

Technische Universität München  
Institut für Energietechnik

Lehrstuhl für Thermodynamik

# **Zur Degradation oxidkeramischer Brennstoffzellen**

**Dipl.-Ing. Karin Stehlik**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der  
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades  
eines

DOKTOR – INGENIEURS

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr. mont. habil. Ewald Werner

Prüfer der Dissertation:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Sattelmayer

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Die Dissertation wurde am 22. August 2009 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am XX.XX.YYYY angenommen.



---

## Vorwort

Diese Arbeit entstand am Lehrstuhl für Thermodynamik der Technischen Universität München. Herrn Professor Dr.–Ing. Thomas Sattelmayer gilt mein Dank für die Betreuung dieser Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen sowie für die Freiheit bei der wissenschaftlichen Arbeit und die Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Professor Dr.–Ing. Jürgen Karl danke ich für die Starthilfe und die freundliche Übernahme des Koreferates. Herrn Professor Dr. mont. habil. Ewald Werner danke ich für den Vorsitz bei der mündlichen Prüfung.

Mein Dank geht auch an meine Kolleginnen und Kollegen, das Sekretariat und die Werkstätten für die fachliche und kollegiale Unterstützung. Ausdrücklich möchte ich meine Kollegen aus der Doktorandengruppe Brennstoffzelle Nadine Frank, Mathilde Saule und Robert Eckl, meinen Bürokollegen Anton Winkler sowie Edurne Carpintero nennen. Weiterhin danke ich den Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräften Claus Huber, Alexander Tremel, Timo Schwamb, Korbinian Spies, Pierre Huck und Caroline Willich für ihren Einsatz und die tatkräftige Unterstützung.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung durch weitere Mentoren und die Nutzung der Einrichtungen anderer Institute der TU München. Herrn Dr. Rudi Hackl, Walther-Meißner-Institut und Dr. Marianne Hanzlik, Zentrum für Elektronenmikroskopie danke ich herzlich für ihre Hilfe. Prof. em. Dr.–Ing. Dr.–Ing. E.h. Eckhart Blaß und Prof. em. Dr.–Ing. habil. Johann Stichlmair sowie allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Fluidverfahrenstechnik gilt mein Dank für die Unterstützung über mehr als 10 Jahre. Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. em. Dr.–Ing. Dr.–Ing. E.h. Franz Mayinger, Lehrstuhl für Thermodynamik, und Dorothee Dzwonnek, Prof. Dr. rer. nat. Detlev Stöver, Dr. Sven Uhlenbruck sowie Dr. Bert de Haart des Forschungszentrums Jülich für die Bereitstellung und die Hilfe bei der Inbetriebnahme der SOFCs.

---

Nicht vergessen möchte ich meine Eltern, die stets für mich da waren und mir meine Ausbildung ermöglicht haben. Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Bruder Roland und der Familie meines Mannes, die mich auf meinem Weg begleitet haben und auf unseren Sohn Philip aufgepasst haben. Děkuji mnohokrát. Meinem Mann David danke ich für sein Verständnis über die ganze Zeit und sein Interesse an meiner Arbeit.

München, am 22.08.2009

Karin Stehlík

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der SOFC</b>	<b>5</b>
2.1	Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen . . . . .	5
2.2	Verluste und Wirkungsgrad . . . . .	10
2.3	Materialien und Ladungsträger . . . . .	11
2.3.1	Kathode . . . . .	11
2.3.2	Elektrolyt . . . . .	14
2.3.3	Anode . . . . .	15
2.3.4	Technische Realisierung . . . . .	20
2.4	Reformierung . . . . .	23
2.4.1	Reformierungsreaktion . . . . .	24
2.4.2	Kohlenstoffbildung . . . . .	25
2.5	Sinterprozess . . . . .	26
2.5.1	Begriffsdefinition und Triebkräfte . . . . .	27
2.5.2	Materialtransport . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Literaturübersicht zur Degradation der SOFC</b>	<b>32</b>
3.1	Methoden zur Untersuchung der Degradation . . . . .	33
3.2	Zeitlicher Verlauf der Degradation . . . . .	35
3.3	Degradationsmechanismen . . . . .	37
3.3.1	Kathode . . . . .	37
3.3.2	Elektrolyt . . . . .	38
3.3.3	Anode . . . . .	39
3.3.4	Grenzschichten . . . . .	43
3.3.5	Zusammenfassung . . . . .	45
3.4	Degradationsparameter . . . . .	49

3.4.1	Analyse der Literaturstellen . . . . .	49
3.4.2	Beschreibung der Degradationsparameter . . . . .	50
3.4.3	Zusammenfassung . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>57</b>
4.1	Versuchsaufbau . . . . .	57
4.2	Thermomechanische Analyse . . . . .	62
4.3	Versuchsdurchführung . . . . .	67
4.4	Analysemethoden . . . . .	70
4.4.1	Leistungsmessung . . . . .	70
4.4.2	Gasanalyse . . . . .	70
4.4.3	Probenpräparation für die mikroskopische Analyse . . . . .	72
4.4.4	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	73
4.4.5	Bildauswertung . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>80</b>
5.1	Betrieb mit Methanol . . . . .	80
5.1.1	Wasserhaushalt . . . . .	81
5.1.2	Betriebserfahrungen mit Methanol . . . . .	83
5.2	Degradationsbestimmung . . . . .	87
5.2.1	Rechnerische Bestimmung der Degradation . . . . .	87
5.2.2	Degradation der Versuchszellen . . . . .	89
5.3	Mikroskopische Veränderungen . . . . .	92
5.3.1	Kathode . . . . .	93
5.3.2	Elektrolyt . . . . .	93
5.3.3	Anode . . . . .	93
5.3.4	Grenzschichten . . . . .	100
5.3.5	Zusammenfassung . . . . .	101
5.4	Ergebnisdiskussion . . . . .	102
5.5	Degradationsmodell . . . . .	104
5.5.1	Modellvorstellung zur Nickelsinterung bei Zellbetrieb . . . . .	104
5.5.2	Modellvorstellung zum Degradationsverhalten in Abhängigkeit von der Nickelsinterung . . . . .	111
5.5.3	Zusammenfassung und Anwendung des Alterungsmodells . . . . .	115

**6 Zusammenfassung**

**118**

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Brennstoffzellentypen und Betriebsparameter . . . . .	2
2.1	Funktionsprinzip einer $H_2/O_2$ -SOFC . . . . .	5
2.2	Verlauf der Nernstspannung als Funktion der Temperatur und des Wasserstoffpartialdrucks bei Betrieb der Zelle mit $H_2$ . . . . .	9
2.3	Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle	9
2.4	Perowskitstruktur $ABO_3$ des Kathodenmaterials LSM . . . . .	12
2.5	Schematische Darstellung der möglichen Transportwege des Sauerstoffs von der Kathode in den Elektrolyten [82] . . . . .	14
2.6	Phasendiagramm von YSZ nach [92] und Elektrolytzusammen- setzung mit 8mol% $Y_2O_3$ . . . . .	16
2.7	Struktur von YSZ und $O^{2-}$ -Transport im Kristallgitter . . . . .	17
2.8	Schematische Darstellung der Reaktionsschritte an der Anode nach Mizusaki et al. a) und de Boer et al. b) [9] . . . . .	18
2.9	Elektrische Leitfähigkeit $\sigma$ und thermischer Ausdehnungskoeff- fizienten $\alpha$ des Cermets als Funktion des Nickelgehalts [43] . . . . .	19
2.10	Abhängigkeit der Perkolationsschwelle vom Korngrößenverhält- nis Nickel zu Keramik nach [68] . . . . .	20
2.11	Schema der planaren (oben) und tubularen (unten) SOFC . . . . .	21
2.12	Schematischer Aufbau der elektrolyt- (links) und anodenge- stützten (rechts) SOFC . . . . .	22
2.13	Siemens Westinghouse Röhrenentwicklung [89] . . . . .	22
2.14	Schematische Darstellung der Zelldurchbiegung bei Nickelre- duktion . . . . .	23
2.15	Sinterstadien im Zweipartikelmodell [80] . . . . .	28
2.16	Diffusionswege beim Sintern nach Salmang und Scholze [85] . . . . .	30

3.1	Schematischer Degradationsverlauf von Kathode, Anode, Elektrolyt und Gesamtzelle nach Auswertung der Literatur . . . . .	36
3.2	Verlauf der Gleichgewichtskonstanten und des Sauerstoffpartialdrucks im Gleichgewicht für die Reaktionen der Nickeloxidation (Gleichung 3.5) und der Wasserbildung (Gleichung 2.3) . . .	41
4.1	Schematischer Teststandaufbau . . . . .	58
4.2	Aufbau des Zellhalters . . . . .	59
4.3	Gestaltung der Gaskanäle und Lage der Thermoelemente im Anodenraum . . . . .	60
4.4	Kathodengaskanäle . . . . .	60
4.5	Gestaltung der Temperaturverteilung über der Zelle ohne (links) bzw. mit Randeinfluss (rechts) bei $\Delta T=20K$ . . . . .	63
4.6	Chromatogramm der Analyse eines Testgemisches mit Methan, Methanol, Wasser, Wasserstoff und Kohlendioxid . . . . .	71
4.7	Lage der Schnitte O, M, U auf der Anodenseite . . . . .	72
4.8	Präparierte Zelle . . . . .	72
4.9	Mögliche Signale beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf einer Probe . . . . .	74
4.10	Histogramm der Zelle RW . . . . .	76
4.11	Schematische Darstellung der Analysestellen E, B und F . . . . .	76
4.12	Vergleich der mittleren Kornquerschnittsflächen für Aufnahmen im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop . . . . .	77
4.13	Beispielhafter Vergleich des Kontrasts von REM- und Lichtmikroskopaufnahmen anhand der Zellen RW, Lk <sub>I</sub> uW2 sowie Lk <sub>I</sub> kM2 . . . . .	78
5.1	Minimales S/C-Verhältnis zur Vermeidung der Kohlenstoffbildung als Funktion der Temperatur bei Methan- und Methanoldampfreformierung . . . . .	82
5.2	Gleichgewichtszusammensetzung der Methanoldampfreformierung als Funktion des S/C-Verhältnisses . . . . .	84
5.3	Gleichgewichtszusammensetzung der Methandampfreformierung als Funktion des S/C-Verhältnisses . . . . .	84

5.4	Brennstoff- und Wasserstoffanteile nach Zelle und Blindkörper bei Methan- und Methanoldampfreformierung . . . . .	86
5.5	Relative Temperaturdifferenz über der Zelle bei Wasserstoff, Methanol und Methan, bezogen auf die Temperaturdifferenz bei interner Methandampfreformierung . . . . .	86
5.6	Veranschaulichung der Degradationsbestimmung aus der U-i- und der $P_{el}$ -i-Kennlinie am Beispiel der Zelle Lk <sub>I</sub> kM1 . . . . .	90
5.7	Änderung der Betriebsspannung während des Versuchs . . . . .	91
5.8	Kritischer Sauerstoffpartialdruck zur Nickeloxidation und Sauerstoffpartialdruck an der Anode für Lu <sub>I</sub> uM-, Lk <sub>I</sub> kM-, Lk <sub>I</sub> uW-Zellen und bei Leerlauf bei Wasserstoff- und Methanolbetrieb .	94
5.9	Anodenpotenziale der Versuchszellen nach Gleichung 5.11 . . . . .	96
5.10	Mittlere Nickelkornflächenänderung der Versuchszellen als Funktion der Anodentiefe . . . . .	99
5.11	Beispiele für Kathodendelamination (a) und für intakte Grenzschichten (b) . . . . .	101
5.12	Nickelsinterung und Degradation der Versuchszellen in Abhängigkeit von der Betriebsspannung . . . . .	104
5.13	Schematische Darstellung der Nickeloxidation und der beteiligten Ladungsträger . . . . .	105
5.14	Modellvorstellung zur Ausbildung von Materialbrücken durch Nickeloxidation . . . . .	105
5.15	REM-Aufnahme von Nickelpartikeln [42] . . . . .	106
5.16	Ersatzschaltbild der Anode zur Veranschaulichung der Modellvorstellung chemisch aktiver und inaktiver Bereiche . . . . .	107
5.17	Schema der Struktur auf der Anodenseite . . . . .	108
5.18	Schema der Konzentrationsverteilung in der Anode . . . . .	109
5.19	Anoden- und Kathodenpotenziale der Versuchszellen entsprechend Gleichung 5.11 . . . . .	110
5.20	Bestimmung der Zellspannung der Versuchszellen nach dem Degradationsmodell . . . . .	111
5.21	Schematischer zeitlicher Verlauf der Veränderung der Anzahl der Leitungspfade und der Leitfähigkeit der Anode . . . . .	113

5.22 Beispielhafte REM-Aufnahmen der Mikrostruktur des Ausgangszustands (R-Zelle) sowie der Lu<sub>I</sub>uM-, Lk<sub>I</sub>uW- und Lk<sub>I</sub>kM-Zellen . . . . . 114

# Tabellenverzeichnis

2.1	Reformierungsarten . . . . .	24
2.2	Reaktionswege, Auswirkungen und Bedingungen zur Entstehung von Kohlenstoffablagerungen und deren mögliche Modifikationen . . . . .	26
3.1	Degradationsmechanismen der Kathode . . . . .	46
3.2	Degradationsmechanismen des Elektrolyten . . . . .	46
3.3	Degradationsmechanismen der Anode . . . . .	47
3.4	Degradationsmechanismen der Grenzflächen . . . . .	48
3.5	Degradationsparameter in der Literatur . . . . .	50
4.1	Anodenseitige Gasströme und Wassergehalt . . . . .	58
4.2	Materialkennwerte des Elektrolyten . . . . .	63
4.3	Materialkennwerte der Anode . . . . .	64
4.4	Analyse kritischer Zustände für den Elektrolyten (x=unkritischer, krit.=kritischer Zustand) . . . . .	66
4.5	Analyse kritischer Zustände für die Anode (x=unkritischer, krit.=kritischer Zustand) . . . . .	66
4.6	Reduktionsprogramm . . . . .	68
4.7	Versuchsprogramm . . . . .	69
5.1	Thermodynamische Daten der Methanol- und Methandampfreformierung sowie der Methanbildung aus Methanol . . . . .	83
5.2	Degradationsbestimmung nach Gleichung 5.5 bis 5.8 am Beispiel der Zelle Lk <sub>7</sub> kM1 . . . . .	89
5.3	Degradationswerte der Versuchszellen . . . . .	91

# Nomenklatur

## Lateinische Buchstaben

$a$	Aktivität [-]
$\bar{a}$	Mittlere Nickelkornquerschnittsfläche [ $\mu\text{m}^2$ ]
$E$	Elastizitäts-Modul [Pa]
$F$	Faradaykonstante [96485,34C/mol]
$\Delta G$	Freie Enthalpie [J]
$\Delta g_m$	Freie molare Reaktionsenthalpie [J/mol]
$g$	Gasförmig
$\Delta H$	Enthalpie [J]
$\Delta h_m$	Molare Reaktionsenthalpie [J/mol]
$I$	Strom [A]
$i$	Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]
$i_0$	Austauschstromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]
$K$	Gleichgewichtskonstante [-]
$l$	Zentrumsabstand [m]
$M$	Platzhalter für Spezies
$m$	Weibull-Modul [-]
$\Delta N_L$	Änderung der Anzahl der Leitungspfade [-]
$n$	Stoffmenge [mol]
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom [mol/s]
$P_{el}$	Elektrische Leistung [W]
$P$	Ausfallwahrscheinlichkeit [-]
$p$	Partialdruck [Pa]
$Q$	Ladung [C]
$R_m$	Universelle Gaskonstante [8,314J/molK]

---

$R$	Widerstand [ $\Omega$ ]
$r$	Radius [m]
$S$	Oberfläche [ $m^2$ ]
$s$	Feststoff
$T$	Temperatur [K]
$t$	Zeit [h]
$U$	Spannung [V]
$U_{Anode}$	Anodenpotenzial [V]
$U_{Kath}$	Kathodenpotenzial [V]
$\Delta U$	Überspannung [V]
$u_f$	Brennstoffausnutzung [-]
$V$	Volumen [ $m^3$ ]
$V$	Leerstelle im Kristallgitter
$W$	Arbeit [J]
$w$	Masse [kg]
$\dot{w}$	Massenstrom [kg/s]
$x$	Konzentration [mol/mol]
$z$	Anzahl übertragener Elektronen [-]

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient [m/mK]
$\beta$	Durchtrittsfaktor [-]
$\Delta$	Differenz [-]
$\delta$	Dotierungsanteil [-]
$\epsilon$	Porosität [-]
$\eta$	Wirkungsgrad [-]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient [-]
$\nu$	Querkontraktionszahl [-]
$\rho$	Dichte [ $kg/m^3$ ]
$\sigma$	Leitfähigkeit [S/m]
$\sigma_0$	Bezugselementsfestigkeit [Pa]

$\sigma_b$	Bruchspannung [Pa]
$\sigma_u$	Untere Grenzspannung [Pa]

### Exponent

0	Normzustand
$x$	Keine Ladung
••	Zweifach positive Ladung
'	Einfach negative Ladung
$C$	Platzhalter für Ladung

### Indices

0	Ausgangszustand
$A$	Anfang
<i>Anode</i>	Anodenseitig
$Ak$	Aktivierung
$B$	Betrieb
$b$	Grenzflächenbezogen
$E$	Ende
<i>Elek</i>	Elektrolyt
<i>Exp</i>	Experimentell
<i>el</i>	Elektrisch
<i>fuel</i>	Brennstoff
<i>ges</i>	Gesamt
$i$	Bei Stromdichte $i$
$j$	Langzeitzelle $j$
<i>Kath</i>	Kathodenseitig
<i>Konz</i>	Konzentration
<i>krit</i>	Kritisch
$L$	Langzeitzelle

<i>m</i>	Molar
<i>N</i>	Nach Nernst
<i>Ni</i>	Nickel
<i>OCV</i>	Leerlaufzustand
<i>R</i>	Reduktionszelle
<i>S</i>	Platzhalter für Gitterplatz
<i>s</i>	Oberflächebezogen
<i>sul</i>	Schwefel
<i>td</i>	Thermodynamisch
<i>U</i>	Spannungsbezogen
<i>v</i>	Volumenbezogen
<i>x</i>	Komponente x
<i>Zelle</i>	Zelle

## Abkürzungen

<i>AFC</i>	Alkaline fuel cell, alkalische Brennstoffzelle
<i>ASR</i>	Flächenspezifischer Widerstand [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
<i>Cermet</i>	Keramik-Metall-Mischung, <b>ceramic-metal</b> -mixture
<i>DMFC</i>	Direct methanol fuel cell, Direktmethanolbrennstoffzelle
<i>DTU</i>	Technical University of Denmark
<i>ECN</i>	Energy Research Center Netherlands
<i>EDS</i>	Energiedisperive Röntgenstrahlung
<i>HPD</i>	High power density SOFC
<i>IKTS</i>	Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Systeme
<i>LSM</i>	Strontiumdotiertes Lanthanmanganoxid
<i>LZO</i>	Lanthanzirkonat
<i>MCFC</i>	Molten carbonate fuel cell, Schmelzkarbonatbrennstoffzelle
<i>OCV</i>	Open circuit voltage, Leerlaufspannung
<i>PAFC</i>	Phosphor acid fuel cell, phosphorsaure Brennstoffzelle
<i>PEMFC</i>	Polymer electrolyte fuel cell, Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle
<i>RT</i>	Raumtemperatur
<i>REM</i>	Rasterelektronenmikroskopie

<i>S/C</i>	Verhältnis Mole Wasserdampf zu Mole C-Atome im Brennstoff
<i>SECA</i>	Solid State Energy Conversion Alliance
<i>SOFC</i>	Solid oxide fuel cell, oxidkeramische Brennstoffzelle
<i>TPB</i>	Triple phase boundary, Dreiphasengrenze
<i>YSZ</i>	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid



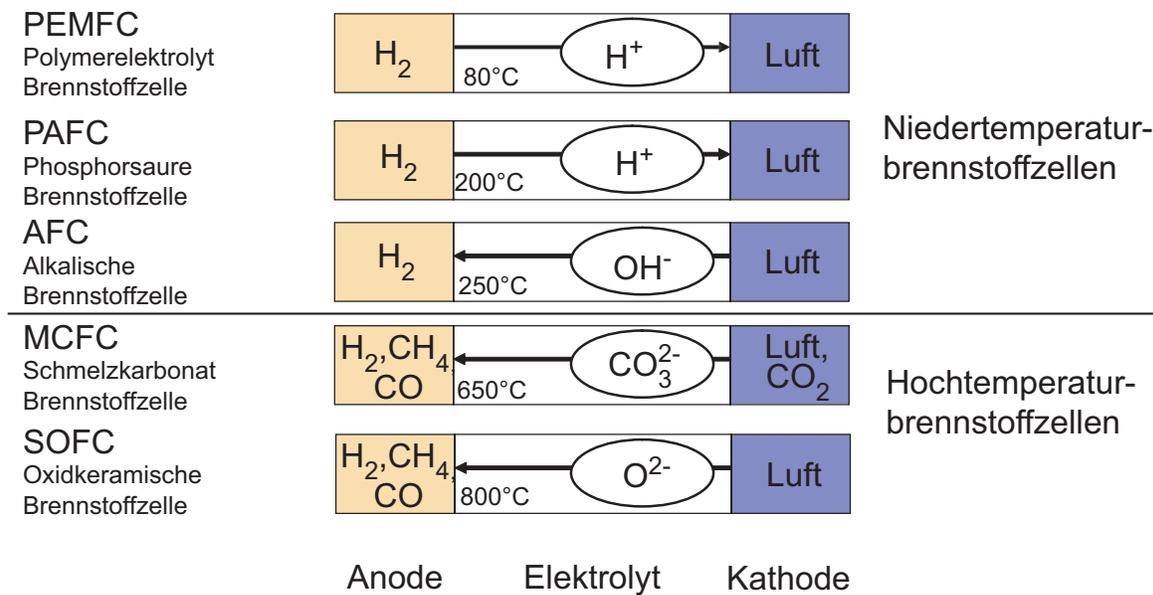
# 1 Einleitung

Eine für Technik und Forschung zunehmend wichtiger werdende Aufgabe ist die Deckung des weltweit steigenden Energiebedarfs unter Berücksichtigung von Wirtschaftlichkeits- und Nachhaltigkeitskriterien. Oft wird der Einsatz der Brennstoffzelle zur Lösung dieses Energie- und Umweltproblems vorgeschlagen. Die Gründe für die hohen Erwartungen an die Brennstoffzelle liegen v.a. im theoretisch hohen Wirkungsgradpotenzial, das technisch allerdings noch nicht voll ausgeschöpft werden kann. Zum anderen ist die Brennstoffzelle bei Betrieb mit regenerativ erzeugtem Wasserstoff frei von Schadstoffemissionen. Eine Energieversorgung nach heutigen Maßstäben durch Brennstoffzellentechnologie nach dem Stand der Technik ist daher noch nicht möglich.

Zur Nutzung der Chancen der Brennstoffzelle ist eine realistische Einschätzung nötig. Die Brennstoffzelle steht heute in Konkurrenz zu den konventionellen Energiewandlern und ist in den Investitionskosten deutlich teurer als diese. Sie kann in absehbarer Zeit deshalb nur in Nischenanwendungen Erfolg haben.

Zu Realisierung der Brennstoffzelle stehen bekannte Funktionsmaterialien zur Verfügung. Diese Materialien bestimmen die Betriebsbedingungen. Entsprechend der Elektrolyttypen, Lauge, Säure, Salze, Salzschmelze und Festkörper, haben sich verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt. Abbildung 1.1 gibt einen Überblick über die Brennstoffzellentypen, ihre Betriebstemperaturen, mögliche Brennstoffe und Ladungsträger, siehe dazu auch [21], [59].

Aufgrund der Möglichkeit, fossile Energieträger und Biogas ohne aufwändige vorherige Gasaufbereitung direkt zu nutzen, wird der oxidkeramischen Brennstoffzelle, SOFC, ein hohes Potenzial für die kommerzielle Nutzung zugesprochen. Führende Institutionen, die an Zellen und Zellsysteme für die SOFC arbeiten, sind das Forschungszentrum Jülich, Deutschland, For-



**Abbildung 1.1:** Brennstoffzellentypen und Betriebsparameter

schungsinstitute innerhalb des Programms SECA (Solid State Energy Conversion Alliance) in den USA, das ECN (Energy Research Center Netherlands) in den Niederlanden in Zusammenarbeit mit der Firma H.C. Stark, Deutschland, Risø DTU (Technical University of Denmark) National Laboratory for Sustainable Energy in Dänemark sowie die Firma Siemens Westinghouse mit Forschung in Deutschland und den USA.

Die aktuellen Forschungsschwerpunkte im Bereich der SOFC sind die Kostenreduktion, Erhöhung des Wirkungsgrades und die Verbesserung der Langzeitstabilität. Diese Themen greift auch das 2004 gestartete europäische Projekt Real-SOFC [25] auf. Die Degradation der Zelleistung liegt momentan deutlich oberhalb der geforderten Verschlechterungsrate von « 1%/1000h für einen wirtschaftlichen Einsatz.

Zur Verbesserung der Langzeitstabilität muss das Verständnis über die auftretenden mikrostrukturellen Veränderungen in Abhängigkeit von den Betriebsparametern vertieft werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, die aktiven Materialien zu optimieren sowie die Degradation der Zelle im Betrieb zu beeinflussen.

---

Zur Untersuchung der Degradation werden in der Literatur Versuche sowohl an vollständigen Zellen als auch an Zellkomponenten beschrieben. Meist werden die Brennstoffe Wasserstoff und Methan verwendet. Der Ablauf der Degradationsmechanismen ist größtenteils bekannt. Die Bewertung der Betriebsparameter auf die Degradation ist dagegen noch nicht abgeschlossen und z.T. sogar widersprüchlich, mit Ausnahme des Parameters Stromdichte. Sie wirke sich für Werte größer als  $0,3\text{A}/\text{cm}^2$  beschleunigend auf die Degradation aus.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit eine Systematik zur Darstellung der Degradationsforschung entwickelt, die neben den Degradationsmechanismen auch Untersuchungsmethoden und den zeitlichen Verlauf der Degradation diskutiert. Diese Klassifikation analysiert desweiteren die Literatur zum ersten Mal hinsichtlich der Wirkung der Betriebsparameter auf die Degradation sowie der Abhängigkeiten dieser Parameter untereinander. Z.B. beeinflussen sich die Betriebsparameter Stromdichte, Brennstoffnutzung, Wasserdampfpartialdruck und Spannung gegenseitig. Die Vernachlässigung dieser Abhängigkeiten kann zu falschen Aussagen veranlassen.

Nach Auswertung der Literatur zur Degradation der SOFCs können folgende offene Punkte formuliert werden:

- Welcher Degradationsmechanismus ist unter normalen Betriebsbedingungen dominant?
- Durch welche Betriebsparameter wird er entscheidend beeinflusst?
- Existieren Schwellwerte, so dass bei unkritischen Werten die Degradation gering bleibt, wie bei der Stromdichte angegeben?
- Wie ist der zeitliche Verlauf der Degradation und ist er beeinflussbar? Unstrittig ist, dass die Verschlechterung zeitlich nicht konstant abläuft, sondern ein Einschwingverhalten zeigt. Dieses Einschwingverhalten wird aber in verschiedenen Quellen sowohl als Anfangsverbesserung als auch als erster drastischer Leistungsabfall beschrieben.

In dieser Arbeit wird anhand der oben genannten Aufzählung die Frage for-

muliert, ob die Stromdichte alleine ursächlich für starke Degradation ist. Dies wird in Versuchen über 500h mit Wasserstoff und Methanol untersucht. Anhand der experimentellen Ergebnisse wird ein Modell entwickelt, das den Zusammenhang zwischen beobachteter Degradation und Betriebsparameter aufzeigt. Der entscheidende Degradationsmechanismus wird identifiziert und ein Grenzwert für das Einsetzen der verstärkten Degradation erklärt.

Der Nutzen dieser Arbeit besteht zum Einen in der systematischen Darstellung der bisherigen Forschungsarbeiten und zum Anderen in der Entwicklung eines Modells zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Degradationsmechanismus und Betriebsparameter. Weiter wird auf die Abhängigkeit der Betriebsparameter untereinander hingewiesen und so die Komplexität des Degradationsphänomens reduziert. Die Anwendung des Modells bietet eine erste einfache Kontrolle der Alterung von oxidkeramischen Brennstoffzellen.

Die Arbeit gliedert sich in sechs Kapitel. Die thermodynamischen und elektrochemischen Grundlagen der SOFC werden in Kapitel 2 erklärt. In diesem Kapitel werden neben dem Funktionsprinzip auch die aktiven Materialien der SOFC, die Dampfreformierung und Kohlenstoffbildung sowie der Sinterprozess anhand des Zweipartikelmodells beschrieben.

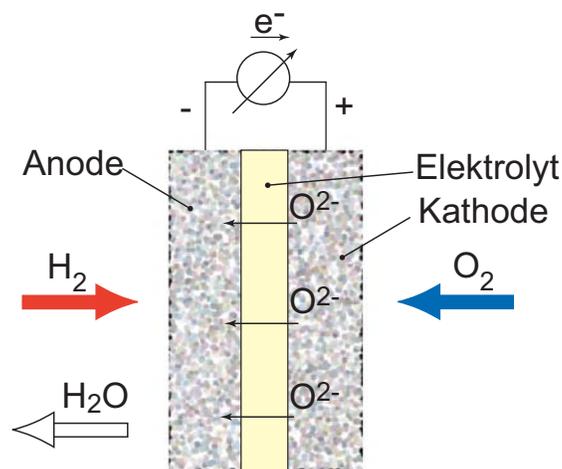
In Kapitel 3 wird der Stand des Wissens zur Degradation dargestellt. Dies umfasst, wie oben beschrieben, die Untersuchungsmethoden, den zeitlichen Verlauf der Degradation, die Degradationsmechanismen und die Degradations- bzw. Betriebsparameter. Die Degradationsmechanismen sind den aktiven Zellkomponenten Kathode, Elektrolyt, Anode und Grenzflächen zugeordnet. Die beschriebenen Degradationsmechanismen werden in Teilkapitel 3.3 tabellarisch zusammengefasst. Der Versuchsaufbau, das experimentelle Vorgehen und die Analyseverfahren sind Inhalt des Kapitels 4. Kapitel 5 beinhaltet die Ergebnisse zum Betriebsverhalten bei Nutzung von Methanol. Die Entwicklung eines Alterungsmodells zur Erklärung des Leistungsverhaltens der Brennstoffzellen und der Mikrostrukturänderung ist Inhalt von Kapitel 5.5. Mit einer Zusammenfassung und möglichen weiteren Schritten schließt die Arbeit in Kapitel 6.

## 2 Grundlagen der SOFC

### 2.1 Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen

Entsprechend der Nomenklatur der Elektrochemie ist eine Brennstoffzelle ein tertiäres galvanisches Element. D.h. wie in Batterien und Akkumulatoren, primären bzw. sekundären galvanischen Zellen, wird Strom über eine kontrolliert ablaufende Reaktion direkt aus chemischer Energie erzeugt. Im Unterschied zu primären und sekundären galvanischen Zellen, werden die Reaktanden kontinuierlich zugeführt und liegen nicht in begrenzter Menge vor. Bei einer oxidkeramischen Brennstoffzelle (Abbildung 2.1) werden eine Wasserstoff- und eine Sauerstoffhalbzelle über einen äußeren Stromkreis gekoppelt.

Ein galvanisches Element besteht aus zwei Elektroden und dem Elektrolyten, der die Edukte voneinander trennt. An der Anode wird der Wasserstoff oxidiert.



**Abbildung 2.1:** Funktionsprinzip einer  $H_2/O_2$ -SOFC

diert, Gleichung 2.1, die Elektronen wandern über den äußeren Leiter zur Kathode und können dabei elektrische Arbeit verrichten. Sauerstoff nimmt die Elektronen an der Kathode auf und wird zu  $O^{2-}$  reduziert, Reaktion 2.2. Im Falle der anionenleitenden SOFC sind die Sauerstoffanionen die Ladungsträger, die den Elektrolyten passieren können. An der Anode reagieren Wasserstoffprotonen und Sauerstoffanionen zu Wasser. An der Anode findet die elektronenliefernde Oxidation statt, sie ist der Minuspol. Die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode verbraucht die Elektronen, sie ist somit der Pluspol. Zusammengefasst läuft in der Zelle die Knallgasreaktion, Gleichung 2.3, ab.



Das Potenzial einer galvanischen Zelle bestimmen die Elektrodenreaktionen. Unter Standardbedingungen kann die Höhe der Zellspannung  $U^0$  aus der elektrochemischen Spannungsreihe bestimmt werden [4]. Neben der Höhe der Zellspannung lässt sich aus der elektrochemischen Spannungsreihe auch ablesen, welche Elektrodenreaktion als Reduktion und welche als Oxidation ablaufen wird. Das Halbelement mit dem höheren Potenzial wird reduziert, dies ist die Kathodenreaktion. Das Halbelement mit dem geringeren Potenzial liefert an der Anode die Elektronen durch die Oxidation. Die Zellspannung  $U^0$  ergibt sich aus der Differenz der Potentiale der beiden Halbzellen. Da bei einer galvanischen Zelle die Spannung positiv ist, wird vom höheren Potenzial das niedrigere subtrahiert, siehe Gleichung 2.4.

$$U^0 = U_{\text{Kath}}^0 - U_{\text{Anode}}^0 = 1,229V - 0V = 1,229V \quad (2.4)$$

Weichen Temperatur und Zusammensetzung von den Standardbedingungen ab, kann die Gleichgewichtsspannung  $U_N$  nach der Nernst-Gleichung 2.10 berechnet werden. Bei Reversibilität der beteiligten Reaktionen gilt die Annahme, dass in einem galvanischen Element die Änderung der Freien Enthalpie

$\Delta G$  entsprechend Gleichung 2.5 vollständig in elektrische Arbeit  $W_{el}$  umgewandelt wird. Die elektrische Arbeit ist allgemein das Produkt aus Spannung und Ladung, Gleichung 2.6. Die Ladung  $Q$  ist nach dem 1. Faradayschen Gesetz das Produkt aus Produktmenge  $n$ , übertragenen Elektronen  $z$  und Faradaykonstante  $F$ , Gleichung 2.7. Die Ladung ist negativ, da Elektronen übertragen werden. Über diese Gleichungen kann die Spannung  $U_N$  bei reversiblen Bedingungen aus der freien Enthalpie berechnet werden, siehe Gleichung 2.8.

Die Temperatur-, Druck- und Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta G$  beschreibt Gleichung 2.9, mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R_m$  und der Temperatur  $T$ . Der natürliche Logarithmus wird über dem Produkt der Aktivitäten  $a_x$  der Edukte und Produkte gebildet. Zur einfacheren Handhabung der Gleichungen wird angenommen, dass sich die beteiligten Spezies wie ideale Gase verhalten. Daher kann der Wert der Aktivitäten den Partialdrücken gleichgesetzt werden. Die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_x$  der Produkte sind positiv, die der Edukte negativ, gemäß der Nomenklatur in der Chemie. Wird Gleichung 2.9 in Gleichung 2.8 eingesetzt, erhält man unter Verwendung der molaren freien Reaktionsenthalpie  $\Delta g_m^0$  die übliche Form der Nernstgleichung 2.10 für die vorliegende chemische Reaktion 2.3. Die Nernstspannung kann auch ausschließlich über die Sauerstoffpartialdrücke auf Kathoden- und Anodenseite ausgedrückt werden, siehe Gleichung 2.13. Zur Umformulierung wird das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 2.11) und die Definition der Gleichgewichtskonstanten über die freie molare Enthalpie nach Gleichung 2.12 verwendet. Das Massenwirkungsgesetz gibt die Zusammensetzung im Gleichgewicht an. Die Gleichgewichtskonstante wird aus dem Produkt der Aktivitäten  $a_x$  der Edukte und Produkte gebildet, potenziert mit ihren jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_x$ .

$$\Delta G = W_{max} = W_{el} \quad (2.5)$$

$$W_{max} = Q \cdot U_N \quad (2.6)$$

$$Q = -n \cdot z \cdot F \quad (2.7)$$

$$U_N = -\frac{\Delta G}{nzF} \quad (2.8)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R_m T n \ln \prod a_x^{\nu_x} \quad (2.9)$$

$$U_N = -\frac{\Delta g_m^0}{zF} + \frac{R_m T}{zF} \ln \frac{a_{H_2} \sqrt{a_{O_2}}}{a_{H_2O}} \quad (2.10)$$

$$K = \prod a_x^{v_x} \quad (2.11)$$

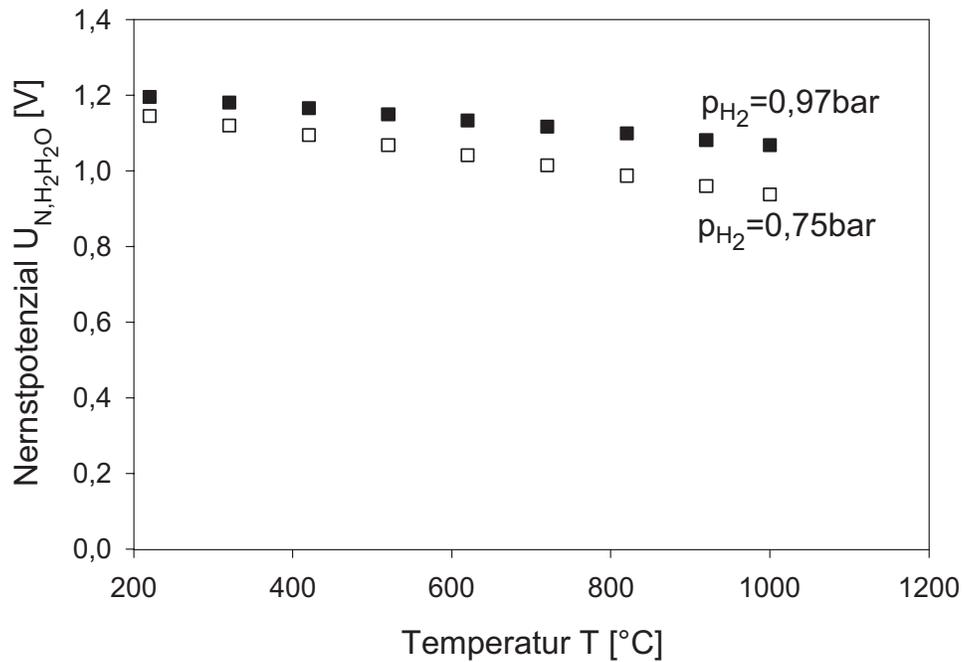
$$\Delta g_m^0 = -R_m T \cdot \ln K \quad (2.12)$$

$$U_N = \frac{R_m T}{zF} \cdot \ln \frac{\sqrt{a_{O_2, \text{Kathode}}}}{\sqrt{a_{O_2, \text{Anode}}}} \quad (2.13)$$

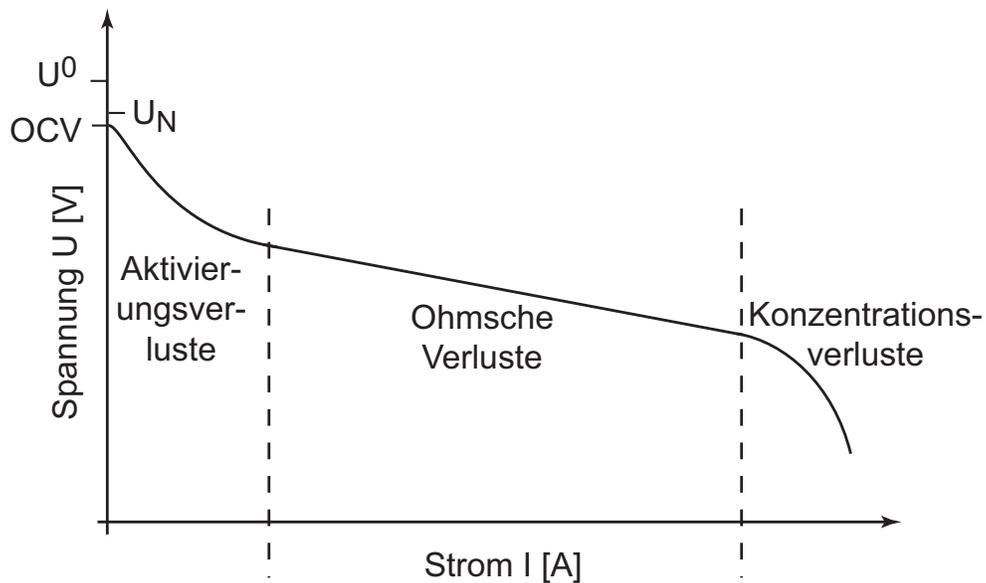
Die gemessene Klemmenspannung OCV (open circuit voltage) bei Leerlauf der Brennstoffzelle weicht u.U. von der Nernstspannung  $U_N$  nach Gleichung 2.10 ab. Ursache dafür ist, dass die Partialdrücke der beteiligten Stoffe oder die Temperatur an der Zelle durch Teststandeinflüsse im Vergleich zu den theoretischen Annahmen verändert sind.

Werden anstelle von Wasserstoff andere Brennstoffe verwendet, so gilt die Nernstgleichung entsprechend der dann ablaufenden Zellreaktion. Unter Verwendung der allgemeinen Gleichung 2.9 muss diese Zellreaktion anstelle von Reaktion 2.3 in die Nernstgleichung eingesetzt werden. Zur Anwendung der Nernstgleichung ist Voraussetzung, dass das Anodengas im Gleichgewicht vorliegt. Werden z.B. Kohlenwasserstoffe eingeleitet, die zunächst in einer Reformierungsreaktion umgesetzt werden, läuft die Zellreaktion mit den Reformierungsprodukten ab. Ebenso müssen in die Nernstgleichung die Partialdrücke der Zusammensetzung nach der Reformierung verwendet werden.

Die offene Zellspannung nimmt dabei mit zunehmenden Konzentrationen von Eduktgasen zu. Mit steigenden Konzentrationen von Produktspezies nimmt die Nernstspannung dagegen ab. Die Zellspannung im Gleichgewicht wird neben den Spezieskonzentrationen auch von der Temperatur beeinflusst. Die Temperaturabhängigkeit der Nernstspannung ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie. Mit steigender Temperatur nimmt die Gleichgewichtsspannung ab, wenn die freie Enthalpie mit zunehmender Temperatur größer wird, wie im Fall der Wasserbildung. Abbildung 2.2 veranschaulicht die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Nernstspannung am Beispiel des  $H_2/H_2O$ -Elements nach Gleichung 2.10.



**Abbildung 2.2:** Verlauf der Nernstspannung als Funktion der Temperatur und des Wasserstoffpartialdrucks bei Betrieb der Zelle mit  $H_2$



**Abbildung 2.3:** Schematische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle

## 2.2 Verluste und Wirkungsgrad

Wird die Zelle belastet und Leistung abgenommen, wird dadurch das vorliegende Gleichgewicht gestört. Wegen innerer Verluste sinkt die Zellspannung mit zunehmender Strombelastung, wie die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 2.3 zeigt. Abhängig von der Höhe des Stroms sind unterschiedliche Verlustprozesse dominierend, siehe ebenfalls Abbildung 2.3. Die obige Darstellung findet sich in der Literatur auch als Spannung über Stromdichte. Die Stromdichte  $i$  berechnet sich aus der Stromhöhe bezogen auf die aktive Fläche der Brennstoffzelle.

Im Bereich *kleiner Ströme* dominieren die Aktivierungsverluste  $\Delta U_{Ak}$ . Dabei fällt die Spannung exponentiell ab. Die Ursache sind kinetische Hemmungen beim Ladungstransfer. Die Aufnahme von Elektronen an der Anode und der Abfluss der Elektronen durch den äußeren Leiter haben unterschiedliche Geschwindigkeiten.

Der lineare Abfall bei *mittleren Stromwerten* wird durch ohmsche Verluste,  $R_{Zelle}$ , in der Zelle bestimmt. Die Verluste in diesem Bereich sind proportional zur Stromdichte.

Bei *großen Stromdichten* fällt die Spannung stark ab. Diese Konzentrationsverluste  $\Delta U_{Konz}$  entstehen durch einen langsameren Massentransport der Edukte und Produkte zur und von der Elektrode im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit. Durch diesen Prozess entsteht ein Konzentrationsgradient an der Elektrode, so dass der Partialdruck des Brennstoffs an der Elektrode sinkt und die Spannung stark abfällt. Die Reduktion der Zellspannung  $U$  durch die genannten Verluste fasst Gleichung 2.14 zusammen. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, treten im realen Betrieb zusätzliche Verluste auf. Diese werden mit  $\Delta U_{Exp}$  bezeichnet. In Abbildung 2.3 sind die Spannungen  $U^0$ ,  $U_N$  sowie OCV qualitativ eingezeichnet.

$$\begin{aligned} U &= U_N - \Delta U_{Exp} - \Delta U_{Ak} - R_{Zelle} \cdot I - \Delta U_{Konz} \\ &= OCV - \Delta U_{Ak} - R_{Zelle} \cdot I - \Delta U_{Konz} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die oben beschriebenen Verluste werden im Spannungswirkungsgrad  $\eta_U$ , Gleichung 2.15, als Quotient aus Betriebsspannung  $U$  und theoretischer Zellspannung  $U_N$  zusammengefasst. Zur Beschreibung des Gesamtwirkungsgrads  $\eta_{ges}$  (Gleichung 2.18) einer einzelnen Brennstoffzelle müssen daneben noch der thermodynamische Wirkungsgrad  $\eta_{td}$  als Energiewandlungsmaximum, Gleichung 2.16, und der Brennstoffnutzungsgrad  $u_f$ , Gleichung 2.17, berücksichtigt werden. Da der eingeleitete Brennstoff nicht vollständig umgesetzt wird ist der tatsächlich gemessene Strom  $I$  kleiner als der maximal mögliche Strom  $I_{max}$  bei vollständigem Umsatz der Edukte.

$$\eta_U = \frac{U}{U_N} \quad (2.15)$$

$$\eta_{td} = \frac{\Delta g_m}{\Delta h_m} \quad (2.16)$$

$$u_f = \frac{I}{I_{max}} \quad (2.17)$$

$$\eta_{ges} = \eta_{td} \cdot \eta_U \cdot u_f \quad (2.18)$$

## 2.3 Materialien und Ladungsträger

Die aktiven Komponenten Kathode, Elektrolyt und Anode werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt. Es werden die Anforderungen für einen leistungsfähigen Betrieb, die Standardmaterialien und der Transport der Ladungsträger beschrieben. Im Anschluss werden wichtige Punkte zur technischen Realisierung der SOFC vorgestellt, z.B. die Verfahren zur Herstellung von keramischen Schichten oder die Bauarten der SOFC.

### 2.3.1 Kathode

Für eine leistungsfähige Kathode müssen folgende Punkte erfüllt sein:

- Hohe Porosität zur Begünstigung der Gasdiffusion



elektrisch verbundene Katalysatorbereiche zusammentreffen. Zur Kontaktierung der Zelle befindet sich über der Funktionsschicht eine dickere Kathodenschicht.

Nach der Diffusion des gasförmigen Sauerstoffs durch die Poren an die Dreiphasengrenze (triple phase boundary TPB) werden drei Wege für die Sauerstoffaufnahme von der Kathode in den Elektrolyten diskutiert [82]. In Abbildung 2.5 sind diese Wege mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation [81] veranschaulicht. Die Kröger-Vink-Notation wird im Anschluss an die Aufzählung erklärt.

1. Adsorption des Sauerstoffs und Dissoziation zu Atomen an der Elektrolytoberfläche,
2. dissoziative Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche der Elektrode mit anschließender Diffusion zur Dreiphasengrenzfläche und
3. atomar adsorbierten Sauerstoff, der durch Aufnahme von Elektronen an der Elektrodenoberfläche zu Sauerstoffionen reduziert wird.

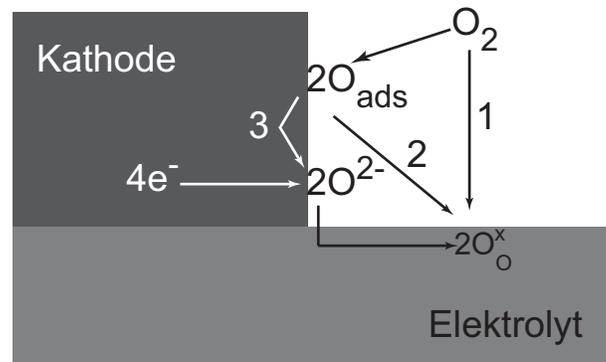
*Kröger-Vink-Notation  $M_S^C$*

M bezieht sich auf Spezies, Leerstellen und Ladungen, die einen Gitterplatz besetzen:

- Atome - z.B. O, Y, Zr
- Leerstellen - V
- Elektronen - e
- Löcher - h

S beschreibt den Gitterplatz, den die Spezies M einnimmt. Ein Zwischengitterplatz wird mit 'i' gekennzeichnet.

C bezeichnet die elektrische Ladung der Spezies relativ zum besetzten Gitterplatz:



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der möglichen Transportwege des Sauerstoffs von der Kathode in den Elektrolyten [82]

- × keine Ladung
- • einfach positive Ladung
- •• zweifach positive Ladung
- ' einfach negative Ladung
- " zweifach negative Ladung

Beispiele:

$O_O^\times$  = Sauerstoff auf Sauerstoffgitterplatz, neutrale Ladung.

$V_O^{\bullet\bullet}$  = Leerstelle auf Sauerstoffgitterplatz, zweifach positive Ladung.

### 2.3.2 Elektrolyt

An den Elektrolyten werden folgende Anforderungen gestellt:

- Gasdichtigkeit
- Hohe Ionenleitfähigkeit bei Betriebstemperatur
- Möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit

- Chemische Stabilität in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
- Kompatibilität des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu dem der anderen Zellkomponenten

Durch eine dünne, dicht gesinterte Keramikschiicht mit hoher ionischer Leitfähigkeit wird versucht, diese Anforderungen umzusetzen. Das Standardmaterial ist Zirkondioxid  $ZrO_2$  dotiert mit 8mol% Yttriumtrioxid  $Y_2O_3$ , kurz YSZ. Reines Zirkondioxid liegt in drei Modifikationen vor:



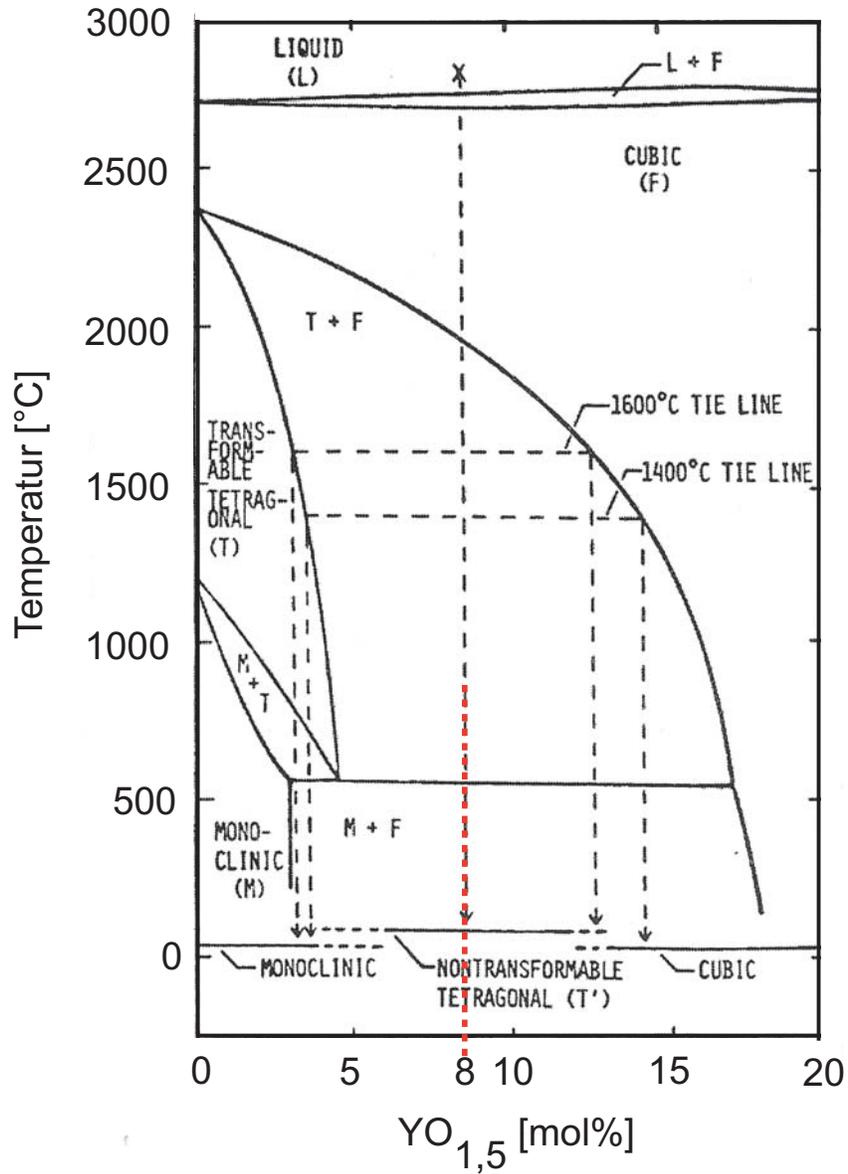
Die Temperaturen beim letzten Herstellungsschritt der SOFC, beim Sintern, liegen deutlich oberhalb der Umwandlungstemperatur monoklin-tetragonal. Bei der Phasenumwandlung kommt es zu einer 3-5% Volumenänderung. Dies würde zum Bruch des Elektrolyten führen. Die Dotierung mit Yttriumtrioxid  $Y_2O_3$  stabilisiert eine tetragonale-kubische Struktur bis zur Raumtemperatur [92]. Abbildung 2.6 zeigt das Phasendiagramm von YSZ bis 20mol%  $Y_2O_3$ . Die Elektrolytzusammensetzung von 8mol%  $Y_2O_3$  ist eingezeichnet. Auf der Ordinate sind die Phasenumwandlungen des reinen Zirkondioxids abzulesen.

Desweiteren führt die Dotierung mit einem dreiwertigen Ion,  $Y^{3+}$ , zur Erhöhung der Anzahl der Defektstellen, wie Gleichung 2.19 in der Kröger-Vink-Notation [81] zeigt. Über die Fehlstellen im Kristallgitter werden die  $O^{2-}$ -Ionen transportiert. Das Schema 2.7 zeigt die Fluoritstruktur des dotierten  $ZrO_2$  und den Transportmechanismus des Sauerstoffs über Fehlstellenwanderung durch das Kristallgitter.

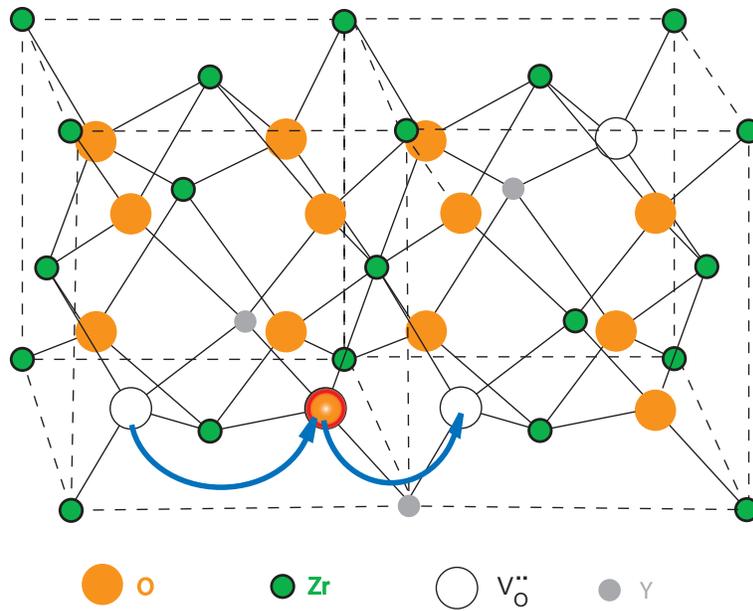


### 2.3.3 Anode

Die Kriterien für die Anode sind:



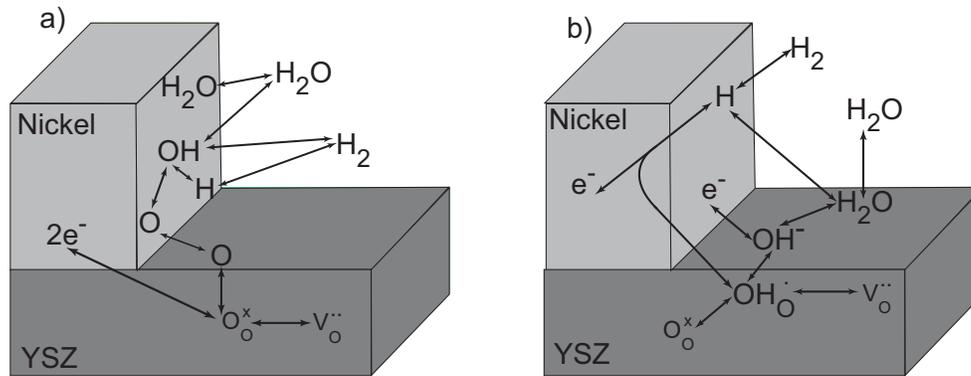
**Abbildung 2.6:** Phasendiagramm von YSZ nach [92] und Elektrolytzusammensetzung mit 8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



**Abbildung 2.7:** Struktur von YSZ und O<sup>2-</sup>-Transport im Kristallgitter

- Hohe Porosität zur Begünstigung der Gasdiffusion
- Hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit bei Betriebstemperatur
- Katalytische Wirkung auf die Zellreaktion und die Reformierung
- Chemische Stabilität in reduzierender Atmosphäre
- Kompatibilität des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu dem des Elektrolyten

Das Standardmaterial für die Anode ist eine Keramik-Metall-Mischung (**Cermet**), aus dem Elektrolytmaterial YSZ und Nickel. Nickel erweist sich neben den Edelmetallen beständig gegenüber der Brenngasatmosphäre und erfüllt ebenfalls gut die Forderung nach hoher elektrischer Leitfähigkeit. Die Anode wird, wie die Kathode, in zwei Schichten hergestellt. Eine dickere Struktur, Substratschicht, und die dünnere Anodenfunktionsschicht im Anschluss an den Elektrolyten. Substrat- und Funktionsschicht haben die gleiche Materialzusammensetzung. Die Funktionsschicht weist ein feinporigeres Gefüge auf, um die Dreiphasengrenze zu erhöhen.

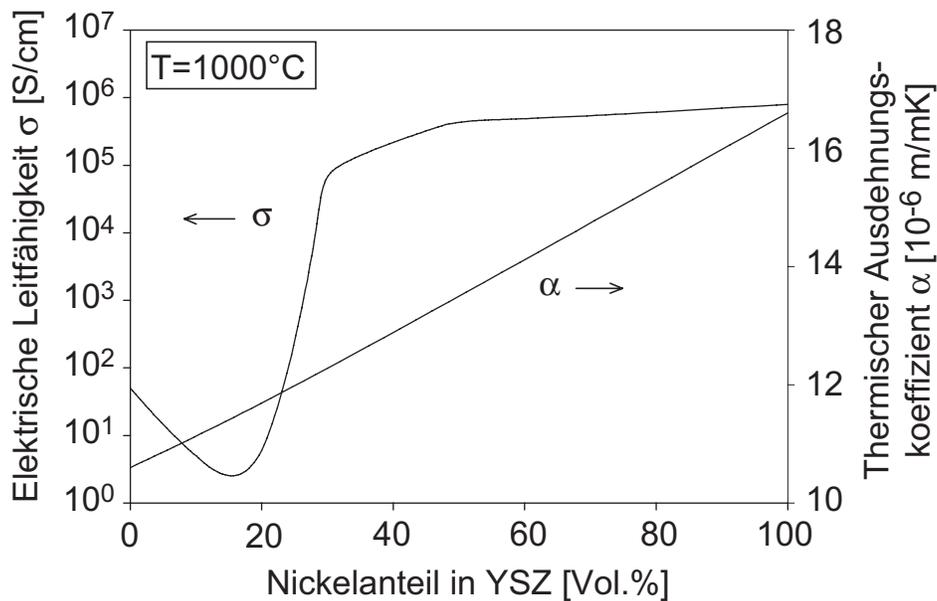


**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung der Reaktionsschritte an der Anode nach Mizusaki et al. a) und de Boer et al. b) [9]

Der genaue Ablauf der Teilreaktionen an der Anode ist, wie bei der Kathode, nicht bekannt. In [9] werden vier verschiedene Modelle diskutiert, die sich in den Reaktionsorten, Gasphase, Nickel- oder YSZ-Oberfläche, und in den Zwischenprodukten unterscheiden. Stellvertretend werden in Abbildung 2.8 die Modelle von Mizusaki et al. und de Boer et al. vorgestellt um die Komplexität der Anodenreaktion zu veranschaulichen.

Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Anode werden stark vom Nickelgehalt beeinflusst. Nachteilig für die mechanische Beständigkeit der Zelle ist der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Nickel von  $18 \cdot 10^{-6} 1/K$  im Vergleich zu dem des Elektrolyten  $10,6-11,1 \cdot 10^{-6} 1/K$ . Durch Beimengen von YSZ wird der thermische Ausdehnungskoeffizient der Anode mit  $13 \cdot 10^{-6} 1/K$  an den des Elektrolyten angepasst. Die Veränderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist dabei direkt proportional zum Nickelgehalt, siehe Abbildung 2.9 nach [43].

Neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist auch die Leitfähigkeit  $\sigma$  eine Funktion des Nickelgehalts, wie Abbildung 2.9 zeigt. Im Gegensatz zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit nicht stetig über dem Nickelgehalt. Dieses Verhalten erklärt die Perkolationstheorie. Bei geringem Nickelgehalt sind die Nickelkörner isoliert, mit steigendem Nickelanteil haben mehr und mehr Nickelkörner Kontakt zueinander bis sich durchgehende Leitungspfade bilden können und die elektrische Leitfähigkeit steigt sprunghaft an. Diese Nickelkonzentration wird Perko-

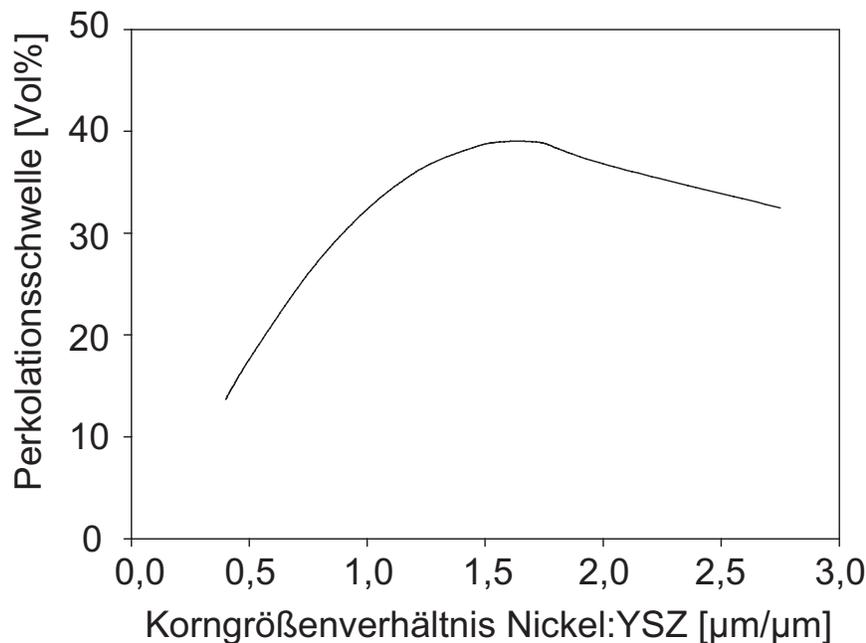


**Abbildung 2.9:** Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und thermischer Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  des Cermets als Funktion des Nickelgehalts [43]

lationsschwelle genannt. Neben der Nickelkonzentration ist auch das Verhältnis der Korngrößen von Nickel zu Keramik ein weiterer Parameter, der die Perkolationschwelle beeinflusst. Wie Müller [68] und dessen Referenz 154 zeigen, steigt die Perkolationschwelle mit zunehmender Nickelkorngröße. Dieser Zusammenhang gilt streng genommen nur für monomodale Nickelkörner, für polydisperse Nickelkörner verschiebt sich die Kurve in Abbildung 2.10 nach links zu kleineren Metall/Keramik-Verhältnissen.

Die Anodenentwicklung verfolgt einen optimalen Kompromiss zwischen Leitfähigkeit und thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Für die Anode wird ein Nickelanteil wenig oberhalb der Perkolationschwelle gewählt, ca. 40Vol.%, da eine weitere Erhöhung zu keiner wesentlichen Steigerung der Leitfähigkeit führt und der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Anode und Elektrolyt mit ca.  $2,5 \cdot 10^{-6} 1/K$  tolerierbar ist.

Neben den geringeren Kosten im Vergleich zu Edelmetallen ist ein weiterer Vorteil von Nickel die katalytische Wirkung sowohl auf die Zellreaktion sowie auf die Zerlegung von Kohlenwasserstoffen. So ist eine direkte Reformierung,



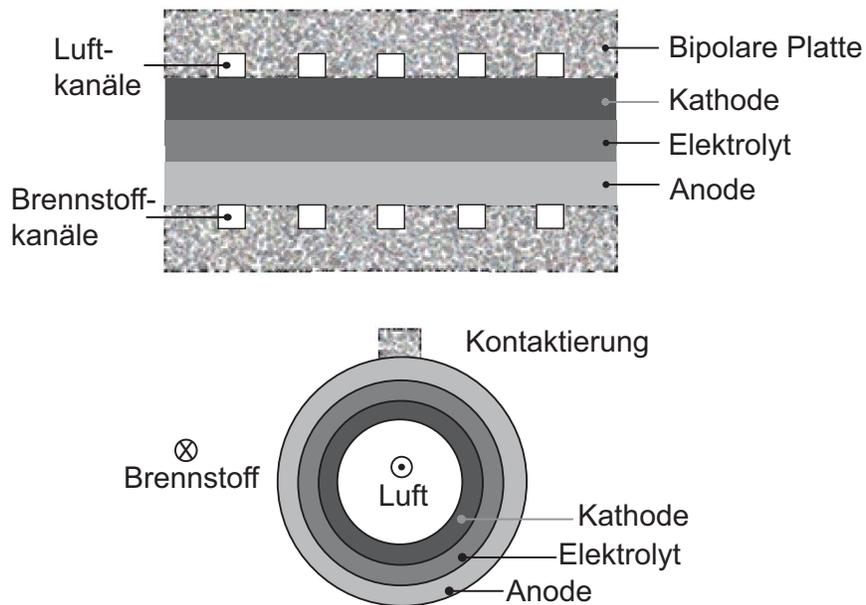
**Abbildung 2.10:** Abhängigkeit der Perkolationsschwelle vom Korngrößenverhältnis Nickel zu Keramik nach [68]

siehe Kapitel 2.4, von Kohlenwasserstoffen in der Zelle möglich. Das erlaubt ein effizienteres Brennstoffzellensystem als bei externer Reformierung. Zum Einen sind externe Brennstoffaufbereitungssysteme nicht nötig, zum Anderen wird die Wärmetönung der exothermen Zellreaktion für die endotherme Reformierungsreaktion genutzt.

#### 2.3.4 Technische Realisierung

Zur Formgebung keramischer Schichten stehen die unten genannte Verfahren zur Verfügung. Die beiden letztgenannten Verfahren zeichnen sich durch hohe Kosten aus, so dass versucht wird, die anderen Methoden anzuwenden. Für Details zu den Verfahren wird auf die einschlägige Literatur zu Funktionskeramik verwiesen, z.B. [85], [97].

- Isostatisches Pressen, heiß oder kalt

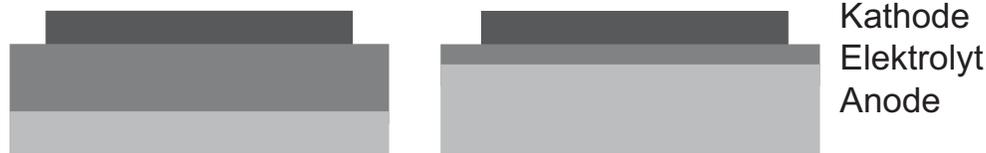


**Abbildung 2.11:** Schema der planaren (oben) und tubularen (unten) SOFC

- Siebdruck
- Schlickerguss
- Plasmaspritzen
- Elektrochemische oder physikalische Abscheidetechniken

Technisch realisiert wird die SOFC in planarer, tubularer und monolithischer Bauweise. Am stärksten verbreitet sind die planare und die tubulare Bauart, siehe Abbildung 2.11. Die tubulare Form hat den Vorteil der einfacheren Dichtung im kalten Bereich, weist aber geringere Leistungsdichten auf. Das planare Konzept wurde zu Beginn der SOFC-Entwicklung meist in elektrolytgestützter Bauweise ausgeführt, Abbildung 2.12 links, da diese Form mechanisch stabiler ist. Nun wird die SOFC zunehmend anodengestützt verwirklicht, wie in Abbildung 2.12 rechts dargestellt, aufgrund des niedrigeren Zelleninnenwiderstands.

Die tubulare SOFC ist von Siemens Westinghouse von einem kreisförmigen Rohr über einen ovalen zu einem rechteckigen Querschnitt mit mehreren



**Abbildung 2.12:** Schematischer Aufbau der elektrolyt- (links) und anodengestützten (rechts) SOFC



**Abbildung 2.13:** Siemens Westinghouse Röhrenentwicklung [89]

Stromstegen zur Verkürzung der Stromwege weiterentwickelt worden, siehe unterste Geometrie in Abbildung 2.13. Diese Form wird als HPD-SOFC, high power density SOFC, bezeichnet.

Allen Bauarten ist gemeinsam, dass zunächst die tragende Schicht hergestellt wird, darauf werden die weiteren Schichten aufgebracht. Das abschließende Sintern der drei Schichten erfolgt in oxidierender Atmosphäre, da sich die Kathode in reduzierender Umgebung zersetzen würde. Aufgrund dieser Wärmebehandlung wird zur Herstellung der Anode Nickeloxid  $\text{NiO}$  verwendet. Nach dem Aufheizen muss die Anode zur Inbetriebnahme der Zelle aktiviert werden. Nickeloxid wird reduziert durch Spülung der Anode mit wasserstoffhaltigem Gas.

Bei den planaren anodengestützten Zellen kommt es bei der Umwandlungen von Nickeloxid zu Nickel aufgrund einer Volumenänderung zwischen  $\text{NiO}$  und  $\text{Ni}$  bei der ersten aktivierenden Reduktion zu einer Durchbiegung der Zelle [64]. Abbildung 2.14 zeigt schematisch dieses Verhalten. Diese Durchbiegung stellt eine Herausforderung bei der Entwicklung großflächiger Zellen



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung der Zelldurchbiegung bei Nickelreduktion

dar. Die Durchbiegung kann reduziert werden, wenn die Aktivierung der Zelle über mehrere Stunden erfolgt, da die Mikrostruktur relaxieren kann.

## 2.4 Reformierung

Um kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe in der SOFC einsetzen zu können, müssen diese Brennstoffe in wasserstoffreiche Gase überführt werden. Diese Umwandlung wird als Reformierung bezeichnet und ist seit ca. 50 Jahren großindustriell im Einsatz, um aus Erdgas wasserstoffreiches Synthesegas zu erzeugen, siehe z.B. [3] oder [65]. Für die Reformierung in der SOFC gibt es systemtechnisch drei Varianten. Die Reformierung kann entweder außerhalb der Zelle durchgeführt werden, externe Reformierung, oder innerhalb des Zellenstapels. Findet die Reformierung innerhalb des Zellenstapels statt, kann die Reformierung direkt an der Zelle durchgeführt werden, direkte interne Reformierung: DIR, oder in einem separaten Bereich des Zellstapels, indirekte interne Reformierung: IIR. Für die interne Reformierung kommen neben den gasförmigen Alkanen Methan, Ethan und Butan auch der Alkohol Methanol in Frage. Bei externer Reformierung oder teilweiser Vorreformierung können auch langkettige Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzin und Ethanol, Brennstoffe für die SOFC sein.

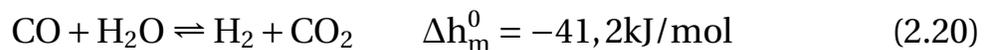
Im Folgenden werden am Beispiel der gut untersuchten Methandampfreformierung die wichtigsten Begriffe vorgestellt. Dazu gehören die globalen Reaktionen sowie der Ablauf, die Auswirkungen und die Vermeidung der Kohlenstoffbildung.

### 2.4.1 Reformierungsreaktion

In Tabelle 2.1 sind die Globalreaktionen der Dampfreformierung, der partiellen Oxidation, der trockenen Reformierung und der autothermen Reformierung am Beispiel Methan zusammengestellt. Der Tabelle können die Reaktionspartner und -produkte, die Reaktionsenthalpie und die Wasserstoffausbeute entnommen werden. Erfolgt die Reformierung direkt in der Zelle, findet die Dampfreformierung statt. Für die externe Reformierung kommen alle Verfahren in Frage, wobei die Dampfreformierung die höchste Wasserstoffausbeute hat. Neben der Reformierungsreaktion läuft auch immer die sog. Shift- oder Wassergasreaktion ab, Gleichung 5.2.

Reformierungsarten	Reaktion	$\Delta h_m^0$	H <sub>2</sub> -Ausbeute
Dampfreformierung	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	206kJ/mol	3mol
Trockene Reformierung	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	247kJ/mol	2mol
Partielle Oxidation	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$	-36kJ/mol	2mol
Autotherme Reformierung	Kombination aus partieller Oxidation und Dampfreformierung	<0	

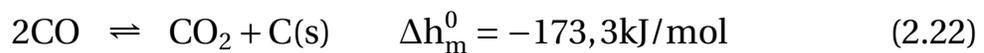
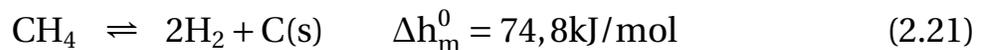
**Tabelle 2.1:** Reformierungsarten



Die Dampfreformierung ist endotherm, wie Tabelle 2.1 zeigt. In Anwesenheit eines Katalysators wie Nickel läuft sie sehr schnell bis zum Gleichgewicht ab. Das bedeutet, dass das Eduktgas vollständig im Eingangsbereich der Zelle reformiert wird, sobald es Kontakt zum Katalysator Nickel hat. Die notwendige Wärme für die Reformierung wird der Umgebung entzogen. Dies führt im Eingangsbereich der Zelle zur Absenkung der Temperatur. Der sich daraus ergebende Temperaturgradient über der Zelle führt zu thermomechanischen Spannungen, die eine Stärke erreichen können, bei der der Elektrolyt reißt, siehe Kapitel 4.2. Ein Temperaturgradient in dieser Höhe ist durch geeignete Gasführung bzw. Gaszusammensetzung, z.B. Vorreformierung, zu vermeiden.

### 2.4.2 Kohlenstoffbildung

Bei der Dampfreformierung ist die Bildung von Kohlenstoff möglich. Bei interner Reformierung kann die Kohlenstoffbildung bis zum Ausfall der Zelle führen. Kohlenstoff kann sich über zwei Reaktionen bilden, deren Reaktionsraten von Temperatur und Wassergehalt des Eduktgases abhängen. Bei niedrigem Wassergehalt und Temperaturen oberhalb 600°C läuft die Spaltung von Methan ab, siehe Gleichung 2.21. Die Boudouard-Reaktion 2.22 läuft bei geringem Wassergehalt und niedrigeren Temperaturen ab.



Der Kohlenstoff tritt in drei möglichen Modifikationen auf. Es wird unterschieden zwischen fadenförmigem, verkapselndem und pyrolytischem Kohlenstoff. Wie Tabelle 2.2 nach Rostrup-Nielsen [3] zeigt, sind bei der SOFC die Formen fadenförmiger und pyrolytischer Kohlenstoff am wahrscheinlichsten. Diese neigen dazu, die Gasdiffusionswege zu blockieren.

Die Kohlenstoffbildung kann durch ausreichende Wasserzugabe verhindert werden. Unter der Annahme, dass alle Reaktionen bis zum chemischen Gleichgewicht ablaufen, kann die Produktzusammensetzung aus den thermodynamischen Daten der globalen Reaktionen ohne Kenntnis der Reaktionszwischenstufen erfolgen. Zur Beschreibung der Methandampfreformierung werden üblicherweise die Reformierungsreaktion, siehe Tabelle 2.1, die Shift-Reaktion, Gleichung 5.2, und das Boudouard-Gleichgewicht, Gleichung 2.22, verwendet, siehe [48], [77]. Mit diesen Reaktionen kann die Produktzusammensetzung berechnet werden. Die Eingangswassermenge wird solange erhöht, bis die Produktzusammensetzung frei von Kohlenstoff ist. Die Stoffdaten zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen wurden Barin [8] entnommen.

$$S/C = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} [\text{mol}]}{\text{C-Atome}/1 \text{ mol Brennstoff} \cdot n_{\text{fuel}} [\text{mol}]} \quad (2.23)$$

	Fadenförmiger Kohlenstoff	Verkapselnder Kohlenstoff	Pyrolytischer Kohlenstoff
Bildung	Diffusion von C durch den Ni-Kristall: Keimbildung und Fadenwachstum mit Ni-Partikel auf der Spitze	Langsame Polymerisation von $C_xH_y$ -Radikalen auf der Nickeloberfläche zu einer abdeckenden Schicht	Thermisches Cracken von $C_xH_y$ : Ablagerung von C-Zwischenprodukten auf dem Katalysator
Auswirkungen	Keine Deaktivierung der Nickeloberfläche, aber Beschädigung des Katalysators und Druckverlustserhöhung	Zunehmende Deaktivierung	Verkapselung von Katalysatorpartikeln: Deaktivierung und Druckverlustserhöhung
Temperatur	>450°C	<500°C	> 600°C
Kritische Parameter	Aromate im Brennstoff, niedriges S/C (siehe Gl. 2.23), geringe Reaktionsrate	Niedriges S/C und $H_2/C_xH_y$ , Aromate im Brennstoff	Niedriges S/C, hoher Druck, hohe Porosität, saurer Katalysator

**Tabelle 2.2:** Reaktionswege, Auswirkungen und Bedingungen zur Entstehung von Kohlenstoffablagerungen und deren mögliche Modifikationen

Da der Wassergehalt so entscheidend für den gewünschten Ablauf der Reaktion ist, wurde eine Größe zu seiner Beschreibung eingeführt. Die Wassermenge wird auf die eingesetzte Kohlenstoffmenge bezogen. Dieses Verhältnis wird als S/C-Verhältnis bezeichnet, steam to carbon ratio, Wasserdampf-Kohlenstoff-Verhältnis, Gleichung 2.23. Ein Mol Wasser mit einem Mol Methan bedeutet ein S/C-Verhältnis von 1, bei einem Mol Ethan als Brennstoff dagegen ein S/C-Verhältnis von 0,5.

## 2.5 Sinterprozess

Das Sintern wird bereits lange und vielfältig angewendet. Ein Beispiel ist die Erzeugung von Steinzeug und Tonwaren. Die theoretischen Grundlagen werden aber erst seit ca. 50 Jahren erforscht. Die Ansätze reichen von empirischen

Modellen für einen bestimmten Werkstoff bis zu numerischen Herangehensweisen in neuerer Zeit. Von Interesse ist dabei die Berechnung der Porosität bzw. Dichte, Volumen bzw. Volumenänderung des Sinterkörpers, Partikeldurchmesser und -verteilung, die Partikelhalsgeometrie, Partikelanzahl sowie die Sinterspannung. Einen Überblick über dieses Gebiet geben [23], [47], [49] und [80].

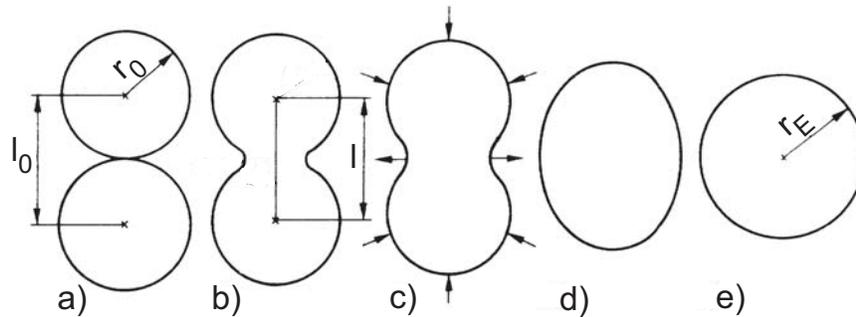
In diesem Kapitel werden die wichtigsten Begriffe definiert, die Triebkräfte für den Sinterprozess erläutert und die Modellvorstellungen zu Sinterstadien und Materialtransport vorgestellt.

### 2.5.1 Begriffsdefinition und Triebkräfte

Unter Sintern versteht man allgemein die Verdichtung einer porösen Pulverpackung, eines sog. Grünlings, durch Wärmebehandlung. Das Sintern bildet den letzten Wärmebehandlungsschritt bei der Herstellung von keramischen und pulvermetallurgischen Produkten. Die vor- und nachgelagerten Schritte sind:

- Pulverherstellung
- Pulveraufbereitung
- Formgebung
- Trocknung und Entbinderung
- Sinterung
- Nachbearbeitung

Der Sintervorgang selber kann in folgende drei Schritte eingeteilt werden. Die Auswirkungen der verschiedenen Sinterstadien werden mit Hilfe des Zweipartikelmodells in Abbildung 2.15 deutlich gemacht. Das Zweipartikelmodell ist weit verbreitet und beschreibt die Sinterung anhand von Kugeln.



**Abbildung 2.15:** Sinterstadien im Zweipartikelmodell [80]

- Aufheizphase: Verdampfen des restlichen Prozesswassers, Austreiben organischer Binder
- Isotherme Sinterphase
  - Anfangsstadium: Umordnung zu höherer Packungsdichte, Bildung von Sinterhälsen, Abbildung 2.15 a) und b)
  - Zwischenstadium: Ausbildung des Festkörpers und eines Porengerüsts, beginnendes Kornwachstum, Zentrumsannäherung von  $l_0$  auf  $l$ , Abbildung 2.15 b) und c)
  - Endstadium: Austreibung der Restporosität, Erreichen der Sinterrohddichte, Kornwachstum, Abbildung 2.15 d) und e)
- Abkühlphase: Keine weitere Erhöhung der Dichte mehr, aber Gefügeausbildung und Reduktion der Eigenspannungen

Anhand dieser Modellvorstellung lässt sich zeigen, wie sich die Kugelpackung verändert. Das Volumen der Partikel muss gleich bleiben, Gleichung 2.24. Aus diesem Zusammenhang lässt sich der neue Radius  $r_E$  des fertig gesinterten Partikels ableiten, Gleichung 2.25. Mit dieser Gleichung kann abgeleitet werden, dass die Oberflächen  $S_{r_0}$  der beiden Ausgangskugeln größer sind als die des Endpartikels  $S_{r_E}$ , siehe Gleichungen 2.26 und 2.27. D.h. die chemisch aktive Oberfläche verringert sich während des Sinterprozesses.

$$2 \cdot V_{r_0} = V_{r_E} \quad (2.24)$$

$$r_E = \sqrt[3]{2} r_0 \quad (2.25)$$

$$\frac{2S_{r_0}}{S_{r_E}} = \frac{2 \cdot 4 \cdot \Pi \cdot r_0^2}{4 \cdot \Pi \cdot r_E^2} \quad (2.26)$$

$$\frac{2S_{r_0}}{S_{r_E}} = 2 \left( \frac{1}{\sqrt[3]{2}} \right)^2 = \sqrt[3]{2} \quad (2.27)$$

Die *Sintertemperatur* muss oberhalb der sog. Tammann-Temperatur liegen. Die Tammann-Temperatur ist definiert als die halbe Schmelztemperatur, [22], und beträgt nach [54] für Nickel 726,5°C und für Zirkondioxid 1350°C. Die Sintertemperatur ist üblicherweise etwa 70 bis 90% der Schmelztemperatur des Hauptbestandteiles der jeweiligen Legierung. Die materialtechnischen Eigenschaften des fertigen Produkts hängen neben der Sintertemperatur und -dauer von weiteren Parametern des Herstellungsprozess ab: Pulverbeschaffenheit, Partikelgröße, -verteilung und Gasatmosphäre.

Die *Triebkraft* für den Sinterprozess ist die Reduktion der freien Enthalpie der porösen Pulverpackung. Die Änderung der gesamten freien Enthalpie des Systems  $\Delta G_{ges}$  zwischen Anfangs- und Endzustand setzt sich aus der Änderung der freien Volumenenthalpie,  $\Delta G_v$ , der Änderung der freien Oberflächenthalpie  $\Delta G_s$  und der Änderung der freien Grenzflächenenthalpie  $\Delta G_b$  zusammen, siehe Gleichung 2.28.

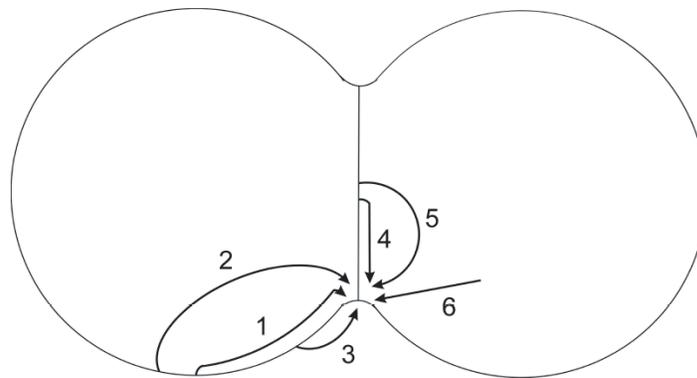
$$\Delta G_{ges} = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_b \quad (2.28)$$

Der Abbau von Strukturdefekten und Ungleichgewichtszuständen im Gefüge wird durch den Term  $\Delta G_v$  beschrieben. Den Hauptanteil für das konventionelle Sintern liefert der Oberflächenterm  $\Delta G_s$ . Je feiner das Pulver, desto größer ist die spezifische freie Oberfläche, desto höher ist die treibende Kraft und umso schneller sintert der Grünkörper. Begrenzt wird diese Tendenz durch die Bildung von Korngrenzen. Jeder Teilchenkontakt erzeugt eine Grenzfläche, die zur Erhöhung der freien Enthalpie um  $\Delta G_b$  beiträgt.

Ruckenstein und Pulvermacher beschreiben in [84] mit der Porengröße einen weiteren Faktor, der das Sintern beeinflusst. Die Abnahme der Oberfläche einer porösen Struktur über der Zeit wird für zwei Grenzfälle berechnet. Im Fall 1 strebt die Oberfläche gegen einen Grenzwert, wenn der äquivalente Partikeldurchmesser in die Größenordnung des mittleren Porendurchmesser gelangt. Im Fall 2 bleibt der Porendurchmesser unberücksichtigt und die Oberflächenabnahme schreitet unbeschränkt mit der Zeit fort. In der Praxis beobachtet man aber immer die Einstellung einer Endkorngröße. Die Ursachen dafür sind Verunreinigungen und Fremdeinschlüsse, die die Kornzranderwanderung behindern sowie die Abnahme der Triebkräfte [85].

### 2.5.2 Materialtransport

Beim Sintervorgang wird im Grünkörper Materie transportiert, wobei je nach Art und Zustand des Systems die Vorgänge viskoses und plastisches Fließen, Lösung und Wiederausscheiden oder Diffusion ablaufen. Bei der Herstellung und dem Betrieb der SOFC ist die thermisch aktivierte Diffusion der dominante Materialtransportmechanismus. Abbildung 2.16 zeigt die möglichen Diffusionswege zum Materialtransport beim Sintern.



- |   |                               |   |                                 |
|---|-------------------------------|---|---------------------------------|
| 1 | Oberflächendiffusion          | 4 | Kornzendiffusion                |
| 2 | Volumendiffusion (Oberfläche) | 5 | Volumendiffusion (Korngrenze)   |
| 3 | Gasphasendiffusion            | 6 | Volumendiffusion (Versetzungen) |

**Abbildung 2.16:** Diffusionswege beim Sintern nach Salmang und Scholze [85]

- Oberflächendiffusion Abbildung 2.16 1)
- Volumendiffusion Abbildung 2.16 2), 5), 6),
- Gasphasendiffusion (Verdampfen-Kondensieren) Abbildung 2.16 3),
- Korngrenzendiffusion Abbildung 2.16 4).

Salmang und Scholze [85] unterscheiden die Volumendiffusion zusätzlich nach der Materialquelle Oberfläche, Korngrenze oder Versetzungen im Kristallgitter. Welche Transportwege die entscheidenden sind, hängt vom Sinterstadium ab. Im Anfangsstadium, während der Halsbildung, ist die Oberflächendiffusion dominierend. Zur Zentrumsannäherung, dem Schrumpfen des Körpers, im mittleren sowie im Endstadium tragen v.a. Volumen- und Korngrenzendiffusion bei.

### 3 Literaturübersicht zur Degradation der SOFC

Unter Degradation wird die Verschlechterung der Brennstoffzelle während des Betriebs aufgrund steigender innerer Zell- und Übergangswiderstände verstanden. Zur Entwicklung kommerzieller Brennstoffzellensysteme ist die Verbesserung der Langzeitstabilität ein entscheidender Faktor. Wirtschaftlich rentabel für die stationäre Stromproduktion ist die Brennstoffzelle bei einer Abnahme um nicht mehr als 10% der ursprünglichen Leistung [93] bei einer Betriebsdauer von 40.000 h. Das entspricht einer Verminderung der Zelleistung um 0,25% pro 1.000h. Bisher liegen die Degradationsraten im Bereich von einigen Prozent pro 1.000 h [91].

In den nächsten Teilkapiteln wird der Stand der Degradationsforschung vorgestellt. Dafür wird eine Systematik entwickelt, die über die Darstellung der Degradationsmechanismen hinausgeht. Zunächst werden die Methoden zur Untersuchung der Degradation beschrieben und der zeitliche Verlauf der Degradation analysiert. In Kapitel 3.3 werden die bekannten Mechanismen, ihr Ablauf, Auswirkungen und mögliche Gegenmaßnahmen, für jede Zellkomponente geschildert. Die Mechanismen werden in den Tabellen 3.1 bis 3.4 zusammengefasst und hinsichtlich Reversibilität, Zellausfall oder -verschlechterung sowie Vermeidbarkeit des Mechanismus beurteilt. Die Betriebs- bzw. Degradationsparameter, siehe Tabelle 3.5, und ihr Einfluss auf die Degradationsmechanismen werden in Kapitel 3.4 untersucht.

Der Stand der Degradationsforschung wird für Standard-SOFCs vorgestellt, d.h. mit Materialien wie in Kapitel 2 angegeben. Die Übersicht ist gültig für die planare, tubulare und monolithische Bauweise der SOFC, jedoch nicht für single-chamber-Zellen, z.B. [34]. Bei single-chamber-Zellen werden Anode und Kathode einer Mischung aus Brennstoff und Luft ausgesetzt.

## 3.1 Methoden zur Untersuchung der Degradation

### *Experimenttypen*

In der Literatur finden sich drei Arten von Experimenten zur Untersuchung der Degradation.

- Betrieb vollständiger Zellen bei verschiedenen Betriebsbedingungen, z.B. [31], [16], [32]
- Auslagerung von einzelnen Zellkomponenten bei betriebsähnlicher Temperatur und Gasatmosphäre ohne Stromfluss, z.B. [30], [66], [90]
- Lagerung von symmetrischen Zellen bei betriebsähnlicher Temperatur und Gasatmosphäre ohne und mit Strombeaufschlagung. Symmetrische Zellen bestehen aus dem Elektrolyten und zwei gleichen Elektroden, z.B. [46], [93], [104]

Der Betrieb vollständiger Zellen als Einzelzellenversuch oder als Zellstapel ermöglicht die Bestimmung der Degradation, so wie sie im Betrieb abläuft. Aufgrund der Vielzahl der Vorgänge können aber nicht alle Einflussfaktoren auf die Degradation einzeln erfasst werden. Der Vorteil der Auslagerung oder der Untersuchung an symmetrischen Zellen ist, dass einzelne oder eine begrenzte Anzahl von Phänomenen untersucht werden können. Die Nachteile dieser Experimente sind zum einen, dass die Bedeutung von Phänomenen falsch eingeschätzt werden kann. Zum anderen können durch die Beschränkung des Untersuchungsgegenstandes degradationsauslösende Faktoren während des Experiments nicht vorliegen.

### *Experimentierstrategien*

Die oben angegebenen Untersuchungen werden unter praxisnahen Betriebsbedingungen bezüglich Temperatur, Gasatmosphäre und Leistungsabnahme durchgeführt. Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens sind Versuche über 10.000h (> 1Jahr) wünschenswert. Um schneller viele Zellen testen zu können, werden Teststrategien entwickelt, die es erlauben, die Versuchszeiten zu

verkürzen. Eine Möglichkeit ist der Betrieb unter verschärften Bedingungen. Darunter werden Tests bei erhöhter Temperatur und Stromdichte verstanden, siehe [37], [38] und [86]. Diese Ergebnisse müssen aber kritisch interpretiert werden, da v.a. bei höheren Temperaturen zusätzliche Degradationsprozesse ablaufen, worauf auch [96] hinweist.

### *Messmethoden*

Zur qualitativen bzw. quantitativen Feststellung der Degradation können die folgenden Zellparameter und Verfahren zu deren Bestimmung unterschieden werden:

- Spannungsänderung, Spannungsmessung  
z.B. [7], [14], [31], [16], [94], [96]
- Widerstands- und Widerstandsanteiländerung, Impedanzspektroskopie  
z.B. [6], [32], [36], [39], [41]
- Korngrößenveränderung des Nickels, Licht- oder elektronenmikroskopische Aufnahmen mit anschließender Bildauswertung  
z.B. [30], [62], [66], [68]
- Leitfähigkeit, Vierpunkt-Messung  
z.B. [68], [90]
- Abgasanalyse, Gaschromatographie oder Massenspektrometer  
z.B. [16], [20]

Von den angegebenen Parametern werden in einer Untersuchung meist nicht alle, sondern einer oder zwei bestimmt. Am häufigsten wird die Spannungsänderung ermittelt. Die Spannungsmessung ist die am einfachsten zugängliche Methode. Die Impedanzspektroskopie ist die direkteste Bestimmungsart, aber sie liefert ausschließlich interpretierbedürftige Ergebnisse. Die Korngrößenveränderung wird meist nur qualitativ betrachtet. Die Korngrößenveränderungen und die Leitfähigkeit können nur nach Abschluss des Versuchs ermittelt werden.

## 3.2 Zeitlicher Verlauf der Degradation

Zum zeitlichen Verlauf der Degradation finden sich in der Literatur, je nach Untersuchungsschwerpunkt, Aussagen entweder zu einzelnen Zellkomponenten oder zur Gesamtzelle. In diesem Kapitel werden die veröffentlichten Betriebserfahrungen zusammengestellt und in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

### *Kathode*

Während der ersten 50 bis 100 Betriebsstunden führt eine Kathodenaktivierung zu einer Zellaktivierung (nach [32] und [51] und die dortigen Referenzen 2 bis 5). [51] zeigt bei höheren Stromdichten eine deutlichere Ausprägung der Aktivierung als bei niedrigen, bei 750°C ist die Aktivierung stärker ausgeprägt im Vergleich zu höheren Temperaturen. Die Aktivierung bedeutet eine Spannungszunahme bei Betriebsbeginn, die die Bestimmung der Degradation der Zelle erschwert.

### *Elektrolyt*

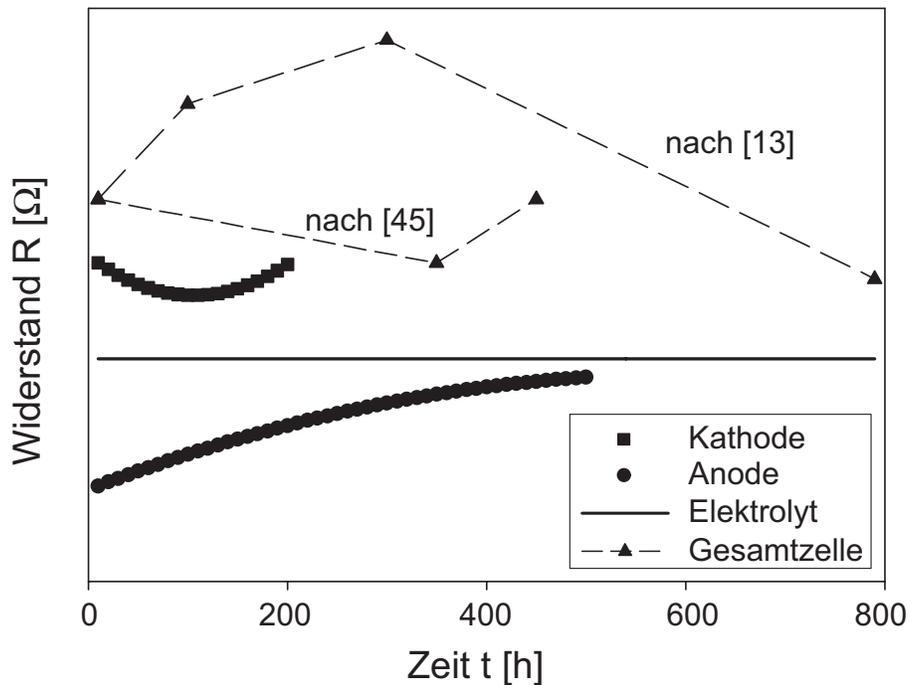
Nach aktuellen Forschungsergebnissen ist für den Temperaturbereich unter 900°C keine erkennbare Alterung des Elektrolyten zu verzeichnen, [31], [90].

### *Anode: Nickelmatrix*

Der Widerstand der Nickelmatrix weist laut [62] und [93] zu Betriebsbeginn eine starke Degradation auf, die nach den ersten 400 Stunden weitgehend abgeschlossen ist.

### *Gesamtzelle*

De Haart et al. berichtet in [31] von einem rapiden Leistungsabfall in den ersten 100h, der nach ca. 300h abgeschlossen ist, dann beginnt ein Anstieg und Erreichen, z.T. Übertreffen, des Anfangswertes bis ca. 800-1000h. Im Gegensatz dazu berichten Koch et al. [51] von einigen Zellen, die nach einigen 100h Konstantstrombetrieb einen kleineren Widerstand zeigen als zu Beginn. Weiter berichtet er ohne Angabe von Gründen, dass sich die Zellen bei Leerlaufbetrieb verschlechtern. Nach Untersuchungen von [32] nimmt bei konstanter Last für kleine Stromdichten die Spannung über der Zeit linear ab, bei höheren Stromdichten ist die Abnahme exponentiell.



**Abbildung 3.1:** Schematischer Degradationsverlauf von Kathode, Anode, Elektrolyt und Gesamtzelle nach Auswertung der Literatur

Graphisch werden die vorangegangenen Aussagen in Abbildung 3.1 zusammenfasst. Auf der x-Achse ist die Zeit in Stunden, auf der y-Achse ist der Widerstand qualitativ aufgetragen. Diese Darstellung wird gewählt, da die Widerstandsänderung die Ursache für die Degradation ist. Spannungs- und Leistungsabnahme, wie im vorherigen Kapitel diskutiert, sind Auswirkungen davon und reziprok zur Widerstandsänderung. D.h. eine Verbesserung einer Komponente oder der Zelle drückt sich in einer Reduzierung des Widerstands aus. Mit Ausnahme des Elektrolyten zeigen alle beschriebenen Komponenten ein Einschwingverhalten, das bei circa 400h für alle Teile abgeschlossen ist.

#### *Reaktion der Zelle auf Veränderungen der Betriebsparameter*

Bis zu 100h dauert es nach einer Änderung der Betriebsparameter nach [66] bis sich wieder ein stationärer Zustand eingestellt hat. Als Grund wird eine Anpassung des Anodenwiderstands genannt.

### 3.3 Degradationsmechanismen

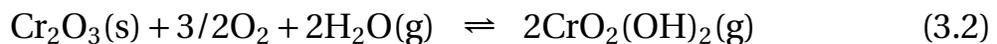
Für die aktiven Komponenten der SOFC Kathode, Elektrolyt, Anode sowie für die Grenzschichten Elektrode/Elektrolyt, Elektrode/Interkonnektor, Interkonnektor/Interkonnektor werden im Folgenden die bekannten Degradationsmechanismen und mögliche Gegenmaßnahmen beschrieben.

#### 3.3.1 Kathode

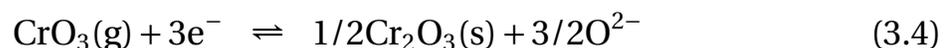
Die Verschlechterung der Kathode kann durch Chromvergiftung oder Zersetzung des Perowskits in die einzelnen Oxide hervorgerufen werden.

##### *Chromvergiftung*

Werden auf der Luftseite chromhaltige Materialien zur Kontaktierung verwendet, bilden sich auf der Stahloberfläche Chromoxide und reagieren mit Luftsauerstoff und Luftfeuchte zu flüchtigen Chrom(VI)-Spezies, siehe Gleichungen 3.1 und 3.2 [40].



Die so gebildeten Spezies diffundieren zur Kathode und bilden an der Dreiphasengrenze in Konkurrenz zur Sauerstoffreduktion festes Chromoxid, Reaktionen 3.3 und 3.4.



Chromoxid reagiert mit dem LSM der Kathode zu Chrom-Mangan-Spinell, das eine geringere Leitfähigkeit als LSM aufweist [15].

Die Chromvergiftung vermindert die Leistungsfähigkeit der Kathode durch die Besetzung aktiver elektrochemischer Zentren an der Dreiphasengrenze und durch die Erhöhung der elektrischen Verluste.

Um weiterhin metallische Interkonnektoren einsetzen zu können, mit den damit verbundenen fertigungstechnischen Vorteilen und Kostenvorteilen, wird das Metall mit einer leitenden keramischen Schicht überzogen, die die Verdampfung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verhindern soll. Am häufigsten werden dafür Perowskite eingesetzt [27], [53].

#### *Kathodenzersetzung*

In reduzierender Atmosphäre zersetzt sich das Material der Kathode in die einzelnen Oxide. Die SOFC muss aus diesem Grund in Luft gesintert werden. Die Bedingungen für Kathodenzersetzung können auch bei Bruch des Elektrolyten entstehen.

### **3.3.2 Elektrolyt**

Die Funktion des Elektrolyten kann durch Alterung oder Bruch beeinträchtigt werden.

#### *Alterung*

Unter Alterung wird die Abnahme der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten verstanden. Als Grund dafür werden verschiedene Prozesse diskutiert: Änderung des Kornwiderstandes, Ansammlung von Verunreinigungen an den Korngrenzen und eine Entmischung des YSZ in eine yttriumreiche kubische und eine yttriumarme tetragonale Phase [5], [70], [93]. Wie in Kapitel 3.2 bereits angegeben, haben Untersuchungen gezeigt, siehe [31] und [90], dass für Temperaturen  $<900^\circ\text{C}$  keine Alterung auftritt. Oberhalb  $900^\circ\text{C}$  wird angenommen, dass der dominierende Mechanismus der Alterung die Entmischung des YSZ ist.

#### *Bruch*

Mechanische Belastung oder thermisch induzierte Spannungen können zum Bruch des Elektrolyten führen. Brennstoff und Luft reagieren an dieser Stelle spontan miteinander und stehen nicht mehr für die elektrochemische Um-

wandlung zur Verfügung. Eine weitere Folge davon ist ein starker Temperaturanstieg, der die Zelle weiter schädigen kann.

#### 3.3.3 Anode

Die Leistungsfähigkeit der Anode kann neben der YSZ-Alterung, siehe Kapitel 3.3.2, durch die Degradationsmechanismen Kohlenstoffablagerung, Schwefelvergiftung, Nickeloxidation, Nickelaustrag und Nickelsintern abnehmen.

##### *Kohlenstoffablagerung*

Bei interner Reformierung, siehe Kapitel 2.4, kann über das Boudouard-Gleichgewicht, Reaktion 2.22, und das Cracken der Kohlenwasserstoffe, Reaktion 2.21, elementarer Kohlenstoff entstehen. Der Ausfall der Zelle wird durch die Blockierung der Gasdiffusionswege verursacht. Die Kohlenstoffbildung kann durch Zugabe von ausreichend Wasser zuverlässig unterbunden werden, siehe Kapitel 2.4.2.

##### *Schwefelvergiftung*

Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt auf Nickel als Katalysatorinhibitor. Auf der Nickeloberfläche wird Schwefelwasserstoff adsorbiert und bildet dort Nickel-sulfid  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Experimentell bestätigt ist, dass die Inhibierung des Nickels bis  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen von unter 100ppm [19] reversibel ist. Nach Angaben von Rolle und Irvine [83] beginnt die Schwefelvergiftung aber bereits bei einer Konzentration von weniger als 1ppm. Dies erfordert die vollständige Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Brennstoffen. Zur einfacheren Verwendung von Brennstoffen mit Schwefelwasserstoff, z.B. Erdgas, wird an schwefeltoleranten Anoden geforscht. Eine Materialalternative stellen Perowskite [83] dar.

##### *Nickeloxidation*

Wird Nickel zu Nickel(II)-oxid  $\text{NiO}$  oxidiert (Reaktion 3.5), ist es nicht mehr elektrisch leitfähig und die Leitfähigkeit der Anode nimmt ab. Die Nickeloxidation findet für Sauerstoffkonzentrationen oberhalb des Sauerstoffgehalts im chemischen Gleichgewicht statt, siehe auch [75]. Der Grenzpartialdruck für Sauerstoff, oberhalb dem Nickel zu  $\text{Ni}^{2+}$  oxidiert wird, ergibt sich aus Gleichung 3.6 nach Messungen von Dieck [17]. Die herrschende Sauerstoff-

konzentration an der Anode ergibt sich ebenfalls nach [17] entsprechend Gleichung 3.7, wobei Dieck für die Aktivität  $a$  die Normierung  $a_{O_2} = p_{O_2} / 1 \text{ bar}$  verwendet. Unter Aktivität wird die effektive Konzentration verstanden, die Nichtidealitäten von Stoffen in Gemischen berücksichtigt. Unter der Annahme, dass sich die beteiligten Spezies wie ideale Gase verhalten, wird die Aktivität mit dem Partialdruck gleichgesetzt. Die Ergebnisse der Gleichungen 3.6 und 3.7 stimmen gut mit theoretischen Berechnungen aus der Gleichgewichtskonstante überein. Dazu wird das Massenwirkungsgesetz (Gleichung 2.11) nach der Sauerstoffaktivität aufgelöst. Gleichungen 3.8 und 3.9 geben die Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes für die Nickeloxidation und die Wasserstoffoxidation an. Der zweite Ausdruck von Gleichung 3.8 ergibt sich aus der Definition, dass die Aktivität von Feststoffen 1 ist.

Zur Veranschaulichung der Gleichungen 2.11, 3.6 und 3.7 ist in Abbildung 3.2 der Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht der Nickeloxidation (Gleichung 3.5) und der Wasserbildung (Gleichung 2.3) eingezeichnet. Der Sauerstoffpartialdruck im Gemisch steigt mit zunehmender Temperatur. Die Ursache dafür ist der Verlauf der Gleichgewichtskonstante, siehe ebenfalls Abbildung 3.2. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten sowohl der Nickeloxidation als auch der Wasserbildung nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Das bedeutet, dass sich die Zusammensetzung zur Eduktseite hin verschiebt. Die Gleichgewichtskonstanten der Nickeloxidation und der Wasserbildung werden nach Gleichung 2.12 aus der freien molaren Enthalpie berechnet. Die thermodynamischen Daten sind [8] entnommen.

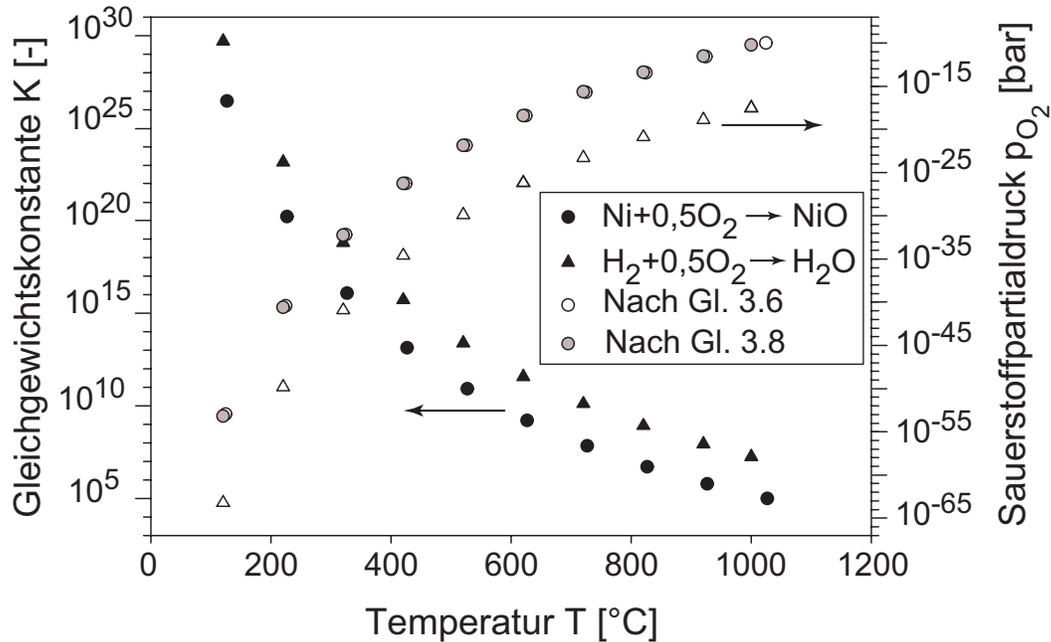


$$\log a_{O_2, Ni-NiO} = 8,96 - \frac{24430K}{T} \quad (3.6)$$

$$\log a_{O_2, H_2-H_2O} = 2 \cdot \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} - \frac{26000K}{T} + 5,940 \quad (3.7)$$

$$K_{NiNiO} = \frac{a_{NiO}}{a_{Ni} \cdot \sqrt{a_{O_2}}} = \frac{1}{\sqrt{a_{O_2}}} \quad (3.8)$$

$$K_{H_2H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \cdot \sqrt{a_{O_2}}} \quad (3.9)$$



**Abbildung 3.2:** Verlauf der Gleichgewichtskonstanten und des Sauerstoffpartialdrucks im Gleichgewicht für die Reaktionen der Nickeloxidation (Gleichung 3.5) und der Wasserbildung (Gleichung 2.3)

Larrain [57] und Faes [103] beschreiben Nickeloxidation im Betrieb aufgrund eines hohen Sauerstoffpartialdrucks. Allerdings beobachten sie diesen Effekt nur an den Rändern der Zelle, wo der verbliebene Brennstoff im Anodenstrom mit Luftsauerstoff verbrennt. Nehter [75] verfolgt einen anderen Ansatz zur Erklärung der Nickeloxidation im Betrieb. Das Kriterium für Nickeloxidation ist demnach, dass das Anodenpotenzial im Betrieb das Potenzial der Nickeloxidation erreicht. Da das Anodenpotenzial negativ ist, steigt der Wert des Anodenpotenzials im Betrieb durch Verluste, auch wenn eine betragsmäßige Verringerung vorliegt. Das Anodenpotenzial im Betrieb bestimmt Nehter aus dem Gleichgewichtspotenzial unter Berücksichtigung von Aktivierungs- und Konzentrationsüberspannung. Weitere Erläuterungen dazu finden sich in Kapitel 5.5.1.

Tritt die Oxidation und anschließende Reduktion häufiger auf, spricht man von Redoxzyklen. Die schädigende Wirkung der Redoxzyklen wird verursacht durch die unterschiedlichen Dichten von Nickel  $8,8\text{g/cm}^3$  und Nickeloxid

$7,45\text{g/cm}^3$ . Bei der Reoxidierung von Nickel zu Nickeloxid kommt es zu einer Volumenzunahme von ca. 51Vol.%.

Die Keramikstruktur selbst erfährt keine Volumenänderung bei Atmosphärenwechsel. Ist bei der Reoxidation aber nicht genügend Platz vorhanden, bricht die YSZ-Matrix auf und es kommt zu Rissen im Gefüge. Dies führt zu einem Aufbrechen von durchgehenden Nickelpfaden und Abnahme der Leitfähigkeit der Anode. Die negativen Auswirkungen der Längenänderung der Anode werden vermindert durch ein feinporöses Gefüge und eine langsame Oxidation, da so die Mikrostruktur besser relaxieren kann.

### *Nickelaustrag*

Nickel kann bei den vorliegenden Temperaturen und Gasen an der Anode gasförmige Nickelverbindungen bilden. So kann Nickel über die Gasphase aus der Anode abtransportiert werden. Gelangt das Gas an eine kühlere Stelle, kondensiert die Nickelverbindung aus. Dies kann an einem anderen Ort der Anode oder im Anodenabgasrohr sein.

Theoretisch können nach [8] an der Anode folgende gasförmige Nickelverbindungen entstehen: Nickel(I)hydroxid NiOH, Nickelhydrid NiH, gasförmiges Nickel Ni und Nickeltetracarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub>. Aus der Verwendung von Nickelkatalysatoren bei der Dampfreformierung, bei einer Betriebstemperatur von 250°C und einem Druck zwischen 50bar und 100bar [65], ist bekannt, dass über feinverteiltem Nickel signifikante Mengen von Nickeltetracarbonyl gebildet und ausgelesen werden. Bei den Betriebsparametern der SOFC, 800 °C und 1bar, gibt nur Stübner [93] Messungen zum Nickelaustrag an. Bei 950°C werden abhängig vom Wasserpartialdruck im Anodengas  $6,72 \cdot 10^{-9}\text{g/h}$  bei 0% Wassergehalt und  $5,11 \cdot 10^{-8}\text{g/h}$  Nickel bei 50% Wassergehalt ausgelesen. Diese Angaben beziehen sich auf die ausgelesene Nickelgesamtmenge. Eine Aufteilung auf verschiedene Nickelverbindungen findet nicht statt.

Der Nickelaustrag wird immer wieder als Ursache für Veränderungen der Anode angeführt. Damit sich die Leitfähigkeit der Anode deutlich verschlechtert müsste soviel Nickel ausgelesen werden, dass entweder an mehreren Stellen die durchgehenden Nickelpfade aufbrechen oder sich die Zusam-

mensetzung der Anode unter die Perkolationsgrenze verschiebt. Es gibt jedoch keine Untersuchungen, ob dieses Phänomen tatsächlich signifikante Veränderungen bewirkt oder von rein akademischem Interesse ist, was die angegebenen Partialdrücke [93] vermuten lassen.

#### *Nickelsintern*

Sintern bezeichnet die Verdichtung einer porösen Struktur (siehe Kapitel 2.5). Dies ist im Herstellungsprozess erwünscht, damit sich die mechanischen Eigenschaften ausbilden. Im Betrieb der SOFC ist es unerwünscht, da sich die Nickelmatrix verändert. Die Bildung von Agglomeraten führt zu einer Abnahme durchgehender Leitungspfade und zum Absinken der Leitfähigkeit der Anode. Außerdem wird die aktive Nickeloberfläche reduziert, an der die Zellreaktion und die interne Reformierung ablaufen.

Die notwendige Aktivierungsenergie für den Sinterprozess steht ab der sog. Tammann-Temperatur, definiert als die halbe Schmelztemperatur, zur Verfügung, siehe Kapitel 2.5. Zur vollständigen Vermeidung der Nickelsinterung, auch Nickelagglomeration genannt, müsste die Betriebstemperatur der Zelle unter die Tammann-Temperatur gesenkt werden.

### 3.3.4 Grenzschichten

#### *Elektrode und Elektrolyt*

##### Bildung von Zwischenphasen

#### Kathode-Elektrolyt

Während der Sinterung bei Temperaturen zwischen 1200 bis 1400°C können die Materialien von Kathode, LSM, und Elektrolyt, YSZ, zu einer unerwünschten Zwischenschicht aus Lanthanzirkonat  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , LZO, reagieren [99], siehe Reaktion 3.10. Die Leitfähigkeit des Lanthanzirkonats ist geringer als die des LSMs. Der Widerstand der Zelle erhöht sich und die aktive Dreiphasengrenze wird verringert.



Das Phasendiagramm des La-Mn-Zr-O-Systems in [99] zeigt, dass bei normaler Luftzusammensetzung mit 21% Sauerstoffgehalt überschüssiges Lanthan oder Lanthanoxid vorliegt, dieses reagiert mit YSZ. Die Schichtdicke von Lanthanzirkonat nimmt mit steigender Sintertemperatur und -dauer zu.

Gegenmaßnahmen sind das Sintern bei Temperaturen unter 1200°C [12] und die Verwendung von unterstöchiometrisch zusammengesetztem LSM bezüglich Lanthan [55], [68].

#### Anode-Elektrolyt

Liu et al. [62] beobachten an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt Siliziumoxidablagerungen. Das Silizium stammt aus Verunreinigungen der Zellmaterialien. Auch diese Zwischenschicht führt zu einer starken Widerstandserhöhung der Zelle und verringert die Dreiphasengrenze. Durch ausreichend reine Materialien kann dieser Effekt vermieden werden. Ein maximal zulässiger Gehalt für Verunreinigungen wird nicht genannt.

#### Delamination

Delamination bezeichnet die Ablösung einer Elektrode vom Elektrolyten. Dies führt zu einer starken Widerstandserhöhung und einer Verminderung der Dreiphasengrenze [41]. Eine Ursache dafür ist die oben beschriebene Zwischenphasenbildung, die die Haftung vermindert. Ein weiterer Grund sind Temperaturzyklen [39]. Die unterschiedlichen Temperatúrausdehnungskoeffizienten führen zu Spannungen innerhalb des Schichtverbundes. Zur Vermeidung der Delamination müssen die Zwischen-schichtbildung sowie Temperaturzyklen verhindert werden.

#### *Interkonnektor-Elektroden*

#### Verschlechterung Kontakt

Der Kontakt zwischen Elektrode und metallischem Interkonnektor verschlechtert sich während des Betriebs durch Oxidbildung auf dem Interkon-

nektor. Die möglichen Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weisen eine geringere Leitfähigkeit als der Stahl auf und erhöhen somit die Gesamtverluste der Zelle.

#### Platin-Nickel-Legierungsbildung

Wird auf der Anodenseite zur Kontaktierung Platin eingesetzt, bildet Nickel der Anode damit eine Legierung [7]. Die Anodenoberfläche verarmt an Nickel und der Kontaktwiderstand steigt deutlich an. Dieses Phänomen kann vermieden werden, wenn ein Nickelnetz zur Kontaktierung verwendet wird.

#### *Interkonnector-Interkonnector*

Tietz et al. [96] beobachteten nach 900h stabilen Betriebs einen starken Spannungsabfall einer Zelle. Posttestanalysen zeigten eine Eisenoxidauswachsung der Interkonnektoren aus Stahl 1.4742. Kathoden- und Anodeninterkonnector waren miteinander verbunden und die betroffene Zelle dadurch kurzgeschlossen.

### **3.3.5 Zusammenfassung**

Die Degradationsmechanismen der Komponenten Kathode, Elektrolyt, Anode und Grenzschichten werden in den Tabellen 3.1 bis 3.4 zusammengefasst. In den Tabellen finden sich Angaben zu den beschriebenen Auswirkungen, die Auslöser und eine Bewertung des Mechanismus hinsichtlich

- Reversibilität: irrev. oder rev.,
- Verschlechterung ↓ oder Ausfall der Zelle 0,
- Vermeidbarkeit im Betrieb: vermeidbar (vermeid.) oder unvermeidlich (unverm.).

Die meisten Degradationsmechanismen verursachen eine Verschlechterung der Zelle, aber keinen Ausfall. Die Ausnahme davon bilden der Elektrolytbruch, übermäßige Kohlenstoffablagerung und der Kurzschluss zwischen Kathoden- und Anodenseite.

Mechanismus	Auswirkung	Auslöser	Bewertung		
			irrev.	↓	vermeid.
Chromvergiftung	Verringerung katalytischer Aktivität der Kathode, Verringerung TPB	Interkonnektormaterial	irrev.	↓	vermeid.
Kathodenzersetzung	Verringerung katalytischer Aktivität und elektrischer Leitfähigkeit der Kathode, Verringerung TPB	$p_{O_2\text{Kathode}}, T$	irrev.	↓	vermeid.

**Tabelle 3.1:** Degradationsmechanismen der Kathode

Mechanismus	Auswirkung	Auslöser	Bewertung		
			irrev.	↓	vermeid.
YSZ-Alterung	Verringerung ionischer Leitfähigkeit	$Y_2O_3$ -Gehalt, T, t	irrev.	↓	vermeid.
Bruch	Funktionsverlust	$\Delta T$ , mechan. Belastung	irrev.	0	vermeid.

**Tabelle 3.2:** Degradationsmechanismen des Elektrolyten

Mechanismus	Auswirkung	Auslöser	Bewertung		
			irrev.	↓	vermeid.
YSZ-Alterung	Verringerung der ionischen Leitfähigkeit	$Y_2O_3$ -Gehalt, T, t	irrev.	↓	vermeid.
Kohlenstoffablagerung	Verringerung der Gasdurchlässigkeit, Verringerung der katalytischen Aktivität von Nickel, Unterbrechung von Leitungspfaden der Ni-Partikel	S/C	rev.	↓ bis 0	vermeid.
Schwefelvergiftung	Verringerung der katalytischen Aktivität von Nickel	Schwefelgehalt	irrev. für $x_S > 100$ ppm	↓	vermeid.
Ni-Oxidation	Verringerung der katalytischen Aktivität von Nickel, Unterbrechung von Leitungspfaden der Ni-Partikel, Verringerung TPB	$p_{O_2, Anode}$ , T	rev.	↓	vermeid.
Ni-Austrag	Verringerung der katalytischen Aktivität von Nickel, Unterbrechung von Leitungspfaden der Ni-Partikel, Verringerung TPB	T	irrev.	↓	unverm.
Ni-Sintern bzw. Ni-Agglomeration	Verringerung der katalytischen Aktivität von Nickel, Unterbindung von Leitungspfaden der Ni-Partikel, Verringerung TPB	T	irrev.	↓	unverm.

**Tabelle 3.3:** Degradationsmechanismen der Anode

Mechanismus	Auswirkung	Auslöser	Bewertung		
<i>Elektrode-Elektrolyt</i>					
Bildung von Zwischenphasen	Verringerung TPB, Erhöhung Zellwiderstand	Sintertemperatur, Verunreinigungen des YSZ	irrev.	↓	vermeid.
Delamination	Verringerung TPB, Erhöhung Zellwiderstand	Temperatur- und Lastzyklen, verschlechterte Haftung bei Bildung von Fremdphasen	irrev.	↓	vermeid.
<i>Interkonnektor-Elektrode</i>					
Kontaktkorrosion	Erhöhung Kontaktwiderstand	T	irrev.	↓	unverm.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bildung	Erhöhung Kontaktwiderstand	Interkonnektormaterialien	irrev.	↓	vermeid.
Pt-Ni-Legierungsbildung	Erhöhung Kontaktwiderstand, Verringerung der katalytisch wirksamen Ni-Oberfläche, Unterbrechung von Leitungspfaden der Ni-Partikel	Material der Anodenkontaktierung	irrev.	↓	vermeid.
<i>Interkonnektor-Interkonnektor</i>					
Kurzschluss Kathoden- und Anodenhalter	Funktionsverlust	Material von Kathoden- und Anodenhaltern	irrev.	0	vermeid.

**Tabelle 3.4:** Degradationsmechanismen der Grenzflächen

## 3.4 Degradationsparameter

Vor der Beschreibung der Degradations- bzw. Betriebsparameter werden die zitierten Literaturstellen hinsichtlich der Ähnlichkeit der Testbedingungen analysiert.

### 3.4.1 Analyse der Literaturstellen

Für Brennstoffe, Betriebstemperaturen, experimentellen Aufbau und Betriebszeiten wird im folgenden die Variationsbreite der Testbedingungen der verwendeten Referenzen beschrieben.

- **Brennstoff**  
Als Brennstoff wird Wasserstoff oder Methan, zu einem unterschiedlichen Grad befeuchtet, eingesetzt.
- **Temperaturen**  
Als Betriebstemperatur wird minimal 600°C [20] und maximal 1000°C [90], [98] gewählt. Die neueren Untersuchungen finden bei 750°C statt. Dies entspricht dem Trend, die Betriebstemperatur der SOFC zu senken.
- **Aufbauten**  
In den Untersuchungen werden sowohl anoden- als auch elektrolytgestützte [36], [39], [68] Zellen verwendet. Prinzipielle Unterschiede können dabei nicht festgestellt werden. Nur eine Arbeit, [26], untersucht röhrenförmige, kathodengestützte SOFCs.  
Symmetrische Halbzellen untersuchen Gubner et al. [30] und Stübner [93]. Es werden ausschließlich symmetrische Anodenzellen verwendet. Drescher [20], Liu [62] und Simwonis [90] untersuchen Anodenschichten. Simwonis unterscheidet dabei nochmals zwischen Anodensubstrat- und Anodenfunktionsschicht.
- **Laufzeiten**  
Die Laufzeiten reichen von 48h bei [26] bis zu 4000h bei [90]. Die Autoren nennen für die Zeitwahl keine Gründe. Nur Stübner [93] gibt Zeitskalen

Parameter	Referenzen	
	Zelluntersuchungen	Auslagerungsexperimente
Stromdichte	[7], [31], [32], [50], [51], [69]	
Wasserpartialdruck	[7], [31], [30], [32], [50], [51], [93]	[62]
Brennstoffausnutzung	[69]	
Interne Reformierung	[30], [50], [51]	[20], [66]
Brennstoffzusammensetzung	Biogas: [16], [26], NH <sub>3</sub> : [61], [102]	
Temperatur	[6], [32], [68]	[90]
Spannung	[50]	
Temperaturzyklen	[39], [41]	
Redoxzyklen	[52], [68]	
Stromzyklen	[36]	
Reinheit Nickel	[98]	

**Tabelle 3.5:** Degradationsparameter in der Literatur

für unterschiedliche Prozesse an um sicherzustellen, dass die betrachteten Phänomene im untersuchten Zeitbereich auftreten.

### 3.4.2 Beschreibung der Degradationsparameter

Zur Auswahl der Parameter ist in der Literatur keine Systematik zu erkennen. Die Analyse der Literaturstellen zeigt elf Parameter, die in Tabelle 3.5 nach Häufigkeit geordnet sind. Es wird analysiert, welchen Einfluss auf die Degradation die verschiedenen Autoren den Parametern zuweisen. Bis auf ein qualitatives Modell zur Wirkungsweise der Stromdichte sind keine weiteren Modelle bekannt. Auch wird in der Literatur nicht auf die Abhängigkeit der Parameter untereinander eingegangen. In der folgenden Beschreibung wird auch auf die Gleichungen hingewiesen, über die die Parameter miteinander gekoppelt sind. Wenn möglich wird angegeben, über welchen Mechanismus sich der Parameter auswirkt und ob ein Grenzwert existiert.

- *Stromdichte*

Für die Stromdichte wird ein Grenzwert von  $0,3\text{A}/\text{cm}^2$  genannt, oberhalb dessen es zu verstärkter Degradation kommen soll.

Die Wirkungsweise der Stromdichte erklärt Müller [68] in folgendem Mo-

dell. Aufgrund eines verringerten Leitungsquerschnitts wegen der Porosität der Anode ist die Stromdichte innerhalb der Anode lokal höher als an der Zelle gemessen. Dies führt zu höheren Jouleschen Verlusten und einer erhöhten Temperatur in der Anode und dies zu einer verstärkten Nickelagglomeration. Nicht erklärt wird dadurch der genannte Grenzwert von  $0,3A/cm^2$ . Da die Betriebstemperatur der SOFC bereits oberhalb der Tammann-Temperatur ist, ist unklar, ab welcher zusätzlichen Temperaturerhöhung eine beschleunigte Nickelsinterung verursacht wird.

- *Wasserpartialdruck*

Die in den Literaturstellen beschriebenen Versuche zur Untersuchung des Einflusses des Wasserpartialdrucks, werden mit hohem und niedrigem Wasserpartialdruck durchgeführt, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen. Der Wasserpartialdruck liegt meist bei 5Vol% und 50-67Vol% oder 3Vol% und 80Vol%. Die Autoren geben keine Gründe für die Wahl des Wasserpartialdrucks an, aber die erste Variante, 5Vol% und 50-67Vol%, entspricht in etwa der Eingangswasserkonzentration für Wasserstoff und befeuchtetem Methan. Variante 2, 3Vol% und 80Vol%, simuliert den Eingangswasserpartialdruck für Wasserstoff und die angestrebte Brennstoffausnutzung.

De Haart et al. [31] und Stübner [93] sehen in ihren Untersuchungen eine stärkere Degradation bei geringem Wasserpartialdruck. Aus den Untersuchungen von [50] bei  $750^\circ C$  geht aus dessen Ergebnistabelle ebenfalls eine stärkere Degradation bei geringerem Wasserdampf hervor. Müller [68] findet im Gegensatz dazu nach 800h eine geringere Degradation bei niedrigerem Wasserpartialdruck.

Bei den Auslagerungsuntersuchungen, siehe Kapitel 3.1, und auch aus der Reformierungsliteratur wird übereinstimmend berichtet, dass mit zunehmendem Wassergehalt die Degradation stärker ist.

Zur Erklärung der Verschlechterung der Zelleistung mit zunehmenden Wasserpartialdruck können zwei verschiedenen Degradationsmechanismen angeführt werden. Zum einen kann es bei sehr hohen Wasserpartialdrücken zur Nickeloxidation kommen. Zum anderen soll der Nickelaustrag mit steigenden Wassergehalten gefördert werden. Eine Verbesse-

Die Zelleistung bei steigendem Wassergehalt kann mit bekannten Mechanismen nicht erklärt werden.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Befunde zum Einfluss des Wassergehaltes liefern Mogensen et al. in [72]. Sie weisen in diesem Review-Artikel daraufhin, dass die Ergebnisaussagen zur Wirkung des Wasserpartialdrucks verschiedener Autoren z.T. stark vom Teststand beeinflusst sind, so dass die vorgenommenen Parametervariationen dann eine untergeordnete Rolle spielen.

- *Brennstoffausnutzung*

Die Brennstoffausnutzung ist direkt proportional zum Wassergehalt, da umso mehr Produktwasser gebildet wird, je mehr Brennstoff umgesetzt wird, siehe Gleichung 3.11. So können die Erkenntnisse zum Wassergehalt auf die Brennstoffausnutzung übertragen werden. Oft wird die Brennstoffausnutzung durch einen entsprechenden Wassergehalt im Anodengas simuliert.

Üblicherweise wird angenommen, dass mit steigender Brennstoffausnutzung auch eine zunehmende Stromstärke verbunden ist. Dies entspricht dem Betrieb einer Einzelzelle, siehe Gleichung 2.17. Eine Ausnahme ist eine Untersuchung von Müller, veröffentlicht in [68] und [69]. Ausgehend von der Betrachtung eines Zellstapels folgt, dass mit steigender Brennstoffausnutzung und zunehmendem Wasserpartialdruck die Stromstärke für die einzelne Zelle abnimmt. Die Ursache dafür ist, dass das Abgas der vorhergehenden Zelle das Brenngas der nachfolgenden Zelle ist.

$$p_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{H_2O,aus}}{\dot{n}_{ges}} = \frac{\dot{n}_{H_2O,ein} + \dot{n}_{H_2O,Produkt}}{\dot{n}_{ges}} \quad (3.11)$$

- *Interne Reformierung*

Bei interner Reformierung von Methan wird sowohl bei Zell- als auch bei Auslagerungsexperimenten von einer stärkeren Degradation berichtet als bei Verwendung von Wasserstoff.

Die Autoren kommen aufgrund ihrer Zellversuchen zu unterschiedlichen Aussagen für die Gründe der Degradation. De Haart et al. [31] macht die

niedrigere Leerlaufspannung im Vergleich zu Wasserstoff verantwortlich, in [30] wird der Nickelaustrag als ursächlich gesehen und Koch et al. machen keine Angaben [51].

Bei Auslagerungsuntersuchungen, [20] und [66], werden als Ursachen für die Degradation bei geringem Wasserpartialdruck die Kohlenstoffablagerungen und bei hohen Partialdrücken von Wasser der Nickelaustrag genannt.

- *Brennstoffzusammensetzung*

In der Vergangenheit wurde intensiv Schwefel als Komponente von Erdgas untersucht, siehe Kapitel 3.3. Demnach kann das Katalysatorgift Schwefel bei Gehalten unter 100ppm wieder entfernt werden. Als Brennstoffalternative zu Wasserstoff wurde Ammoniak  $\text{NH}_3$  untersucht [61], [102], da es Vorteile in der Lagerung gegenüber Wasserstoff aufweist und sowohl großtechnisch produziert werden kann als auch ein Bestandteil von Biogas ist. Bei Betrieb mit Ammoniak wurde keine verstärkte Degradation beobachtet.

Zunehmend werden langkettige Kohlenwasserstoffe untersucht, da gasförmiger Brennstoff aus Biomasse als zukunftssträchtiger Brennstoff für die SOFC beurteilt wird. Langkettige Kohlenwasserstoffe können sich bei den Betriebstemperaturen der SOFC leicht zersetzen (Kapitel 2.4.2). Es besteht daher die Gefahr der Kohlenstoffbildung. Das Verhalten dieser bedenklichen Brennstoffkomponenten bei direkter Nutzung in der SOFC muss untersucht werden. Die direkte Zufuhr verschiedenster Brennstoffe wird auch in der Praxis angestrebt. Dekker et al. untersuchen in [16] Gasmische mit Ethin (Acetylen)  $\text{C}_2\text{H}_2$ , Ethen  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Toluol  $\text{C}_7\text{H}_8$ , Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Phenanthren  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  und Pyren  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ . Davon verursachen Toluol und Naphthalin starke Degradation. Frank et al. [26] können feststellen, dass der Betrieb mit Holzgas mit Teeren aus verschiedenen Vergasern nach Schwefel- und Partikelentfernung auch ohne Vorreformierung keine Degradation verursacht.

- *Temperatur*

Aufgrund der üblichen Thermostatisierung der Versuchsaufbauten ist die Betriebstemperatur unabhängig von der Stromdichte. Mit steigender

Stromdichte ergibt sich aber eine zunehmende Temperaturerhöhung der Zelle durch die Abwärme der Zellreaktion.

Zum Einfluss der Temperatur auf das Degradationsverhalten finden sich nur Aussagen zu einzelnen Zellkomponenten. Bei niedrigeren Temperaturen von  $< 750^{\circ}\text{C}$  beobachten [6] und [32] eine höhere Anfangsdegradation der Kathode als bei höheren Temperaturen.

Hagen et al. weisen in [32] weiter darauf hin, dass bei niedrigeren Temperaturen die Kathode am stärksten zur Degradation beiträgt, bei höheren Temperaturen die Anode. Die Anode verschlechtert sich stärker bei höheren Temperaturen bestätigt auch Müller [68].

Wie bereits in Kapitel 3.2 dargestellt, wird unterhalb von  $900^{\circ}\text{C}$  keine Elektrolytalterung beobachtet [31], [90], [93]. Für Temperaturen über  $900^{\circ}\text{C}$  stellt Müller [68] eine zunehmende Elektrolytalterung mit steigender Temperatur fest. In [93] wird ein Überblick über veröffentlichte Ergebnisse zur Zeitabhängigkeit des spezifischen Widerstands des Elektrolyten bei  $1000^{\circ}\text{C}$  gegeben. Daraus geht hervor, dass die Alterungsrate mit der Zeit abnimmt und der spezifische Widerstand auf einen Grenzwert zuläuft.

- *Spannung*

Spannung und Strom sind über Gleichung 2.14 miteinander verbunden. Koch et al. [50] vermuten nach Abschluss ihrer Untersuchungen einen Grenzwert für verstärkte Degradation unterhalb einer Spannung von ca.  $0,75\text{V}$ . Da die kritische Zellspannung in der Nähe des Nernstpotenzial bei Oxidation von Nickel liegt, empfehlen Koch et al., einen Zusammenhang mit der Nickeloxidation zu untersuchen.

- *Temperaturzyklisierung*

Herbstritt et al. [39] und Hsiao et al. [41] beschreiben übereinstimmend eine Verschlechterung des Kontaktes zwischen Kathode und Elektrolyt. Hsiao sieht die Ursache in der Bildung der Zwischenphase Lanthanzirkonat, Herbstritt in der Kathodendelamination.

- *Redoxzyklisierung*

Wechselt die Atmosphäre der Anode mehrmals zwischen reduzierend und oxidierend, spricht man von Redoxzyklen. Im Normalbetrieb

herrscht an der Anode eine reduzierende Umgebung. Müller [68] und Kong et al. [52] beschreiben eine Verschlechterung der Anodenstruktur durch Redoxzyklen aufgrund von Nickelvergrößerung. Im Gegensatz dazu beschreiben Laurencin et al. [58], dass es zu Elektrolytbrüchen kommen kann, wenn zwischen 58-71Vol% des Nickels reoxidiert werden.

- *Stromzyklisierung*

Nach Heneka et al. [36] hat die Stromzyklisierung Auswirkungen auf die Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt. Zuerst findet eine Aktivierung der Kathode durch eine Steigerung der Nanoporesität statt, dann verschlechtert sich die Zelle aufgrund der Bildung der Zwischenphase Lanthanzirkonat LZO, siehe Gleichung 3.10. Die Größe und Anzahl der Bereiche mit Zwischenphase LZO ist umso größer je höher die maximale Stromdichte ist.

- *Reinheit der Nickelkontaktierung*

Die Untersuchungen von Vels Jensen et al. in [71] und [98] zur Auswirkung der Reinheit von Nickeldraht zwischen 99,995% und 99,999% zur Kontaktierung der Anode scheinen zunächst nur von akademischem Interesse zu sein. Interessant ist aber die Feststellung, dass widersprüchliche Aussagen in der Literatur über die Elektrodenalterung mit der Teststandumgebung zusammenhängen können. Die Bildung von Zwischenphasen durch Verunreinigungen, v.a. Silicium, in den verwendeten Materialien führt zu einer Erhöhung des Zellwiderstandes.

#### 3.4.3 Zusammenfassung

Die analysierten Literaturstellen verwenden ähnliche Versuchsbedingungen, trotzdem ergeben sich z.T. widersprüchliche Aussagen zu den Auswirkungen der Betriebsparameter. Die Autoren untersuchen meist die Auswirkung eines oder zwei Betriebsparameter auf die Degradation, die Zusammenhänge zwischen Betriebsparameter und Degradationsmechanismus bleiben größtenteils offen.

Der Einfluss der Stromstärke wird am häufigsten untersucht und von den Au-

toren gleich bewertet. Demnach existiert ein Schwellwert von  $0,3\text{A}/\text{cm}^2$ , ab dem mit steigender Stromstärke eine zunehmende Degradation auftritt. Zur Auswirkung der Stromdichte auf die Anode wird ein qualitatives Modell entwickelt, dass die Schwelle von  $0,3\text{A}/\text{cm}^2$  aber nicht erklärt. Die Betriebsparameter Wasserpartialdruck und Brennstoffnutzung sind über die Stromdichte verbunden. Die Auswirkungen von Wasserpartialdruck und Brennstoffnutzung auf die Degradation werden widersprüchlich bewertet. Die Betriebsspannung ist ebenfalls mit der Stromdichte gekoppelt. Der Parameter Spannung wurde bisher noch nicht untersucht. In einer neueren Arbeit [50] wird ein Grenzwert von  $0,75\text{V}$  vermutet, unterhalb dessen es zu einer verstärkten Zellverschlechterung kommt.

Bei interner Reformierung von Kohlenwasserstoffen wird eine stärkere Degradation gefunden als bei Betrieb mit Wasserstoff. Auch die Brenngaszusammensetzung hat einen Einfluss auf die Degradation. So verursachen die Spurengase Schwefel, abhängig von der Konzentration, Toluol und Naphthalin starke Degradation.

Die Aussagen zum Einfluss der Temperatur sind je nach Zellkomponente unterschiedlich. Der Elektrolyt altert nicht unterhalb von ca.  $900^\circ\text{C}$ . Bei niedrigen Temperaturen von  $750^\circ\text{C}$  degradiert die Kathode schneller als bei höheren Temperaturen und bei höheren Temperaturen ist der Anteil der Anode an der Degradation dominierend.

Temperatur-, Redox- und Stromzyklisierung ergeben sich aus dem Anforderungsprofil für den praktischen Einsatz der Brennstoffzelle. Diese zyklischen Schwankungen führen zu einer Verschlechterung der Zelleistung. Die wirksamste Gegenmaßnahme besteht in ihrer Vermeidung bzw. Reduzierung.

## 4 Experimenteller Teil

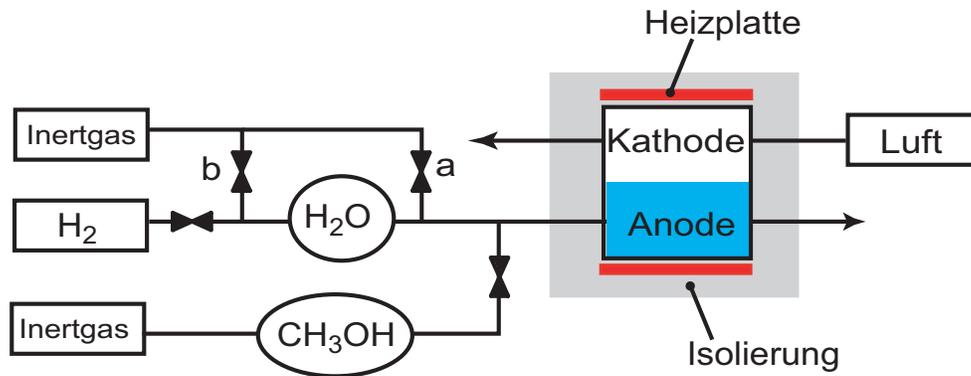
Neben dem Versuchsaufbau werden in diesem Kapitel auch eine thermomechanische Teststandanalyse durchgeführt. Desweiteren werden die Versuchsdurchführung, die Zellenbezeichnung und die eingesetzten Analyseverfahren beschrieben.

### 4.1 Versuchsaufbau

Die Versuche werden mit anodengestützten SOFCs des Forschungszentrums Jülich mit Außenabmessungen 50mmx50mm und einer aktiven Fläche von 40mmx40mm durchgeführt. Die SOFC wird in einem Zellhalter platziert. Mittels unten und oben liegender Heizplatten, Fa. Thermokoax, wird die Konstruktion erwärmt, siehe Abbildung 4.1. Die Heizplatten und Zellhalter befinden sich in einer Box aus mikroporösem Isoliermaterial, Fa. Microtherm, Block SG Mix.

Luft und Brennstoff werden im Gegenstrom geführt. Die Versuche machen es notwendig, der Anode Flüssigkeiten zuzuführen. Dazu wird Gas durch ein Flüssigkeitsbad geleitet. Im Gas stellt sich der Dampfdruck der Flüssigkeit ein. Um die zugeführte Flüssigkeitsmenge zu variieren, befindet sich der Flüssigkeitsbehälter in einem Thermostat. Die nachfolgenden Schläuche sind beheizt, um ein Auskondensieren bis zum Teststand zu verhindern.

Die Versuche wurden mit den Brennstoffen Wasserstoff und Methanol durchgeführt (siehe auch Kapitel 5.1). Für die Versuche mit Wasserstoff strömt der Brennstoff bei Raumtemperatur durch Wasser zur Einstellung des gewünschten Eingangswasserpartialdrucks von 3mol%. Im Anschluss wird Inertgas hinzugegeben, Verzweigung a in Abbildung 4.1. Die Zugabe von Inertgas ist nötig, um einen ausreichend großen Anodengasstrom zu erzielen, ohne dabei den Wasserstoffmengenstrom weiter zu erhöhen. Die Wasserstoffmenge soll



**Abbildung 4.1:** Schematischer Teststandaufbau

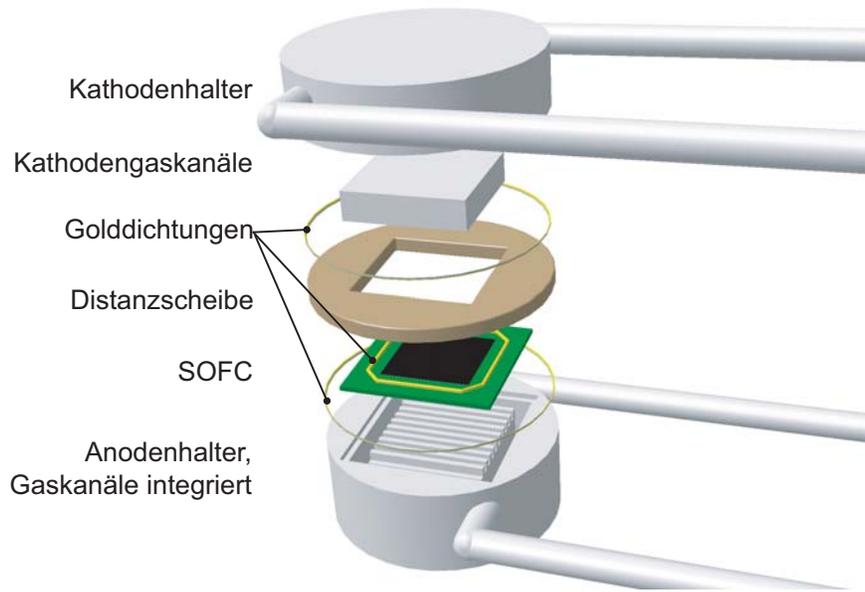
	Versuche mit H <sub>2</sub>	Versuche mit CH <sub>3</sub> OH
Brennstoffstrom [mol/s]	$9,508 \cdot 10^{-5}$	$2,288 \cdot 10^{-4}$
Wassergehalt ohne Stickstoffanteil	3mol%	S/C=0,8, Gleichung 2.23
Stickstoffstrom [mol/s]	$2,364 \cdot 10^{-4}$	$4,595 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 4.1:** Anodenseitige Gasströme und Wassergehalt

nicht gesteigert werden, damit eine relativ hohe Brennstoffnutzung (siehe Gleichung 2.17) erreicht wird. Der zweite Brennstoff Methanol liegt bei Umgebungsbedingungen selbst flüssig vor und muss zur Unterdrückung der Kohlenstoffbildung befeuchtet werden. Da Methanol wasserlöslich ist, werden zwei getrennte Inertgasströme durch Methanol und Wasser geführt und im Anschluss gemischt. Das Wasserbad hat eine Temperatur von 35°C, Methanol liegt bei Raumtemperatur vor. Die Wasserzufuhr zur Befeuchtung von Methanol zeigt die Verzweigung b in Abbildung 4.1. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Molenströme von Brennstoff und Inertgas der Wasserstoff- und der Methanolversuche zusammengefasst. Des Weiteren ist der Wassergehalt angegeben, der sich ohne Inertgas ergibt.

### Zellhalter

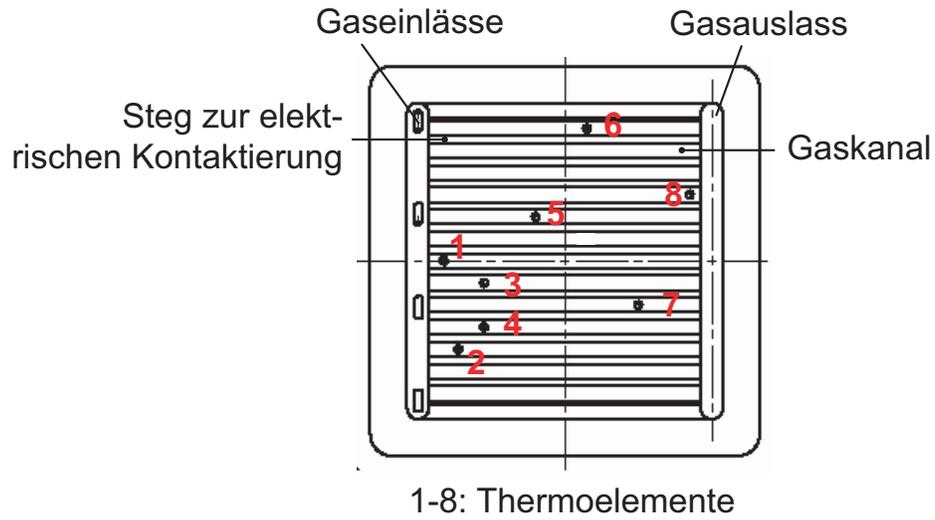
Der Zellhalter besteht aus Anoden- und Kathodenhalter, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Eine Tasche im Anodenhalter nimmt die SOFC auf, der Kathodenhalter fixiert sowohl Zelle als auch Golddrähte, die zur Dichtung eingesetzt werden. Der Anodenhalter besteht aus hochtemperaturbeständigem Edelstahl 1.4742, ThyssenKrupp, Thermax 4742, der einen ähnlichen thermischen



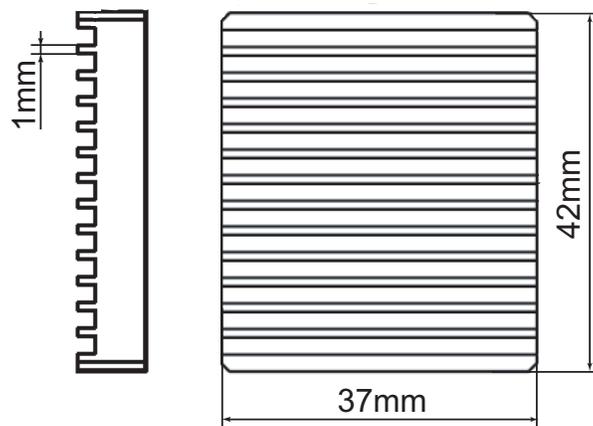
**Abbildung 4.2:** Aufbau des Zellhalters

Ausdehnungskoeffizienten,  $12,5 \cdot 10^{-6} 1/K$ , wie die Zelle,  $10,6 - 13 \cdot 10^{-6} 1/K$ , besitzt. Die Rohre zur Gaszu- und -abfuhr bestehen aus 1.4841, ThyssenKrupp, Thermax 4841, die an den Halter angeschweißt sind. Von unten sind an den Anodenhalter Edelstahlkapillaren angeschweißt, die die Thermoelemente, Fa. Unitherm Messtechnik GmbH, Typ K, in den Anodengasraum führen und eine Abdichtung der Thermoelemente zur Umgebung hin bei Raumtemperatur erlauben. Abbildung 4.3 zeigt die Lage der Thermoelemente im Strömungsfeld der Anode. Sowohl auf Anoden- als auch auf Kathodenseite versorgen parallele Gaskanäle die Zelle. Die Gase werden über digitale Massendurchflussregler, Fa. Bronkhorst, Typ EL-Flow, zugeführt.

Der Kathodenhalter besteht aus Aluminiumoxid  $Al_2O_3$ , Fa. Friatec AG, zur Vermeidung der Chromvergiftung der Kathode. Die Rohre am Kathodenhalter bestehen ebenfalls aus Aluminiumoxid und sind in den Halter geklebt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Aluminiumoxid von  $8 \cdot 10^{-6} m/m \cdot K$  weist eine sehr große Differenz zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Zellmaterialien auf. Daher besteht der Block mit den Gaskanälen, Abbildung 4.4, aus dotiertem Zirkonoxid, das gleiche Material wie das des Elektrolyten.



**Abbildung 4.3:** Gestaltung der Gaskanäle und Lage der Thermoelemente im Anodenraum



**Abbildung 4.4:** Kathodengaskanäle

### *Dichtung*

Der Anoden- und der Kathodengasraum werden gegeneinander und gegen die Umgebung mit Golddrähten, Fa. Ögussa, Reinheit 99,99%, mit einem Durchmesser von 0,5mm abgedichtet. Der Draht wird in der benötigten Länge zu Ringen verschweißt. Die Schweißnaht wird im Anschluss auf den Drahtdurchmesser zurückgeschliffen. Vor dem Einbau werden die Dichtungen bei 950°C 30min spannungsfrei gegläht.

### *Kontaktierung*

Zur Kontaktierung der Zelle wird auf der Kathodenseite ein Platinnetz, Heraeus, chemisch rein, verwendet. Strom und Spannung werden getrennt abgegriffen. Strom- und Spannungsdraht, Platindraht, Fa. Ögussa, Reinheit >99,5%, sind mit dem Netz verschweißt.

Auf der Anodenseite wird die Zelle über ein Nickelnetz, Chempur, Reinheit 99,99%, kontaktiert. Der Strom wird über den Anodenhalter an einem Rohr abgegriffen, die Spannung über einen Nickeldraht, Chempur, 0,5mm, Reinheit >99%, der am Nickelnetz angepunktet ist.

Die Drähte verlaufen in den gasführenden Rohren, auf der Anodenseite in Isolationsperlen, und verlassen die Rohre im kalten Bereich. Der stromführende Draht auf der Kathodenseite befindet sich im gasabführenden Rohr, um eine übermäßige Erwärmung der eintretenden Luft bei hohen Stromstärken zu vermeiden.

## 4.2 Thermomechanische Analyse

Bei der Inbetriebnahme des Teststandes kam es zu Zellbrüchen. Als Belastungsfaktoren für die SOFC kommen thermisch induzierte Spannungen oder Spannungen durch äußere Gewichtskräfte in Frage. Die durch Temperaturgradienten verursachten Spannungen können beim Aufheiz- und Abkühlvorgang durch interne Reformierung, die Gasführung oder durch mangelhafte Isolation des Teststandes entstehen. Die mechanische Belastung erfolgt durch die Auflage eines Gewichts zur Anpressung der Dichtung und zur elektrischen Kontaktierung. Die Kraft wird über die Golddrähte, Durchmesser 0,5mm, und das Kathodenströmungsfeld, Stegbreite 1mm, eingeleitet, siehe Abbildung 4.4.

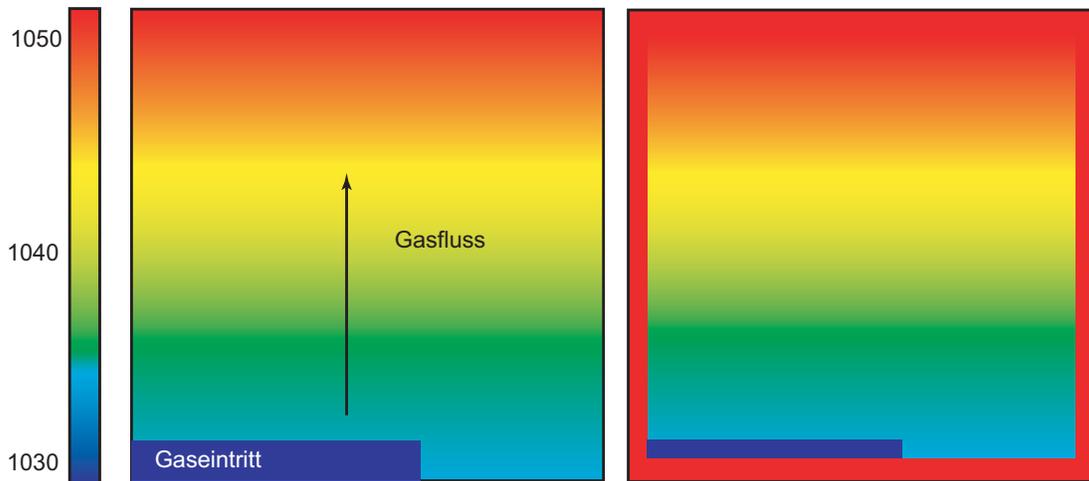
In einer Simulation mit dem Programm Ansys, Version 8.1, wurden die Spannungen ermittelt, die durch den Temperaturgradienten und die Gewichtsbelastung hervorgerufen werden. Ein Vergleich zwischen berechneter und kritischer Spannung soll kritische Betriebskonfigurationen aufzeigen und die Ursache der Zellbrüchen klären.

### *Modellbildung*

Zur Berechnung der thermisch induzierten Spannung werden Temperaturgradienten verursacht durch Temperaturdifferenzen von 5, 10 und 20K über die Zelllänge verwendet. Es werden zwei Varianten der Temperaturverteilung untersucht. Das linke Bild in Abbildung 4.5 zeigt den Temperaturgradienten, wie er üblicherweise verwendet wird, die Temperatur steigt über die Zelle in Gasflussrichtung gleichmäßig an. Die kältere Stelle links unten simuliert den Gaseintritt. Die rechte Variante in Abbildung 4.5 berücksichtigt, dass die Zelle auf dem Anodenhalter aufliegt. Daraus ergibt sich die Zone erhöhter Temperatur am Rand der Zelle.

Die Spannungen, verursacht durch das Anpressen der Golddichtungen, werden für Belastungen mit 5 und 30kg berechnet.

Für die Modellbildung werden nur die mechanisch wichtigen Komponenten der Zelle nachgebildet. D.h. Anode und Elektrolyt werden modelliert, die Kathode wird vernachlässigt. Anode und Elektrolyt werden mit dem Standard-



**Abbildung 4.5:** Gestaltung der Temperaturverteilung über der Zelle ohne (links) bzw. mit Randeinfluss (rechts) bei  $\Delta T=20K$

Parameter	Materialkennwert	Einheit	Wert	Bedingung	Referenz
$\rho$	Dichte	$\text{kg/m}^3$	5900		[11]
$E$	E-Modul	GPa	155-220	RT, $\epsilon = 0-12\%$	[88]
$\sigma_b$	Bruchspannung	MPa	180-220	850°C	[63]
$\nu$	Querkontraktionszahl	-	0,30-0,32	$\epsilon = 0-12\%$	[88]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/mK	2,0		[11]
$\alpha$	Therm. Ausdehnungskoeffizient	1/K	10,6- $11,1 \cdot 10^{-6}$		[90], [95]
m	Weibull-Modul	-	4,5-7,3		[63], [73], [79]

**Tabelle 4.2:** Materialkennwerte des Elektrolyten

element 'solid5' nachgebildet. Die Haftung des Schichtverbandes aus Anode und Elektrolyt wird durch den Operator 'glue' nachgebildet. Die Zelle liegt auf den Stegen der Anodengaskanäle auf und kann sich nur in x- und y-Richtung ausdehnen. Die Materialmodellierung erfordert die Größen Elastizitätsmodul, Querkontraktionszahl, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Dichte und Wärmeleitfähigkeit. Die verwendeten Materialdaten sind das Ergebnis einer Literaturstudie. Tabelle 4.2 fasst die Materialwerte des Elektrolyten und ihren Gültigkeitsbereich zusammen, Tabelle 4.3 die Werte der Anode.

Parameter	Materialkennwert	Einheit	Wert	Bedingung	Referenz
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>	6870	30Vol% Nickel	[67]
$E$	E-Modul	GPa	60	reduziert, $\epsilon$ =40%	[56], [88]
$\sigma_b$	Bruchspannung	MPa	50-70	reduziert, $\epsilon$ =40%	[56],
$\nu$	Querkontraktionszahl	-	0,3	RT, oxidiert, $\epsilon$ =40%	[88]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/mK	3,0		[11]
$\alpha$	Therm. Ausdehnungskoeffizient	1/K	13,0·10 <sup>-6</sup>	reduziert bis 1000°C	[44]
m	Weibull-Modul	-	6,4-11,8		[63], [73], [79]

**Tabelle 4.3:** Materialkennwerte der Anode

Da keramische Werkstoffe Spannungsspitzen nicht durch plastisches Fließen abbauen können, versagen sie immer durch Sprödbruch aufgrund verschiedenartiger Materialdefekte. Die Festigkeitskennwerte weisen daher eine große Streuung auf. Die kritischen Spannungen von Anode und Elektrolyt werden nach der Weibull-Analyse ermittelt, siehe Gleichung 4.1 [74]. Die Streuung der Festigkeitswerte werden in der Weibull-Analyse durch den Weibull-Modul  $m$  berücksichtigt. Je größer der Wert des Weibull-Moduls ist, desto kleiner ist die Streuung der gegebenen Festigkeitswerte. Der Weibull-Modul  $m$  ist somit auch ein Maß für die Zuverlässigkeit der Festigkeitswerte. In Gleichung 4.1 ist der untere Grenzwert der Spannung  $\sigma_u$  einer Mindestfestigkeit gleichbedeutend. Er wird in der Praxis zu Null gesetzt. Die Vernachlässigung des Wertes  $\sigma_u$  ist somit eine sichere Annahme.

$$P = 1 - e^{-\frac{V}{V_0} \left( \frac{\sigma_{krit} - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m} \quad (4.1)$$

mit

$P =$	Ausfallwahrscheinlichkeit
$\sigma_{krit} =$	gesuchte kritische Spannung
$V =$	Bauteilvolumen: $V_{\text{Elek}}=50 \times 50 \times 0,01 \text{mm}^3$ , $V_{\text{Anode}}=50 \times 50 \times 1,5 \text{mm}^3$
$V_0 =$	Bezugsvolumen, Zelle $=50 \times 50 \times 1,51 \text{mm}^3$
$\sigma_0 =$	Bezugselementfestigkeit: Elektrolyt=180MPa, Anode=50MPa
$\sigma_u =$	Unterer Grenzwert der Spannung
$m =$	Weibull-Modul

### *Simulationsergebnisse*

Die thermisch induzierten Spannungen bei Temperaturdifferenzen von 5K und 20K zwischen Gaseintritts- und Gasaustrittstemperatur liegen für den Elektrolyt zwischen 5MPa und 21MPa ohne Randeinfluss. Mit Randeinfluss zwischen 35MPa und 40MPa. Die Spannungen in der Anode sind deutlich niedriger. Ohne Randeinfluss werden Spannungen zwischen 1MPa und 4MPa berechnet, mit Randeinfluss zwischen 14MPa und 15MPa.

Die Gewichtslast ist für die untersuchten Fälle gering. Für die berechneten Gewichtsvarianten liegt die Spannung deutlich unter 1MPa.

Die kritische Spannung beträgt nach der Weibull-Analyse für den Elektrolyt 25MPa bei einem Weibull-Modul von 4,5 und einer Versagenswahrscheinlichkeit von  $10^{-6}$  und 54MPa bei einem Weibull-Modul von 7,3. Bei einer höheren Versagenswahrscheinlichkeit von  $10^{-3}$  liegen die kritischen Spannungen des Elektrolyten bei 118MPa und 139MPa für die Weibull-Module 3,5 und 7,3. Für die Anode sind die kritischen Spannungen 6MPa und 16MPa bzw. 17 und 28MPa bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von  $10^{-6}$  bzw.  $10^{-3}$  und einem Weibull-Modul von 6,4 bzw. 11,8.

Der Vergleich von berechneter und kritischer Spannung zeigt, dass sich sowohl beim Elektrolyten, siehe Tabelle 4.4, als auch bei der Anode, siehe Tabelle 4.5, nur bei Berücksichtigung des Randeinflusses und eines niedrigen Weibull-Moduls  $m$ , d.h. für weit streuende Materialwerte, kritische Zustände ergeben.

	$\Delta T$	$P = 10^{-3}$		$P = 10^{-4}$		$P = 10^{-5}$		$P = 10^{-6}$	
Weibull-Modul m		4,5	7,3	4,5	7,3	4,5	7,3	4,5	7,3
$\Delta T$	5K	x	x	x	x	x	x	x	x
	10K	x	x	x	x	x	x	x	x
	20K	x	x	x	x	x	x	x	x
$\Delta T$ + Randeinfluss	5K	x	x	x	x	x	x	krit.	x
	10K	x	x	x	x	x	x	krit.	x
	20K	x	x	x	x	x	x	krit.	x
Gewicht	-	x	x	x	x	x	x	x	x

**Tabelle 4.4:** Analyse kritischer Zustände für den Elektrolyten (x=unkritischer, krit.=kritischer Zustand)

	$\Delta T$	$P = 10^{-3}$		$P = 10^{-4}$		$P = 10^{-5}$		$P = 10^{-6}$	
Weibull-Modul m		6,4	11,8	6,4	11,8	6,4	11,8	6,4	11,8
$\Delta T$	5K	x	x	x	x	x	x	x	x
	10K	x	x	x	x	x	x	x	x
	20K	x	x	x	x	x	x	x	x
$\Delta T$ + Randeinfluss	5 K	x	x	krit.	x	krit.	x	krit.	x
	10K	x	x	krit.	x	krit.	x	krit.	x
	20K	x	x	krit.	x	krit.	x	krit.	x
Gewicht	-	x	x	x	x	x	x	x	x

**Tabelle 4.5:** Analyse kritischer Zustände für die Anode (x=unkritischer, krit.=kritischer Zustand)

### Zusammenfassung

Die Temperaturdifferenzen zwischen Gaseintritt und -auslass im Teststand bleiben nach Messungen sowohl beim Aufheiz- und Abkühlvorgang als auch im Betrieb unter 20K. Nach den oben dargestellten Ergebnissen in den Tabellen 4.4 und 4.5 werden thermisch induzierte Spannungen daher als Ursache für die Zellbrüche ausgeschlossen. Wie die Simulation zeigt, ist die Gewichtskraft ebenfalls unkritisch.

Zur Erklärung der Zellbrüche wurde auch eine ungleichmäßige Krafteinleitung untersucht. Getrockneter Quarzsand wurde unter die Heizplatte gebracht, auf der der Zellhalter steht, so dass eine Ausrichtung möglich ist. Nach dieser Maßnahme traten keine Zellbrüche mehr auf. Die Verwerfung der Heiz-

platte nach einigen Aufheiz- und Abkühlzyklen wurde mit diesem Ansatz als Ursache für die Zellbrüche identifiziert.

Ein weiteres Ergebnis der Simulationen ist die Veranschaulichung der Bedeutung der Gestalt des Temperaturgradienten. Die übliche Gestaltung des Temperaturgradienten, siehe Abbildung 4.5 links, prognostiziert weniger kritische Zustände als die realistischere Berücksichtigung der Zellaufgabe auf dem temperierten Halter.

### 4.3 Versuchsdurchführung

Nach der Montage des Halters gliedert sich der Versuchsablauf in sechs Schritte: langsames Aufheizen der Zelle bis zur Betriebstemperatur, Reduktion von Nickeloxid zu Nickel, Aufnehmen einer Kennlinie, Start des Langzeitversuchs, nach Abschluss des Langzeitversuchs Aufnehmen einer weiteren Kennlinie und Abkühlen der Zelle auf Raumtemperatur.

Der Teststand wird mit einer Geschwindigkeit von  $0,9\text{K}/\text{min}$  bis zum Sollwert der Heizplatten von  $806^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Dabei wird an der Zelle mit Spülgas, Inertgas ohne Wasserstoff, eine Temperatur von ca.  $790^\circ\text{C}$  erreicht.

In der Anode liegt Nickel herstellungsbedingt als Nickeloxid vor und muss vor dem ersten Versuch zu Nickel reduziert werden. Es ist bekannt, dass diese Reduktion über mehrere Stunden erfolgen muss, da sich sonst keine ausreichende Leitfähigkeit ausbildet. Für die Inbetriebnahme wird das Reduktionsprogramm des Forschungszentrums Jülich verwendet, siehe Tabelle 4.6, angepasst an die vorhandene Infrastruktur.

Zur Charakterisierung der Zelle und zum Aufdecken von Fehlern oder Schäden während der Montage oder des Aufheizens wird vor Beginn des Langzeitversuchs eine Kennlinie aufgenommen. Nach dem Langzeitversuch wird ebenfalls eine Kennlinie aufgenommen.

Nach der Aufnahme der ersten Kennlinie wird für den Langzeitversuch über die elektronische Last die Stromhöhe eingestellt. Die elektronische Last wird

je 30min	Inertgas [l/min]	Wasserstoff [l/min]	Wasser [l/min]	Luft [l/min]
Stufe 1	0,2	0,05	0	0,7
Stufe 2	0,2	0,05	0	0,7
Stufe 3	0,2	0,06	0	0,7
Stufe 4	0,12	0,13	0	0,7
Stufe 5	0	0,22	0	0,7
Stufe 6	0	0,22	Wasserbad bei 24°C	0,7

**Tabelle 4.6:** Reduktionsprogramm

im Konstantstrommodus betrieben. Bei Betrieb mit Methanol ist einmal pro Woche eine Unterbrechung der Lastabnahme nötig, um Methanol und Wasser aufzufüllen.

Das Abkühlen der Zelle auf Raumtemperatur erfolgt wie das Aufheizen mit einer Rampe von 0,9K/min. Die Anode wird mit Formiergas gespült, Inertgas mit 5Vol% Wasserstoff. Dies ist notwendig, um eine Oxidation des Nickels zu vermeiden.

Wie in Kapitel 1 beschrieben, ist das Ziel dieser Arbeit, experimentell die Bedeutung der Stromdichte für das Alterungsverhalten der SOFC zu untersuchen. In der Literatur wird ein Grenzwert von 0,3A/cm<sup>2</sup> für die Stromdichte angegeben. Oberhalb dieses Grenzwerts soll es zu verstärkter Degradation kommen.

In der Literatur werden neben der Stromdichte weitere degradationsauslösende Betriebsfaktoren genannt. Koch et al. [50] vermuten in ihrer Arbeit einen Grenzwert der Spannung. Unterhalb einer Betriebsspannung von 0,75V soll es zu verstärkter Degradation kommen. Dieser Parameter wurde in der Literatur bisher nicht untersucht und wird daher für die Auslegung der Versuche neben der Stromdichte verwendet. Die Versuche werden mit zwei Brennstoffen durchgeführt, um eine Änderung der Spannung unabhängig von der Stromdichte realisieren zu können. Bei Verwendung nur eines Brennstoffes sind Strom und Spannung miteinander gekoppelt (siehe U-I-Kennlinie, Abbildung 2.3). Eine Ergebnisauswertung nach beiden Parametern ist somit nicht möglich.

Mit dem Brennstoff Methanol werden die Kombinationen Strom und Spannung unkritisch sowie Strom und Spannung kritisch untersucht. Die Paarung kritische Stromdichte und unkritische Spannung wird mit dem Brennstoff Wasserstoff erreicht. Zur Zuordnung der Zellen zu den Betriebsparametern wird folgende fünfstellige Notation verwendet:

- Position 1: Versuchsdauer: Reduktion (R) oder Langzeit (L)
- Position 2: Stromdichte: unkritisch (u), kritisch (k), Index I
- Position 3: Spannung: unkritisch (u), kritisch (k)
- Position 4: Brennstoff: Wasserstoff (W), Methanol (M)
- Position 5: Nummerierung der Versuche

In Tabelle 4.7 sind die Versuche mit Versuchsdauer, Stromdichte und Betriebsspannung zu Beginn des Versuchs sowie der Brennstoff aufgelistet. Bei den Zellen Lu<sub>I</sub>uM2 und Lk<sub>I</sub>uW1 kam es zum Ausfall von Teilen der Teststandbeheizung und die Versuche mussten abgebrochen werden. Dadurch ergeben sich die kürzeren Betriebszeiten.

Zellname	Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	Spannung [V]	Versuchsdauer [h]	Brennstoff
RW	nur Reduktion			H <sub>2</sub>
RM	nur Reduktion			CH <sub>3</sub> OH
Lu <sub>I</sub> uM1	0,19	0,81	500	CH <sub>3</sub> OH
Lu <sub>I</sub> uM2	0,19	0,86	456	CH <sub>3</sub> OH
Lu <sub>I</sub> uM3	0,19	0,86	491	CH <sub>3</sub> OH
Lk <sub>I</sub> kM1	0,44	0,70	491	CH <sub>3</sub> OH
Lk <sub>I</sub> kM2	0,41	0,71	500	CH <sub>3</sub> OH
Lk <sub>I</sub> uW1	0,66	0,78	420	H <sub>2</sub>
Lk <sub>I</sub> uW2	0,5	0,75	504	H <sub>2</sub>

**Tabelle 4.7:** Versuchsprogramm

## 4.4 Analysemethoden

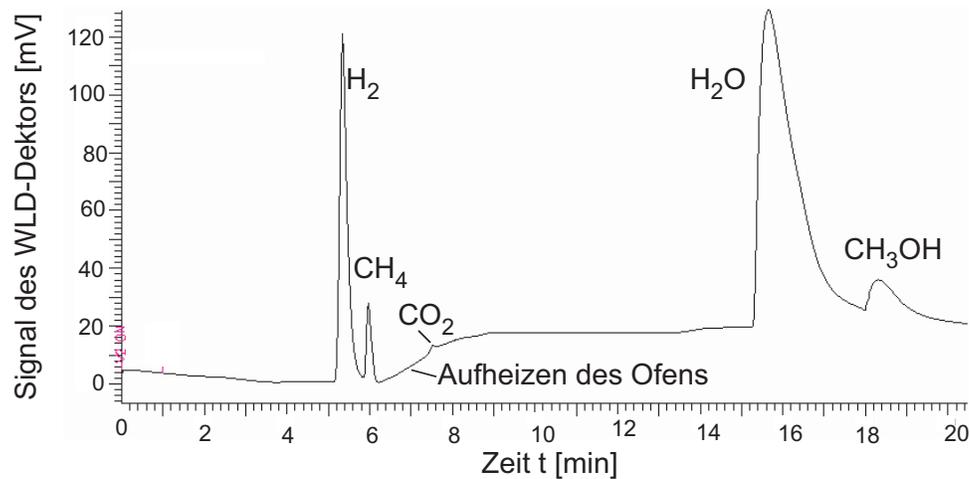
In diesem Kapitel werden zunächst die Leistungsmessung und Gasanalyse beschrieben. Die Probenpräparation bildet den Ausgangspunkt für die Posttestanalysen. Die Probe wird im Rasterelektronenmikroskop (REM) auf ihre Zusammensetzung und die Veränderung der Nickelphase hin untersucht. Die verwendeten Analysemethoden im REM sowie die Bildauswertung werden geschildert.

### 4.4.1 Leistungsmessung

Die Leistung wird über eine elektronische Last, Fa. Heliocentris, EL 100, abgegriffen. Die SOFC wird mit einem Netzgerät in Reihe geschaltet, um die Mindestspannung von 1,2V für die elektronische Last bereitzustellen. Die Spannung der Brennstoffzelle wird direkt von der Messwerterfassung abgegriffen.

### 4.4.2 Gasanalyse

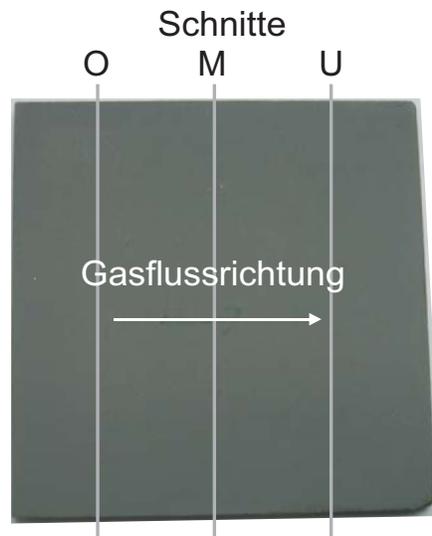
Die Gaschromatographie beruht, wie alle chromatographischen Verfahren, auf einer Aufteilung der zu trennenden Komponenten in eine mobile und eine stationäre Phase. Die zu trennenden Substanzen sind in den beiden Phasen verteilt. Die Verteilungseffekte, bestimmt durch Adsorption und Desorption, sind für jede Komponente spezifisch, da sie von physikalischen Eigenschaften wie z.B. Löslichkeit, Adsorptionsverhalten, Molekülgröße und Siedepunkt abhängen. Ist die Strecke, in der diese Verteilungseffekte wirken können, ausreichend lang, führt dies zu einer Trennung der Komponenten, die dann einzeln in verschiedenen Detektoren bestimmt werden können. In dieser Arbeit wird der Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Das Resultat stellt das sog. Chromatogramm dar, siehe Abbildung 4.6. Die Signale der einzelnen Komponenten sind über der Zeit aufgezeichnet. Die Fläche unter einem Peak ist proportional zur Menge, in der ein Stoff im Gasgemisch enthalten ist. Für weitergehende Informationen zur Gaschromatographie und den Detektoren wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [29], [35], [45].



**Abbildung 4.6:** Chromatogramm der Analyse eines Testgemisches mit Methan, Methanol, Wasser, Wasserstoff und Kohlendioxid

Der Gaschromatograph wird zur Untersuchung des Produktgases der Methanol- und Methandampfreformierung eingesetzt. Das Gemisch kann neben Methan, Methanol und Wasser auch Kohlendioxid und Wasserstoff enthalten. Abbildung 4.6 zeigt die Analyse eines Testgemisches mit den oben genannten Komponenten. Das Chromatogramm zeigt eine Peakverschmierung von Wasser und Methanol. Das Signal erreicht vor Beginn des Methanolausschlags nicht wieder die Nulllinie. Eine quantitative Auswertung des Chromatogramms ist daher nicht möglich. Das Ziel der Gasanalyse ist der Nachweis des vollständigen Umsatzes der Kohlenwasserstoffe. Es ist daher ausreichend zu sehen, ob Methan bzw. Methanol noch vorhanden sind und ob Wasserstoff entstanden ist. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1.2 besprochen. Zur Gasanalyse wurde das Gerät Auto System GC XL der Fa. Perkin Elmer eingesetzt. Folgende Trennmethode wurde verwendet:

- Säule: Q-Plot Kapillarsäule, Länge 30m, Innendurchmesser 0,53mm
- Trennmethode: WLD bei 250°C, Ofentemperatur 5,5min bei 30°C, 3min Aufheizen mit 40°C/min, 12min bei 150°C
- Retentionszeiten: Wasserstoff 5,24min, Methan 5,86min, Wasser 15,23min, Methanol 17,94min



**Abbildung 4.7:** Lage der Schnitte O, M, U auf der Anodenseite



**Abbildung 4.8:** Präparierte Zelle

- Trägergas: Argon 10kPa

#### 4.4.3 Probenpräparation für die mikroskopische Analyse

Die Zellen werden senkrecht zur Gasströmungsrichtung dreimal in gleichmäßigen Abständen durchgeschnitten. Abbildung 4.7 zeigt die Lage der Schnitte auf der Anodenseite. Die Schnitte werden mit O, M und U bezeichnet für oben, Mitte und unten relativ zum Gasfluss. Die Schnitte werden jeweils mit der angeströmten Seite sichtbar eingebettet.

Abbildung 4.8 zeigt die Draufsicht einer präparierten Zelle in Harz eingegossen. Die schwarzen Punkte sind Halterungen. Sie fixieren die Zellstücke bis das Harz erstarrt ist. Nach dem Erstarren wird die Probe mit Diamantschleifpapier in mehreren Schritten bis zu einer Korngröße von  $2\mu\text{m}$  poliert. Die Probenpräparation wurde am Lehrstuhl für Werkstoffkunde, Fakultät Maschinenwesen und im Kristalllabor der Fakultät Physik der TU München durchgeführt. Zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop wurden die Zellen mit Gold beschichtet, am Walther-Meißner-Institut, Fakultät Physik, TU München.

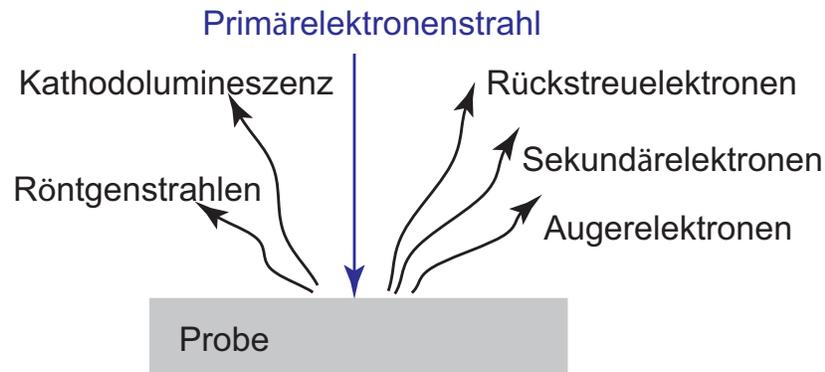
### 4.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Im Elektronenmikroskop treten Elektronen aus einer stark beheizten Kathode aus und werden zur Anode hin beschleunigt, wo sich die Probe befindet. Die Untersuchungen werden im Vakuum durchgeführt, um Wechselwirkungen mit Atomen und Molekülen in der Luft zu vermeiden. Als Kathode wird meist ein Draht aus Wolfram oder ein  $\text{LaB}_6$ -Kristall, Lanthanhexaborid, verwendet. Zur Bilderzeugung wird der Elektronenstrahl rasterförmig über das abzubildende Objekt bewegt [28].

Das Auflösungsvermögen des Rasterelektronenmikroskops (REM) hängt vom Durchmesser des Elektronenstrahls ab. Je kleiner dieser ist, umso besser können zwei benachbarte Strukturen optisch klar voneinander getrennt werden. Der minimal mögliche Strahldurchmesser und somit die maximale Auflösung liegt in konventionellen REMs bei einigen nm [100].

Trifft der Elektronenstrahl auf das Objekt, werden diese Primärelektronen nicht nur reflektiert, sondern es sind weitere Wechselwirkungen möglich, wie Abbildung 4.9 zeigt.

Sekundärelektronen sind die rückgestreuten Primärelektronen. Sie haben eine Energie von einigen eV und eignen sich besonders zur Untersuchung der Topographie. Von Bereichen der Probe, die dem Detektor zugewandt sind, gelangen mehr Elektronen zum Detektor und erscheinen daher heller als abgewandte Bereiche.



**Abbildung 4.9:** Mögliche Signale beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf einer Probe

Rückstreubilder enthalten Informationen zu Materialunterschieden. Die Rückstreuelektronen treten meist aus größerer Probentiefe aus und haben eine Energie von einigen keV. Die Menge der Rückstreuelektronen hängt von der Ordnungszahl des Materials ab. Schwerere Elemente weisen eine stärkere Rückstreuung auf und erscheinen heller auf dem Bild als leichtere Elemente [85].

Die Röntgenstrahlen erlauben eine Elementanalyse. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Probe werden Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgelöst. Die freiwerdenden Plätze werden mit Elektronen aus energetisch höheren Schalen aufgefüllt. Die Differenzenergie wird als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben.

Die Rückstreubilder, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurden am Zentrum für Elektronenmikroskopie des Chemie Departments der Technischen Universität München am Gerät JSM 5900 LV mit Wolframkathode, Fa. JEOL, gemacht. Die Einstellungen am Gerät waren:

- Vergrößerung 3000x
- Beschleunigungsspannung 25keV
- Arbeitsabstand 12mm
- Strahldurchmesser 31

Die Bestimmung von Verunreinigungen der SOFC erfolgt mittels energiedisperser Röntgenstrahlungsanalyse (EDS) am Lehrstuhl für Werkstoffkunde, Fakultät Maschinenwesen. Am Gerät EVO, Fa. Zeiss, wurden folgenden Einstellungen vorgenommen.

- Vergrößerung 3000x
- Beschleunigungsspannung 25keV
- Messdauer 300s

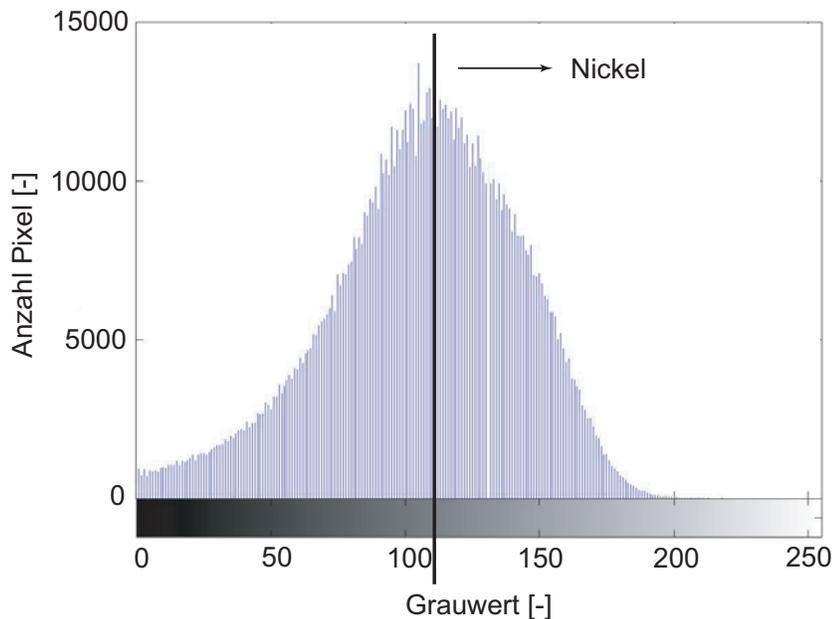
### 4.4.5 Bildauswertung

Wie in Kapitel 5.3 noch gezeigt wird, werden in dieser Arbeit wie erwartet keine Veränderungen von Kathode und Elektrolyt beobachtet. Die Analyse der Versuchsbedingungen führt die Degradation der Brennstoffzellen auf die Veränderungen der Nickelmatrix auf der Anodenseite zurück. Die Bildauswertung, die im Folgenden beschrieben wird, erfasst daher ausschließlich die Veränderung der Nickelkörner.

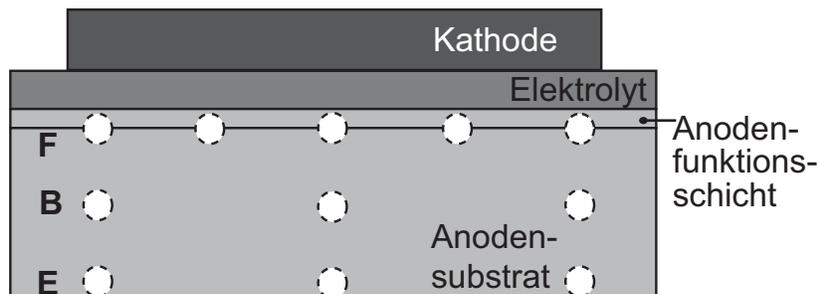
Zur Bestimmung der Nickelkorngröße wird die Nickelphase in den Rückstreubildern ermittelt. Aufgrund der hohen Auflösung sind in den Rückstreubildern auch kleine Partikel gut erkennbar. Das Histogramm zeigt jedoch keine zuordenbaren Grauwerte für Keramik und Nickel. Abbildung 4.10 zeigt das Histogramm der Zelle RW. Die Trennung der Keramik- und Nickelphase zur Erstellung von Schwarz-Weiß-Bildern erfolgt im Maximum des Histogramms. Eine Kontrolle dieses Verfahrens wird am Ende des Kapitels beschrieben.

Aus der Querschnittsfläche der einzelnen Nickelkörner wird ein Durchschnittswert für eine Zelle berechnet. Anhand dieses Wertes, der als Maß für die Nickelsinterung verwendet wird, können die Zellen untereinander verglichen werden.

Die Anode wird in der Tiefe in drei Ebenen untersucht. Die analysierten Stellen befinden sich am Rand der Anode, dort wo die Zelle kontaktiert wird, E



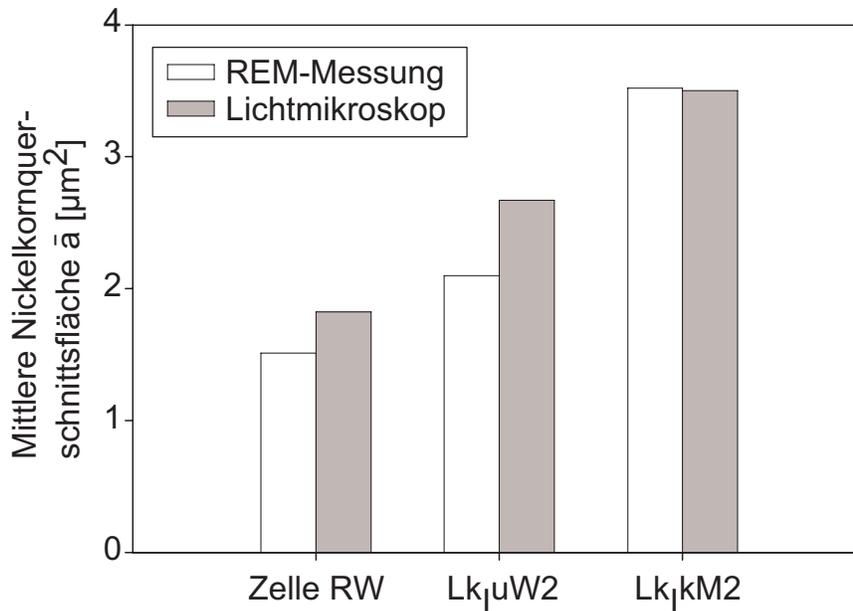
**Abbildung 4.10:** Histogramm der Zelle RW



**Abbildung 4.11:** Schematische Darstellung der Analysestellen E, B und F

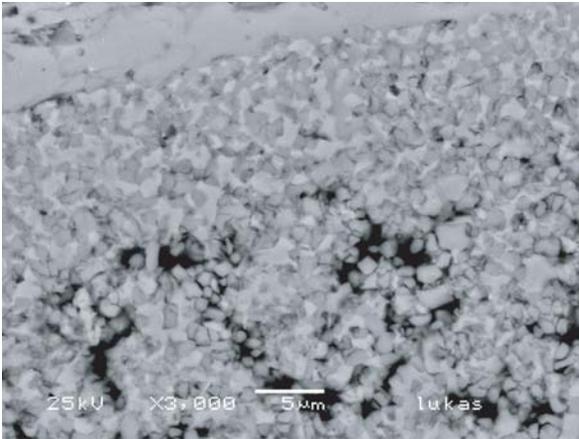
(edge), in der Substratschicht, B (bulk), und direkt angrenzend an den Elektrolyten, F (Funktionsschicht). Abbildung 4.11 zeigt in einem schematischen Schnitt durch die Zelle die Lage der Analysestellen. Zur Analyse der Anode werden pro Schnitt elf Bilder aufgenommen, pro Zelle ergeben sich für drei Schnitte dadurch 33 Aufnahmen.

Die Bestimmung der Nickelkornquerschnittsfläche wird an Lichtmikroskop-aufnahmen gleicher Anzahl in der F-Schicht der Zellen RW, Lk<sub>I</sub>uW2 und Lk<sub>I</sub>kM2 überprüft. Die Aufnahmen erfolgen im Auflicht-Hellfeld. Verwendet

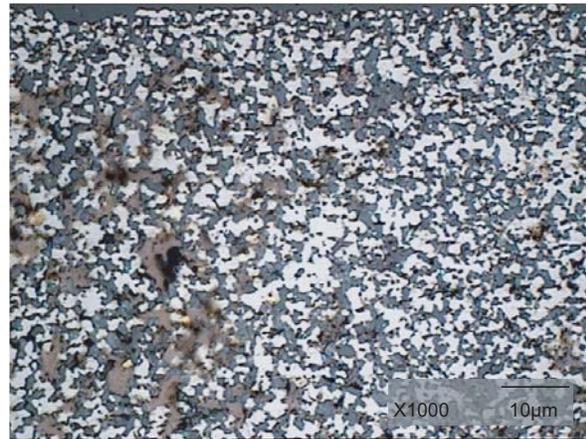


**Abbildung 4.12:** Vergleich der mittleren Kornquerschnittsflächen für Aufnahmen im Rasterelektronen- und Lichtmikroskop

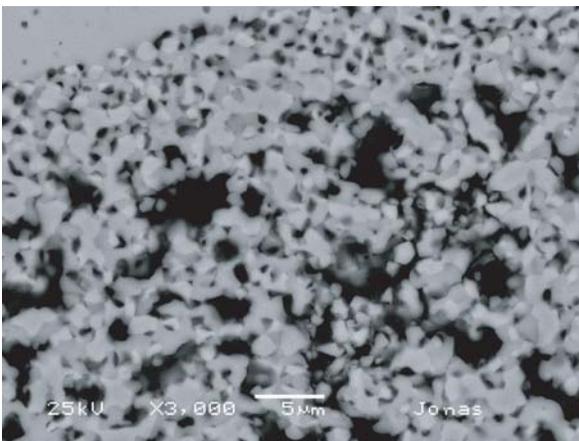
wurde das Lichtmikroskop Leica DM LM des Lehrstuhls für Ingenieurgeologie, Technische Universität München. Nickel und Keramik sind hier gut zu trennen, doch bei nur 1000facher Vergrößerung. Abbildung 4.12 zeigt den Vergleich der mittleren Kornquerschnittsfläche für Rasterelektronen- und Lichtmikroskopaufnahmen. Erwartungsgemäß liefern die Lichtmikroskopbilder, aufgrund der geringeren Auflösung, höhere Werte für die mittlere Nickelkornfläche. Die Ergebnisse für die Zelle Lk₁kM2 sind bei beide Methoden sehr ähnlich, da die Nickelkörner so groß sind, dass die unterschiedliche Auflösung zwischen Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop hier kaum eine Rolle spielt. Abschließend kann gefolgert werden, dass die oben beschriebene Bildauswertung der Rückstreubilder, trotz des geringen Kontrastes zwischen Nickel und YSZ, zuverlässig ist. Abbildung 4.13 zeigt den Kontrastunterschied zwischen REM- und Lichtmikroskopaufnahmen. Das lichtmikroskopische Bild der Zelle Lk₁uW2, Abbildung 4.13(d), zeigt keine reflektierenden Bereiche für Nickel. Dieses abweichende Verhalten erklärt die noch vorhandene Goldschicht, die für die Arbeiten im REM notwendig war.



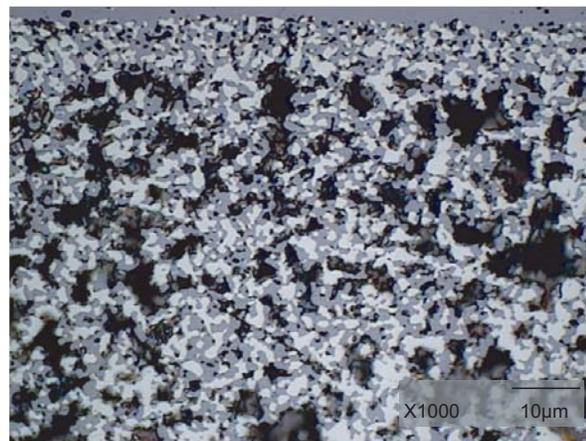
(a) Zelle RW, REM



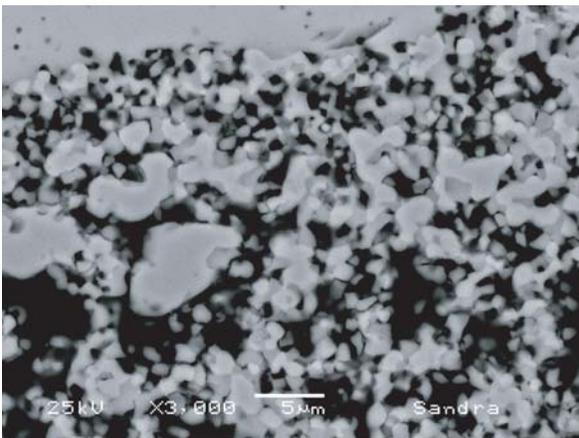
(b) Zelle RW, Lichtmikroskop



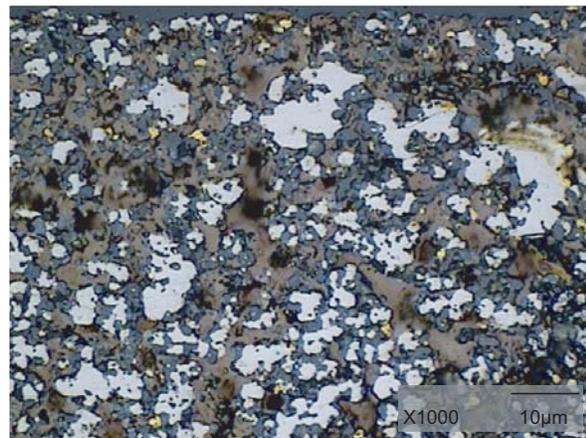
(c) Zelle Lk<sub>1</sub>uW2, REM



(d) Zelle Lk<sub>1</sub>uW2, Lichtmikroskop



(e) Zelle Lk<sub>1</sub>kM2, REM



(f) Zelle Lk<sub>1</sub>kM2, Lichtmikroskop

**Abbildung 4.13:** Beispielhafter Vergleich des Kontrasts von REM- und Lichtmikroskopaufnahmen anhand der Zellen RW, Lk<sub>1</sub>uW2 sowie Lk<sub>1</sub>kM2

In der Literatur wird die Querschnittsfläche der Nickelkörner meist aus dem Interzept bestimmt. Zur Ermittlung des Interzepts wird ein Gitter über die Abbildung gelegt und die Länge zwischen zwei Schnittpunkten des Gitters mit den Nickelpartikeln gemessen. Nach Ohser [76] sind die Flächen- und die Interzeptmethode zur Bestimmung der Partikelgröße gleichwertig. Historisch begründet ist die Interzeptmethode stärker verbreitet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Versuche wurden mit den Brennstoffen Wasserstoff und Methanol durchgeführt. Für Methanol als Brennstoff der SOFC lagen keine Betriebserfahrungen vor. So wird in diesem Kapitel zunächst das Verhalten der SOFC mit Methanol beschrieben. Anschließend werden verschiedene Bestimmungsmethoden für die Degradation der SOFC erklärt und auf die Versuche angewendet. Anhand der beschriebenen Degradationsmechanismen aus Kapitel 3.3 wird für jede Zellkomponente untersucht, welche Phänomene unter den vorliegenden Versuchsbedingungen auftreten können. In der folgenden Diskussion wird die Wirkung der Stromdichte und der weiteren variierten Betriebsparameter auf die Degradation untersucht. Aus den Degradationsdaten der Versuchszellen und den Untersuchungen zu den Degradationsmechanismen wird ein Modell entwickelt, das die Zusammenhänge zwischen dem beobachteten Degradationsmechanismus Sintern und den Degradationsparametern beschreibt.

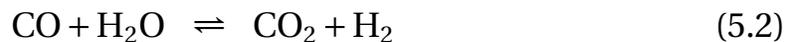
### 5.1 Betrieb mit Methanol

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, ermöglicht die Verwendung von zwei Brennstoffen andere Strom-Spannungskombinationen im Vergleich zum Einsatz nur eines Brennstoffes. Als Brennstoff wird zum einen Wasserstoff eingesetzt, der als idealer Brennstoff für einen degradationsarmen Betrieb angesehen wird. Zum anderen wird Methanol gewählt, als Brennstoff mit interner Reformierung, wodurch die Degradation laut mancher Literaturstellen beschleunigt ablaufen soll. Anstelle von Methanol könnten auch andere Kohlenwasserstoffe wie Methan verwendet werden. Methanol wird aber bevorzugt, da bisher kaum Untersuchungen dazu vorliegen und es als Flüssigkeit bei der Lagerung gegenüber Gasen Vorteile bietet.

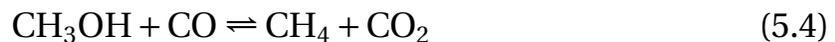
In den folgenden Kapiteln wird zunächst der theoretische Wasserbedarf zur Unterdrückung der Kohlenstoffbildung bei der Methanolreformierung ermittelt. Dieser wird im Anschluß in der Praxis überprüft und abschließend werden die Betriebserfahrungen mit dem Brennstoff Methanol vorgestellt.

### 5.1.1 Wasserhaushalt

Die Methanoldampfreformierung, Gleichung 5.3, kann als Summe der Methanolzersetzung, Reaktion 5.1, und der Wassergasreaktion, Gleichung 5.2, beschrieben werden.

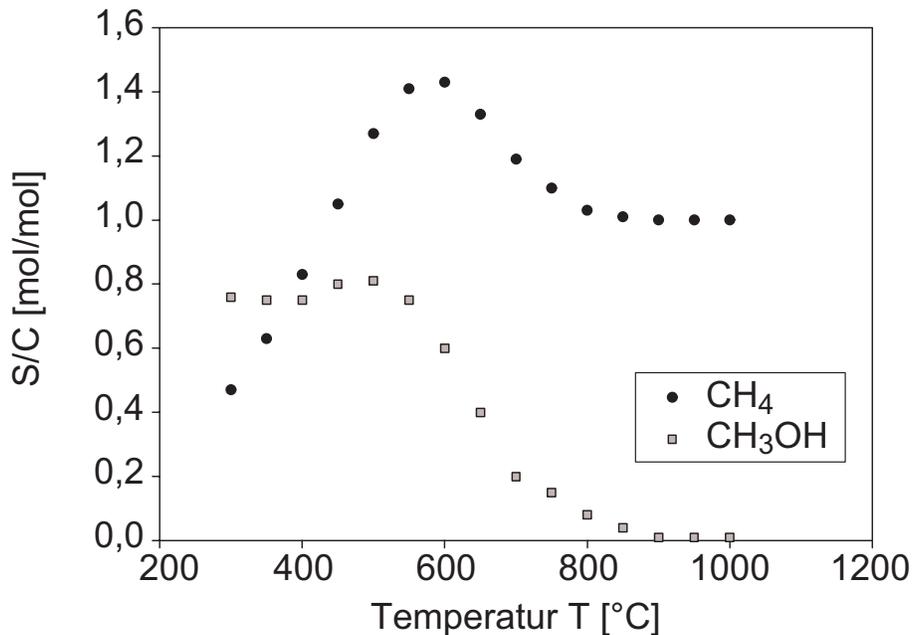


Neben CO ist Methan ein weiteres Nebenprodukt der Methanoldampfreformierung. Die Bildung erfolgt entsprechend Gleichung 5.4.



Die Methanoldampfreformierung wird industriell bei Temperaturen zwischen 220°C und 330°C und einem Druck von 1bar an kupferhaltigen Katalysatoren durchgeführt [2]. Kinetische Untersuchungen an nickelhaltigen Katalysatoren sind nicht bekannt. Die anschließenden Betrachtungen der Methanoldampfreformierung in der SOFC beruhen daher auf der Analyse des chemischen Gleichgewichts. Im Folgenden wird die theoretisch notwendige Wassermenge zur Kohlenstoffvermeidung bei der Methanoldampfreformierung bestimmt.

Zum Vergleich werden die Werte der gut untersuchten Methandampfreformierung dargestellt. Abbildung 5.1 zeigt das minimale Wasserdampf-Kohlenstoff-Verhältnis für Methanol und Methan als Funktion der Temperatur zur Vermeidung der Kohlenstoffbildung. Für S/C-Werte größer als der



**Abbildung 5.1:** Minimales S/C-Verhältnis zur Vermeidung der Kohlenstoffbildung als Funktion der Temperatur bei Methan- und Methanoldampfreformierung

kritische Wert aus Abbildung 5.1 ist kein Kohlenstoff im Produkt enthalten. Die Berechnung erfolgt nach der in Kapitel 2.4.2 vorgestellten Methode und stimmt für die Methandampfreformierung mit Literaturdaten überein, siehe z.B. [60], [87]. Zur Bestimmung des minimalen S/C-Verhältnisses für den Betrieb muss das globale S/C-Maximum gewählt werden, das im gesamten vorkommenden Temperaturbereich auftritt. Das bedeutet für den Betrieb mit Methanol ein S/C-Verhältnis von mindestens 0,8, für Methan 1,5.

Der Unterschied im minimalen S/C-Verhältnis für Methanol- und Methandampfreformierung ist besonders ausgeprägt bei hohen Temperaturen. Wie in Kapitel 2.4.2 gezeigt, läuft die Kohlenstoffbildung bei Temperaturen über

T	Methandampfreformierung			Methanoldampfreformierung			Methanbildung		
[°C]	Tabelle 2.1			Gleichung 5.3			Gleichung 5.4		
	$\Delta h_m$	$\Delta g_m$	K	$\Delta h_m$	$\Delta g_m$	K	$\Delta h_m$	$\Delta g_m$	K
	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[-]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[-]
25	206,53	142,68	0	87,78	1,2	$4,25 \cdot 10^{62}$	-119,25	-141,82	$7,25 \cdot 10^{24}$
427	220,79	48,76	$1,83 \cdot 10^6$	65,95	-8,39	$1,41 \cdot 10^{28}$	-155,37	-132,8	$8,13 \cdot 10^9$
727	226,29	-26,15	$6,38 \cdot 10^7$	71,85	-149,42	$1,84 \cdot 10^{19}$	-154,98	-123,2	$2,73 \cdot 10^6$

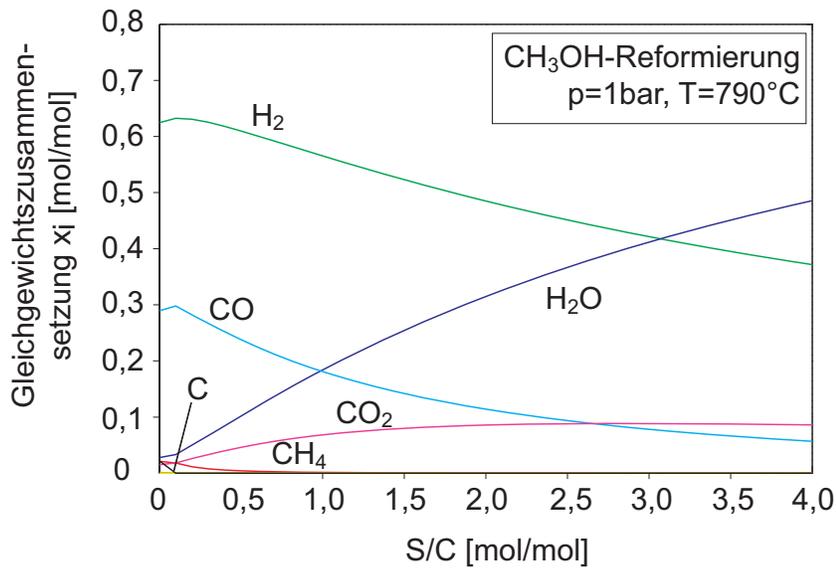
**Tabelle 5.1:** Thermodynamische Daten der Methanol- und Methandampfreformierung sowie der Methanbildung aus Methanol

600°C hauptsächlich über die Methanspaltung ab. Wie oben beschrieben, liegt Methan bei der Methanoldampfreformierung als Nebenprodukt über die Methanbildung vor, Gleichung 5.4. Das Gleichgewicht dieser Reaktion verschiebt sich aber mit zunehmender Temperatur auf die Seite der Edukte, so dass immer weniger Methan gebildet wird. Somit fehlt das Edukt für die Kohlenstoffbildung. In Tabelle 5.1 sind die thermodynamischen Daten für die molare Reaktionsenthalpie  $\Delta h_m$ , freie molare Reaktionsenthalpie  $\Delta g_m$  sowie die Gleichgewichtskonstante K für die Methan-, die Methanoldampfreformierung und die Methanbildung zusammengefasst. Die Stoffdaten sind [8] entnommen.

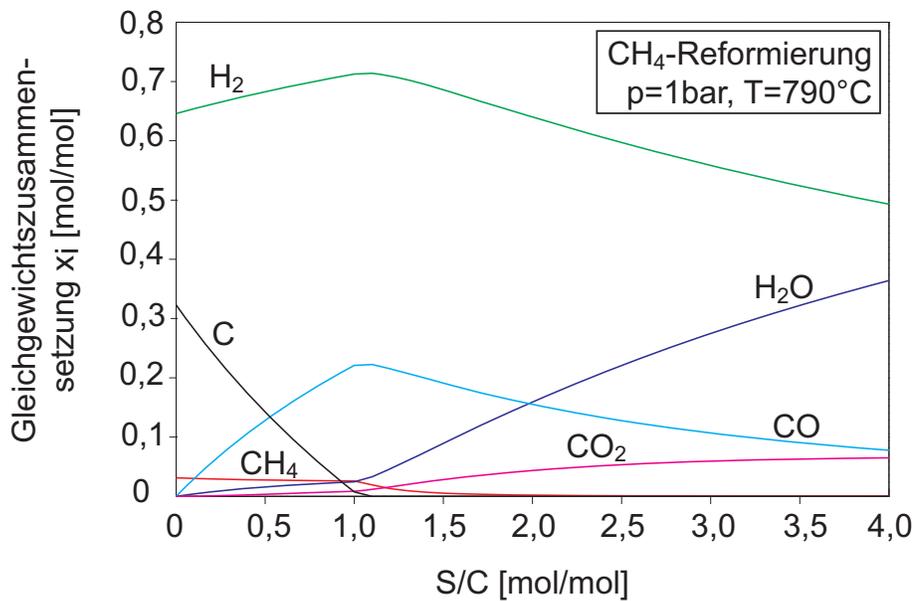
Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die Gleichgewichtszusammensetzung des Anodengases nach der Reformierung bei 790°C als Funktion des S/C-Verhältnisses. Im Bereich der minimalen S/C-Verhältnisse für den SOFC-Betrieb, 0,8 für Methanol und 1,5 für Methan, nimmt die Wasserstoffkonzentration mit zunehmendem Wassergehalt ab, so dass ein S/C-Verhältnis möglichst nahe am theoretischen Wert zur Kohlenstoffvermeidung gewählt wird. Eine hohe Wasserstoffkonzentration wird angestrebt, da sie nach Gleichung 2.10 zu einer hohen Nernstspannung führt. Für Methan wird in der Praxis ein S/C-Verhältnis von circa 2 gewählt, um die Kohlenstoffbildung sicher zu vermeiden.

### 5.1.2 Betriebserfahrungen mit Methanol

Die obigen Berechnungen zur Kohlenstoffbildung beruhen auf der Bedingung, dass die Reformierung vollständig abläuft, wie in Kapitel 2.4.2 be-



**Abbildung 5.2:** Gleichgewichtszusammensetzung der Methanoldampfrefor-  
mierung als Funktion des S/C-Verhältnisses

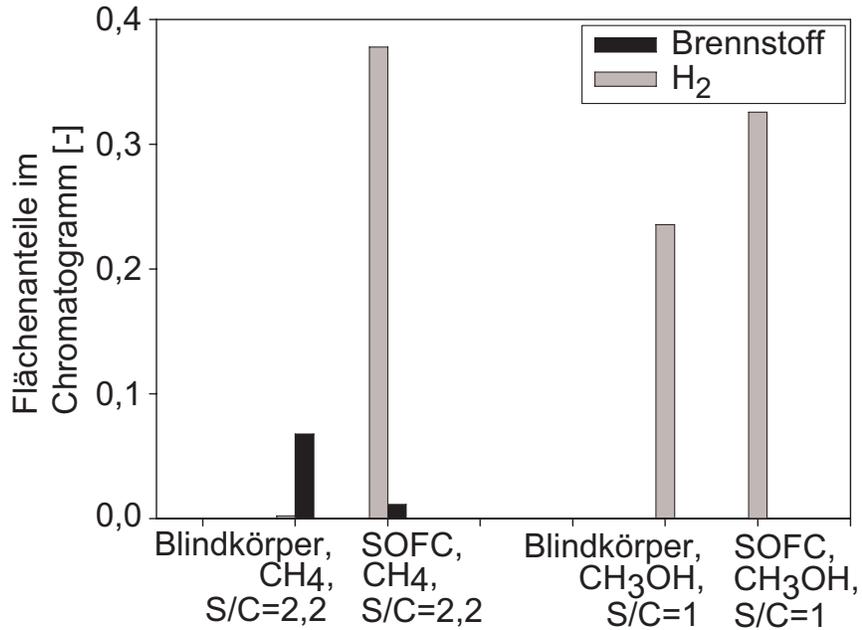


**Abbildung 5.3:** Gleichgewichtszusammensetzung der Methandampfrefor-  
mierung als Funktion des S/C-Verhältnisses

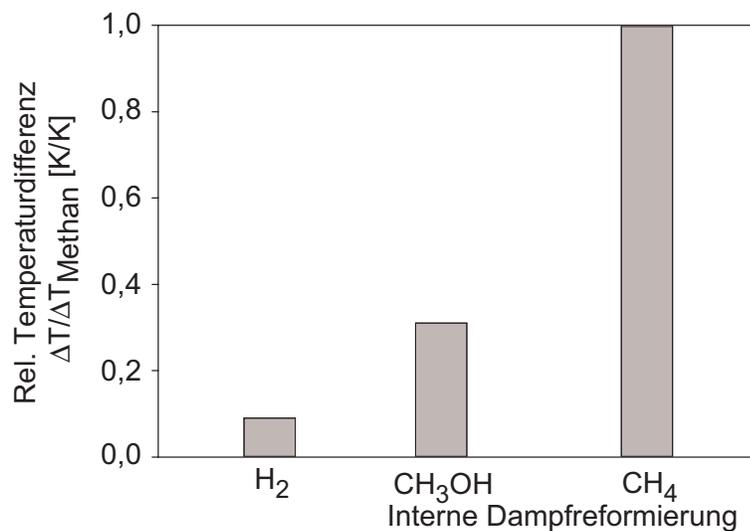
schrieben. Diese Annahme wird nun überprüft. Dazu wird ein Gasgemisch aus Methanol und Wasser bzw. Methan und Wasser bei Betriebstemperatur zum Einen an der Zelle und zum Anderen an einem gleich großen inerten Aluminiumoxidkörper vorbeigeleitet. Die Produktzusammensetzung wird im Anschluss im Gaschromatographen analysiert. Abbildung 5.4 zeigt für die Methan- und Methanoldampfreformierung Brennstoff- und Wasserstoffanteile jeweils nach dem Blindkörper und nach der Zelle. Wegen großer Mengen an Wasser liefert die Gasanalyse nur qualitative Angaben zur Gaszusammensetzung (Kapitel 4.4.2). Zur Feststellung der vollständigen Reformierung ist es aber ausreichend zu wissen, dass kein Brennstoff mehr im Produktgas enthalten ist.

Für Methan zeigt sich wie erwartet, siehe z.B. [1], [10], [18], [20], [60], [72] und deren Referenzen, eine vollständige Umsetzung mit der Zelle. Ohne Katalysator ist dagegen noch Methan im Abgas vorhanden. Nach den gaschromatographischen Ergebnissen wird auch Methanol vollständig umgesetzt. Die Berechnungsmethode zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung nach Kapitel 2.4.2 ist folglich auch für Methanol zulässig. Die Gasanalyse zeigt daneben, dass Methanol auch ohne Zelle reformiert wird. Wie Tabelle 5.1 zeigt, sind sowohl die Methan- als auch die Methanoldampfreformierung endotherm und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte. Im Gegensatz zur Methandampfreformierung ist die Methanoldampfreformierung aber im interessierenden Temperaturbereich deutlich exergonisch. Aufgrund der vorliegenden Messergebnisse wird geschlossen, dass es die Kinetik der Methanoldampfreformierung zulässt, dass Methanol in dem beschriebenen Teststand bei den vorliegenden Temperaturen vollständig umgesetzt werden kann.

Der Unterschied im Reformierungsverhalten zwischen Methan und Methanol hat Konsequenzen auf den Temperaturgradient über der Zelle. Bei Betrieb mit Methanol muss der Temperaturgradient deutlich geringer sein als bei der Methanreformierung, da der Eingangsbereich der Zelle nicht durch die Reformierung abgekühlt wird. Für großflächige Zellen bedeutet das einen Vorteil für die Verwendung von Methanol im Vergleich zum Betrieb mit Methan, da geringere thermisch induzierte Spannungen entstehen. Abbildung 5.5 zeigt den relativen Temperaturunterschied zwischen Gasein- und Gasaustritt für Methan



**Abbildung 5.4:** Brennstoff- und Wasserstoffanteile nach Zelle und Blindkörper bei Methan- und Methanoldampfreformierung



**Abbildung 5.5:** Relative Temperaturdifferenz über der Zelle bei Wasserstoff, Methanol und Methan, bezogen auf die Temperaturdifferenz bei interner Methandampfreformierung

mit  $S/C=2,2$ , Methanol  $S/C=1$  und Wasserstoff, jeweils bezogen auf die Temperaturdifferenz bei Methandampfreformierung. Die Temperaturdifferenz wird aus den Messwerten der Thermolemente 1, Gaseintritt, und Thermolement 8, Gasaustritt, gebildet, siehe Abbildung 4.3.

Für die Langzeitversuche mit Methanol wurde ein  $S/C$ -Verhältnis von 0,8 gewählt. Die Zelle konnte damit stabil und ohne Kohlenstoffablagerungen betrieben werden. Bei diesem Wassergehalt und  $790^{\circ}\text{C}$  wird eine Leerlaufspannung von 0,997V gemessen. Die Nernstspannung wurde zu 0,9969V berechnet. Aus der guten Übereinstimmung zwischen gemessener Leerlaufspannung und berechneter Nernstspannung wird geschlossen, dass weder eine relevante Gasleckage noch ein Auskondensieren von Wasser auf dem Weg zum Teststand vorliegt.

## 5.2 Degradationsbestimmung

Die Bestimmung der Degradation ist rechnerisch auf verschiedenen Wegen möglich. Zunächst werden die verwendeten Methoden vorgestellt, im Anschluss daran wird die Degradation der Versuchszellen ermittelt.

### 5.2.1 Rechnerische Bestimmung der Degradation

Unter Degradation versteht man allgemein die Verschlechterung einer untersuchten Eigenschaft. Die Nomenklatur in der Literatur zur Degradation von Brennstoffzellen ist nicht eindeutig. Die sich verschlechternde Eigenschaft ist der Widerstand der Zelle. Die Degradation wird jedoch meist als Änderung der Spannung, Stromdichte oder der Leistung ausgedrückt, da diese Werte einer Messung leichter zugänglich sind.

Die Bestimmungsmethoden auf Basis der Gleichungen 5.5 bis 5.8 sind dazu geeignet, die Degradation global über die betrachtete Betriebszeit zu beschreiben. Daraus kann aber nicht der Schluss gezogen werden, dass die Degradation der Zelle über die Betriebszeit gleichförmig verläuft, siehe Kapitel

3.2. Die Zahlenwerte der verschiedenen Verfahren können nicht untereinander verglichen werden. Eine Umwandlung der genannten Arten der Degradationsbestimmung ist auf rechnerischem Weg nicht möglich, da die Zell- und Systemcharakteristik bei jeder Bestimmungsart mit eingeht. Die einzelnen Verlustanteile sind quantitativ nicht bekannt. Nur bei Kenntnis der U-I-Kennlinie und des Spannungsverlaufs während der Betriebsdauer können die Bestimmungsarten der Degradation ineinander überführt werden.

Zum Vergleich von Degradationswerten zwischen verschiedenen Arbeiten muss deren Bestimmungsweise daher genau angegeben werden. Zur Identifikation der Bestimmungsweise sind folgende Angaben nötig:

- Spannung oder Leistung
- Stromdichte
- Anodengaszusammensetzung
- Betriebsintervall und Gesamtbetriebsdauer
- Betriebstemperatur

Es können zwei Bestimmungsarten unterschieden werden. Zum Einen die Angabe einer relativen Änderung der beobachteten Größe nach einer definierten Betriebszeit durch Bezug auf deren Anfangsgröße. Zum Anderen kann eine zeitliche Änderung berechnet werden, indem die Änderung der beobachteten Größe auf die Betriebszeit bezogen wird. Die Indizes A und E in den Gleichungen bezeichnen die Werte am 'Anfang' und 'Ende' der untersuchten Betriebsdauer. Der Index B verweist auf Einstellungen, die während des Versuchs vorlagen.

#### *Bestimmungsarten der relativen Änderung*

- Änderung der Spannung U oder Leistung  $P_{el}$  bei einer gewählten Stromdichte i aus der Kennlinie

$$\frac{\Delta U_i}{U_{i,A}} = \frac{U_{i,E} - U_{i,A}}{U_{i,A}} \quad (5.5)$$

Bestimmungsmethode	Degradation	Anfangswert	Endwert
nach Gleichung 5.5	-33,10%	0,80V bei 0,4375A/cm <sup>2</sup>	0,54V bei 0,4375A/cm <sup>2</sup>
nach Gleichung 5.6	-22,24%	0,2558A/cm <sup>2</sup> bei 0,6V	0,3127A/cm <sup>2</sup> bei 0,6V
nach Gleichung 5.7	-24,7%	0,726V	0,547V
nach Gleichung 5.8	-3,79·10 <sup>-2</sup> %/h	491h Betrieb	

**Tabelle 5.2:** Degradationsbestimmung nach Gleichung 5.5 bis 5.8 am Beispiel der Zelle Lk<sub>7</sub>kM1

- Änderung der Leistung  $P_{el}$  oder Stromdichte  $i$  bei einer gewählten Spannung  $U$  aus der Kennlinie

$$\frac{\Delta P_{el,U}}{P_{el,U,A}} = \frac{P_{el,U,E} - P_{el,U,A}}{P_{el,U,A}} \quad (5.6)$$

- Änderung der Spannung  $U$  bei Betriebsstromdichte  $i_B$  aus dem U-t-Verlauf

$$\frac{\Delta U_{i_B}}{U_{i_B,A}} = \frac{U_{i_B,E} - U_{i_B,A}}{U_{i_B,A}} \quad (5.7)$$

### Bestimmungsart der zeitlichen Änderung

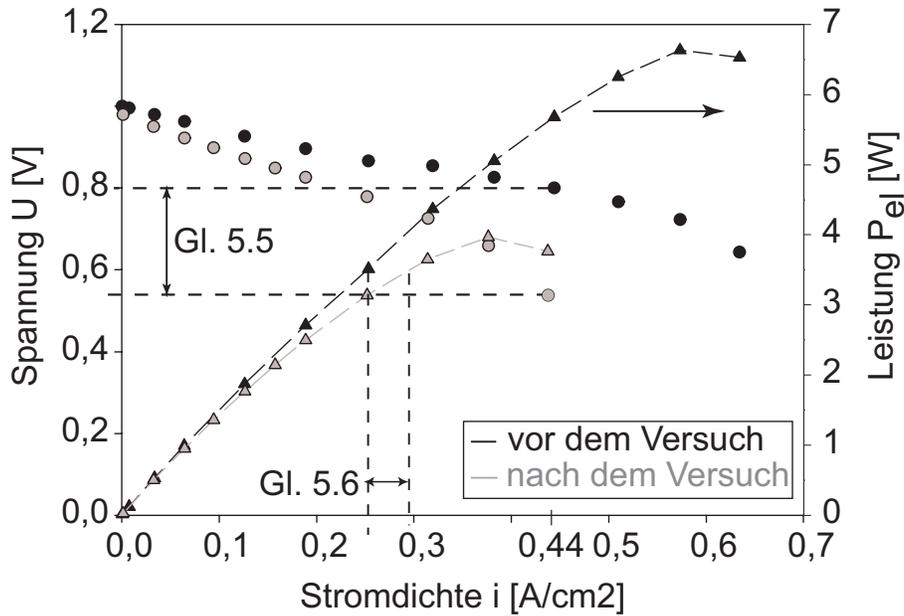
Änderung der Spannung bei Betriebsstromdichte  $i_B$  aus der U-t-Linie

$$\frac{\Delta U_{i_B}}{t} = \frac{U_{i_B,E} - U_{i_B,A}}{t} \quad (5.8)$$

Abbildung 5.6 veranschaulicht die Methoden der Degradationsbestimmung nach den Gleichungen 5.5 und 5.6. Am Beispiel der Zelle Lk<sub>7</sub>kM1 wird die Degradation auf verschiedene Arten berechnet. Wie Tabelle 5.2 zeigt, unterscheiden sich die Zahlenwerte deutlich. Die Degradationswerte der Versuchszellen werden im Anschluss berechnet.

### 5.2.2 Degradation der Versuchszellen

Abbildung 5.7 zeigt die Veränderung der Spannung der Versuchszellen Lu<sub>7</sub>uM1, Lu<sub>7</sub>uM2, Lu<sub>7</sub>uM3, Lk<sub>7</sub>uW1, Lk<sub>7</sub>uW2, Lk<sub>7</sub>kM1 und Lk<sub>7</sub>kM2 über die

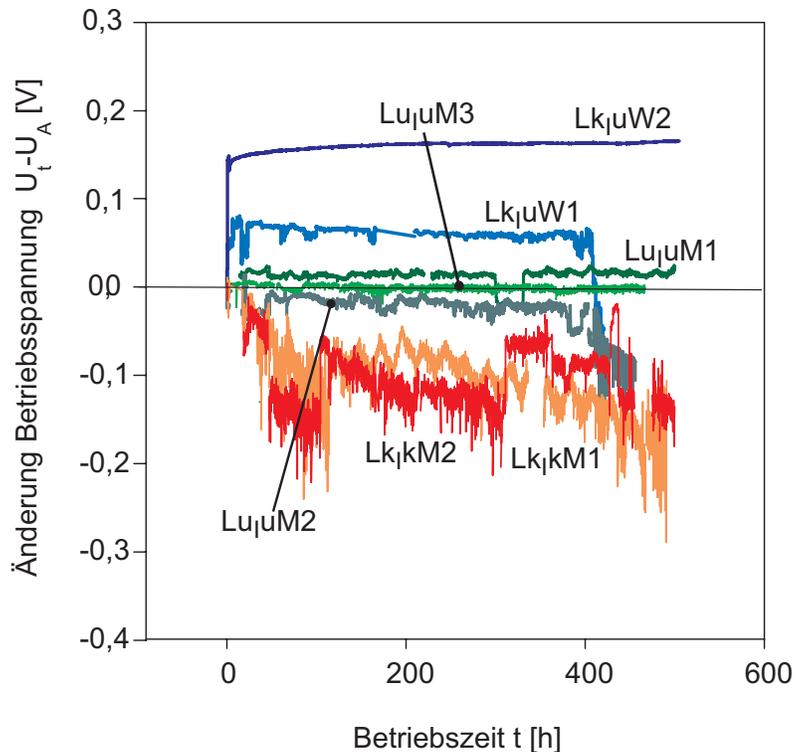


**Abbildung 5.6:** Veranschaulichung der Degradationsbestimmung aus der  $U$ - $i$ - und der  $P_{el}$ - $i$ -Kennlinie am Beispiel der Zelle  $Lk_7kM1$

Versuchsdauer. Wie in Kapitel 4.3 bereits beschrieben, werden die  $Lk_7uW$ - und  $Lk_7kM$ -Zellen bei Stromdichten  $>0,3A/cm^2$  betrieben, die  $Lu_7uM$ -Zellen bei Stromdichten  $<0,3A/cm^2$ . Die Zellen unterscheiden sich weiterhin im Brennstoff. Für die  $Lk_7kM$ - und  $Lu_7uM$ -Zellen wird Methanol bei einem Wasser-Kohlenstoff-Verhältnis, S/C-Verhältnis, von 0,8 verwendet, für die  $Lk_7uW$ -Zellen dagegen Wasserstoff, befeuchtet bei Raumtemperatur.

Mit Ausnahme der  $Lk_7uW$ -Zellen weist der Spannungsverlauf der Zellen Schwankungen auf. Die Dauer dieser Schwankungen beträgt circa 24h. Diese Schwankungen weist auch der Temperaturverlauf der Zellen und des Wasserbades auf. Wie in Abbildung 4.1 skizziert, wird für den Betrieb der  $Lk_7kM$ - und  $Lu_7uM$ -Zellen Methanol in einem  $35^\circ C$  warmen Wasserbad befeuchtet. Die Wasserzufuhr bei den  $Lk_7uW$ -Zellen erfolgt bei Raumtemperatur. Ursächlich für die Spannungsschwankung ist die Temperaturschwankung des Wasserbades, die einen unterschiedlichen Wasseranteil im Anodengas zur Folge hat.

In Tabelle 5.3 ist die Veränderung der einzelnen Zellen zusammengefasst. Die Werte  $U_{iB,A}$  und  $U_{iB,E}$  zur Berechnung der relativen Änderung nach Gleichung 5.7 sind Mittelwerte über 1h zu Beginn und am Ende des Versuchs. Als Be-



**Abbildung 5.7:** Änderung der Betriebsspannung während des Versuchs

triebsdauer  $t_B$  werden mit Ausnahme der Zellen  $Lu_IuM2$  und  $Lk_IuW1$  die Werte aus Tabelle 4.7 verwendet. Bei den Zellen  $Lu_IuM2$  und  $Lk_IuW1$  ist der starke Abfall am Ende des Versuches auf den Ausfall der Heizung zurückzuführen. Zur Berechnung der Degradation wurden deswegen nur die Daten bis 402h bzw. 404h berücksichtigt. In Abbildung 5.7 ist der Zeitpunkt  $t=0$  der Beginn

	Relative Spannungsänderung in [%] nach	
	Gleichung 5.7	über die Betriebszeit
$Lu_IuM1$	2,0	500h
$Lu_IuM2$	0,8	402h
$Lu_IuM3$	0,07	491h
$Lk_IuW1$	3,2	404h
$Lk_IuW2$	3,9	504h
$Lk_IkM1$	-24,7	491h
$Lk_IkM2$	-20,1	500h

**Tabelle 5.3:** Degradationswerte der Versuchszellen

der Langzeitversuche nach Abschluss des Aufheizens und der Aufnahme der U-I-Kennlinie, wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Während des Versuchs mit der Zelle Lk<sub>7</sub>kM2 musste die Stromdichte einige Male angepaßt werden, um ein zu starkes Absinken der Spannung zu vermeiden. Die Änderung betrug maximal 11%. Dadurch ergeben sich die Sprünge im Spannungsverlauf in Abbildung 5.7. Die Degradation wurde für diese Zelle über die Leistung nach Gleichung 5.7 bestimmt. Bei der Zelle Lk<sub>7</sub>uW1 stieg die Spannung während des Versuchs stark an. Die Stromdichte wurde in drei Schritten von 0,5 auf 0,6625A/cm<sup>2</sup> erhöht, damit die Spannung vergleichbar zur Zelle Lk<sub>7</sub>uW2 blieb. Daher erfolgt die Bestimmung der Degradation nach Gleichung 5.7 durch Mittelung über diese drei Abschnitte. Das Verhalten der Zellen Lk<sub>7</sub>kM2 und Lk<sub>7</sub>uW1 kann nicht mit Versuchsbedingungen erklärt werden. Bei der Besprechung des Degradationsmodells in Kapitel 5.5.2 wird darauf eingegangen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die überkritischen Lk<sub>7</sub>kM-Zellen deutlich verschlechtern, um mehr als -15%, und die unkritischen Lu<sub>7</sub>uM-Zellen nahezu konstant bleiben. Die Lk<sub>7</sub>uW-Zellen, die bei hoher Stromdichte, aber unkritischer Spannung betrieben werden, weisen in den ersten 24h eine starke Verbesserung auf und haben dann ebenfalls einen nahezu konstanten Wert.

### 5.3 Mikroskopische Veränderungen

Wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, werden nachfolgend die einzelnen Degradationsmechanismen anhand der Zellkomponenten Kathode, Elektrolyt, Anode und Grenzschichten diskutiert. Es wird untersucht, ob in der vorliegenden Konfiguration die Mechanismen ablaufen und, wenn möglich, wird deren Ausmaß quantitativ bestimmt. Das letzte Teilkapitel fasst zusammen, welche Mechanismen ausgeschlossen werden können und welche berücksichtigt werden müssen.

### 5.3.1 Kathode

#### *Chromvergiftung*

Eine Inhibierung der Kathode durch Chromvergiftung kann ausgeschlossen werden, da ein Kathodenhalter aus Aluminiumoxid eingesetzt wurde.

#### *Kathodenzersetzung*

Die Kathodenzersetzung kann bei Normalbetrieb ausgeschlossen werden.

### 5.3.2 Elektrolyt

#### *Elektrolytalterung*

Wie in Kapitel 3.3.2 aufgezeigt, tritt bei Temperaturen unter 900°C nach dem derzeitigen Stand der Kenntnis keine Elektrolytalterung auf.

#### *Bruch*

Ein Elektrolytbruch kann an der plötzlichen Abnahme der Leistung sowie den stark ansteigenden Temperaturen einfach erkannt werden. Daher kann eine Beschädigung des Elektrolyten für die untersuchten Zellen während des Betriebs ausgeschlossen werden. Beim Abkühlen der Zellen nach dem Betrieb sind bei einigen Zellen Risse entstanden. Dieses Ereignis hat aber nur lokal Auswirkung und beeinflusst die Auswertung nicht.

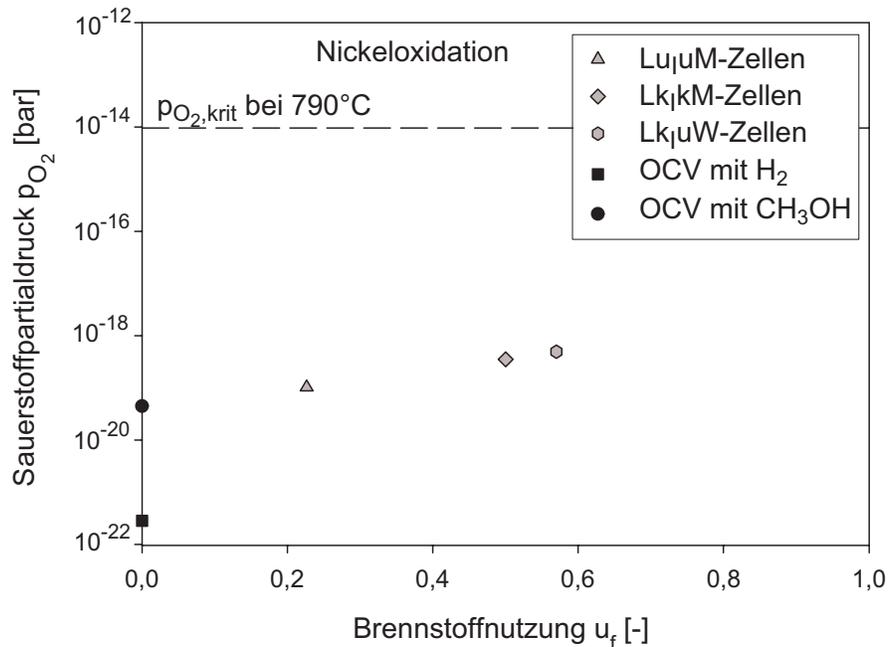
### 5.3.3 Anode

#### *Kohlenstoffablagerung*

Die Kohlenstoffablagerung ist durch ein ausreichend hohes S/C-Verhältnis ausgeschlossen und es wurden keine Ablagerungen an Zelle oder Halter gefunden.

#### *Schwefelvergiftung*

Die Vergiftung der Anode durch Schwefel ist ausgeschlossen, da Flaschengase ohne Schwefel verwendet wurden.



**Abbildung 5.8:** Kritischer Sauerstoffpartialdruck zur Nickeloxidation und Sauerstoffpartialdruck an der Anode für  $Lu_{1\mu}M$ -,  $Lk_{1k}M$ -,  $Lk_{1\mu}W$ -Zellen und bei Leerlauf bei Wasserstoff- und Methanolbetrieb

### *Nickeloxidation*

Wie in Kapitel 3.3.3 erläutert, kann die Nickeloxidation im Betrieb über zwei Mechanismen erfolgen. Entweder wird der kritische Sauerstoffpartialdruck überschritten oder das Anodenpotenzial erreicht das Nickelpotenzial.

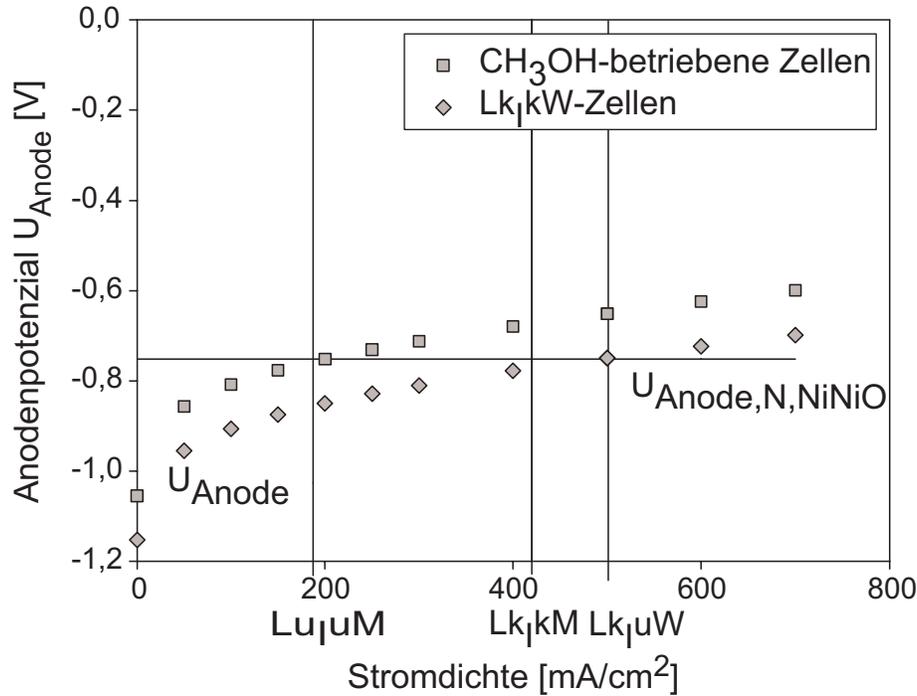
Der Sauerstoffpartialdruck bei Leerlauf und bei Betriebsbedingungen für die Brennstoffe Wasserstoff und Methanol wird nach Bestimmung der Wasser- und Wasserstoffanteile nach Gleichung 3.7 berechnet. Abbildung 5.8 zeigt in Abhängigkeit von der Brennstoffnutzung  $u_f$  den Sauerstoffpartialdruck für die genannten Konfigurationen. Der Sauerstoffpartialdruck liegt für alle Konfigurationen deutlich unter dem kritischen Wert. Bei der Zelltemperatur ( $T=1063K$ ) beträgt der kritische Sauerstoffpartialdruck des Systems Ni/NiO  $9,57 \cdot 10^{-15}$  bar (Gleichung 3.6).

Das Kriterium für Nickeloxidation in Abhängigkeit vom Anodenpotenzial for-

muliert Ungleichung 5.9. Da das Anodenpotenzial negativ ist, muss es im Vergleich zum Potenzial der Nickeloxidation größer werden. Im Unterschied zu Nehter [75] (siehe Kapitel 3.3) wird zur Bestimmung des Anodenpotenzials im Betrieb  $U_{Anode}$  neben den Aktivierungs- und Konzentrationsverlusten auch der ohmsche Widerstand der Anode berücksichtigt, Gleichung 5.11. Die Berechnung des Anodenpotenzials im Gleichgewicht  $U_{Anode,N}$  für die Nickeloxidation und die Wasserbildung erfolgt nach Umformulierung von Gleichung 2.13 über den Term des Sauerstoffpartialdrucks auf der Anodenseite (Gleichung 5.11).

Die Aktivierungsüberspannung wird entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung 5.12 berechnet. Der Transferkoeffizient  $\beta$  beschreibt, wie die Reaktionsrate von der Überspannung beeinflusst wird [67]. Für die Anode der SOFC beträgt  $\beta$  circa 0,73 nach Messungen von Stübner [93]. Stübner weist außerdem darauf hin, dass  $\beta$  von der Temperatur und dem Wasserpartialdruck beeinflusst wird. Die Austauschstromdichte  $i_0$  beschreibt den Stromfluss im Gleichgewicht. Da ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt, sind die Ströme der Hin- und Rückreaktion aber gleich, so dass von außen kein Strom gemessen werden kann [33]. Je höher die Austauschstromdichte ist, desto besser kann die Reaktion an der Elektrode ablaufen. Für die Austauschstromdichte der Anode wird ein Wert von  $5000\text{A}/\text{cm}^2$  nach Chan et al. [13] verwendet. Nach den Berechnungen von Nehter [75] beträgt die Konzentrationsüberspannung für eine ähnliche Versuchskonstellation maximal 10mV und wird daher vernachlässigt.

Der ohmsche Widerstand der Zelle wird aus der Steigung des linearen Teils der Kennlinien bestimmt. Dazu wird ein Mittelwert über die Kennlinien der Versuchszellen gebildet. Die Kennlinien wurden mit Wasserstoff vor den Langzeitversuchen aufgenommen. Der ermittelte Widerstand von  $0,39\ \Omega\text{cm}^2$  wird zu jeweils 2/5 auf die Kathode und den Elektrolyten aufgeteilt und zu 1/5 der Anode zugeschrieben. Mit diesen Angaben wurde das Anodenpotenzial der Versuchszellen bestimmt. Abbildung 5.9 zeigt das berechnete Anodenpotenzial aufgetragen über der Stromdichte. Für das Anodenpotenzial sind zwei Verläufe eingezeichnet. Die quadratischen Symbole repräsentieren die Gaszusammensetzung der  $\text{Lu}_1\text{uM}$ - und  $\text{Lk}_7\text{kM}$ -Zellen, die Rauten die der  $\text{Lk}_7\text{uW}$ -



**Abbildung 5.9:** Anodenpotenziale der Versuchszellen nach Gleichung 5.11

Zellen. In Abbildung 5.9 sind die Stromdichten der Versuchszellen  $Lu_IuM$  (187,5mA),  $Lk_IkM$  (420mA) und  $Lk_IuW$  (500mA) als senkrechte Linien eingezeichnet.

$$U_{Anode,N,NiNiO} < U_{Anode} \quad (5.9)$$

$$U_{Anode} = U_{Anode,N,H_2H_2O} + \Delta U_{Ak} + \Delta U_{Konz} + R_{Anode} \cdot I \quad (5.10)$$

$$U_{Anode,N} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \sqrt{a_{O_2,Anode}} \quad (5.11)$$

$$\Delta U_{Ak} = \frac{RT}{\beta zF} \cdot \operatorname{arcsinh} \frac{i}{2 \cdot i_{0,Anode}} \quad (5.12)$$

Wie in Abbildung 5.9 dargestellt, ist das Anodenpotenzial der  $Lu_IuM$ -Zellen mit -0,757V geringer als das des Nickelpotenzials von -0,751V. Die  $Lk_IkM$ -Zellen (-0,668V) liegen deutlich oberhalb der kritischen Spannung zur Nickeloxidbildung. Die  $Lk_IuW$ -Zellen (-0,749V) erfüllen formal das Kriterium zur Nickeloxidation. Nach dieser Analyse sollte der Prozess der Nickelox-

diaton bei den  $\text{Lu}_I\text{uM}$ -Zellen nicht stattfinden, während er bei den  $\text{Lk}_I\text{kM}$ - und  $\text{Lk}_I\text{uW}$ -Zellen ablaufen sollte. Es muss aber berücksichtigt werden, dass das Anodenpotenzial der  $\text{Lu}_I\text{uM}$ - und  $\text{Lk}_I\text{uW}$ -Zellen nur 6mV unterhalb bzw. 2mV oberhalb des kritischen Anodenpotenzials liegt. Bei welchen Zellen die Nickeloxidation nachgewiesen werden kann und wie sie sich auf das Degradationsverhalten auswirkt, wird im Degradationsmodell (Kapitel 5.5.1) untersucht.

### *Nickelaustrag*

Im Folgenden wird für die gegebenen Versuchsbedingungen die maximal mögliche ausgetragene Nickelmenge über gasförmige Nickelspezies berechnet. Die Berechnung beruht auf den gemessenen ausgetragenen Nickelmengen von Stübner [93]. Stübner misst im Experiment bei  $950^\circ\text{C}$ , bei einem Anodengasfluss von 1,9l/min mit einem Wassergehalt von 3Vol% einen Wert von  $5,92 \cdot 10^{-9} \text{g/h}$  ausgetragenen Nickelstrom  $\dot{w}_{\text{Ni}}$ . Dieser Wert wird für den hier vorliegenden Gesamtanodengasfluss von 1l/min halbiert. Hintergrund für diese Annahme ist, dass die ausgetragene Nickelmenge von den Partialdrücken im Anodengas abhängt. Nach Gleichung 5.13 berechnet sich bei einer Versuchsdauer von 500h die ausgetragene Nickelmenge  $w_{\text{Ni,aus}}$  zu  $1,48 \cdot 10^{-6} \text{g}$ .

Das in der Anode enthaltene Nickel  $w_{\text{Ni,ges}}$  wird aus den Herstellerangaben nach Gleichung 5.14 zu 5,63g berechnet. In der Anode ist Nickel mit einem Volumenanteil von 40% bezogen auf den Feststoffanteil enthalten, sowohl in der Anodensubstratschicht als auch in der Anodenfunktionsschicht [90]. Die Gesamtmasse der Anode  $w_{\text{Anode}}$  wird aus der Masse der Zelle nach der Reduktion berechnet, d.h. die Massen von Kathode und Elektrolyt werden vernachlässigt. Der Mittelwert für die Masse der Zelle nach Reduktion wurde zu  $w_{\text{Zelle}}=w_{\text{Anode}}=11\text{g}$  ermittelt. Zur Abschätzung der Nickelmasse in der Anode wird eine Dichte des Anodencermets von  $6950\text{kg/m}^3$  nach Boder [10] bei einer Porosität  $>30\%$  verwendet.

$$w_{\text{Ni,aus}} = \dot{w}_{\text{Ni,aus}} \cdot t_{\text{Betrieb}} = 1,48 \cdot 10^{-6} \text{g} \quad (5.13)$$

$$w_{\text{Ni,ges}} = 0,4 \cdot V_{\text{Anode}} \cdot \rho_{\text{Ni}} = 0,4 \cdot \frac{w_{\text{Anode}}}{\rho_{\text{Anode}}} \cdot \rho_{\text{Ni}} \approx 5,6 \text{g} \quad (5.14)$$

$$\frac{w_{\text{Ni,aus}}}{w_{\text{Ni,Anode}}} \approx 2,6 \cdot 10^{-7} \quad (5.15)$$

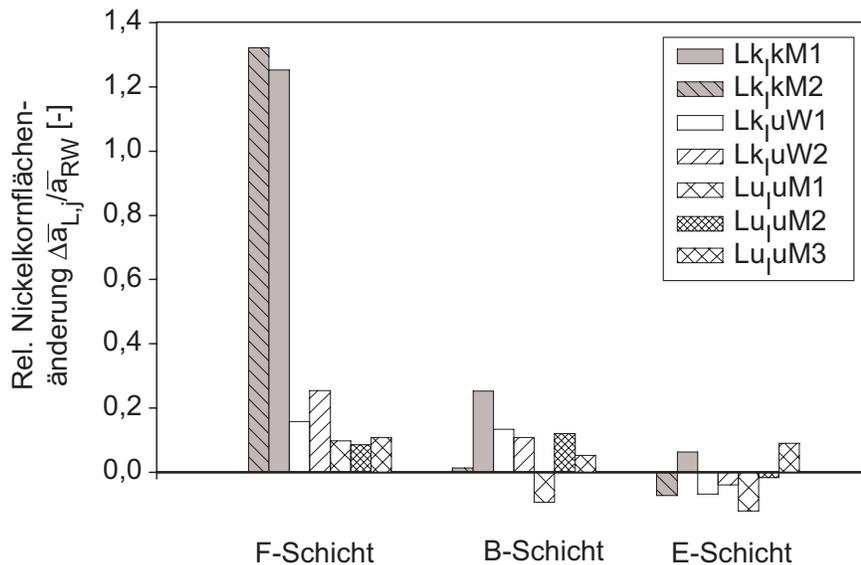
Dies führt zu einem maximal möglichen Austrag des Nickels von  $2,6 \cdot 10^{-5}\%$ , siehe Gleichung 5.15. Bei einem so geringen Wert wird keine Änderung der Eigenschaften der Anode erwartet, auch wenn das Nickel nur an einer Stelle ausgetragen würde.

Es ist nicht einfach möglich, die ausgetragenen Nickelmenge genauer zu bestimmen, als mit der von Stübner [93] angewendeten Auffangmethode. Die Anfangsmenge von Nickel aus nicht betriebenen Proben kann nur im Mittel bestimmt werden. Quantitative Messverfahren zur Bestimmung der Nickelmenge in der betriebenen Probe sind das Auslösen des Nickels in einem Salzsäurebad oder die Oxidation von Ni zu NiO. Vor und nach der Behandlung wird die Probe gewogen und so kann das ausgelöste Nickel oder der angelagerte Sauerstoff bestimmt werden und die enthaltene Menge Nickel berechnet werden. Beide Methoden führen zu einer starken Veränderung der Probe, so dass sie nicht oder nur stark eingeschränkt für weitere Untersuchungen geeignet ist.

### *Nickelsintern*

Zur Analyse des Sinterns der Nickelkörner werden die Zellen in drei Schnitten entlang der Gasflussrichtung und an drei Stellen innerhalb der Anode untersucht (Abbildung 4.11). Mit dem in Kapitel 4.4.5 beschriebenen Algorithmus wird die mittlere Kornquerschnittsfläche  $\bar{a}$  der Nickelkörner ermittelt.

Zur Darstellung der Ergebnisse wird die Veränderung der Nickelkornquerschnittsfläche einer Langzeitzelle  $\Delta\bar{a}_{L,j}$  bestimmt. Dazu wird die Differenz aus der mittleren Nickelkornquerschnittsfläche der L-Zelle  $\bar{a}_{L,j}$  mit dem Mittelwert der nur reduzierten Zelle RW  $\bar{a}_{RW}$  gebildet und auf die Zelle RW bezogen (Gleichung 5.16). Die nur reduzierte Zelle stellt den Ausgangszustand dar. Die Ausgangszellen RM und RW weichen nach der Bildauswertung auch geringfügig untereinander ab. Der Unterschied beträgt in der F-Schicht  $0,128\mu\text{m}^2$ , in der B-Schicht  $0,439\mu\text{m}^2$  und in der E-Schicht  $0,421\mu\text{m}^2$ . In der F-Schicht ist die Abweichung geringer als in der B- und E-Schicht, da unterhalb des Elektrolyten, zur Vergrößerung der Dreiphasengrenze, das Gefüge feiner ist.



**Abbildung 5.10:** Mittlere Nickelkornflächenänderung der Versuchszellen als Funktion der Anodentiefe

$$\frac{\Delta \bar{a}_{L,j}}{\bar{a}_{RW}} = \frac{\bar{a}_{L,j} - \bar{a}_{RW}}{\bar{a}_{RW}} \quad (5.16)$$

Die Veränderung der Nickelkornquerschnittsfläche der Langzeitzellen in der F-, B- und E-Schicht zeigt Abbildung 5.10. Die Veränderung der Langzeitzellen ist in der F-Schicht am ausgeprägtesten. Dabei weisen die Lk<sub>j</sub>kM-Zellen unter den Langzeitzellen die deutlichste Veränderung auf, gefolgt von den Lk<sub>j</sub>uW- und Lu<sub>j</sub>uM-Zellen. Eine stärker ausgeprägte Veränderung in der F-Schicht im Vergleich zur B- und E-Schicht ist zu erwarten, da dort die größten Stoff- und Temperaturgradienten auftreten.

Zwischen den Schnitten O, M und U, entlang der Gasströmungsrichtung, ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in der Nickelkornfläche.

### 5.3.4 Grenzschichten

#### *Elektrode-Elektrolyt*

##### Zwischenphasen

##### Kathode-Elektrolyt:

Die Prozessbedingungen während der Herstellung sind so gewählt, dass sich keine  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Schicht bildet. Die Kathode wird  $1100^\circ\text{C}$  gesintert [24]. Zyklierungen wurden nicht vorgenommen, die zur Bildung von LZO führen können.

##### Anode-Elektrolyt:

Silikatschichten, die den Widerstand auf der Anodenseite erhöhen, können aufgrund der EDS-Analysen ausgeschlossen werden.

##### Delamination

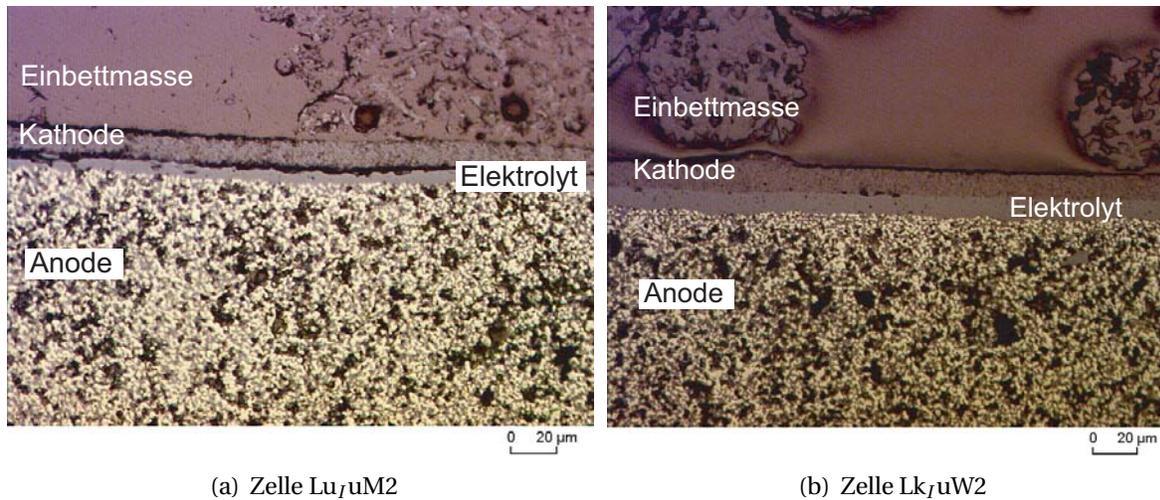
Die Schnitte aller Zellen wurden im Lichtmikroskop bei 500facher Vergrößerung auf Abhebung von Anode oder Kathode vom Elektrolyten untersucht. Dabei wurden bei 9 von 15 Zellen unabhängig von den Versuchsbedingungen delaminierte Bereiche festgestellt. Bis auf eine Stelle handelt es sich stets um Kathodendelamination.

Für die Delamination ist eine Temperatur-, Strom- oder Redoxzyklierung oder die Bildung von Zwischenphasen verantwortlich. Diese Phänomene treten bei den Versuchen nicht auf. Da an einigen Stellen die Kathode ganz fehlt, wird als Ursache für diese Delamination das Zersägen der Zellen angesehen. Abbildung 5.11(a) zeigt ein Beispiel für einen delaminierten Bereich einer  $\text{Lu}_7\text{uM}$ -Zelle, Abbildung 5.11(b) zeigt eine intakte Grenzschicht für eine  $\text{Lk}_7\text{uW}$ -Zelle. Die kreisförmigen Einschlüsse oberhalb der Kathode sind dem Harz zugegebene Partikel, die die Härte zwischen Einbettmasse und Zelle angleichen.

#### *Interkonnektor-Elektrode*

##### Kontaktwiderstand

Die Veränderung des Kontaktwiderstandes zwischen Anode und Nickelnetz, sowie Kathode und Platinnetz konnte nicht bestimmt werden. Durch ein



**Abbildung 5.11:** Beispiele für Kathodendelamination (a) und für intakte Grenzschichten (b)

Montageprotokoll wurde aber gewährleistet, dass der Zusammenbau des Teststandes immer gleich durchgeführt wurde. Bei der Demontage des Teststandes konnte stets beobachtet werden, dass die Kontaktnetze an den Elektroden hafteten. Es wird daher angenommen, dass die Widerstandsänderung über die Betriebszeit für alle Zellen gleich verläuft.

### Platin-Nickel-Legierung

Auf der Anodenseite wird zur Kontaktierung ein Nickelnetz und -draht verwendet. Eine Nickelverarmung der Anodenoberfläche durch Legierungsbildung mit Platin ist somit ausgeschlossen.

### *Interkonnektor-Interkonnektor*

Ein Kurzschluss zwischen Anoden- und Kathodenhalter durch Oxidationswachstungen ist nicht möglich, da der Kathodenhalter aus Aluminiumoxid besteht.

### 5.3.5 Zusammenfassung

Die Analyse der bekannten Degradationsmechanismen ergibt, dass Nickelsintern stattfindet und Nickel vermutlich ausgetragen wird, aber in unbedeuten-

den Mengen. Die Nickeloxidation sollte theoretisch die Lk<sub>l</sub>kM- und Lk<sub>l</sub>uW-Zellen betreffen, aber nicht die Lu<sub>l</sub>uM-Zellen. Aufgrund der Annahmen zur Berechnung des Anodenpotenzials muss aber noch untersucht werden, bei welchen Versuchszellen die Nickeloxidation tatsächlich auftritt. Für die Veränderung des Kontaktwiderstandes darf angenommen werden, dass sie für alle Versuche gleich ausgeprägt ist. Die Veränderungen der Zellen können mit den oben beschriebenen Mechanismen erklärt werden (Kapitel 5.5). Die anderen Degradationsmechanismen können für die hier vorliegende Betriebsart ausgeschlossen werden.

## 5.4 Ergebnisdiskussion

Wie schon in Kapitel 5.2.2 erklärt, verändert sich die Spannung der methanolbetriebenen Lu<sub>l</sub>uM-Zellen kaum, die der Lk<sub>l</sub>kM-Zellen verschlechtert sich dagegen deutlich. Die wasserstoffbetriebenen Lk<sub>l</sub>uW-Zellen weisen sogar eine Verbesserung auf. Es wurde erwartet, dass die Lk<sub>l</sub>kM- und Lk<sub>l</sub>uW-Zellen stark degradieren, da sie über der als kritisch angesehenen Stromdichte von 0,3A/cm<sup>2</sup> betrieben wurden. Die Lk<sub>l</sub>uW-Zellen sollten den größten Spannungsabfall haben, da sie bei der höchsten Stromdichte betrieben wurden. Dem widersprechend, verbessern sich aber die Lk<sub>l</sub>uW-Zellen. Die Stromdichte der Lu<sub>l</sub>uM-Zellen bleibt unter 0,3A/cm<sup>2</sup>. Die Spannung dieser Zellen verändert sich, wie erwartet, kaum.

Aus dem oben genannten folgt, dass die Stromdichte alleine die Zelldegradation nicht beschreiben kann. Im Folgenden wird untersucht, wie die Degradation von den anderen variierten Betriebsparametern Brennstoffnutzung  $u_f$ , interne Reformierung und Betriebsspannung beeinflusst wird.

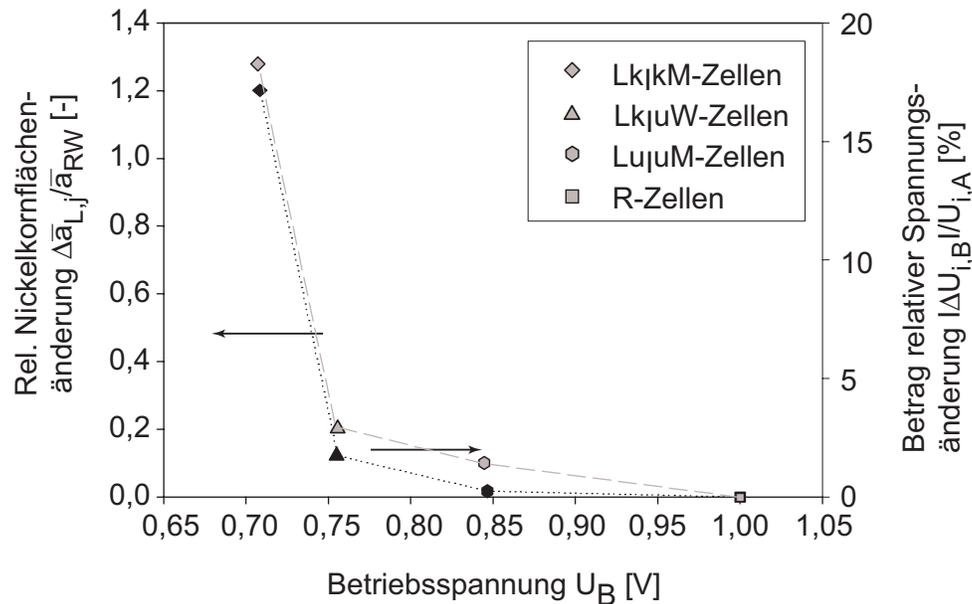
Die Brennstoffnutzung ist direkt proportional zur Stromdichte (Gleichung 2.17), so dass auch hier kein Zusammenhang mit der Veränderung der Leistungsdaten zu erkennen ist. Das Zellverhalten kann auch nicht auf den Betrieb bei interner Reformierung zurückgeführt werden, da die Lu<sub>l</sub>uM- und Lk<sub>l</sub>kM-Zellen mit Methanol betrieben wurden, aber ein stark unterschiedliches Degradationsverhalten aufweisen. Unter Annahme des in der Literatur vermuteten Grenzwertes der Betriebsspannung von 0,75V für verstärkte Degradation,

wird nur für die Lk<sub>I</sub>kM-Zellen verstärkte Degradation prognostiziert. Dieses Verhalten wird auch beobachtet. Nicht erklärbar ist damit dagegen die Verbesserung der Lk<sub>I</sub>uW-Zellen, obwohl sie nahe an der Grenzspannung betrieben werden.

Die Degradation der Zellen verhält sich also wie erwartet nach dem Kriterium der Betriebsspannung, aber ein direkter Zusammenhang kann nicht festgestellt werden. Wird der Betrag der Spannungsänderung der Zellen über die Betriebsspannung aufgetragen, siehe Abbildung 5.12, zeigt sich ein korrelierender Verlauf über der Betriebsspannung.

Nach den Untersuchungen der vorherigen Kapitel wird die Veränderung der Zellen bei den hier durchgeführten Versuchen v.a. durch das Sintern der Nickelkörner bewirkt. Die größten Änderungen treten in der sog. F-Schicht auf, die direkt an den Elektrolyten angrenzt und die Anodenfunktionsschicht enthält. Als Maß für die Sinterung wird die relative Änderung der mittleren Nickelkornquerschnittsfläche  $\Delta \bar{a}_{L,j} / \bar{a}_{RW}$  der F-Schicht in Abbildung 5.12 mit aufgenommen. Es zeigt sich auch für diesen Parameter ein Zusammenhang mit der Betriebsspannung.

Daraus wird gefolgert, dass die Veränderung der Zellen auf den Degradationsmechanismus der Nickelsinterung zurückgeführt werden kann. Die Ausprägung der Nickelsinterung nimmt mit abnehmender Betriebsspannung zu. Der Betrag der Spannungsänderung und damit die Degradation korrelieren eindeutig mit der Betriebsspannung. Offene Punkte sind, wie Nickelsinterung und Betriebsspannung zusammenhängen und wie die Sinterung zu dem gefundenen Degradationsverhalten, Verschlechterung der Lk<sub>I</sub>kM-Zellen und Verbesserung der Lk<sub>I</sub>uW-Zellen, führt. Des Weiteren ist abzuklären, welche Rolle der Nickeloxidation bei der Degradation zukommt. Diese Punkte werden im folgenden Modell aufgegriffen.



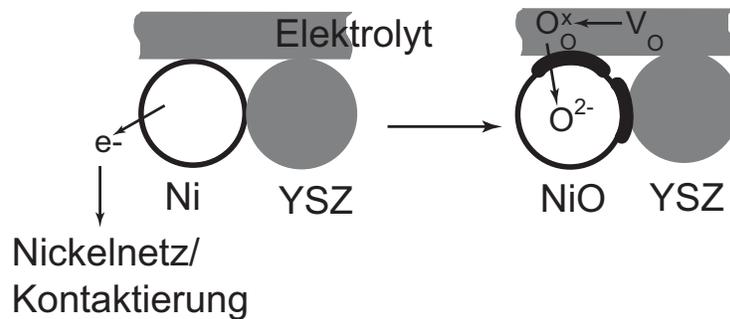
**Abbildung 5.12:** Nickelsinterung und Degradation der Versuchszellen in Abhängigkeit von der Betriebsspannung

## 5.5 Degradationsmodell

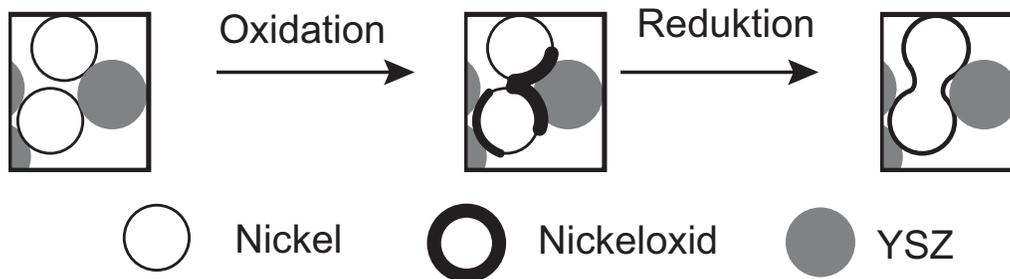
Wie in der Ergebnisdiskussion besprochen, wird davon ausgegangen, dass in den beschriebenen Versuchen ausschließlich die Anodenseite zur gemessenen Degradation der Zellen beiträgt. Im Folgenden wird ein Modell entwickelt, das die Verknüpfung von Betriebsspannung, Nickelsinterung, Nickeloxidation und Degradation der SOFC erklärt.

### 5.5.1 Modellvorstellung zur Nickelsinterung bei Zellbetrieb

Aufgrund der Betriebstemperatur der oxidkeramischen Zelle oberhalb der Tamann-Temperatur (siehe Kapitel 2.5) liegt während des Betriebs die Voraussetzung für Nickelsinterung immer vor. Eine Nickelsinterung, die ausgelöst von bestimmten Betriebsbedingungen zu verstärkter Degradation führt, muss aber andere Ursachen haben als ausschließlich die Temperatur. Die Ursache dieser Nickelsinterung wird in lokaler Nickeloxidation gesehen.



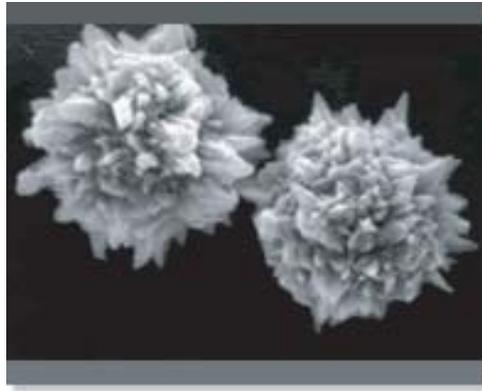
**Abbildung 5.13:** Schematische Darstellung der Nickeloxidation und der beteiligten Ladungsträger



**Abbildung 5.14:** Modellvorstellung zur Ausbildung von Materialbrücken durch Nickeloxidation

Abbildung 5.13 zeigt schematisch die Nickeloxidation in der Anode, ausgehend von den Kontaktstellen mit dem Elektrolytmaterial, und die beteiligten Ladungsträger. Die Nickeloxidation führt zu einer Veränderung der Mikrostruktur, da Nickeloxid im Vergleich zu Nickel ein größeres spezifisches Volumen hat. Wie Werber [101] zeigt, ist die Folge der Volumenvergrößerung eine Kontaktausbildung bzw. Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Nickelkörnern. Während des Kontakts bei der Oxidation können sich Materialbrücken ausbilden, die auch nach der Reduktion bestehen bleiben können, wie Müller [68] beobachtet haben. Abbildung 5.14 zeigt die Modellvorstellungen von Müller und Werber.

Die Stärke dieser Verbindungen hängt von zwei Faktoren ab. Der erste Faktor ist die Rate des Oxidationsprozesses. Die Reaktionsrate steigt mit der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck an. Der zweite Faktor ist die Größe und Form der Kontaktfläche. Bei kompakten, sphärischen Partikeln hängt die Kon-

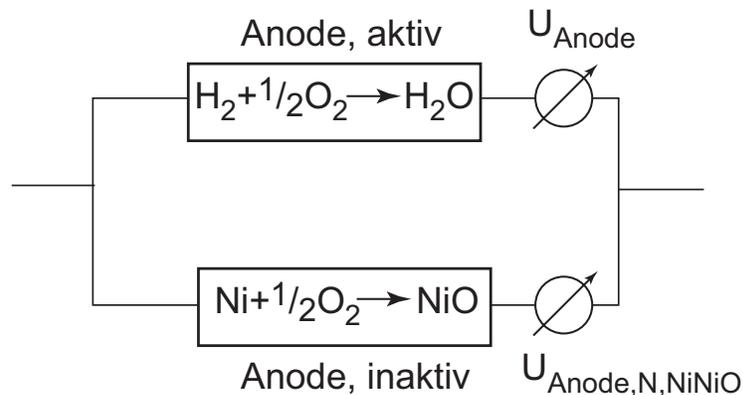


**Abbildung 5.15:** REM-Aufnahme von Nickelpartikeln [42]

taktfläche vom Kugeldurchmesser und der Oxidschichtdicke ab. In der Regel haben die Pulverpartikel aber keine glatte Oberfläche, sondern weisen Aus- und Einbuchtungen auf, siehe Abbildung 5.15. Durch die Oberflächenrauigkeit wird die Ausbildung der Materialbrücken im Vergleich zu glatten, sphärischen Partikeln behindert, da nur die äußersten Flächen, die sich berühren, zur Ausbildung dieser Verbindungen beitragen können.

Wie in Kapitel 5.3.3 berechnet, ist eine Nickeloxidation durch Überschreiten des kritischen Sauerstoffpartialdruckes an der Anode unwahrscheinlich. Aber bei den  $Lk_7kM$ - und  $Lk_7uW$ -Zellen kann es zur Nickeloxidation durch Überschreiten des Nickelpotenzials durch das Anodenpotenzial kommen. Das bedeutet, dass Nickel in Konkurrenz zu Wasserstoff als Elektronendonator auftritt. Zur Veranschaulichung kann die Anode dazu gedanklich in zwei parallel geschaltete Elemente geteilt werden (Abbildung 5.16). Der erste Anteil enthält die elektrochemisch aktiven Bereiche der Anode. Im zweiten Teil sind die elektrochemisch inaktiven Anteile der Anode, verursacht durch die Nickeloxidation. Die Spannung der SOFC wird durch den chemisch aktiven Teil bestimmt. Der inaktive Anodenanteil weist keine Leitfähigkeit auf, es fließt kein Strom, daher herrschen dort Gleichgewichtsbedingungen. Verschiebt sich das Anodenpotenzial zu Werten des inaktiven Teils, kommt der Prozess der Nickeloxidation in Gang (Abbildung 5.13).

Aus Abbildung 5.9 ist zu ersehen, dass das Anodenpotenzial der  $Lu_7uM$ -Zellen ( $-0,757V$ ) unterhalb, das der  $Lk_7kM$ -Zellen ( $-0,668V$ ) oberhalb der kritischen

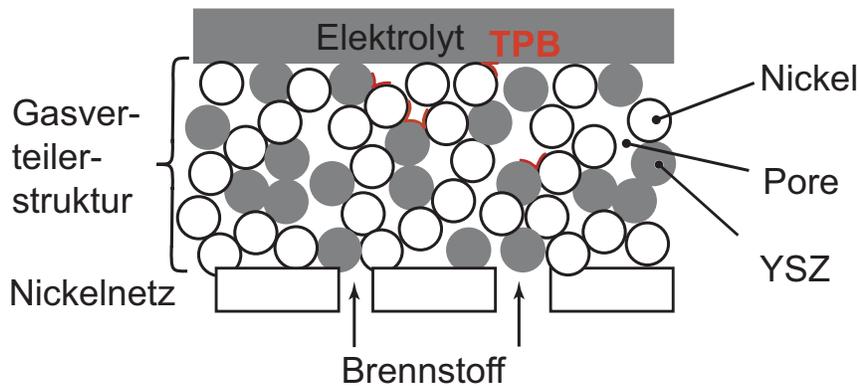


**Abbildung 5.16:** Ersatzschaltbild der Anode zur Veranschaulichung der Modellvorstellung chemisch aktiver und inaktiver Bereiche

Spannung zur Nickeloxidbildung (-0,751V) liegt. Das ist in guter Übereinstimmung zum beobachteten Sinterverhalten dieser Zellen, wie in Kapitel 5.4 beschrieben. Die Lu<sub>7</sub>uM-Zellen verändern sich kaum, dagegen nimmt die mittlere Nickelkornquerschnittsfläche der Lk<sub>7</sub>kM-Zellen signifikant zu.

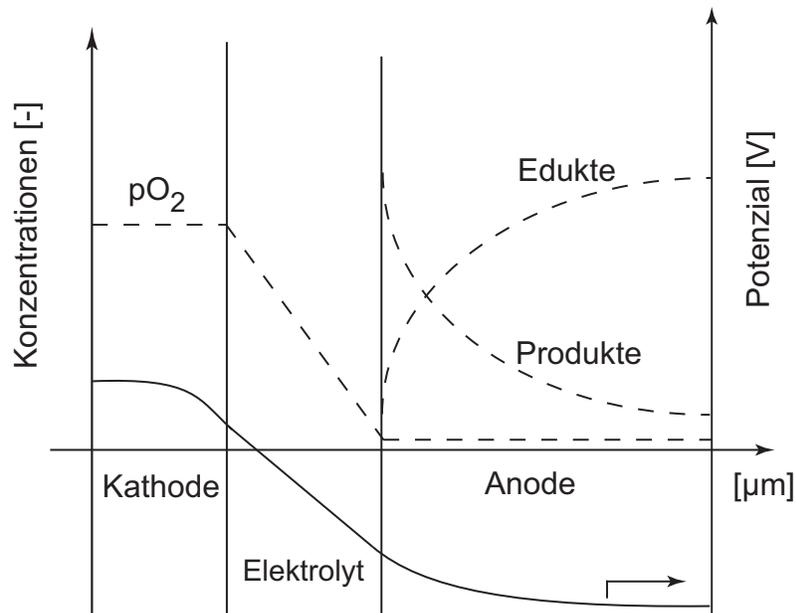
Das Anodenpotenzial der Lk<sub>7</sub>uW-Zellen (-0,749V) befindet sich geringfügig oberhalb des Nickelpotenzials. Die Lk<sub>7</sub>uW-Zellen erfüllen zwar das Kriterium zur Nickeloxidation, aber nach den experimentellen Ergebnissen findet der Prozess der Nickeloxidation offensichtlich nur in sehr geringem Umfang statt. Daraus wird gefolgert, dass die Stärke der Nickeloxidation und der dadurch hervorgerufenen Sinterung abhängig davon sind, um welchen Betrag das Nickelpotenzial überschritten wird.

Es bleibt zu klären, warum die Nickelsinterung nicht zu stärkerer Degradation der Lk<sub>7</sub>uW-Zellen führt, da das Kriterium für Nickeloxidation nach den Berechnungen erfüllt ist. Dazu wird im Folgenden die gesamte Anode betrachtet und ihr Aufbau analysiert. Die Anode ist eine Gasdiffusionselektrode, deren Aufbau Abbildung 5.17 zeigt. Die poröse Gasverteilerstruktur wird aus einer Keramikmetallmischung aus YSZ und Nickel gebildet (Kapitel 2.3.3). Als Dreiphasengrenze, TPB (triple phase boundary), werden die Orte bezeichnet, an denen Keramik, Nickel und die Gasphase, in Abbildung 5.17 durch Poren repräsentiert, aneinander stoßen. Beispielhaft sind in Abbildung 5.17 einige Orte der Dreiphasengrenze markiert. Dort laufen die chemischen Reaktio-



**Abbildung 5.17:** Schema der Struktur auf der Anodenseite

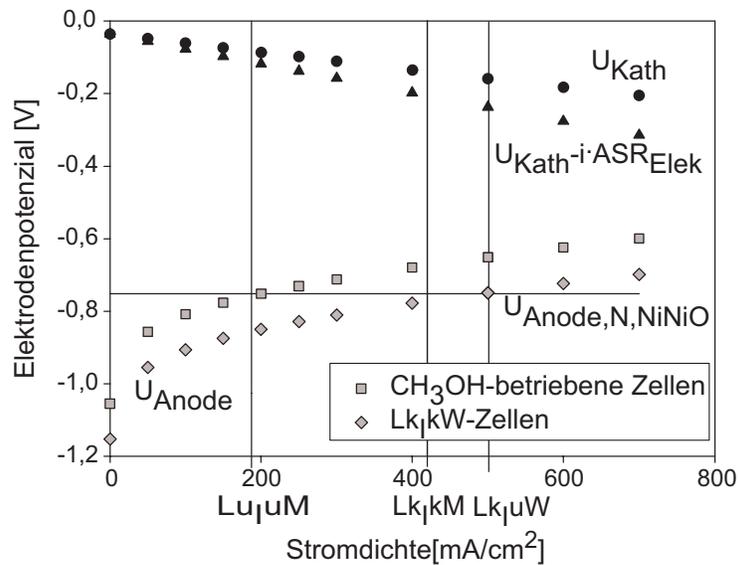
nen ab. Aus dieser Beschreibung wird deutlich, dass die Anode kein homogenes Gebilde ist. Die Stoff- und Ladungstransportprozesse verlaufen aufgrund der porösen Struktur nicht gleichmäßig in der Anode. Des Weiteren weist die Anode chemisch recht unterschiedlich aktive Bereiche auf. Dies führt dazu, dass in der Anode keine konstante Gaszusammensetzung herrscht. Über die Dicke der Anode, in Richtung des Elektrolyten, nimmt die Eduktkonzentration durch den Verbrauch der Edukte ab. Die Produktkonzentration steigt dagegen an. Dies führt zu einer Abnahme des treibenden Konzentrationsgefälles. Ebenso ist das Potenzial über die Anode und Zelle nicht konstant. In der Grenzschicht zwischen Elektrolyten und Elektrode nimmt die Potentialdifferenz deutlich ab (Abbildung 5.18). In der Anode können daher Bereiche vorliegen, in denen das Kriterium für Nickeloxidation vorliegt, obwohl das Potenzial der Anode das Nickelpotenzial noch nicht erreicht hat. Umgekehrt kann das Kriterium der Nickeloxidation erfüllt sein, aber es gibt Bereiche in der Anode, die elektrochemisch aktiv sind. Es wird erwartet, dass nahe des Elektrolyten häufiger und länger das Kriterium zur Nickeloxidation erfüllt ist, als weiter davon entfernt. Dies zeigen auch die REM-Aufnahmen der Versuchszellen (Abbildung 5.22). Ist das Nickelkorn oxidiert, ist es nicht mehr elektrisch leitend. Es können keine Reaktionen mehr stattfinden. Kommt an diese Stelle Wasserstoff, wird das Nickeloxid wieder reduziert. Durch die Reversibilität der Nickeloxidation und die Ungleichverteilung von Gaskonzentration und Potenzial über die Anode, können sich die Bereiche innerhalb der Anode, in denen die Nickeloxidation stattfindet, auch verschieben.



**Abbildung 5.18:** Schema der Konzentrationsverteilung in der Anode

Zur Bestimmung des Zellpotenzials (siehe Abbildung 5.20) bei kritischem Anodenpotenzial wird die Differenz aus Kathoden- und Anodenpotenzial gebildet unter Berücksichtigung der Elektrolytverluste (siehe Abbildung 5.19) in Übereinstimmung mit Ouweltjes et al. [78]. Zur besseren Übersicht werden die ohmschen Verluste des Elektrolyten vom Kathodenpotenzial abgezogen. Das Kathodenpotenzial wird analog zum Anodenpotenzial (Gleichung 5.11) bestimmt. Für die Austauschstromdichte der Kathode wird der Wert von  $2,7\text{mA/cm}^2$  nach Minh und Takahashi [67] verwendet, der allerdings bei  $1000^\circ\text{C}$  bestimmt wurde. Der ohmsche Widerstand von Kathode und Elektrolyt wurde zu jeweils  $0,156\Omega\text{cm}^2$  abgeschätzt (Kapitel 5.3.3). Abbildung 5.19 zeigt das berechnete Anoden- und Kathodenpotenzial aufgetragen über die Stromdichte. Die unterschiedlichen Brennstoffe (Methanol bzw. Wasserstoff) führen zu verschiedenen Anodenpotenzialen der Versuchszellen. Die  $\text{Lk}_7\text{uW}$ -Zellen haben ein niedrigeres Anodenpotenzial als die  $\text{Lu}_7\text{uM}$ - und  $\text{Lk}_7\text{kM}$ -Zellen. Dies gilt entsprechend für Abbildung 5.20.

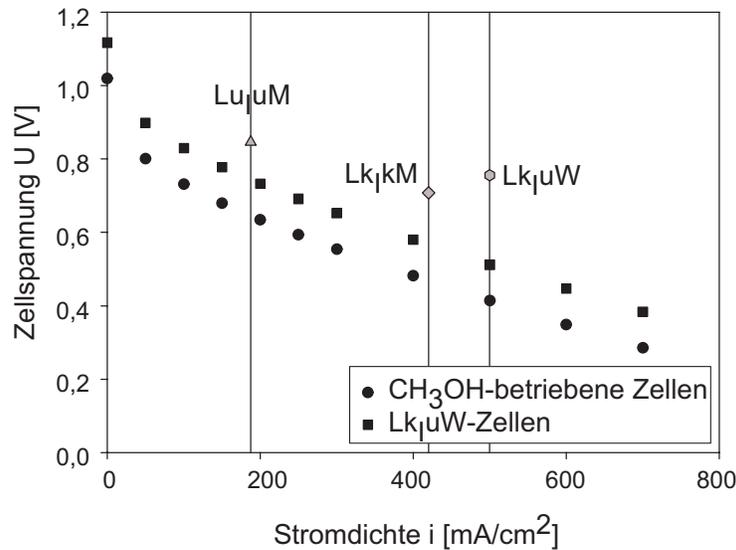
In Abbildung 5.20 sind die berechneten sowie die Mittelwerte der Betriebsspannungen zu Beginn der Langzeitversuche eingezeichnet. Die Stromdichten der Versuchszellen  $\text{Lu}_7\text{uM}$  ( $187,5\text{mA}$ ),  $\text{Lk}_7\text{kM}$  ( $420\text{mA}$ ) und  $\text{Lk}_7\text{uW}$  ( $500\text{mA}$ )



**Abbildung 5.19:** Anoden- und Kathodenpotenziale der Versuchszellen entsprechend Gleichung 5.11

sind in beiden Abbildungen (5.19 und 5.20) als senkrechte Linien gekennzeichnet. Ein Vergleich zwischen berechneter und gemessener Zellspannung (Abbildung 5.20) zeigt, dass die Zellspannung um mehr als 20% zu niedrig vorhergesagt wird. Diese Diskrepanz wird auf die zugrunde gelegten Annahmen zurückgeführt. Das Modell beruht auf Annahmen für die Austauschstromdichte  $i_0$  und den Transferkoeffizienten  $\beta$  der Anoden- und Kathodenseite. Für eine genauere Vorhersage der Zellspannung müssten diese Parameter für jeden einzelnen Versuchsaufbau bestimmt werden. Ebenso kann der Zellenwiderstand und dessen Aufteilung durch geeignete Messtechnik präziser bestimmt werden, als durch die hier beschriebene Methode aus der Steigung der U-I-Kennlinie.

Zusammenfassend kann gesagt werden, der Grad der Nickeloxidation und Nickelsinterung ist abhängig vom Betrag der Überschreitung des Nickelpotenzials durch das Anodenpotenzial. Kriterium für die Degradation ist damit das Anodenpotenzial. Über dieses Modell kann auch die Zellspannung bei kritischem Anodenpotenzial bestimmt werden. Gewisse Toleranzen bleiben aber, da die Anode kein homogenes Gebilde ist und so lokale Unterschiede in der Gaszusammensetzung entscheidende Bedeutung haben können.



**Abbildung 5.20:** Bestimmung der Zellspannung der Versuchszellen nach dem Degradationsmodell

Der in der Literatur vermutete Grenzwert der Spannung liegt bei 0,75V. In dieser Arbeit wird eine Verbesserung bei ca. 0,75V und eine starke Degradation der SOFCs bei 0,70V beobachtet. D.h. die Zellspannung, die sich bei kritischem Anodenpotenzial einstellt, kann durchaus häufig in der Nähe des in der Literatur beschriebenen Grenzwertes von 0,75V sein. Eine Spannung um diesen Wert kann somit in der Praxis als Anhaltspunkt für einen sicheren Betrieb verwendet werden.

### 5.5.2 Modellvorstellung zum Degradationsverhalten in Abhängigkeit von der Nickelsinterung

Das Sintern der Nickelpartikel führt zum Einen zu einer Abnahme der katalytisch aktiven Dreiphasengrenze. Zum Anderen bewirkt das Sintern eine Veränderung der Anzahl durchgehender Leitungspfade des Nickels durch die Anode. Entstehen durch die Sinterung neue, durchgehende Leitungspfade, tritt eine Verbesserung der Leitfähigkeit ein. Brechen durch eine fortschreitende Sinterung vermehrt durchgehende Leitungspfade auf, verschlechtern sich die Leitfähigkeit der Anode und die Leistungsfähigkeit der Zelle. Diese gegenläu-

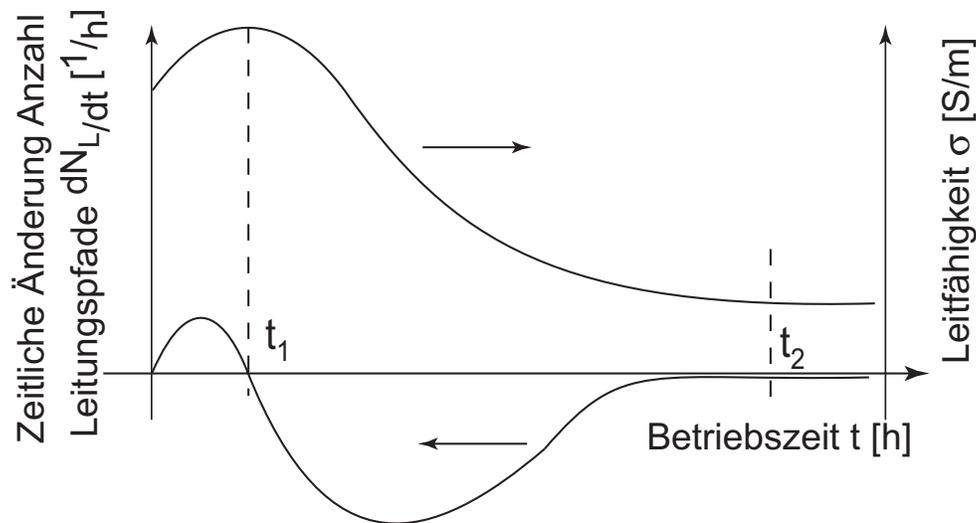
figen Auswirkungen des Nickelsinterns erklären sowohl die beobachtete Verbesserung als auch die Verschlechterung der Versuchszellen aufgrund ein- und desselben Degradationsmechanismus.

Abbildung 5.21 beschreibt schematisch den Verlauf der Degradation durch die Veränderung der Anzahl der durchgehenden Leitungspfade und deren Effekt auf die Leitfähigkeit der Anode. Bis zum Zeitpunkt  $t_1$ , definiert als Schnittpunkt der Leitungspfadkurve mit der x-Achse, werden neue, durchgehende Leitungspfade ausgebildet und die Leitfähigkeit der Anode nimmt zu. Nach Zeitpunkt  $t_1$  nimmt die Anzahl der Leitungspfade ab und die Verschlechterung der Zelle, d.h. die Abnahme der Leitfähigkeit der Anode, beginnt. Bis zum Minimum der Leitungspfadfunktion ist der Abfall der Leitfähigkeit am stärksten. Die Verschlechterung ist stärker ausgeprägt als die Verbesserung der Leitfähigkeit. Dies wird in der größeren Amplitude und längeren Dauer der negativen Änderung der Leitungspfadanzahl ausgedrückt. Ab Zeitpunkt  $t_2$ , definiert durch Steigung 0 der Leitungspfadfunktion, ändert sich die Leitungspfadanzahl nicht mehr und die Degradation kommt zum Stillstand. Die Leitfähigkeit bleibt ab Zeitpunkt  $t_2$  auf dem erreichten Niveau.

Die Degradation kommt zum Stillstand, wenn das Partikelwachstum praktisch aufhört und die Korngröße ihren Endwert erreicht, siehe Kapitel 2.5. Mit dem Ende des Partikelwachstums endet die Abnahme der Leitungspfade und die Verschlechterung der Zelle.

Die Intervalle bis zum Erreichen der Zeitpunkte  $t_1$  und  $t_2$  sind unterschiedlich lang, abhängig von den gewählten Betriebskriterien, wie Abbildung 5.7 zu entnehmen ist. Die Zeit bis zum Erreichen des Zeitpunktes  $t_1$  beträgt bei den Lk<sub>7</sub>uW-Zellen circa 24h. Die Lk<sub>7</sub>kM-Zellen zeigen keine Verbesserung, so dass  $t_1$  sehr schnell erreicht werden muss. Der Abschluss der anschließenden Degradation, d.h. das Erreichen des Zeitpunktes  $t_2$ , ist weder für die Lk<sub>7</sub>uW- noch für die Lk<sub>7</sub>kM-Zellen innerhalb der Versuchszeit zu beobachten. Die Lu<sub>7</sub>uM-Zellen zeigen weder eine deutliche Verbesserung noch Verschlechterung. Daraus wird geschlossen, dass der beschriebene Sinterprozess bei diesen Zellen überhaupt nicht abläuft.

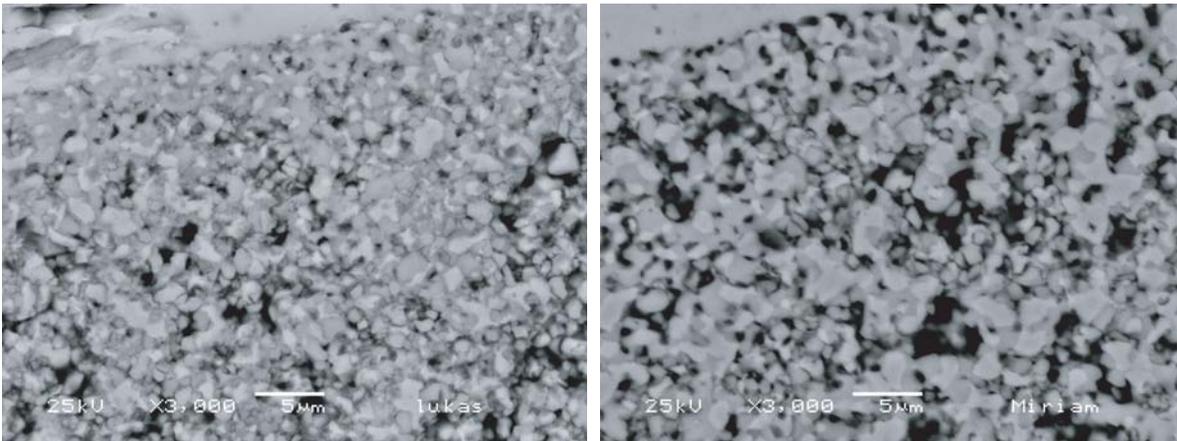
Neben den Betriebsbedingungen wirken sich auch die statistischen Prozesse



**Abbildung 5.21:** Schematischer zeitlicher Verlauf der Veränderung der Anzahl der Leitungspfade und der Leitfähigkeit der Anode

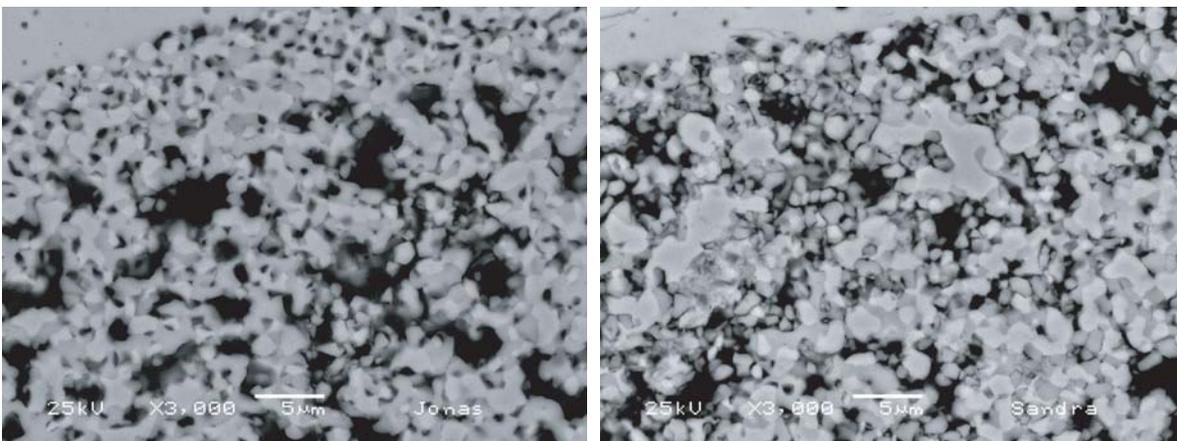
der Herstellung und der Nickelsinterung auf die exakte Höhe der Degradation aus. Das zeigt das Verhalten der Zellen Lk<sub>7</sub>kM2 und Lk<sub>7</sub>uW1, siehe Kapitel 5.2.2. Diese Langzeitzellen verändern sich qualitativ wie die Vergleichszellen Lk<sub>7</sub>kM1 und Lk<sub>7</sub>uW2, zeigen aber eine stärkere Änderung der Betriebsspannung.

Beispielhafte REM-Aufnahmen der F-Schicht in Abbildung 5.22 zeigen die Veränderung der Langzeitzellen gegenüber dem Ausgangszustand, R-Zellen. Die Lu<sub>7</sub>uM-Zellen zeigen eine geringfügige Veränderung der Mikrostruktur. In der Aufnahme der Lk<sub>7</sub>uW-Zellen sind eine stärkere Sinterung und größere Poren zu sehen. Die Veränderung der Mikrostruktur der Lk<sub>7</sub>kM-Zellen ist am ausgeprägtesten. Mehrere Körner sind zu großen Bereichen zusammengewachsen.



(a) Zelle RW

(b) Zelle Lu<sub>7</sub>uM3



(c) Zelle Lk<sub>7</sub>uW2

(d) Zelle Lk<sub>7</sub>kM2

**Abbildung 5.22:** Beispielhafte REM-Aufnahmen der Mikrostruktur des Ausgangszustands (R-Zelle) sowie der Lu<sub>7</sub>uM-, Lk<sub>7</sub>uW- und Lk<sub>7</sub>kM-Zellen

### 5.5.3 Zusammenfassung und Anwendung des Alterungsmodells

Das vorgestellte Modell sieht die Ursache der Degradation der Versuchszellen in einer Sinterung aufgrund eines veränderten Kontaktes der Nickelkörner untereinander. Die erhöhte Kontaktstellenanzahl wird durch eine Volumenvergrößerung durch Oxidation der Nickelpartikel hervorgerufen. Die Oxidation ist möglich, wenn das Anodenpotenzial das Nickelpotenzial überschreitet. Nickel gibt Elektronen ab und der Ladungsausgleich erfolgt durch Anlagerung von Sauerstoffionen. Der Umfang der Nickeloxidation und damit der Nickelsinterung sind abhängig davon, um welchen Betrag das Anodennickelpotenzial im Betrieb überschritten wird.

Das kritische Anodenpotenzial wird abhängig vom Wasserstoffanteil des Brennstoffes und des Innenwiderstandes der verwendeten Zelle bei unterschiedlichen Stromdichten erreicht. Dementsprechend ist auch die Zellspannung bei Erreichen des kritischen Anodenpotenzials je nach Betriebsbedingungen verschieden. Ausgehend vom kritischen Anodenpotenzial kann die zugehörige kritische Zellspannung berechnet werden. Dazu muss die Differenz aus Kathoden- und Anodenpotenzial bei Gleichgewichtsbedingungen gebildet werden, verringert um die Verluste bei der Stromdichte, bei der das kritische Anodenpotenzial erreicht wird. Wird die SOFC bei Spannungen oberhalb dieser kritischen Zellspannung betrieben, kann die oben beschriebene Degradation vermieden werden.

Das Sintern führt zu einer Abnahme der aktiven Dreiphasengrenze und zu einer Änderung der Anzahl der durchgehenden Leitungspfade. Zunächst werden neue Pfade ausgebildet. Durch weiteres Wachstum der Nickelpartikel brechen vermehrt durchgehende Leitungspfade auf. Dies entspricht zuerst einer Verbesserung, dann einer Verschlechterung der Leitfähigkeit der Anode und der Leistungsfähigkeit der Zelle. Die Zeit bis zum Abschluss der Verbesserung bzw. der Verschlechterung der Zelle, Zeitpunkte  $t_1$  bzw.  $t_2$  in Abbildung 5.21, ist von den Betriebsbedingungen abhängig. Die genaue Höhe der Degradation unterliegt Schwankungen, wegen der statistischen Natur der SOFC-Herstellung und der Nickelsinterung.

Der Auslöser für eine signifikante Degradation der SOFC ist demnach nicht

die Höhe der Stromdichte, wie in vielen Arbeiten diskutiert, siehe dazu Kapitel 3.4. Stromfluss ist aber nötig, damit die Spannung auf ein Niveau absinkt, bei dem der Oxidationsprozess des Nickels beginnt.

Die stärksten Veränderungen der Anodenmikrostruktur werden im Bereich angrenzend an den Elektrolyten beobachtet. In der Anode liegt aufgrund der endlichen Geschwindigkeit der beteiligten Reaktionen eine Konzentrations- und Potenzialverteilung vor. Der Bereich im Anschluss an den Elektrolyten ist chemisch am aktivsten, so dass dort der Schwellwert häufiger und länger unterschritten wird als in anderen Anodenbereichen.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, werden in der Literatur neben der Stromdichte weitere Parameter diskutiert, die einen Einfluss auf die Degradation haben sollen. Nach dem obigen Modell wird angenommen, dass diese Parameter keinen direkten Einfluss auf die Degradation haben. Wirken sich diese Parameter aber auf die Höhe der Betriebsspannung aus, so beeinflussen sie indirekt die Degradation. Das bedeutet z.B., dass eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks zu einer Absenkung der Betriebsspannung führt, da die Wasserstoffkonzentration abnimmt. In diesem Zusammenhang kann ein hoher Wasserpartialdruck als degradationsfördernd bewertet werden. Weiterhin wird berichtet, dass bei Wasserstoff keine oder kaum Degradation auftritt, bei interner Reformierung hingegen deutliche Degradation. Das Modell erklärt diese Beobachtung mit der wesentlich höheren Spannung bei gleicher Stromdichte bei Wasserstoff als bei kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen.

Entscheidend ist der beschriebene Mechanismus, bis die Sinterung phänomenologisch zum Stillstand kommt. D.h. die Wachstumsgeschwindigkeit der Körner verlangsamt sich stark und die Anzahl der durchgehenden Leitungspfade verändert sich nicht mehr. Innerhalb der Versuchsdauer von 500h ist die Veränderung der Anode nicht zum Stillstand gekommen. Aufgrund von Literaturstellen mit Versuchsdauern bis zu 4000h wird angenommen, dass sich dieses Phänomen über einige 1000h erstreckt.

Für den technischen Einsatz von SOFCs prognostiziert das Modell einen degradationsarmen Betrieb bei oder unterhalb eines Anodenpotenzials des Ni/NiO-Systems. Auch kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe, z.B. Methan,

Methanol, Ethanol, Ammoniak, Diesel oder Benzin, bei Vermeidung von Kohlenstoffbildung, sind grundsätzlich für einen degradationsarmen Betrieb geeignet. Die maximale Leistungsabgabe ist auf  $P < I \cdot U_{\text{krit}}$  beschränkt und liefert damit eine brennstoffspezifische Grenze für die Leistungsdichte, die eine Reihung verschiedener Brennstoffe hinsichtlich ihres Einsatzes in der SOFC zulässt.

Es wird kein Unterschied bezüglich dieses Degradationsverhaltens für die verschiedenen Bauarten der SOFC erwartet.

## 6 Zusammenfassung

Es wird die Degradation von oxidkeramischen Brennstoffzellen, SOFC, untersucht. Grundlage hierfür war die Entwicklung einer Systematik zur Darstellung der Degradationsforschung an SOFCs. Neben den Degradationsmechanismen werden in dieser Systematik auch Untersuchungsmethoden, zeitlicher Verlauf der Degradation und Degradations- bzw. Betriebsparameter beschrieben und bewertet. Es zeigt sich, dass zur Klärung des zeitlichen Verlaufs der Degradation und dessen Beeinflussbarkeit durch die Betriebsparameter Forschungsbedarf besteht. Die Wirkung einiger Betriebsparameter wird von verschiedenen Autoren widersprüchlich, also degradationsfördernd bzw. -hemmend, beurteilt.

Konsens besteht nur beim Betriebsparameter Stromdichte. Laut Literatur kommt es oberhalb von  $0,3\text{A}/\text{cm}^2$  zu verstärkter Degradation mit zunehmender Stromdichte. In dieser Arbeit wird untersucht, ob die Stromdichte alleiniger Auslöser einer verstärkten Alterung der oxidkeramischen Brennstoffzelle ist.

Dies wird experimentell an oxidkeramischen, anodengestützten Brennstoffzellen des Forschungszentrums Jülich mit einer aktiven Fläche von  $16\text{cm}^2$  untersucht. Die Versuchszeit beträgt ca. 500h. Als Brennstoffe werden Wasserstoff und Methanol verwendet. Methanol wird, mit Wasser befeuchtet, der Zelle direkt zugeführt und intern reformiert. Die Versuche unterscheiden sich durch die Höhe von Stromdichte und Spannung. Zwei Versuchsserien wurden bei überkritischer Stromdichte gepaart mit hoher bzw. niedriger Spannung und eine Versuchsserie mit unkritischer Stromstärke bei hoher Spannung durchgeführt. Der Spannung als Einflussfaktor auf die Degradation wurde bisher nicht genügend Beachtung zuteil. Der Einsatz von zwei Brennstoffen erlaubt die Abhängigkeit der Degradation von Strom und Spannung zu separieren.

---

Es wurde erwartet, dass sich die Zellen mit zunehmender Stromdichte oberhalb des Schwellwertes von  $0,3\text{A}/\text{cm}^2$  stärker verschlechtern. Dieses Verhalten kann nicht beobachtet werden. Die Zellen mit der höchsten Stromdichte bei hoher Spannung weisen sogar eine Verbesserung auf, d.h. die Stromstärke alleine reicht zur Vorhersage verstärkter Alterung nicht aus.

Die beobachteten Änderungen der Zelleistung stehen im Widerspruch zu Aussagen in der Literatur. Es kann dagegen gezeigt werden, dass das Degradationsverhalten der Zellen mit der Betriebsspannung korreliert. Eine Untersuchung der Degradationsmechanismen führt die Änderung der Zelleistung auf die Nickelsinterung zurück. Die Analyse der Mikrostruktur der Zellen in Abhängigkeit von Anodentiefe und Gasflussrichtung nach den Tests zeigt, dass die Sinterung der Nickelkörner im Bereich angrenzend an den Elektrolyten am stärksten ausgeprägt ist. Eine Abhängigkeit des Sinterns in Gasflussrichtung fand nicht statt. Die Zunahme der Partikelgröße in Folge des Sinterns korreliert ebenfalls mit der Betriebsspannung der Testzellen.

Als Ursache des Sinterns der Nickelkörner wurde Nickeloxidation identifiziert. Die Oxidation führt zu einer Volumenvergrößerung der Partikel und zur Ausbildung von Materialbrücken zwischen den Nickelkörnern. Nach der Reduktion der Nickelpartikel bleiben die Materialbrücken zum Teil bestehen und resultieren in dem beobachteten Partikelwachstum. Relevant wird dieses Sinterverhalten, wenn das Anodenpotenzial das Potenzial der Nickeloxidation erreicht. Abhängig vom Brennstoff und den Spannungsverlusten im Betrieb, wird das Nickelpotenzial bei unterschiedlichen Stromdichten erreicht. Sind die Überspannungen bekannt, kann die kritische Zellspannung bei kritischem Anodenpotenzial bestimmt werden. Die experimentellen Ergebnisse weisen weiter darauf hin, dass die Stärke der Nickelsinterung zunimmt, je größer der Betrag ist, um den das Anodenpotenzial das Nickelpotenzial übersteigt.

Das Sintern verändert die Anzahl der durchgehenden Leitungspfade in der Anode. Zu Beginn der Verdichtung werden neue Leitungspfade gebildet und die Leitfähigkeit der Anode steigt. Das erklärt die Verbesserung der wasserstoffbetriebenen Zellen. Schreitet das Wachstum fort, brechen durchgehende Leitungspfade auf, verbunden mit abnehmender Leitfähigkeit der Anode.

Aus diesem Modell wird gefolgert, dass die Höhe der Betriebsspannung ein wichtiger Parameter für den Verlauf der Degradation ist. Die anderen beschriebenen Betriebsparameter wie z.B. Stromdichte, Brennstoffnutzung oder Wasserpartialdruck sind demnach nicht selbst Auslöser, sondern wirken sich über die Beeinflussung der Betriebsspannung auf die Degradation aus. Bei Betrieb der SOFC oberhalb der kritischen Zellspannung wird keine signifikante Degradation erwartet.

Das Modell ist nur solange gültig, bis die Sintergeschwindigkeit soweit abgenommen hat, dass sich die Anzahl der durchgehenden Leitungspfade nicht weiter verändert. In den Versuchen über 500h kam diese Veränderung nicht zum Stillstand. Das vorgestellte Modell ermöglicht eine qualitative Vorhersage der Höhe der Spannungsabnahme. Es ist dadurch möglich, Brennstoffzellensystemen so auszulegen, dass die beschriebene Degradation vermieden wird. Um quantitative Aussagen zur Degradation abzuleiten, muss der zeitliche Verlauf der Degradation in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen weiter untersucht werden. Zum besseren Verständnis der Vorgänge und ihrer Beeinflussbarkeit sind die lokalen Gegebenheiten an der Anode von Interesse. Die Entwicklung geeigneter Experimente und die Simulation der Vorgänge in Abhängigkeit relevanter Parameter sind mögliche nächste Schritte.

# Literaturverzeichnis

- [1] ACHENBACH, E. ; RIENSCH, E.: Methane/steam reforming kinetics for SOFC. In: *Journal of Power Sources* 52 (1994), S. 283–288
- [2] ALLMENDINGER, F.: *Der Einfluß ionen- und elektronenleitender Oxidkeramiken auf die Kinetik der Methanolreformierung*, Universität Stuttgart, Diss., 2003
- [3] ANDERSON, J.R. (Hrsg.) ; BOUDART, M. (Hrsg.): *Catalysis, Science and Technology*. Springer-Verlag, 1984
- [4] ATKINS, R.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2004
- [5] BADWAL, S.P.S.: Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. In: *Solid State Ionics* 52, 1-3 (1992), S. 23–32
- [6] BARFOD, R. ; HAGEN, A. ; RAMOUSSE, S. ; HENDRICKSEN, P.V. ; MOGENSEN, M.: Break Down of Losses in Thin Electrolyte SOFCs. In: *Fuel Cells* 2 (2006), S. 141–145
- [7] BARFOD, R. ; KOCH, S. ; LIU, Y.L. ; LARSEN, P.H. ; HENDRIKSEN, P.V.: Long-Term Tests of DK-SOFC-Cells. In: *Electrochemical Society Proceedings* 2003-07 (2003), S. 1158–1166
- [8] BARIN, Ihsan: *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Verlag, 1993
- [9] BIEBERLE, A.: *The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations*. Zürich, Swiss Federal Institute of Technology, Diss., 2000

- [10] BODER, M.: *Katalytische Modifikation nickelhaltiger Anoden in der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC) zur Verringerung der Reformierungsaktivität*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [11] BOSSEL, U.: Final report on SOFC Data, Facts and Figures / Swiss Federal Office of Energy, Operating Agent Task II. 1992. – Forschungsbericht
- [12] BRANT, M.C. ; MATENCIO, T. ; DESSEMOND, L. ; DOMINGUES, R.Z.: Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 915–921
- [13] CHAN, S. H. ; KHOR, K. A. ; XIA, Z. T.: A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. In: *Journal of Power Sources* 93, 1-2 (2001), S. 130–140
- [14] CHRISTIE, G.M ; HUJISMANS, J.P.P.: State of the Art SOFC Component Development at ECN. In: *Vth Int. SOFC Forum* 97-18 (1997)
- [15] DAS, D. ; MILLER, M. ; NICKEL, H. ; HILPERT, K.: Chromium Evaporation from SOFC Interconnector Alloys and Degradation Process by Chromium Transport. In: *1st European SOFC Forum* 2 (1994), S. 703–713
- [16] DEKKER, N. ; OUWELTJES, J.P. ; LINNEKAMP, S. ; RIETVELD, B.: Conversion of Simulated Biogas in an SOFC: The Effect of Organic Components. In: *7th European SOFC Forum* 1 (2006), S. B114
- [17] DIECKMANN, R.: *Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel*. Universität Hannover (Habilitationsschrift), 1983
- [18] DIVISEK, J. ; LEHNERT, W. ; MEUSINGER, J. ; STIMMING, U.: Diffusion and methane reforming reactions in SOFC-anode substrates. In: *Vth Int. Symp. SOFC* 1 (1997), S. 993–1002
- [19] DONG, J. ; CHENG, Z. ; ZHA, S. ; LIU, M.: Identification of nickel sulfides on Ni–YSZ cermet exposed to H<sub>2</sub> fuel containing H<sub>2</sub>S using Raman spectroscopy. In: *Journal of Power Sources* 156 (2006), S. 461–465

- [20] DRESCHER, I.: *Kinetik der Methan-Dampf-Reformierung*, RWTH Aachen, Diss., 1999
- [21] EG&G TECHNICAL SERVICES, Inc.: *Fuel Cell Handbook, 7th edition*. [www.brennstoffzellen.rwth-aachen.de/Links/FCHandbook7.pdf](http://www.brennstoffzellen.rwth-aachen.de/Links/FCHandbook7.pdf), 2008
- [22] ERTL, G.: *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH, 1997
- [23] EXNER, H. E.: *Advanced processing and high temperature materials*. DGM-Informationsgesellschaft, 1990
- [24] FORSCHUNGSZENTRUM, Jülich: *Jülicher SOFC*, [www.fz-juelich.de/ief/lief-1/index.php?index=23](http://www.fz-juelich.de/ief/lief-1/index.php?index=23). 2004
- [25] FORSCHUNGSZENTRUM, Jülich: *Real SOFC*, [www.real-sofc.org/](http://www.real-sofc.org/). 2008
- [26] FRANK, N. ; SAULE, M. ; KARELLAS, S. ; KARL, J.: Degradation of Solid Oxide Fuel Cells with Wood Gases. In: *7th Europaen SOFC Forum* (2006), S. P1005
- [27] GARCIA-VARGAS, M.-J. ; ZAHID, M. ; TIETZ, F. ; KIEFER, T. ; STEVENS, P. ; VASSEN, R.: Protection of SOFC Interconnects Against Cr-Evaporation Using Atmospheric Plasma-Sprayed Spinel Layers. In: *7th European SOFC Forum 1* (2006), S. B081
- [28] GOLDSTEIN, J. I.: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer Verlag, 2003
- [29] GROB, R.L.: *Modern practice of gas chromatography*. Wiley-Interscience, 2004
- [30] GUBNER, A. ; LANDES, H. ; METZGER, J. ; SEEG, H. ; STÜBNER, R.: Investigations into the Degradation of the Cermet Anode of a SOFC. In: *Electrochemical Proceedings Vol. 97-18 1* (1997), S. 844–850
- [31] HAART, L.G.J. de ; MAYER, K. ; STIMMING, U. ; VINKE, I.C.: Operation of anode-supported thin electrolyte film solid oxide fuel cells at 800°C and below. In: *Journal of Power Sources* 71 (1998), S. 302–305

- [32] HAGEN, A. ; BARFOD, R. ; HENDRIKSEN, P.V.: Degradation of Anode Supported SOFCs as a Function of Temperature and Current Load. In: *Journal of The Electrochemical Society* 153,6 (2006), S. A1165–A1171
- [33] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 1998
- [34] HAO, Y. ; GOODWIN, D. ; HAILE, S. ; SHAO, Z.: Numerical simulation of Single-Chamber SOFC. In: *7th European SOFC Forum* 1 (2006), S. B093
- [35] HÜBSCHMANN, H.-J.: *Handbuch der Gaschromatographie und Massenspektrometrie*. VCH, 1996
- [36] HENEKA, M. J. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Influence of high current cycling on the performance of SOFC single cells. In: *Proceedings of the 26th Riso Int. Symposium on Materials Science on 'Solid State Electrochemistry'* 1 (2005), S. 215–222
- [37] HENEKA, M. J. ; IVERS-TIFFÉE, E.: *Accelerated Life Tests for Fuel Cells*, [ecsmeet2.peerx-press.org/ms\\_files/ecsmeet2/2005/05/31/00014180/00/14180\\_0\\_art\\_file\\_0\\_1117545345.pdf](http://ecsmeet2.peerx-press.org/ms_files/ecsmeet2/2005/05/31/00014180/00/14180_0_art_file_0_1117545345.pdf). 2006
- [38] HENEKA, M.J.: *Lifetime Prediction for Solid Oxide Fuel Cells*, [www.iwe.uni-karlsruhe.de/rd\\_download/2003\\_09\\_Lebensdauer\\_Handout\\_MJH\\_\(eng\).pdf](http://www.iwe.uni-karlsruhe.de/rd_download/2003_09_Lebensdauer_Handout_MJH_(eng).pdf). 2007
- [39] HERBSTTRITT, D. ; KRÜGEL, A. ; WEBER, A. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Thermo-cyclic load: delamination defects and electrical performance of single cells. In: *VIIth Int. SOFC Forum* 2001-16 (2001), S. 942–951
- [40] HILPERT, K. ; DAS, D. ; MILLER, M. ; PECK, D.H. ; WEISS, R.: Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), S. 3642–3647
- [41] HSIAO, Y.C. ; SELMAN, J.R.: The degradation of SOFC electrodes. In: *Solid State Ionics* 98 (1997), S. 33–38
- [42] INCO, Special products: Nickel Powder Type 123. In: [www.incosp.com/products](http://www.incosp.com/products) (08.11.2008)

- [43] IVERS-TIFFÉE, E.: Brennstoffzellen und Batterien / Institut für Werkstoff der Elektrotechnik, Universität Fridericiana. 2000. – Forschungsbericht
- [44] IVERS-TIFFÉE, E. ; WERSING, W. ; SCHIESS, M. ; GREINER, H.: Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 94, 9 (1990), S. 978–981
- [45] JENTZSCH, D. ; OTTE, E.: *Detektoren in der Gaschromatographie*. Akademische Verlag-Gesellschaft, 1970
- [46] JORGENSEN, M.J. ; HOLTAPPELS, P. ; APPEL, C.C.: Durability test of SOFC cathodes. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000), S. 411–418
- [47] KANTERS, J.: *Sinterverhalten von Verbänden aus nanokristallinem Zirconiumdioxid*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2000
- [48] KARL, J.: *Dezentrale Energiesysteme - Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. Oldenbourg Verlag, 2006
- [49] KINGERY, B.: *Introduction to Ceramics*. Wiley Verlag, 1975
- [50] KOCH, S. ; HENDRICKSEN, P.V. ; MOGENSEN, M. ; LIU, Y.L. ; DEKKER, N. ; RIETVELD, B.: Solid Oxide Fuel Cell Performance under Severe Operating Conditions. In: *Fuel Cells* 6, 2 (2006), S. 130–136
- [51] KOCH, S. ; MOGENSEN, M. ; HENDRIKSEN, P.V. ; DEKKER, N. ; RIETVELD, B.: Electrode Activation and Passivation of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes. In: *Fuel Cells* 2 (2006), S. 117–122
- [52] KONG, J. ; SUN, K. ; ZHOU, D. ; ZHANG, N. ; QIAO, J.: Electrochemical and microstructural characterization of cyclic redox behaviour of SOFC anodes. In: *Rare Metals* 25, 6 (2006), S. 300–304
- [53] KONYCHEVA, E. ; LAATSCH, J. ; WESSEL, E. ; TIETZ, F. ; CHRISTIANSEN, N. ; SINGHEISER, L. ; HILPERT, K.: Contact Resistance between  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and Different Steels Using a Perovskite Intermediate Contact Layer. In: *6th European SOFC Forum* 3 (2006), S. 1586–1593
- [54] KUCHLING, Horst: *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig, 1996

- [55] KUSCER, D. ; HOLC, J. ; HROVAT, M. ; BERNIK, S. ; SAMARDZIJA, Z. ; KOLAR, D.: Interactions between a thick film LaMnO<sub>3</sub> cathode and YSZ SOFC electrolyte during high temperature ageing. In: *Solid State Ionics* 78 (1995), S. 79–85
- [56] LARA-CURZIO, E. ; RADOVIC, M.: Reliability and Durability of Materials and Components for Solid Oxide Fuel Cells. In: [www.ornl.gov/sci/fossil/Publications/ANNUAL-2003/feaa066.pdf](http://www.ornl.gov/sci/fossil/Publications/ANNUAL-2003/feaa066.pdf) (2008)
- [57] LARRAIN, D.: *Solid Oxide Fuel Cell Stack Simulation And Optimization, Including Experimental Validation And Transient Behavior*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Diss., 2005
- [58] LAURENCIN, J. ; DELETTE, G. ; MOREL, B. ; LEFEBVRE-JOUD, F. ; DUPEUX, M.: Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell. In: *Journal of Power Sources* 192, 2 (2009), S. 344–352
- [59] LEDJEFF, K.: *Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung*. Heidelberg : C.F. Müller Verlag GmbH, 1995
- [60] LEINFELDER, R.: *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkeramischer Brennstoffzellen*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2004
- [61] LIEGL, K. ; HUBER, C. ; SATTELMAYER, T.: Einfluss der Gaszusammensetzung auf Ruß- und Rissbildung in einer SOFC. In: *5. VDI-Fachtagung Brennstoffzelle 1* (2005), S. 1–3
- [62] LIU, Y.L. ; JIAO, C.: Microstructure degradation of an anode/electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 435–442
- [63] LOWRIE, F.L. ; RAWLINGS, R. D.: Room and high temperature failure mechanisms in solid oxide fuel cell electrolytes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 20 (2000), S. 751–760

- [64] MALZBENDER, J. ; WAKUI, T. ; STEINBRECH, R.W.: Curvature of Planar Solid Oxide Fuel Cells during Sealing and Cooling of Stacks. In: *Fuel Cells* 6, 2 (2006), S. 123–129
- [65] MCKETTA, J. J.: *Encyclopedia of chemical processing and design*. Marcel Dekker Inc., 1994
- [66] METZGER, J.: *Untersuchungen der Stoffumsätze an mit Methan betriebenen Festelektrolyt-Brennstoffzellen*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 1998
- [67] MINH, N. Q. ; TAKAHASHI, T.: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier, 1995
- [68] MÜLLER, A.: *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., 2004
- [69] MÜLLER, A. ; WEBER, A. ; KRÜGEL, A. ; GERTHSEN, D. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Degradation Processes in Nickel-YSZ-Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. In: *6th IEKC* 6 (1998), S. 1–8
- [70] MÜLLER, A.C. ; WEBER, A. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Degradation of Zirconia Electrolytes. In: *6th European SOFC Forum* 3 (2006), S. 1231–1238
- [71] MOGENSEN, M. ; JENSEN, K.V. ; JORGENSEN, M.J. ; PRIMDAHL, S.: Progress in understanding SOFC electrodes. In: *Solid State Ionics* 150 (2002), S. 123–129
- [72] MOGENSEN, M. ; KAMMER, K.: Conversion of Hydrocarbons in SOFCs. In: *Annual Reviews of Materials Research* 33 (2003), S. 321–331
- [73] MONTROSS, C.S. ; YOKOKAWA, H. ; DOKIYA, M.: Thermal stresses in planar solid oxide fuel cells due to thermal expansion differences. In: *British Ceramic Transactions* 101, 3 (2002), Nr. 3, S. 85–93
- [74] MUNZ, D. ; FETT, T.: *Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Springer Verlag, 2001

- [75] NEHTER, P.: A high fuel utilizing solid oxide fuel cell cycle with regard to the formation of nickel oxide and power density. In: *Journal of Power Sources* 164, 1 (2007), S. 252–259
- [76] OHSER, J. ; TSCHERNY, H.: *Grundlagen der quantitativen Gefügeanalyse*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988
- [77] ONKEN, U. ; BEHR, A.: *Chemische Prozeßkunde - Lehrbuch der technischen Chemie, Band 3*. Stuttgart New York : Georg Thieme Verlag, 1996
- [78] OUWELTJES, J.P. ; BERKEL, F. van: Persönliche Kommunikation, 2009
- [79] RADOVIC, M. ; LARA-CRUZIO, E.: Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen. In: *Acta Materialia* 52 (2004), S. 5747–5756
- [80] REED, J.S.: *Principles of ceramics processing*. Wiley, 1995
- [81] RICHERT, H.: *Electrochemistry in Solids, An Introduction*. Springer Verlag, 1982
- [82] RIDDER, M. de ; VERVOORT, A. G. J. ; WELZENIS, R. G. ; BRONGERSMA, H. H.: The limiting factor for oxygen exchange at the surface of fuel cell electrolytes. In: *Solid State Ionics* 152, 1-2 (2003), S. 255–262
- [83] ROLLE, A. ; IRVINE, J.T.S.: Electrical, Microstructural Properties and Sulphur Tolerance of Anodes for SOFCs. In: *7th European SOFC Forum* 1 (2006), S. B076
- [84] RUCKENSTEIN, E. ; PULVERMACHER, B.: Effect of the Pore Size on the Aging of Supported Metals. In: *Journal of Catalysis* 37 (1975), S. 416–423
- [85] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H.: *Keramik*. Springer Verlag, 2007
- [86] SAMMES, N.: *Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization*. Springer Verlag, 2006
- [87] SASAKI, K. ; TERAOKA, Y.: Equilibria in Fuel Cell Gases, I. Equilibrium Compositions and Reforming Conditions. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150,7 (2003), S. A878–A884

- [88] SELCUK, A. ; ATKINSON, A.: Elastic Properties of Ceramic Oxides Used in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). In: *Journal of The Electrochemical Society* 17 (1997), S. 1523–1532
- [89] SIEMENS, AG: *Next Generation SOFC*, [www.powergeneration.siemens.com/products-solutions-services/products-packages/fuel-cells/next-generation-sofc](http://www.powergeneration.siemens.com/products-solutions-services/products-packages/fuel-cells/next-generation-sofc). 2007
- [90] SIMWONIS, D.: *Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften*, Universität Bochum, Diss., 1999
- [91] SIMWONIS, D. ; TIETZ, F. ; STÖVER, D.: Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. In: *Solid State Ionics* 132 (2000), S. 241–251
- [92] SINGHAL, S.C. ; KENDALL, K.: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, Oxford, 2006
- [93] STÜBNER, R.: *Untersuchungen zu den Eigenschaften der Anode der Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)*, Technische Universität Dresden, Diss., 2002
- [94] STEINBERGER-WILCKENS, R. ; TIETZ, F. ; FECK, T. ; MOUGIN, J. ; RIETVELD, B. ; BUECHLI, O. ; ROSENBERG, R. ; STEVENS, P. ; HOLTAPPELS, P.: Real-SOFC - A Joint European Effort to Improve SOFC Durability. In: *7th European SOFC Forum* (2006), S. P1004
- [95] TIETZ, F.: Thermal Expansion of SOFC Materials. In: *Int. Journal of Ionics* 5, 1-2 (1999), S. 129–139
- [96] TIETZ, F. ; DEKKER, N. ; RIETVELD, G.: Component Reliability in Solid Oxide Fuel Cell Systems for Commercial Operation (CORE-SOFC). In: *6th European SOFC Forum 1* (2004), S. 289–298
- [97] TIETZE, H.-D.: *Technische Keramik - Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1994
- [98] VELS JENSEN, K.: *The Ni-YSZ interface: Structure, composition and electrochemical properties at 1000°C*, Riso National Laboratory, Diss., 2002

- [99] WEBER, A.: *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Universität Fridericiana Karlsruhe, Diss., 2002
- [100] WEINKAUF, S.: *Zentrum für Elektronenmikroskopie, TU München, [www.ch.tum.de/em/emzentrum/methoden/rem.htm](http://www.ch.tum.de/em/emzentrum/methoden/rem.htm)*. 2008
- [101] WERBER, T.: Joining of nickel powder grains by thermal oxidation. In: *Solid State Ionics* 42 (1990), S. 205–211
- [102] WOJCIK, A. ; MIDDLETON, H. ; DAMOPOULOS, I. ; VAN HERLE, J.: Ammonia as a fuel in SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 118 (2003), S. 342–348
- [103] WUILLEMIN, Z. ; FAES, A. ; DIETHELM, S. ; NAKAJO, A. ; AUTISSIER, N. ; VAN HERLE, J. ; FAVRAT, D.: Modeling of Local Cell Degradation in Solid Oxide Fuel Cells: Cumulative Effect of Critical Operating Points. In: *8th European SOFC Forum* 1 (2008), S. A0224
- [104] YILDIZ, B. ; CHANG, K.-C. ; MYERS, D. ; CARTER, D. ; YOU, H.: In situ X-Ray, Electrochemical, and Modeling Investigation of the Oxygen Electrode Activation. In: *7th European SOFC Forum* 1 (2006), S. B061