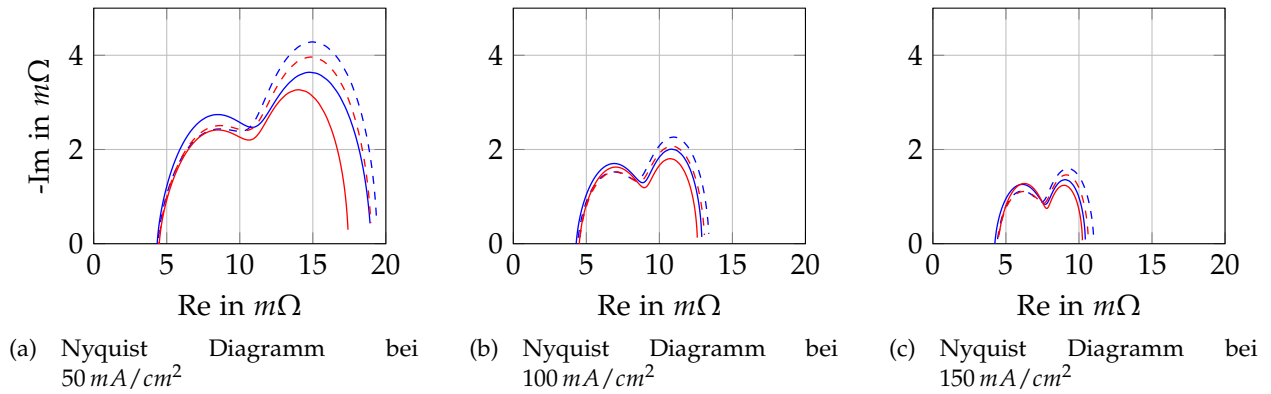


Abbildung 7.14: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen bei 2 l/min Kathodengasstrom mit $ALT : 25\%H_2$ (---), $ALT : 45\%H_2$ (- - -), $NEU : 25\%H_2$ (—) und $NEU : 45\%H_2$ (—).

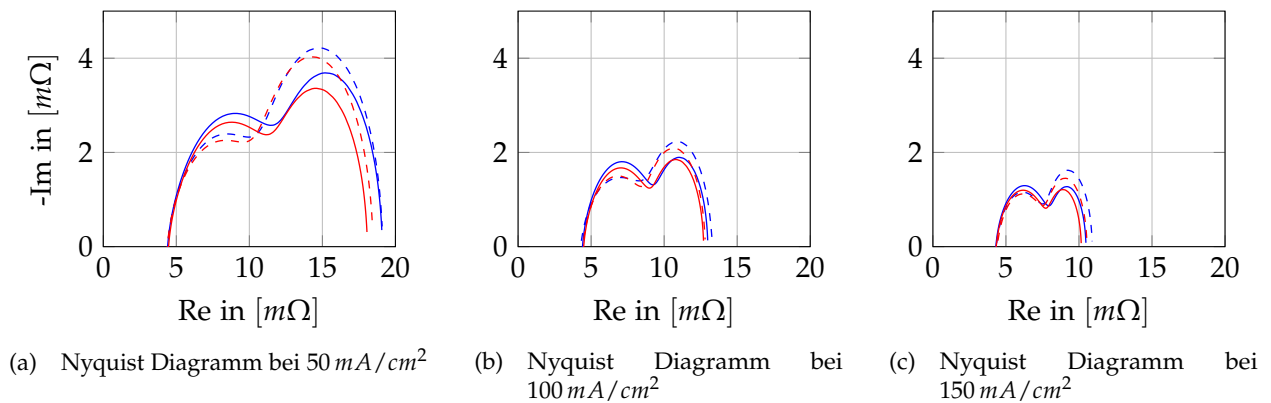


Abbildung 7.15: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen bei 4 l/min Kathodengasstrom mit $ALT : 25\%H_2$ (---), $ALT : 45\%H_2$ (- - -), $NEU : 25\%H_2$ (—) und $NEU : 45\%H_2$ (—).

Quantitativ wurden die Gesamtimpedanzen der Zelle im neuen Zellhalter im Vergleich zur Zelle im alten Zellhalter bei einer elektrischen Last von 100 mA/cm^2 verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.6 angeführt. Die maximale Verringerung der Widerstände konnte bei 25% Wasserstoffkonzentration und 4 l/min Kathodengasstrom mit -4.6% ausgemacht werden. Bei dieser Gaskonfiguration konnte auch die höchste Leistungssteigerung mit $+11.5\%$ registriert werden, was somit durch die höchste Verringerung der Widerstände begründet werden kann. Wie bereits erwähnt, konnten keine signifikanten Änderungen des ohm'schen Widerstandes registriert werden, was in Betrachtung der gleich gebliebenen mechanischen Zelllast auch als schlüssig empfunden wurde. Eine Erhöhung der mechanischen Last sollte jedoch eine Änderung des ohm'schen Widerstandes nach sich ziehen, was in den nachfolgenden Messungen nachgewiesen wurde.

Tabelle 7.6: Änderungen der Gesamtimpedanzen (Z_{ges}) der Zelle im alten Zellhalter im Vergleich zum neuen Zellhalter bei 100 mA/cm^2 Last. Werte in %

	2 l/min		4 l/min	
	25 %	45 %	25 %	45 %
ΔZ_{ges}	-3.6	-4.6	-2.7	-1

Zusammenfassend konnte mit EIS-Messungen eine Verringerung der Gesamtimpedanzen durch den Einsatz eines 1-teiligen Kathodenhalters gezeigt werden. Da höhere Leistungsdichten erreicht wurden und daher mehr Sauerstoff reduziert werden konnte, wurde an der Anodenseite mehr Wasser gebildet. Da ein steigender Wasser-Partialdruck, wie in Punkt 5.1.1 *Berechnungsmodell* in Kapitel 5 *Berechnung* ausführlich diskutiert, zur Verringerung der Zellwiderstände führt, kann die Verbesserung des Impedanzverhaltens bei einer Verringerung von kathodenseitigen Gasleckagen nachvollzogen werden.

7.4.2 Einfluss Belastungssystem

Um den Einfluss der mechanischen Zelllast auf die Zellperformance einer ASC-Zelle beim Zellhalter mit 1-teiliger Kathodenseite bestimmen zu können, wurden ebenfalls Polarisationskurven und Impedanzspektren ermittelt. Diese wurden anschließend mit den Ergebnissen aus Punkt 7.3.2 *ASC Messung* verglichen. Die Zelle wurde mit 4 l/min Kathodengasstrom und 2.4 l/min Anodengasstrom versorgt. Die Wasserstoffkonzentration im Anodengas betrug 45 % und die Betriebstemperatur wurde erneut auf 800 °C eingestellt. Die mechanische Last wurde von 0.15 kg/cm^2 auf 0.40 kg/cm^2 und anschließend auf 0.66 kg/cm^2 erhöht. Bei jeder Last wurden Polarisationskurve, Impedanzspektrum und der Verlauf der Wasserstoffkonzentration am Anodenauslass ermittelt. Die Ergebnisse bei 0.40 kg/cm^2 dienten als Vergleichsparameter zur Untersuchung des Verhaltens einer ASC-Zelle auf Änderungen der mechanischen Last im alten Zellhalter. Die weitere Steigerung der mechanischen Last auf 0.66 kg/cm^2 diente dazu, um die Grenzen der maximal erreichbaren Zelleistungsdichte bei Erhöhung der mechanischen Last ausloten zu können.

7.4.2.1 Elektrochemische Untersuchung

Durch Betrachtung von Polarisationskurven konnte die Änderung der Zelleistung in Abhängigkeit von der mechanischen Zelllast ausgemacht werden. Abbildung 7.16 (a) zeigt die Veränderungen der Polarisationskurven bei Steigerung der mechanischen Last von 0.15 kg/cm^2 (—) auf 0.4 kg/cm^2 (—) (+167 % Laststeigerung) und zuletzt auf 0.66 kg/cm^2 (—) (+340 % Laststeigerung). Es ist eine deutliche Steigerung der Leistungsdichte bei Volllast durch einen flacheren Kurvenverlauf und folglich eine Verschiebung der Volllastpunkte zu höheren Stromdichten ersichtlich. Es wird angenommen, dass diese, wie in Punkt 7.3 *Mechanische Zelllast* bereits diskutiert wurde, auf die bessere Elektrodenkontaktierung zurückgeführt werden kann. Dadurch konnten die Kontaktierungswiderstände verringert werden, was eine Abnahme der ohm'schen Spannungsverluste zur Folge hatte, was letztendlich die Abflachung der Polarisationskurve nach sich zog. Diese Annahme wird durch Betrachtung der Impedanzspektren überprüft. Die Erhöhung der mechanischen Last um +167 % führte zu einer Steigerung der Leistungsdichte bei Volllast um $+13.5\%$, bei Erhöhung der Last um +340 % sogar um $+18.6\%$. In Abbildung 7.16 (a) sind die Verläufe der Wasserstoffkonzentrationen am Anodenausgang ersichtlich. Da bei einer gleichbleibenden elektrischen Last nach dem zweiten Faraday'schen Gesetz immer gleich viel Wasserstoff umgesetzt wird, kann eine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration bei gleicher elektrischer Last als Verringerung der Gasverluste interpretiert werden. Diese Verringerung kann durch eine bessere Verpressung der Bauteile der Anodenseite und einer darauf folgenden Verkleinerung der Gasleckagen begründet werden. Bei Erhöhung der mechanischen Last von 0.15 kg/cm^2 (—) auf 0.4 kg/cm^2 (—) kommt es zu einem Verlauf der Konzentrationskurve bei 0.4 kg/cm^2 (—) über der Kurve bei 0.15 kg/cm^2 (—), was auf genannte Verringerung der Anodengasleckagen zurückgeführt werden könnte. Bei weiterer Erhöhung auf 0.66 kg/cm^2 (—) kann jedoch ein Absinken der Kurve festgestellt werden, was auf eine erneute Erhöhung der Gasleckagen hindeuten würde. Der genaue Grund dafür

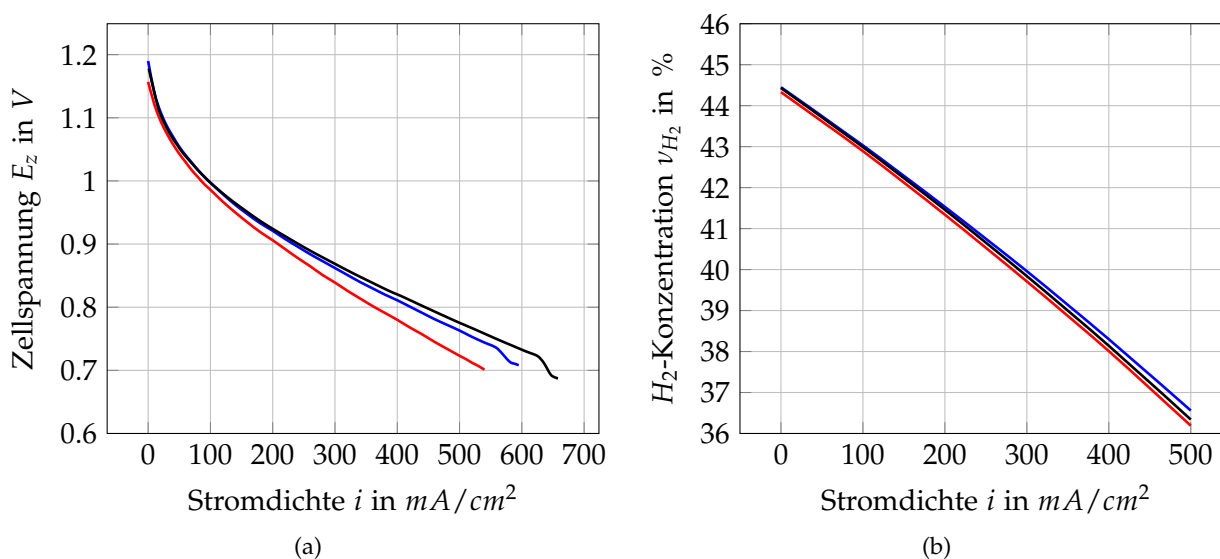


Abbildung 7.16: Polarisationskurven (a) und Verläufe der Wasserstoffkonzentrationen am Anodenausgang (b) bei $4 l/min$ Kathodengasstrom und 45% Wasserstoff im Anodengasstrom bei mechanischen Lasten von $0.15 kg/cm^2$ (—), $0.40 kg/cm^2$ (—) und $0.66 kg/cm^2$ (—).

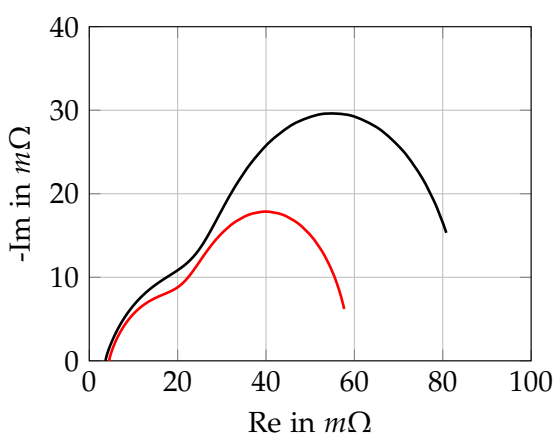
konnte nicht ausgemacht werden, es könnte sich eventuell um eine Abdriften des Gasanalysators handeln. Ein weiterer Grund könnte ein Wandern des Zellhalters durch die höhere Last nach unten und ein darauf folgendes Brechen des Keramikklebers zwischen Anodenleitungen und Grundplatte sein. Beim Abbau konnten kleine Risse im Keramikkleber der Anodenzuleitung ausgemacht werden, weshalb es zu den höheren Leckagen gekommen sein könnte.

Erwähnenswert ist die Erhöhung der Leerlaufspannung und somit der Aktivierungsverluste bei Steigerung der mechanischen Zelllast. Dieses Verhalten konnte im alten Zellhalter nicht beobachtet werden. Eine genauere Untersuchung der Aktivierungsverluste würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und wurde daher nicht durchgeführt.

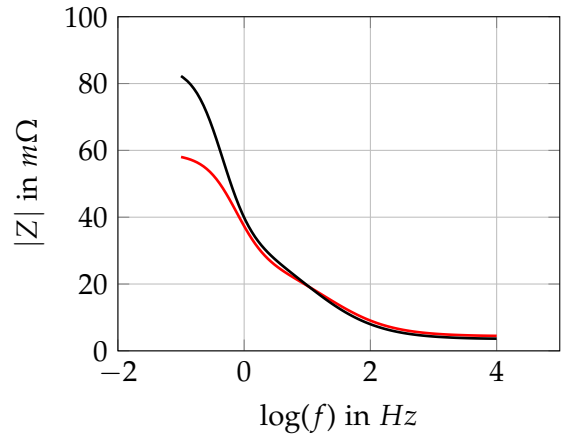
7.4.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In weiterer Folge wurden die Ergebnisse der Impedanzmessungen bei 45% Wasserstoffkonzentration im Anodengas und $4 l/min$ Kathodengasstrom präsentiert, um die Auswirkungen einer Erhöhung der mechanischen Last von $0.15 kg/cm^2$ auf $0.40 kg/cm^2$ und in weiterer Folge $0.66 kg/cm^2$ auf das Impedanzverhalten der ASC-Zelle aufzeigen zu können. Wie in Abbildung 7.17 ersichtlich, konnte im Leerlauf ein höherer Widerstand bei höheren mechanischen Lasten registriert werden, was im Nyquist- und Bodediagramm am Verlauf der Kurve bei $0.66 kg/cm^2$ (—) über der Kurve bei $0.15 kg/cm^2$ (—) zu sehen ist. Diese schlechtere Impedanzverhalten kann für die zuvor genannten, höheren Aktivierungsverluste und der folglich höheren Leerlaufspannung verantwortlich gemacht werden.

Unter elektrischen Lasten von $50 mA/cm^2$, $100 mA/cm^2$ und $150 mA/cm^2$ wurden jedoch die positiven Auswirkungen der Erhöhung der mechanischen Last dahingehend ersichtlich, als dass eine Verringerung der ohm'schen Widerstände (Verschiebung der Kurvenschnittpunkte mit der Abszisse zur Ordinate) und der Gesamtimpedanzen (Verschiebung der rechten Endpunkte der Impedanzspektren in Nyquistdiagrammen nach links) verzeichnet werden konnten. Diese Verbesserungen sind in den Nyquistdiagrammen in Abbildung 7.18 ersichtlich. Eine Verbesserung des Impedanzverhaltens über den gesamten Frequenzbereich ist in den Bodediagrammen durch



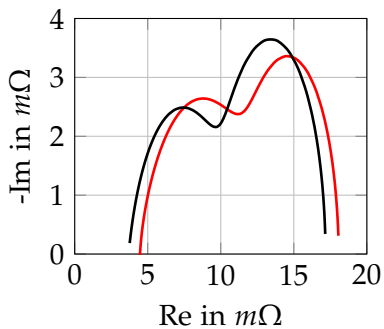
(a) Nyquist Diagramm bei 0 mA/cm^2



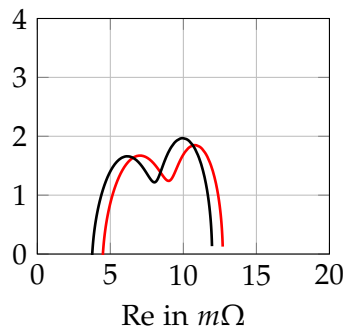
(b) Bode Diagramm bei 0 mA/cm^2

Abbildung 7.17: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen im Leerlauf bei $45\% \text{H}_2$ und 4 l/min Kathodengasstrom bei mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—) und 0.66 kg/cm^2 (—) im Leerlauf.

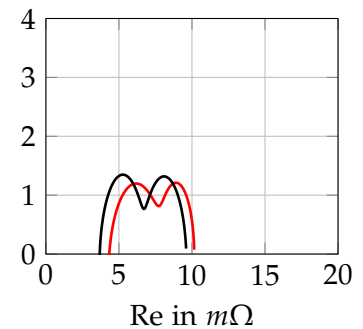
den Verlauf der Kurve bei 0.15 kg/cm^2 (—) über der Kurve bei 0.66 kg/cm^2 (—) zu sehen. Die Verläufe der Kurven bei 0.4 kg/cm^2 wurden nicht dargestellt, da diese annähernd denen bei 0.66 kg/cm^2 (—) entsprachen, was auch an den annähernd gleichen Impedanzwerten aus Tabelle 7.7 zu sehen ist.



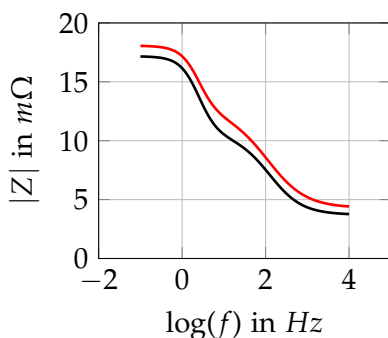
(a) Nyquist Diagramm bei 50 mA/cm^2



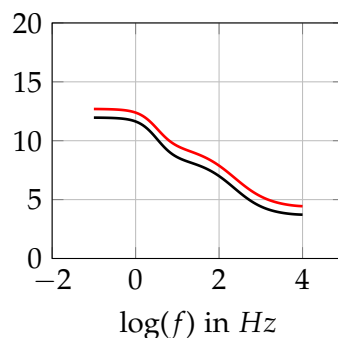
(b) Nyquist Diagramm bei 100 mA/cm^2



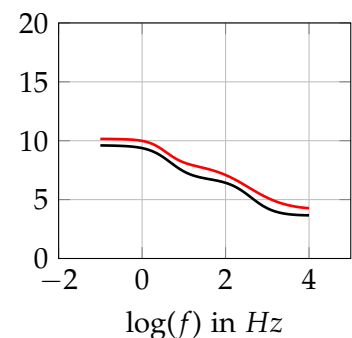
(c) Nyquist Diagramm bei 150 mA/cm^2



(d) Bode Diagramm bei 50 mA/cm^2



(e) Bode Diagramm bei 100 mA/cm^2



(f) Bode Diagramm bei 150 mA/cm^2

Abbildung 7.18: Gegenüberstellung von Impedanzmessungen bei $45\% \text{H}_2$ und 4 l/min Kathodengasstrom bei mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—) und 0.66 kg/cm^2 (—).

In Tabelle 7.7 sind die zahlenmäßigen Änderungen der ohm'schen Widerstände und Gesamtimpedanzen angeführt. Des Weiteren wurden die in Punkt 7.3.2 *ASC Messung* erhaltenen Ergebnisse für die Änderung der Impedanzen bei +167 % Laststeigerung der Zelle im alten Gehäuse angeführt. Wie bei der Vermessung der ASC-Zelle im alten Zellhalter, wirkte sich eine Änderung der elektrischen Last nur äußerst geringfügig auf die Änderungen der ohm'schen Verluste aus. Dies kann auf einen geringeren Einfluss des Sauerstoff-Ionenstroms auf den Elektrolytwiderstand bei ASC-Zellen im Vergleich zu ESC-Zellen zurückgeführt werden, da die ASC-Zelle deutlich höher belastet werden konnte und die Impedanzmessungen daher im unteren Teillastbereich erfolgten (EIS-Messungen bei maximal 150 mA/cm^2 , Leistungsdichte bei Vollast ungefähr 500 mA/cm^2). Die Änderungen des ohm'schen Widerstandes konnten bei einer Laststeigerung von +167 % mit ungefähr -18% verzeichnet werden und lagen dabei deutlich über den Änderungen bei Vermessung der ASC-Zelle im alten Zellhalter mit ungefähr -11% . Allerdings wurde beim alten Zellhalter dabei eine Steigerung der Leistungsdichte von +18.2 % erzielt, beim neuen Zellhalter von nur mehr +13.5 %. Die geringere Performancesschlechteigerung kann so interpretiert werden, als dass beim neuen Zellhalterkonzept bereits eine bessere Kontaktierung bei 0.15 kg/cm^2 mechanischer Last im Ausgangszustand vorhanden war, und sich die Verbesserung der Kontaktierung daher nur geringfügiger auf die Leistungssteigerung auswirkte. Eine weitere Erhöhung der mechanischen Last auf 0.66 kg/cm^2 änderte die Werte des ohm'schen Widerstandes und der Gesamtimpedanz nur geringfügig. Trotzdem konnte eine Verbesserung der Zelleistung registriert werden. Eine Steigerung der Zelleistung bei annähernd gleichbleibenden Impedanzen könnte wie folgt begründet werden: Bei Betrachtung der Polarisationskurven bei 150 mA/cm^2 elektrischer Last in Abbildung 7.16 (a) ist noch kein Unterschied zwischen der Kurve bei 0.4 mA/cm^2 (—) und 0.66 mA/cm^2 (—) zu erkennen, was sich auch im gleichen Impedanzverhalten zeigt. Bei höheren Stromlasten (in der Nähe des Volllastpunktes) müsste jedoch eine Verbesserung des Impedanzverhaltens zu sehen sein, was zur Erhöhung der Leitungsdichte führt. Impedanzmessungen bei diesen Stromdichten wurden jedoch nicht durchgeführt.

Tabelle 7.7: Änderungen der ohm'schen Widerstände R_{Ω} und Gesamtimpedanzen Z_{ges} bei Erhöhung der Last von 0.15 kg/cm^2 auf 0.4 kg/cm^2 (+167 %) und 0.66 kg/cm^2 (+340 %) für verschiedenen elektrische Lasten bei $45 \% H_2$ im Anodengas und 4 l/min Kathodengasstrom. Werte in %.

$\Delta Last$	50 mA/cm^2		100 mA/cm^2		150 mA/cm^2	
	ΔR_{Ω}	ΔZ_{ges}	ΔR_{Ω}	ΔZ_{ges}	ΔR_{Ω}	ΔZ_{ges}
Zellhalter ASC alt						
+167	-10.9	-6.9	-11.5	-5.3		
Zellhalter ASC neu						
+167	-17.4	-2.3	-19.6	-5.0	-17.1	-6.0
+340	-17.0	-5.1	-18.4	-5.9	-16.4	-5.6

7.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Auf der Kathodenseite des alten Zellhalters kam es zu signifikanten Gasverlusten. Diese verursachten deutliche Konzentrationsverluste, welche sich vor allem bei Gaskonfigurationen mit hoher Wasserstoffkonzentration im Anodengas und geringen Kathodengasströmen (zum Beispiel $45 \% H_2$ im Anodengas und 2 l/min Kathodengasstrom) negativ auf die Zellperformance auswirkten. Aus diesem Grund wurde eine 1-teilige Kathodenseite entworfen, um genannte Leckagen zu vermeiden. Durch die Messung von Polarisationskurven und Impedanzspektren konnten

Verbesserungen der Zellperformance nachgewiesen werden, welche auf die Vermeidung von Leckagen zurückgeführt werden konnten. Die signifikanteste Verbesserung konnte bei einer Gas-Konfiguration von 2 l/min Kathodengasstrom und 45% Wasserstoffkonzentration im Anodengas erzielt werden. Die Leistungsdichte konnte in diesem Fall um $+11.5\%$ gesteigert werden. Der ohm'sche Widerstand blieb aufgrund der gleichbleibenden mechanischen Last von 0.15 kg/cm^2 annähernd konstant, jedoch konnte ein Sinken der Gesamtimpedanz verzeichnet werden, was die höheren Stromdichten im Volllastpunkt bei 0.7 V zur Folge hatten.

In weitere Folge wurde die mechanische Zelllast um bis zu $+340\%$ erhöht, um den Einfluss dieser auf die Zellperformance bestimmen zu können. Die höhere mechanische Last führte zu einer deutlichen Verringerung des ohm'schen Widerstandes sowie der Gesamtimpedanz, was eine Steigerung der Leistungsdichte bei Volllast um $+18.6\%$ zur Folge hatte. Des Weiteren wurde die Leistungsdichte bei Volllast und einer mechanischen Last von 0.4 kg/cm^2 bestimmt. Beim alten Zellhalter wurde bei gleicher mechanischer Last eine Steigerung der Leistungsdichte von $+18.2\%$ erzielt, beim neuen Zellhalter von nur mehr $+13.5\%$. Die geringere Performancesteigerung beim neuen Konzept könnte so interpretiert werden, als dass beim neuen Zellhalterkonzept bereits eine bessere Kontaktierung bei 0.15 kg/cm^2 mechanischer Last im Ausgangszustand vorhanden war.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Verbesserung der Zellperformance durch den Einsatz eines 1-teiligen Kathodenhalters erzielt werden konnte, da Gasleckagen auf der Kathodenseite weitestgehend vermieden wurden. In Zukunft kann dadurch mit Betriebskosteneinsparungen aufgrund eines geringeren Verbrauchs an Kathodengas gerechnet werden. Durch Erhöhung der mechanischen Zelllast konnte die Performance weiter gesteigert werden, was die Resultate aus Punkt 7.3 *Mechanische Zelllast* bestätigte.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Am Institut für Wärmetechnik wurden Untersuchungen an SOFC-Einzelzellen an einem kommerziell verfügbaren Prüfstand durchgeführt. Der Zellhalter aus Aluminiumoxid, in welchem die Einzelzellen platziert wurden, wies dabei eine Vielzahl an Schwachstellen auf, vor allem in Bezug auf die Dichtheit der Anoden- und im Speziellen der Kathodenseite. Des Weiteren wurde die Führung der Platinleitungen zur Kontaktierung der Zelle, sowie die Montage im Allgemeinen als äußerst umständlich angesehen. Die mechanische Zelllast, welche ausschlaggebend für eine gute Kontaktierung der Zelle und folglich eine höhere erzielbare Zellperformance ist, wurde als zu gering betrachtet und konnte nicht variiert werden. Außerdem wurden Anoden- und Kathodengasströmungstechnisch ungünstig der Zelle zugeführt, was sich in einer ungleichmäßigen Verteilung dieser in den Strömungskanälen auswirkte. Eine Führung der Arbeitsgase entlang der Zelle war nur in Gleichstrom- oder Gegenstromkonfiguration möglich.

Ziel dieser Arbeit war es, Lösungen für genannte Schwachstellen durch den Entwurf neuer Zellhalterkonzepte und Modifikationen am Prüfstand zu generieren. Im ersten Schritt wurden die Grundlagen für Brennstoffzellen im Allgemeinen und SOFC-Zellen im Speziellen erarbeitet. Die Schwachstellen des alten Zellhalters konnten durch Erfahrungsberichte bestimmt und deren Wichtigkeit beziehungsweise Einfluss auf die Zellperformance bewertet werden. Diese Bewertung war die Basis für die Formulierung der durchzuführenden Änderungen am Zellhalter. Ein Überblick über den Stand der Technik im Bereich der Zellhalter für SOFC-Einzelzellen wurde durch eine umfangreiche Literaturrecherche geschaffen. Diese lieferte eine Vielzahl an Ideen für den Entwurf der neuen Zellhaltersysteme, zeigte aber auch mögliche konstruktive Einschränkungen auf. Mit Hilfe von Berechnungen der vorhandenen Gasleckagen im alten Zellhalter, der Strömungszustände in Zuleitungen und Strömungskanälen, sowie der maximal möglichen elektrischen Belastung der Kontaktierungsleitungen konnten die Schwachstellen des alten Zellhalters auch quantitativ abgeschätzt werden. Mit den Erkenntnissen aus Recherchen über den Stand der Technik und den Berechnungen konnten anschließend konkrete Konzepte zum Lösen der Schwachstellen des alten Prüfstandes und im Speziellen des alten Zellhalters erarbeitet werden. Es wurden drei neue Konzepte für die Kathodenseite, sowie ein neues Anodenkonzept entwickelt. Außerdem wurde der Prüfstand um ein pneumatisches Belastungssystem erweitert, um eine höhere mechanische Last auf den Zellhalter aufbringen zu können und diesen im Betrieb auch zu variieren.

Im ersten Schritt wurden elektrochemische Analysen und Impedanzanalysen einer ESC- und ASC-Zelle im alten Prüfstand bei Variation der mechanischen Last durchgeführt. Damit sollte der Einfluss der mechanischen Zelllast auf die Zellperformance untersucht werden. Eine Erhöhung der Last führte zu deutlichen Steigerungen der Leistungsdichten bei Vollast. Diese Steigerungen konnten durch eine Verringerung des ohm'schen Widerstandes erklärt werden, was die Folge einer besseren Kontaktierung der Elektroden bei Erhöhung der mechanischen Zelllast war.

Des Weiteren wurde der Einfluss einer 1-teiligen Kathodenseite auf die Performance einer ASC-Zelle bei unterschiedlichen Gaskonfigurationen untersucht. Dabei wurden elektrochemischen Analysen und Impedanzanalysen an der Zelle, welche in einem Zellhalter mit alter Anodenseite und neuer, 1-teiliger Kathodenseite platziert wurde, durchgeführt. Durch den Einsatz einer 1-teiligen Kathodenseite konnten die kathodenseitigen Gasleckagen deutlich reduziert werden, was sich in einer Verringerung der Konzentrationsverluste, vor allem bei Gaskonfigurationen mit

niedrigem Verhältnis von Sauerstoff- zu Wasserstoffmolekülen, auswirkte. Dadurch konnte die Leistungsdichte bei Vollast deutlich gesteigert werden. Der Einfluss der mechanischen Zelllast auf die Zellperformance wurde auch bei diesem Konzept untersucht. Auch hier kam es zu einer Erhöhung der Leistungsdichte bei Vollast, was durch ein Sinken der ohm'schen Verluste aufgrund einer besseren Kontaktierung begründet werden konnte. Die Erhöhung der Leistungsdichte bei Vollast bei gleicher Steigerung der mechanischen Last fiel jedoch beim neuen Konzept geringfügig kleiner aus als beim alten Zellhalter. Dies konnte durch eine grundsätzlich bessere Qualität der Kontaktierung im neuen Zellhalter bei gleicher mechanischer Ausgangslast erklärt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Verbesserung der Zellperformance durch den Einsatz eines 1-teiligen Kathodenhalters erzielt werden konnte, da Gasleckagen auf der Kathodenseite weitestgehend vermieden wurden. In Zukunft kann dadurch mit Betriebskosteneinsparungen aufgrund eines geringeren Verbrauchs an Kathodengas gerechnet werden. Der Einsatz eines pneumatischen Belastungssystems ermöglichte höhere mechanischen Lasten auf den Zellhalter, was zu einer deutlichen Verbesserung der Zellperformance aufgrund einer besseren Qualität der Kontaktierung führte. Damit könnten in Zukunft Zellen bei höheren elektrischen Lasten untersucht werden. Durch Kombination der neuen Anoden- und Kathodenbauteile und Untersuchen des Einflusses verschiedener konstruktiver Unterscheidungsmerkmale zwischen entwickelten Varianten, kann in Zukunft die optimalste Zellhalterkonfiguration ermittelt werden. Da wenige Zellhalter für die Untersuchung von industrierelevanten Einzelzellen am Markt verfügbar sind, können Erkenntnisse über den Einfluss verschiedener Zellhalterkonzepte als Kompetenzvorsprung für das Institut für Wärmetechnik gesehen werden.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
------------------	---------------------

APU	Auxiliary Power Unit
ASC	Anode Supported Cell
EIS	Elektrochemische Impedanz Spektroskopie
ESC	Electrolyte Supported Cell
IWT	Institut für Wärmetechnik
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit
MSC	Metal Supported Cell
OCV	Open Circuit Voltage
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

Abbildungsverzeichnis

2.2	Schema einer Brennstoffzelle [4]	4
2.3	(a) Schnittbild sowie (b) Vorder- und Hinteransicht einer ASC-Zelle [7]	6
2.4	SOFC-Polarisationskurve [2]	7
2.5	(a) Prinzip der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) und (b) Vergleich zwischen gemessenen Werten (*) und errechneter Kurve (—) einer ASC-Zelle im Leerlauf unter Verwendung eines RL-RQ-RQ Ersatzschaltbildes.	8
2.6	RL-RQ-RQ Ersatzschaltbild [11]	8
2.7	Nyquist Diagramm (a), Bode-Diagramm (b), Phasen-Diagramm (c) einer ASC-Zelle bei Leerlauf.	8
3.1	Aufbau Zellhalter mit ASC-Zelle in (a) explodiert und in (b) mit Gewichtsbelastungen.	10
3.2	(a) Zellhalteraufbau mit anoden- und kathodenseitigen Leckageströmen und (b) Fasendetail und Schnittführung zur besseren Veranschaulichung des Gasverlaufs für die linke Abbildung.	12
3.3	Zellrahmenschema	13
3.4	Mechanische Belastung bei (a) ASC- und (b) ESC- Zellhalter.	14
3.5	Schnittansicht durch Ausgangszellhalter für ASC-Zelle mit Elektrodenkontaktierungen.	15
3.6	Strömungsprofil im Ausgangszellhalter für (a) Anodenseite und (b) Kathodenseite.	16
3.7	Leitungsquerschnitte	16
4.1	(a) Zellhalter <i>Chino Corporation</i> [14] und (b) Zellhalter <i>FuelCon TrueXessory-HT</i> [16]	18
4.2	(a) Zellhalterkonzept Gold (b) Zusammenbau [19]	20
4.3	(a) Prüfstandaufbau (b) Detail Einzelzelle [20]	20
4.4	(a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Silber bei unterschiedlichen Temperaturen [33] und (b) Detaildarstellung der mit dem Programm <i>Engauge Digitizer</i> ausgelesenen Kurve.	24
4.5	(a) Prüfstandaufbau zur Deformation von Silberdrahtproben mit (b) Detail der Positionierung der Drahtprobe beim ersten Versuch.	26
4.6	(a) Drahtverformung nach Demontage (b) Silberrückstände auf oberer Druckplatte	27
4.7	(a) Berechnete Potentialverteilung in einem dünnen Elektrolyten, (b) Referenzpotential vs. Elektrodenüberhang [49]	30
4.8	(a) Positionierung Referenzelektrode auf ASC Zelle, (b) Stromverteilung ASC-Zelle [53]	30
4.9	Schematische Darstellung von Zellkonfigurationen, mit Dimensionen der Elektroden und relativen Positionen der Kathodenreferenzelektrode (C_{ref}) und Anodenreferenzelektrode (A_{ref}). Gasfluss vom Zentrum nach außen, Angaben in <i>mm</i> [54]	31
4.10	Verschaltung einer Einzelzelle mit Referenzelektroden [47]	31
4.11	Geometrie einer Zelle mit Referenzelektrode nach (a) [55] und (b) [56] mit (c) Draufsicht auf Zellhalter aus [55].	31
4.12	Kathodenseite einer ASC-Zelle mit Referenzelektrode der Größe (a) $10 \times 90 \text{ mm}^2$ und (b) $10 \times 10 \text{ mm}^2$	32

5.1	Polarisationskurve einer SOFC-Brennstoffzelle mit Verlusten	34
5.2	(a) Polarisationskurven und (b) Impedanzspektren im Leerlauf bei 45% Wasserstoffkonzentration im Anodengas und 0% (—) sowie 2.5% (—) Wasserdampfkonzentration im zugeführten Anodengas.	39
5.3	Vorgehensweise zur Bestimmung der kathodenseitigen Gasverluste.	41
5.4	UI-Kennlinie bei 25% H_2 und (a) 2.4l/min sowie (b) 1l/min anodenseitig und 2l/min, sowie 0.45l/min Luft kathodenseitig.	42
5.5	Ausnutzungsgrade bei 25% H_2 und (a) 2.4l/min sowie (b) 1l/min anodenseitig und 2l/min, sowie 0.45l/min Luft kathodenseitig.	42
5.6	UI-Kennlinie bei 45% H_2 und (a) 2.4l/min sowie (b) 0.8l/min anodenseitig und 2l/min, sowie 0.4l/min Luft kathodenseitig.	43
5.7	Ausnutzungsgrade bei 45% H_2 und (a) 2.4l/min sowie (b) 0.8l/min anodenseitig und 2l/min, sowie 0.4l/min Luft kathodenseitig.	44
6.1	(a) Ansicht der Oberseite des 1-teiligen Kathodenhalters und (b) Ansicht der Unterseite mit dem Strömungsfeld, sowie (c) Positionen der Thermolemente und der Senseleitungsbohrung.	53
6.2	Details zur Leitungsführung für Konzept (a) mit Fase, (b) ohne Phase mit Schnitt quer zu den Strömungskanälen auf Leiterhöhe und (c) ohne Phase mit Schnitt längs des mittleren Strömungskanals.	54
6.3	Schnitt längs und quer zur Strömungsrichtung durch einen 1-teiligen Kathodenhalter mit seitlicher Leitungsrausführung zur Veranschaulichung der Dichtungsdeformation.	55
6.4	Kathodenhalter mit (a) Aluminiumoxid-Schaum und (b) Silberdraht als elastisches Dichtelement	55
6.5	(a) Ansicht von oben auf 2-teiligen Kathodenhalter mit Platinnetz und (b) Ansicht von Unten.	57
6.6	(a) ASC-Zelle mit 4 segmentierten Kathoden (K1 – 4), sowie (b) Pt-Netz für ein Segment und (c) Kathodenstempel mit 4 Pt-Netzen für die Kathoden.	58
6.7	(a) 1-teiliger Anodenhalter mit Strömungsführung, (b) Positionierung des Ni-Netzes auf dem Strömungsfeld und (c) Positionen der Thermolemente.	59
6.8	Explosionsdarstellungen von (a) Ausgangszellhalter, (b) Zellhalter_1_2tlg_ccf und (b) Zellhalter_2_1tlg_mf.cf	61
6.9	(a) Rahmenkonstruktion Alt + Stangenführung (b) Rahmenkonstruktion Neu + Belastungssystem	63
6.10	(a) Prüfstands Aufbau mit Zellhalter Zellhalter_2_1tlg_ccf und gebrochener Schnittansicht (b).	64
6.11	Mechanisches Belastungssystem	65
7.1	Messaufbau [1]	68
7.2	Prüfstands Aufbau mit pneumatischem Belastungssystem zur Bestimmung des Einflusses der mechanischen Last bei einer ESC-Zelle unter Verwendung des alten Zellhalters.	70
7.3	(a) Zellbruch-Problematik bei ASC- und ESC-Zelle, sowie (b) Schwachstellen des alten Kathodenstempels	71
7.4	U-I Kennlinien (a) und Wasserstoffkonzentrationen am Anodenauslass einer ESC-Zelle (b) bei mechanischen Belastungen von 0.01 kg/cm ² (—), 0.2 kg/cm ² (—), 0.26 kg/cm ² (—) und 0.31 kg/cm ² (—).	73
7.5	Ergebnisse von Impedanzmessungen bei einer ESC-Zelle im Leerlauf bei mechanischen Belastungen von 0.01kg/cm ² (—), 0.2kg/cm ² (—), 0.26kg/cm ² (—) und 0.31kg/cm ² (—).	74

7.6	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen einer ESC bei mechanischen Zelllasten von 0.2 kg/cm^2 (—), 0.26 kg/cm^2 (—) und 0.31 kg/cm^2 (—).	75
7.7	U-I Kennlinien (a) mit Detaildarstellung (c) und Wasserstoffkonzentrationen am Anodenauslass (b) bei mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—), 0.21 kg/cm^2 (—), 0.27 kg/cm^2 (—), 0.33 kg/cm^2 (—), 0.40 kg/cm^2 (—), 0.45 kg/cm^2 (—) und wieder 0.15 kg/cm^2 (---).	77
7.8	Impedanzmessung bei Leerlauf für verschiedene mechanische Belastungen einer ASC.	78
7.9	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen einer ASC-Zelle unter mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—), 0.40 kg/cm^2 (—), 0.45 kg/cm^2 (—) und wieder 0.15 kg/cm^2 (---)	79
7.10	Bruchlinien bei der Demontage des Zellhalters für (a) ESC-Zelle und (b) ASC-Zelle.	81
7.11	Zellhalterkonzept <i>Zellhalter_1_1tlg_mf_ccf</i> (a) Explosionsdarstellung und (b) im Prüfstand vor Vermessung.	82
7.12	UI-Kennlinien bei 0.15 kg/cm^2 Last und (a) 2 l/min , sowie (b) 4 l/min Kathodengasstrom.	84
7.13	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen im Leerlauf mit $ALT : 25\%H_2$ (---), $ALT : 45\%H_2$ (---), $NEU : 25\%H_2$ (—) und $NEU : 45\%H_2$ (—).	86
7.14	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen bei 2 l/min Kathodengasstrom mit $ALT : 25\%H_2$ (---), $ALT : 45\%H_2$ (---), $NEU : 25\%H_2$ (—) und $NEU : 45\%H_2$ (—).	87
7.15	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen bei 4 l/min Kathodengasstrom mit $ALT : 25\%H_2$ (---), $ALT : 45\%H_2$ (---), $NEU : 25\%H_2$ (—) und $NEU : 45\%H_2$ (—).	87
7.16	Polarisationskurven (a) und Verläufe der Wasserstoffkonzentrationen am Anodenausgang (b) bei 4 l/min Kathodengasstrom und 45% Wasserstoff im Anodengasstrom bei mechanischen Lasten von 0.15 kg/cm^2 (—), 0.40 kg/cm^2 (—) und 0.66 kg/cm^2 (—).	89
7.17	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen im Leerlauf bei $45\%H_2$ und 4 l/min Kathodengasstrom bei mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—) und 0.66 kg/cm^2 (—) im Leerlauf.	90
7.18	Gegenüberstellung von Impedanzmessungen bei $45\%H_2$ und 4 l/min Kathodengasstrom bei mechanischen Belastungen von 0.15 kg/cm^2 (—) und 0.66 kg/cm^2 (—).	90

Tabellenverzeichnis

4.1	Messergebnisse Dichtungsdeformationsmessung	26
5.1	Bruttoreaktionsgleichung der kalten Wasserstoffverbrennung mit den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{st,i}$	34
5.2	Berechnungsparameter	40
5.3	Berechnungsparameter	45
5.4	Berechnungsparameter Leitungsdimensionierung	47
5.5	Parameterstudie Platinleitungen	48
5.6	Parameterstudie Goldleitungen	49
6.1	Bezeichnungssyntax	60
6.2	Konzeptübersicht	60
7.1	Messparameter ESC-Impedanzmessung	73
7.2	Änderungen der ohm'schen Widerstände R_{Ω} und der Gesamtimpedanzen Z_{ges} bei Erhöhung der Last von $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ auf $0.31\text{kg}/\text{cm}^2$ (+55%) für verschiedene Stromdichten. Werte in %.	76
7.3	Änderungen der ohm'schen Widerstände R_{Ω} und der Gesamtimpedanz Z_{ges} bei Erhöhung der Last von $0.15\text{kg}/\text{cm}^2$ auf $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ (+167%) und $0.45\text{kg}/\text{cm}^2$ (+200%) für verschiedene Stromdichten. Werte in %.	79
7.4	Auswirkungen der Steigerung der mechanischen Last auf die Leistungsdichte bei Volllast Δp_{max} , den ohm'schen Widerstand ΔR_{Ω} und die Gesamtimpedanz ΔZ_{ges} im Vergleichsfall bei $100\text{mA}/\text{cm}^2$ elektrischer Last. Werte in %.	80
7.5	Änderungen der Volllastleistungsdichten p_{max} bei $0.15\text{kg}/\text{cm}^2$ mechanischer Zelllast im Vergleich zur alten Kathodenseite. Werte in %.	84
7.6	Änderungen der Gesamtimpedanzen (Z_{ges}) der Zelle im alten Zellhalter im Vergleich zum neuen Zellhalter bei $100\text{mA}/\text{cm}^2$ Last. Werte in %	87
7.7	Änderungen der ohm'schen Widerstände R_{Ω} und Gesamtimpedanzen Z_{ges} bei Erhöhung der Last von $0.15\text{kg}/\text{cm}^2$ auf $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ (+167%) und $0.66\text{kg}/\text{cm}^2$ (+340%) für verschiedenen elektrische Lasten bei $45\%H_2$ im Anodengas und $4\text{l}/\text{min}$ Kathodengasstrom. Werte in %.	91

Literatur

- [1] Vanja Subotić, Christoph Schluckner und Christoph Hochenauer. »An experimental and numerical study of performance of large planar ESC-SOFCs and experimental investigation of carbon depositions«. In: *Journal of the Energy Institute* 89.1 (Feb. 2016), S. 121–137. ISSN: 1743-9671. DOI: 10.1016/j.joei.2015.01.004.
- [2] Subhash C. Singhal und Kevin Kendall, Hrsg. *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applicatons*. New York: Elsevier Advanced Technology, 2003. 405 S. ISBN: 978-1-85617-387-2.
- [3] EG&G Technical Services, Inc., Hrsg. *Fuel Cell Handbook*. 7. Nov. 2004.
- [4] Aldo Vieira da Rosa. »Fuel Cells«. In: *Fundamentals of Renewable Energy Processes*. Elsevier, 2009, S. 287–416. ISBN: 978-0-12-374639-9.
- [5] Wolfgang Winkler. *Brennstoffzellenanlagen*. Springer, 2002. ISBN: 3-540-42832-1.
- [6] CeramTec GmbH, Hrsg. *Datenblatt_ASC_Zelle*. 2016.
- [7] Vanja Subotić u. a. »Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes«. In: *Journal of Power Sources* 302 (20. Jan. 2016), S. 378–386. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.071.
- [8] Marco Brandner u. a. »Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC«. In: *Solid State Ionics* 179.27 (30. Sep. 2008), S. 1501–1504. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.03.002.
- [9] Soren Koch, Peter Vang Hendriksen und Mogens Mogensen. »Solid Oxide Fuel Cell Performance Under Severe Operating Conditions.pdf«. In: 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum. 2004.
- [10] Viktor Hacker und Stephan Weinberger. *VO_CHE.552_Fuel Cells and Energy Storage_Skriptum*. Sep. 2016.
- [11] Vanja Subotić u. a. »In-situ electrochemical characterization methods for industrial-sized planar solid oxide fuel cells Part I: Methodology, qualification and detection of carbon deposition«. In: *Electrochimica Acta* 207 (Juli 2016), S. 224–236. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.025.
- [12] Daria Vladikova. »The technique of the differential impedance analysis. Part I: Basics of the impedance spectroscopy«. In: *Proceedings of the International Workshop on Advance Techniques for Energy Sources Investigation and Testing*. 2004.
- [13] Stefan Preißl. *Diplomarbeit: Simulation und Analyse eines SOFC-Einzelzellenprüfstandes zur Unterstützung der Gehäuseweiterentwicklung*. Nov. 2016.
- [14] Chino Corporation, Hrsg. *SOFC Holder presentation.pdf*. 2016.
- [15] Chino Corporation, Hrsg. *All_Ceramics_SOFC_Test_Holder_Catalog.pdf*. 2016.
- [16] FuelCon AG, Hrsg. *SOFC_Testgehäuse_Dokumentation*. 2016.
- [17] Chino Corporation, Hrsg. *QUOTATION_Q15-0430.pdf*. 2. Mai 2016.
- [18] Chino Corporation, Hrsg. *New SOFC (Single Cell) Visualization Holder.pdf*. 2016.

- [19] James E. O'Brian und Zhang Xiaoyu. *Summary Report on FY12 Small-Scale Test Activities High Temperature Electrolysis Program.pdf*. 2012.
- [20] Ellen Ivers-Tiffée u. a. *SOFC für regenerative Brennstoffe aus hydrothormaler Vergasung.pdf*. 2009.
- [21] Jeffrey W. Fergus. »Sealants for solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 147.1 (Sep. 2005), S. 46–57. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.002.
- [22] Martin Bram u. a. »Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks«. In: *Journal of Power Sources* 138.1 (Nov. 2004), S. 111–119. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.041.
- [23] Martin Bram u. a. »Interaction of sealing material mica with interconnect steel for solid oxide fuel cells application at 600°C«. In: *Journal of Power Sources* 196.14 (Juli 2011), S. 5889–5896. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.086.
- [24] Yeong-Shyung Chou und J.W. Stevenson. »Long-term ageing and materials degradation of hybrid mica compressive seals for solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 191.2 (Juni 2009), S. 384–389. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.052.
- [25] Yeong-Shyung Chou, Jeffrey W. Stevenson und Lawrence A. Chick. »Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 112.1 (2002), S. 130–136.
- [26] Yeong-Shyung Chou. »Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Power Sources* 115.2 (10. Apr. 2003), S. 274–278. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00020-X.
- [27] Steven P. Simner und Jeffrey W. Stevenson. »Compressive mica seals for SOFC applications«. In: *Journal of Power Sources* 102.1 (2001), S. 310–316.
- [28] Jean Duquette und Anthony Petric. »Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack«. In: *Journal of Power Sources* 137.1 (Okt. 2004), S. 71–75. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.038.
- [29] Shiru Le u. a. »Effective Ag–CuO sealant for planar solid oxide fuel cells«. In: *Journal of Alloys and Compounds* 496.1 (Apr. 2010), S. 96–99. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.131.
- [30] E. De Maria und J. Kunz. »Die Abplattung im Kontaktproblem paralleler Zylinder«. In: *Forschung im Ingenieurwesen* 67.4 (2002), S. 146–156.
- [31] A. Wolfenden und M. R. Harmouche. »Elastic constants of silver as a function of temperature«. In: *Journal of Materials Science* v28 (Apr. 1992), S. 1015.
- [32] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Silberdraht Dichtungsdeformation*. Aug. 2016.
- [33] N. Punbusayakul u. a. »Assessment on hermetic property and mechanical compatibility of various groove-gasket sealing designs for solid oxide fuel cell stack«. In: *Journal of Power Sources* 213 (Sep. 2012), S. 186–202. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.017.
- [34] Markum Mitchell. *Engauge Digitizer*. Sep. 2016. URL: <http://markummittchell.github.io/engauge-digitizer/> (besucht am 07.09.2016).
- [35] Ellen Ivers-Tiffée und Waldemar von Münch. *Werkstoffe der Elektrotechnik: mit 40 Tabellen*. 10., überarb. und erw. Aufl. Lehrbuch Elektrotechnik. Wiesbaden: Teubner, 2007. 266 S. ISBN: 978-3-8351-0052-7.
- [36] *Ausführung einer Deformationsmessung von Silberdrähten*. Unter Mitarb. von Bernhard Krenmayer. Aug. 2016.
- [37] Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Hrsg. *Datenblatt_1.4841.pdf*. 2016.

- [38] MetallVertrieb GmbH, Hrsg. *Oberflächenausführungen_DIN17440_EN10088.pdf*. 27. Aug. 2016.
- [39] Scientific Forming Technologies Corporation. *DEFORM-3D – Scientific Forming Technologies Corporation*. Okt. 2016. URL: <http://www.deform.com/products/deform-3d/> (besucht am 22. 10. 2016).
- [40] *FEM Simulation von Silber-und Golddrahtdeformationen*. Unter Mitarb. von Pedro Effertz. Aug. 2016.
- [41] *Einsatz von Dichtmedien für SOFC im Forschungszentrum Jülich*. Unter Mitarb. von Vanja Subotić. Mai 2016.
- [42] K. Girona u. a. »Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: Simulation and experimentation studies«. In: *Journal of Power Sources* 210 (Juli 2012), S. 381–391. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.005.
- [43] J. Laurencin u. a. »Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell«. In: *Journal of Power Sources* 192.2 (15. Juli 2009), S. 344–352. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.089.
- [44] FCM Fuel Cell Materials. *Alumina Felt Seals*. 2016. URL: <http://fuelcellmaterials.com/product/alumina-felt-seals/> (besucht am 10. 05. 2016).
- [45] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll AlO-Schaum Dichtungsdeformation*. Aug. 2016.
- [46] ZRCI Refractory Composites, Inc., Hrsg. *ZRCI_RS-3000 Datasheet.pdf*. 2016.
- [47] André Weber. »Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC.pdf«. Diss. Karlsruhe, 2002.
- [48] S. B. Adler. »Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes«. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149.5 (2002), E166. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.1467368.
- [49] S. B. Adler u. a. »Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators«. In: *Solid State Ionics* 134.1 (2000), S. 35–42.
- [50] J. Winkler u. a. »Geometric requirements of solid electrolyte cells with a reference electrode«. In: *Journal of The Electrochemical Society* 145.4 (1998), S. 1184–1192.
- [51] M. Nagata, Y. Itoh und H. Iwahara. »Dependence of observed overvoltages on the positioning of the reference electrode on the solid electrolyte.pdf«. In: *Solid State Ionics* (1993).
- [52] A. A. Kulikovskiy und P. Berg. »Positioning of a Reference Electrode in a PEM Fuel Cell«. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.8 (2015), F843–F848.
- [53] Mogens Mogensen und Peter Vang Hendriksen. »Experimental requirements in determination of SOFC electrode kinetics«. In: *Eight International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII), Paris, France, The Electrochemical Society, Inc.* 2003.
- [54] S. P. Jiang. »Cell configurations for performance evaluation in planar solid oxide fuel cells«. In: *Journal of applied electrochemistry* 34.10 (2004), S. 1045–1055.
- [55] Michael Kornely. *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks*. Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie 22. Karlsruhe: KIT Scientific Publ, 2012. 166 S. ISBN: 978-3-86644-833-9.
- [56] Axel Müller u. a. »Degradationsprozesse in Nickel-YSZ-Cermet Anoden für die Hochtemperatur Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC«. In: *Werkstoffwoche Universität Karlsruhe*. 1998.
- [57] Manfred Klell und Raimund Almbauer. *VO_313.110_Höhere Thermodynamik_Skriptum*. Jan. 2015.

- [58] Martin Hauth. *VO_307.042_Gasanwendungs- und Brennstoffzellentechnik_Skriptum*. Jan. 2016.
- [59] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Theoretische Berechnung SOFC*. Aug. 2016.
- [60] Christoph Hochenauer. *VO_307.001_Wärmetechnik_I_Skriptum*. Okt. 2013.
- [61] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Strömungsberechnung*. Aug. 2016.
- [62] »Wärmeübertragung bei freier einphasiger Strömung«. In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von Verein Deutscher Ingenieure und VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC). 10. Aufl. 2006.
- [63] ProAurum Edelmetallshop. *Edelmetallpreise*. Okt. 2016. URL: <http://www.proaurum.at/home.html> (besucht am 17. 10. 2016).
- [64] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Pt-Leitungsdimensionierung*. Aug. 2016.
- [65] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Au-Leitungsdimensionierung*. Aug. 2016.
- [66] Luis C. Pérez u. a. »Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells—A review«. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.1 (Jan. 2011), S. 169–185. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2010.08.024.
- [67] Bosch Rexroth AG, Hrsg. *Bosch_Basic Mechanic Elements_Documentation.pdf*. 2015.
- [68] Festo AG & Co. KG, Hrsg. *FESTO_Datenblatt_Handhebelventil_H-5-1/4-B*. 2016.
- [69] Festo AG & Co. KG, Hrsg. *FESTO_Datenblatt_Pneumatikzylinder_DSBC-50-40-PA-N3*. 2016.
- [70] Festo AG & Co. KG, Hrsg. *FESTO_Datenblatt_Präzisionsdruckregelventil_LRP-1/4-10*. 2016.
- [71] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Belastungssystemauslegung*. Aug. 2016.
- [72] Gernot Pongratz. *Berechnungsprotokoll_Umrechnungstabelle_Mechanische Zelllast*. Aug. 2016.
- [73] Bio-Logic, Hrsg. *Bio-Logic_SP-150_Booster_VMP3B-80_Brochure*. Sep. 2016.
- [74] Bio-Logic, Hrsg. *Bio-Logic_SP-150_Brochure*. Sep. 2016.
- [75] Bio-Logic, Hrsg. *Bio-Logic_ECLab_Brochure*. Sep. 2016.