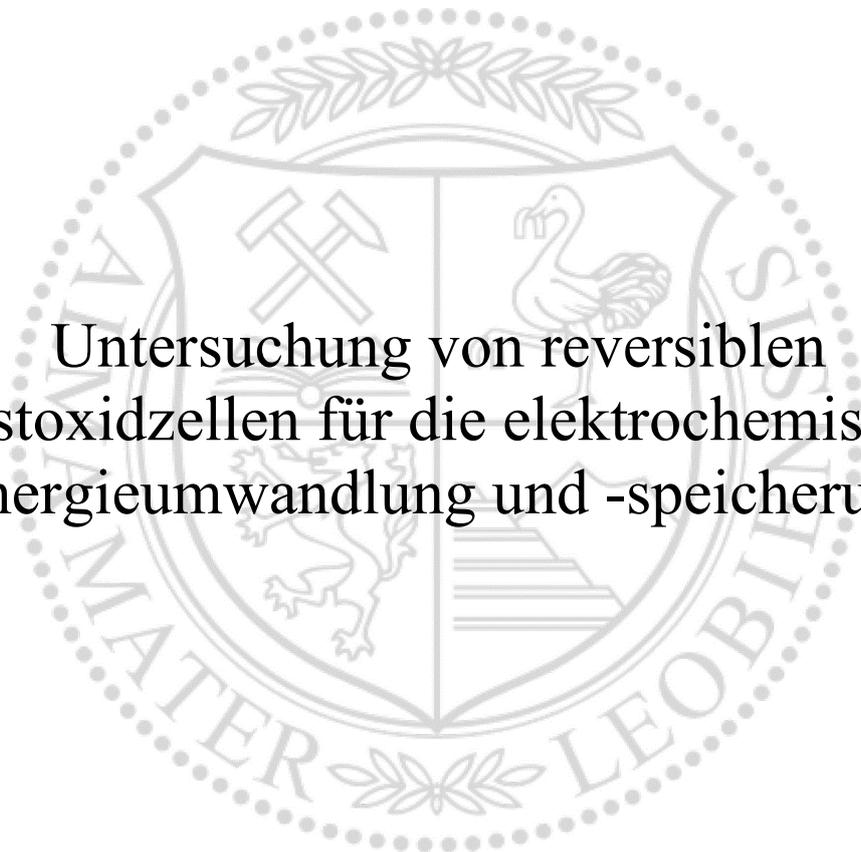




Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit



Untersuchung von reversiblen
Festoxidzellen für die elektrochemische
Energieumwandlung und -speicherung

Paul Josef Binderbauer, BSc

Juli 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich mich recht herzlich bei allen Personen von Seiten der Universität bedanken. Hierzu zählen vor allem meine Betreuer, Frau Edith Bucher und Herr Andreas Egger, die mich über den ganzen Verlauf dieser wissenschaftlichen Arbeit mit wertvollen Hilfestellungen und Ratschlägen unterstützt haben. Ein ideales Student-Betreuer-Verhältnis ist einer der wichtigsten Grundsteine und unumgänglich beim Anfertigen von universitären Arbeiten. Aus diesem Grund bin ich sehr dankbar für diese tolle Zusammenarbeit.

Des Weiteren möchte ich auch Herrn Professor Werner Sitte meinen Dank ausdrücken, ohne dessen Zustimmung und weiterführende Bemühungen diese Masterarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Doch nicht nur das universitäre Leben unterstützte mich bei dieser Arbeit. Ich möchte mich vor allem bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die zu allen Zeiten meine Begeisterung für dieses Projekt geteilt haben und mich immer dazu ermutigt haben, sich an Dingen zu versuchen, die ich früher nicht für möglich gehalten habe.

Kurzfassung

Die gegenwärtige Forschung an energiebezogenen Fragestellungen sieht immer mehr die Einbindung von Wasserstoff als Energieträger der Zukunft vor. Hierbei gibt es diverse Ansätze, um die im Wasserstoff gebundene chemische Energie nutzbar zu machen. Eine Möglichkeit bildet die Festoxidzelle, welche aufgrund ihres Aufbaus reversibel, also im Brennstoffzellen- (SOFC) und im Elektrolyse-Modus (SOEC), betrieben werden kann. Diese einfach auszuführende, reversible Arbeitsweise ist besonders im Einsatz von Verbundnetzen durchaus interessant und auch Gegenstand der vorliegenden Masterarbeit.

Dabei werden Untersuchungen zu Festoxidzellen mit unterschiedlichen Zellkonfigurationen im SOFC und SOEC Betrieb durchgeführt. Diese erfolgen mit Hilfe einer Laborversuchsanlage am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben, welche im Rahmen dieser Masterarbeit zusätzlich optimiert und verbessert wurde. Zudem wird der Einbau und Betrieb der zu prüfenden Testzellen detailliert beschrieben, um hierbei adäquate und vergleichbare Ergebnisse der Brennstoffzellen- und Elektrolysetests zu erhalten. Die in dieser Arbeit beschriebenen neun Zellen wurden dabei im Betrieb mit elektrochemischen Messungen getestet und nach den Tests in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Untersuchungen zeigen, dass der gesamte Zellwiderstand (ASR) im Elektrolyse-Modus kleiner als im Brennstoffzellen-Modus ist. Dieser Unterschied fällt insbesondere bei den untersuchten Elektrolyt-gestützten Zellen signifikant aus. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass bei 90 vol% Wasserdampfgehalt im zugeführten Gasstrom im Elektrolyse-Modus der Polarisationswiderstand der Zelle größer als bei den getesteten Gehalten von 50 vol% und 70 vol% ist. Des Weiteren zeigte die Anoden-gestützte Zelle mit der eingesetzten Lufilektrode $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4+x}$ (PNCO291) die beste Zellperformance bei geringster Degradation.

Abstract

Recent scientific studies regarding energy engineering show that hydrogen will be an important factor as a future energy carrier. There already exist different approaches to make the chemical energy in hydrogen usable. One of these is the application of solid oxide cells, which may be operated in fuel cell mode (SOFC), converting the oxidation of hydrogen into electrical energy, or in electrolysis mode (SOEC), whereby hydrogen can be produced from water using electric energy. This reversible method to store and convert different energy sources is a crucial factor for e.g. integrated grid systems. Furthermore, this type of cell will be investigated throughout this thesis.

In this thesis, different cell types of solid oxide cells operating in SOFC and SOEC mode are examined. These studies are conducted with a test stand at the Chair of Physical Chemistry at the Montanuniversitaet Leoben. This test stand was further optimized and improved, and its utilization described in a repeatable way. The purpose was to obtain comparable results of the cell tests. Within this thesis, nine tests were carried out. In these cases, the performance of the cells was tested by electrochemical measurements and their microstructure was examined by scanning electron microscopy.

Results show that the area-specific resistance of all button cells is lower in electrolysis mode (SOEC) than in fuel cell mode (SOFC). This variation is especially significant for electrolyte-supported cells. Furthermore, it was found that the polarization resistance of the cells is highest at 90 vol% water vapor content in the feed gas in electrolysis mode. Moreover, the test results show that the anode-supported cell with $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ (PNC0291) air electrode exhibits the best cell performance with the least degradation over the period of investigation.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG.....	4
2 MOTIVATION.....	6
3 GRUNDLAGEN.....	7
3.1 Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC).....	10
3.2 Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC).....	12
3.3 Materialien in SOFCs.....	14
3.3.1 Elektrolyt.....	14
3.3.2 SOFC Kathode	15
3.3.2.1 LSM	16
3.3.2.2 LSF / LSC	17
3.3.2.3 LSCF	17
3.3.3 SOFC Anode	18
3.4 Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen.....	19
3.4.1 Aktivierungspolarisation.....	22
3.4.2 Ohmsche Polarisation.....	22
3.4.3 Konzentrationspolarisation	23
3.5 Experimentelle Methoden	24
3.5.1 Strom-/Spannungskennlinie (I/U-Kennlinie).....	25
3.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	25
3.5.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	29
4 BESCHREIBUNG DER LABORVERSUCHSANLAGE.....	31
4.1 <i>ProboStat</i>	33
4.1.1 Aufbau	34
4.2 <i>HumiStat</i>	38
4.3 <i>Novocontrol Alpha-A</i> und <i>POT/GAL</i>	39
4.3.1 Konfiguration der Anschlüsse	39
4.3.2 Impedanzmessung (EIS)	41

4.3.3	Strom-/Spannungsmessung (I/U-Kennlinie)	42
4.4	Testablauf	42
4.4.1	Zusammenbau <i>ProboStat</i>	42
4.4.2	Anbringen der Außenisolierung	48
4.4.3	Einbau des <i>ProboStat</i> in die Versuchsanlage	49
4.4.4	Aufheizen der Anlage und Dichtheitstest	50
4.4.5	Reduktion der NiO-YSZ-Elektrode (Brennstoffelektrode)	53
4.4.6	Durchführung von SOFC- und SOEC-Messungen	55
4.4.7	Herunterfahren der Anlage	59
4.4.8	Probenvorbereitung für REM	60
4.4.9	Ergebnisbewertung in <i>WinFIT</i>	61
5	ZELLTESTS	63
5.1	Zelle 14	63
5.1.1	Versuchsdurchführung	63
5.1.2	Testresultate	64
5.2	Zelle 15	68
5.2.1	Versuchsdurchführung	68
5.2.2	Testresultate	68
5.3	Zelle 16	72
5.3.1	Versuchsdurchführung	72
5.3.2	Testresultate	72
5.4	Zelle 17	76
5.4.1	Versuchsdurchführung	76
5.4.2	Testresultate	76
5.5	Zelle 18	82
5.5.1	Versuchsdurchführung	82
5.5.2	Testresultate	82
5.6	Zelle 19	86
5.6.1	Versuchsdurchführung	86
5.6.2	Testresultate	87

5.7 Zelle 20	91
5.7.1 Versuchsdurchführung.....	92
5.7.2 Testresultate	92
5.8 Zelle 21	96
5.8.1 Versuchsdurchführung.....	96
5.9 Zelle 22	98
5.9.1 Versuchsdurchführung.....	98
5.9.2 Testresultate	99
5.10 Vergleich der Zelltests.....	102
6 ZUSAMMENFASSUNG	104
7 VERZEICHNISSE	106
7.1 Literatur	106
7.2 Abkürzungsverzeichnis	111
7.3 Tabellen	115
7.4 Abbildungen	116
ANHANG	I

1 Einleitung

Der merklich verstärkte anthropogene Einfluss auf das Klima und ansteigende Ressourcenknappheit drängen die moderne Gesellschaft zunehmend in Bereiche herausfordernder Problem- und Fragestellungen, besonders bei Thematiken der Energiebereitstellung und –nutzung. Der Beginn der Energiewende signalisiert hierbei die Bereitschaft der Menschheit sich diesen zukünftigen Problemen mit Hilfe von Technologie und Forschung entgegenzustellen. Die übergeordneten Ziele der Energiewende sind dabei zum einen der Ausbau und die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energien, zum anderen die Umsetzung von Energieeffizienzmaßnahmen. [1], [2]

Mit dieser zunehmenden Förderung und Verwendung erneuerbarer Energie in den letzten Jahren stellen sich nun Möglichkeiten der Energiebereitstellung abseits von konventionellen, fossilen Energieträgern dar. Gleichzeitig eröffnen sich jetzt neue, bisher unbekannte Probleme: Die Nutzung regenerativer Energieträger hängt vom sehr stark fluktuierenden Angebot ab. Photovoltaikanlagen können nicht in der Nacht, Windräder nicht bei Windflaute und Wasserkraftanlagen nur ab einer bestimmten Flusshöhe betrieben werden. Um Fluktuationen dieser Art auszugleichen bzw. an die aktuelle Nachfrage anzupassen, können diverse Möglichkeiten zur Energiespeicherung eingesetzt werden. [3]

Um eine allgemeine Abgrenzung vorzunehmen, lassen sich diese in Arten der elektrischen, chemischen bzw. elektrochemischen, thermischen und mechanischen Energiespeicher einteilen. In allen vier Gruppen gibt es diverse Varianten, angepasst an unterschiedlichste Anwendungs- und Aufgabenbereiche für den zeitlichen und räumlichen Ausgleich von Schwankungen in der Energieversorgung. [3]

Viele dieser Varianten können Energie allerdings nur in kurzen Zeitintervallen speichern, was Raum für weitere Überlegungen und Forschungsansätze zulässt. Einer dieser Ansätze ist, unterschiedliche Energieformen in chemischen Energieträgern zu binden und damit eine verbesserte Speicherung erreichen zu können. Diese können dann bei Bedarf durch diverse Konversionsprozesse wieder in die ursprüngliche Energieform zurückgewandelt werden. [4]

Im sogenannten Power-to-Gas bzw. Power-to-Hydrogen-Prozess wird elektrische Energie chemisch in Gasen wie Erdgas oder Wasserstoff gebunden und kann auch umgekehrt wieder zurückgewandelt werden. Neben vielen anderen verfahrenstechnischen Schritten kann dabei auch die Elektrolysetechnologie für die direkte Umwandlung von Strom zu Wasserstoff bzw. Synthesegas, und vice versa die Brennstoffzellentechnologie für die Umwandlung von Wasserstoff bzw. Synthesegas zu Strom, eingesetzt werden. Zu einer dieser Varianten zählt die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC), die auch umgekehrt im Elektrolysemodus (SOEC) betrieben werden kann. Diese Art der Brennstoffzelle ist die Grundlage der aktuellen Forschungsbestrebungen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie auf der Montanuniversität Leoben und zentrale Thematik der vorliegenden Masterarbeit. [3], [5]

2 Motivation

Die am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben durchgeführten Forschungsprojekte umfassen u.a. Untersuchungen von Festoxidbrennstoffzellen und –elektrolysezellen. Hierbei werden Materialien insbesondere für Lufterlektroden der Zellkonfigurationen gefertigt und im Rahmen von Labortests auf Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können mögliche Verbesserungen und Fortschritte in der Zellzusammensetzung und –performance aufdecken und dadurch neue Elektrodenmaterialien für den Einsatz in Hochtemperaturbrennstoffzellen und -elektrolysezellen etablieren.

Die in dieser Masterarbeit adressierten Kernthemen umfassen im Allgemeinen die Untersuchung von Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität von SOFC/SOEC-Zellen insbesondere für unterschiedliche Lufterlektrodenmaterialien im Elektrolyse-Betrieb. Hierbei werden elektrochemische Tests an gefertigten Knopfzellen mit Hilfe der lehrstuhleigenen Laborversuchsanlage und weiteren Post-Test Analysen zur Aufklärung von Schädigungsmechanismen durchgeführt.

Die Aufgabenbereiche umfassen dabei folgende zusammengefasste Punkte:

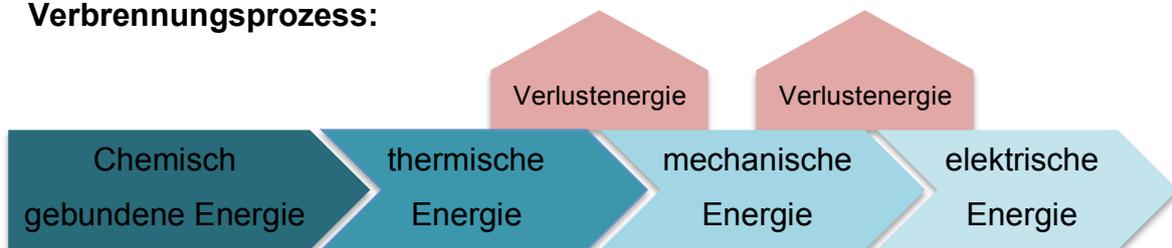
- Präparation von Einzelzellen im Knopfzellenformat
- Einbau der Zellen in die Laborversuchsanlage und Durchführung von Zelltests im SOFC und SOEC Modus
- Post-Test Analytik der untersuchten Zellen
- Kontinuierliche Verbesserung der Laborversuchsanlage sowie Standardisierung des Untersuchungsablaufes
- Vergleich und Interpretation der ausgewerteten Zelltests

3 Grundlagen

Brennstoffzellen sind Energiewandler. Der zugeführte Brennstoff bzw. die darin chemisch gebundene Energie wird durch elektrochemische Reaktionen in elektrische Energie umgewandelt.

Zur Anwendung kommen dabei unterschiedliche Brennstoffzellensysteme, die sich durch diverse Charakteristiken wie Arbeits- bzw. Betriebstemperaturen, Art des eingesetzten Brennstoffes, Einsatzbereiche, verwendete Materialien etc. unterscheiden. Allen gemeinsam ist, dass keine unmittelbare Umwandlung von Wärme in Arbeit stattfindet, womit die Brennstoffzelle nicht durch den theoretischen Wirkungsgrad nach Carnot limitiert ist. Der Grund dafür ist, dass die chemisch gebundene Energie *direkt* in elektrische Energie umgewandelt wird, während bei Verbrennungsprozessen, etwa im Diesel- oder Ottomotor, zusätzlich noch eine thermische und mechanische Energieumwandlung stattfindet, Abbildung 1. Durch die Reduktion dieser Prozessschritte gelingt es, dass Brennstoffzellen in der elektrischen Umwandlung weitgehend effektiver arbeiten und somit höhere Wirkungsgrade erzielen. [6]

Verbrennungsprozess:



Brennstoffzelle:

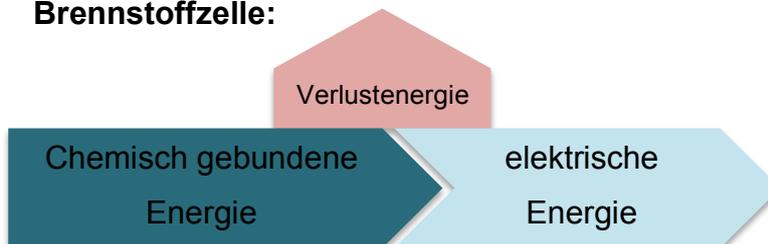


Abbildung 1: Energieflussbild Verbrennungsprozess und Brennstoffzelle

Der Aufbau einer Brennstoffzelle gleicht dem einer Batterie. So besteht sie aus Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten elektrisch miteinander verbunden sind. Zusätzliche Bedingungen wie höhere Arbeits- und

Betriebstemperaturen, Katalysatoren aus z.B. Platin und eine Vergrößerung der an den Reaktionen teilhabenden Oberflächen, beispielsweise durch den Einsatz poröser Anoden- und Kathodenmaterialien, verbessern die Umwandlungsraten der elektrochemischen Reaktionen noch zusätzlich. [7], [8]

Im Allgemeinen wird die Unterscheidung der Brennstoffzellensysteme anhand des jeweilig eingesetzten Elektrolyten vorgenommen. Tabelle 1 zeigt die verschiedenen Varianten von Brennstoffzellen mit dem verwendeten Elektrolyten, den ionischen Ladungsträgern und Einsatztemperaturen.

Tabelle 1: Übersicht über Brennstoffzellen nach [9]

<i>Brennstoffzelle</i>	<i>Kurzschreibweise</i>	<i>Elektrolyt</i>	<i>Ladungsträger (Ion)</i>	<i>Betriebstemperatur [°C]</i>
Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle	PEMFC	Polymermembran	H_3O^+	80-200
Alkalische Brennstoffzelle	AFC	Kalium-/Natriumhydroxid (KOH, NaOH)	OH^-	100-250
Direktmethanol-Brennstoffzelle	DMFC	Polymermembran	H_3O^+	90-120
Phosphorsäure Brennstoffzelle	PAFC	Phosphorsäure (H_3PO_4)	H_3O^+	150-200
Schmelzkarbonat Brennstoffzelle	MCFC	Karbonatschmelze	CO_3^{2-}	600-650
Festoxid-Brennstoffzelle	SOFC	Oxidkeramik	O^{2-}	600-1000

Im Nachfolgenden soll eine kurze Übersicht über die in Tabelle 1 aufgezählten Brennstoffzellenarten gegeben werden:

Die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC) gehört zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen. Ihr Elektrolyt besteht aus einer Polymermembran, z.B. aus Nafion, welche für die Ladungsträger, die Wasserstoffionen, leitfähig ist. Die PEM Brennstoffzelle ist besonders für mobile Anwendungen in z.B. Fahrzeugen durch die niedrigen Arbeitstemperaturen und die hohe Stromdichte besonders vorteilhaft. Nachteilig an diesem System sind allerdings die hohen Kosten für Katalysatormaterialien wie z.B. Platin, die aufgrund der reduzierten

Betriebstemperaturen eingesetzt werden müssen. Als Brennstoff wird reiner Wasserstoff verwendet, der allerdings wegen seiner geringen Dichte an Bord z.B. nur bei sehr niedrigen Temperaturen oder bei hohen Drücken gespeichert werden kann. Diese Formen der Speicherung werden als Flüssigwasserstoffspeicherung (LH_2), bei Temperaturen von zirka -255 °C , oder Druckwasserstoffspeicherung (CH_2), bei zirka 700 bar, bezeichnet. Als Alternative zur Verwendung von reinem Wasserstoff finden in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) Methanol bzw. Methanol-Wasser-Gemische Anwendung. Methanol ist als Flüssigkeit wesentlich einfacher zu speichern, allerdings sind wesentlich geringere Wirkungsgrade zu erwarten. [9], [10]

In alkalischen Brennstoffzellen (AFC) wird ebenfalls Wasserstoff als Brenngas eingesetzt. Der Elektrolyt ist hier eine alkalische Lösung auf Basis von Kalium- oder Natriumhydroxid, welche relativ geringe Kosten verursacht und sich darüber hinaus durch leichte Verfügbarkeit, geringe Korrosivität und hohe Löslichkeit auszeichnet. Im Vergleich zur PEMFC ist die erreichbare Leistungsdichte zwar geringer, allerdings lassen sich höhere Zellspannungen erzielen, was wiederum den Wirkungsgrad erhöht. [9]

Phosphorsäure Brennstoffzellen (PAFC) arbeiten bei mittleren Betriebstemperaturen um die $150 - 200\text{ °C}$ mit einem Elektrolyten aus hochkonzentrierter Phosphorsäure in einer Siliziumkarbid Matrix. Dieses System sorgt für eine gute thermische und elektrochemische Stabilität bei niedriger Flüchtigkeit und ist von Elektroden auf Platinbasis umgeben. Die PAFC zählt aufgrund ihrer Robustheit und ihres vergleichsweise einfachen Aufbaus zu den weltweit meist-kommerzialisierten Brennstoffzellen, allerdings lässt sich nur eine geringe Leistungsdichte erzielen und die Lebensdauer der Zelle ist durch den aggressiven Elektrolyten begrenzt. [9]

Eine Variante der Hochtemperaturbrennstoffzelle ist die Schmelzkarbonat Brennstoffzelle, deren Elektrolyt aus einer Mischschmelze aus Lithium- und Kalium-Karbonat besteht. Bei den hohen Betriebstemperaturen um 600 °C schmelzen die Karbonate und werden dadurch für Karbonat-Ionen leitend, die nun von der Kathode zur Anode wandern können. Die verwendeten Materialien für diesen Brennstoffzellentyp sind im Vergleich zu den vorher genannten Varianten günstiger, da die Zelle aufgrund der hohen Arbeitstemperaturen auf edelmetallbasierte

Katalysatoren verzichten kann. Die Elektroden sind hierbei aus preiswerterem Nickel aufgebaut.

Auf Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC), die ebenfalls bei hohen Temperaturen betrieben werden, soll in den nächsten Kapiteln näher eingegangen werden.

Über diese Brennstoffzellentypen hinaus gibt es noch weitere sich in der Entwicklung befindliche Varianten wie beispielsweise mikrobielle oder Kohlenstoff-Brennstoffzellen. [9]

3.1 Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)

Festoxid-Brennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cells) zählen zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen.

Wie bereits erwähnt, wandeln auch diese die chemisch gebundene Energie aus den zugeführten Brennstoffen direkt in elektrische Energie um. Gleichmaßen ist hierbei der Prozess nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt, da die elektrische Leistung direkt aus der Umwandlung der bei der elektrochemischen Reaktion umgeformten freien Enthalpie hervorgeht. [11]

SOFCs sind Festkörper Brennstoffzellen, d.h. dass alle in der Zelle enthaltenen Komponenten wie der Elektrolyt, die Elektroden etc. im festen Zustand vorliegen, was die Problematik von korrosiven oder abdampfenden Stoffen reduziert. Auf teure Katalysatormaterialien wird grundsätzlich verzichtet. Um dennoch hohe Umwandlungsraten bzw. eine ausreichend schnelle Reaktionskinetik erreichen zu können, werden Festoxid-Brennstoffzellen bei 600 bis 1000 °C betrieben. Aufgrund dieser hohen Temperaturen sind SOFCs besonders vorteilhaft für Abwärmenutzungs- bzw. Wärmeauskopplungsprozesse. Die eingesetzten Brennstoffe können vielfältig sein. Neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden auch Kohlenwasserstoffe wie Erdgas oder Rohöldestillate verwendet, die infolge von Reformierungsreaktionen in der Zelle wiederum zu H₂ und/oder zu Synthesegas umgewandelt werden. [9]

Abbildung 2 zeigt ein SOFC System. Anode und Kathode sind porös ausgeführt und werden durch einen festen, nur für Ionen leitfähigen Elektrolyten elektrisch miteinander verbunden. [6]

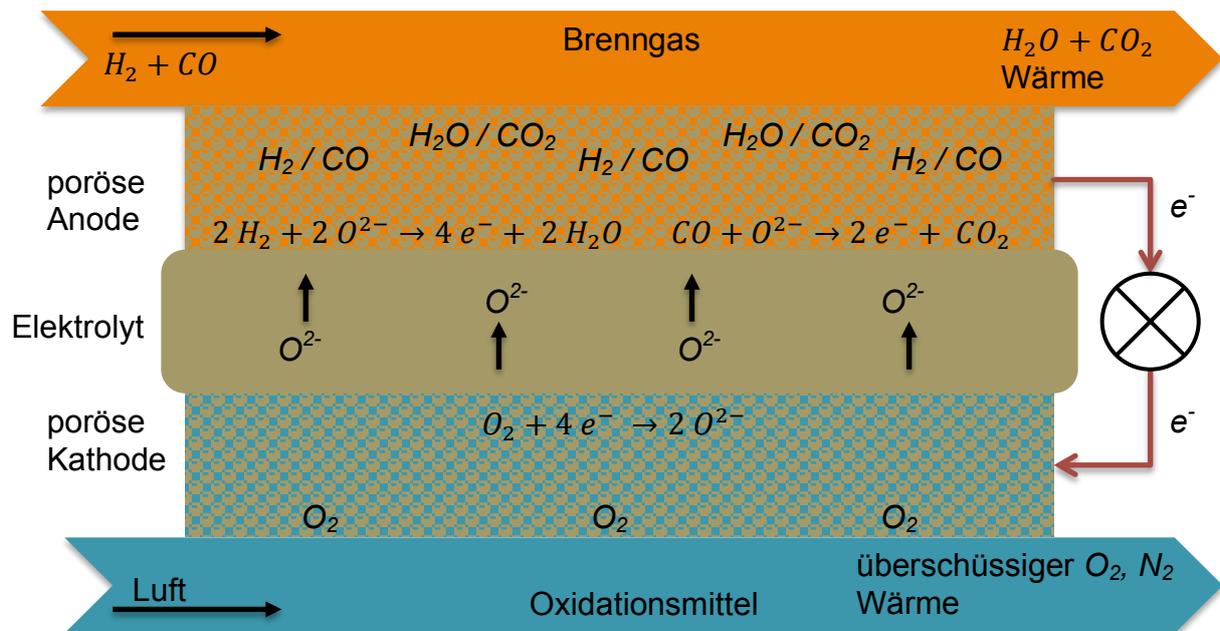
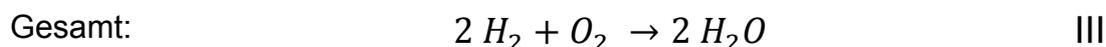
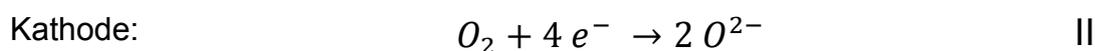
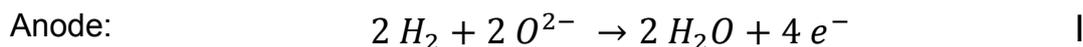


Abbildung 2: Aufbau Festoxid-Brennstoffzelle

Durch den kathodenseitigen Überschuss an Sauerstoff wandern Sauerstoffmoleküle durch die Kathode in Richtung Anode. Während dieses Prozesses wird Sauerstoff infolge der Elektronenaufnahme zu O^{2-} reduziert. Diese Ionen durchwandern den Elektrolyten hin zur Anodenseite und reagieren mit dem dort zugeführten Wasserstoff (oder Kohlenmonoxid) unter Elektronenabgabe zu Wasser (oder Kohlendioxid). Die Elektronen wandern durch den externen Stromkreis (fuchsroter Pfad in Abbildung 2) und verrichten dort elektrische Arbeit. Die Grenzfläche zwischen Elektrolyt, Elektrode und Gas wird auch als Dreiphasengrenze (engl. Triple Phase Boundary (TPB)) bezeichnet. Das je nach eingesetztem Brennstoff entstehende H_2O oder CO_2 wird mit dem nicht reagierten Anteil der Inputgase aus der Anode bzw. aus der Zelle abtransportiert. [9]

Bei Verwendung von reinem H_2 ergeben sich folgende Halbzellen- und Gesamtreaktionsgleichungen:



Das entstehende, dampfförmige Wasser kann in nachgeschalteten Dampfreformierungs-Prozessen eingesetzt werden.

Auch wenn die hohen Arbeitstemperaturen von Festoxid-Brennstoffzellen diverse Vorteile mit sich bringen, so entstehen dadurch in der Anwendung gleichermaßen viele Herausforderungen: Dichtungs- und Dichtheitsprobleme erfordern eine wohlüberlegte Materialauswahl. Des Weiteren sind unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Komponenten durchaus problematisch und können zu Zellbruch oder Leckagen führen. Der elektrische Widerstand des Festelektrolyten ist recht hoch, was Bestrebungen erfordert seine Dicke sehr gering auszulegen. Dies wirkt sich wiederum auf die mechanische Stabilität des Elektrolyten aus. Diese Vor- und Nachteile zeigen sehr gut, dass es wichtig ist, die Forschungsbemühungen um Hochtemperaturbrennstoffzellen noch weiter voranzutreiben. [9]

3.2 Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC)

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Festoxid-Brennstoffzellen ist ihre Reversibilität. Dreht man den gesamten Prozess der Brennstoffzelle um, so lässt sich die Elektrolyse von Wasser bzw. Kohlendioxid erzielen. Insbesondere die Herstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Elektrolyse von Wasser gewinnt in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Die Gründe dafür sind die hohe Effizienz in der Umwandlung und die reversible Speicherung von H_2 und Strom, womit eine flexiblere Energiespeicherung der fluktuierenden erneuerbaren Energiequellen möglich ist. [12]

Elektrolysezellen auf Festoxid-Basis sind des Weiteren durchaus vorteilhafter als Niedrigtemperatur PEM- oder alkalische Zellen, da im SOEC Betrieb Wasserstoff bei höheren chemischen Umwandlungsraten mit geringerem Energieaufwand hergestellt wird. Dieser Prozess läuft dabei gegensätzlich zum SOFC Betrieb ab. Wenn ein elektrisches Potential an die Zelle angelegt wird, wandern Wasserdampfmoleküle durch die poröse Elektrode zum Elektrolyten, wo sie durch Elektronenaufnahme in Sauerstoffionen und Wasserstoff dissoziieren. Durch die Umkehrung des Gesamtprozesses und die an dieser Elektrode ablaufende Reduktionsreaktion wird diese Seite, gegensätzlich zum SOFC Betrieb, nun als Kathode bezeichnet. Um eventuelle Missverständnisse bei wechselnden, reversiblen SOFC/SOEC Messungen zu vermeiden, werden die Elektroden in den nachfolgenden Kapiteln als

Luftelektrode und Wasserstoffelektrode (bzw. Brennstoffelektrode) bezeichnet. Die Sauerstoffionen wandern wiederum durch den Festelektrolyten zur Luftelektrode, wo sie durch Elektronenabgabe zu Sauerstoff oxidiert werden. Die Produktion von Wasserstoff findet also an der Wasserstoffelektrode statt. [12], [13]

Abbildung 3 zeigt ein vereinfachtes Vergleichsbild des Zellschemas im SOEC und SOFC Betrieb. Die orange Seite ist dabei die Wasserstoffelektrode, die blaue Seite die Luftelektrode.

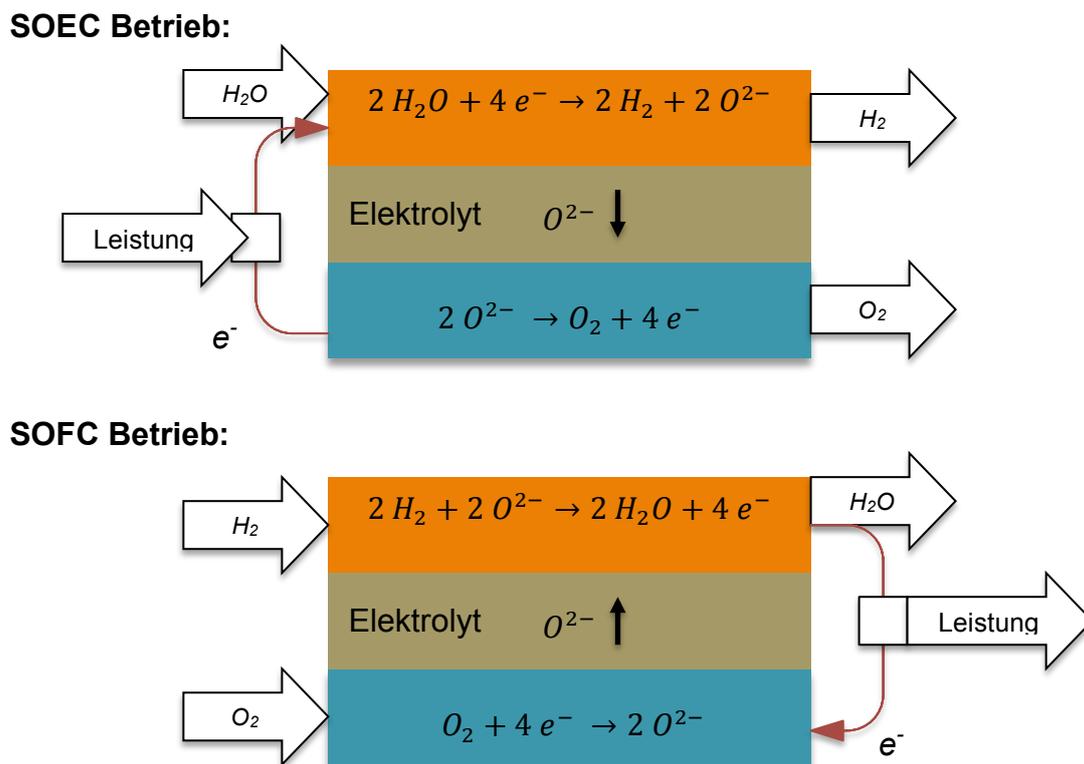


Abbildung 3: Vergleich SOEC/SOFC

Die gesamte Zellreaktion der Wasserelektrolyse lässt sich dabei wie folgt anschreiben:



Wie auch im SOFC-Betrieb gilt hier, dass der Elektrolyt die erforderlichen chemischen und physikalischen Anforderungen bezüglich thermischer Ausdehnung, chemischer Stabilität und ionischer Leitfähigkeit erfüllt und die Elektroden

ausreichend porös und angepasst an den Elektrolyten gestaltet werden. Des Weiteren muss wie bei der SOFC durch eine adäquate Dichtung die direkte Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff unterbunden werden. [13]

Obwohl SOECs noch weitgehend Bestandteil aktueller Forschungsthemen sind, können bereits jetzt mögliche Anwendungsgebiete dieser Elektrolysetechnologie abgeschätzt werden. Diese reichen von Power-to-Hydrogen bzw. Power-to-Gas Anwendungen, zu Verbundnetzen mit flexibler Energiespeicherung und -umwandlung, Synthesegasproduktion, bis zu CO₂-Recycling. Darüber hinaus ist die Abwärmenutzung des entstehenden Produktgases möglich. [12]

3.3 Materialien in SOFCs

In Festoxid-Brennstoffzellen werden weitgehend keramische Komponenten eingesetzt. In den nachfolgenden Abschnitten sollen die verwendeten Materialien je nach Einsatz in der Kathode, Anode oder im Elektrolyten genauer aufgeschlüsselt werden. [9]

3.3.1 Elektrolyt

Die zentrale Aufgabe eines Elektrolyten in einer elektrochemischen Zelle ist, eine Brücke zwischen Kathode und Anode zu bilden und Ionen zwischen diesen Komponenten zu leiten, während Elektronen sich über den äußeren Stromkreis bewegen. Die Effektivität dieses Prozesses hängt von unterschiedlichen Faktoren und Einflüssen ab. Ziel ist es, eine hohe Ionenleitfähigkeit bei möglichst kleiner Elektronenleitfähigkeit zu erreichen. Darüber hinaus müssen auch auftretende Verluste durch adäquate Gasdichtheit und mechanische Stabilität, sowie der ohmsche Widerstand durch eine verringerte Elektrolytdicke minimiert werden. Eine weitere limitierende Eigenschaft von Festoxid-Brennstoffzellen ist ihre hohe Einsatztemperatur. Um weitere Anwendungsgebiete für SOFCs erschließen zu können, gilt es auch diese zu reduzieren, was allerdings wiederum die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten herabsetzt. Daran ist ersichtlich, dass die unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elektrolyten eng miteinander verbunden sind, was besondere Anforderungen an die Materialforschung stellt. [7]

Unter den bisher entwickelten und untersuchten Materialien hat sich dabei Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) in der Anwendung weitgehend durchgesetzt. YSZ-basierte Elektrolyte zeichnen sich durch eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit von ca. 0,1 S/cm bei 1000 °C bei vergleichsweise geringer Elektronenleitfähigkeit aus. Damit bildet diese Verbindung ein ideales Elektrolytmaterial für den Einsatz bei hohen Betriebstemperaturen (ab 850 °C). Um eine hohe Leitfähigkeit auch bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen, ist es möglich YSZ mit zusätzlichen Elementen wie Ca, Sc oder Mg zu dotieren. [14], [15]

Alternativ können auch Materialien wie Scandiumoxid (Sc_2O_3) stabilisiertes Zirkonoxid (ScSZ), Gadolinium oder Samarium dotiertes Ceroxid (GDC, SDC) oder Verbindungen mit Perowskit Struktur (z.B. Lanthan Strontium Gallium Magnesium Oxid, LSGM) verwendet werden. Die genannten Verbindungen zeichnen sich zwar durch eine höhere ionische Leitfähigkeit als YSZ aus, verfügen allerdings über eine reduzierte mechanische Stabilität. Darüber hinaus können die genannten Materialien im Einzelnen auch weitere Nachteile besitzen, wie beispielsweise GDC, welches unter reduzierenden Bedingungen elektronisch leitfähig wird. [8]

3.3.2 SOFC Kathode

Die Kathode stellt in der SOFC die Lufterlektrode dar und muss Anforderungen wie angepasste bzw. ähnlich große thermische Ausdehnungskoeffizienten wie das Elektrolyt- und Anodenmaterial, hohe elektrische Leitfähigkeit, Porosität und katalytische Wirkung für die Sauerstoffreduktion erfüllen.

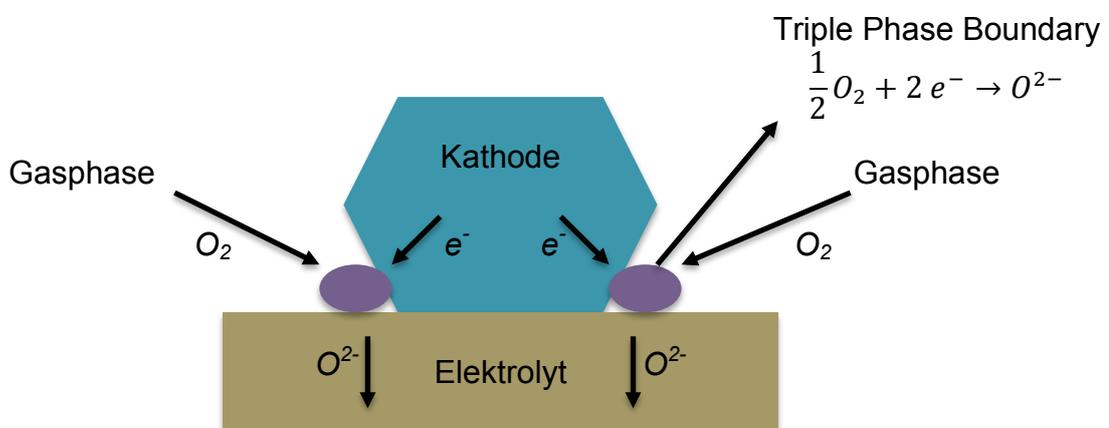


Abbildung 4: Prozesse an der TPB

Abbildung 4 zeigt Prozesse, die an der Triple Phase Boundary (TPB) zwischen Lufterlektrode und Elektrolyt ablaufen. Es ist ersichtlich, dass die Funktionalität der Lufterlektrode maßgeblich durch den Transport von Elektronen und Sauerstoff bestimmt ist. Kommt es zu einer Hemmung in den Transportprozessen, können die dargestellten Reaktionen nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen. Aus diesem Grund müssen Kathodenmaterialien, wie bereits erwähnt, sowohl für Elektronen als auch für Ionen eine ausreichende Leitfähigkeit und für die Gaszufuhr auch eine ausreichende Porosität aufweisen. [7], [9]

Verbindungen mit Perowskit Struktur ABO_3 sind hierbei die am häufigsten eingesetzten Materialien für Lufterlektroden. Für A und B lassen sich hierbei verschiedene Kationen verwenden. Im Allgemeinen gibt es eine Vielzahl von möglichen Variationen wie beispielsweise $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_3$, $PrCoO_3$, usw.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Verbindungen gegeben werden:

3.3.2.1 LSM

$LaMnO_3$ bildet die Basis für viele unterschiedliche Kathodenmaterialien in Festoxid-Brennstoffzellen. Vorteilhaft an dieser Verbindung ist die Möglichkeit, sie bei hohen Temperaturen einzusetzen, sowie eine hohe chemische Stabilität und annähernd gleiche thermische Ausdehnung wie das Elektrolytmaterial. Allerdings besitzt $LaMnO_3$ alleine nur eine geringe Leitfähigkeit. Aus diesem Grund muss dieses mit Strontium zu Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) dotiert werden. Die resultierende Reihe $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ermöglicht eine steigende elektronische Leitfähigkeit von $x = 0$ bis $x = 0,5$. Allerdings ist die elektrochemische Aktivität dieser Materialien bei niedrigeren Temperaturen, aufgrund der äußerst niedrigen ionischen Leitfähigkeit für Sauerstoff, eher gering, und daher die elektrochemisch aktive Zone auf die Triple Phase Boundary beschränkt. Um dennoch ihre Aktivität zu verbessern, wird auf eine zweite, ionenleitende Phase zurückgegriffen, die mit $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ in einem Verbundwerkstoff (engl. composite) eingefügt wird. Hierbei kann es sich beispielsweise um YSZ oder GDC handeln, was eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit mit sich bringt. [7], [16]

Des Weiteren gibt es noch andere Variationen vom Typ $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, wobei Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb oder Y sein kann. So erreicht beispielsweise $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ unter den bisher untersuchten Verbindungen eine äußerst hohe elektrische Leitfähigkeit bzw. elektrochemische Aktivität, was dieses Material besonders interessant für weitere Forschungsbestrebungen macht. [7], [17]

3.3.2.2 LSF / LSC

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Strontium dotiertes LaFeO_3 und LaCoO_3 , welche weitestgehend als SOFC-Kathodenmaterialien bei Temperaturen unter bzw. um $700\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden. [9]

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -basierte Kathoden (LSC) verfügen über eine hohe Elektronenleitfähigkeit von 1×10^3 bis 3×10^3 S/cm und ausgezeichnete katalytische Eigenschaften. Die Stabilität von LSC verringert sich allerdings auf Zirkonoxid-basierten Elektrolyten (z.B. YSZ), da es hierbei zu Reaktionen der beteiligten Stoffe unter Bildung von elektrisch isolierendem SrZrO_3 kommt. Aus diesem Grund ist eine Schutz- bzw. Zwischenschicht auf Ceroxid Basis wie beispielsweise Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) oder Samarium dotiertes Ceroxid (SDC) notwendig. Ein weiteres Problem ist der große thermische Ausdehnungskoeffizient von LSC, weshalb im Allgemeinen Verbindungen aus der Reihe $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ (LSCF) zur Anwendung kommen. [9], [18]

Strontium dotiertes LaFeO_3 (LSF) besitzt eine hohe Leistungsdichte, mechanische Stabilität bei Temperaturen um 700 bis $750\text{ }^\circ\text{C}$ und übereinstimmende thermische Ausdehnungskoeffizienten mit Zirkonoxid-basierten Elektrolyten wie z.B. YSZ. LaFeO_3 wird meist mit Sr^{2+} dotiert, um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern. [9]

3.3.2.3 LSCF

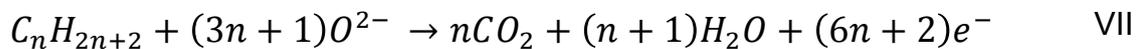
Verbindungen aus der Reihe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ verfügen über eine gute Elektronenleitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transportrate für Sauerstoff. Typischerweise werden hierbei zirka 40% Strontium (Sr) und 80% Eisen (Fe) eingesetzt. Nachteilig an LSCF ist die höhere Degradationsrate durch fortlaufende Segregation von Strontium aus dem Bulk an die Oberfläche, sowie die zuvor bereits angesprochene Reaktivität mit dem Elektrolytmaterial. Auch hier wird wiederum eine auf Ceroxid basierende Schutzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt eingefügt.

Um Verbesserungen bzw. Veränderungen in den Eigenschaften dieses Kathodenmaterials herbeizuführen, kann dieses zusätzlich mit Elementen wie z.B. Pr, Ba, Ca, etc. dotiert werden. [8], [9]

3.3.3 SOFC Anode

Anoden stellen in der SOFC die Brennstoffelektroden dar. Zu ihren Aufgaben zählen u.a. die Oxidation und gegebenenfalls das interne Reformieren des zugeführten Brennstoffes. Die katalytische Wirkung des verwendeten Elektrodenmaterials verbessert zudem die Ablaufraten dieser Reaktionen. Als weitere Anforderungen wären, wie bei den SOFC Kathoden, ausreichende Porosität und elektronische Leitfähigkeit, sowie die Kompatibilität mit dem Elektrolytmaterial anzuführen. [9]

Folgende elektrochemische Gleichungen geben mögliche Reaktionen auf der SOFC Anodenseite an:



Diese Reaktionen finden an der bereits beschriebenen Triple Phase Boundary (TPB) in Zusammenspiel mit den angeführten Anforderungen statt. [19]

Zur Erfüllung der erläuterten Aufgaben findet in den meisten Fällen ein Verbundwerkstoff aus Nickel und Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (Ni-YSZ) Anwendung. Nickel weist hierbei hohe elektronische Leitfähigkeit sowie katalytische Aktivität für die Brennstoffoxidation bzw. Reformierungsreaktion auf. Des Weiteren stimmen die Ausdehnungskoeffizienten von Ni-YSZ und YSZ weitgehend überein. YSZ verleiht der Struktur zudem eine erhöhte Stabilität und vergrößert die Ausbreitungsfläche der TPB. Die Anode wird dabei als NiO-YSZ auf die Elektrolytoberfläche aufgebracht und in der Anwendung bei hohen Prozesstemperaturen zu Ni-YSZ reduziert. Darüber hinaus sind auch andere Zusammensetzungen des Anodenmaterials möglich, wie beispielsweise Ni-GDC, das über eine höhere ionische Leitfähigkeit verfügt, allerdings eine geringere mechanische Stabilität aufweist und etwas teurer ist. [9], [19]

3.4 Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen

Die folgenden theoretischen Grundlagen sind [9] entnommen. Der in der Thermodynamik theoretische, maximal mögliche Wirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems lässt sich als

$$\eta_{th} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} \quad \text{VIII}$$

beschreiben. Hierbei ist $\Delta_r G$ die Gibbs Energie, die jenes Energieniveau beschreibt, das vollständig in (externe) Arbeit umgewandelt werden kann. Die Änderung der Gibbs Energie lässt sich auch ausdrücken als

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad \text{IX}$$

wobei $\Delta_r H$ die Änderung der Enthalpie und $T\Delta_r S$ die aufgrund der Entropieänderung nicht mehr als Arbeit zur Verfügung stehende Energie darstellt.

Die Gibbs Energie kann auch als Differenz der freien Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte angegeben werden:

$$\Delta_r G = \Delta_f G_{Produkte} - \Delta_f G_{Edukte} \quad \text{X}$$

Die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Zusammenhänge gelten dabei für ideale Brennstoffzellen.

Eine Möglichkeit die ablaufenden Prozesse in diesen Systemen abzubilden, ist die Betrachtung des Elektronentransfers im externen Stromkreis. In Abstimmung mit Gleichung I lässt sich erkennen, dass für jedes mol H_2 (entspricht N H_2 -Molekülen) zwei mol Elektronen ($2N e^-$) in den externen Arbeitskreis übergehen, wobei N die Avogadro Zahl mit $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist. Die durch den Stromkreis fließende Ladung ergibt sich somit zu $-2Ne$ oder $-2F$. Die Faraday Konstante F entspricht Ne , dem Betrag der Ladung von einem Mol Elektronen. Zusammen mit dem reversiblen Zellpotential E lässt sich die maximal gewinnbare elektrische Arbeit wie folgt berechnen:

$$W = -2FE \quad \text{XI}$$

Unter Betrachtung eines idealen Systems stimmt diese Arbeit mit der Gibbs Energie überein:

$$\Delta_f G = -2FE \quad \text{XII}$$

Durch Umformung lässt sich eine allgemeine Formel für das Zellpotential herleiten, wobei n die pro Formelumsatz übertragene Anzahl der Elektronen ist:

$$E = -\frac{\Delta_f G}{nF} \quad \text{XIII}$$

E lässt sich hierbei auch als Open Circuit Voltage (OCV) oder Leerlaufspannung experimentell bestimmen. [9]

Die Gibbs Energie wird mit der sogenannten Allgemeinen Nernst-Gleichung berechnet mit

$$\Delta_f G = \Delta_f G^\circ + RT \ln \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^u [B]^v} \quad \text{XIV}$$

für eine Reaktionsgleichung der Form:



$\Delta_f G^\circ$ entspricht in Gleichung XIV der Gibbs'schen Energie der Reaktion bei Standardbedingungen und R der idealen Gaskonstante.

Unter Zuhilfenahme der Gleichung XII kann die Leerlaufspannung bzw. Nernstspannung E auch folgendermaßen angegeben werden:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^x [D]^y}{[A]^u [B]^v} \quad \text{XVI}$$

Bei Festoxid-Brennstoffzellen für reinen Wasserstoff ergibt sich diese Gleichung zu:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}}{P_{H_2} \sqrt{p_{O_2}}} \quad \text{XVI}$$

Im Vergleich zu diesen idealen Betrachtungen ist die Situation bei einer realen Brennstoffzelle um einiges komplexer:

Neben dem thermodynamischen Wirkungsgrad (Gleichung VIII) müssen beispielsweise noch Betriebspunktverhältnisse zur Zellspannung (Spannungswirkungsgrad), Abweichung des erzeugten Stroms vom Idealwert (Stromwirkungsgrad), Brenngasausnutzung usw. betrachtet werden.

Die erreichbare Zellspannung realer Brennstoffzellen weicht von der theoretisch erzielbaren Leerlaufspannung E ab. Grund für diese Abweichungen bilden unterschiedliche Verlustprozesse, die im folgenden Abschnitt näher aufgeschlüsselt werden. [9]

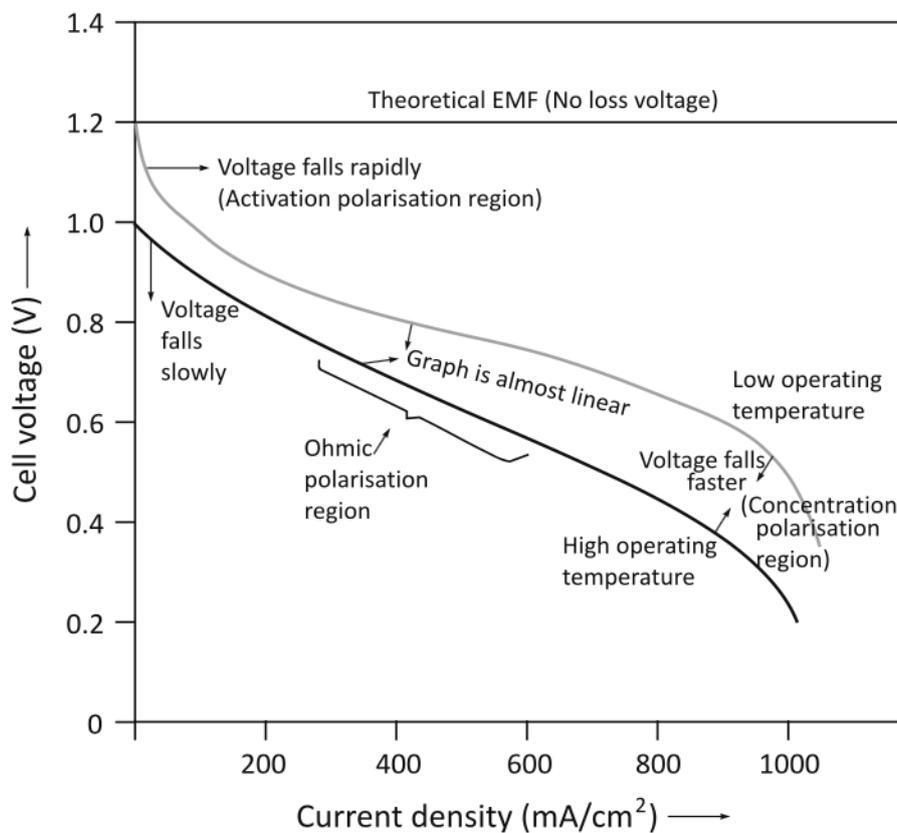


Abbildung 5: Strom-/Spannungskennlinie realer Brennstoffzellen [9]

Abbildung 5 zeigt die Abweichungen der realen Zellspannung von der Leerlaufspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte für hohe und niedrige Betriebstemperaturen. Die ideale Zellspannung bei 25 °C ergibt sich aus Gleichung XII zu $E = 1,23$ V. Es ist in Abbildung 5 erkennbar, dass bei kleinen Stromdichten der Abfall der Zellspannung bei niedrigen Betriebstemperaturen stärker ausgebildet ist als bei hohen Temperaturen. Generell weist die Strom-/Spannungskennlinie bei

höheren Temperaturen bei kleinen und mittleren Stromdichten auch ein annähernd lineares Verhalten auf. [20]

Die auftretenden Verlustprozesse, welche die Zellspannung von realen Brennstoffzellen bei Stromfluss unter die ideale Nernstspannung absenken, lassen sich in Aktivierungspolarisation, ohmsche Polarisation und Konzentrationspolarisation einteilen. [9], [20]

3.4.1 Aktivierungspolarisation

Die Aktivierungspolarisation überwiegt bei niedrigen Stromdichten wie in Abbildung 5 ersichtlich ist. Ihre Ausprägung beruht auf der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit der ablaufenden elektrochemischen Prozesse (d.h. der Reaktionskinetik) an den Elektroden. Während es an der Lufterlektrode im SOFC Fall zur Dissoziation von Sauerstoffmolekülen zu O^{2-} -Ionen unter Aufnahme von Elektronen kommt, finden an der Brennstoffelektrode die umgekehrten Abläufe des Ladungswechsels statt. Der langsamste dieser Prozesse ist hierbei der limitierende bzw. geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Je langsamer dieser im Vergleich zu anderen Ablaufprozessen in der Zelle ist, desto höher ist die Aktivierungspolarisation. [9], [20]

Dieser limitierende Schritt ist, abhängig von Struktur und Eigenschaften der eingesetzten Materialien und den Betriebsbedingungen, unterschiedlich stark ausgeprägt und kann vorwiegend an einer oder an beiden Elektroden auftreten. So wirkt sich der Einsatz von Katalysatoren oder Veränderungen des Drucks und der Temperatur (wie in Abbildung 5 erkennbar) dementsprechend auf die Aktivierungspolarisation aus. [9]

3.4.2 Ohmsche Polarisation

Die elektrischen Widerstände der vorhandenen Komponenten sind für das Auftreten ohmscher Verluste verantwortlich. Diese lassen sich nach dem Ohmschen Gesetz

$$U = R \times I \quad \text{XVII}$$

als lineare Abnahme der Zellspannung bei steigender Stromdichte in der Strom-/Spannungskurve wiedergeben.

Für die einzelnen Komponenten (Elektroden, Elektrolyt, Kontaktwiderstände) kann dieser Spannungsabfall wie folgt aufgeschlüsselt werden:

$$U_{ohm} = (\rho_{Elektrolyt}L_{Elektrolyt} + \rho_{Kathode}L_{Kathode} + \rho_{Anode}L_{Anode} + R_{Kontakt}) \times i \quad \text{XVIII}$$

ρ_n entspricht hierbei dem spezifischen Widerstand der jeweiligen Komponente n, L ist die entsprechende Dicke und in $R_{Kontakt}$ ist die Summe aller Kontaktwiderstände zusammengefasst. Die konkreten Werte hängen dabei unter anderem von den eingesetzten Materialien und der Zellkonfiguration ab.

Durch eine Verbesserung der ionischen bzw. elektronischen Leitfähigkeiten von Elektroden und Elektrolyt können die ohmschen Polarisationsverluste maßgeblich reduziert werden. Oft sind diese Verluste größtenteils dem Elektrolyten zuzuschreiben, weshalb im Zellaufbau meist eine verringerte Elektrolytdicke angestrebt wird. Beim Langzeitbetrieb auftretende Degradationseffekte können wiederum zu einer Erhöhung der ohmschen Verluste führen. [9], [20]

Zur besseren Vergleichbarkeit der jeweiligen (Innen-)Widerstände von Stacks, Zellen und Zellkomponenten wird der flächenspezifische Widerstand (area-specific resistance, ASR) herangezogen. Dieser ist folgendermaßen definiert:

$$ASR = \frac{E - U}{i} \quad \text{XIX}$$

E ist hierbei die ideale, reversible Zellspannung und U die tatsächliche Spannung, gemessen bei der Stromdichte i. Der ASR entspricht betragsmäßig der Steigung einer linearen Strom-/Spannungskurve. Ist diese nicht linear, kann es vorteilhaft sein, einen differentiellen Ausdruck des ASR zu verwenden. [21]

3.4.3 Konzentrationspolarisation

Im SOFC-Betrieb diffundiert H_2 und/oder CO durch die poröse Brennstoffelektrode zur TPB. Von dort müssen, infolge der Reaktion mit Sauerstoffionen aus dem Elektrolyten, Wasser- und/oder Kohlendioxidmoleküle wieder abtransportiert werden. Dieser Transport gelingt allerdings nicht mit unendlich schneller Geschwindigkeit, wodurch sich ein Konzentrationsgefälle der beteiligten Stoffe einstellt, das nach dem ersten Fick'schen Gesetz von der Stromdichte abhängt:

$$i = \frac{nFD(c_B - c_s)}{d} \quad \text{XX}$$

Die Anzahl der übertragenen Elektronen wird hier wiederum mit n angegeben, D entspricht dem Diffusionskoeffizienten, $c_B - c_s$ dem Konzentrationsgefälle zwischen Bulk und Oberfläche und d der Dicke der Diffusionsschicht.

Die sich daraus ergebende Konzentrationspolarisation beruht u.a. auf folgenden Prozessen:

- Übergang der Reaktanten in den Elektrolyten / Verlassen des Elektrolyten
- Gasdiffusion in den Poren der Elektroden
- Diffusion der Reaktanten durch den Elektrolyten
- Abtransport von Produkten und nicht-reagierten Stoffen aus den Elektroden

Durch das Konzentrationsgefälle kommt es bei hohen Stromdichten zur Vergrößerung der Produkt- und Verkleinerung der Edukt-Konzentrationen. Durch die damit einhergehende Veränderung der Partialdrücke sinkt entsprechend der Nernst-Gleichung die Zellspannung ab. [9], [20]

3.5 Experimentelle Methoden

Die im Rahmen dieser Masterarbeit untersuchten Festoxid-Brennstoffzellen im Knopfzellenformat (Durchmesser = 2 cm) durchlaufen einen festgelegten Testzyklus, der u.a. auch diverse Messmethoden miteinschließt. Zu diesen Methoden zählen i.A. die Strom-/Spannungs-Analyse und die elektrochemische Impedanzspektroskopie im SOFC und SOEC Betrieb. Darüber hinaus werden die gemessenen Zellen in der Post-Test Analyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

3.5.1 Strom-/Spannungskennlinie (I/U-Kennlinie)

Ziel dieser Messung ist die charakteristische I/U-Kennlinie der Brennstoffzelle zu ermitteln, um Informationen über Leistung und Stabilität der Zellen zu erhalten. Wie im Kapitel 3.4 bereits erläutert, wird hierbei die resultierende Zellspannung im SOFC und SOEC Betrieb über der Stromdichte aufgetragen.

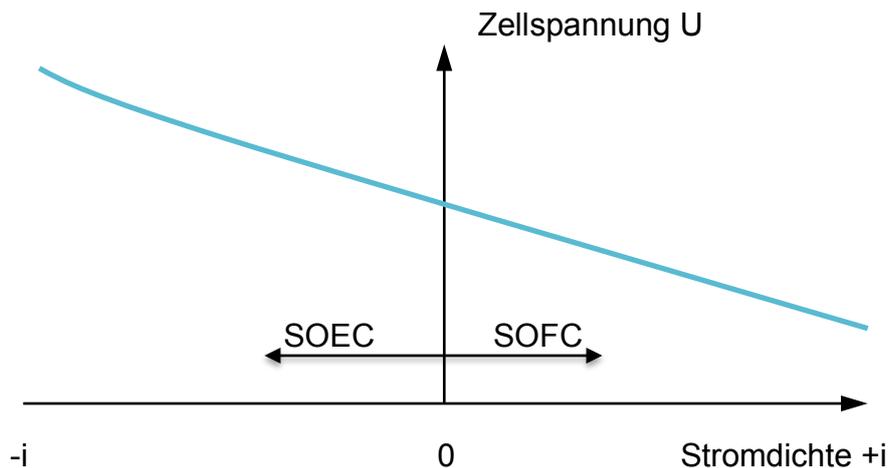


Abbildung 6: Theoretische I/U-Kennlinie im SOFC und SOEC Betrieb.

Abbildung 6 zeigt den Verlauf der Spannung im SOFC und SOEC Betrieb. Bei der Elektrolyse wird die Brennstoffseite der Zelle mit einem Wasserdampf/Wasserstoff-Gemisch beaufschlagt und die Zelle im negativen Stromdichtebereich untersucht. Für beide Fälle sinkt die Zellspannung mit steigender, positiver Stromdichte. [8], [13]

3.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Analysemethode, die zur Untersuchung von elektrochemischen Vorgängen in Batterien, Brennstoffzellen und Korrosionsprozessen sowie zur Analyse von elektrischen und elektronischen Netzwerken, Bauteilen und Schaltgruppen eingesetzt wird.

Bei der Betrachtung von Brennstoffzellen umfassen diese Vorgänge u.a. Ladungstransport, Transport im Bulk und an Korngrenzen, Diffusions- und Passivierungsvorgänge etc. Der entscheidende Punkt dabei ist, dass eine Vielzahl dieser Vorgänge zwar gleichzeitig, aber in unterschiedlichen Frequenzbereichen ablaufen. So finden beispielsweise Diffusionsprozesse bei niedrigen Frequenzen, Ladungsübergänge hingegen bei hohen Frequenzen statt. [22], [23]

Um diesen Umstand untersuchen zu können, wird an das betroffene System ein Wechselstrom-Inputsignal wie z.B. $u(t) = U \sin(\omega t)$ in einem definierten Frequenzbereich von z.B. 10 mHz bis 1 MHz angelegt. Das Antwortsignal, im linearen Bereich $i(t) = I \sin(\omega t + \varphi)$ wobei φ die Phasenverschiebung ist, ermöglicht nun die Berechnung der Impedanz des Systems nach

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} \quad \text{XXI}$$

Die Auswertung des Antwortsignals findet auf Basis exakter mathematischer Zusammenhänge statt, womit die einzelnen Prozesse in der Brennstoffzelle voneinander differenziert werden können. Das erhaltene Frequenzspektrum der Impedanzen kann hierbei als Bode-Diagramm oder als Nyquist-Diagramm dargestellt werden. [23]

Im Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil der Impedanzdaten gegen den Realteil nach

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \times Z''(\omega) \quad \text{XXII}$$

aufgetragen. Diese Darstellung enthält allerdings keine Information über die gemessenen Frequenzen, weshalb eine zusätzliche Auswertung im Bode-Diagramm sinnvoll ist. Dieses Diagramm ist zweigeteilt, wobei sowohl der logarithmische Betrag von $Z(\omega)$ als auch der Phasenwinkel gegen die logarithmisch aufgetragene Frequenz dargestellt werden.

Um eine einfache Auswertung der Impedanzspektren zu ermöglichen, müssen die betrachteten Systeme weitgehend linear sein. Im Fall von realen Brennstoffzellen treten allerdings viel komplexere, nicht-lineare Charakteristika auf. Um diesen Umstand zu umgehen, wird nur ein kleiner Teil der Kennlinie betrachtet, da in diesem Bereich annähernd lineares Verhalten vorherrscht. Damit dies gelingt, muss die Amplitude des angelegten Spannungssignals kleiner als $U = \frac{kT}{e}$ sein, was bei Raumtemperatur (25 °C) 25 mV, bei 800 °C 92 mV entspricht. [22], [23]

Wie bereits erwähnt, ist eines der Hauptziele der elektrochemischen Impedanzmessung die Identifikation von elektrochemischen und elektrischen Vorgängen im betrachteten System. Um hierbei eine einfache Auswertung des gemessenen Spektrums durchführen zu können, ist es vorteilhaft das Testsystem mit einfachen Bauteilgruppen wie elektrischen Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten zu modellieren. Widerstände repräsentieren beispielsweise das elektrochemische Verhalten von Elektroden, Kapazitäten und Induktivitäten bilden Polarisationsvorgänge wie z.B. Adsorptionsprozesse an Elektroden ab. Diese Überlegungen zeigen, dass reale Brennstoffzellen mit mehreren Bauteilgruppen modelliert werden müssen, um eine repräsentative Darstellung zu erzielen. [24], [25]

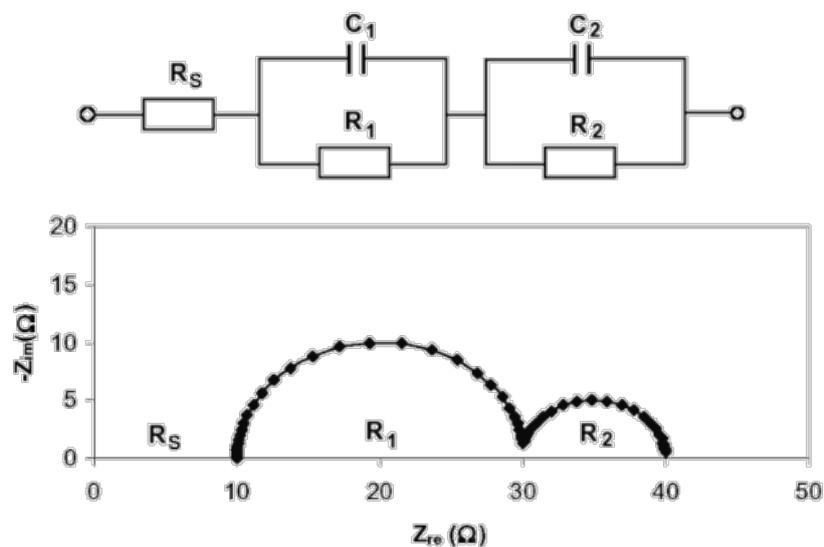


Abbildung 7: Ersatzschaltbild (oben), äquivalentes Nyquist-Diagramm (unten) [25]

Abbildung 7 zeigt ein mögliches Ersatzschaltbild für die Modellierung der elektrochemischen Vorgänge einer Brennstoffzelle. Der Vorwiderstand R_S entspricht weitestgehend den ohmschen Widerständen des Elektrolyten, der Elektroden und der Kontakte, während die zwei RC-Glieder weitere Vorgänge an/in den Elektroden und dem Elektrolyten abbilden. Die Widerstände R_1 und R_2 werden auch gesammelt als Polarisationswiderstand R_P wiedergegeben. Der gesamte flächenspezifische Widerstand (ASR) kann durch die Addition von R_S und R_P (multipliziert mit der Elektrodenfläche) erhalten werden. [23]

Reale Testresultate von Brennstoffzellen zeigen allerdings, dass im Nyquist-Diagramm keine vollständigen Halbkreise, deren Mittelpunkte auf der Realachse liegen, auftreten, sondern diese überlappen oder in andere Quadranten gezogen

werden können. [26] Aus diesem Grund werden in der Modellierung CPE-Glieder (Constant Phase Elements) anstelle idealer Kapazitäten verwendet. Die Impedanz eines CPE-Glieds entspricht

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^n} \quad \text{XXIII}$$

Für $T = C$ und $n = 1$ ergibt sich die Impedanz einer idealen Kapazität, bei $T = 1/L$ und $n = -1$ die einer reinen Induktivität. [24]

Auf Basis dieser Bauteile lässt sich das Impedanzverhalten von Festoxid-Brennstoffzellen modellieren, um in weiterer Folge Prozesse und Vorgänge der Zelle voneinander abtrennen zu können. Dieses Vorgehen erfordert Erfahrung und ausreichendes Hintergrundwissen. So wurden mit den Jahren unterschiedliche Ansätze und Modelle für die Anwendung in Brennstoffzellensystemen entwickelt. [26] Ein Beispiel dafür ist das Schaltkreismodell von Guo et al. [27]

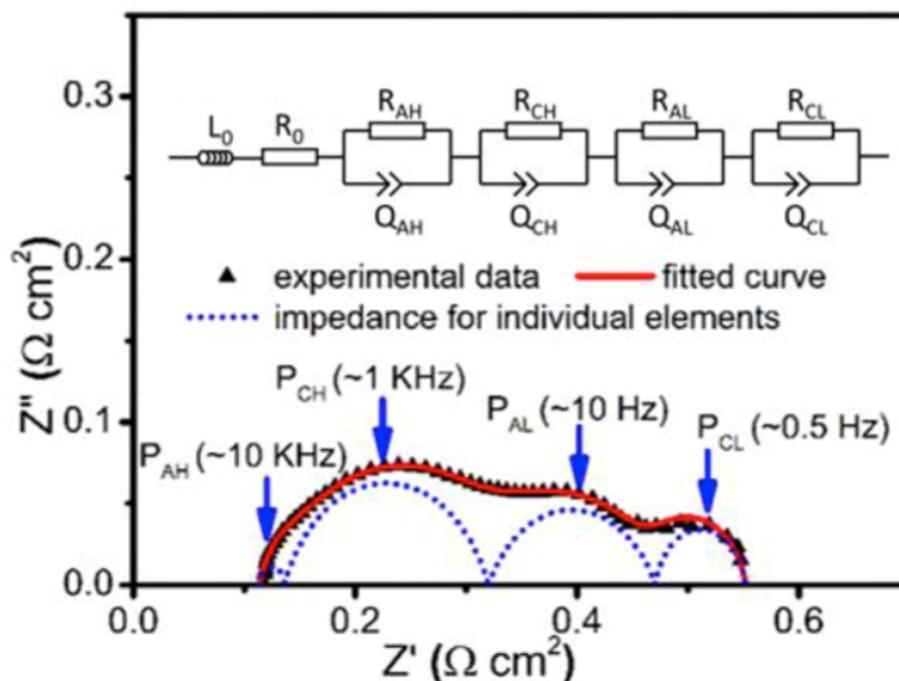


Abbildung 8: Impedanzmodell nach Guo et al. [27]

In Abbildung 8 ist ersichtlich, dass vier R-CPE(Q)-Glieder eingesetzt werden. Dabei erfolgt eine Auftrennung des anoden- (A) und kathodenseitigen (C) Impedanzspektrums. Darüber hinaus werden den Elementen hohe (H) und niedrige (L) Frequenzen zugeordnet. Der rein ohmsche Vorwiderstand R_0 entspricht

wiederum dem ionischen Widerstand des Elektrolyten, dem elektrischen Widerstand der Elektroden und den Kontaktwiderständen. Des Weiteren werden den Frequenzbereichen auch Zellprozesse zugeordnet. Ladungstransportvorgänge wie z.B. die Bildung von Wasser an der Brennstoffelektrode (Anode) treten bei hohen Frequenzen in Erscheinung. Massentransportvorgänge wie Diffusionsprozesse finden bei niedrigen Frequenzen statt. Eine Induktivität L_0 wird dem Schaltkreis vorangestellt, um unerwünschte Feldeinflüsse der Messleitungen im Modell berücksichtigen zu können. [27]

3.5.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Nachdem alle Zelltests im Betrieb abgeschlossen sind, wird die Brennstoffzelle aus dem Messstand ausgebaut und mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht. Der genaue Ablauf und die durchgeführten Arbeitsschritte werden in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit detaillierter behandelt.

Im Rasterelektronenmikroskop werden von einer Elektronenquelle, beispielsweise einer Glühkathode, Elektronen emittiert, die anschließend in einem elektrischen Feld in einem Spannungsbereich von 10 bis 30 kV beschleunigt werden. Der daraus resultierende Elektronenstrahl wird auf einen Punkt der Probe gerichtet, wie in Abbildung 9 ersichtlich ist. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche können hierbei unterschiedliche Wechselwirkungen eintreten. [28]

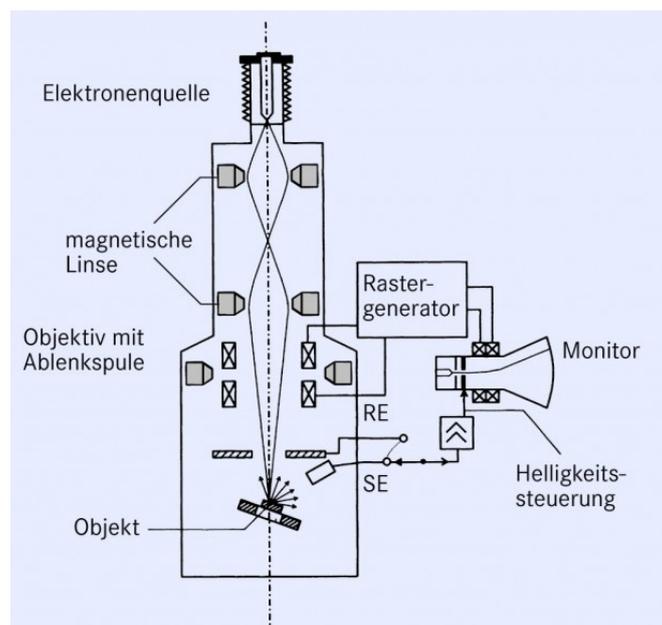


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines REM [29]

Einerseits können auftreffende Elektronen (Primärelektronen) von der Oberfläche zurückgestreut werden, wodurch diese Rückstreuelektronen (RE bzw. BSE) im Detektor ein Signal erzeugen. Andererseits kann der Elektronenstrahl auch in Wechselwirkung mit der Probe treten, wobei Sekundärelektronen (SE) aus den Valenzschalen der Probenatome herausgeschlagen und detektiert werden. [28]

Diese Vorgänge erzeugen entsprechende Bilder, die sich durch ihren Informationsgehalt voneinander unterscheiden. Rückstreuelektronen liefern u.a. Aussagen über materialabhängige Parameter wie z.B. Ordnungszahl und chemische Zusammensetzung, während Bilder, die mit Sekundärelektronen erzeugt werden, in erster Linie Informationen über die Topografie und Oberflächenbeschaffenheit der Probe bereitstellen. Abbildung 10 zeigt eine Gegenüberstellung von Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronenbild anhand der REM-Auswertung von Zelltest Nr. 16.

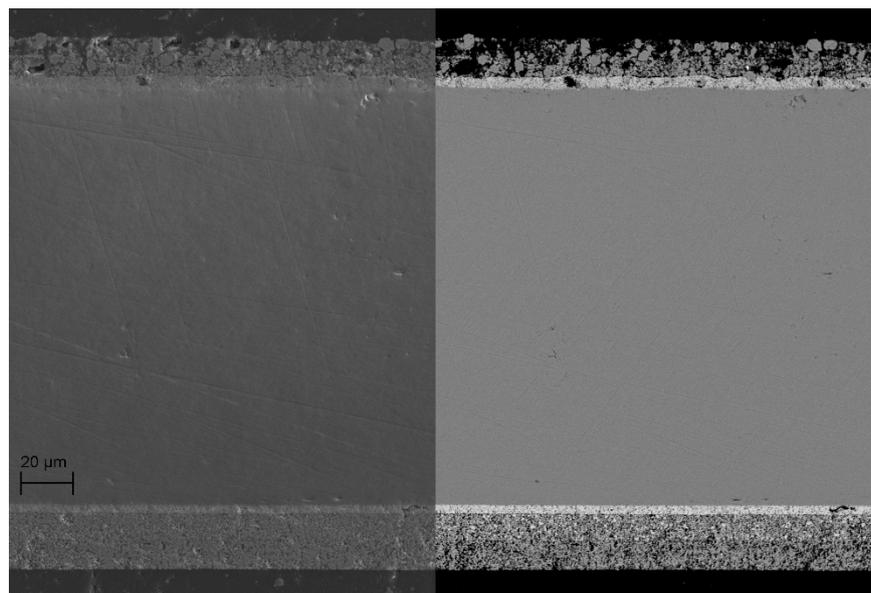


Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopie einer Elektrolyt-gestützten Festoxid-Brennstoffzelle: Sekundärelektronen- (links), Rückstreuelektronenbild (rechts)

Um schließlich eine laterale Auflösung zu erhalten, wird mit dem Elektronenstrahl die Probe zeilenweise abgerastert. [28]

4 Beschreibung der Laborversuchsanlage

Die in dieser Arbeit beschriebenen Brennstoff- und Elektrolysezelltests werden mit der in Abbildung 11 dargestellten Laborversuchsanlage am Lehrstuhl für Physikalische Chemie auf der Montanuniversität Leoben ausgeführt.

Frühere Arbeiten zu dieser Thematik beschreiben weitestgehend den Aufbau und erste betriebliche Schritte der Anlage. [30], [31]

Dagegen sollen im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit neben fortlaufenden Zelltests auch Verbesserungen und Maßnahmen für einen (quasi-)kontinuierlichen Betrieb und dessen Ergebnisse genauer dargestellt werden.

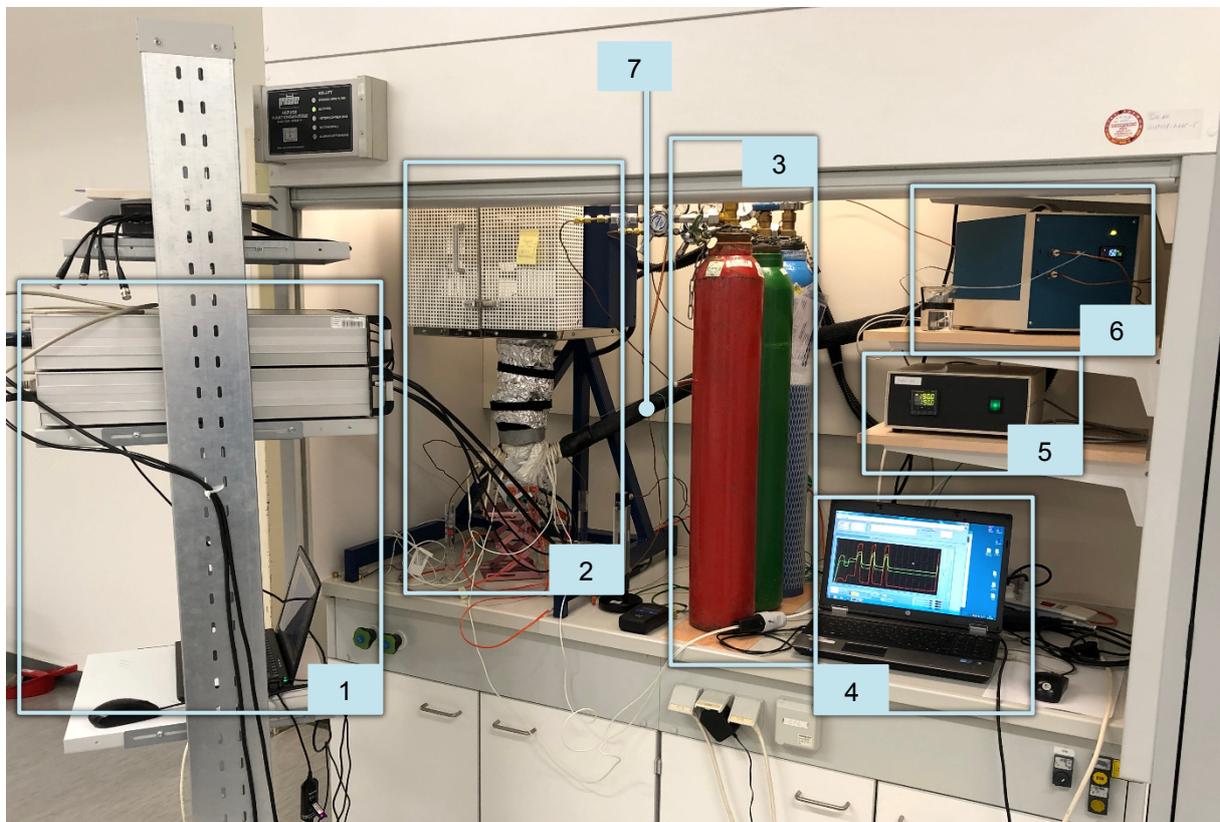


Abbildung 11: Laborversuchsanlage: (1) *Novocontrol Frequency Response Analyser* und *POT/GAL 15V/10A* mit Auswertelaptop, (2) *ProboStat* und Elektroofen (oben), (3) Gasflaschen (H_2 , Ar, 20% O_2 in Ar), (4) Laptop mit *HumiStat* Steuer- und Anzeigeprogramm für Thermoelemente, (5) Temperaturregler für Heizschnüre, (6) *HumiStat*, (7) Heizschlauch. Nicht im Bild: Temperaturregler für Elektroofen

Das zentrale Aggregat der Laborversuchsanlage bildet der *ProboStat* (Fa. *NorECs*), welcher im Gegensatz zu der nach Herbst [30] beschriebenen Anlage zusätzlich

einen beheizbaren Grundkörper besitzt. Im oberen Teil des *ProboStat* wird die zu untersuchende Zelle montiert.

Wie in Abbildung 11 ersichtlich ist, wird die Gasversorgung der Anlage über drei 10 L Gasflaschen sichergestellt. Die Lufterlektrode wird dabei mit 20% O₂ und 80% Ar versorgt. Die Regulierung des Gasstroms erfolgt dabei über einen Schwebekörper-Durchflussregler (*Vögtlin V-100*). Die Brennstoffseite der Zelle kann, je nach Betriebspunkt, mit Ar, H₂ oder Wasserdampf beaufschlagt werden. Der *HumiStat* (*NorECs*) steuert dabei die Zusammensetzung des Massenstroms auf Basis der eingegebenen Daten am Benutzerinterface. Darüber hinaus kann dem Gasstrom über einen Wasservorrat auch Wasser (*Ultra Pure*) zudosiert werden, welches im nachgestellten Heizschlauch bei 150 °C verdampft.

Die notwendigen Betriebstemperaturen von bis zu 1000 °C werden von einem Elektroofen (*Elite Vertical Tube Furnace*) erzeugt, welcher von einem Temperaturregler (*Eurotherm 2216e*) angesteuert wird. Um Kondensation im System zu vermeiden, können Heizschnüre und Heizmanschetten (Fa. *Hennlich*) zur Unterstützung des beheizbaren Grundkörpers des *ProboStat* eingesetzt werden. Die Regelung dieser Elemente erfolgt über einen Spannungs- bzw. Temperaturregler (Fa. *Eurotherm*). Die Ist-Wert-Aufnahme muss mit Hilfe eines separaten Temperaturfühlers sichergestellt werden. Die Temperaturen im *ProboStat* werden über sechs installierte Thermolemente aufgenommen, von denen vier über einen USB-Adapter an den Auswertelaptop angeschlossen sind.

Neben den Thermolementanschlüssen besitzt der *ProboStat* auch sechs Koaxial-Anschlüsse, wobei vier dieser Schnittstellen für die Impedanzspektroskopie und Aufnahme der I/U-Kennlinie verwendet werden. Ein Potentiostat bzw. Galvanostat (*Novocontrol POT/GAL 15V/10A*) und ein Impedanzspektrometer (*Novocontrol Alpha-A*) übernehmen hierbei die Verarbeitung der Messungen und sind mit einem Auswertelaptop verbunden, Abbildung 12.



Abbildung 12: Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage: (1) Auswertelaptop für *Novocontrol*-Messgeräte, (2) *Novocontrol POT/GAL 15V/10A* und *Alpha-A Frequency Response Analyser*, (3) Handheld-Temperaturmessgerät, (4) USB Schnittstelle/Adapter für vier Thermoelemente, (5) Koaxialkabel, (6) Schwebekörper-Durchflussregler, (7) *ProboStat*, (8) Gasausgänge in mit Wasser gefüllte Messzylinder, (9) beheizter Bereich des Elektroofens, (10) Netzteilanschluss für beheizbaren Grundkörper des *ProboStat*, (11) Heizschlauch, (12) Temperaturregler für Elektroofen, (13) *HumiStat* mit externem Wasservorrat, (14) Gasflaschen, (15) Auswertelaptop für Thermoelemente und *HumiStat*, (16) Temperaturregler für Heizschnüre

In den nachfolgenden Kapiteln werden einige dieser Aggregate und Messgeräte detaillierter vorgestellt.

4.1 *ProboStat*

Wie bereits erwähnt, ist der *ProboStat* der Firma *NorECs* in Kooperation mit der Universität Oslo das Herzstück der Laborversuchsanlage. Es handelt sich dabei um ein Aggregat, welches für die Untersuchung von elektrischen und kinetischen Eigenschaften, Transportparametern und –vorgängen etc. für definierte

Materialzusammensetzungen unter bestimmten Bedingungen für Temperaturen bis zu 1600 °C angewendet wird. Der *ProboStat* erlaubt die Untersuchung diverser Proben, wie beispielsweise Keramiken, Brennstoffzellen sowie deren Komponenten, Membranen usw. [32], [33]

Da im Rahmen dieser Masterarbeit u.a. Input-Gase mit unterschiedlichen Wasserdampfgehalten eingesetzt werden, besitzt der *ProboStat* einen beheizbaren Grundkörper. Darüber hinaus müssen allerdings noch weitere Maßnahmen getroffen werden, um Wasserkondensation im System zu vermeiden.

4.1.1 Aufbau

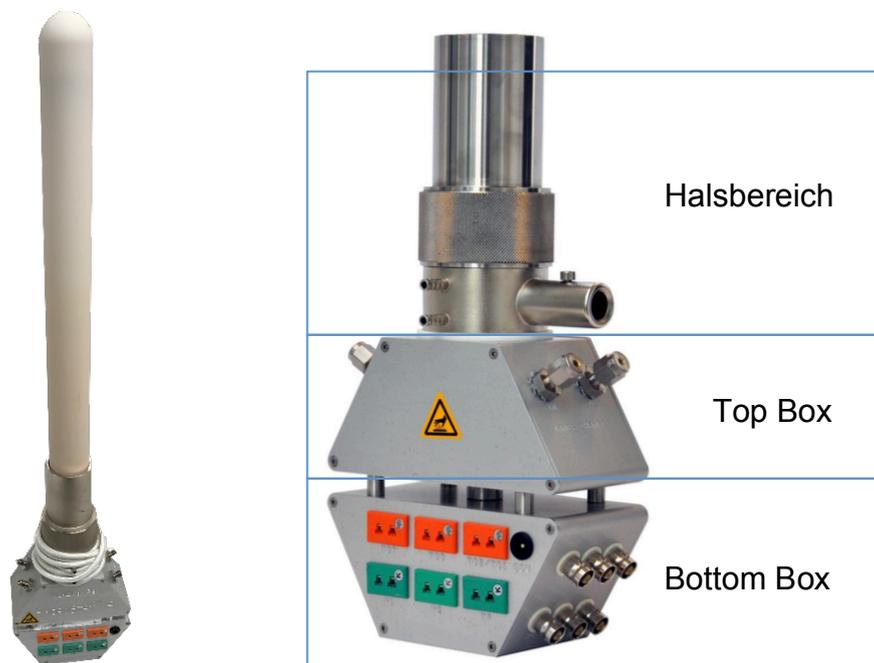


Abbildung 13: Vollständiger *ProboStat* Aufbau (links), Grundkörper (rechts) nach [34]

Abbildung 13 zeigt den Aufbau des *ProboStat*. Der sechseckige Grundkörper besteht aus vernickeltem Messing und wird durch einen, in der Mitte des Körpers horizontal durchlaufenden Spalt, in einen oberen und unteren Bereich geteilt. Der obere Teil des *ProboStat* (engl. top box), in dem u.a. die Gaszu- und Gasableitungen zu den jeweiligen zwei Gasein- und Gasausgängen mit Swagelok-System verlaufen, kann durch eine Spannungsquelle in 1 V-Schritten beheizt werden. Bei den Brennstoffzellentests im Rahmen dieser Masterarbeit wird die 9 V-Stufe verwendet. Der Spalt reduziert die Wärmeübertragung in den unteren Bereich (engl. bottom box), wo temperatursensible Bauteile wie elektrische Anschlüsse und Schalter

verbaut sind. Des Weiteren werden im oberen Teilbereich des *ProboStat* Thermoelemente zur Temperaturüberwachung eingesetzt, da die maximale Betriebstemperatur des Grundkörpers 165 °C nicht übersteigen darf. Die Platzierung dieser fix integrierten Temperaturfühler kann Abbildung 14 entnommen werden. [34]

Der obere Bereich des *ProboStat* ist zwar mit einem Überhitzungsschutz ausgestattet, allerdings verliert dieser beim Einsatz zusätzlicher Beheizungsmaßnahmen in Form von Heizschnüren oder -manschetten seine Wirkung. Aus diesem Grund sollte eine permanente Temperaturüberwachung durch das Laborpersonal durchgeführt werden. Im Allgemeinen ist anzumerken, dass sich durch das manuelle Anbringen der Heizschnüre und der Kontroll-Thermoelemente deren Position von Test zu Test leicht unterscheidet, wodurch ein langsames Herantasten an die maximale Betriebstemperatur bei jedem Test unumgänglich ist.

Der untere Teilbereich des *ProboStat* besitzt sechs Anschlüsse für installierte Thermoelemente: drei K-Typ (grün) und drei S-Typ Elemente (orange). Dabei werden alle K-Typ Elemente und das Proben thermoelement (S-Typ) über das Benutzerinterface des angeschlossenen Laptops ausgewertet. Die Temperaturwerte der zwei verbleibenden S-Typ Elemente sind über ein Handheld-Messgerät zugänglich. Der schwarze DCV Anschluss verbindet die Top-Box des Grundkörpers mit der Netz-Spannungsquelle für den Betrieb der internen Heizung. Über das zugehörige Netzteil kann die Spannungsschrittweite mit Hilfe mitgelieferter Widerstandsstecker ausgewählt werden. Des Weiteren finden sich im unteren Teilbereich sechs geschirmte Elektrodenanschlüsse für die Koaxialkabelverbindungen zum *Novocontrol*-Messgerät. Die Verbindungen können dabei über drei installierte Kippschalter gesteuert werden. [33], [34]

Während des Betriebs stellt sich eine Wärmeübertragung vom oberen Teil des *ProboStat*, welcher durch den Elektroofen beheizt wird, zum Grundkörper des *ProboStat* ein. Ist diese sehr stark ausgeprägt, kann es notwendig sein, eine zusätzliche, interne Kühlung mit externem Kühlmittelzufluss zuzuschalten. Die dafür einzusetzenden Anschlüsse sind im äußeren Halsbereich des *ProboStat* angeordnet.

Abbildung 14 zeigt die Platzierung fix installierter Thermoelemente und den Innenraum des Halsbereiches, welcher sich in zwei voneinander getrennte Gasräume aufteilt.

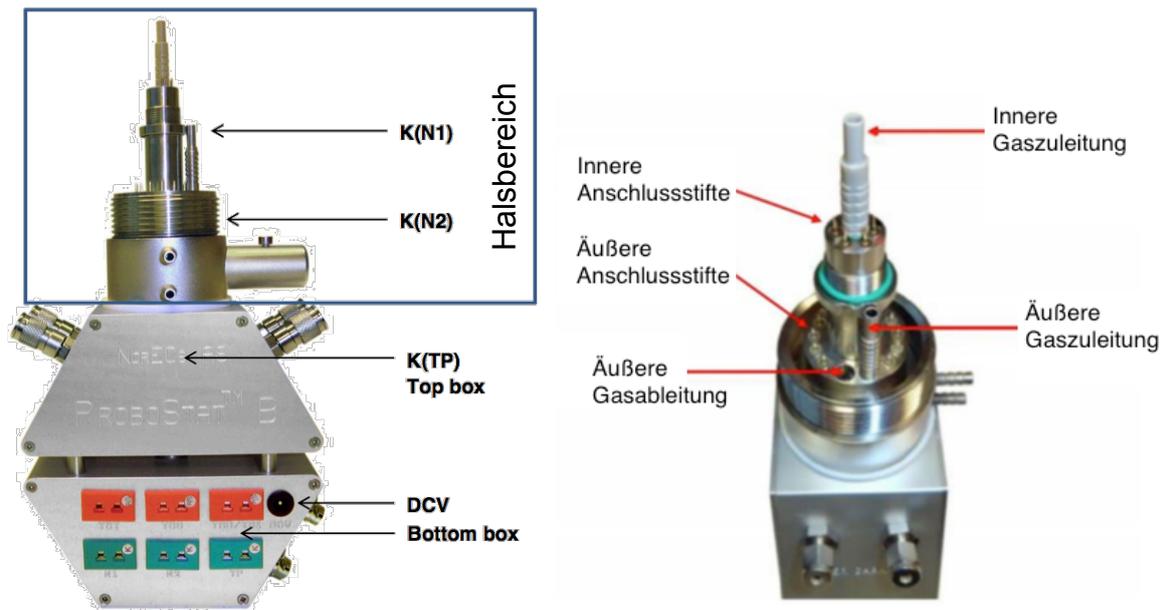


Abbildung 14: Fix installierte Thermoelemente (links), innerer Halsbereich (rechts) nach [34]

Der innere Gasraum wird – räumlich getrennt – vom äußeren Gasraum umgeben, wobei beide Bereiche Zu- und Ableitungen für die jeweilig eingesetzten Gase besitzen. Beschriftungen am oberen Teilbereich des *ProboStat* unter den externen Gasein- und Gasausgängen weisen auf die damit verbundenen Gasräume bzw. -kammern (engl. inner chamber oder outer chamber) hin.

Des Weiteren besitzen die Gasräume elektrische Anschlussstifte, wobei auf den inneren Raum vier Stifte (1 – 4) und auf den äußeren 12 Stifte (5 – 16) entfallen. Der Anschlussplan, Abbildung 15, zeigt die Verbindung der Stifte zu den jeweiligen externen Elektroden- und Thermoelementanschlüssen. Im inneren Gasraum werden hierbei die Stifte 1 und 2 für einen Temperaturfühler, und 3 und 4 für die innere Platinelektrodenkontaktierung mit der Brennstoffzelle genutzt. Parallel dazu werden im äußeren Gasbereich die Stifte 6 und 8 an die äußere Platinelektrode angeschlossen. Zur Überwachung der Probestemperatur wird ein Thermoelement in der Nähe der Probe eingesetzt und mit den Anschlussstiften 9 und 10 verbunden. Ein weiterer Temperaturfühler an 11 und 12 dient wiederum der Temperaturüberwachung im äußeren Gasraum. Die Stifte 1 und 2 sowie 11 und 12 werden mit dem Handheld-Messgerät verbunden.

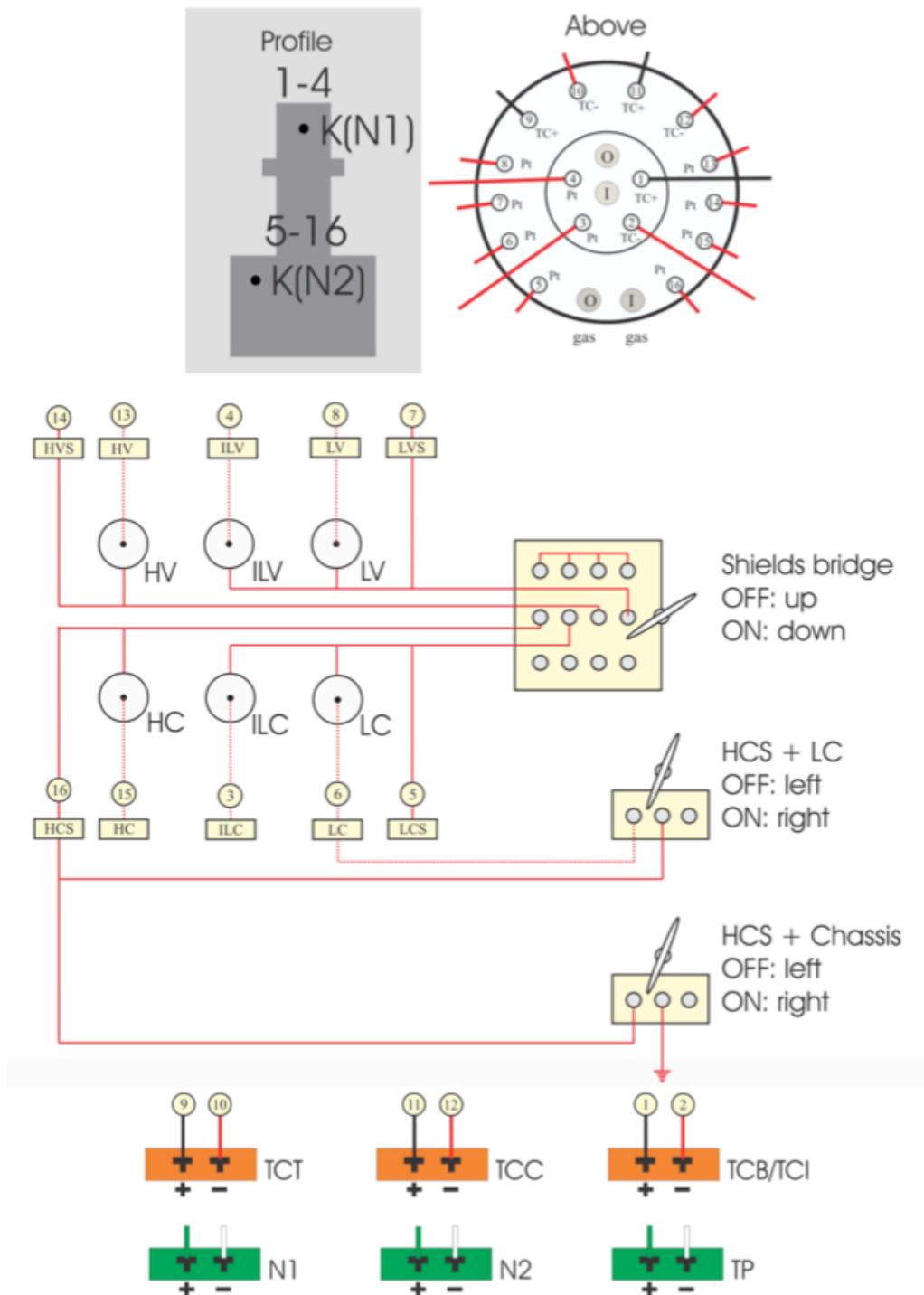


Abbildung 15: Anschlussplan des *ProboStat* nach [34]

Es ist anzumerken, dass die genannte Anschlusskonfiguration der Stifte in Rahmen dieser Masterarbeit eingesetzt wird, aber auch andere Konfigurationen möglich sind.

Die Gaseingänge der inneren und äußeren Gasräume werden mit zusätzlich einzubauenden Zuleitungen versehen. Diese haben die Aufgabe, die Inputgase in

unmittelbare Nähe der Knopfzelle zu führen, da diese im oberen Bereich des *ProboStat* in einigem Abstand zum Halsbereich verbaut wird.

Im inneren Gasbereich wird hierbei ein Vierlochkapillarrohr aus Korund eingesetzt. Außen kann eine Gaszuleitung mittels eines gebogenen Quarzglasrohres oder eines ebenfalls auf Korund basierten Steigrohres erfolgen. Hierbei ist anzumerken, dass es im SOEC Betrieb durch den Einsatz von Wasserdampf im äußeren Gasraum infolge der Verwendung des Quarzglasrohres zu Silizium-Vergiftung im System kommen kann. [35]

Der Halsbereich des *ProboStat* besitzt zusätzlich einen Halterungsanschluss. Dieser wurde allerdings entfernt, um die Außenisolierung leichter anbringen zu können.

4.2 HumiStat

Der *HumiStat* ist ein Mischaggregat zur Herstellung von trockenen oder befeuchteten Gasgemischen, welche als Inputgase für die Laborversuchsanlage dienen. Aus den zwei verwendeten Gasen, H₂ und Ar, können mit Hilfe integrierter und auf reale Gase kalibrierter Massendurchflussregler definierte Gasmischungen erzeugt werden. Das Fluid (hier Wasser) wird aus einem externen Sammelbehälter (z.B. Messbecher) angesaugt und durch ein Spritzensystem in den Gasstrom gedüst. Die Flüssigkeit muss dabei eine hohe Reinheit aufweisen, um Ablagerungen und Verstopfungen in den Leitungen des Aggregats zu vermeiden. Aus diesem Grund wird in der vorgestellten Laborversuchsanlage deionisiertes Wasser (*Ultra Pure* mit 18,3 MΩcm) verwendet. [36]

Der dem *HumiStat* nachgestellte Heizschlauch verdampft das zugeführte Wasser über eine Länge von 122 cm und bei einer Temperatur von 150 °C im Gasstrom. Die Gasmischung verlässt den Heizschlauch in der Schnittstelle zur Anschlussleitung des *ProboStat*. Dort befindet sich einer der kritischen Zonen, an denen Wasserdampf durch Wärmeableitung in die Umgebung im Gasstrom wieder auskondensieren kann. Möglich Maßnahmen gegen diese Problematik, wie z.B. der Einsatz von Heizschnüren oder –manschetten, werden in nachfolgenden Kapiteln erläutert.

Die Steuerung der Zusammensetzung der Gasmischung erfolgt über das Programm „HumiStat.exe“, welches mit dem Mischaggregat über ein USB-Kabel kommuniziert (Abbildung 12).

4.3 Novocontrol Alpha-A und POT/GAL

Die im Rahmen dieser Masterarbeit vorgenommenen Brennstoffzellenmessungen werden mit *Novocontrol*-Messgeräten, dem Impedanzspektrometer *Alpha-A Frequency Response Analyser* und dem Potentiostat/Galvanostat *POT/GAL 15V/10A*, vorgenommen. Mit dieser Konfiguration gelingt u.a. eine Aufnahme von Impedanzmessungen und I/U-Kennlinien. Hierbei können Wechselstrommessungen mit Frequenzen von 10 μHz bis 1 MHz durchgeführt, sowie Probenimpedanzen von 0,1 m Ω bis 10 T Ω gemessen werden. Die Untersuchungen können in einem Wechsignalsbereich mit Spannungsamplituden von +/-15 V und Stromamplituden von +/-10 A erfolgen. Es können Zwei-, Drei- und Vierdrahtmessungen in den Messmodi „Direct Voltage mode“, „Potentiostat mode“ und „Galvanostat mode“ durchgeführt werden.

Der „Direct Voltage mode“ variiert die Outputspannung auf Basis der direkten Einstellwerte an der Gegenelektrode (engl. counter electrode, CE) und wird bei den Impedanzmessungen (EIS) verwendet.

Der „Galvanostat mode“ variiert die Spannung an der CE so, dass die resultierenden Stromwerte an der Arbeitselektrode (engl. working electrode, WE) am festgelegten Wert verbleiben. Dieser Modus wird bei Messungen von I/U-Kurven eingesetzt.

Alle Messgeräte sollten in regelmäßigen Abständen kalibriert werden, um Fehler in den Messungen zu vermeiden.

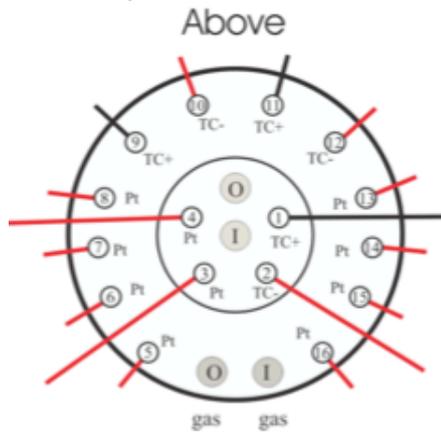
Eine genauere Aufschlüsselung der Modi und der Kalibration wird in den jeweiligen Manuals [37], [38] oder bei [31] vorgenommen.

4.3.1 Konfiguration der Anschlüsse

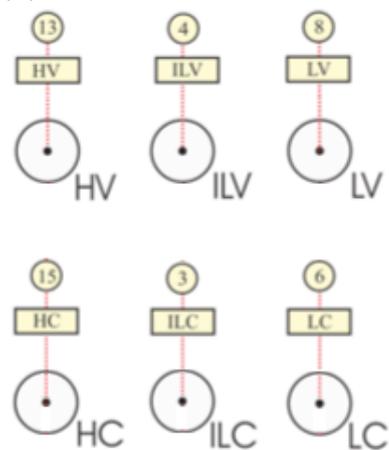
Die Anschlusskonfiguration der Vierdrahtmessung ist ein wichtiger Punkt und bedarf großer Aufmerksamkeit, da Fehler in der Anordnung unbrauchbare Ergebnisse und Belastungen der Messinstrumente bzw. der Probe nach sich ziehen.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Masterarbeit und auf Basis von [31] und [34] nachstehende Abbildung 16 entwickelt, um die Anordnung der Messanschlüsse darzustellen.

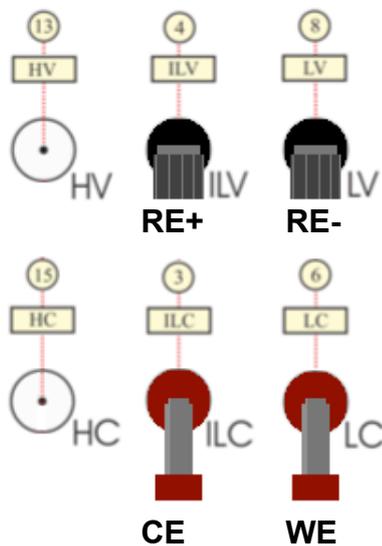
(a) Anschlussplan *ProboStat* von oben:



(b) *ProboStat* Anschlüsse:



(c) Luftseite im äußeren Gasraum:



(d) Luftseite im inneren Gasraum:

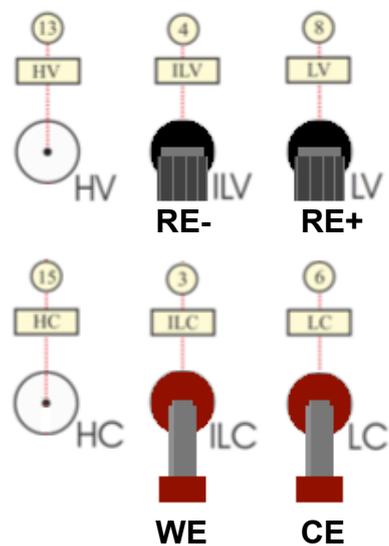


Abbildung 16: Anschlusskonfiguration für *Novocontrol*-Messgeräte: (a) Anschlussplan *ProboStat* von oben, (b) *ProboStat* Anschlüsse, (c) Luftseite im äußeren Gasraum, (d) Luftseite im inneren Gasraum

Wie in Abbildung 16 ersichtlich, muss bei einer Vierdrahtmessung die Arbeitselektrode (WE) und die negative Referenzelektrode (RE-) an die Lufterlektrode (SOFC Kathode bzw. SOEC Anode) angeschlossen werden. Umgekehrt muss die Gegenelektrode (CE) und die positive Referenzelektrode (RE+) an die Brennstoffelektrode (SOFC Anode bzw. SOEC Kathode) angeschlossen werden. In dieser Konfiguration ist das Vorzeichen des Stroms im SOFC Betrieb positiv (im SOEC Betrieb negativ) und das Vorzeichen der Spannung in beiden Betriebsmodi negativ.

Ein Wechsel der Polarität (z.B. Anzeige einer positiven Spannung) sollte keinesfalls durch Änderungen in der Anschlusskonfiguration, sondern nur durch Veränderung der Einstellungen im Messprogramm erfolgen.

4.3.2 Impedanzmessung (EIS)

Alle Impedanzmessungen werden mit dem Programm *WinDETA* von *Novocontrol* ausgeführt. Der verwendete Messfrequenzbereich liegt bei 1 MHz bis 10 mHz mit zehn Messpunkten pro Dekade. Durch Schwankungen in der Zellspannung infolge von Wasserkondensation und Input-Volumenstromfluktuation im SOEC Modus oder durch andere Einflüsse können Impedanzmessungen bei niedrigen Frequenzen (ca. < 10 Hz) stark streuende Datenpunkte liefern. [39] Dieser Messbereich sollte in der Datenpräsentation ausgeblendet werden. [39] schlägt darüber hinaus eine Post-Test Glättung dieser streuenden Datenpunkte mit Hilfe einer „Hilbert-Transformation“ vor.

Es können unterschiedliche Effektivwerte von Wechselspannungsamplituden als Anfangsbedingungen eingesetzt werden, wobei in den Messungen der vorliegenden Arbeit Werte mit 20 oder 50 mV herangezogen werden. Im „Direct Voltage mode“ muss vor jeder Impedanzmessung die Leerlaufspannung als definierter Spannungspunkt für die CE gemessen werden. Abbildung 17 zeigt die Einstellungen der Konfiguration bei Impedanzmessungen in *WinDETA*.

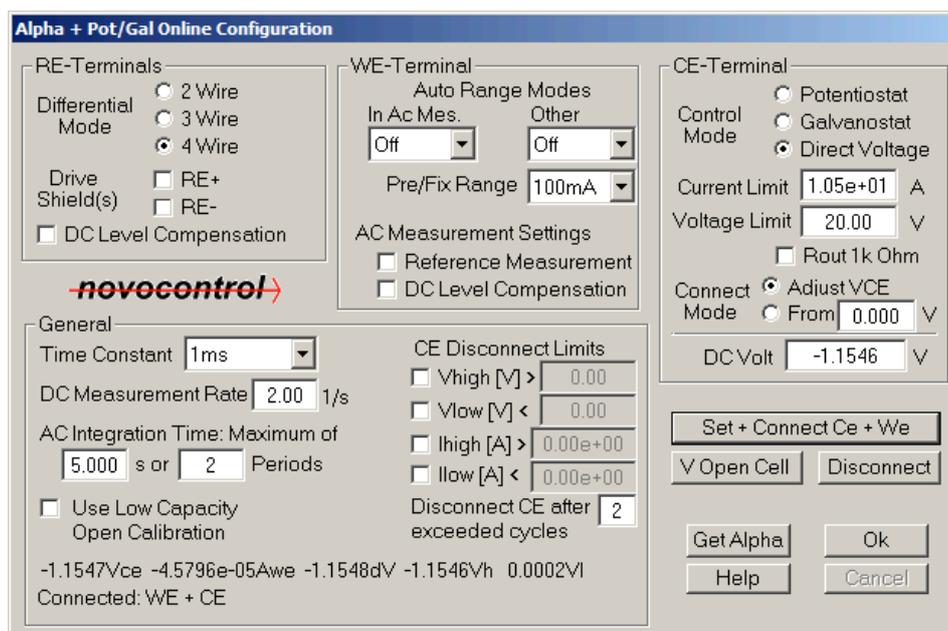


Abbildung 17: Konfiguration/Einstellungen in *WinDETA*

4.3.3 Strom-/Spannungsmessung (I/U-Kennlinie)

Alle Strom-/Spannungskennlinien bzw. Spannungs-/Zeitkurven werden mit dem Programm *WinCHEM* von *Novocontrol* aufgenommen.

Für SOFC- und SOEC-Messungen müssen unterschiedliche, vordefinierte Stromprofile ausgewählt werden. Beispielsweise wird dabei die Spannung der Zelle im SOFC Betrieb für ein Stromprofil von 300 mA mit einer Rampe von 1 mA/s von 0 bis 300 mA gemessen. Im SOEC Betrieb muss ein Stromprofil mit negativen Stromstärken herangezogen werden. Die maximale Stromstärke kann dabei über das Ohmsche Gesetz und über die Zellperformance bzw. den ASR abgeschätzt werden.

4.4 Testablauf

In diesem Kapitel wird die Beschreibung des gesamten Testablaufs im Rahmen eines Zelltests für den SOFC und SOEC Betrieb wiedergegeben. Es handelt sich dabei um das aktuelle Versuchsprozedere, welches etwaige Verbesserungen bzw. Veränderungen bereits miteinschließt. Die dahinterstehenden Informationen und detaillierteren Aufschlüsselungen der Einzeltests werden im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

Es wird vorausgesetzt, dass alle Bauteile abgesteckt und (im Falle des *ProboStat*) mit Ethanol gereinigt worden sind.

4.4.1 Zusammenbau *ProboStat*

Im ersten Schritt wird der vollständig ausgebaute Grundkörper des *ProboStat* auf eine Arbeitsplatte mit Stativ gestellt. In einer Höhe von 20 bis 30 cm wird der horizontale, schwarze Halterungsring am Metallstab des Stativs festgeschraubt. Der Halterungsring sorgt dafür, dass flexible Elemente des *ProboStat* nicht vollständig kippen und somit beschädigt werden könnten.

Als nächstes wird das Vierlochkapillarrohr in die innere Gaszuleitung verschraubt. Hierbei muss vorsichtig gearbeitet werden, um sicherzustellen, dass weder das installierte Thermoelement noch die Anschlussstifte verbogen werden. Des Weiteren darf sich der Gummischlauch zwischen Kapillarrohr und Gaszuleitung nicht verdrehen, um Verstopfungen während des Versuchs zu vermeiden. Um den

Kunststoffschlauch wurde eine Metallfeder installiert, die durch einen Platindraht am unteren Ende fixiert wird. Der Gummischlauch (Länge: 3,35 cm) bringt die notwendige Anpresskraft an die Zelle für die innere Platinelektrode auf. Da bei SOEC-Messungen der Grundkörper beheizt wird, kann es vorkommen, dass der Schlauch infolge dieser Erwärmung erweicht und die innere Platinelektrode den Kontakt zur Zelle verliert. Um trotzdem die notwendige Anpresskraft aufbringen zu können, wurde die unterstützende Metallfeder installiert. Das Kapillarrohr wird an den Halterungsring angelehnt, Abbildung 18.

Als nächstes wird die innere Platinelektrode (mit oder ohne Zapfen) im nicht gebogenen Zustand an die dafür vorgesehenen Anschlussstifte (3 und 4) angesteckt. Drei bis vier Zentimeter unter der Öffnung der Vierlochkapillare wird ein Platindraht (Durchmesser 0,35 mm) montiert. Dieser verhindert das Abrutschen des später zu installierenden Zentrierrings in Richtung des Grundkörpers.

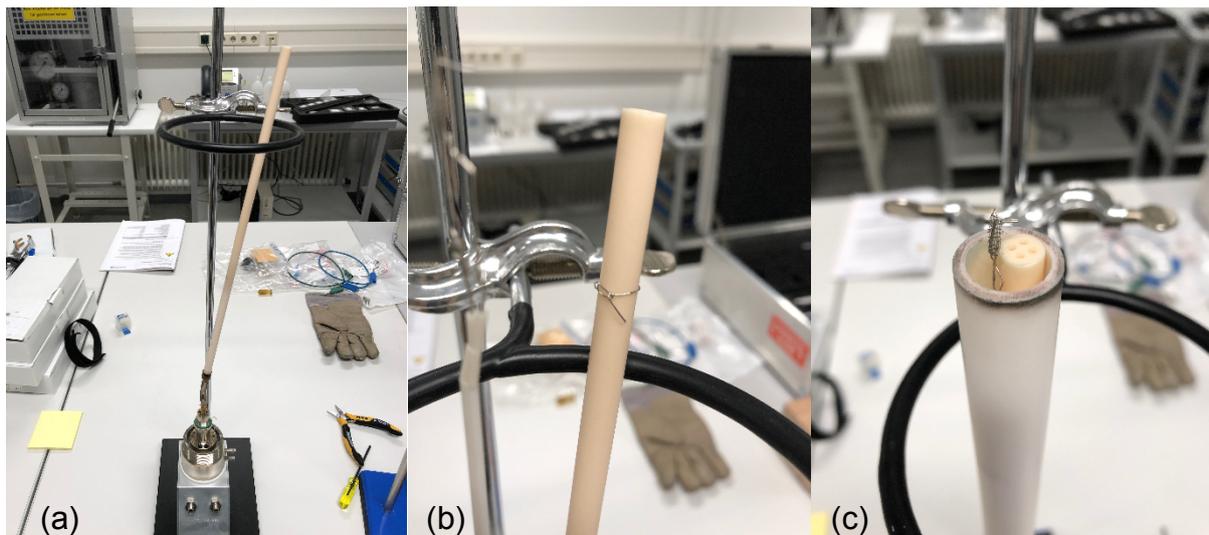


Abbildung 18: (a) Installiertes Vierlochkapillarrohr, (b) Platindraht, (c) Stützrohr und innere Platinelektrode

Im nächsten Schritt wird ein Stützrohr über die eingebauten Elemente gestülpt. Dieses trennt den inneren vom äußeren Gasraum ab. Im Bereich des Gewindes könnten sich beim Einbau Bauteile verkanten. Wie im gesamten Ablauf gilt auch hier, keine übermäßige Kraft anzuwenden, da Bauelemente sonst beschädigt werden könnten. Stattdessen sollten hierbei kleine Dreh- und Schwenkbewegungen des Stützrohrs zum Erfolg führen. Das Stützrohr wird am Grundkörper verschraubt, wobei ein grüner Kunststoffdichtungsring (Viton) für die notwendige Abdichtung sorgt.

Am oberen Ende des Rohrs wird mit Hilfe einer Pinzette der Zentrierring über die Vierlochkapillare gelegt und mit sanftem Druck bis auf die Platindrahthalterung hinabgeschoben.

Mit der Pinzette wird die Innenelektrode so auf das Kapillarrohr umgebogen, dass ihr Zapfen (sofern vorhanden) in eine der vier Kapillaren eingeführt wird. Zusätzlich sollte die Elektrode am oberen Ende der Vierlochkapillare flachgedrückt werden, um Unebenheiten zu vermeiden. Die Elektrode und das Vierlochkapillarrohr müssen dabei ein bis eineinhalb Millimeter über das äußere Stützrohr hinausragen, damit ein elektrischer Kontakt zur Brennstoffzelle hergestellt werden kann, Abbildung 19 (c). Ist dies nicht der Fall, muss der Einbau wiederholt und/oder der Kunststoffschlauch des Kapillarrohrs länger bemessen werden.

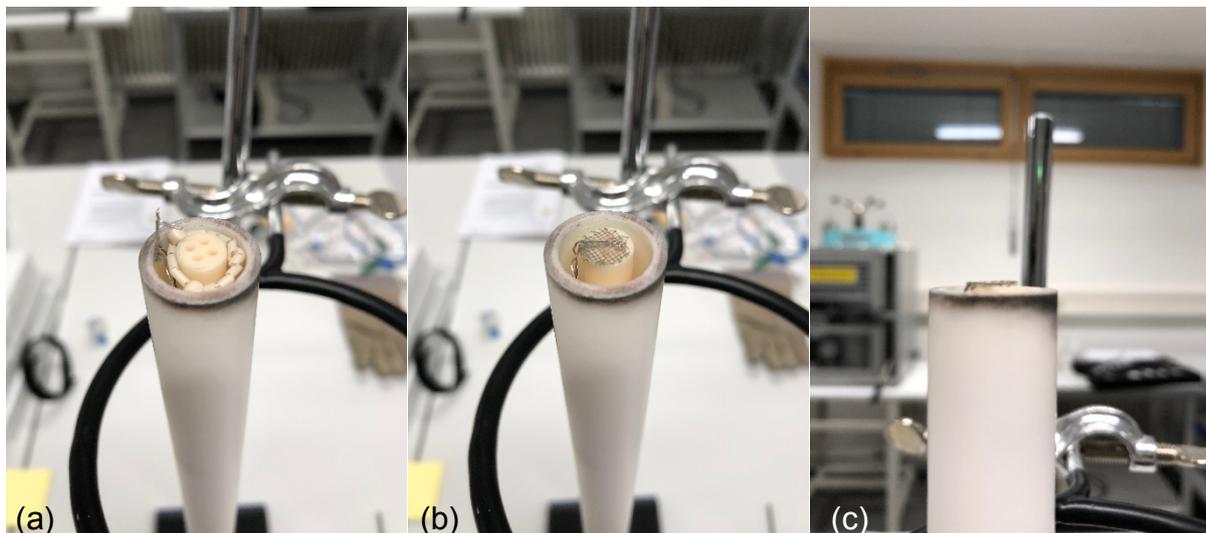


Abbildung 19: (a) Zentrierring, (b) gebogene Innenelektrode, (c) Höhendifferenz Elektrode und Stützrohr

Als Dichtungsmaterial im heißen Probenbereich wird Gold eingesetzt. Um Unebenheiten zu vermeiden, muss der hierbei einzubauende Goldring zuerst mit Hilfe einer uniaxialen hydraulischen Presse (Fa. *Specac*) mit einer Belastung von zwei Tonnen flachgedrückt werden. Anschließend wird der Goldring mit Superkleber auf das Stützrohr geklebt, Abbildung 20.

Der gesamte Aufbau wird nun auf der zweiten Arbeitsplatte bzw. auf der darauf stehenden Laborhebebühne platziert. Die Arbeitsplatte besteht aus zwei vertikal angeschraubten Metallstäben mit einer horizontalen Befestigung. In der Mitte dieser

Befestigung ist ein federbelastetes Spannelement angebracht, welches mit der Bodenplatte die Funktion eines Schraubstocks für die folgenden Ablaufschritte einnimmt.

Als nächstes wird die Brennstoffzelle auf den Goldring gelegt, Abbildung 20. Dabei liegt die Knopfzelle durch das nach oben drückende Kapillarrohr zunächst schräg am Stützrohr auf.

Die äußere Platinelektrode wird an die Anschlussstifte (6 und 8) im äußeren Gasraum angesteckt. Je nach Zelltyp der Probe werden dabei unterschiedliche Elektroden verwendet. Bei Anoden-gestützten Zellen kann aufgrund der höheren mechanischen Stabilität der Probe eine standard-ausgeführte Elektrode mit Platinnetz installiert werden. Durch die verringerte Dicke bei Elektrolyt-gestützten Zellen muss eine Elektrode verwendet werden, bei der das Platinnetz zusätzlich von einem unterstützenden Platinring (Abbildung 20) umgeben ist. Dies verhindert einen möglichen Zellbruch beim Einbau. Diese Elektrode muss vorher allerdings mit der hydraulischen Presse mit einer Belastung von einer Tonne flachgedrückt werden.

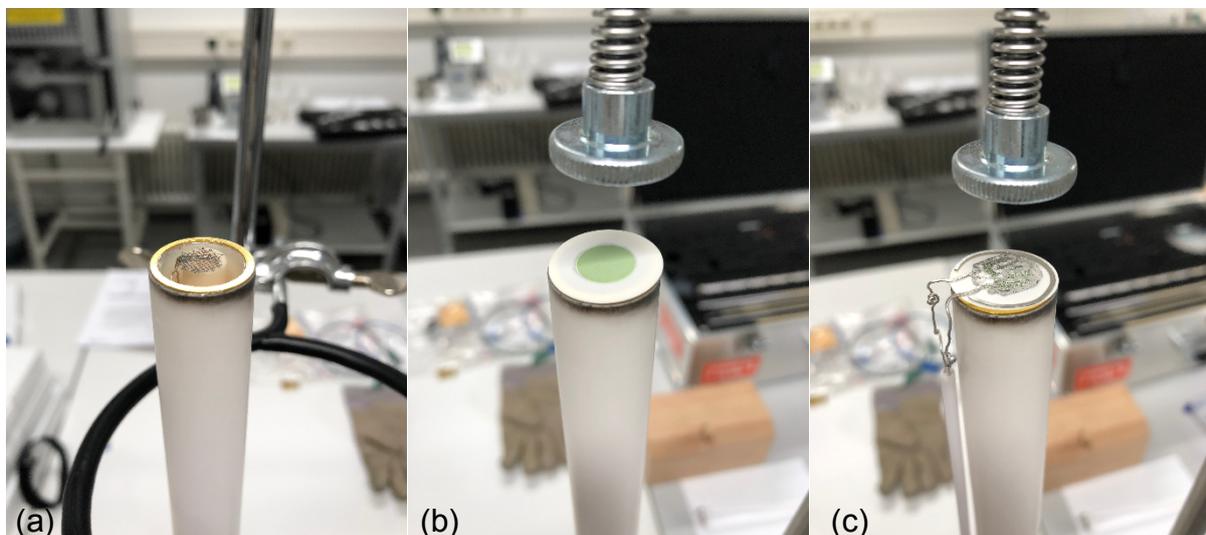


Abbildung 20: (a) Festgeklebter Goldring, (b) aufgelegte Probe, (c) äußere Platinelektrode mit offenem Stützring

Die äußere Elektrode wird nun mit Hilfe einer Zange so auf die Probe umgebogen, dass die Elektrode nahezu flach auf die Probe angepresst wird. Die Elektrode darf sich dabei nicht von selbst lösen und wegkippen. Eventuelle Unebenheiten der

umgebogenen Platinelektrode können bei Elektrolyt-gestützten Zellen zum Zellbruch führen und müssen unbedingt vermieden werden.

Im nächsten Schritt wird das Halterungsdreieck mit vier Bohrungen auf der Außenelektrode platziert. In den äußeren drei Bohrungen befinden sich Halterungsstangen, die durch ein T-förmiges Element auf dem Dreieck in Position gehalten werden. Die zentrale Bohrung dient der Gaszufuhr im äußeren Gasraum. Mit einer Pinzette können nun die Probe, das Dreieck und die Elektrode verschoben werden, sodass diese weitestgehend konzentrisch zueinander bzw. zum Stützrohr liegen.

Anschließend wird der gesamte Aufbau mittels Laborhebebühne angehoben. Dabei sollte das federbelastete Spannelement zentral auf das Halterungsdreieck drücken. Wiederum darf auch hier nicht zu viel Kraft angewandt werden. Das locker befestigte Spannelement stabilisiert die Bauteile beim Anheben von selbst. Bei Zellbruch ist ein deutliches Bruchgeräusch zu vernehmen. Der Aufbau sollte nur in kleinen Schritten angehoben werden. Zwischen den Schritten muss überprüft werden, ob noch ein Spalt zwischen Zelle und den übrigen Bauteilen erkennbar ist. Ist dies nicht mehr der Fall, sollte der Aufbau nicht weiter angehoben werden. Zur zusätzlichen Stabilisation kann ein Schaumstoffpolster zwischen Dreieck und dem federbelasteten Spannelement gesteckt werden. Dieser dient dazu, gleich wie die Feder des Spannelements, die Zelle nicht sofort mit der gesamten Anpresskraft der Laborhebebühne zu belasten, sondern eine abfedernde Wirkung für einen schonenderen Einbau zu erzielen.

Die drei Halterungsstangen werden nun mit drei Spannfedern (schwarze Markierung) unter Zuhilfenahme der Zange zuerst in die unteren Bohrungen eingehängt und anschließend am überstehenden Außenring im Halsbereich des *ProboStat* befestigt, Abbildung 21. Die T-förmigen Stangen können dabei am Halterungsdreieck zur Stabilisierung zwischen Daumen und Zeigefinger angedrückt werden.

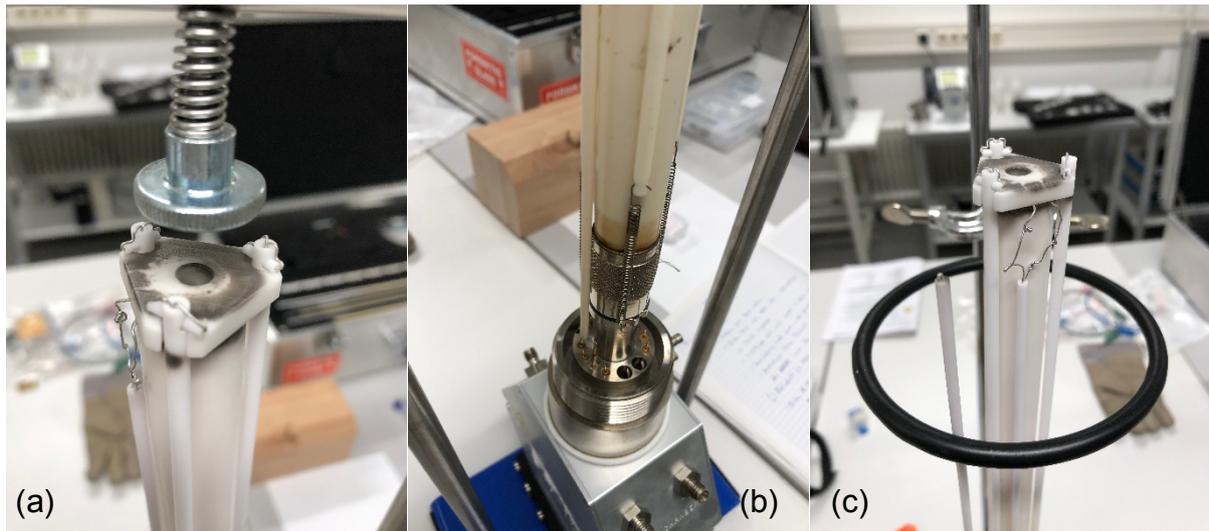


Abbildung 21: (a) Aufgelegtes Halterungsdreieck mit Halterungsstangen, (b) befestigte Spannfedern, (c) installiertes Probenthermoelement

Der Aufbau kann nun wieder abgesenkt und das äußere Probenthermoelement (Stifte 9 und 10) angeschlossen werden. Um ein Wegkippen zu vermeiden, kann das Thermoelement mit Hilfe eines Platindrahtes vorsichtig mit einer der Halterungsstangen verbunden werden, Abbildung 22.

Im nächsten Schritt wird ein Steigrohr aus Korund oder Quarzglas in die äußere Gaszuleitung gesteckt. Dabei ist zu beachten, dass Gasein- und -auslass des äußeren Gasraums im Vergleich zur Standardversion des Grundkörpers vertauscht sind. Das Quarzglasrohr ist hierbei am oberen Ende gebogen und kann direkt in die zentrale Bohrung des Halterungsdreiecks geführt werden. Anschließend wird die Außenummantelung des *ProboStat* über den Aufbau gesenkt. Hierbei sollten wiederum langsame Dreh- und Schwenkbewegungen ein Verkanten der Bauteile verhindern. Zur Befestigung wird über die Ummantelung noch ein Außengewinde abgesenkt und mit dem Grundkörper verschraubt. Dazwischen befindet sich wiederum ein grüner Kunststoffdichtungsring.

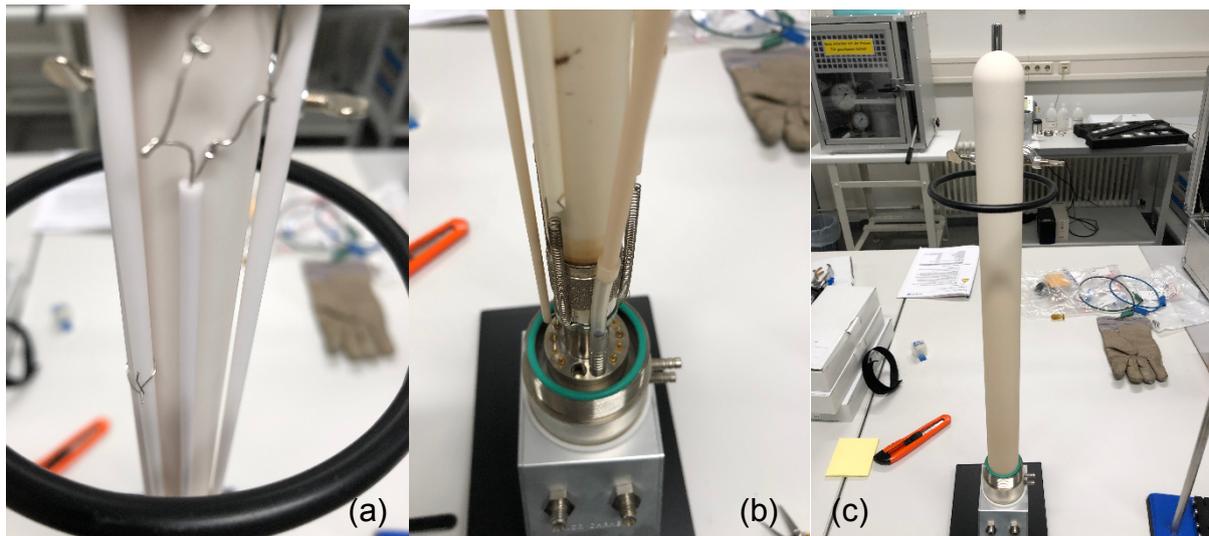


Abbildung 22: (a) Befestigtes Thermoelement, (b) angeschlossenes Korund-Steigrohr, (c) Außenummantelung

4.4.2 Anbringen der Außenisolierung

Um im SOEC Betrieb Wasserdampfkondensation zu vermeiden, wird zwischen Elektroofen und Halsbereich des *ProboStat* eine Außenisolierung angebracht. Der infolge von Wärmeverlusten besonders kritische Halsbereich bedarf dabei großer Aufmerksamkeit: Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde der Außenbolzen der Halterung des *ProboStat* mit einer Diamantdrahtsäge entfernt. Dies vereinfacht das Anbringen der Außenisolierung. Die zusätzlich abstehenden Anschlüsse des Kühlmittelkreislaufes müssen hierbei allerdings zuerst mit einer Isolierschnur umwickelt werden, Abbildung 23. Über die Isolierschnur wird zusätzlich noch ein Isolierband gewickelt. Schlussendlich muss über die gesamte Ummantelung des *ProboStat* noch eine vorgeformte Außenisolierung aus Glaswolle und Aluminiumfolie gestülpt werden.

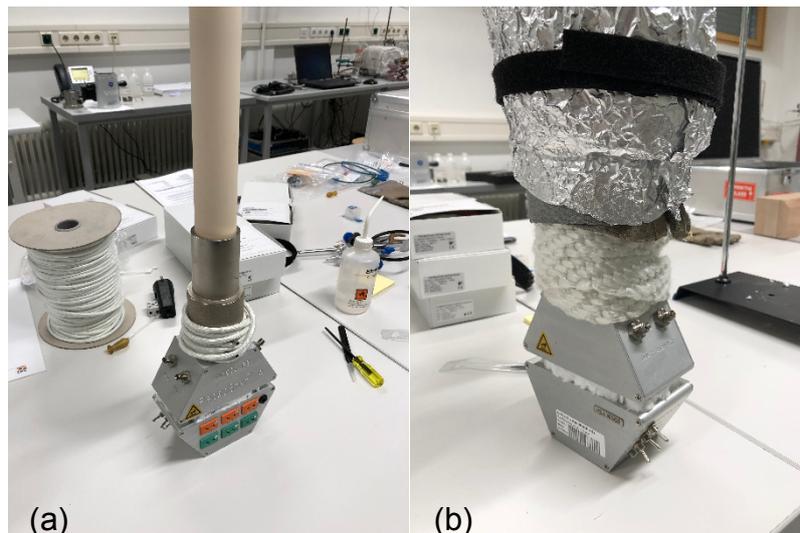


Abbildung 23: (a) Umwickelte Isolierschnur im Halsbereich, (b) Isolierband und Außenisolierung

4.4.3 Einbau des *ProboStat* in die Versuchsanlage

Der *ProboStat* wird so auf der Laborhebebühne platziert, dass die jeweiligen Gas- und Messanschlüsse einfach zugänglich sind und direkt montiert werden können. Der obere Teil der Außenummantelung des *ProboStat* wird nun in die untere Öffnung des Elektroofens gestellt, welcher anschließend mit Hilfe der äußeren Spannvorrichtung verriegelt wird. Die Bohrung auf der Oberseite des Ofens wird mit einem keramischen Verschlussstopfen verschlossen. Danach wird die Laborhebebühne auf eine Höhe von 175 mm angehoben. Dies sorgt dafür, dass die Probe in unmittelbarer Nähe des Ofenthermoelements platziert wird und dadurch Ofen- und Proben temperatur auf 1-2 °C genau übereinstimmen.

Je nach Orientierung der Brennstoffzelle sind für die Luft- und Brennstoffseite die Leitungen des inneren und äußeren Gasraumes anzuschließen. Wie bereits erwähnt, unterstützen eingravierte Beschriftungen unter den Gasanschlüssen des *ProboStat* diesen Schritt. Die Schnittstellen sind hierbei als Swagelok-System ausgeführt. Die Zuleitungen für 20%O₂/80%Ar und H₂ (oder Ar, H₂O) können mit dem Schraubenschlüssel der Schlüsselweite 12 mm angeschraubt werden.

Für die Gasausgänge stehen Ableitungen in Form von Kunststoffschläuchen oder Messingverrohrungen mit Swagelok-System zu Verfügung. Anfänglich sollten Kunststoffschläuche an den Gasabgängen installiert werden, da der

Gasdichtheitstest damit einfacher durchzuführen ist. Die Messingverrohrungen sollten vor der Montage der Heizschnüre angebracht werden.

Um den Dichtheitstest ausführen zu können, bzw. um eine visuelle Überprüfung des Gasflusses auf beiden Gasseiten zu ermöglichen, werden die Enden der Kunststoffschläuche in zwei mit Wasser gefüllte Messzylinder getaucht, Abbildung 24.

Abschließend werden die Thermoelemente und die Elektrodenanschlüsse der *Novocontrol*-Messgeräte, wie in Kapitel 4.3.1 erläutert, angeschlossen.

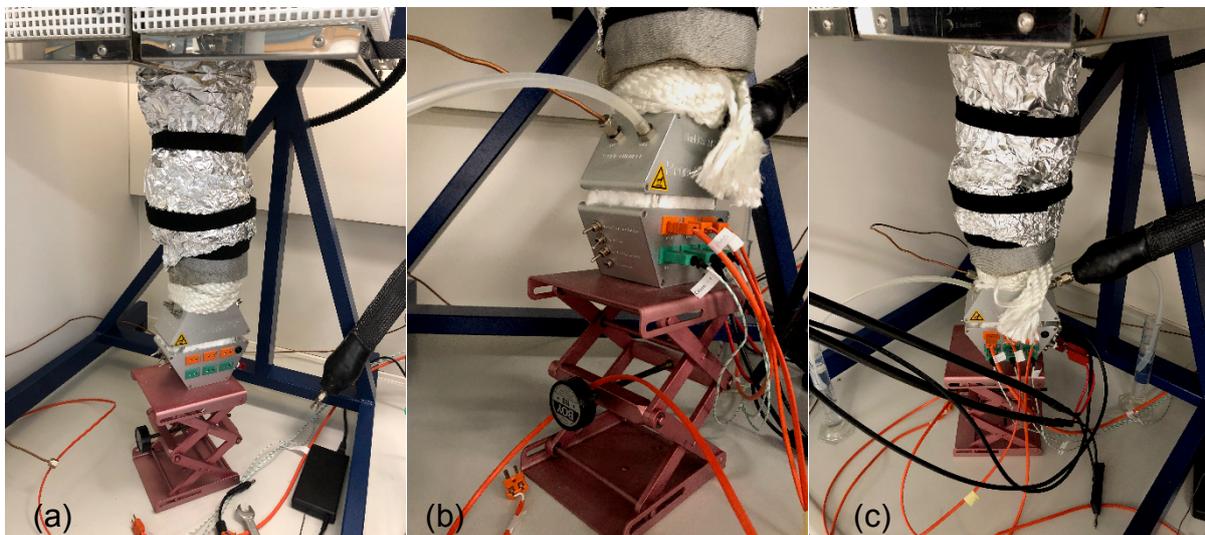


Abbildung 24: (a) Auf der Laborhebebühne platzierter *ProboStat*, (b) angeschlossener Kunststoffschlauch, (c) vollständig installierter *ProboStat*

4.4.4 Aufheizen der Anlage und Dichtheitstest

Beim Aufheizen der Laborversuchsanlage wird die Ofentemperatur auf 1000 °C hochgefahren, um ein Erweichen des Golddichtungsringes und eine damit einhergehende Abdichtung der beiden Gasseiten zu erreichen. Zusätzlich wird während des Vorgangs die Brennstoffseite mit reinem Ar gespült, um eingeschlossene Restluft aus dem Gasraum zu entfernen. Im anschließend durchzuführenden Dichtheitstest wird die Abdichtung der beiden Gasräume überprüft.

Um mit dem Hochfahren bzw. Aufheizen der Anlage zu beginnen, muss die 8-fach Steckdosenleiste, der Temperaturregler des Elektroofens, der *HumiStat* und der Laptop zur Temperatúrauswertung und *HumiStat*-Bedienung eingeschaltet werden.

Im *HumiStat*-Programm sind anfängliche Einstellungen nach Abbildung 25 vorzunehmen. Danach werden die Gasflaschen aufgedreht und per *HumiStat*-Programm ein Massenfluss von ca. 10000 $\mu\text{g}/\text{min}$ Ar eingestellt. Auf der Luftseite wird mittels Schwebekörper-Durchflussreglers ein Volumenstrom von ca. 20 bis 30 $\text{ml}_\text{n}/\text{min}$ definiert. Die Umrechnung von Höhe des Schwebekörpers in Volumenstrom erfolgt wie in [30] angegeben.

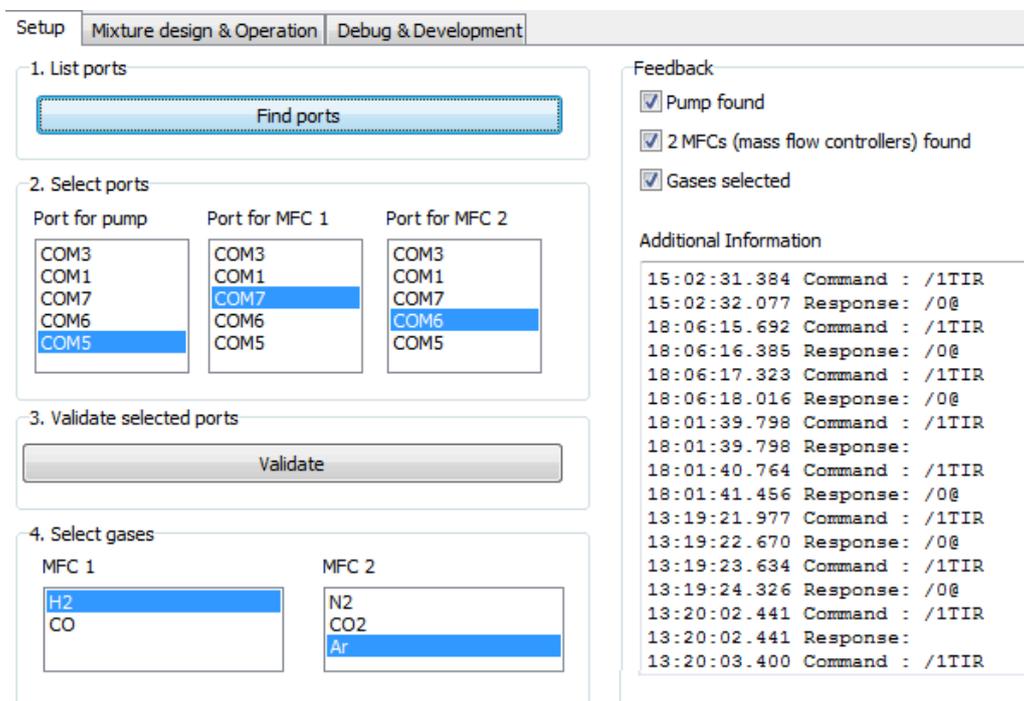


Abbildung 25: *HumiStat* Voreinstellungen

Im nächsten Schritt wird das Thermologger-Programm geöffnet. Dort werden alle Schnittstellenkanäle der Thermoelemente sowie der Dateinamen festgelegt, Abbildung 26. Mit einem Klick auf den Start-Button wird die Temperatureaufzeichnung gestartet.

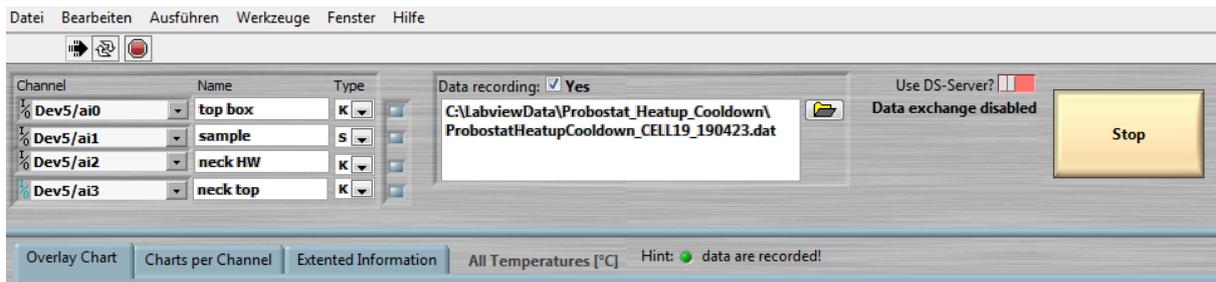


Abbildung 26: Thermologger Einstellungen

Abschließend muss der Temperaturregler des Elektroofens auf 1000 °C eingestellt werden und die Heizung durch Betätigen des „Heat-On“-Schalters aktiviert werden. Dabei ist ein eindeutiges Geräusch der einsetzenden Regelung bzw. des Aufheizens zu vernehmen.

Die Anlage wird mit einer Rampe von 2 °C/min auf 1000 °C aufgeheizt, was einer Gesamtdauer von ca. acht Stunden entspricht. Hierbei würde es sich anbieten, die Anlage am Vorabend der Versuchswoche hochzufahren. Eine höhere Temperaturrampe sollte nicht gewählt werden, da es durch das schnelle Erhitzen zum Zellbruch kommen könnte. [31]

Der Schmelzpunkt von Gold liegt bei 1064 °C. Die bisher durchgeführten Zelltests zeigten, dass das Aufheizen auf 1000 °C für eine adäquate Abdichtung ausreicht. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass bei Elektrolyt-gestützten Zellen eine vollständige Abdichtung bei jedem Test erzielt werden konnte. Beim Einsatz Anodengestützter Zellen ist beim regulären Einbau (d.h. SOFC Anode nach unten) eine geringe aber nicht vernachlässigbare Wasserstoffleckage durch das poröse Anodensubstrat zu bemerken. Daher sollten diese Zelltypen mit der Brennstoffelektrode nach oben eingebaut werden, um zu verhindern, dass H₂ durch das Ni-YSZ Substrat zur Luftseite diffundiert.

Wenn der Elektroofen und die Probe die eingestellte Temperatur von 1000 °C erreicht haben, kann der Dichtheitstest durchgeführt werden. Im Rahmen dieses Tests wird die Dichtheit des Systems in beiden Gasrichtungen (von Brennstoff- nach Luftseite, und Luft- nach Brennstoffseite) überprüft. Dabei werden beide Kunststoffschläuche der Gasausgänge gleich tief in die mit Wasser gefüllten Messzylinder getaucht. Danach wird der Durchfluss der Luftseite durch vollständiges Zudrehen des Ventils am Schwebekörper-Durchflussregler gestoppt. Hierbei sollte

nur noch eine Gasströmung in Form von aufsteigenden Gasblasen am Ausgang der Brennstoffseite erkennbar sein. Nach Bernoulli erhöht sich der Druck auf der jeweiligen Gasseite, je tiefer das Ende des Kunststoffschlauches in das Wasser getaucht wird. [40] Dabei entspricht eine Eintauchtiefe von 1 cm in Wasser etwa 1 mbar Überdruck. Dies kann benutzt werden um zu überprüfen, ob Gasdichtheit auch bei höheren bzw. niedrigeren Systemdrücken und Druckdifferenzen der beiden Gasräume gegeben ist. Danach wird der Durchfluss auf Luftseite wieder hergestellt und der gleiche Prozess auf der Brennstoffseite durchgeführt.

In manchen Fällen konnten geringe Leckagen von der Brennstoff- zur Luftseite beobachtet werden, obwohl vollständige Dichtheit in umgekehrter Richtung von der Luft- zur Brennstoffseite bestand. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Dichtheitstest in beide Richtungen durchzuführen.

Konnte ausreichende bzw. vollständige Dichtheit nachgewiesen werden, kann die Ofentemperatur am Regler von 1000 °C auf die eigentliche Betriebstemperatur von 800 °C gesenkt werden. Die Dauer dieses Prozesses beträgt ca. 90 Minuten. Sicherheitshalber sollte bei 800°C der oben beschriebene Dichtigkeitstest wiederholt werden.

4.4.5 Reduktion der NiO-YSZ-Elektrode (Brennstoffelektrode)

Nachdem die Betriebstemperatur von 800 °C erreicht ist, kann mit der NiO-Reduktion fortgefahren werden. Hierbei wird die Brennstoffseite mit einer Gasmischung mit schrittweise zu erhöhendem Wasserstoffgehalt beaufschlagt. Währenddessen wird über *WinCHEM* mittels einer Spannungs-/Zeit-Messung die Zellspannung der Brennstoffzelle aufgezeichnet.

Es sollte dabei der Zelle nicht sofort reiner Wasserstoff zugeführt werden, da es durch Schrumpfung der Elektrodenstruktur zu Rissen in der Zelle kommen kann. [31] schlägt dahingehend ein Programm für die schrittweise Erhöhung des Wasserstoffanteils in der Ar/H₂-Gasmischung vor, welches im Rahmen dieser Masterarbeit weiter optimiert wurde, Tabelle 2.

Tabelle 2: Gaszusammensetzung und -massenströme sowie Gesamtvolumenstrom für Gasmischung bei NiO-Reduktion

H_2 [vol%]	H_2 [$\mu\text{g}/\text{min}$]	Ar [vol%]	Ar [$\mu\text{g}/\text{min}$]	V_{gesamt} [ml_n/min]
4	80	96	38500	22,5
20	378	80	30000	21,1
40	1000	60	30000	27,9
70	1000	30	8500	15,9
100	2000	0	0	22,2

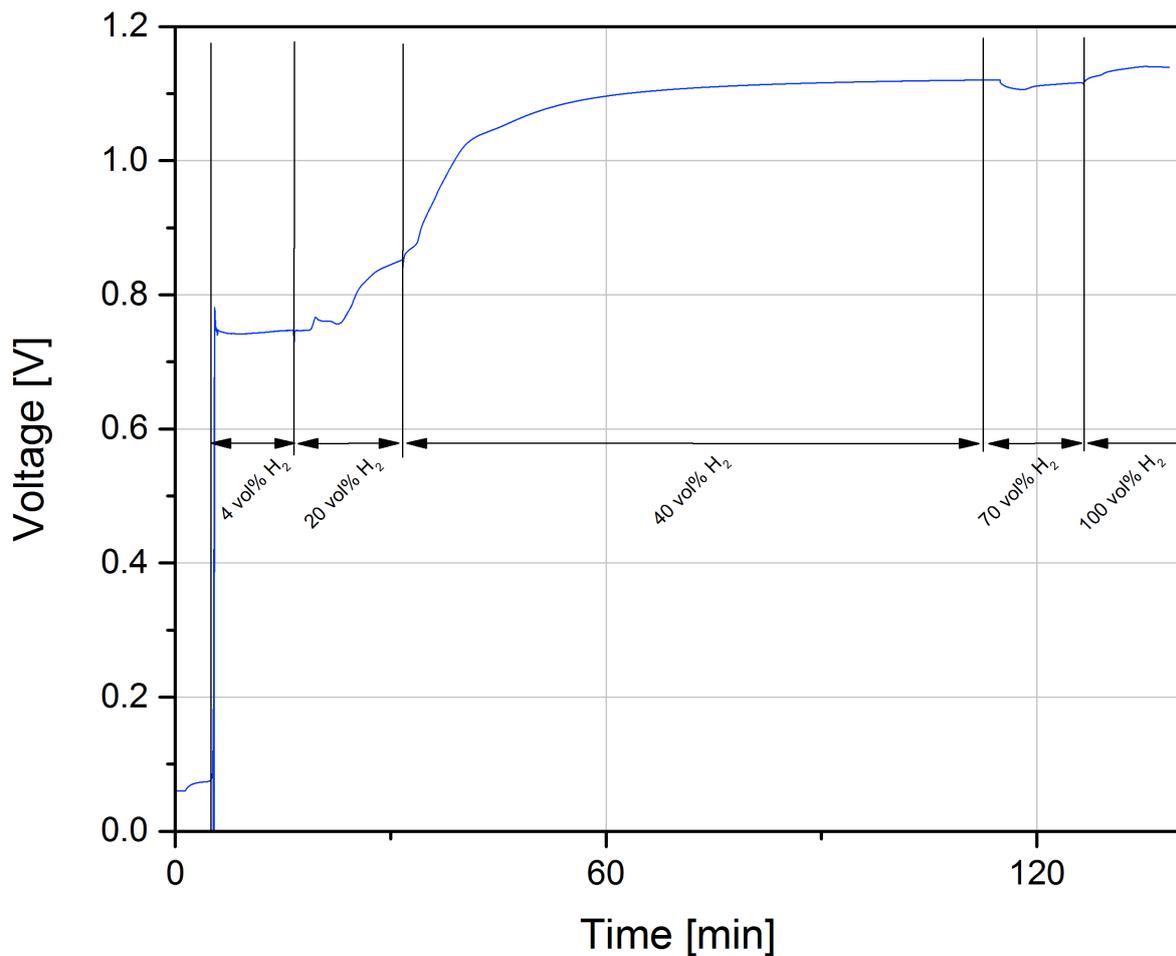


Abbildung 27: U/t-Diagramm der NiO-Reduktion bei 800 °C

Durch den Reduktionsschritt von NiO zu metallischem Ni in der Brennstoff-Elektrode wird eine durchgehende elektrische Leitfähigkeit der Zelle erreicht. Dies kann durch den Anstieg der Zellspannung bis zur Annäherung an die theoretische Nernstspannung in *WinCHEM* festgestellt werden. Es ist anzumerken, dass die Zellspannung bereits bei kleinen H₂-Gehalten sehr schnell ansteigt, siehe Abbildung 27. Danach sollte die Gasmischung über einige Minuten unverändert bleiben, bis sich die Zellspannung auf einen konstanten Wert eingependelt hat. Anschließend erfolgt eine weitere Erhöhung des H₂-Gehalts in der Gasmischung.

Wird bei den einzelnen H₂-Gehalten bereits eine Zellspannung nahe an der erwarteten OCV gemessen, ist es auch möglich einige der vorgeschlagenen H₂-Stufen in Tabelle 2 zu überspringen.

Im Allgemeinen kann der Reduktionsprozess über einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden durchgeführt werden.

4.4.6 Durchführung von SOFC- und SOEC-Messungen

Nach dem Reduktionsschritt können nun die eigentlichen Zellmessungen gestartet werden.

Eine anfängliche EIS- und I/U-Messung im SOFC Betrieb gibt ersten Aufschluss über die Zellperformance und Erfolg der Elektrodenkontaktierung der Zelle. Vor den anschließenden SOEC-Messungen müssen allerdings noch weitere Maßnahmen getroffen werden, die nachfolgend im Detail beschrieben werden.

Anfangs werden an den Gasausgängen die Kunststoffschläuche durch Messingverrohrungen mit Swagelok-System ersetzt. Anschließend können die Heizschnüre um die Schnittstellen der Gasein- und Gasausgänge der Brennstoffseite und um den Gasausgang der Luftseite gewickelt werden. Es folgt eine sorgfältige thermische Isolierung mit der Isolierschnur.

Um die Problematik der Wasserdampfkondensation zu verstehen, ist eine Betrachtung der internen Leitungsverläufe des *ProboStat* unumgänglich. Infolge eines Informationsaustauschs mit *NorECs* ergibt sich dabei folgendes in Abbildung 28 ersichtliches Schema.

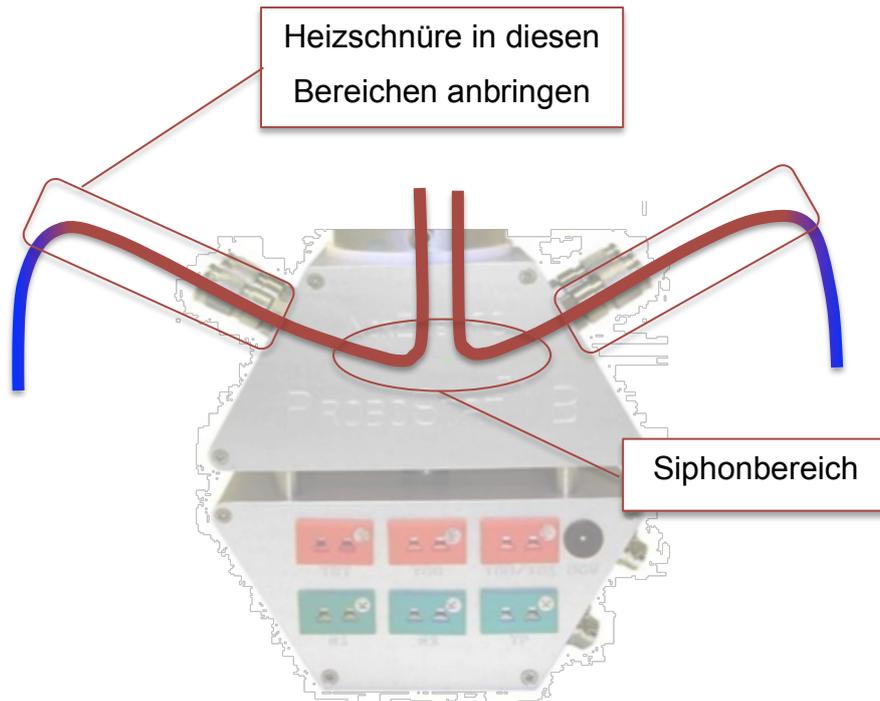


Abbildung 28: Schema der internen Gasleitungslegung im *ProboStat* [41]

Die Zu- und Ableitungen der Gasräume sind im oberen Bereich des Grundkörpers als Siphon ausgeführt. Besonders auf der Brennstoffseite kann, infolge unzureichender thermischer Isolierung, Wasserdampf an den Swagelok-Schnittstellen auskondensieren und sich im Siphonbereich ansammeln. Dabei baut sich ein höherer Systemdruck auf, der bei Erreichen eines gewissen Überdrucks das angesammelte Wasser aus dem Siphonbereich in die heiße Zone des Elektroofens oder in den Messzylinder drückt. In beiden Fällen ist dabei ein Druckstoß anhand einer beschleunigten Abgabe von Gasblasen in den Messzylinder zu beobachten. Die sich zudem einstellende Druckänderung der Brenngasmischung ist durch periodische Schwankungen in der Zellspannung festzustellen. Wie in Abbildung 29 ersichtlich, verringern die Zusatzheizungen (Heizschnüre, Grundkörperbeheizung, Heizschlauch) die Wasserdampfkondensation, und somit das periodische Störsignal, merklich.

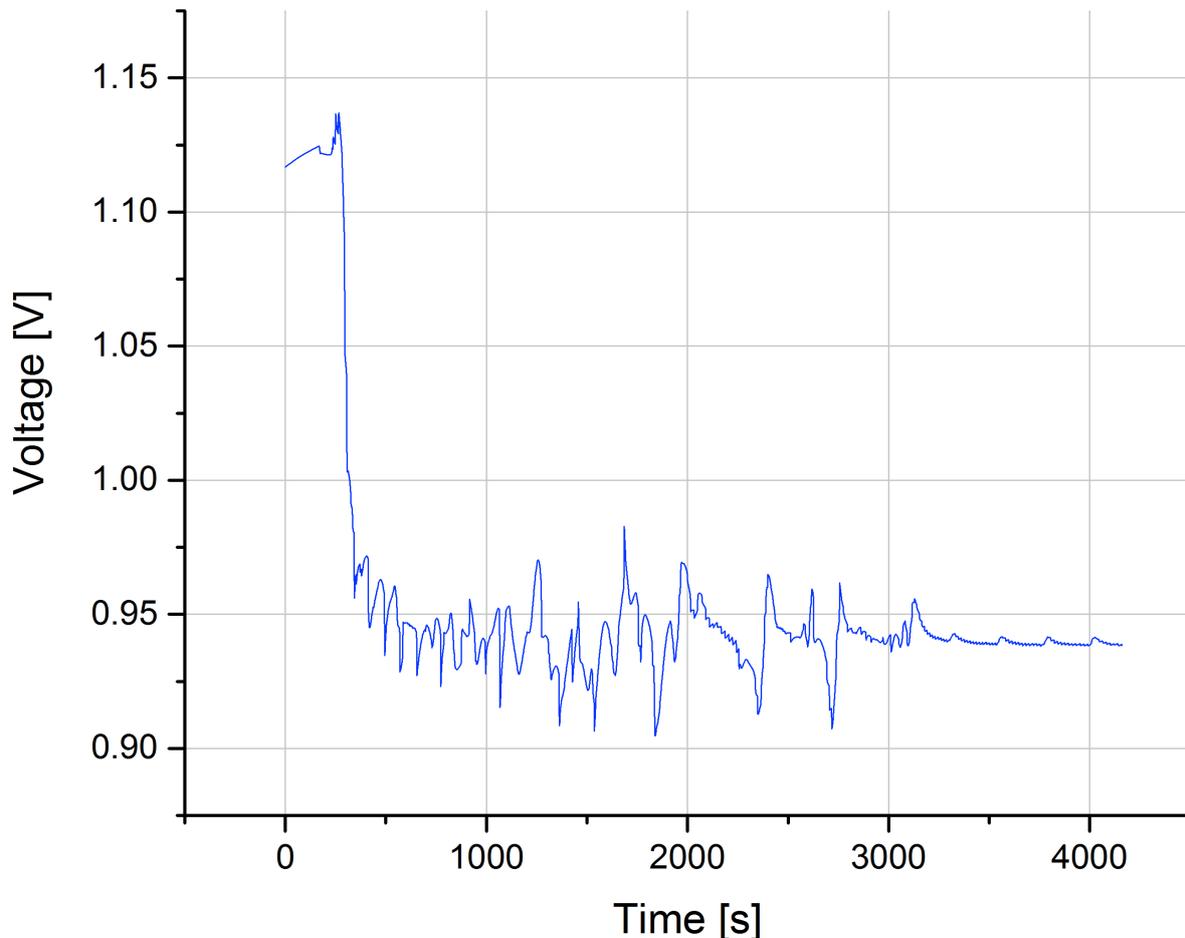


Abbildung 29: U/t-Diagramm im Fall von Wasserdampfkondensation beim Umstieg von SOFC auf SOEC mit 50 vol% H₂O / 50 vol% H₂

Wie in Abbildung 28 ersichtlich, muss beim Brenngasausgang eine externe Beheizung bis zum obersten Punkt der Messingverrohrung angebracht werden. Damit wird verhindert, dass dort flüssiges Wasser auskondensiert und in den Siphonbereich zurückfließt. Die Schnittstelle am Brenngaseingang (zwischen Heizschlauch und Grundkörper) muss vollständig und bündig mit Heiz- und Isolierschnur umwickelt werden.

Durch geringe Undichtheit im Bereich der Zelle kann sich auch Wasser auf der Luftausgangsseite ansammeln bzw. auskondensieren. Dies sollte durch Anbringen einer weiteren Heizschnur unterbunden werden.

Die Heizschnüre werden anschließend in Serie geschaltet und mit dem dafür vorgesehenen Temperaturregler verbunden. Darüber hinaus muss zwischen den Heizschnüren noch ein mit dem Regler verbundener Temperaturfühler platziert

werden. Alternativ dazu können auch beide Heizschnüre mit zwei separaten Reglern angesteuert werden.

Anschließend erfolgt ein weiterer Aufheizprozess der Laborversuchsanlage. Hierbei wird der Heizschlauch mittels direkter Eingabe am *HumiStat* auf 150 °C beheizt. Die interne Grundkörperheizung des *ProboStat* wird durch Einstecken des Netzteils aktiviert. Abschließend wird der Temperaturregler der Heizschnüre auf eine Temperatur um 180 °C eingestellt. Hierbei ist anzumerken, dass infolge von kleinen Veränderungen im Versuchsaufbau der einzelnen Zelltests Wasserdampfkondensation noch bei verschiedenen Temperaturgrenzwerten auftreten kann. So konnte beispielsweise diese bereits bei 125 °C der Heizschnüre unterbunden werden. Bei einem anderen Zelltest mussten die Heizschnüre wiederum auf 200 °C aufgeheizt werden. Wenn das jeweilige Temperaturniveau keinen gewünschten Erfolg bringt, kann die Heizschnurtemperatur am Regler schrittweise erhöht werden. Dabei sollte allerdings die maximale Temperatur des Grundkörpers von 165 °C nicht überschritten werden. Es konnte festgestellt werden, dass eine Annäherung an diesen Grenzwert bei einer Heizschnurtemperatur von 200 bis 210 °C erfolgt. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bei einem Temperaturanstieg des Thermoelements „Neck-HW“ am Thermologger Interface von über 120 °C in den meisten Fällen Kondensation unterbunden werden konnte.

Ist eine Reduktion der durch die Wasserdampfkondensation erzeugten Spannungsschwankungen erfolgt, können die SOEC-Messungen (u.a. EIS, I/U-Messung) ausgeführt werden. Dabei sind unterschiedliche Zusammenstellungen des zugeführten Gasmisches möglich, wie in Tabelle 3 ersichtlich.

Im Rahmen dieser Masterarbeit werden alle Zelltests mit 50 vol%, 70 vol% und 90 vol% H₂O ausgeführt.

Nach Durchführung der SOEC-Messungen wird das System wieder auf reinen H₂ umgestellt. Die Zusatzheizungen (Heizschnur, Heizschlauch, Grundkörperheizung) sollten ebenfalls ausgeschaltet bzw. abgesteckt werden.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Inputgasgemische (Brennstoffelektrode) im SOEC Betrieb

H_2O [vol%]	H_2 [$\mu\text{g}/\text{min}$]	H_2 [ml_n/min]	H_2O [mg/min]	H_2O [ml_n/min]
0	2000	22,2	0	0
10	2000	22,2	2	2,4
20	2220	24,7	5	6,2
40	2000	22,2	12	14,7
50	1430	15,9	13	15,9
70	820	9,1	17	21,3
90	300	3,3	24	30,1

4.4.7 Herunterfahren der Anlage

Nachdem alle vorgesehenen Zellmessungen durchgeführt worden sind, kann die Laborversuchsanlage heruntergefahren werden. Dies sollte aus Sicherheitsgründen nicht in reinem Wasserstoff durchgeführt werden.

Daher wird der Brennstoffseite eine Gasmischung von 4 vol% H_2 und 96 vol% Ar zugeführt. Der geringe Wasserstoffanteil dient hierbei als Schutzgas für die SOFC Anode, um eine Reoxidation des metallischen Ni zu vermeiden. Ar (5.0) ist als Schutzgas nicht geeignet, da es geringe Mengen an O_2 enthält, die zur Reoxidation des Nickels führen können.

Im nächsten Schritt wird der Temperaturregler des Elektroofens auf Raumtemperatur eingestellt, wobei die Abkühlrate $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ beträgt.

Nach vollständigem Abkühlen der Anlage können die Gasflaschen abgedreht, die übrigen Systeme heruntergefahren und der *ProboStat* wieder ausgebaut werden. Der Ausbau der Zelle erfolgt hierbei in umgekehrter Reihenfolge zu den in Kapitel 4.4.1 erläuterten Schritten. Allerdings sollte dabei das Stützrohr nach dem Abschrauben

nur einige Zentimeter angehoben und anschließend mit einer Fixierklammer in Position gehalten werden. Der Zentrierring verhindert den direkten Ausbau des Stützrohrs aufgrund des Innengewindes. Durch die Fixierklammer lässt sich das Vierlochkapillarrohr nun ausschrauben. Dies führt dazu, dass dieses Bauteil zusammen mit dem Stützrohr und dem darin befindlichen Zentrierring entfernt werden kann.

4.4.8 Probenvorbereitung für REM

Bei vorsichtigem Hantieren kann die Probe in aller Regel zerstörungsfrei aus dem *ProboStat* ausgebaut werden. Dabei bleibt der Goldring üblicherweise aufgrund des Ansinterns bei den hohen Betriebstemperaturen mit der Brennstoffzelle verbunden.

In den nächsten Schritten erfolgt die Probenvorbereitung für die Post-Test-Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie. Zunächst wird die Brennstoffzelle inkl. Goldring in Epoxidharz eingebettet. Dabei wird die Zelle zuerst mit Hilfe einer Plastikspange o.ä. fixiert und anschließend in einer Rundgussform (Durchmesser 30 mm) platziert. Die Plastikspange hat die Aufgabe die Probe rechtwinklig zur Schlißfläche auszurichten um in den nachfolgenden Analyseprozess adäquate Bilder und Informationen erhalten zu können. Es empfiehlt sich, die Plastikspange zusätzlich mit doppelseitigem Klebeband am Boden der Gussform zu fixieren, da diese beim Eingießen des Epoxidharzes angehoben werden bzw. umkippen kann.

Im nächsten Schritt werden Harz und Härter (*Kulzer Technovit EPOX*) in einen Plastikbecher eingewogen. Die Mengeneinheiten für eine 30 mm Gussform betragen hierbei 12 g Harz und 6 g Härter. Diese Angaben könnten beim Einsatz von Epoxidharzen anderer Hersteller abweichen.

Nachdem die Mischung durch langsames Rühren ausreichend homogenisiert worden ist, kann diese in die Rundgussform gegossen werden. Je nach geplanter Analyse wird die Form komplett oder nur bis zur Hälfte gefüllt. Im zweiten Fall steht die obere Hälfte der Probe frei und kann dadurch nach dem Aushärten des Epoxidharzes mit einer Diamantdrahtsäge entfernt und anderen Analysemethoden zugeführt werden. Im Anschluss erfolgt der Aushärteprozess des Materials, welcher 18 bis 24 Stunden dauert. Danach kann die Probe aus der Gussform gedrückt werden.

Nachdem Probe mittels Diamantsäge getrennt worden ist, wird die Oberfläche der eingebetteten Probe mit Hilfe der manuellen Poliermaschine (*Buehler Grinder-Polisher*) poliert. Um die Probenoberfläche plan zu schleifen, wird SiC-Schleifpapier der Körnung P120 eingesetzt. Danach erfolgt eine schrittweise Verfeinerung der Korngröße entsprechend P280, P600, P1200 und P4000. Anschließend wird mit einem Graviergerät (Dremel) die Probennummer auf die Rückseite des Gussstücks eingraviert. Vor der Untersuchung im REM muss eine elektrische Kontaktierung der Probe erfolgen. Dazu wird die Bodenfläche mit Silberpaste bestrichen und eine Silberbahn zwischen dem Boden und der Probe aufgetragen, Abbildung 30. Im Falle schlecht leitender Proben wie z.B. elektrolyt-gestützten Zellen wird mittels Sputtergerät (*Bal-Tec Med 020*) zusätzlich noch eine dünne Goldschicht (Dicke ca. 1 nm) auf die Oberfläche des Schliffs aufgebracht. Bei reduzierten anoden-gestützten Zellen ist der letzte Schritt nicht notwendig.



Abbildung 30: Angebrachte Silberbahn auf eingebetteter Probe

Die Probe kann nach Abschluss dieses Prozesses im REM untersucht werden. Die Ergebnisse der Probenuntersuchungen werden im nachfolgenden Hauptkapitel aufgeschlüsselt.

4.4.9 Ergebnisauswertung in *WinFIT*

Wie im Kapitel 3.5.2 erwähnt, können mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie Vorgänge und Prozesse an Elektroden und Elektrolyten betrachtet werden. Dazu müssen die mittels Impedanzspektroskopie erhaltenen

Datenpunkte durch den Einsatz des Fittingprogramms *WinFIT* (*Novocontrol*) bearbeitet bzw. weiter ausgewertet werden. Hierbei werden, wie in Kapitel 3.5.2 ersichtlich, die Impedanzspektren durch elektrische Ersatzschaltbilder modelliert. Bei adäquater Annäherung der erstellten Fitkurven an die Impedanzspektren, liefert *WinFIT* die Werte der elektrischen Bauteile in Form von Fittingparametern. Offensichtliche Ausreißer, die vor allem bei sehr hohen oder sehr niedrigen Frequenzen auftreten können, werden dabei nicht in den Fitprozess miteinbezogen. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass in manchen Fällen bei Frequenzwerten von 50 und 100 Hz ebenfalls stark abweichende Datenpunkte durch die *Novocontrol*-Messgeräte erhalten werden. Dieses Phänomen entsteht durch Einkopplung der Netzfrequenz.

Im Rahmen dieser Masterarbeit werden zwei Ersatzschaltbilder verwendet. Ersteres entspricht dem bereits in vorherigen Arbeiten [31] verwendeten Modell. Dieses wird oftmals auch mit einem dritten R-CPE Glied erweitert. Darüber hinaus findet zur besseren Aufschlüsselung der Elektrodenprozesse allerdings auch das bereits in 3.5.2 erläuterte Modell nach Guo et al. [27] Anwendung.

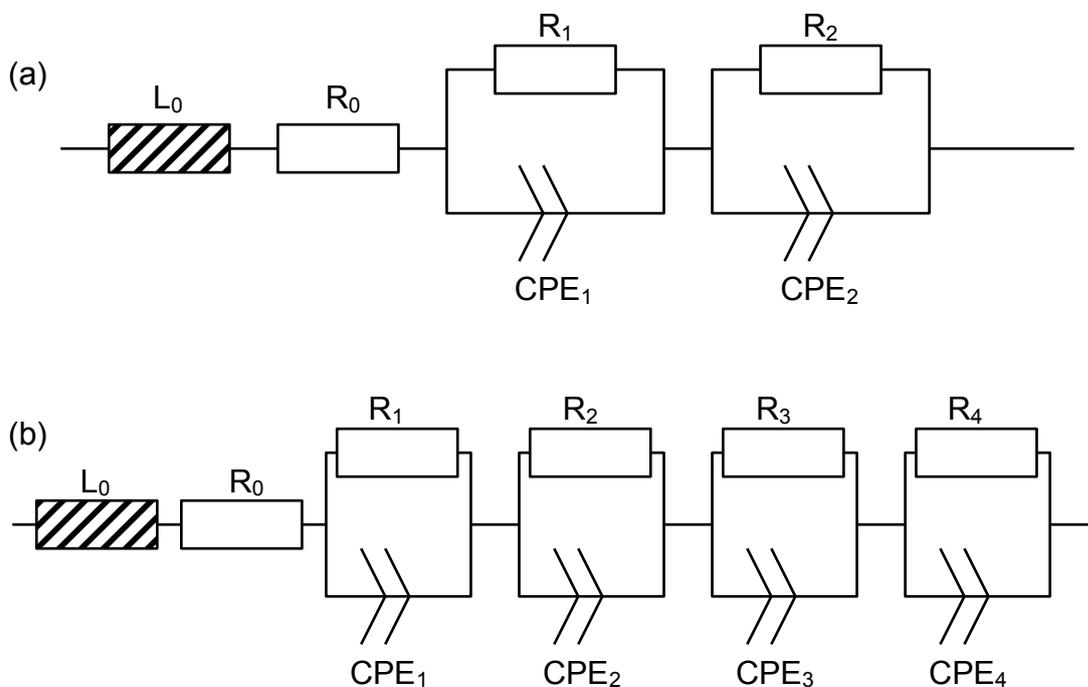


Abbildung 31: (a) Ersatzschaltbild nach [31], (b) Ersatzschaltbild nach [27]

5 Zelltests

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit durchgeführten Untersuchungen von reversiblen Festoxidzellen mit unterschiedlichen Material- und Zellkonfigurationen erläutert. Hierbei wurden die Zelltests nach dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Versuchsablauf ausgeführt.

Neben der Beschreibung der jeweils untersuchten Zelle umfassen die einzelnen Unterkapitel getroffene Maßnahmen und Vorgehensweisen während des Versuchs, eine Aufschlüsselung der Testresultate, Auswertungen und Interpretationen der Impedanzmessungen und I/U-Kennlinien, sowie REM-Analysen.

Die Zellnummerierung entspricht dabei einem fortlaufenden System, welches am Lehrstuhl für Physikalische Chemie angewandt wird.

5.1 Zelle 14

Bei Probe 14 handelt es sich um eine Anoden-gestützte Zelle (engl. anode-supported cell, ASC) der Firma *Fuel Cell Materials* mit folgender Zellkonfiguration:

LCF82 | LCF82-GDC10 (50:50m%) | GDC | YSZ | NiO-YSZ

Die Kathode, bestehend aus Einzelschichten aus LCF82 und LCF82-GDC10, wurde hierbei durch manuellen Siebdruck am Lehrstuhl aufgetragen. Der Durchmesser der Brennstoff- und Lufterlektrode beträgt 1 cm. Zum Sintern der Elektrodenschicht wurde die Probe mit 5 °C/min auf 1050 °C aufgeheizt, diese Temperatur für zwei Stunden gehalten und die Zelle im Anschluss mit 5 °C/min abgekühlt. Das im Sinterofen hinterlegte Programm lautet „LCF82KZ1050“.

5.1.1 Versuchsdurchführung

Die Zelle wurde mit der Brennstoffelektrode (SOFC Anode) nach oben eingebaut. Zusätzlich wurde das Quarzglas-Steigrohr als Brenngaszuleitung gewählt. Um Si-Vergiftung durch das Steigrohr gering zu halten, wurden die SOEC Messungen nur über wenige Stunden durchgeführt.

Nach Aufheizen auf 1000 °C wurde der Dichtheitstest durchgeführt. Es konnten Dichtheit von Luft- auf Brennstoffseite und geringe, vernachlässigbare Leckage von Brennstoff- auf Luftseite festgestellt werden.

Nach Abkühlung der Zelle auf 800 °C wurde die NiO-Reduktion ausgeführt. Nach dreieinhalb Stunden pendelte sich die OCV auf ca. 1,06 V ein.

Im SOEC Betrieb wurden an beiden Gasausgängen, sowie am Brenngaseingang zwei Heizschnüre installiert, die bei einer Temperatur von 125 °C Wasserdampfkondensation verhindern konnten. Hierbei betrug die Temperatur des Thermoelements „Neck HW“ (grün) 122 °C. Die SOEC-Messungen wurden bei 50 vol%, 70 vol% und 90 vol% H₂O im Brenngas durchgeführt.

5.1.2 Testresultate

Der Einfluss der unterschiedlichen Wasserdampfgehalte im SOEC Betrieb (50 vol%, 70 vol%, 90 vol% H₂O) ist in Abbildung 32 ersichtlich. Hierbei sinkt der Polarisationswiderstand R_p mit sinkenden Wasserdampfgehalten. Im SOFC Betrieb (0 vol% H₂O) nimmt der serielle Widerstand R_s kleinere Werte an, als im SOEC-Modus.

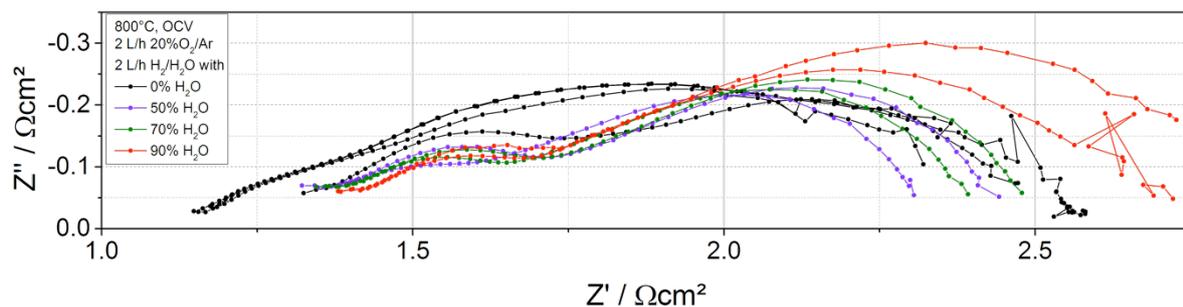


Abbildung 32: Impedanzspektren Zelle 14 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Die Zelle wurde in einem Zeitraum von vier Tagen in der Laborversuchsanlage untersucht. Die sich nach rechts verschiebenden Impedanzspektren in allen drei Wassergehaltsstufen lassen auf eine Degradation der Zelle schließen. Bei Betrachtung der I/U-Kennlinien kann diese Degradation im SOEC Betrieb nur bei höheren Stromdichten nachgewiesen werden, Abbildung 33. Die geringen Spannungsfluktuationen können zum einen durch Wasserdampfkondensation zum anderen durch schwankende Konzentration der zugeführten Gase infolge abweichender Mischungszusammensetzung entstehen. Diese Problemstellungen konnten bereits in anderen Quellen beobachtet werden: [42], [43], [44], [45] Darüber hinaus werden in [46] noch weitere Möglichkeiten der Gasstromgenerierung

für die Festoxid-Elektrolyse vorgeschlagen. Für den Fall der Wasserdampfkondensation bildet sich an kalten Stellen des *ProboStat* flüssiges Wasser, wodurch es in den Gaszuleitungen zu einer Pfropfenströmung kommt. Die periodischen Spannungsschwankungen könnten durch das regelmäßige, stoßartige Verdampfen der ausgebildeten Wassertropfen entstehen. Dieses Phänomen konnte bereits bei [47] unter Einsatz des *ProboStat* (ohne beheizten Grundkörper) nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz treten die genannten Schwankungen in einem tolerierbaren Ausmaß von max. 5 mV auf.

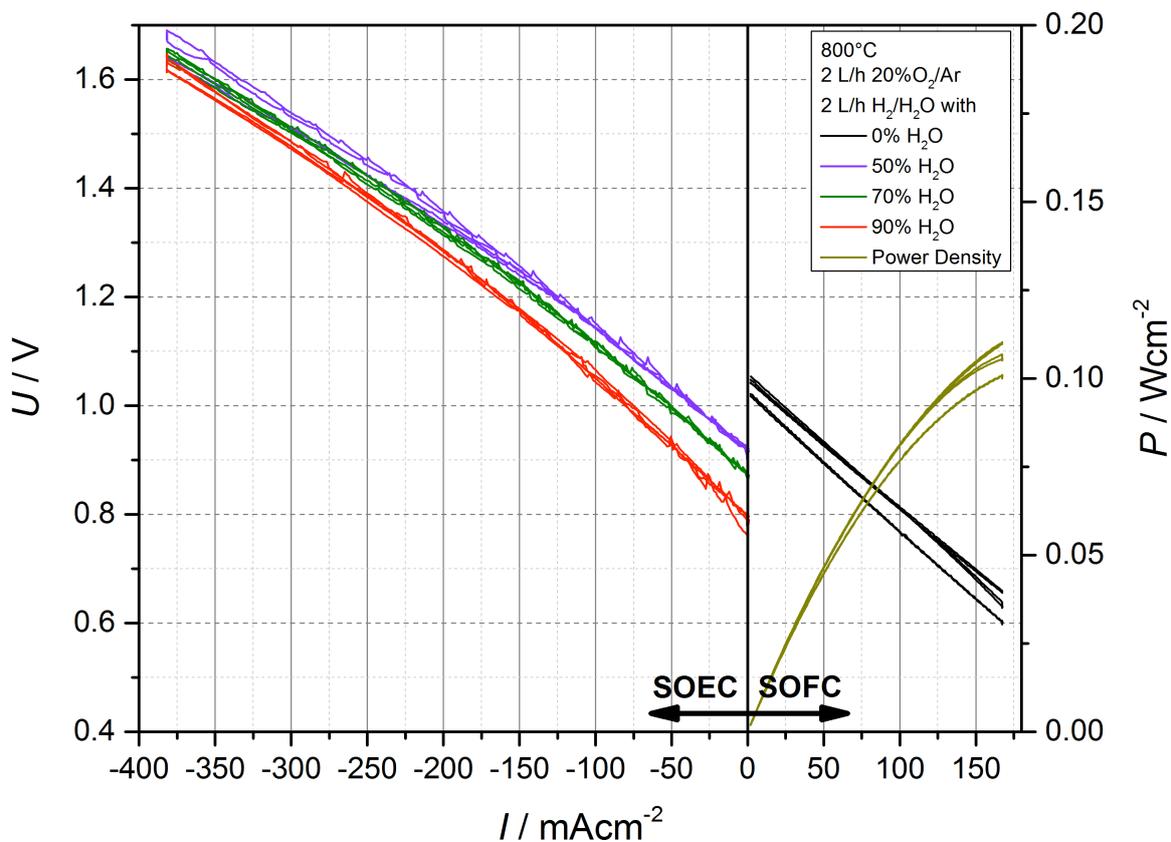


Abbildung 33: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 14 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Im SOFC Betrieb lässt sich keine erwähnenswerte Degradation feststellen. Die Leistungsverluste, die sich durch die parallel nach unten verschobene SOFC I/U-Kennlinie darstellen, könnten aufgrund kleiner Gasundichtigkeiten der Zelle aufgetreten sein. Allerdings konnte dieser Effekt im SOEC Betrieb nicht festgestellt werden.

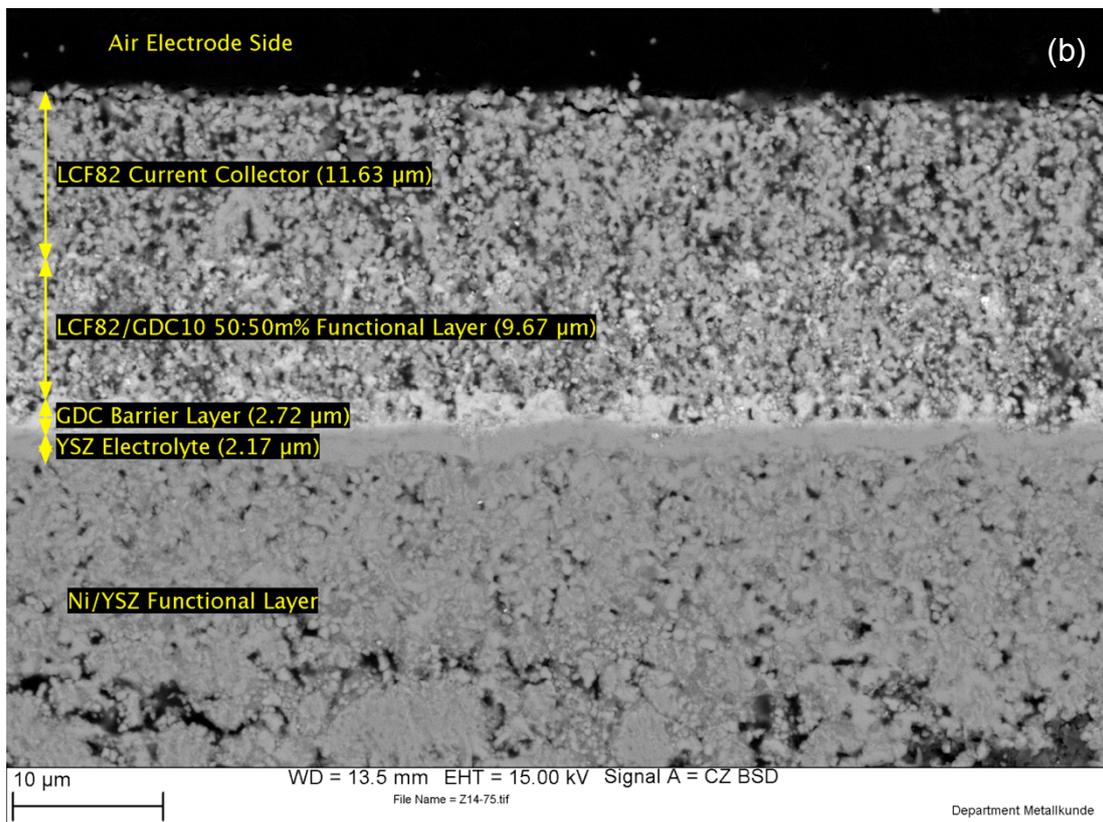
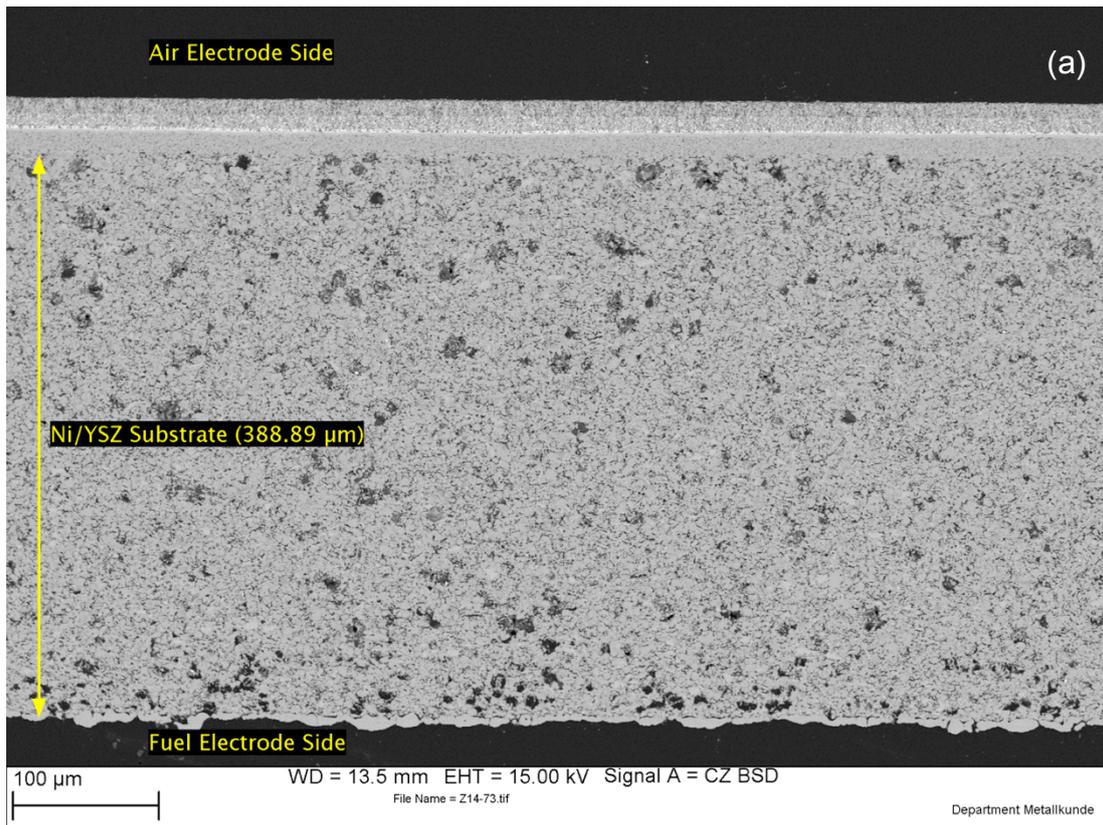


Abbildung 34: REM-BSE-Bilder für (a) gesamte Zelle, (b) Ausschnitt der Lufterlektrode sowie Elektrolyt und Brennstoffelektrode (Funktionschicht)

In Abbildung 34 sind die ausgewerteten Bilder des Rasterelektronenmikroskops dargestellt. Da es sich bei der getesteten Probe um eine ASC handelt, weist das Ni-YSZ Substrat die größte Schichtdicke auf. Die am Lehrstuhl bedruckte Lufterlektrode setzt sich aus zwei Schichten zusammen. Diese konnten mit einer annähernd gleichen Dicken ausgeführt werden. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass die Funktionsschicht LCF82-GDC10 gut an die restliche Brennstoffzelle angesintert ist.

Abbildung 35 zeigt die ausgebaute Zelle 14. Ein zur Mitte versetzter, gräulicher Kreis an der Lufterlektrode zeigt, dass das Kapillarrohr nicht vollständig konzentrisch zur Elektrode ausgerichtet werden konnte.

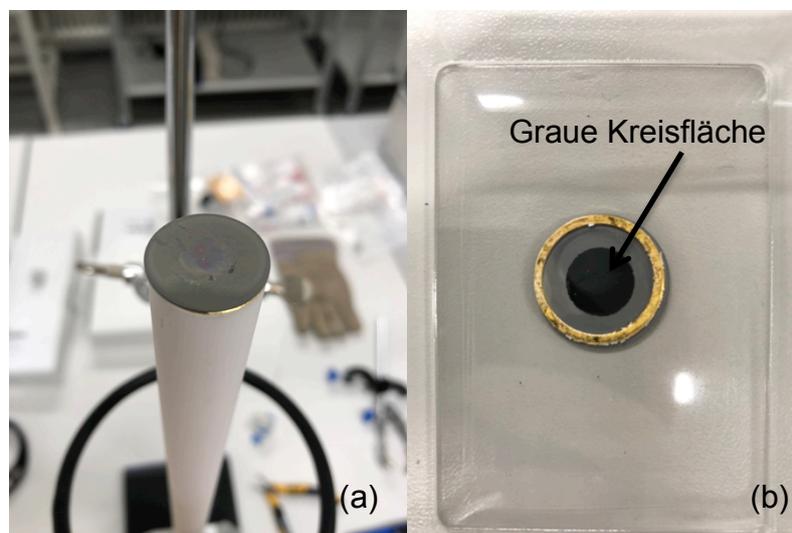


Abbildung 35: Ausgebaute Zelle 14 mit Blick auf (a) Brennstoffelektrode, (b) Lufterlektrode

5.2 Zelle 15

Bei Zelle 15 handelt es sich um eine Elektrolyt-gestützte Zelle (engl. electrolyte-supported cell, ESC). Die vom Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) gelieferte Zelle wurde wiederum mit einer lehrstuhleigenen Lufterlektrode (LCF82 und LCF82/GDC10 50:50m%) bedruckt. Infolge von Fehldrucken konnte die Elektrode erst beim dritten Versuch erfolgreich auf die Probe aufgebracht werden. Die Fehldrucke wurden sofort mit Ethanol von der Zelle entfernt. Es ergibt sich folgende Zellkonfiguration:

LCF82 | LCF82-GDC10 (50:50m%) | GDC | ScSZ | NiO-GDC

Der Durchmesser der Brennstoff- und Lufterlektroden beträgt 1 cm. Das Sinterprogramm entspricht dem der Zelle 14 (Kapitel 5.1).

5.2.1 Versuchsdurchführung

Die Zelle wurde mit der Brennstoffelektrode nach unten eingebaut, womit sich eine O₂/Ar-Zufuhr im äußeren Gasraum ergibt. Es wurde das Quarzglas-Steigrohr verbaut, da eine Si-Vergiftung des Systems mit dieser Einbaukonfiguration nicht zu erwarten war.

Nachdem ausreichende Dichtheit festgestellt worden ist, wurde die Zelle auf 800 °C abgekühlt und die NiO-Reduktion durchgeführt. Nach Beendigung dieses Arbeitsschrittes (Dauer 3,5 Stunden) konnte eine OCV von 1,05 V gemessen werden.

5.2.2 Testresultate

Die SOFC-Zelltests zeigten einen sehr hohen ASR (ca. 10 Ω) der eingebauten Zelle, Abbildung 36. Auch die ausgeführten Messungen von I/U-Kurven bestätigten die unzureichende Leistung der Zelle, Abbildung 37. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden keine SOEC-Messungen durchgeführt, sondern die Versuchsanlage heruntergefahren und die Zelle für weitere Analyse Zwecke ausgebaut.

Nach dem Ausbau konnten orange verfärbte Stellen am Elektrolyten festgestellt werden, Abbildung 38. Im Allgemeinen werden ScSZ-Elektrolyte mit bis zu 1 mol% Cer dotiert, da dies zu einer verbesserten Langzeitstabilität der kubischen Phase bei den angestrebten Betriebstemperaturen führt. [48] Die Ce⁴⁺-Ionen werden im

Rahmen des Reduktionsschrittes zu Ce^{3+} -Ionen mit oranger Färbung umgewandelt. [49] Darüber hinaus war ein Riss an der Brennstoffelektrode ersichtlich. Dieser könnte allerdings auch beim Ausbau der Zelle entstanden sein, da die OCV über die gesamte Testdauer stabil bei ca. 1,05 V verweilte.

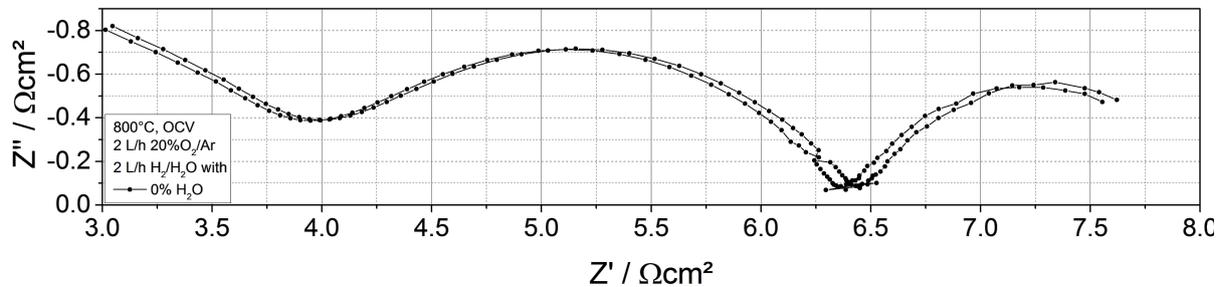


Abbildung 36: Impedanzspektrum Zelle 15 bei 800 °C für SOFC Betrieb

Die im REM aufgenommenen Bilder zeigten Delamination auf der Seite der Lufterlektrode, Abbildung 39. Der zwischen Diffusionsbarriere und LCF82/LCF82-GDC10-Schicht aufgetretene Spalt ist für den hohen ASR der Zelle verantwortlich und könnte durch die ausgeführten Fehldrucke und das anschließende Reinigen mit Ethanol aufgetreten sein. Darüber hinaus gelang es nicht, die zwei Schichten der Lufterlektrode in gleicher Dicke auszuführen.

Durch Auswerten der REM Bilder konnte eine Partikelgröße in der LCF82/LCF82-GDC-Elektrode von ca. 0,4 bis 0,6 μm festgestellt werden.

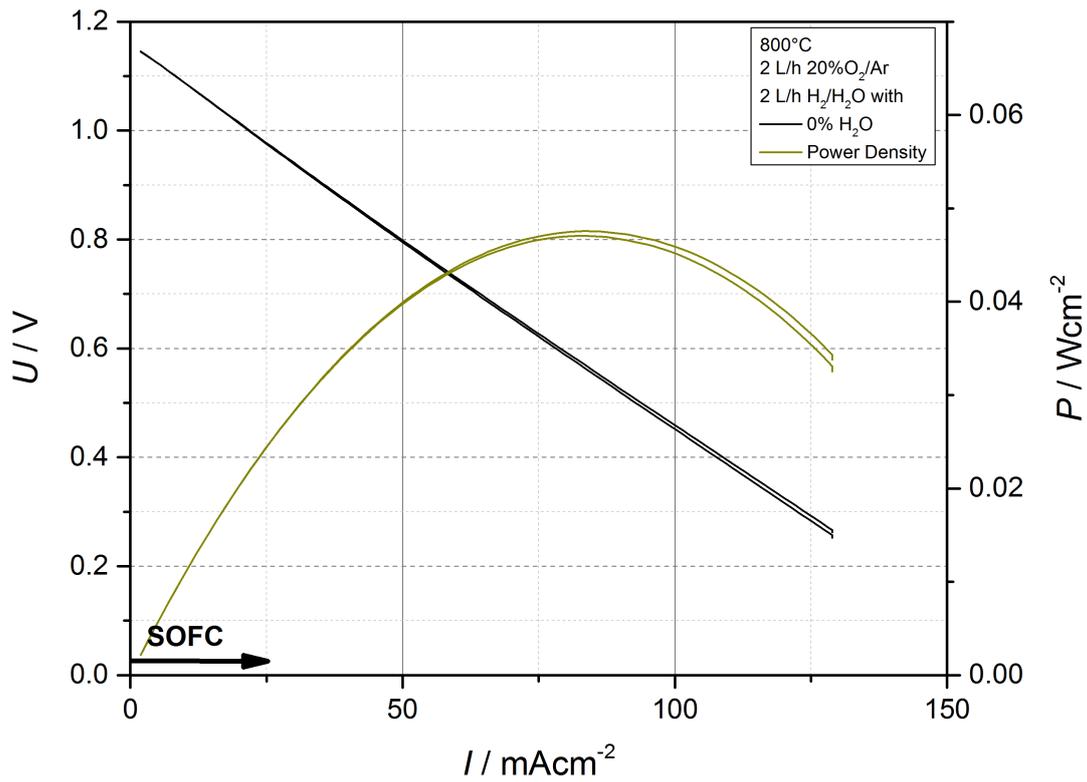


Abbildung 37: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 15 bei 800 °C für SOFC Betrieb

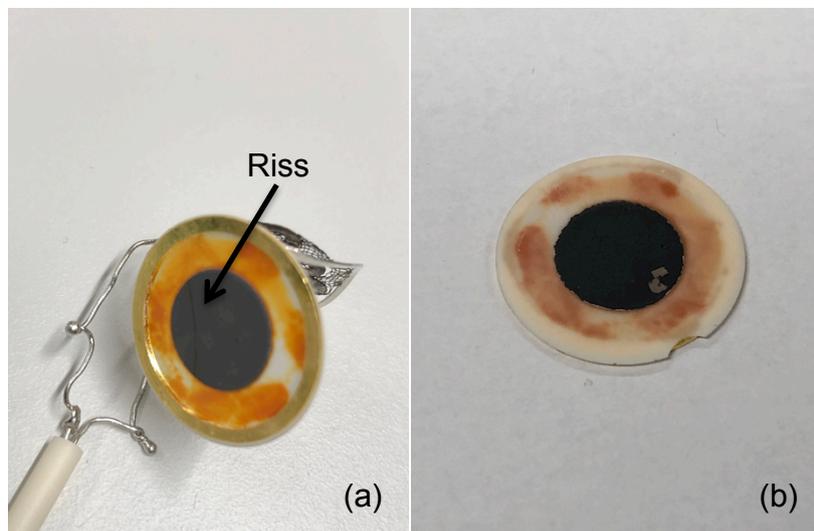


Abbildung 38: Ausgebaute Zelle 15 mit Blick auf (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftelektrode

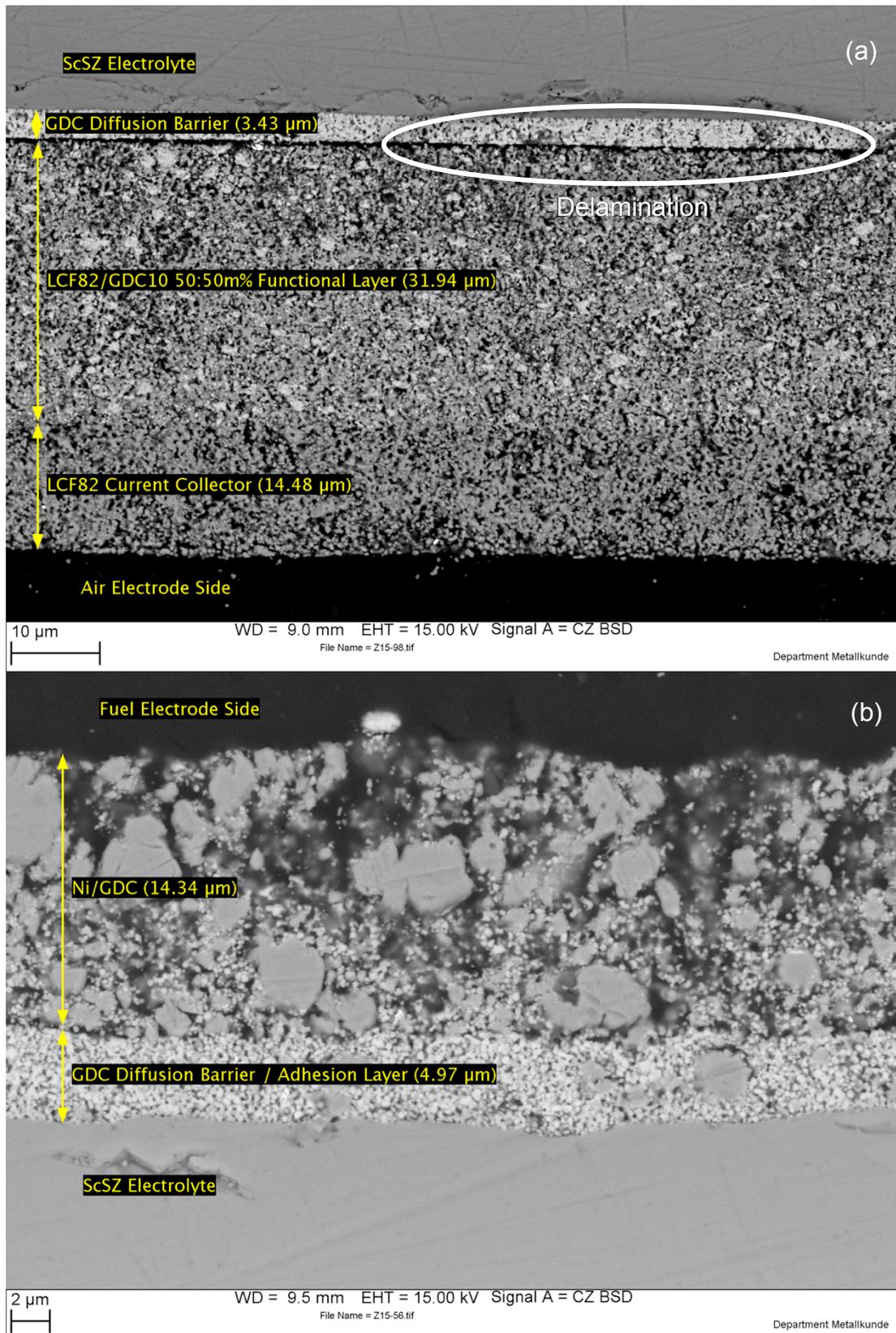


Abbildung 39: REM-BSE-Bilder Zelle 15 für Seite der (a) Lufterlektrode, (b) Brennstoffelektrode

5.3 Zelle 16

Zelle 15 und 16 gleichen sich in ihrer Zellkonfiguration. Beide Proben wurden gleichzeitig hergestellt und mit demselben Sinterprogramm thermisch behandelt. Bei Zelle 16 gelang der Aufdruck der Lufterlektrode bereits beim ersten Versuch.

5.3.1 Versuchsdurchführung

Wie auch bei der Untersuchung von Probe 15, wurde Zelle 16 mit der Brennstoffelektrode nach unten eingebaut und das Quarzglas-Steigrohr als Gaszuleitung für das O₂/Ar-Gemisch im äußeren Gasraum gewählt.

Der nach dem Dichtheitstest erfolgte Reduktionsschritt wurde in einem Zeitraum von zwei Stunden durchgeführt, wobei die OCV auf 1,15 V anstieg.

5.3.2 Testresultate

Bei den SOFC-Messungen konnten niedrigere Werte für den ASR der Zelle festgestellt werden, als bei den Untersuchungen von Zelle 15, Abbildung 40.

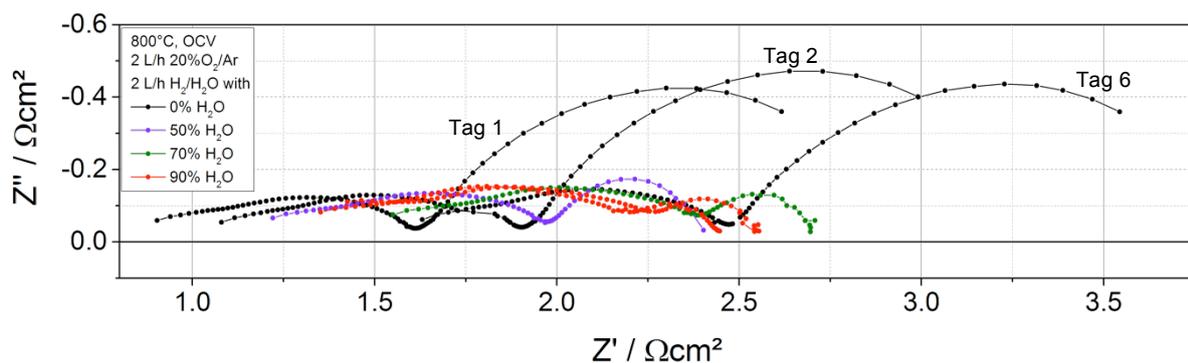


Abbildung 40: Impedanzspektren Zelle 16 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Alle Zelltests wurden innerhalb von sechs Tagen durchgeführt. Die sich nach rechts verschiebenden Impedanzspektren der SOFC-Messungen (Tag 1, Tag 2 und Tag 6) zeigen eine Verschlechterung der Zelleistung über die gesamte Testdauer, wobei in erster Linie der serielle Widerstand R_s ansteigt.

Im Rahmen der SOEC-Messungen wurden Heizschnüre am Brenngaseingang und -ausgang sowie Luftausgang platziert. Diese wurden während den Elektrolysemessungen auf bis zu 160 °C aufgeheizt. Es konnte zudem eine Erweichung des Schrumpfschlauches am Ende des Heizschlauches festgestellt

werden. Für 70% und 90% H₂O im Brenngasstrom konnte Wasserdampfkondensation weitgehend unterbunden werden, Abbildung 41. Für den 50% H₂O-Gasstrom konnte keine stabile Strom-/Spannungskennlinie aufgenommen werden. Die Kennlinie bei 70% H₂O (grün) zeigt hierbei einen etwas steileren Anstieg der Zellspannung gegenüber der Stromdichte im Vergleich zur 90% H₂O-Linie. Der hieraus resultierende höhere Zellwiderstand bei 70% H₂O kann im zugehörigen Impedanzspektrum bestätigt werden.

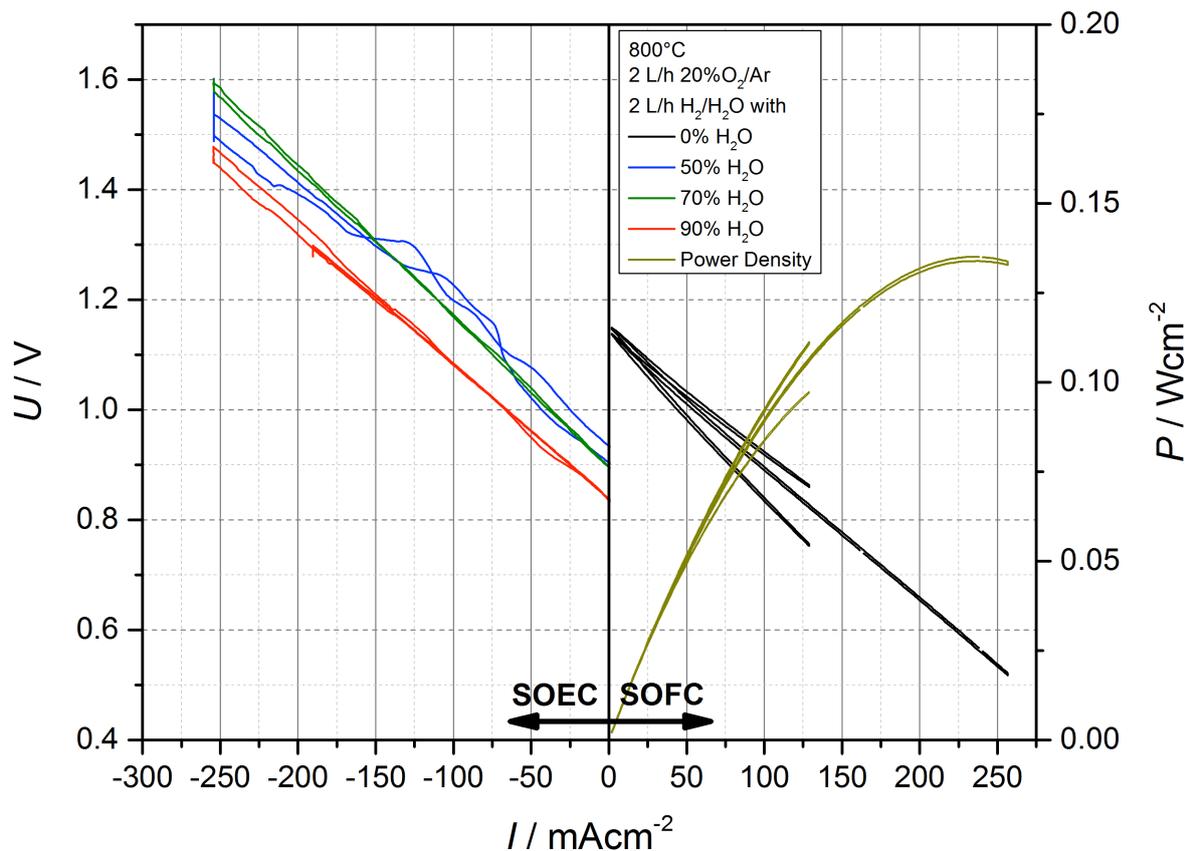


Abbildung 41: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 16 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Nach den Messungen wurde die Zelle ausgebaut. Es zeigten sich hierbei graue Verfärbungen an der Innenseite des Steig- und Kapillarrohrs, Abbildung 42 (a). Thermodynamische Berechnungen (*FactSage* 7.3), bei denen das Phasengleichgewicht zwischen Ni(s) (Quelle: Ni-YSZ-Elektrode) und H₂(g) für den SOFC Modus sowie für Ni(s), H₂(g) und H₂O(g) für den SOEC Modus kalkuliert wurden, zeigten, dass die vorherrschende flüchtige Spezies im SOFC Modus Ni(g) und im SOEC Betrieb Ni(OH)₂(g) ist. Die dafür erstellten Phasendiagramme können

dem Anhang entnommen werden. Das Ni verdampft hierbei bei den Betriebstemperaturen im SOFC Betrieb und schlägt sich am Korund der Apparatur mit gräulicher Farbe nieder.

Darüber hinaus konnten wiederum orange verfärbte Stellen der Zelle erkannt werden, Abbildung 42 (b). Diese sind in ihrer Ausbreitung allerdings im Vergleich zu Zelle 15 deutlich reduziert. Ein Abdruck in Form des Kapillarrohrs auf der Lufterlektrode zeigte, dass der Zentrierring die Vierlochkapillare nicht vollständig zentriert ausrichten konnte. Zudem senkte sich diese während der Zellmessungen in Richtung Grundkörper ab. Um dies zu verhindern, wurde in nachfolgenden Zelltests ein für den Zentrierring unterstützender Platindraht um das Kapillarrohr gewickelt.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich der von einer Stahlfeder umgebene Verbindungsschlauch zwischen Kapillarrohr und Grundkörper verdreht hatte, was zu einem Verkleben des Schlauches führte, Abbildung 42 (c). Diese Problematik ist beim Zelleinbau entstanden und konnte in nachfolgenden Zelltests durch Mitdrehen des Kapillarrohrs während des Einschraubens der Kunststoffschraube in den Grundkörper verhindert werden. Es wurde ein neuer Verbindungsschlauch mit einer Länge von 3,2 cm eingesetzt.

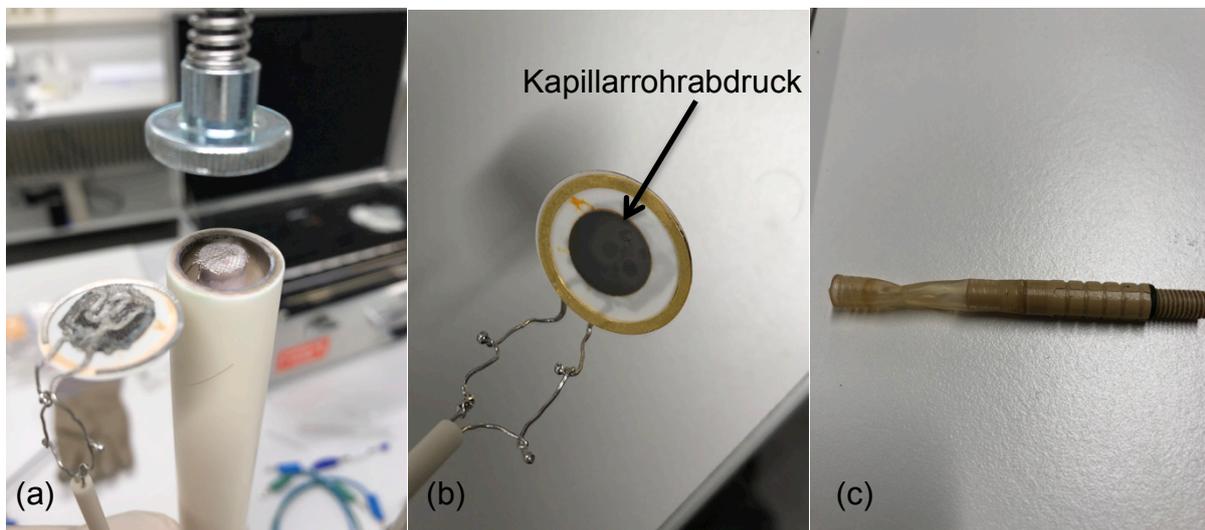


Abbildung 42: (a) Grau verfärbte Stellen des Stützrohrs, (b) ausgebaute Zelle 16 sowie Kapillarrohrabdruck, (c) beschädigter Kunststoffschlauch

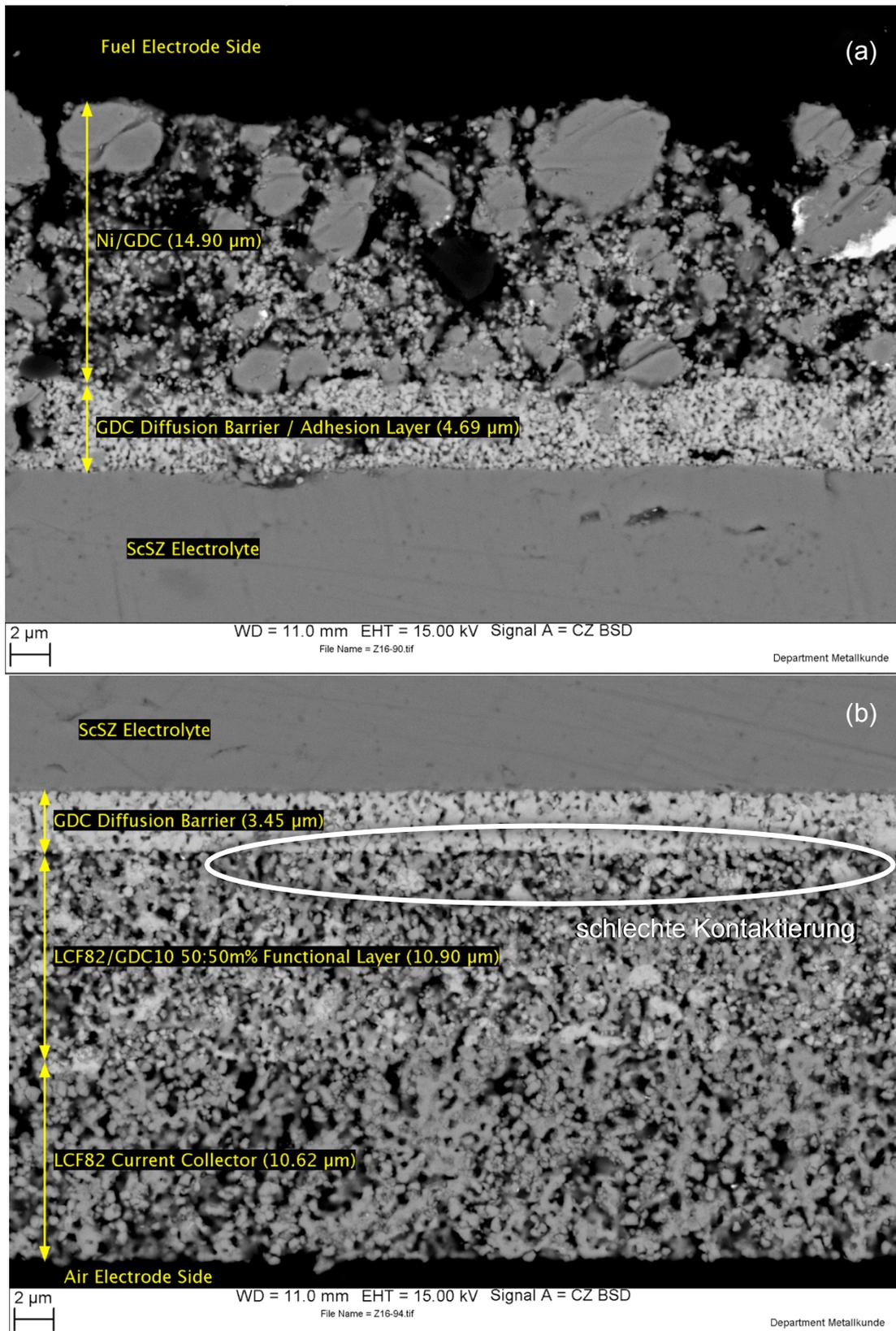


Abbildung 43: REM-BSE-Bilder Zelle 16 für Seite der (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftelektrode

Bei Untersuchung der REM Bilder ist zu erkennen, dass beide Schichten (LCF82 und LCF82/GDC10) der Lufterlektrode in gleicher Dicke ausgeführt werden konnten, Abbildung 43. Allerdings lässt sich eine verschlechterte Kontaktierung zwischen LCF82/GDC10 und der GDC Barriere Schicht feststellen. Des Weiteren wurde in der Brennstoffelektrodenschicht, sowie der GDC Diffusionsbarriere, Si festgestellt, wobei aufgrund der Einbaurichtung der Probe der Ursprung der Vergiftung nicht nachvollzogen werden konnte.

5.4 Zelle 17

Bei Zelle 17 handelt es sich um eine Vollzelle (ESC) von *Fuel Cell Materials (FCM)* mit folgender Zellkonfiguration:

LSCF | LSCF-SDC | *Hionic* | NiO-SDC | NiO-YSZ

Bei den später durchgeführten REM-Analysen konnte der von *FCM* benannte Elektrolyt *Hionic* als ScSZ mit Al₂O₃-Einschlüssen identifiziert werden. Der Durchmesser beider Elektroden beträgt 1,3 cm. Über das Sinterprogramm der Zelle gibt es vom Hersteller keine Informationen.

5.4.1 Versuchsdurchführung

Die Brennstoffzelle wurde mit der Brennstoffelektrode nach oben eingebaut. Dies hat zur Folge, dass die H₂/Ar/H₂O-Zufuhr im äußeren Gasraum erfolgt. Um eine mögliche Si-Vergiftung zu vermeiden, wurde das Korund-Steigrohr als äußere Gaszuleitung gewählt.

Des Weiteren wurde in diesem Versuch ein zusätzliches Heizband um den Halsbereich des *ProboStat* gewickelt und mit den später installierten Heizschnüren in Serie geschaltet. Der Dichtheitstest konnte erfolgreich ausgeführt werden. Die anschließende NiO-Reduktion wurde innerhalb von drei Stunden bei H₂-Stufen von 4%, 20%, 70% und 100% durchgeführt. Die OCV stabilisierte sich bei 1,10 V.

5.4.2 Testresultate

Alle Zelltests der Zelle 17 wurden innerhalb von sieben Tagen durchgeführt. Die EIS-Messungen im SOFC Betrieb zeigten einen seriellen Widerstand R_s von ca. 0,75 Ωcm^2 . Der Polarisationswiderstand R_p kann, wie in Abbildung 44 ersichtlich, nur schwer bestimmt werden. Zudem gestaltete sich eine klare Identifikation von

Halbkreisen der Impedanzspektren besonders bei höheren Frequenzen schwierig. Im SOEC-Betrieb kann wiederum eine Vergrößerung des R_s und eine Verringerung des R_p relativ zu den SOFC-Spektren festgestellt werden.

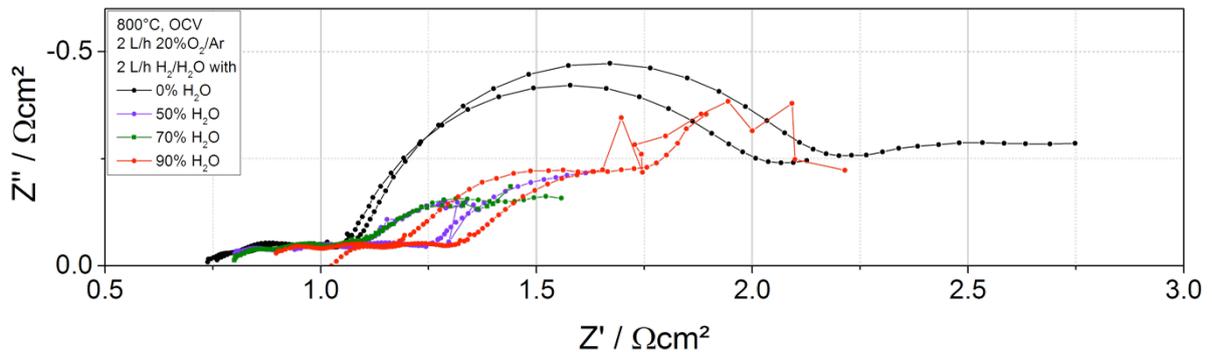


Abbildung 44: Impedanzspektren Zelle 17 bei 800 °C für SOFC und SOEC Betrieb

Neben dem am Halsbereich des *ProboStat* installierten Heizband wurden zudem auch Heizschnüre in folgender Anordnung befestigt: 1,0 m Heizschnur am Brennstoffeingang und -ausgang; 0,5 m Heizschnur am O_2/Ar -Ausgang. Der Temperaturfühler des Reglers dieser Zusatzheizungen wurde an der längeren Heizschnur platziert. Wie in Abbildung 45 ersichtlich, stellten sich bei den nachfolgenden Elektrolysemessungen bei 50% und 70% H_2O Spannungsfuktuationen ein. Das Heizband erwärmte den oberen Bereich des *ProboStat* zusätzlich, wodurch eine Annäherung an die maximale Temperatur von 165 °C bei bereits geringeren Heizschnurtemperaturen (ca. 110 °C) erfolgte. Die fehlende Wärmeeintragung im unteren Siphonbereich der Gasleitungen könnte somit für die Fluktuationen verantwortlich gewesen sein.

Im nachfolgenden Schritt wurde das Heizband vom Stromkreis der externen Zusatzheizungen getrennt, und eine Erwärmung des Systems nur über die Heizschnüre durchgeführt. Die durch das ausgeschaltete Heizband reduzierte thermische Isolation verhinderte das Erreichen der notwendigen Temperatur im Halsbereich (Neck-HW > 120 °C). Die sich einstellenden Spannungsschwankungen und deren Einflussfaktoren wurden in weiterer Folge untersucht: Hierbei wurde der Volumenstrom der zugeführten Gase (H_2/H_2O -Gemisch und O_2/Ar -Gemisch) gleichermaßen verändert, um dessen Einfluss auf die Spannungsfuktuationen feststellen zu können, Abbildung 46.

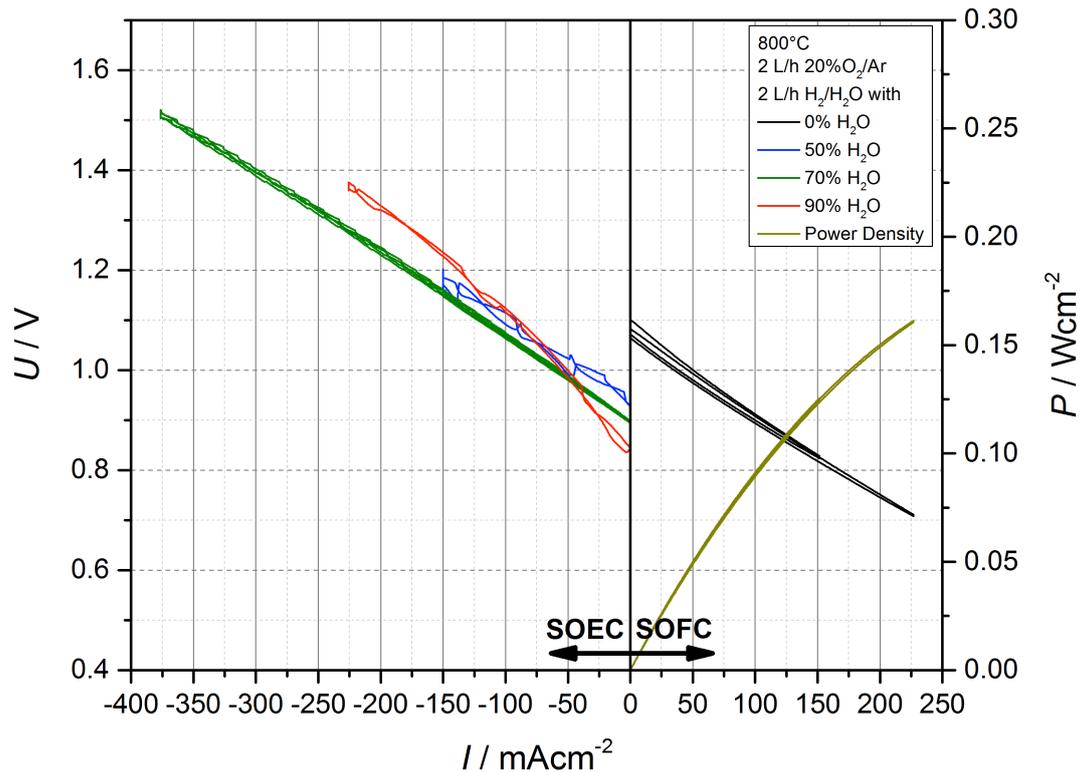


Abbildung 45: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 17 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Bei Erhöhung des Volumenstroms auf O₂/Ar- und H₂/H₂O-Seite auf 45 ml_n/min konnte eine zeitliche Reduktion zwischen den auftretenden Spannungsspitzen und -tälern beobachtet werden. Die anschließend durchgeführte Reduktion des Volumenstroms auf 15 ml_n/min zeigte eine gleichermaßen Verringerung der Fluktuationen um ca. 10 mV. Bei schwach fluktuierenden Spannungswerten könnte somit eine Reduktion beider Gasvolumenströme eine Glättung des Signals bewirken.

Nachdem eine ausreichend hohe Temperatur mittels der Heizschnüre sichergestellt wurde, reduzierten sich die Schwankungen in der OCV und es konnte eine I/U-Kennlinie bei 90% H₂O aufgenommen werden, siehe Abbildung 45. Im Allgemeinen konnte festgestellt werden, dass der Einsatz des Heizbandes nicht zum gewünschten Erfolg führte. Stattdessen empfiehlt sich das Anbringen einer thermischen Außenisolierung im Halsbereich in Form von Isolierschnüren und -bändern.

Nach den Messungen wurde die Anlage heruntergefahren und die Zelle ausgebaut, Abbildung 47. Die grauen/schwarzen Verfärbungen im oberen Bereich des Korund-Stützrohres im äußeren Gasraum kommen aufgrund des Nickeleinsatzes in der

Brennstoffelektrode zustande. Der gräuliche, konzentrische Kreis an der Luftelektrode in Abbildung 47 (b) gibt Aufschluss darüber, dass der Zentrierring das Kapillarrohr adäquat ausrichten konnte. Die REM-Aufnahmen der Zelle sind in Abbildung 48 dargestellt.

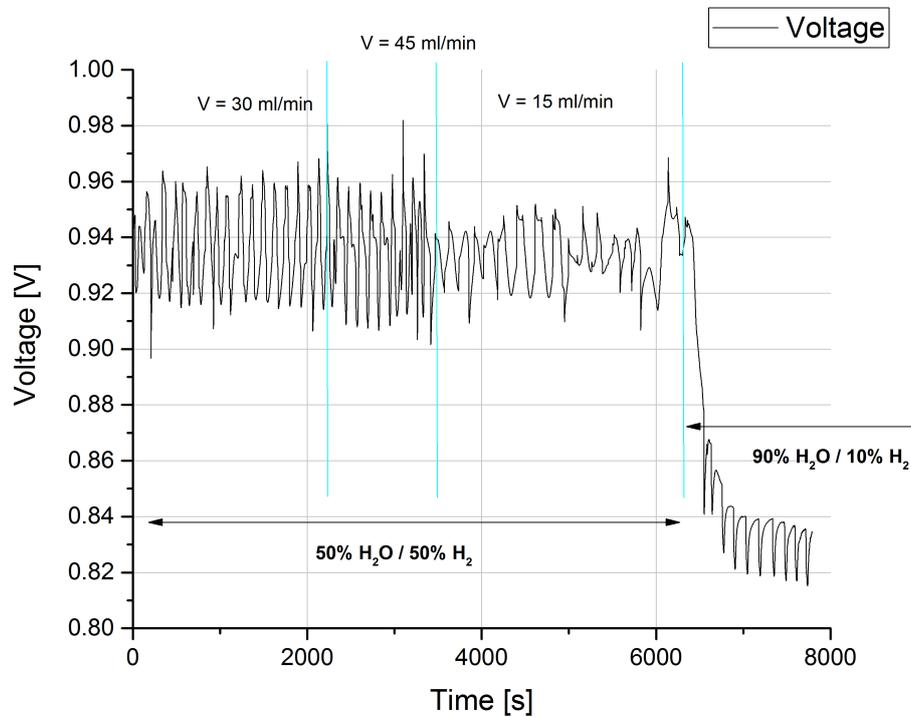


Abbildung 46: Volumenstromvariation Zelle 17 im SOEC Betrieb

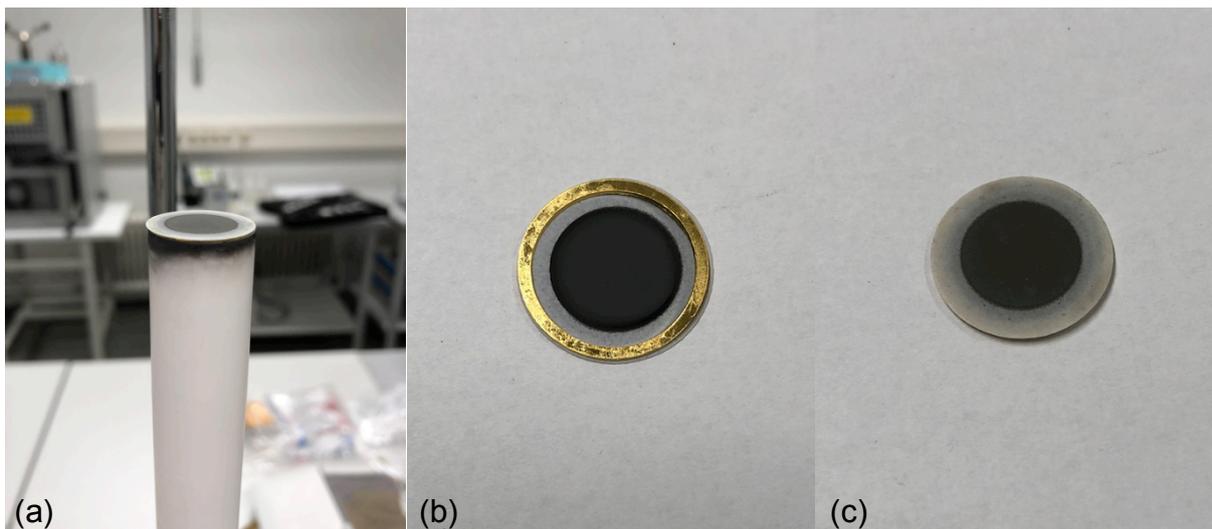


Abbildung 47: (a) Am Stützrohr platzierte Zelle, (b) Luftelektrode, (c) Brennstoffelektrode

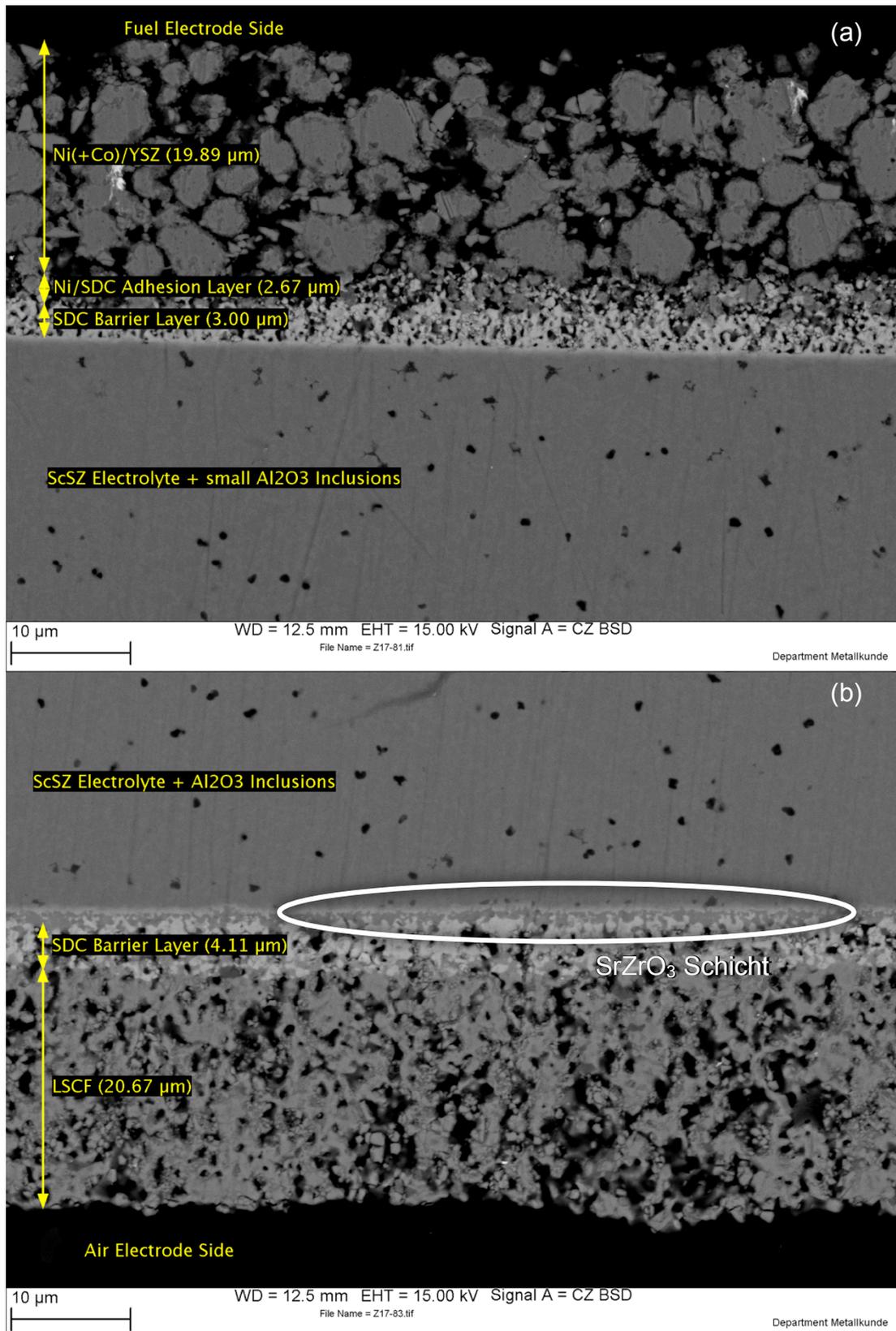


Abbildung 48: REM-BSE-Bilder Zelle 17 für Seite der (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftelektrode

In den REM Aufnahmen zeigt sich eine mit Kobalt dotierte Ni-YSZ Brennstoffelektrode, Abbildung 48. Co kann zur Verbesserung der katalytischen Aktivität eingesetzt werden. [27] Des Weiteren wurde neben der Luftseite auch auf der Brennstoffseite der Zelle eine SDC-Barriere Schicht zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode eingefügt.

Die SDC-Barriere Schicht konnte auf der Luftseite aufgrund ihrer zu hohen Porosität eine Reaktion zwischen ScSZ-Elektrolyt und LSCF-Elektrode nicht verhindern, wodurch sich eine elektrisch isolierende Schicht aus SrZrO_3 bildete, Abbildung 48 (b). [50], [51]

Ein anschließend durchgeführtes Mapping zeigt die Anreicherung von Sr und ein Eindiffundieren von Zr aus dem Elektrolyten in die sich ausbildende SrZrO_3 Schicht zwischen dem Elektrolyten und der SDC-Barriere Schicht, Abbildung 49.

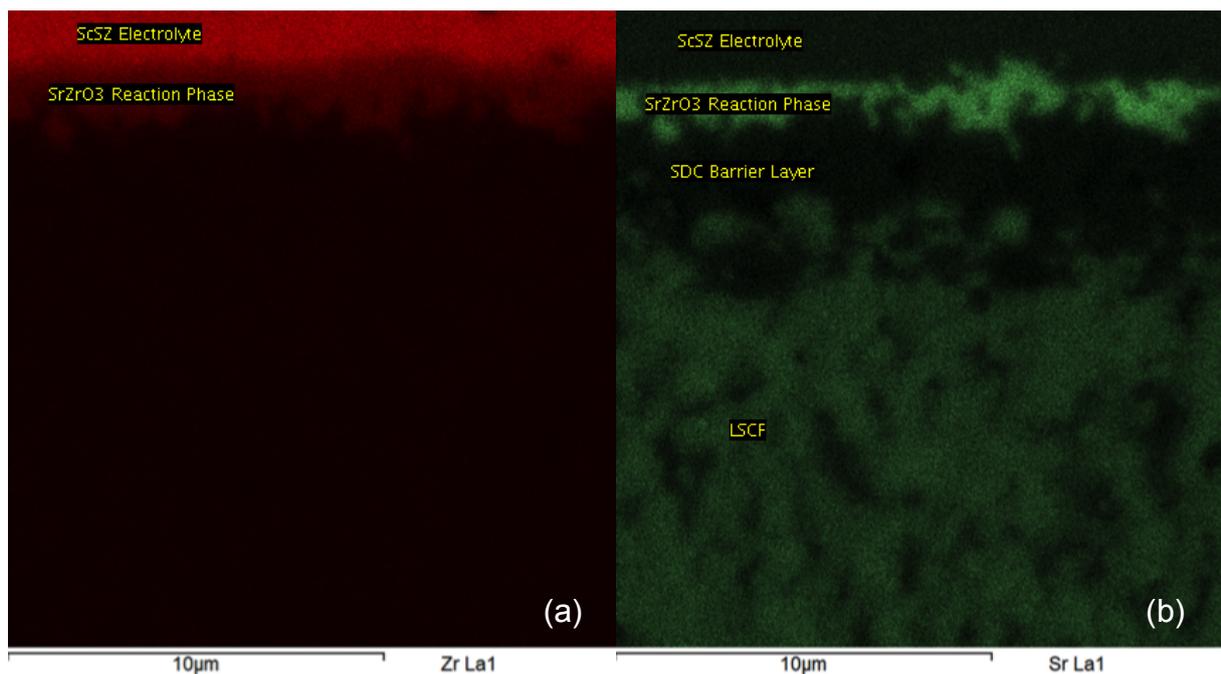


Abbildung 49: Mapping Aufnahmen zur Identifikation der (a) Zr-Verteilung, (b) Sr-Verteilung

5.5 Zelle 18

Die Anoden-gestützte Zelle 18 von *FCM* wurde mit der am Lehrstuhl entwickelten Lufterlektrode PNCO291 bedruckt. [52] Es ergibt sich folgende Zellkonfiguration:



Der Elektrodendurchmesser beträgt 1 cm. Die Zelle wurde bei 1125 °C für zwei Stunden gesintert. Die Temperaturrampe beim Aufheizen/Abkühlen betrug 5 °C/min.

5.5.1 Versuchsdurchführung

Um H₂-Diffusion vom inneren in den äußeren Gasraum durch das Ni-YSZ Substrat der Anoden-gestützten Zelle zu vermeiden, wurde diese mit der Brennstoffelektrode nach oben eingebaut. Die Brenngaszuleitung im äußeren Gasraum erfolgt durch ein Korund-Steigrohr.

Der durchgeführte Dichtheitstest zeigte (wie auch bei Zelle 14) geringe Leckage von Brennstoff- auf Luftseite. Diese Problematik wurde durch einen ansteigenden Wasserspiegel im Messzylinder auf der Luftseite während der gesamten Messdauer bestätigt. Da die OCV dennoch auf einem konstanten Wert blieb, wurde mit weiteren Untersuchungen fortgesetzt. Die NiO-Reduktion wurde in einem Zeitraum von 135 Minuten durchgeführt. Danach konnte eine konstante OCV von 1,14 V gemessen werden.

Die Heizschnurkonfiguration des Versuchs entspricht jener von Zelle 17. Der Halsbereich des *ProboStat* wurde, wie im Kapitel 4.4.2 beschrieben, mit einer Isolierschnur und einem Isolierband umwickelt.

5.5.2 Testresultate

Die Zelle wurde in einem Zeitraum von neun Tagen untersucht. Wie in Abbildung 50 ersichtlich, ergibt sich im SOFC Betrieb am ersten Messtag ein R_s von ca. 0,9 Ωcm^2 . An den darauffolgenden Messtagen 3, 4 und 8 konnte ein ASR von ca. 2,2 Ωcm^2 festgestellt werden, wobei sich der R_s auf ca. 0,76 Ωcm^2 reduzierte. Dadurch ergibt sich eine Verbesserung der Zellperformance, was durch die I/U-Kennlinien im SOFC Modus bestätigt werden kann. Der Grund für diesen Performanceanstieg wird bei der Auswertung von Zelle 19 erläutert.

Der Polarisationswiderstand der Zelle variiert im SOEC Betrieb je nach H₂O-Gehalt im Brenngasstrom zwischen 0,15 und 0,20 Ωcm². Die EIS-Messungen bei 90% H₂O weisen hierbei den größten R_p auf.

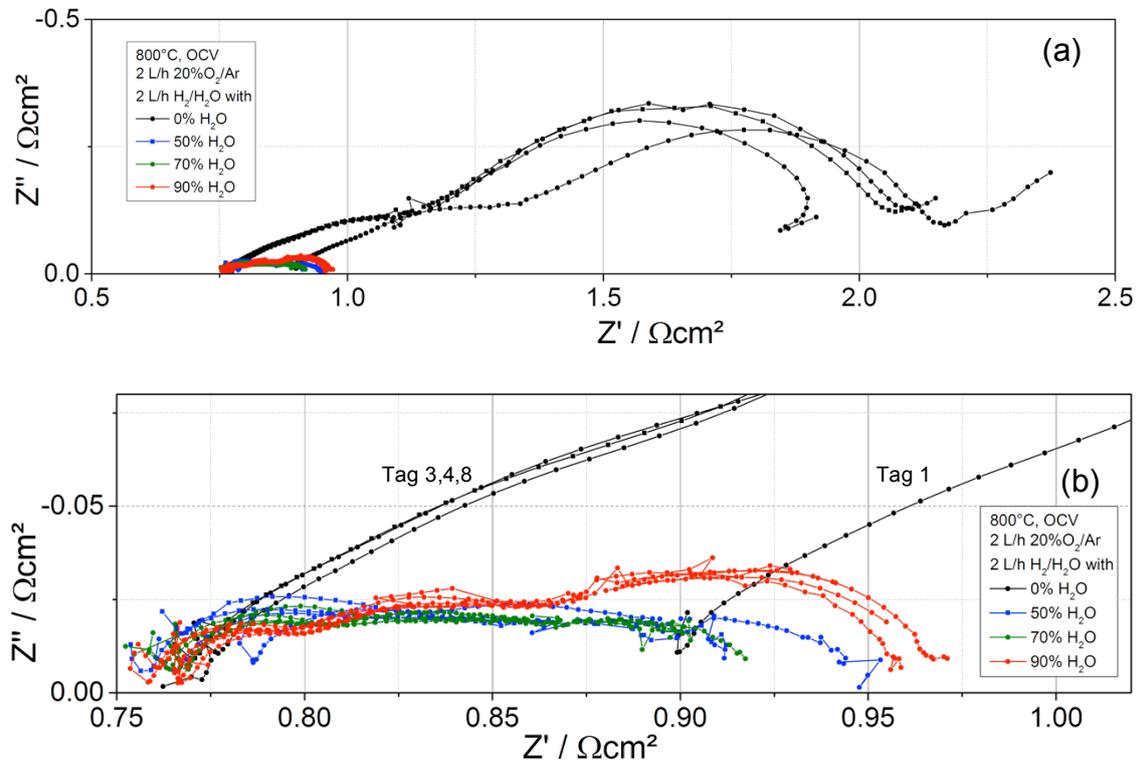


Abbildung 50: Impedanzspektren Zelle 18 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb für (a) gesamter Spektrenbereich, (b) vergrößerte SOEC-Spektren

Die an den Messtagen 2, 3 und 4 durchgeführten EIS-Messungen im SOEC Betrieb zeigen keine bis geringe Degradation. Dieser Umstand wird durch die I/U-Kennlinien bestätigt, Abbildung 51. Des Weiteren kann hierbei auch festgestellt werden, dass sich die Zellwiderstände bei den einzelnen H₂O-Gehalten nur gering voneinander unterscheiden, da die I/U-Linien weitgehend parallel zueinander stehen.

Bei den SOEC-Messungen wurden die Heizschnüre bis zu 200 °C aufgeheizt. In diesen Heizperioden, die u.U. bis zu fünf Stunden andauerten, gaben EIS- und I/U-Messungen oftmals falsche Datenpunkte wieder. In späteren Zellversuchen stellte sich heraus, dass die Anschlüsse der Koaxialkabel (CE und WE) am *Novocontrol* POT/GAL durch ihr Eigengewicht Kontaktfehler hervorriefen. Diese Problematik wird bei der Versuchsbeschreibung von Zelle 22 genauer untersucht. Einen weiteren kritischen Punkt der Versuchsanlage bildet der Gummischlauch zwischen der

Vierlochkapillare und dem Grundkörper. Durch die hohen Temperaturen im oberen Bereich des *ProboStat* können der Gummischlauch und die Metallfeder erweichen. Das Kapillarrohr und die darauf sitzende innere Platinelektrode könnten daher absinken, wodurch der elektrische Kontakt zur Zelle abbrechen könnte.

Infolge der Kontaktprobleme beim *Novocontrol* POT/GAL wurde die Laborversuchsanlage am neunten Versuchstag heruntergefahren und die Zelle ausgebaut. Abbildung 53 (a) zeigt zusätzlich die Problematik des erweichten Kunststoffschlauches. Die Innenelektrode ist bis auf die Stützrohr-Stirnfläche abgesunken. Ein adäquates Bemessen der Länge des Silikonschlauches ($L = 3,35$ cm) und der Einsatz von unterstützenden Metallfedern, kann aber ein weiteres Absinken und ein damit einhergehendes Kontaktproblem der Innenelektrode zur Zelle verhindern.

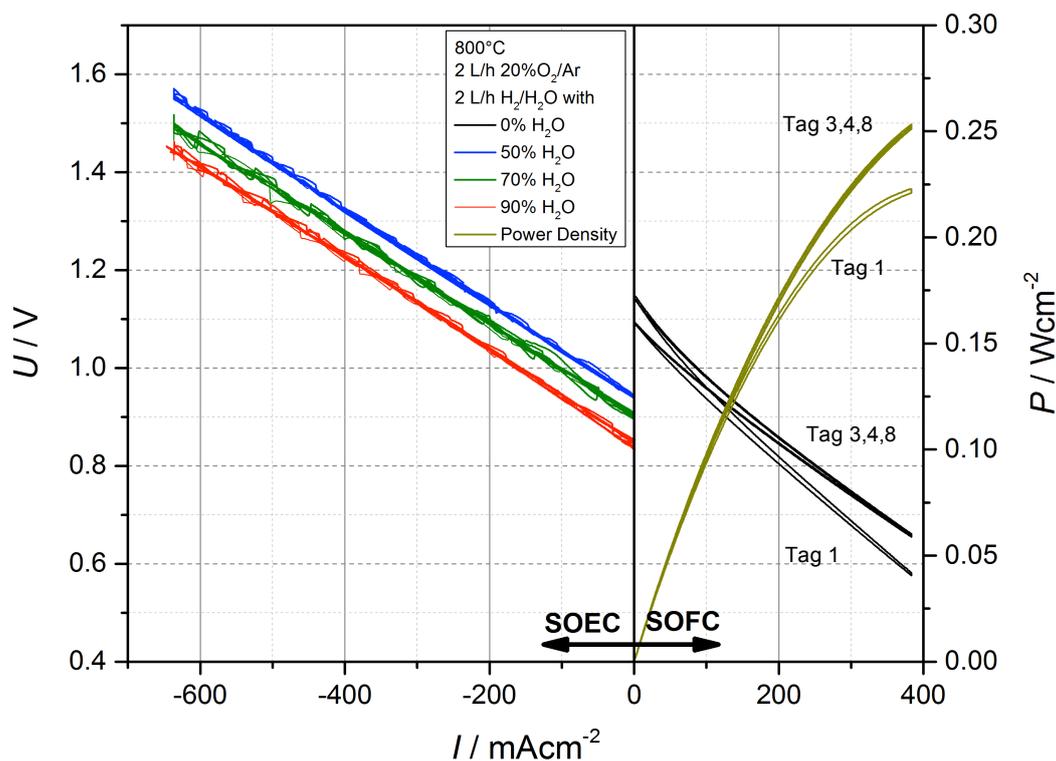


Abbildung 51: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 18 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Die REM-Aufnahmen zeigen eine gute Kontaktierung der PNCO291-Elektrode zur GDC-Barriere Schicht. Wie auch bei Zelle 14 nimmt das Ni-YSZ Substrat die größte Schichtdicke ein, Abbildung 52.

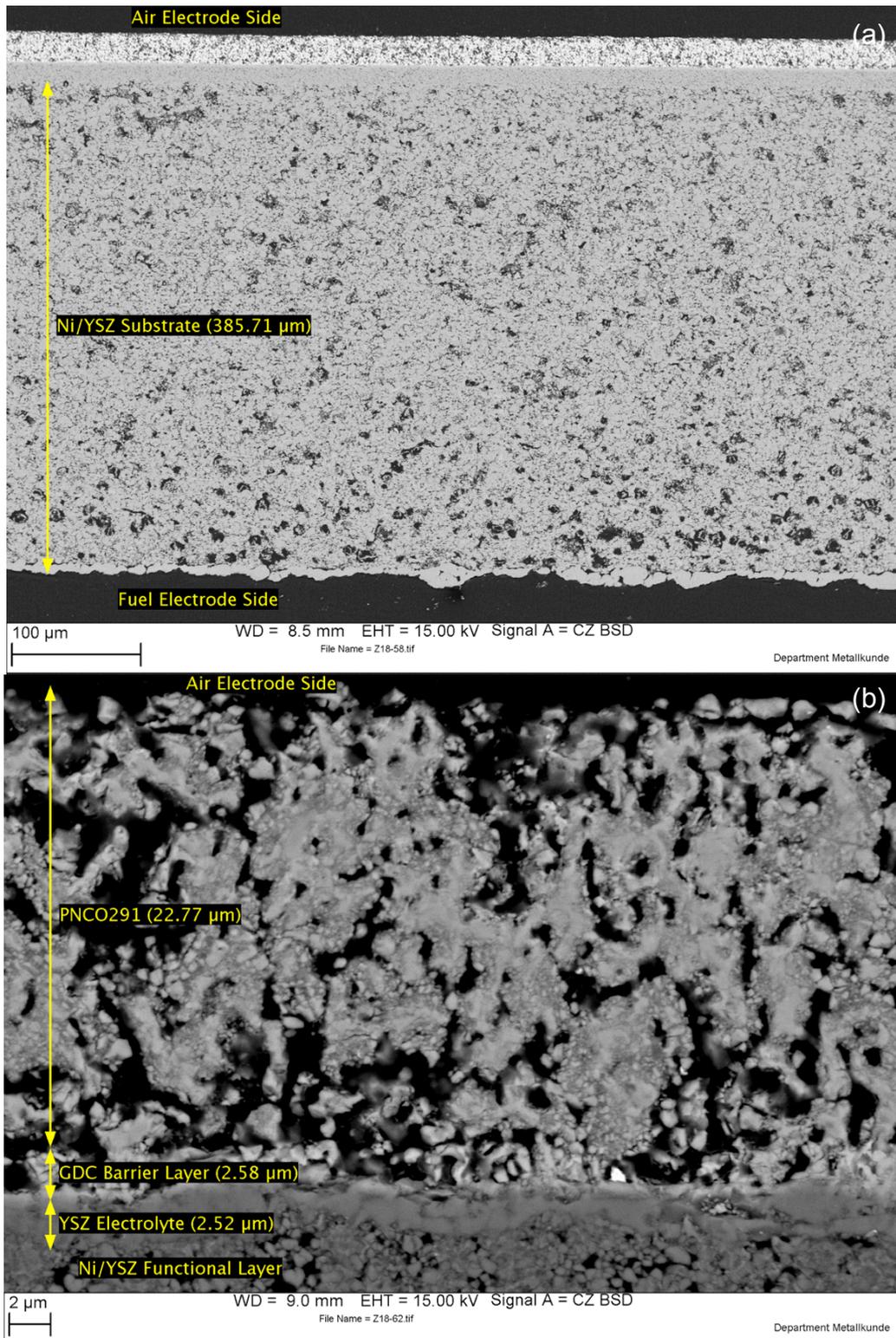


Abbildung 52: REM-BSE-Bilder Zelle 18 für (a) gesamte Zelle, (b) Lufterlektrode

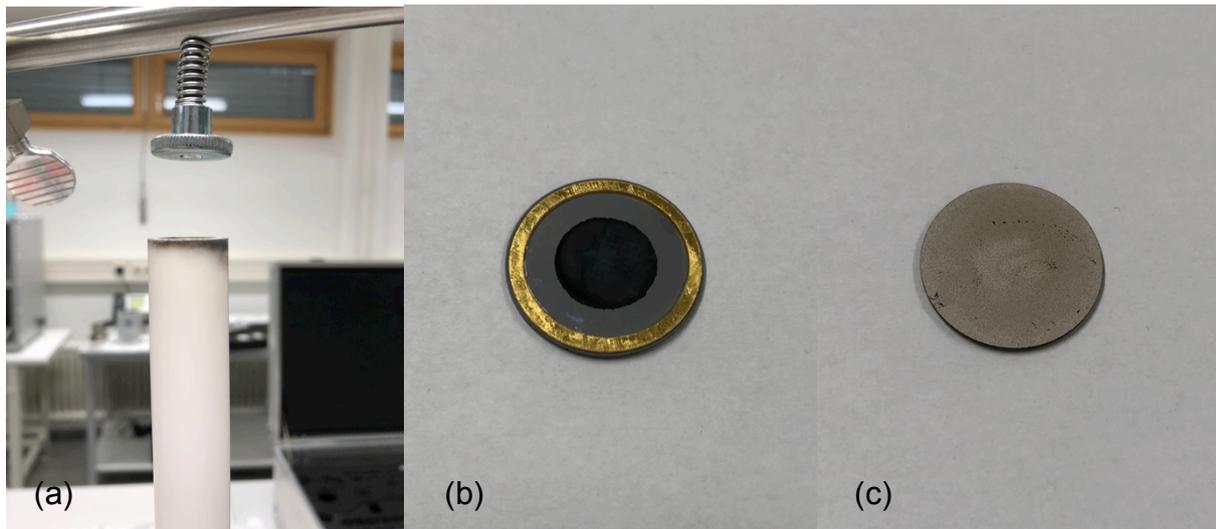


Abbildung 53: (a) Niveau Innenelektrode und Stützrohr, (b) Luftelektrode, (c) Brennstoffelektrode

5.6 Zelle 19

Bei Zelle 19 handelt es sich um eine Elektrolyt-gestützte Zelle von *IKTS*, die wie Zelle 18 mit der Luftelektrode (PNCO291) bedruckt wurde:



Der Elektrodendurchmesser beträgt 1 cm. Infolge von Fehldrucken musste die Zelle zweimal mit Ethanol gereinigt werden. Beim dritten Druckversuch konnte die Luftelektrode konzentrisch auf die Probe aufgetragen werden. Das Sinterprogramm entspricht dem von Zelle 18.

Die Messergebnisse von Zelle 18 zeigten im Allgemeinen keine bis geringe Degradation. Ziel des nachfolgenden Versuchs war es herauszufinden, ob diese Zellperformance auch auf einer Elektrolyt-gestützten Zelle nachgewiesen werden kann.

5.6.1 Versuchsdurchführung

Die Zelle wurde mit der Brennstoffelektrode nach oben eingebaut und als Gaszuleitung im äußeren Gasraum das Korund-Steigrohr verwendet. Nach erfolgreichem Dichtheitstest und dem Abkühlen des Systems auf 800 °C wurde die NiO-Reduktion innerhalb von zwei Stunden durchgeführt. Abschließend konnte eine OCV von 1,15 V gemessen werden.

Es wurden eine 1,0 m Heizschnur am Brenngasausgang und eine 0,5 m Heizschnur zwischen Heizschlauch und *ProboStat* (Brenngaseingang) angebracht. Des Weiteren wurde der Luftausgang mit einer Isolierschnur umwickelt.

5.6.2 Testresultate

Die erste EIS-Messung im SOFC Modus zeigte einen ASR von zirka 3Ω , siehe Abbildung 54. Die anschließende I/U-Messung wurde bis zu einer Stromstärke von 300 mA durchgeführt, wobei die Zellspannung auf ca. 0,5 V absank, Abbildung 55.

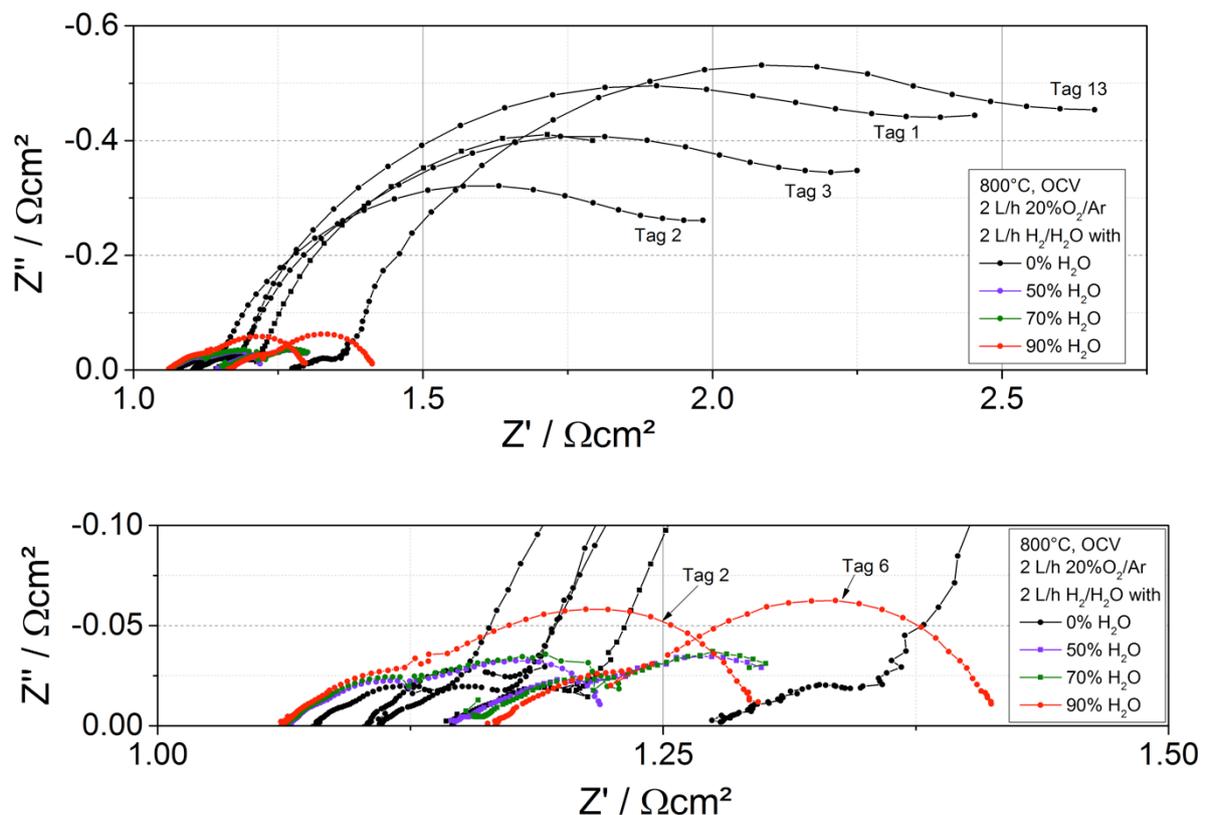


Abbildung 54: Impedanzspektren Zelle 19 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb für (a) gesamter Spektrenbereich, (b) vergrößerte SOEC-Spektren

Die am zweiten Messtag durchgeführten EIS- und I/U-Messungen im SOFC Betrieb zeigten eine Reduktion des Zellwiderstands. PNCO291 bildet bei Temperaturen über 600 °C Pr-Oxid-Partikel, die sich an der Elektrodenoberfläche ausscheiden und als Katalysatoren für den Sauerstoffaustausch an der Elektrodenoberfläche dienen. [53] Dies resultiert in einer Verbesserung der Zellperformance, wie in Abbildung 54 (a) ersichtlich ist.

Im SOEC Betrieb verringert sich der ASR der Zelle, Abbildung 54 (b). Neben einer Verringerung des Polarisationswiderstands R_p kann auch eine Reduktion des seriellen Widerstands R_s festgestellt werden. Der R_p der Zelle bei 50% und 70% H_2O nimmt einen annähernd gleichen Wert ein, während der R_p bei 90% H_2O am größten ist.

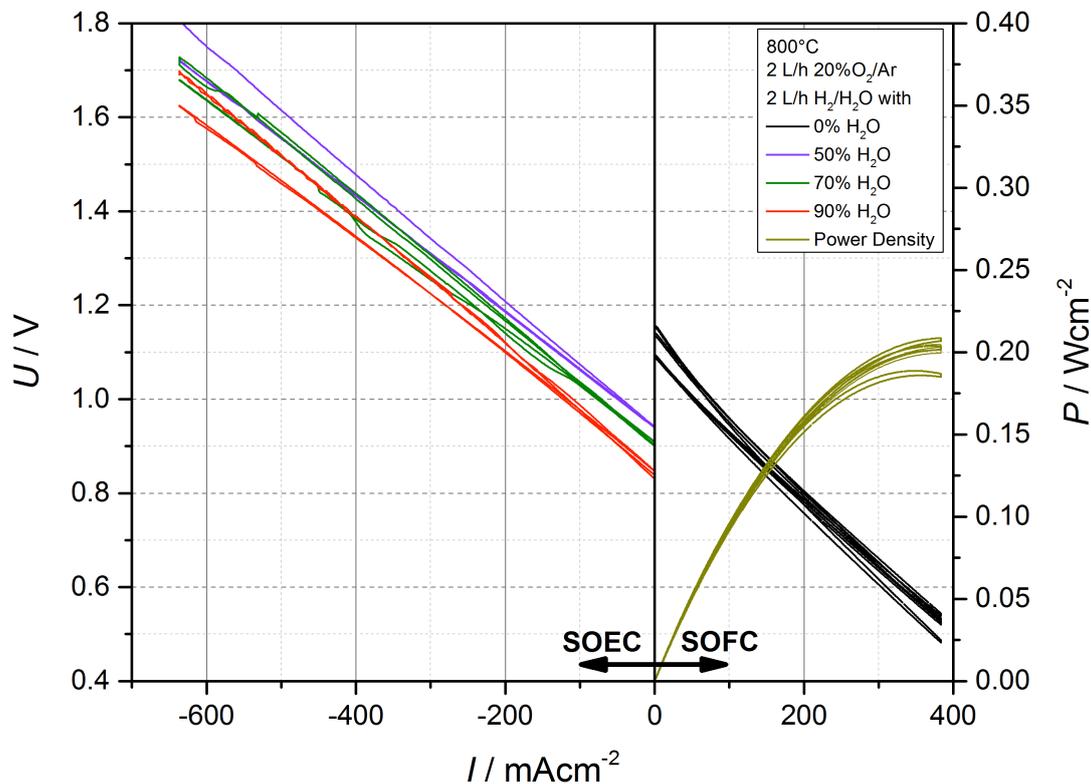


Abbildung 55: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 19 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Die am Tag 6 durchgeführten Messungen zeigen eine Degradation der Zelle. Im SOEC Betrieb vergrößert sich hierbei hauptsächlich der R_s . Die am letzten Messtag (Tag 13) erfolgte SOFC-Messung zeigt eine weitere Verschlechterung der Zellperformance.

Während der Zellmessungen wurden erste Versuche unternommen, die Heizschnüre mit einer fixen Leistungsregelung zu steuern. Die Temperatur der Heizschnüre wurde dennoch gemessen, dient aber nicht mehr als Sollwert für die Regelung. Stattdessen wurde ein konstanter, prozentueller Leistungsanteil des Spannungsreglers („Manual Mode“) vorgegeben und alle 20 Minuten schrittweise erhöht. Hierbei konnte bei einem Leistungsprozentsatz von 75% Wasserkondensation unterbunden werden. Die

Heizschnurtemperatur betrug dabei 203,5 °C, die Temperatur des Thermoelements „Neck-HW“ 120,8 °C. Weitere Details können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Temperaturwerte bei schrittweiser Erhöhung des Leistungsanteils der Heizschnüre bei gegebener Konfiguration (20 Minuten Intervalle)

<i>Leistung [%]</i>	<i>Heizschnur-T [°C]</i>	<i>T-Element: Top Box [°C]</i>	<i>T-Element: Neck-HW [°C]</i>
20	101	139,5	110,2
30	121	140,4	112,4
45	148	143,0	115,2
55	167	147,0	117,1
60	175	147,8	117,7
70	194	149,1	119,2
75	203	150,9	120,8

Am Nachmittag von Tag 13 konnten infolge von Kontaktproblemen am *Novocontrol* POT/GAL keine Messungen mehr durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde die Anlage heruntergefahren.

Nach dem Ausbau zeigte sich eine fast vollständige Delamination der Lufterlektrode (PNCO291), Abbildung 57. Bei den EIS-Messungen im SOFC Betrieb am letzten Messtag konnte allerdings ein nur leicht erhöhter Zellwiderstand gemessen werden, was darauf schließen lässt, dass sich das nahezu vollständige Ablösen der PNCO291-Elektrode von der Zelle beim Abkühl- oder Ausbaurvorgang ereignet hat. Hierbei könnte die Lufterlektrode während des Betriebs an die innere Platinelektrode angesintert sein. Durch Schrumpfung/Bewegung des Silikonschlauches am unteren Ende der Vierlochkapillare während dem Abkühlen auf Raumtemperatur könnte sich die Lufterlektrode von der Zelle gelöst haben. Abbildung 57 (c) zeigt hierbei Reste der Lufterlektrode an der inneren Platinkontaktierung.

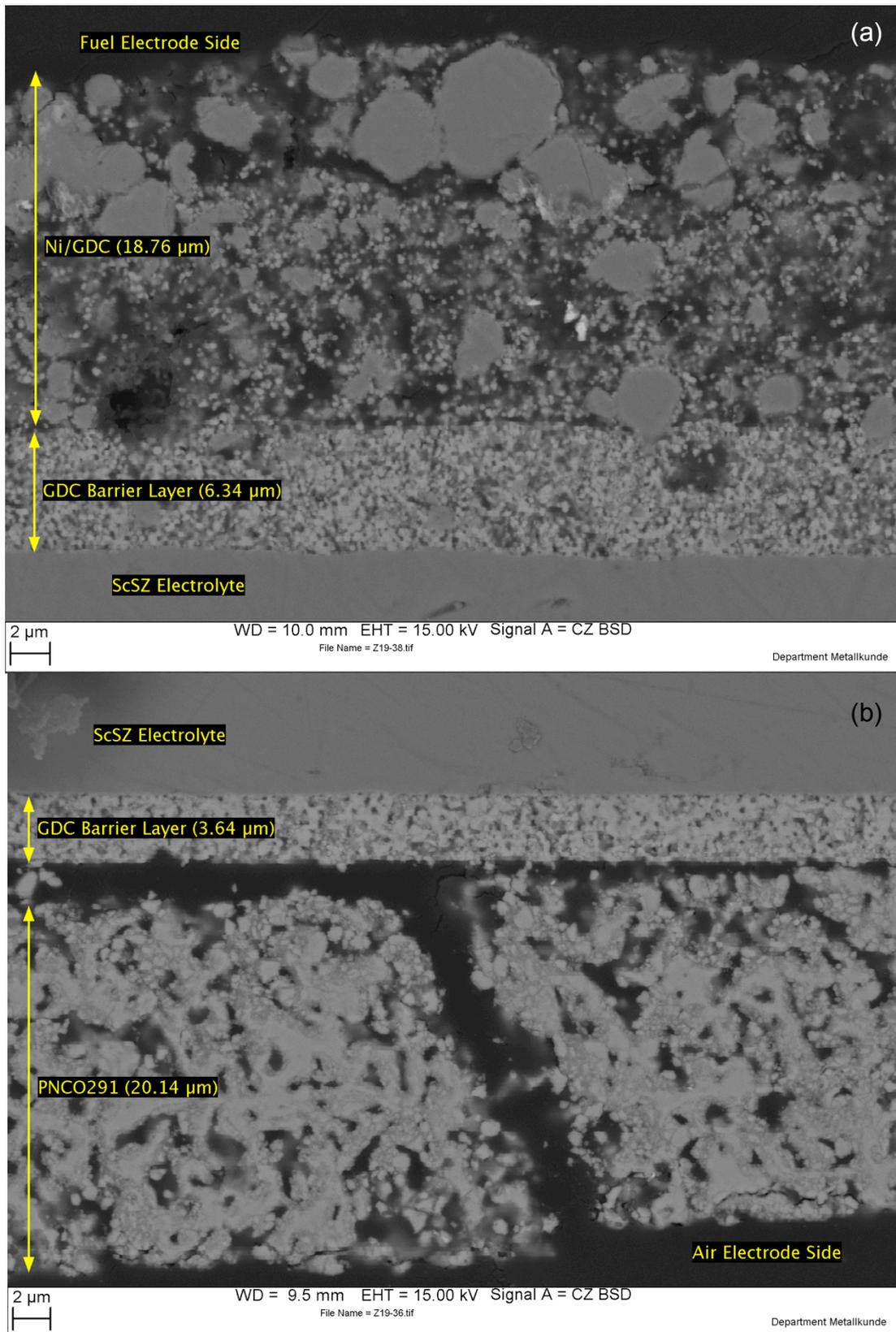


Abbildung 56: REM-BSE-Bilder Zelle 19 für (a) Seite der Brennstoffelektrode, (b) Seite der Luftelektrode

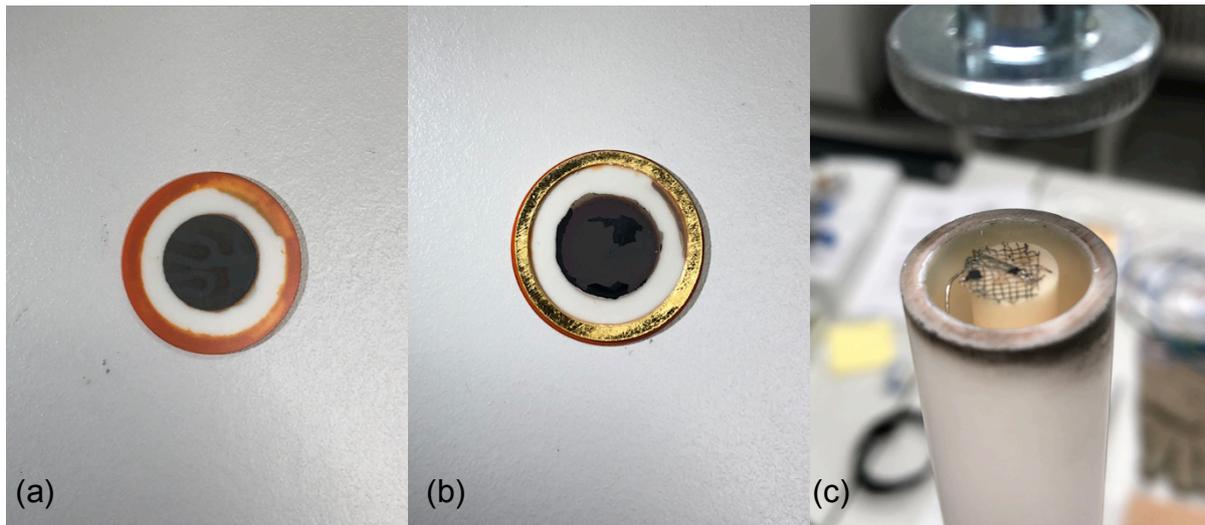


Abbildung 57: (a) Brennstoffelektrode (b) Delaminierte Lufterlektrode (c) Rest der Lufterlektrode an innerer Platinelektrode

Auch bei Zelle 15 wurden Fehl Drucke bei der Probenvorbereitung mit Ethanol abgespült. Darüber hinaus konnte anhand der REM Aufnahmen Delamination festgestellt werden. Es könnte hierbei ein Zusammenhang zwischen dem Ablösen der Elektrode und der Ethanolbehandlung bestehen (Vergleich Auswertung Zelle 15).

Die REM Aufnahmen zeigen die vollständige Delamination der Lufterlektrode, Abbildung 56.

5.7 Zelle 20

Bei Zelle 20 handelt es sich um eine bereits fertig bedruckte Vollzelle von *IKTS*. Diese soll im Rahmen von elektrochemischen Versuchen in der Laborversuchsanlage auf Langzeitstabilität und Performance untersucht werden und als Benchmark für weitere Material- und Zelltests dienen.

Folgende Zellkonfiguration wurde im Rahmen der REM-Untersuchungen festgestellt:



Der Elektrodendurchmesser beträgt 1 cm. Es liegen keine Informationen über die Sinterbedingungen vor.

5.7.1 Versuchsdurchführung

Die Zelle wurde mit der Brennstoffelektrode nach oben eingebaut. Als Gaszuleitung im äußeren Gasraum wurde das Korund-Steigrohr gewählt. Zudem wurde ein neuer Silikonschlauch zwischen Vierlochkapillarrohr und dem Grundkörper installiert. Durch einen zuerst zu lang bemessenen Silikonschlauch brach die erste Zelle beim Einbau, wodurch ein neuer Schlauch mit einer Länge von 3,35 cm angefertigt wurde. Beim zweiten Versuch konnte die Zelle erfolgreich in die Apparatur eingebaut werden.

Nach erfolgtem Dichtheitstest wurde die NiO-Reduktion bei 800 °C durchgeführt. Danach konnte unter reiner H₂ Zufuhr eine OCV von 1,13 V gemessen werden.

Die Heizschnüre wurden wie bei Zelle 19 angebracht.

5.7.2 Testresultate

Die erste EIS-Messung im SOFC Modus zeigte einen ASR von ca. 1,5 bis 2 Ω, Abbildung 58.

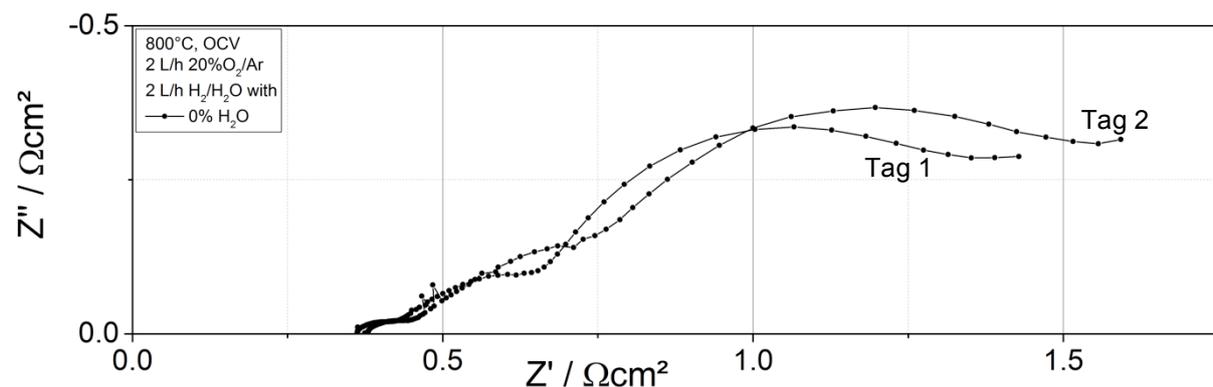


Abbildung 58: Impedanzspektren Zelle 20 bei 800 °C für SOFC Betrieb

Die I/U-Messungen wurden bis zu einer Stromstärke von 300 mA durchgeführt, wobei die Zellspannung auf ca. 0,75 V absank, Abbildung 59. Dies führte zu dem Schluss, dass die I/U-Messungen bei diesem Zelltyp im SOFC Betrieb auch bis zu 500 mA durchgeführt werden können. Zudem wurde bis 300 mA das Leistungsmaximum der Zelle noch nicht erreicht wie in Abbildung 59 erkannt werden kann.

Die am zweiten Messtag erfolgten EIS- und I/U-Untersuchungen im SOFC Modus zeigten eine geringe Degradation der Zelle.

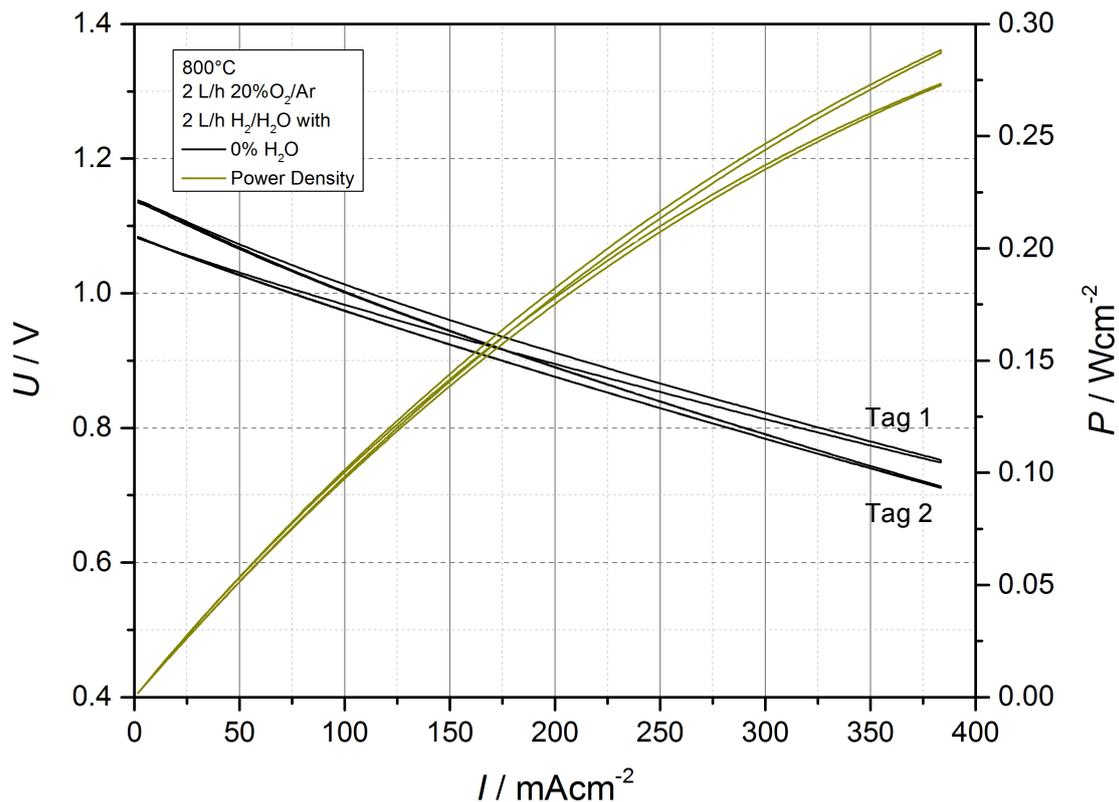


Abbildung 59: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 20 bei 800 °C für SOFC Betrieb

Weitere Messungen konnten allerdings nicht durchgeführt werden, da die *Novocontrol* Messgeräte wiederum unkorrekte Datenpunkte lieferten. Wie auch bei den vergangenen Zelltests wurde hierbei fälschlicherweise ein Kontaktverlust der inneren Platinelektrode zur Zelle angenommen und die Laborversuchsanlage infolgedessen heruntergefahren.

Beim Ausbau zeigte sich ein Riss am Elektrolyten, Abbildung 60. An der Brennstoffelektrode konnte ein dunkler Rand in Rissnähe festgestellt werden, was vermuten lässt, dass Gase des inneren Gasraums durch den Riss strömen konnten. Da die OCV über die gesamte Messdauer allerdings stabil blieb, kann davon ausgegangen werden, dass der Riss beim Herunterfahren der Anlage entstanden ist.

Darüber hinaus konnten auch wiederum orange Verfärbungen an der Zelle festgestellt werden, die sich allerdings nur auf den Bereich des Goldrings erstreckten.

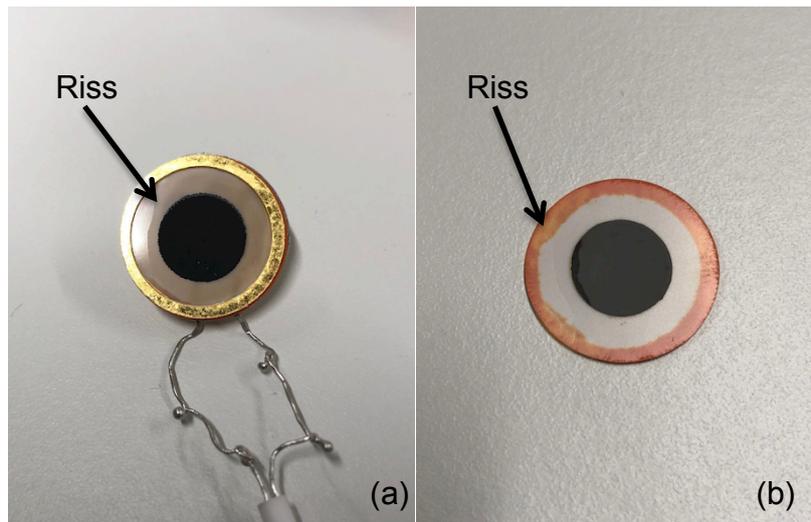


Abbildung 60: Ausgebaute Zelle 20 (a) Lufterlektrode, (b) Brennstoffelektrode

Die REM Aufnahmen zeigen eine sehr feine und gleichmäßige Mikrostruktur der Lufterlektrode sowie einen guten Kontakt zum Elektrolyten, Abbildung 62 (b). Zudem ist das Material der Lufterlektrode mit Co dotiert, was zu einer zusätzlichen Erhöhung der katalytischen Aktivität bei der Sauerstoffreduktion führt. [54]

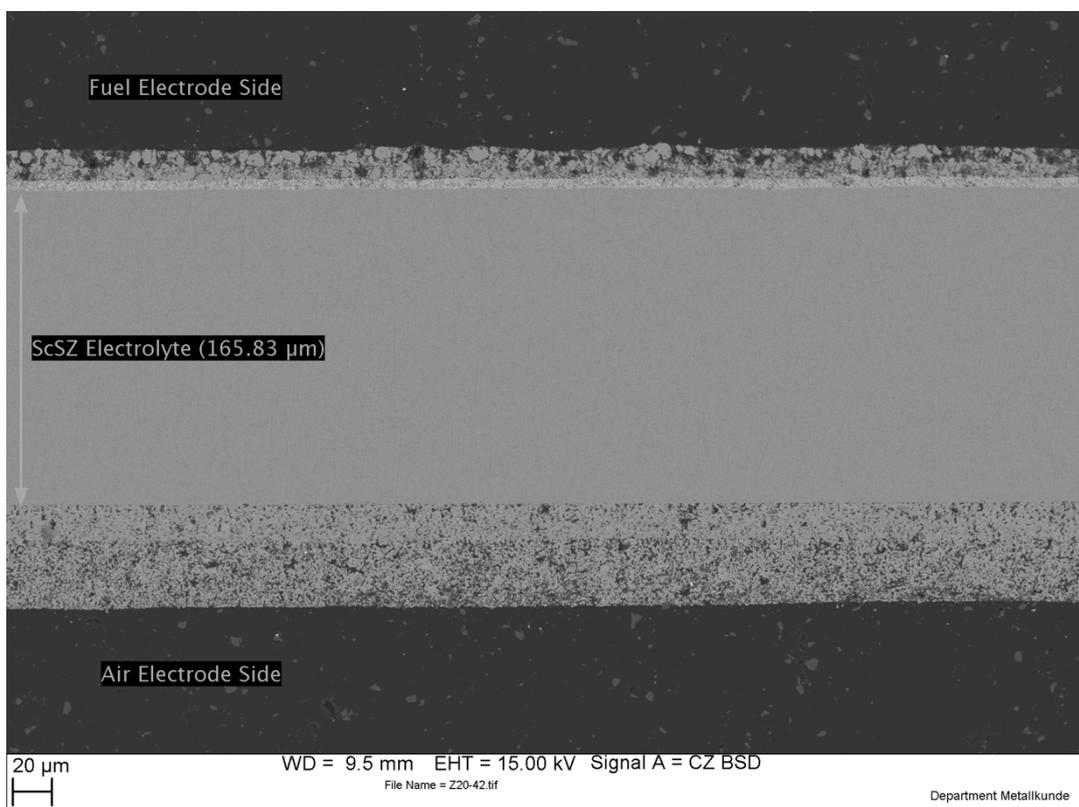


Abbildung 61: REM-BSE-Bild Zelle 20

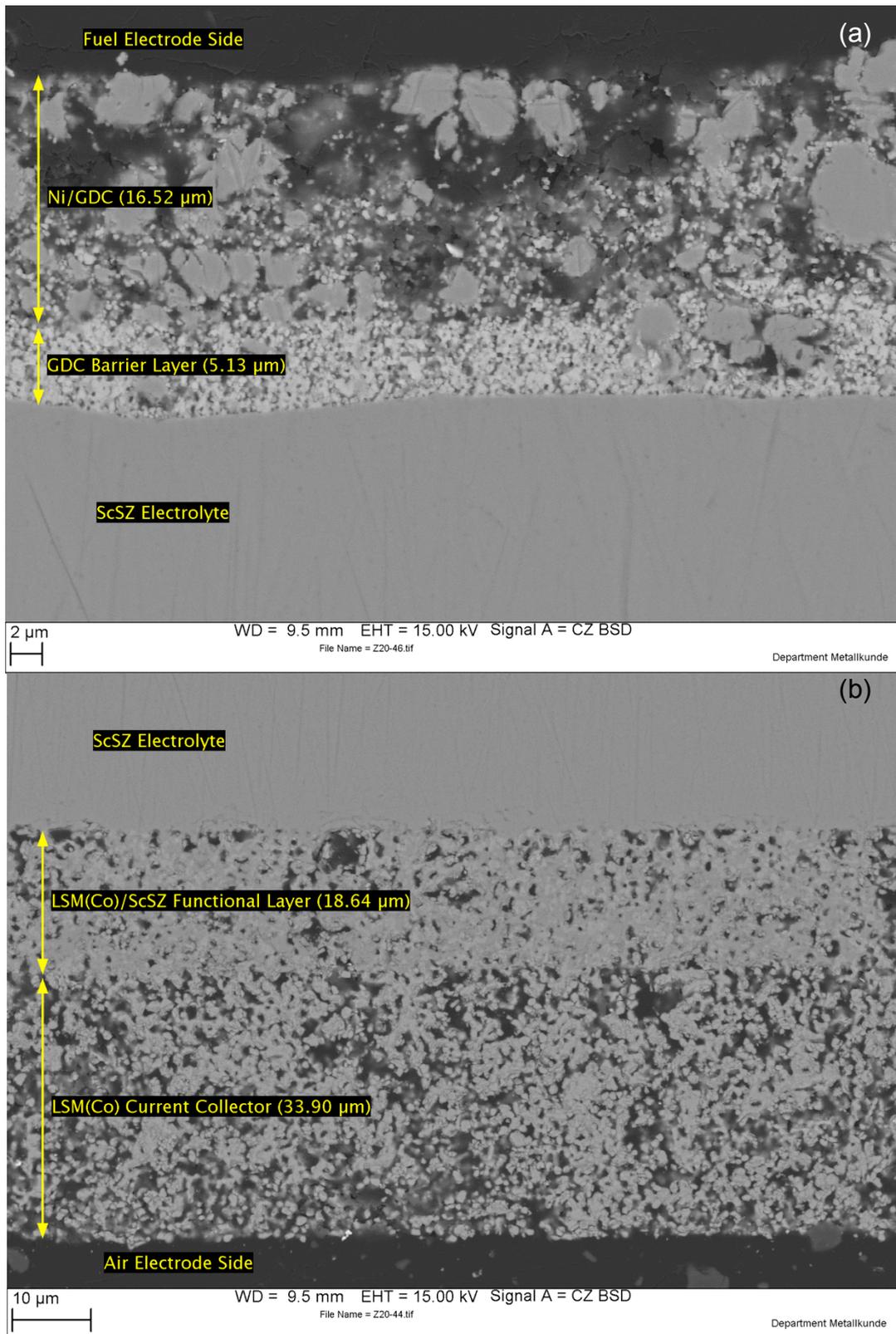


Abbildung 62: REM-BSE-Bilder Zelle 20 für (a) Seite der Brennstoffelektrode, (b) Seite der Luftelektrode

5.8 Zelle 21

Bei Zelle 21 handelt es sich um eine weitere Benchmark-Zelle von *IKTS*.

Die Zellkonfiguration kann dem vorherigen Unterkapitel entnommen werden.

5.8.1 Versuchsdurchführung

Da zu diesem Zeitpunkt noch von Kontaktproblemen der inneren Platinelektrode zur Zelle durch Erweichen des Silikonschlauches und dem damit einhergehenden Absinken des Kapillarrohrs beim Aufheizen des *ProboStat* Grundkörpers ausgegangen wurde, wurde die Metallfeder um den Silikonschlauch mit einer Federkonstanten von 0,234 N/m durch eine stärkere Feder mit 2,21 N/m ersetzt.

Des Weiteren wurde die Zelle mit der Brennstoffelektrode nach unten verbaut und das Quarzglasrohr als Gaszuleitung verwendet. Zudem wurde eine neue Innenelektrode ohne Halterungsstift eingebaut, Abbildung 63 (a), (b).

Die erste Zelle brach beim Einbau durch die höhere Anpresskraft der Innenelektrode. Beim zweiten Versuch konnte die Zelle erfolgreich eingebaut werden. Hierbei wurde ein Polster aus Küchenrolle verwendet, um einen sanfteren Anstieg der Einspannkraft zwischen Laborhebebühne und federbelasteten Spannelement zu gewährleisten, Abbildung 63 (c).

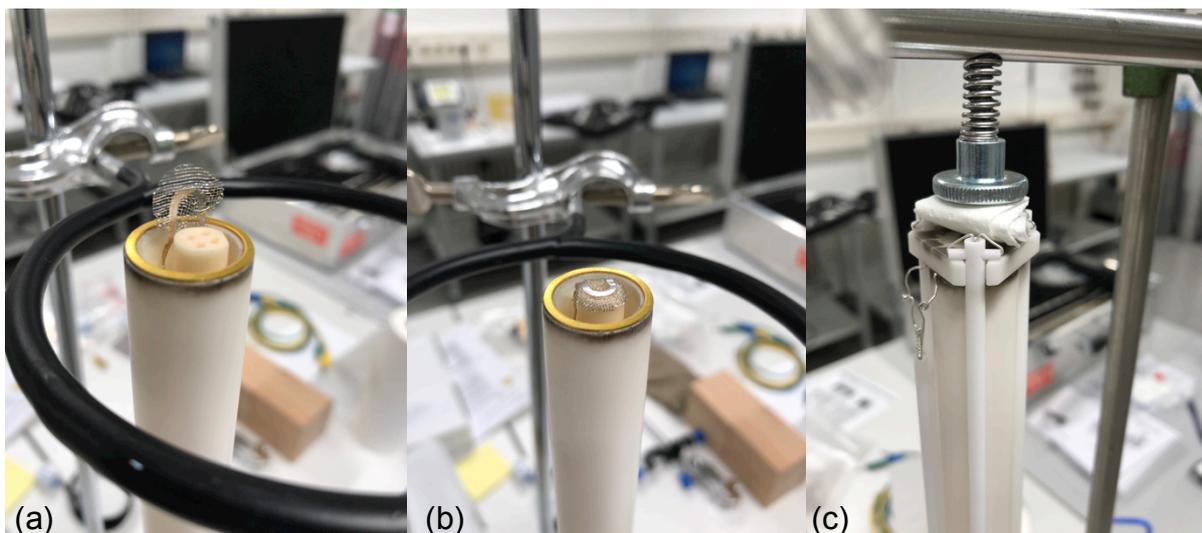


Abbildung 63: (a) neue Innenelektrode ohne Stift, (b) auf das Kapillarrohr gebogene Innenelektrode, (c) Polsterung

Nach dem Dichtheitstest wurde die NiO-Reduktion durchgeführt. Hierbei brach die Zelle allerdings, da die Reduktionsschritte zu schnell ausgeführt wurden (Umstieg auf 100 vol% H₂ erfolgte bereits nach 50 min). Der Zellbruch konnte durch das plötzliche Absinken der OCV von 1,08 V auf 1,01 V identifiziert werden.

Beim Ausbau zeigte sich ein Riss durch die gesamte Zelle, wobei an der Elektrode eine Rundung des Risses festgestellt werden konnte wie in Abbildung 64 anhand der schwarzen Pfeile ersichtlich ist. Dies könnte auf die zu hohe Anpresskraft des Kapillarrohrs hindeuten.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass durch den umgekehrten Einbau der Probe die grauen Verfärbungen am Halterungsdreieck und am oberen Rand des Stützrohres nicht mehr zu sehen waren, sondern stattdessen im Inneren des Stützrohres vorzufinden sind. Diese waren allerdings durch den nur recht kurzen Betrieb der Zelle in ihrer Ausprägung deutlich reduziert.

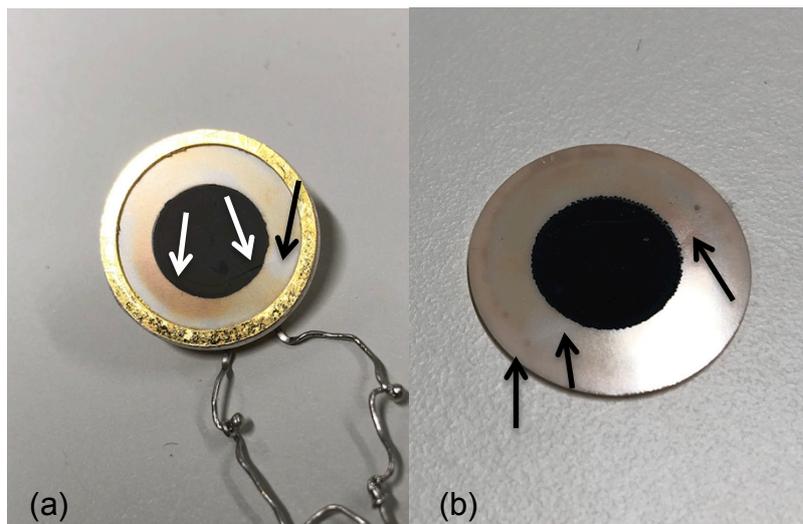


Abbildung 64: Ausgebaute Zelle 21 mit Blick auf (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftelektrode

5.9 Zelle 22

Bei Zelle 22 handelt es sich wiederum um eine Benchmark-Zelle von *IKTS*.

Die Zellkonfiguration entspricht der von Zelle 20.

5.9.1 Versuchsdurchführung

Die Zelle wurde mit der Brennstoffelektrode nach unten eingebaut, wodurch die H₂-Zufuhr über das Vierlochkapillarrohr erfolgte. Das O₂/Ar-Gemisch wurde über das Quarzglasrohr zugeführt.

Nach dem Dichtigkeitstest wurde das System auf 800 °C abgekühlt. Die NiO-Reduktion erfolgte über einen Zeitraum von drei Stunden, wobei anschließend eine OCV von 1,12 V gemessen werden konnte.

Beim Versuch, die ersten SOFC-Messungen durchzuführen, lieferten die *Novocontrol* Messgeräte wiederum unkorrekte Datenpunkte. Wie auch bei den vergangenen Zelltests wurden sowohl bei EIS- als auch bei I/U-Messungen Messpunkte mit stark voneinander abweichenden Werten in allen vier Quadranten des Nyquist- bzw. Strom-/Spannungsplots aufgezeichnet. Im Statusfenster der Messprogramme *WinCHEM* und *WinDETA* wurde die Nachricht „POT/GAL limit condition detected. Code 0x404 0x4. Positive No Control state of CE output signal was and is exceeded.“ ausgegeben.

Die Laborversuchsanlage wurde dieses Mal jedoch nicht heruntergefahren, sondern die Messanschlüsse und Koaxialkabel der *Novocontrol* Messgeräte überprüft. Wie die Fehlermeldung der Messprogramme bereits andeutete, konnte durch leichtes Bewegen des CE-Koaxialkabels ein Kontaktproblem und das damit einhergehende Auftreten der Messfehler festgestellt werden. Der Anschluss des Koaxialkabels zu den Messgeräten wurde hierbei als Schwachpunkt identifiziert, Abbildung 65. Durch das Eigengewicht des Kabels und die Bewegung beim Anstecken an den *ProboStat* wurde die innere Kontaktierung bis zum Kontaktverlust aufgebogen. Diese Vierpunktkontaktierung wurde anschließend mit einer Zange zusammengedrückt, wodurch der Kontakt zwischen *ProboStat* und den *Novocontrol* Messgeräten wieder erfolgreich hergestellt werden konnte.



Abbildung 65: Anschluss des CE-Koaxialkabels am *Novocontrol* POT/GAL

5.9.2 Testresultate

Die anschließend durchgeführte EIS-Messung zeigte einen ASR von ca. 1,5 bis 2 Ω , Abbildung 66. Bei der ersten I/U-Messung bis zu 300 mA sank die Zellspannung auf ca. 0,75 V ab, Abbildung 67. Die in den nachfolgenden Tagen durchgeführten I/U-Messungen im SOFC Betrieb erfolgten bis zu einer Stromstärke von 500 mA. Die EIS-Messungen im SOFC Modus zeigten über eine Messdauer von acht Tagen eine Degradation der Zelle. Dieses Bild kann durch die I/U-Messungen bestätigt werden.

Am dritten Messtag wurde ein zweiter Temperaturregler installiert, Abbildung 68 (a). Die beiden Heizschnüre (Konfiguration siehe Zelle 19) können nun separat gesteuert werden. Es wurde festgestellt, dass bei einem Leistungsprozentsatz (Manual Mode) von 15% der 1,0 m Heizschnur am H₂-Ausgang, und 19% der 0,5 m Heizschnur am H₂-Eingang, Wasserdampfkondensation unterbunden werden konnte. Bei separaten Temperaturmessungen wurde hierbei bei der 1,0 m Heizschnur eine Temperatur von 200,9 °C, bei der 0,5 m Heizschnur eine Temperatur von 210,5 °C gemessen.

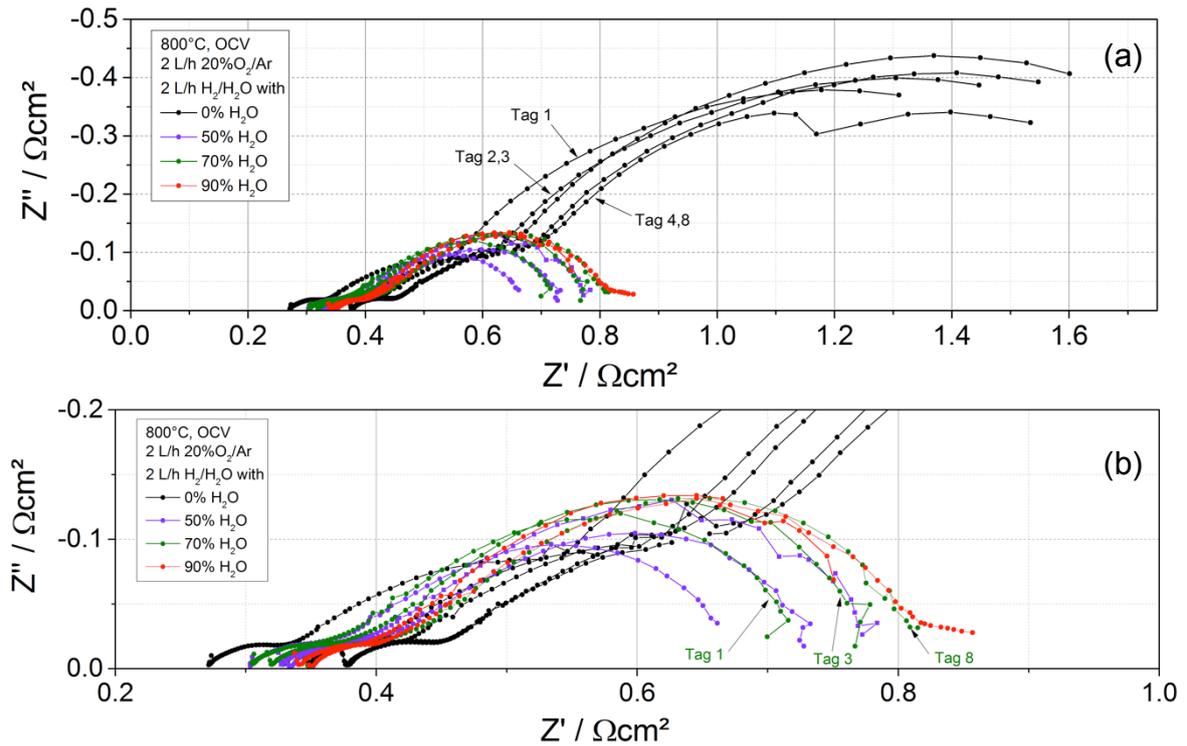


Abbildung 66: Impedanzspektren Zelle 22 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb für (a) gesamter Spektrenbereich, (b) vergrößerte SOEC-Spektren

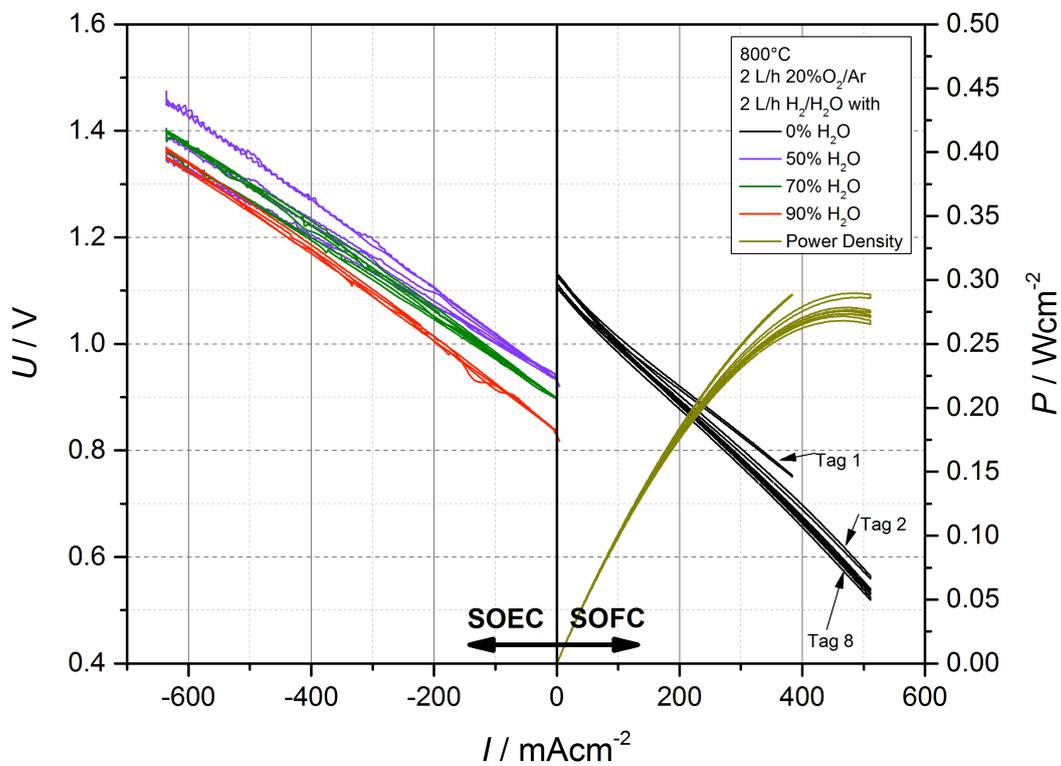


Abbildung 67: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 22 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb

Die durchgeführten EIS-Messungen im SOEC Modus zeigten eine Verringerung des R_p . Wie in Abbildung 66 (b) ersichtlich, konnte auch hier eine Degradation durch Vergrößerung des Polarisationswiderstands festgestellt werden. Der serielle Widerstand erhöhte sich nur zu einem geringen Teil. Im I/U-Diagramm kann diese Degradation durch die Aufweitung der I/U-Kennlinien in Richtung höherer Spannungswerte erkannt werden.

Nach dem achten Messtag wurde die Anlage heruntergefahren. An der Zelle konnten wiederum orange Verfärbungen am Elektrolyten festgestellt werden, Abbildung 68 (b), (c). Zudem ergeben sich auch gräuliche Färbungen im Innenraum des Stützrohrs, entsprechend der Einbaurichtung der Probe (Ni-GDC-Seite nach unten).

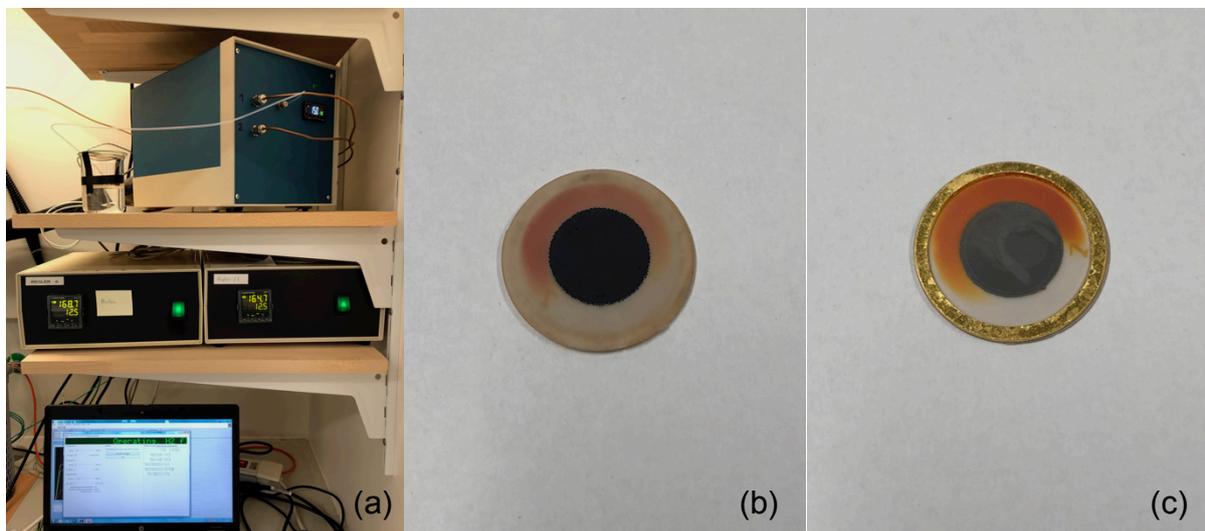


Abbildung 68: (a) Installiertes Reglerpaar, (b) Luftelektrode der ausgebauten Zelle, (c) Brennstoffelektrode der ausgebauten Zelle

5.10 Vergleich der Zelltests

Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Zelltests und die daraus erhaltenen Ergebnisse zusammengeführt und diskutiert. Tabelle 5 gibt dabei einen Überblick über die getesteten Proben und zeigt zudem ausgewählte Parameter im Elektrolysemodus auf.

Anhand dieser ausgewählten Parameter lässt sich feststellen, dass die Anoden-gestützte Zelle Nr. 18 und die Elektrolyt-gestützte Benchmark-Zelle Nr. 22 die geringsten ASR Werte aufweisen. Darüber hinaus lässt sich bei Zelle Nr. 18 eine nur geringe Degradation über die gesamte Messerdauer von acht Tagen erkennen. Diese recht gute Zellperformance von Zelle Nr. 18 lässt darauf schließen, dass PNCO291 als Material für den Einsatz in Luftelektroden im Speziellen für den Elektrolyse Modus von Festoxid-Brennstoffzellen durchaus geeignet bzw. vorteilhaft ist. Zunächst sollte allerdings eine Reproduktion dieser Messergebnisse von Zelle Nr. 18 angestrebt werden.

Der Versuch, diese Ergebnisse auf eine Elektrolyt-gestützte Zelle (Nr. 19) zu übertragen, gelang nur zum Teil. Obwohl der ASR der Zelle im SOEC Modus sich anfangs sehr wohl bei vergleichbaren Werten wie Nr. 18 ansiedelte und dieser bei allen drei Wasserdampfgehalten weitgehend gleich war, konnte diese Zellperformance infolge von Degradation allerdings nicht aufrecht erhalten werden. Zudem delaminierte die Luftelektrode beim Ausbau fast vollständig.

Des Weiteren ist anzumerken, dass sich bei fast allen Zelltests der ASR im SOEC Betrieb signifikant verringerte. Einige Quellen ([55], [56]) stellen diesen Umstand zwar auch fest, beziehen sich in ihrer Begründung allerdings auf spezielle Materialien in der Luftelektrode (Einsatz von Nickelaten). Aus diesem Grund ist es schwierig, zu diesem Punkt eine allgemeine Aussage zu treffen. Eine verbesserte Sauerstoffbildung an der Luftelektrode im SOEC Fall ist denkbar. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass der Polarisationswiderstand R_p bei 90 vol% H_2O am größten ist.

Bezüglich des Zelleinbaus ist anzumerken, dass die mechanische Stabilität von Elektrolyt-gestützten Zellen deutlich unter der von Anoden-gestützten Zellen liegt. Die besonders hohe Rate an Zellbrüchen bei den Benchmark-Zellen kann zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht begründet werden. Auffallend ist allerdings, dass die

fertig bedruckten Lufterlektroden der Benchmark-Zellen deutlich dicker ausgeführt sind (ca. 50 – 55 μm), als die Schichtdicke der am Lehrstuhl gedruckten Lufterlektroden (ca. 20 – 30 μm). Nach [57] erhöht sich die Fehlerwahrscheinlichkeit der Brennstoffelektrode bzw. der Zelle mit steigender Lufterlektroden dicke.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Zellergebnisse im SOEC Modus

Nr.	Hersteller*	ESC / ASC	Zusammensetzung der Lufterlektrode	Zellspannung [V] bei 300 mA/cm ² im SOEC Modus für folgenden Wasserdampfanteil			ASR [Ωcm^2] der Zelle bei OCV im SOEC Modus für folgenden Wasserdampfanteil			Kommentar
				50%	70%	90%	50%	70%	90%	
14	FCM/LPC	ASC	LCF82/LCF82-GDC10	1,512	1,503	1,473	2,226	2,955	3,406	
15	IKTS/LPC	ESC	LCF82/LCF82-GDC10	-	-	-	-	-	-	Delamination
16	IKTS/LPC	ESC	LCF82/LCF82-GDC10	1,599	1,719	1,592	2,322	2,750	2,520	
17	FCM	ESC	LSCF/LSCF-SDC	-	1,390	-	2,249	1,707	2,374	Instabile OCV bei 50% und 90% H ₂ O
18	FCM/LPC	ASC	PNCO291	1,233	1,180	1,137	0,979	0,928	0,945	
19	IKTS/LPC	ESC	PNCO291	1,311	1,274	1,225	1,238	1,233	1,289	Vollständige Delamination
20	IKTS	ESC	LSM/LSM-ScSZ	-	-	-	-	-	-	Keine SOEC Messung
21	IKTS	ESC	LSM/LSM-ScSZ	-	-	-	-	-	-	Bruch bei NiO-Reduktion
22	IKTS	ESC	LSM/LSM-ScSZ	1,134	1,121	1,071	0,685	0,751	0,951	

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war der standardisierte Betrieb und die Optimierung der Laborversuchsanlage zur elektrochemischen Untersuchung von Festoxidzellen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben. Um dies zu erreichen, wurden mit Hilfe des experimentellen Aufbaus Knopfzellen im Brennstoff- und Elektrolysezellenmodus getestet. Hierbei wurde der Hauptfokus auf die Durchführung des Elektrolysebetriebs von Elektrolyt-gestützten Zellen gelegt.

Im einführenden Grundlagenkapitel wird die für die Arbeit notwendige Basis an Hintergrundwissen präsentiert. Hierbei werden zum einen die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen sowie die grundlegenden Mechanismen der Festoxidzelle im SOFC und SOEC Modus erläutert. Des Weiteren erfolgt eine Aufschlüsselung der möglichen Zellkonfigurationen und –materialien, die üblicherweise zum Einsatz kommen, und Erklärungen der thermodynamischen Grundlagen, mit welchen der Betrieb einer Brennstoffzelle beschrieben werden kann. Mit den Erläuterungen der experimentellen Methoden, die im Rahmen dieser Masterarbeit zum Einsatz kommen, wird der Übergang zum experimentellen Teil gebildet.

Im Kapitel 4 wird zuerst die Beschreibung der Laborversuchsanlage, sowie deren Aufbau und Erläuterung von einzelnen wichtigen Apparaturen ausgeführt. Der zweite Teil dieses Kapitels enthält die detaillierte Aufschlüsselung des Testablaufes. Um eine standardisierte Reproduktion zu ermöglichen, wurde das Kapitel in einzelne Unterkapitel eingeteilt, und mit Fotos zu den einzelnen Arbeitsschritten versehen.

Die im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Zelltests wurden anhand des standardisierten Testablaufes untersucht. Hierbei erfolgt jeweils eine eingehende Beschreibung der Zelle und der Versuchsdurchführung. Die Untersuchung der Zellperformance wurde mittels Impedanzspektroskopie und Aufnahme von I/U-Kennlinien im SOFC und SOEC Modus ausgeführt. Danach erfolgte eine Post-Test Analyse im Licht- und Rasterelektronenmikroskop. Die Darstellung und Beschreibung dieser Analysen werden in den Unterkapiteln „Testresultate“ erläutert.

Die einzelnen Zelltests und Versuche zeigten zusammenfassend folgende Ergebnisse:

- Der Zelleinbau gestaltet sich bei Elektrolyt-gestützten Zellen (ESC) schwieriger, als bei Anoden-gestützten Zellen (ASC). Dies ist auf die geringere Dicke von ESCs zurückzuführen. Durch die Verwendung einer von einem Platinring umgebenen Außenelektrode und einer Polsterung zur Abfederung der Einspannkraft bei der Zellmontage, ist ein Einbau von ESCs aber im Allgemeinen möglich.
- Die NiO-Reduktion von ESCs und ASCs kann in einem Zeitfenster von zwei Stunden durchgeführt werden. Eine weitere Verringerung dieser Zeitspanne sollte aber nicht erfolgen, da dies zu Zellbruch führen kann.
- Eine Reduktion von Wasserdampfkondensation im SOEC Modus ist durch Verwendung geeigneter Zusatzheizungen und Anbringen einer Außenisolierung im Halsbereich möglich. Das System sollte hierbei über einen Zeitraum von bis zu vier Stunden durcherhitzt werden. Nachdem sich die zu messenden Temperaturen eingeschwungen haben, sollte die Temperatur im äußeren Gasraum über 100 °C betragen.
- Der ASR der getesteten Zellen ist im SOEC Modus kleiner, als im SOFC Modus.
- Die beste Zellperformance und geringste Degradation zeigt die Anoden-gestützte Zelle mit PNCO291 als Lufterlektrodenmaterial. Die Elektrolyt-gestützte Benchmark-Zelle von *IKTS* weist eine ebenfalls gute Zellperformance auf, degradiert allerdings über die betrachtete Messdauer.
- Der Polarisationswiderstand R_p im SOEC Modus der untersuchten Zellen ist bei 90 vol% H₂O am größten. Eine Korrelation zwischen Wasserdampfgehalt und Polarisationswiderstand im SOEC Betrieb ist erkennbar.

7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] M. Zapf, *Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem*. Springer, 2017.
- [2] R. Hopkins, *Energiewende - Das Handbuch*. Zweitausendeins, 2010.
- [3] M. Sterner und I. Stadler, *Energiespeicher*. Springer, 2014.
- [4] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, und M. Koppe, *Power-to-Gas: Technology and Business Model*. Springer, 2014.
- [5] K. Ghaib, *Das Power-to-Methane-Konzept*. Springer, 2017.
- [6] A. Bocarsly und D. M. P. Mingos, *Fuel Cells and Hydrogen Storage*. Springer, 2011.
- [7] Z. Shao und M. O. Tade, *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, 2016.
- [8] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, und F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley, 2016.
- [9] G. Kaur, *Solid Oxide Fuel Cell Components*. Springer, 2016.
- [10] J. Larminie und Dicks, Andrew, *Fuel Cell Systems Explained*. 2003.
- [11] J. T. S. Irvine und P. Connor, *Solid Oxide Fuel Cells: Facts and Figures*. Springer, 2013.
- [12] M. Ni, M. K. H. Leung, und D. Y. C. Leung, „Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 33, Nr. 9, S. 10, Mai 2008.
- [13] A. Godula-Jopek, *Hydrogen Production by Electrolysis*. Wiley, 2015.
- [14] H. Kaneko, F. Jin, H. Taimatsu, und H. Kusakabe, „Electrical Conductivity of Zirconia Stabilized with Scandia and Ytria“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 76, Nr. 3, S. 5, 1993.
- [15] J.-S. Lee *u. a.*, „Effects of Ytria and Calcia Co-Doping on the Electrical Conductivity of Zirconia Ceramics“, *Journal of the Korean Ceramic Society*, Bd. 44, Nr. 12, S. 5, 2007.
- [16] S. P. Jiang, „Development of Lanthanum Strontium Manganite Perovskite Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells: A Review“, *Journal of Materials*

- Science*, Bd. 43, Nr. 21, S. 17, Nov. 2008.
- [17] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, und Y. Takita, „Doped PrMnO₃ Perovskite Oxide as a New Cathode of Solid Oxide Fuel Cells for Low Temperature Operation“, *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 5, S. 6, Mai 1995.
- [18] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, 2009.
- [19] K. Galloway und N. Sammes, *Encyclopedia SOFC - Fuel Cells - Solid Oxide Fuel Cells - Anodes*. Colorado School of Mines: Elsevier Limited.
- [20] W. Sitte, *Elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung - Vorlesungsskriptum*, Lehrstuhl für Physikalische Chemie, 2017.
- [21] S. C. Singhal, Kevin Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier Limited, 2006.
- [22] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley, 1987.
- [23] *Tutorial - Impedanzspektroskopie*. Lehrstuhl für Physikalische Chemie.
- [24] E. Barsoukov und J. R. Macdonald, Hrsg., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [25] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, und J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer, 2010.
- [26] S. Khan, S. M. A. Rizvi, E. Id-smajjazzr, und S. Urooj, „Equivalent Circuit Modelling using Electrochemical Impedance Spectroscopy for Different Materials of SOFC“, *Proceedings of the 10th INDIACom*, Bd. 3, Nr. 1, S. 6, März 2016.
- [27] T. Guo *u. a.*, „Effects of Cobalt Addition on the Catalytic Activity of the Ni-YSZ Anode Functional Layer and the Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 6, Nr. 18, S. 7, Sep. 2014.
- [28] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 2005.
- [29] H. Rein, „Rasterelektronenmikroskopie“, *DAZ.online*, Sep. 2010. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.deutsche-apotheker-zeitung.de/daz-az/2010/daz-36-2010/rasterelektronenmikroskopie>. [Zugegriffen: 13-Apr-2019].
- [30] T. Herbst, *NorECS AS ProboStat A-7 Inbetriebnahme und Durchführung diverser Versuche an Festoxidbrennstoffzellen*. Lehrstuhl für Physikalische

- Chemie, Aug. 2016.
- [31] K. Klamlinger, *Installation and Optimisation of a Test Stand for Solid Oxide Fuel Cells and Solid Oxide Electrolyser Cells*. Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Sep. 2018.
- [32] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS, „NorECs Website“. [Online]. Verfügbar unter: www.norecs.com. [Zugegriffen: 17-Apr-2019].
- [33] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS, *ProboStat Manual Handbuch*. Juli 2013.
- [34] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS, *ProboStat - Base Unit Heating Systems Manual*. Feb. 2017.
- [35] K. Huang und J. B. Goodenough, *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [36] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS, *HumiStat Manual Handbuch*, 2016.
- [37] Novocontrol Technologies, *POT/GAL 15V/10A Electrochemical Impedance Potentiostat Galvanostat Test Interface for Alpha-A Analyzer - Manual*, Nov. 2011.
- [38] Novocontrol Technologies, *Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System - Manual*, Juli 2012.
- [39] Y. Yan, *Degradation Study of SOC Stacks with Impedance Spectroscopy*, Bd. 441. Jülich Forschungszentrum, 2018.
- [40] E. Gamsjäger, *Strömungslehre*. Institut für Mechanik, 2011.
- [41] R. Jalarvo, „E-Mail subject: ProboStat Insides and Water Condensation“, April 2019.
- [42] F. Tietz, D. Sebold, A. Brisse, und J. Schefold, „Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation“, *Journal of Power Sources*, Bd. 223, Nr. 5, S. 10, Feb. 2013.
- [43] X. Sun *u. a.*, „Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells for Syngas Production“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 9, S. 7, Juni 2013.
- [44] J. Schefold, A. Brisse, und H. Poepke, „Long-term Steam Electrolysis with Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 179, Nr. 7,

- S. 8 Okt. 2015.
- [45] J. Schefold und A. Brisse, „Steam Electrolysis in Reversibly Operated SOFC: Long-Term Cell Testing Beyond 1000 h“, *ECS Transactions*, Bd. 53, Nr. 9, S. 5, Aug. 2013.
- [46] A. Hauch, *Solid Oxide Electrolysis Cells – Performance and Durability*, Technical University of Denmark, 2008.
- [47] G. C. Clancy, *Modification of a High-Temperature Electrochemical Testing Station and Experimental Method Development for Solid Oxide Electrolysis Cell Anode Analysis*, Queen's University, Jänner 2016
- [48] J. Neutzler, X. Huang, J. Sightler, Y. Chen, und N. Orlovskaya, „High Conductivity Solid Oxide Electrolyte Composite-Laminates Utilizing Scandia/Ceria Co-Doped Zirconia Core with Yttria Stabilized Zirconia Outer Skins“, *The Electrochemical Society*, Bd. 12, Nr. 1824, S. 2, 2011.
- [49] J. Sugimoto *u. a.*, „Ru-based SOFC anodes: Preparation, performance, and durability“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, Nr. 10, S. 6950–6964, März 2017.
- [50] J. Exner, H. Pöpke, F.-M. Fuchs, J. Kita, und R. Moos, „Annealing of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Films Produced by the Aerosol Deposition Method“, *Materials MDPI*, Bd. 11, Nr. 11, S. 2072, Okt. 2018.
- [51] J. C. De Vero *u. a.*, „Influence of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Microstructure on GDC Interlayer Stability and Cation Diffusion across the LSCF/GDC/YSZ Interfaces“, *The Electrochemical Society*, Bd. 163, Nr. 13, S. 1463–1470, Okt. 2016.
- [52] A. T. Strasser, *Synthesis and Characterization of Mass and Charge Transport Properties of the New Rare Earth Nickelate $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$* . Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Aug 2017.
- [53] C. Berger *u. a.*, „Synthesis and characterization of the novel K_2NiF_4 -type oxide $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ “, *Solid State Ionics*, Bd. 316, S. 93–101, März 2018.
- [54] N. Imanishi *u. a.*, „LSM-YSZ Cathode with Infiltrated Cobalt Oxide and Cerium Oxide Nanoparticles“, *Fuel Cells*, Bd. 9, Nr. 3, S. 215–221, Juni 2009.
- [55] F. Chauveau, J. Mougín, J. M. Bassat, F. Mauvy, und J. C. Grenier, „A new anode material for solid oxide electrolyser: The neodymium nickelate

- $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ “, *Journal of Power Sources*, Bd. 195, Nr. 3, S. 744–749, Feb. 2010.
- [56] M. A. Laguna-Bercero, N. Kinadjan, R. Sayers, H. E. Shinawi, und C. Greaves, „Performance of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4\pm\delta}$ as an Oxygen Electrode for Solid Oxide Reversible Cells“, *Special Issue Albacete 2009*, Bd. 50, Nr. 5, S. 13, Mai 2009.
- [57] X. Fang, J. Zhu, und Z. Lin, „Effects of Electrode Composition and Thickness on the Mechanical Performance of a Solid Oxide Fuel Cell“, *Energies MDPI*, Bd. 11, Nr. 7, S. 1735, Juli 2018.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
A	Ampere
ABO ₃	Allgemeine Perowskit Struktur
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid, Korund
Ar	Argon
ASC	Anoden-gestützte Zelle
ASR	Area-specific resistance
Ba	Barium
BSE	Rückstreuelektronen
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C	Kapazität
Ca	Calcium
ca.	zirka
CE	Counter Electrode
Ce ³⁺	Cer(III)-Ionen
Ce ⁴⁺	Cer(IV)-Ionen
cm	Zentimeter
Co	Kobalt
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	Karbonat-Ion
CPE	Constant Phase Element
d	Schichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
d.h.	das heißt
DCV	Gleichstrom/-spannung
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle
E	Zellpotential
e ⁻	Elektron

EIS	Impedanzspektroskopie
ESC	Elektrolyt-gestützte Zelle
etc.	et cetera
F	Faraday-Konstante
FCM	Fuel Cell Materials
Fe	Eisen
g	Gramm
Gd	Gadolinium
GDC	Gadolinium dotiertes Ceroxid
H ⁺	Wasserstoffion
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₃ O ⁺	Oxoniumion
Hz	Hertz
I	Stromstärke
i	Stromdichte
i.A.	im Allgemeinen
I/U-Messung	Strom-/Spannungsmessung
IKTS	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme
L	Länge
LaCoO ₃	Lanthan-Kobaltoxid
LaFeO ₃	Lanthan-Eisenoxid
LaMnO ₃	Lanthan-Manganit
LPC	Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniv. Leoben
LSC	Strontium dotiertes Lanthan-Kobaltoxid
LSF	Strontium dotiertes Lanthan-Eisenoxid
LSGM	Lanthan Strontium Gallium Magnesiumoxid
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit
m	Meter
m%	Massenprozent
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
Mg	Magnesium
min	Minuten

ml _n /min	Normmilliliter pro Minute
mol	Einheit der Stoffmenge
mol%	Molprozent
N _A	Avogadro-Zahl
N/m	Newton pro Meter
N ₂	Stickstoff
Nd	Neodym
Ni	Nickel
NiO	Nickeloxid
nm	Nanometer
O ₂	Sauerstoff
O ²⁻	Oxidion
OCV	Open Cell Voltage, Open Circuit Voltage
OH ⁻	Hydroxidion
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
PNCO	Praseodym Nickel Kobaltoxid
Pr	Praseodym
Pt	Platin
R	ideale Gaskonstante
R	Ohmscher Widerstand
RE-	negative Referenzelektrode
RE+	positive Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
R _p	Polarisationswiderstand
R _s	serieller Widerstand (ohmscher Widerstand)
S	Siemens
s	Sekunde
Sc	Scandium
Sc ₂ O ₃	Scandiumoxid
ScSZ	Scandium-stabilisiertes Zirkonoxid
SDC	Samarium dotiertes Ceroxid
SE	Sekundärelektronen
Si	Silizium

SiC	Siliziumkarbid
SOC	Festoxidzelle
SOEC	Solid Oxide Electrolyser Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Sr ²⁺	Strontiumion
SrZrO ₃	Strontiumzirkonat
T	Temperatur
TPB	Triple Phase Boundary
U	Spannung
u.a.	unter anderem
V	Volt
vol%	Volumenprozent
WE	Working Electrode
Y	Yttrium
Yb	Ytterbium
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid
Z	Impedanz
z.B.	zum Beispiel
$\Delta_r G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_r H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie
μm	Mikrometer
ρ	spezifischer Widerstand
φ	Phasenverschiebung
Ω	Ohm
ω	Kreisfrequenz

7.3 Tabellen

Tabelle 1: Übersicht über Brennstoffzellen nach [9]	8
Tabelle 2: Gaszusammensetzung und -massenströme sowie Gesamtvolumenstrom für Gasmischung bei NiO-Reduktion.....	54
Tabelle 3: Zusammensetzung der Inputgasgemische (Brennstoffelektrode) im SOEC Betrieb	59
Tabelle 4: Temperaturwerte bei schrittweiser Erhöhung des Leistungsanteils der Heizschnüre bei gegebener Konfiguration (20 Minuten Intervalle)	89
Tabelle 5: Zusammenfassung der Zellergebnisse im SOEC Modus	103

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Energiefießbild Verbrennungsprozess und Brennstoffzelle	7
Abbildung 2: Aufbau Festoxid-Brennstoffzelle	11
Abbildung 3: Vergleich SOEC/SOFC	13
Abbildung 4: Prozesse an der TPB.....	15
Abbildung 5: Strom-/Spannungskennlinie realer Brennstoffzellen [9].....	21
Abbildung 6: Theoretische I/U-Kennlinie im SOFC und SOEC Betrieb.	25
Abbildung 7: Ersatzschaltbild (oben), äquivalentes Nyquist-Diagramm (unten) [25].	27
Abbildung 8: Impedanzmodell nach Guo et al. [27]	28
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines REM [29]	29
Abbildung 10: Rasterelektronenmikroskopie einer Elektrolyt-gestützten Festoxid- Brennstoffzelle: Sekundärelektronen- (links), Rückstreuoelektronenbild (rechts).	30
Abbildung 11: Laborversuchsanlage: (1) <i>Novocontrol Frequency Response Analyser</i> und <i>POT/GAL 15V/10A</i> mit Auswertelaptop, (2) <i>ProboStat</i> und Elektroofen (oben), (3) Gasflaschen (H_2 , Ar, 20% O_2 in Ar), (4) Laptop mit <i>HumiStat</i> Steuersoftware und Anzeigeprogramm für Thermoelemente, (5) Temperaturregler für Heizschnüre, (6) <i>HumiStat</i> , (7) Heizschlauch. Nicht im Bild: Temperaturregler für Elektroofen	31
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage: (1) Auswertelaptop für <i>Novocontrol</i> -Messgeräte, (2) <i>Novocontrol POT/GAL 15V/10A</i> und <i>Alpha-A Frequency Response Analyser</i> , (3) Handheld- Temperaturmessgerät, (4) USB Schnittstelle/Adapter für vier Thermoelemente, (5) Koaxialkabel, (6) Schwebekörper-Durchflussregler, (7) <i>ProboStat</i> , (8) Gasausgänge in mit Wasser gefüllte Messzylinder, (9) beheizter Bereich des Elektroofens, (10) Netzteilanschluss für beheizbaren Grundkörper des <i>ProboStat</i> , (11) Heizschlauch, (12) Temperaturregler für Elektroofen, (13) <i>HumiStat</i> mit externem Wasservorrat, (14) Gasflaschen, (15) Auswertelaptop für Thermoelemente und <i>HumiStat</i> , (16) Temperaturregler für Heizschnüre	33
Abbildung 13: Vollständiger <i>ProboStat</i> Aufbau (links), Grundkörper (rechts) nach [34]	34

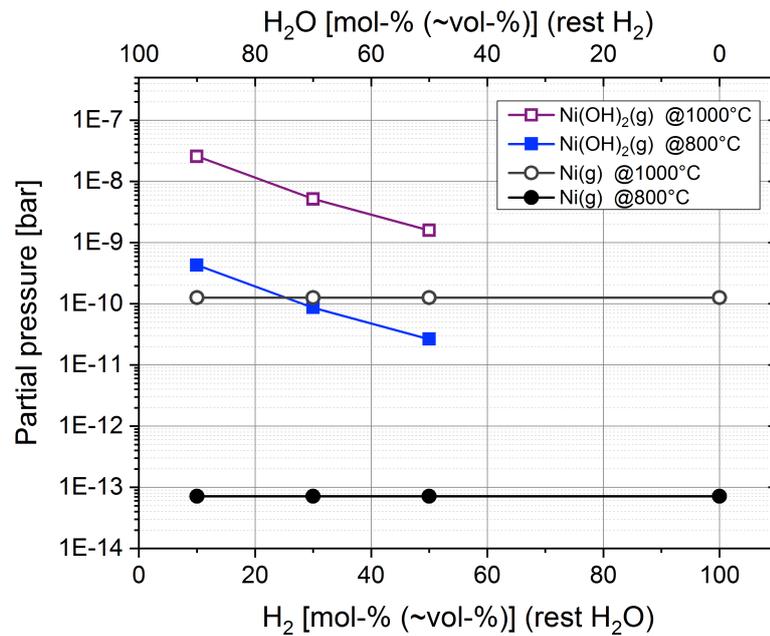
Abbildung 14: Fix installierte Thermoelemente (links), innerer Halsbereich (rechts) nach [34].....	36
Abbildung 15: Anschlussplan des <i>ProboStat</i> nach [34]	37
Abbildung 16: Anschlusskonfiguration für <i>Novocontrol</i> -Messgeräte: (a) Anschlussplan <i>ProboStat</i> von oben, (b) <i>ProboStat</i> Anschlüsse, (c) Luftseite im äußeren Gasraum, (d) Luftseite im inneren Gasraum.....	40
Abbildung 17: Konfiguration/Einstellungen in <i>WinDETA</i>	41
Abbildung 18: (a) Installiertes Vierlochkapillarrohr, (b) Platindraht, (c) Stützrohr und innere Platinelektrode.....	43
Abbildung 19: (a) Zentrierring, (b) gebogene Innenelektrode, (c) Höhendifferenz Elektrode und Stützrohr.....	44
Abbildung 20: (a) Festgeklebter Goldring, (b) aufgelegte Probe, (c) äußere Platinelektrode mit offenem Stützring.....	45
Abbildung 21: (a) Aufgelegtes Halterungsdreieck mit Halterungsstangen, (b) befestigte Spannfedern, (c) installiertes Probenthermoelement	47
Abbildung 22: (a) Befestigtes Thermoelement, (b) angeschlossenes Korund-Steigrohr, (c) Außenummantelung	48
Abbildung 23: (a) Umwickelte Isolierschnur im Halsbereich, (b) Isolierband und Außenisolierung	49
Abbildung 24: (a) Auf der Laborhebebühne platzierter <i>ProbStat</i> , (b) angeschlossener Kunststoffschlauch, (c) vollständig installierter <i>ProboStat</i>	50
Abbildung 25: <i>HumiStat</i> Voreinstellungen	51
Abbildung 26: Thermologger Einstellungen	52
Abbildung 27: U/t-Diagramm der NiO-Reduktion bei 800 °C	54
Abbildung 28: Schema der internen Gasleitungslegung im <i>ProboStat</i> [41]	56
Abbildung 29: U/t-Diagramm im Fall von Wasserdampfkondensation beim Umstieg von SOFC auf SOEC mit 50 vol% H ₂ O / 50 vol% H ₂	57
Abbildung 30: Angebrachte Silberbahn auf eingebetteter Probe.....	61
Abbildung 31: (a) Ersatzschaltbild nach [31], (b) Ersatzschaltbild nach [27]	62

Abbildung 32: Impedanzspektren Zelle 14 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb	64
Abbildung 33: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 14 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb.....	65
Abbildung 34: REM-BSE-Bilder für (a) gesamte Zelle, (b) Ausschnitt der Luftelektrode sowie Elektrolyt und Brennstoffelektrode (Funktionsschicht)	66
Abbildung 35: Ausgebaute Zelle 14 mit Blick auf (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftlektrode.....	67
Abbildung 36: Impedanzspektren Zelle 15 bei 800 °C für SOFC Betrieb	69
Abbildung 37: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 15 bei 800 °C für SOFC Betrieb	70
Abbildung 38: Ausgebaute Zelle 15 mit Blick auf (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftlektrode.....	70
Abbildung 39: REM-BSE-Bilder Zelle 15 für Seite der (a) Luftlektrode, (b) Brennstoffelektrode	71
Abbildung 40: Impedanzspektren Zelle 16 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb	72
Abbildung 41: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 16 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb.....	73
Abbildung 42: (a) Grau verfärbte Stellen des Stützrohrs, (b) ausgebaute Zelle 16 sowie Kapillarrohrabdruck, (c) beschädigter Kunststoffschlauch	74
Abbildung 43: REM-BSE-Bilder Zelle 16 für Seite der (a) Brennstoffelektrode, (b) Luftlektrode.....	75
Abbildung 44: Impedanzspektren Zelle 17 bei 800 °C für SOFC und SOEC Betrieb	77
Abbildung 45: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 17 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb.....	78
Abbildung 46: Volumenstromvariation Zelle 17 im SOEC Betrieb	79
Abbildung 47: (a) Am Stützrohr platzierte Zelle, (b) Luftlektrode, (c) Brennstoffelektrode	79

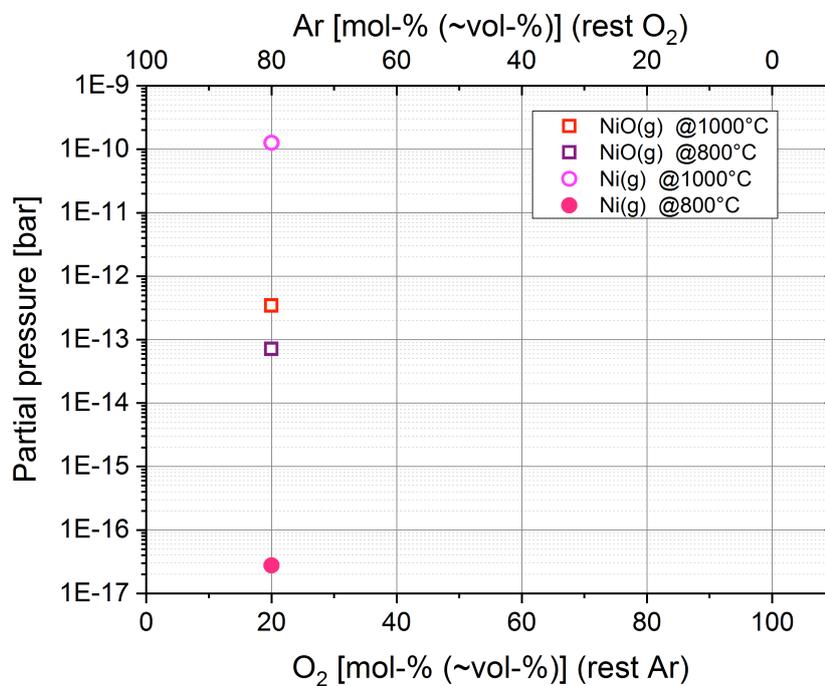
Abbildung 48: REM-BSE-Bilder Zelle 17 für Seite der (a) Brennstoffelektrode, (b) Lufterlektrode.....	80
Abbildung 49: Mapping Aufnahmen zur Identifikation der (a) Zr-Verteilung, (b) Sr-Verteilung	81
Abbildung 50: Impedanzspektren Zelle 18 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb für (a) gesamter Spektrenbereich, (b) vergrößerte SOEC-Spektren.....	83
Abbildung 51: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 18 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb.....	84
Abbildung 52: REM-BSE-Bilder Zelle 18 für (a) gesamte Zelle, (b) Lufterlektrode	85
Abbildung 53: (a) Niveau Innenelektrode und Stützrohr, (b) Lufterlektrode, (c) Brennstoffelektrode	86
Abbildung 54: Impedanzspektren Zelle 19 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb für (a) gesamter Spektrenbereich, (b) vergrößerte SOEC-Spektren.....	87
Abbildung 55: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 19 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb.....	88
Abbildung 56: REM-BSE-Bilder Zelle 19 für (a) Seite der Brennstoffelektrode, (b) Seite der Lufterlektrode	90
Abbildung 57: (a) Brennstoffelektrode (b) Delaminierte Lufterlektrode (c) Rest der Lufterlektrode an innerer Platinelektrode.....	91
Abbildung 58: Impedanzspektren Zelle 20 bei 800 °C für SOFC Betrieb	92
Abbildung 59: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 20 bei 800 °C für SOFC Betrieb	93
Abbildung 60: Ausgebaute Zelle 20 (a) Lufterlektrode, (b) Brennstoffelektrode	94
Abbildung 61: REM-BSE-Bild Zelle 20.....	94
Abbildung 62: REM-BSE-Bilder Zelle 20 für (a) Seite der Brennstoffelektrode, (b) Seite der Lufterlektrode	95
Abbildung 63: (a) neue Innenelektrode ohne Stift, (b) auf das Kapillarrohr gebogene Innenelektrode, (c) Polsterung	96

Abbildung 64: Ausgebaute Zelle 21 mit Blick auf (a) Brennstoffelektrode, (b) Lufterlektrode.....	97
Abbildung 65: Anschluss des CE-Koaxialkabels am <i>Novocontrol</i> POT/GAL.....	99
Abbildung 66: Impedanzspektren Zelle 22 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb für (a) gesamter Spektrenbereich, (b) vergrößerte SOEC-Spektren.....	100
Abbildung 67: I/U-Kennlinien und Leistungsverlauf Zelle 22 bei 800 °C für SOFC- und SOEC Betrieb.....	100
Abbildung 68: (a) Installiertes Reglerpaar, (b) Lufterlektrode der ausgebauten Zelle, (c) Brennstoffelektrode der ausgebauten Zelle	101

Anhang



Gleichgewichtspartialdrücke der beteiligten Spezies im System Ni-O-H für SOEC Betrieb (50 vol%, 70 vol%, 90 vol% H₂O) und SOFC Betrieb (0 vol% H₂O)



Gleichgewichtspartialdrücke der beteiligten Spezies im System Ni-O-Ar auf Luftseite