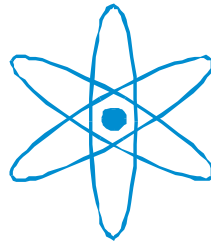


PHYSIK-DEPARTMENT



Messungen an Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit
Kohlenmonoxidhaltigen Brenngasen

Dissertation
von

Holger Apfel



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Physik, E19

Messungen an Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit Kohlenmonoxidhaltigen Brenngasen

Holger Apfel

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J.L. van Hemmen

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. U. Stimming

2. Univ.-Prof. Dr. H. Spliethoff

Die Dissertation wurde am 09.11.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 10.10.2012 angenommen.

Zusammenfassung

Hochtemperatur-Brennstoffzellen sind, im Gegensatz zu Niedertemperaturbrennstoffzellen, unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid im Brenngas. Die Zellen können flüssige Kohlenwasserstoffe daher direkt nach der Vergasung durch einen Reformier verarbeiten, ohne die für Niedertemperaturzellen nötige Gasreinigung. In der Dissertation wird ein Reformier und eine Brennstoffzelle für ein solches System im unteren kW-Bereich vorgestellt. Die Leistung der Zelle unter Reformat werden mit der Leistung unter definierten Gasgemischen und mit der Leistung unter einem Referenzgas – angefeuchtetem Wasserstoff – verglichen. Zusätzlich wird die Leistungsfähigkeit der Zellen bei unterschiedlichen Beimengungen von Kohlenmonoxid, bis hin zum Betrieb mit reinem Kohlenmonoxid, untersucht. Zuletzt werden Ergebnisse aus einem Versuch mit einem Stack – einer Serienschaltung mehrerer Einzelzellen – diskutiert.

Autothermer Reformier

Der Reformier ließ sich im Bereich von 0,4 kW bis 2 kW autotherm betreiben. Da die Edukte oberhalb der Zündtemperatur gemischt wurden, kam es bei höheren Leistungen des Reformiers zur Zündung des Gemisches noch vor dem Katalysator. Durch Reduktion der Luftmenge konnte diese verhindert werden. Dadurch verlief die Gesamtreaktion dann aber endotherm, das Reformat war am Ausgang des Reformiers deutlich kälter als am Eingang. Bei 2 kW betrug der Temperaturunterschied etwa 200°C.

Bei diesem niedrigen Anteil von Luft im Edukt sollte sich nach [73] bei der Reformation Kohlenstoff ablagern, was nach den Versuchen aber nicht beobachtet wurde. Ob wirklich kein Kohlenstoff abgelagert wurde, oder ob der Kohlenstoff durch den nachfolgenden Teillastbetrieb mit höherem Luftanteil wieder oxidiert wurde konnte im Nachhinein nicht mehr festgestellt werden. Diese Möglichkeit, den Reformier kurzzeitig mit niedrigem Luftanteil fahren zu können, bietet für Systeme, die meist unter Teillast fahren, eine einfache Möglichkeit einer kurzzeitigen Leistungssteigerung: Die SOFCs können mit einer höheren Konzentration an Brenngas versorgt werden, liefern damit höheren Stromdichten bei gleicher Spannung, können also für kurze Zeit über ihrer Dauerleistung betrieben werden, z.B. zum Beschleunigen eines Fahrzeugs oder während eines Motoranlaufs. Gleichzeitig bietet die dann niedrigere Eintrittstemperatur des Brenngases eine zusätzliche Kühlung der Zellen an der Anode, was die Wärmemenge, die an der Kathode mittels Kühlluft abgeführt werden muss, reduziert.

Brennstoffzellen

Innenwiderstand

Bei den hier verwendeten Zellen war die Kontaktierung der LSM-Kathode eindeutig das Element, das den Innenwiderstand der Zelle bestimmt: Die Leitfähigkeit der gesinterten Kathode beträgt bei 800 °C noch etwa 10^3 S m^{-2} (vgl. Nickel mit etwa 10^7 S m^{-2}). Dadurch entstehen schon bei kleinen Lücken in der Kontaktierung und niedrigen Stromflüssen hohe ohm'sche Überspannungen, die den Stromfluss beschränken. Eine engmaschige Kontaktierung mit Edelmetallen verbietet sich aber bei kommerziellen Systemen schon aus Kostengründen. Für höher belastbare Zellen muss entweder ein Kathodenmaterial mit höherer elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. LSF verwendet, oder eine bessere, auch für Stacks preislich interessante Kontaktierung gefunden werden.

Reformat

Die Leistung der anodengetragenen SOFCs mit LSM-Kathode sinkt bei Betrieb mit Reformat nicht wesentlich ab. Dies liegt in erster Linie daran dass auch bei Reformat an der Anoden-

Elektrolyt-Grenzschicht vor allem Wasserstoff mit seiner hohen Aktivität oxidiert wird. Die anderen oxidierbaren Gase (CO , CH_4) tragen kaum zur Stromerzeugung bei, sondern reduzieren innerhalb der Anode durch Katalyse am Nickel den entstandenen Wasserdampf wieder zu Wasserstoff. Die gemessenen Unterschiede in den Leistungsdichten entstehen vor allem durch die verschiedenen Leerlaufspannungen der Gemische, die sich durch die Verdünnung der Brenngase mit Inertgas (N_2 , CO_2) einstellen. Erst bei großer Verdünnung des Brenngases machen sich auch Diffusionsüberspannungen bemerkbar.

Reines Kohlenmonoxid

Die Verwendung von reinem Kohlenmonoxid in der Brennstoffzelle führt zu Kohlenstoffablagerungen nach Boudouard: $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C} \downarrow$. Die Ablagerungen können durch eine CO/CO_2 -Mischung mit einem CO -Gehalt unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts verhindert werden. Da bei reinem Kohlenmonoxid oder einem Kohlenmonoxid/-dioxidgemisch kein Wasser zur katalytischen Erzeugung von Wasserstoff zur Verfügung steht ist die Zelleistung deutlich niedriger als unter Reformat, der Faktor hängt aber auch wieder stark von dem Zellaufbau und dem Anteil des anodischen Anteils am Gesamtwiderstand der Zelle ab.

Die Experimente zeigten dass ASCs einige hundert Stunden mit reinem Kohlenmonoxid als Brenngas laufen können. Dabei muss allerdings ein langsamer Zerfall der Zellen in Kauf genommen werden, da der Kohlenstoff in die Nickelpartikel eindiffundiert, dort zu Graphitpartikeln kondensiert und dadurch die Nickelpartikel der Anode langsam in kleinere Teilchen zerbröselt. Ein längerfristiger Betrieb mit stark kohlenstoffhaltigen Gasen und nickelhaltigen Anoden ist daher wohl nicht möglich.

Stack

Das in Stack als Interconnect verwendete Crofer 22 APU kann mit einem Gemisch aus CO/CO_2 für einige hundert Stunden verwendet werden. Bei dem Betrieb mit diesem Brenngas bildet sich auch an der Anode eine Mangan- und Chromoxidschicht. Kohlenstoff konnte zwar an der Oberfläche nachgewiesen werden, aber eine tiefergehende Diffusion von Kohlenstoff fand innerhalb der 100 Stunden nicht statt. Bei längerem Betrieb kann es aber zu Bildung von Chromcarbiden kommen, die zum Einen den Anteil an Chrom im Basismetall reduzieren, und zum Anderen die Bildung einer geschlossenen Schutzschicht auf dem Basismetall verhindern können.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Zusammenfassung | i |
| 1 Einleitung | 5 |
| 2 Grundlagen | 8 |
| 2.1 Brennstoffzellen | 9 |
| 2.1.1 Leerlaufspannung - die Zelle im thermodynamischen Gleichgewicht . . . | 9 |
| 2.1.2 Stromabhängige Spannung an einer Brennstoffzelle | 11 |
| 2.2 Brennstoff | 13 |
| 2.2.1 Wasserstoff | 14 |
| 2.2.2 Kohlenwasserstoffe | 14 |
| 2.3 Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) | 16 |
| 2.3.1 Anode | 17 |
| 2.3.2 Elektrolyt | 19 |
| 2.3.3 Kathode | 20 |
| 2.4 Reformier | 20 |
| 3 Versuchsaufbau | 22 |
| 3.1 Simuliertes Reformat - 1W Reformier | 23 |
| 3.2 Autothermer 2 kW Reformier | 23 |
| 3.2.1 Reformiergehäuse | 23 |
| 3.2.2 Heizleistungen | 25 |
| 3.2.3 Heizung | 25 |
| 3.2.4 Prüfstand | 26 |
| 3.2.5 Reformatversorgung Brennstoffzelle | 27 |
| 3.2.6 Thermisches Modell des Reformiers | 27 |
| 3.2.7 Wärmetransports im Modell | 27 |
| 3.2.8 Modellierung | 29 |
| 3.3 Teststand Brennstoffzellen | 30 |
| 3.3.1 Gasversorgung | 30 |
| 3.3.2 Ofen | 31 |
| 3.3.3 Leistungsmessung | 32 |
| 3.3.4 Temperaturmessung | 32 |
| 3.4 Einzelzellen | 33 |
| 3.4.1 Zellgehäuse | 33 |
| 3.4.2 Stromabnehmer | 34 |
| 3.4.3 Gasvorwärmung | 35 |
| 3.4.4 Tragkonstruktion und Anschlüsse | 35 |
| 3.4.5 Fehler der Messwerte | 36 |
| 3.5 Stack | 37 |
| 3.5.1 Interkonnektoren und Dichtungen | 37 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.5.2 | Anodenkontaktierung | 38 |
| 3.5.3 | Kathodenkontaktierung | 38 |
| 3.5.4 | Dichtung | 38 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 41 |
| 4.1 | 2 kW Reformier | 42 |
| 4.1.1 | Temperaturverteilung ohne chemische Reaktionen | 42 |
| 4.1.2 | Reformierung | 44 |
| 4.2 | Brennstoffzelle | 46 |
| 4.2.1 | Einfluss der Kathodenkontaktierung | 46 |
| 4.2.2 | Betrieb mit Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Gemischen | 47 |
| 4.2.3 | Betrieb mit synthetischem Reformat | 48 |
| 4.2.4 | Betrieb mit Reformat | 50 |
| 4.2.5 | Betrieb mit trockenem Kohlenmonoxid | 54 |
| 4.3 | Stack | 58 |
| 4.3.1 | Hochtemperaturdichtung | 58 |
| 4.3.2 | Stack | 62 |
| 4.4 | Diskussion | 69 |
| 4.4.1 | Reformer | 69 |
| 4.4.2 | Zelle | 70 |
| 4.4.3 | Stack | 75 |
| A | Schlauchpumpe | 77 |
| A.1 | Stückliste | 77 |
| A.2 | Elektronik | 77 |
| A.3 | Programm | 79 |
| A.4 | Kalibrierung | 91 |
| B | Fertigungszeichnungen | 94 |
| B.1 | Reformer | 94 |
| B.2 | Schlauchpumpe | 96 |
| B.3 | Verdampfer | 99 |
| B.4 | Zellhalter | 102 |
| B.5 | Dock | 106 |
| B.6 | Stack | 109 |
| | Literaturverzeichnis | 113 |
| | Danksagung | 119 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Brennstoffzelle | 9 |
| 2.2 | Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle | 10 |
| 2.3 | Elektrochemische Überspannung. | 11 |
| 2.4 | Gleichgewichtskonzentration Brenngase | 16 |
| 2.5 | Solid Oxide Fuel Cell - SOFC. | 17 |
| | | |
| 3.1 | 2 kW Reformier. | 24 |
| 3.2 | 2 kW Reformier: Teststand. | 26 |
| 3.3 | 2 kW Reformier: Thermisches Modell | 28 |
| 3.4 | Einzelzellen: Teststand mit Peripherie und Messgeräten | 31 |
| 3.5 | Einzelzellen: Verdampfer und Mischer. | 32 |
| 3.6 | Einzelzellen: Das Gehäuse für die SOFC. | 33 |
| 3.7 | Anode nach Versuch | 34 |
| 3.8 | Einzelzellen: Fehlerquellen | 36 |
| 3.9 | Stack: Interkonnektor (links) und Zellenhalter (rechts). | 39 |
| 3.10 | Keramikpapier: unbehandelt. | 40 |
| | | |
| 4.1 | 2 kW Reformier mit Inertgas | 42 |
| 4.2 | 2 kW Reformier mit Inertgas-Simulation | 43 |
| 4.3 | 2 kW Reformier unreguliert | 44 |
| 4.4 | 2 kW Reformier während der Reformierung | 45 |
| 4.5 | Brennstoffzelle mit Wasserstoff. | 47 |
| 4.6 | Kontaktierung der Kathode. | 48 |
| 4.7 | Zelleistung:Wasserstoff-Kohlenmonoxid | 49 |
| 4.8 | Zelleistung:Wasserstoff-Kohlenmonoxid(II) | 49 |
| 4.9 | Zelleistung:synthetisches Reformat - Leitwert | 50 |
| 4.10 | Zelleistung: Reformat vs. Wasserstoff | 51 |
| 4.11 | Zelleistung: Reformat vs. Wasserstoff | 52 |
| 4.12 | Vergleich Reformat / synth. Reformat | 52 |
| 4.13 | Zelleistung: Referenzgas | 53 |
| 4.14 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (I): Stromdichte vs. Zeit | 53 |
| 4.15 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (I) (I): U/I-Kurven | 54 |
| 4.16 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (I) (I): Anodenstromabnehmer | 55 |
| 4.17 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (I): Anode | 55 |
| 4.18 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (II): Stromdichte vs. Zeit | 56 |
| 4.19 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (II): Anodenstromabnehmer | 56 |
| 4.20 | Einzelzelle mit Kohlenmonoxid (II): Anode | 57 |
| 4.21 | Bestimmung des Glasmelzpunktes (I) | 58 |
| 4.22 | Bestimmung des Glasmelzpunktes (II) | 59 |
| 4.23 | Test Glasdichtung (II) | 59 |
| 4.24 | Glas-Dichtung: Gesinterte Dichtung und Form | 60 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.25 | Keramikpapier: gefüllt mit 25% Na_2SiO_3 – 73% H_2O – 2% Tensid. | 61 |
| 4.26 | Keramikpapier: gefüllt mit 50% Na_2SiO_3 | 63 |
| 4.27 | Boudouard-Gleichgewicht. | 64 |
| 4.28 | Crofer 22 APU Stack: Ergebnis des Tests. | 64 |
| 4.29 | Crofer 22 APU Stack: Anode nach dem Test. | 65 |
| 4.30 | Crofer 22 APU Stack: Kathode nach dem Test. | 65 |
| 4.31 | Crofer 22 APU Stack: Brenngaseinlass | 66 |
| 4.32 | Crofer 22 APU Stack: EDX Brenngaseinlass | 67 |
| 4.33 | Crofer 22 APU Stack: EDX Brennstoffauslass | 68 |
| 4.34 | SOFC mit CO und H_2 | 71 |
| 4.35 | U/I-Kurve SOFC normiert | 73 |
| 4.36 | Fit Überspannung der Zelle | 74 |
| | | |
| A.1 | Schlauchpumpe: Elektronikschaltung. | 78 |
| A.2 | Schlauchpumpe: System zur Kalibrierung. | 92 |
| A.3 | Schlauchpumpe: Vergleich Messungen und Kalibrierung | 93 |
| | | |
| B.1 | Fertigungszeichnung: Reformergehäuse. | 95 |
| B.2 | Fertigungszeichnung: Schlauchpumpe Gehäuse. | 97 |
| B.3 | Fertigungszeichnung: Schlauchpumpe Rotor und Gehäuse. | 98 |
| B.4 | Fertigungszeichnung: Mischkammer Verdampfer. | 100 |
| B.5 | Fertigungszeichnung: Deckel u. Wickelkern Verdampfer. | 101 |
| B.6 | Fertigungszeichnung: Unterteil Zellhalter. | 103 |
| B.7 | Fertigungszeichnung: Oberteil Zellhalter. | 104 |
| B.8 | Fertigungszeichnung: Anodenkontakt und Andruckplatte Kathode. | 105 |
| B.9 | Fertigungszeichnung: Oberteil Dock. | 107 |
| B.10 | Fertigungszeichnung: Unterteil Dock. | 108 |
| B.11 | Fertigungszeichnung: Interkonnektor Stack. | 110 |
| B.12 | Fertigungszeichnung: Zellaufnahme Stack. | 111 |
| B.13 | Fertigungszeichnung: Kathodenkontakt Stack. | 112 |

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten hundert Jahren wandelte sich der elektrische Strom von einem Betriebsmittel für die Straßenbeleuchtung und stationäre Motoren hin zu einer Energiequelle für eine Unzahl von Komfortartikeln, vom Kühlschrank (ca. 1930) über die elektrische Beleuchtung (1908 Wolframlampen¹) bis hin zu den heutigen Elektrogeräten wie Staubsauger (Hoover 1908), Rasierer (1930), Rasenmäher (1902), Radio (1923), Fernseher (1929), Video (1976) und Andere.

Während die Energie für die Geräte im Bereich des öffentlichen Netzes aus Großkraftwerken bereitgestellt wird, gibt es Bereiche, z.B. Kleingartenanlagen, Feriensiedlungen, aber auch Kraftfahrzeuge, die nicht an das öffentliche Netz angeschlossen sind und werden. Aber auch dort wird immer mehr elektrische Energie verbraucht.

Für Kleinverbraucher wie Radios, Rasierer und Photoapparate hat sich die Versorgung durch Batterien und Akkumulatoren durchgesetzt; auch Geräte mit hoher Leistung, aber kurzer Einschaltdauer, wie Staubsauger, Rasenmäher und Heckenscheren, können mit Akkumulatoren betrieben werden. Diese werden dann entweder periodisch zu einer Ladestation transportiert oder über Generatoren, z.B. Solarzellen, wieder aufgeladen.

Anders sieht das mit Geräten aus, die einen relativ hohen Energieverbrauch haben, wie z.B. Kühlschränke oder Steuerungen: dort müssen entweder große Batteriekapazitäten periodisch hin- und hertransportiert, große Solarfelder vorgehalten² oder Stromaggregate verwendet werden.

Solarfelder in der dann benötigten Dimension sind teuer: 2007 etwa 4.700 Euro pro kW_{peak}³. Der Transport von Batterien ist durch die niedrige Energiedichte mühselig: bei 100 Wh/Tag eines Kühlschranks[2] müssen etwa 3-4 kg Bleiakku⁴ pro Tag transportiert werden, für eine Regelung mit 50 W durchschnittlicher Leistungsaufnahme entsprechend 40 kg Akku pro Tag.

Für diese Fälle werden zur Zeit Stromerzeuger auf der Basis von Verbrennungsmotoren verwendet (APUs), die die Energie aus Brennstoffen mit hoher Energiedichte beziehen. So hat Diesel z.B. 11-12 kWh/kg gegenüber einem Bleiakku mit 0,03 kWh/kg. Während einfache Geräte mit entsprechend hohen Schallemissionen, kleinen Tanks und Wartungsintervallen im Bereich von Stunden[4] bereits für wenig Geld zu haben sind, sind gekapselte Geräte mit automatischen Steuerungen, großen Tanks und langen Wartungsintervallen teuer. Dazu kommt der systembedingt selbst im Auslegungspunkt niedrige Wirkungsgrad von 18% bei 1 kW[5] bzw. 35% bei 17 kW[6], mit entsprechend schlechterem Wirkungsgrad im Teillastbetrieb. Noch schlechter sieht es bei Generatoren aus die, wie z.B. bei Kraftfahrzeugen, an einem eigentlich zu großen Motor angeschlossen sind: nur zur Stromerzeugung und evtl. Klimatisierung eingesetzt haben diese Kombinationen Wirkungsgrade unter 10%.

Eine deutliche Steigerung des Wirkungsgrades verspricht der Einsatz von Brennstoffzellen: Durch die direkte elektrochemische Umwandlung entfällt die Carnot-Grenze der Wärmekraftmaschinen. So erreichten Vorserienmodelle Wirkungsgrade um 45% bei 20 kW Nennleistung[7], zusätzlich steigt bei Brennstoffzellen im Teillastbetrieb der Wirkungsgrad noch an [8]. Dadurch können die Systeme für den Spitzenbedarf ausgelegt werden ohne im Teillastbereich im Wirkungsgrad zu sehr abzufallen. Eine ANL Studie z.B. errechnet ein Einsparungspotenzial von 8 Millionen Tonnen CO₂ pro Jahr falls die Diesel-APUs in der amerikanischen LKW-Flotte durch Brennstoffzellen-APUs ersetzt würden [9].

Für den Betrieb von Brennstoffzellen wurde bisher vor allem Wasserstoff propagiert. Die Stromerzeugung durch Wasserstoff besitzt zwar einen hohen Wirkungsgrad, aber der Weg dorthin, d.h. die Herstellung, Lagerung und Transport von Wasserstoff, ist mit so hohen Verlusten behaftet das dadurch die Vorteile wasserstoffbetriebener Brennstoffzellensysteme gegenüber APUs mit

¹Die vorher bekannten Bogenlampen und Kohlefaserlampen waren wegen ihrer niedrigen Lebensdauer und Wartungsintensität für Privatleute uninteressant

²Der monatliche Ertrag von Solarzellen ändert sich um den Faktor 6 zwischen Juni und Dezember[1]

³Angebot über 10kW_{peak}

⁴Vom Preis-Kapazitätsverhältnis her ist ein Bleiakku etwa um den Faktor 10 besser als NiMh, Faktor 30-50 besser als Li-Zellen[3].

Verbrennungsmotor kompensiert werden[10, 11, 12].

Dieser Nachteil entfällt sobald Brennstoffzellen-Systeme benutzt werden die den Energieinhalt der primären Energiequellen (Kohle, Öl, Gas) ohne großen Aufwand und ohne hohe Umwandlungsverluste direkt in Strom verwandeln können. Das sind im wesentlichen Hochtemperatur-Systeme: die Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC; der Elektrolyt ist flüssiges Karbonat)[13] und die Solid Oxide Fuel Cell (SOFC; der Elektrolyt ist eine sauerstoffleitende Keramikmembrane)[14, 15]. Beide Systeme können Kohlenwasserstoffe ohne größere Exergieverluste direkt verwerten und haben daher das Potential für effektive Stromerzeuger. Die SOFC hat darüber hinaus noch den Vorteil eines Aufbaus aus Feststoffen, d.h. auch im Schadensfall treten keine heißen Flüssigkeiten aus.

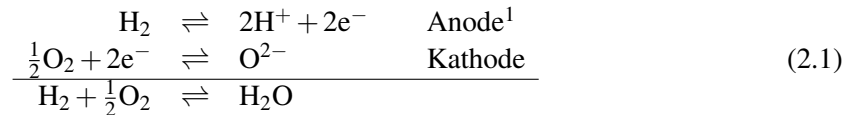
In der Dissertation wird ein Reformier und eine Brennstoffzelle für ein solches System im unteren kW-Bereich vorgestellt. Die Leistung der Zelle mit dem Reformat werden mit der Leistung mit definierten Gasgemischen und mit einem Referenzgas aus angefeuchtetem Wasserstoff verglichen. Zusätzlich wird die Leistungsfähigkeit der Zellen bei unterschiedlichen Beimengungen von Kohlenmonoxid bis hin zum Betrieb mit reinem Kohlenmonoxid untersucht. Zuletzt werden Ergebnisse aus einem Versuch mit einem Stack – einer Serienschaltung mehrerer Einzelzellen – diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind Energiewandler die chemische Energie direkt in elektrische Energie umsetzen. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser (Abbildung 2.1):



Im Unterschied zur Verbrennung ist die Ionisierung des Oxidations- und Reduktionsmittels bei einer Brennstoffzelle räumlich getrennt; die Ionisierungsenergie wird nicht in Form von Wärme frei, sondern baut ein Potentialgefälle zwischen Anode und Kathode auf - die Leerlaufspannung.

2.1.1 Leerlaufspannung - die Zelle im thermodynamischen Gleichgewicht

Da chemische Umsetzungen in Brennstoffzellen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur stattfinden, ist die frei werdende Energie durch die freie Enthalpie ΔG bestimmt. ΔG hängt dabei nur von der Betriebstemperatur und den chemischen Aktivitäten a der beteiligten Gase ab:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{\prod a_{\text{Produkte}}}{\prod a_{\text{Edukte}}}; R : \text{universelle Gaskonstante}, T : \text{Temperatur} \quad (2.2)$$

¹In Brennstoffzellen ist die *Anode* der Elektronendonator, also *negativ* gegenüber der Kathode.

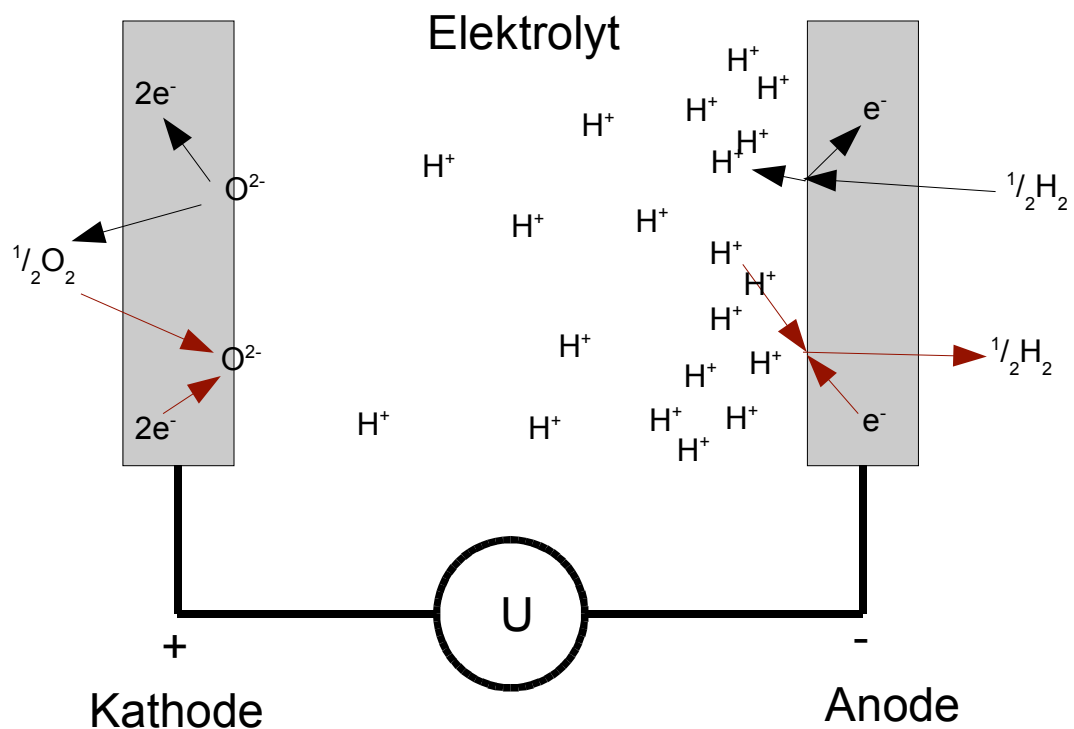


Abbildung 2.1: Brennstoffzelle. An beiden Elektroden finden Reduktions- und Oxidationsprozesse statt.

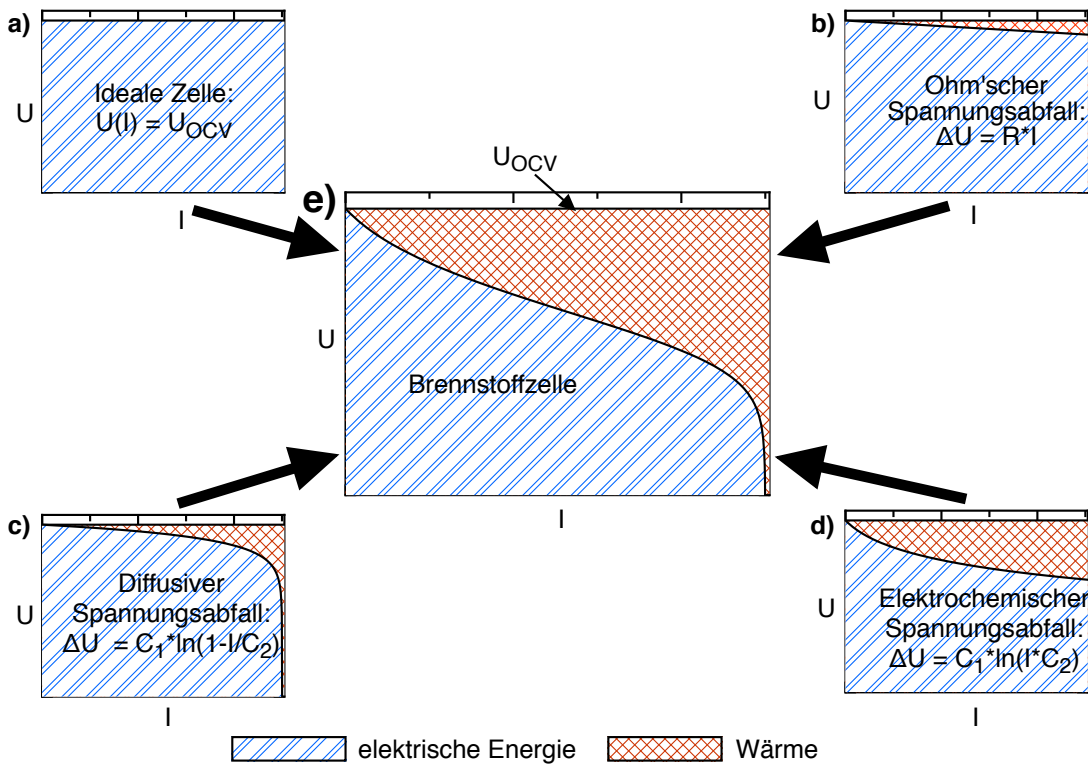


Abbildung 2.2: Strom-Spannungs-Kennlinie zerlegt in die Einzelkomponenten. Die mit blauer Doppelschraffur gekennzeichnete Fläche unter dem Graphen gibt die durch die Zelle erzeugte elektrische Energie an, die rot gekreuzte Fläche oberhalb des Graphen ist die gleichzeitig erzeugte Wärme.

Im Fall einer reversiblen elektrochemischen Zelle wird die Enthalpiedifferenz zur Ladungstrennung verwendet; bei n übertragenen Elektronen ist

$$\begin{aligned} \Delta G_0 &= -nU^0F \quad \text{und} \\ \Delta G &= -nUF \quad ; F : \text{Faradaykonstante} \end{aligned} \tag{2.3}$$

Für die aktivitätsabhängige, reversible Potentialdifferenz ergibt sich somit:

$$U = U^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod a_{\text{Produkte}}}{\prod a_{\text{Edukte}}} \tag{2.4}$$

Da die Aktivitäten a_i im Allgemeinen Messungen nur schwer zugänglich sind, werden diese mittels sog. Aktivitätskoeffizienten γ_i auf die Stoffkonzentrationen oder Gasdrücke c_i zurückgeführt:

$$a_i = \gamma_i c_i \tag{2.5}$$

Damit lässt sich die reversible Potentialdifferenz durch messbare bzw. bekannte Größen als

$$U = U^{0'} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod c_{\text{Produkte}}}{\prod c_{\text{Edukte}}} \tag{2.6}$$

ausdrücken, mit

$$U^{0'} = U^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\prod \gamma_{\text{Produkte}}}{\prod \gamma_{\text{Edukte}}} \tag{2.7}$$

Für ideale Gase ist $\gamma = 1$ und damit $U^{0'} = U^0$. Das ist für Hochtemperatur-Brennstoffzellen in guter Näherung der Fall.

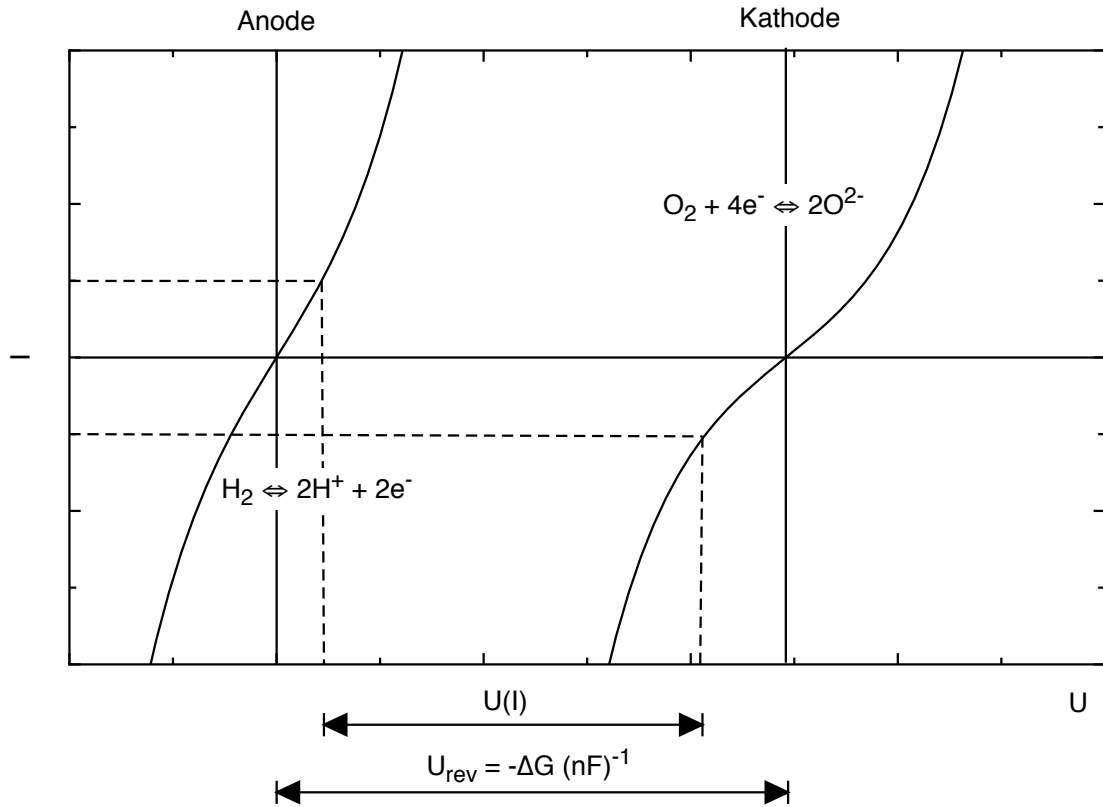


Abbildung 2.3: Elektrochemische Überspannung.

2.1.2 Stromabhängige Spannung an einer Brennstoffzelle

Sobald Strom durch die Zelle fließt ist die Zelle nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, da Elektronen von der Anode an die Kathode transportiert werden. Die dabei entstehenden Irreversibilitäten sind vor allem durch drei Effekte bedingt:

Spannungsabfall durch ohmsche Widerstände

Durch ohmsche Widerstände R_i innerhalb der Zelle und den Stromabnehmern reduziert sich bei einem Strom I die außen an der Zelle verfügbare Spannung (Abbildung 2.2 b):

$$U_{\Omega} = R_i I \quad (2.8)$$

Die Leistung $U_{\Omega} I$ wird dabei als Wärme frei.

Die in R_i zusammengefassten Widerstände können dabei elektronischer Natur sein, wie z.B. durch elektrische Leitfähigkeiten in den Materialien, aber auch ionische Widerstände, wie z.B. der Diffusionswiderstand der Ionen im Elektrolyten.

Spannungsabfall durch Diffusionsgradienten der Reaktanden

Durch den Verbrauch der Brennstoffe an den aktiven Flächen der Brennstoffzelle reduziert sich an der Stelle die Konzentration, Edukte müssen zu den Flächen hindiffundieren, eventuelle Reaktionsprodukte müssen wegdiffundieren. Der Maximalstrom I_{\max} wird erreicht, wenn der gesamte hindiffundierende Gasstrom umgewandelt wird. Nach dem Fick'schen Gesetz ergibt sich für I_{\max} mit dem reaktandenabhängigen Diffusionskoeffizienten D , der Konzentration c des Reaktanden und der Breite der Diffusionsschicht δ

$$I_{\max} = \frac{nFDc}{\delta} \quad (2.9)$$

Die durch den Diffusionsgradienten verursachte Überspannung v_D kann mit I_{\max} ausgedrückt werden als

$$v_D = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\max}} \right) \quad (2.10)$$

Der Spannungsabfall kann bei hohen Leistungen und damit Gasdurchsätzen relevant werden (Abbildung 2.2 c), spielt aber bei Wasserstoff-betriebenen SOFCs keine Rolle (siehe z.B. Strom-Spannungskurven in [16, 17, 18]).

Spannungsabfall durch elektrochemische Überspannungen

An jeder Elektrode der Brennstoffzelle finden sowohl Hin- als auch Rückreaktionen statt (Abbildung 2.1). Die Anzahl der Reaktionen zu reduzierter (Red) und oxidiertes (Ox) Form des Reaktanden an einer Elektrode wird dabei als Reaktionsrate $v_{\text{Red,Ox}}$ [mol/s] bezeichnet.



Ohne äußere Einflüsse, z.B. Abfluss oder Zufluss von Elektronen oder Reaktanden, stellen sich die Reaktionsraten der Oxidation und der Reduktion so ein, dass im Mittel weder Brennstoff oxidiert noch reduziert wird:

$$v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}} = v = 0 \quad \text{im kinetischen Gleichgewicht} \quad (2.12)$$

Dabei sind die Reaktionsraten der Hin- bz. Rückreaktion an Anode im Allgemeinen *nicht* gleich der Reaktionsraten an der Kathode.

Wenn der Zelle der Strom I entnommen wird, muss der Elektronenstrom durch Verschieben des Gleichgewichts zwischen Hin- und Rückreaktion an der Elektrode wieder ausgeglichen werden. Die Umwandlungsrate v passt sich dann an, um den Strom I zu liefern:

$$v = \frac{I}{nF} \quad (2.13)$$

Dazu müssen sich die korrespondierenden Reaktionsraten der Hin- und Rückreaktion ändern. Diese Reaktionen sind statistische Prozesse und hängen exponentiell von der Aktivierungsenergie E_A der entsprechenden Reaktion ab:

$$v_i = k_i C_i e^{-\frac{E_{A,i}}{RT}}; \quad i = \text{Ox, Red.} \quad (2.14)$$

Diese wird durch ein von Außen angelegtes Potential Φ beeinflusst, das z.B. bei positiverem Potential die Ablösung von Elektronen erleichtert und damit die Oxidationsrate erhöht (Abbildung 2.3 links), bei negativerem Potential die Anlagerung von Elektronen forciert und damit die Reduktionsrate erhöht (Abbildung 2.3 rechts). Im Allgemeinen wirkt sich die außen wirkende Potentialdifferenz aber nur teilweise auf das die Reaktionsraten bestimmende Potential aus; der Faktor wird als Transferkoeffizient $\alpha_{\text{Ox,Red}}$ bezeichnet. Mit dem Transferkoeffizienten lassen sich die Potentialdifferenzen dann so quantifizieren:

$$\Delta E_{A,\text{Red}} = \alpha_{\text{Red}} N_A e \Phi, \quad \Delta E_{A,\text{Ox}} = -\alpha_{\text{Ox}} n_A N_A e \Phi \quad (2.15)$$

($N_A e \Phi$ Energieänderung pro mol und Spannung), bzw. mit der Faradaykonstanten F :

$$\Delta E_{A,\text{Red}} = \alpha_{\text{Red}} F \Phi, \quad \Delta E_{A,\text{Ox}} = -\alpha_{\text{Ox}} F \Phi \quad (2.16)$$

Wobei gleichzeitig $\alpha_{\text{Red}} + \alpha_{\text{Ox}} = 1$ gilt.

Die Reaktionsraten ändern sich damit mit dem angelegten Potential zu:

$$v_{\text{Red}} = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} e^{-\frac{E_{\text{A,Red}} + \alpha F \Phi}{RT}}, \quad v_{\text{Ox}} = k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} e^{-\frac{E_{\text{A,Ox}} - (1-\alpha) F \Phi}{RT}} \quad (2.17)$$

bzw. bei der Definition einer Standardrate

$$v_0 := v_{0,\text{Red}} e^{-\frac{E_{\text{A,Red}}}{RT}} = v_{0,\text{Ox}} e^{-\frac{E_{\text{A,Ox}}}{RT}} \quad (2.18)$$

zu:

$$v(C) = C v_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha) F \Phi}{RT}} - e^{-\frac{\alpha F \Phi}{RT}} \right) \quad (2.19)$$

Analog lässt sich der Zellstrom nach 2.13 mit dem Austauschstrom $I_0 = v_0 n F$ darstellen als:

$$I(C) = C I_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha) F \Phi}{RT}} - e^{-\frac{\alpha F \Phi}{RT}} \right) \quad (2.20)$$

An der Anode wird der Brennstoff bei Stromentnahme oxidiert, d.h. der oxidative Term $e^{\frac{(1-\alpha) F \Phi_{\text{A}}}{RT}}$ muss sgrößer werden. Dies ist der Fall, wenn das Potential an der Anode Φ_{A} positiver wird. Analoges gilt im Fall der Kathode: der reduktive Term $e^{-\frac{\alpha F \Phi_{\text{K}}}{RT}}$ erhöht sich dann, wenn das Potential Φ_{K} negativer wird. Insgesamt nimmt die Zellspannung U als Potentialdifferenz $\Phi_{\text{K}} - \Phi_{\text{A}}$ also ab (Abbildung 2.3).

Diese elektrochemische Überspannung ist kritisch für Brennstoffzellen, da sie schon bei kleinen Strömen wirksam ist (Abbildung 2.2 d) und eine hohe elektrochemische Überspannung die Effektivität der Zellen im gesamten Betriebsbereich negativ beeinflusst.

Gesamter Spannungsabfall

Der gesamte Spannungsverlauf der Zelle ergibt sich aus der Leerlaufspannung, vermindert um die Summe der vorher genannten Spannungsabfälle. Es ergibt sich der charakteristische Verlauf aus Abbildung 2.2 e. Der Anteil der einzelnen Komponenten hängt dabei vom Aufbau der Zelle, dem Brenngas, der Kontaktierung und weiteren Umweltbedingungen ab.

2.2 Brennstoff

Als Brennstoff für eine Brennstoffzelle kommen alle Stoffe in Frage die oxidierbar sind. Für den kommerziellen Erfolg einer Brennstoffzelle müssen potentielle Brennstoffe aber striktere Anforderungen erfüllen:

1. Sie müssen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.
2. Die volumetrische und / oder gravimetrische Energiedichte muss hoch genug sein.
3. Sie sollten transportabel sein.
4. Sie sollten in der Zelle einfach verwertbar sein.
5. Sie sollten nicht zu giftig sein.

Diese Anforderungen limitieren die Brennstoffe für die Brennstoffzellen auf wenige Produktklassen: Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe (auch Alkohole, Ester etc.) und Wasserstoff.

2.2.1 Wasserstoff

Historisch wurden die ersten Brennstoffzellen als einfache Umkehrung eines Elektrolyseurs angesehen — der Betrieb mit Wasserstoff und Sauerstoff war somit die einfache Umkehrung des erzeugten Gasgemisches.

Wasserstoff hat aber noch andere Vorteile:

- Er ist ein monoatomarer Brennstoff der genau ein Elektron aufnimmt. Die Vorgänge an der Anode sind somit leichter verständlich, es gibt nur einen Reaktionspfad.
- Er ist sauber. Zum Einen entsteht bei der Verbrennung von Wasserstoff nur Wasser, zum Anderen gibt es bei Leckagen keine Rückstände die giftig wären und aufwendig beseitigt werden müssen.

Allerdings hat Wasserstoff auch einen gravierenden Nachteil: Es gibt keine natürlichen Vorkommen an Wasserstoff auf der Erde, der Wasserstoff muss erst aus anderen Rohstoffen erzeugt werden.

Wenn Wasserstoff als „Abfall“ aus anderen Prozessen zur Verfügung stünde wäre das kein Problem, aber schon heute werden 65% des weltweiten Bedarfs an Wasserstoff nur aufgrund der Nachfrage erzeugt, lediglich 35% des Bedarfs können durch wasserstoffhaltige Abfallprodukte aus anderen Prozessen befriedigt werden [19]. Der Bedarf für künftige wasserstoffbetriebene Brennstoffzellen müsste somit zusätzlich erzeugt werden. Die Erzeugung von Wasserstoff ist aber kein verlustloser Prozess: Nach [19] werden über 90% des speziell erzeugten Wasserstoffs aus Kohlenwasserstoffen erzeugt, eine Konversion die laut einer Studie der IEA eine energetische Effizienz von 75% - 85% aufweist [20].

Im Gegensatz zu Erdöl muss Wasserstoff für die Lagerung noch weiter behandelt werden, um in Bereiche sinnvoller Energiedichten zu kommen. Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: verflüssigen oder komprimieren. Insgesamt gehen nach einer Studie der L-B-Systemtechnik auf dem Weg vom Erdgas hin zum komprimierten Wasserstoff zwischen 37% und 43% der Energie verloren, bei verflüssigtem Wasserstoff zwischen 53% und 61% [10]. Diese Verluste mögen zwar im Falle erneuerbarer Energien tolerierbar sein, bei Verwendung fossiler Brennstoffe als Ausgangsprodukt hätte aber bereits die Bereitstellung des Wasserstoffs einen schlechteren primärenergetischen Wirkungsgrad als Strom aus modernen GuD-Kraftwerken² (58% [21]).

2.2.2 Kohlenwasserstoffe

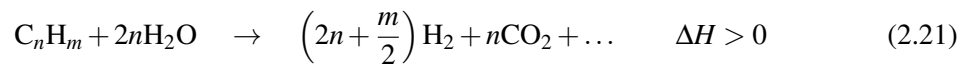
Da der Wasserstoff für die Brennstoffzellen sowieso aus Kohlenwasserstoffen erzeugt werden muss, wäre es angesichts der schlechten Wirkungsgerade sinnvoll, wenn Brennstoffzellen direkt mit den vorhandenen Energiequellen wie Erdgas oder Erdöl zu betreiben. Das ist zur Zeit noch nicht möglich³, vor der Verwendung der Kohlenwasserstoffe müssen diese reformiert werden.

Reformierung

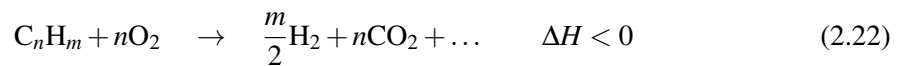
Bei der Reformierung der Kohlenwasserstoffe werden die langen Ketten gespalten und die freien Enden mit entsprechenden Atomen gesättigt. Dazu gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten: die Dampfreformierung und die partielle Oxidation. Bei der Dampfreformierung (steam reforming, SR) wird der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf gemischt und reagiert zu einem wasserstoffhaltigen Gas:

²Eine Gasturbine mit nachgeschaltetem Dampfkraftwerk

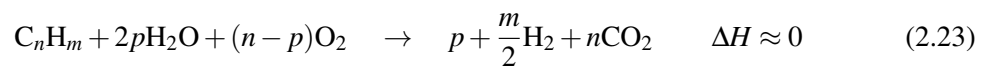
³Die DMFC (direct methanol fuel cell) führt mit Methanol einen weiteren Brennstoff ein; Bei Hochtemperatur-Experimentalzellen, die direkt mit Diesel betrieben werden, lagert sich Kohlenstoff und Teer im Gehäuse ab bis es verstopft ist[22].



Bei der partiellen Oxidation (POX) wird der Kohlenwasserstoff unterstöchiometrisch mit Sauerstoff (Luft) verbrannt:



Bei Betrachtung der Gleichungen fallen sofort die Nachteile beider Verfahren auf: Die Dampfreformierung braucht Energie, die irgendwie in den Prozess eingebracht werden muss, bei der partiellen Oxidation wird Energie frei, die in den Produkten der Reformierung dann fehlt. Durch die Kombination beider Verfahren kann die bei der Oxidation freiwerdende Wärme direkt an die parallel stattfindende Dampfreformierung abgegeben werden:



Wegen der niedrigen Wärmetönung wird diese Kombination autotherme Reformierung (ATR) genannt.

Der Vorteil gegenüber der partiellen Oxidation ist die höhere Ausbeute an Wasserstoff: $p + \frac{m}{2}$ anstelle $\frac{m}{2}$ Moleküle Wasserstoff pro Kohlenwasserstoffmolekül. Gleichzeitig wird die für die Reformierung benötigte Energie über den POX-Anteil direkt vor Ort erzeugt.

Der Nachteil gegenüber der Dampfreformierung ist der höhere Anteil von Inertgas in dem Reformat: Da als Oxidationsmittel aus Preisgründen nicht reiner Sauerstoff, sondern Luft zugesetzt wird, werden mit jedem Molekül Sauerstoff gleichzeitig 4 Moleküle Stickstoff in den Reformier geleitet, die zwar die Reformierung an sich nicht beeinflussen, aber das Brenngas verdünnen und damit sowohl die Zellspannung reduzieren (siehe Abschnitt 2.1.1) als auch zu merklichen Diffusionsüberspannungen (siehe Abschnitt 2.1.2) führen können.

Methan und Kohlenmonoxid

Neben den im vorigen Abschnitt angegebenen Reaktionsprodukten entstehen bei der Reformierung auch Kohlenmonoxid und Methan (siehe Abbildung 2.4). Dabei steigt der Methananteil mit sinkender Temperatur, der Kohlenmonoxidanteil mit steigender Temperatur an. Mit der Temperatur kann man zwar das Mischungsverhältnis zwischen beiden Gasen steuern, aber nie beide gleichzeitig beseitigen. Aus technischer Sicht wäre also eine Brennstoffzelle ideal, die ohne weitere Aufbereitung mit dem entstandenen Reformat betrieben werden könnte.

Bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen reduziert Kohlenmonoxid in Konzentrationen von mehr als 10 ppm signifikant die Leistung [13, 24]. Methan ist für Niedertemperaturzellen ein Inertgas [13]. Die letzten Stufen einer Brenngasreformierung für Niedertemperaturzellen laufen daher bei niedrigen Temperaturen ab, um den Kohlenmonoxidanteil des Produktgases möglichst zu reduzieren. Die für Niedertemperatur-Brennstoffzellen dann immer noch zu hohe Kohlenmonoxidkonzentration in der Größenordnung von 500 ppm [25] wird entweder durch Methanisierung in Methan oder durch gezielte Oxidation in CO_2 umgewandelt; beides Reaktionen die größere Mengen Wasserstoff verbrauchen und großen Anteil am Systemwirkungsgrad zwischen 30% und 40% haben [13, 24].

Bei Temperaturen oberhalb 350°C wird CO kaum mehr adsorbiert. Brennstoffzellen, die oberhalb dieses Temperaturniveaus betrieben werden, können CO im Brenngas tolerieren. Aus energetischer Sicht sind natürlich solche Systeme interessant, die Kohlenmonoxid nicht nur tolerieren, sondern auch als Brenngas verwenden können: die MCFC und die SOFC.

Bei der MCFC ist der Betrieb mit CO nur indirekt über die Wasser-Gas-Shiftreaktion



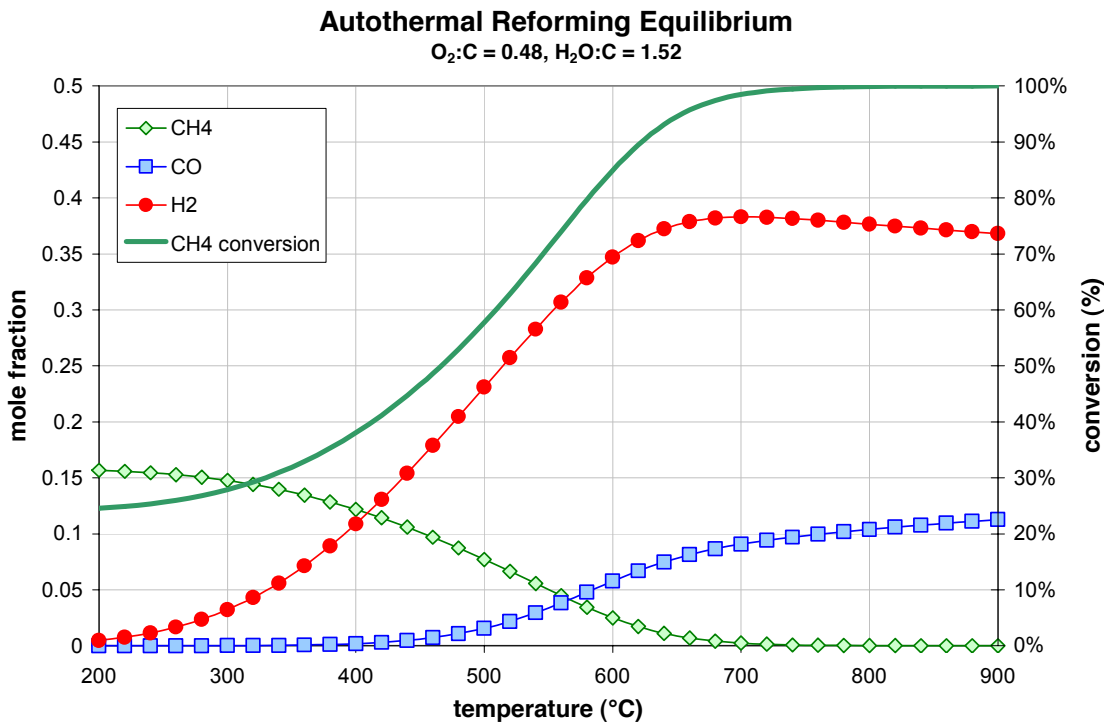
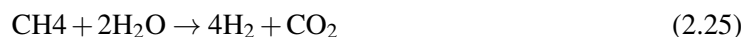


Abbildung 2.4: Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Gase im Reformat bei autothermer Reformierung von Methan mit Luft und Wasser. Aufgetragen ist der Anteil der jeweiligen Gasmoleküle an der Gesamtzahl (linke Mantisse) und der reformierte Anteil des Methans (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur. Quelle: [23].

möglich. Methan wird in gleicher Weise, über die Wasser-Gas-Shiftreaktion, in verwertbaren Wasserstoff überführt:



Beide Reaktionen setzen ein, sobald die Wasserstoffkonzentration des Brenngases durch Verbrauch von H₂ abnimmt.

2.3 Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

In SOFCs wird an der Kathode Sauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert die dann durch den Elektrolyten zur Anode wandern. An der Anode wird das Brenngas oxidiert und bildet mit den Sauerstoffionen das Abgas (Abbildung 2.5). Da die Anionen bei der SOFC durch den Elektrolyten wandern ist diese Brennstoffzellenart unabhängig von dem Transport der Brennstoffionen durch den Elektrolyten.

Bei der SOFC ist auch eine direkte Oxidation von Kohlenmonoxid möglich:



Neben der Dampfreformierung von Methan (2.25) ist in der SOFC auch die direkte Oxidation denkbar:



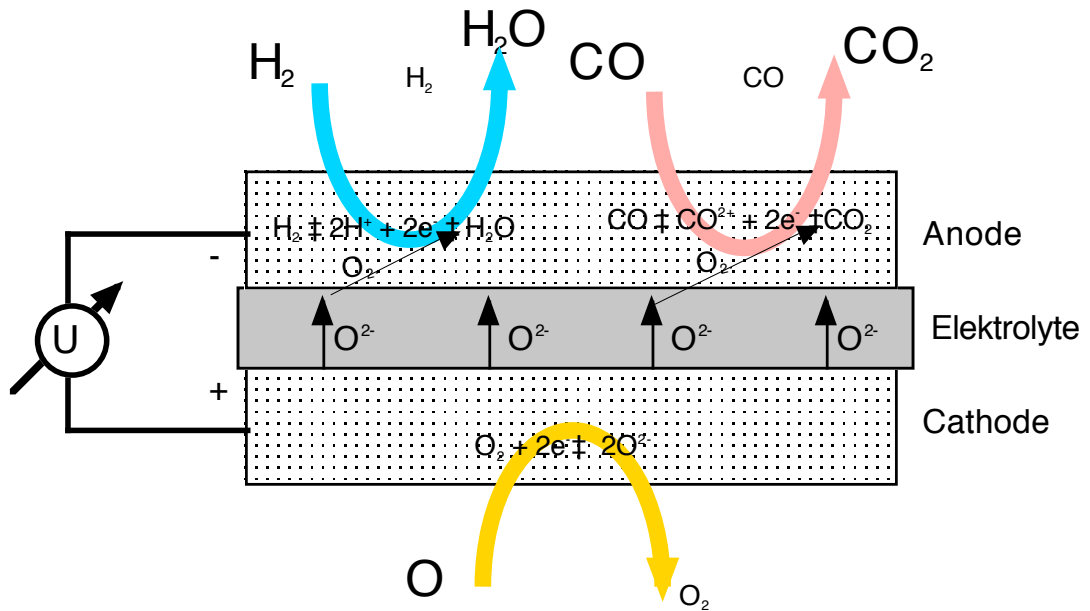


Abbildung 2.5: Solid Oxide Fuel Cell - SOFC.

Die direkte Oxidation von Methan und Kohlenmonoxid wird dabei durch den spezifischen Aufbau der SOFC mit einem sauerstoffionenleitenden Elektrolyten möglich, der die Sauerstoffionen zur Verfügung stellt.

Typische Arbeitstemperaturen von Oxydkeramische Brennstoffzellen liegen zwischen 700°C und 1000°C. Durch die hohen Temperaturen laufen chemische Reaktionen schneller ab und es können daher auch Katalysatoren verwendet werden deren chemische Aktivität bei Raumtemperatur nicht ausreicht. Das trifft insbesondere auf die Katalysatorschichten an der Anode und der Kathode zu, bei denen die teuren Edelmetallbelegungen aus Platin und Rhodium durch preiswertere Werkstoffe ersetzt werden können. Andererseits reduzieren die hohen Betriebstemperaturen die Auswahl der verwendbaren Materialien, da diese auch bei den hohen Temperaturen korrosionsresistent sein müssen. Zusätzlich erfordert der große Temperaturunterschied zwischen Stillstand und Betrieb, zusammen mit den bruchempfindlichen keramischen Zellen, eine weitgehende Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Werkstoffe, was die Auswahl weiter verkleinert. Im Folgenden sind Anode, Elektrolyt und Kathode mit den jeweils verwendeten Werkstoffen genauer erläutert.

2.3.1 Anode

An der Anode muss der Brennstoff an dem Anodenkatalysator adsorbieren, Elektronen abgeben und — zusammen mit den aus dem Elektrolyten gelieferten Sauerstoffionen — als Abgas wieder desorbieren.

Nickel mit Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid: Ni-YSZ

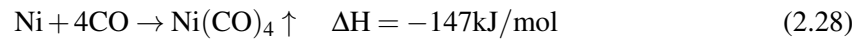
Das am weitesten verbreitete Anodenmaterial ist z.Zt. ein Nickel-YSZ Cermet [26, 13]. Nickel ist für Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe ein guter Katalysator, gleichzeitig ist es als Metall ein guter Elektronenleiter um die Elektronen zu der Kontaktierung weiterzuleiten. Das YSZ transportiert die Sauerstoffionen und behindert die Sinterung der Nickelpartikel zu größeren Clustern mit

entsprechend geringerer aktiver Oberfläche. Bei ASCs ist eine weitere, dicke Ni-YSZ-Schicht als mechanischer Träger aufgesintert.

Nickel als Anodenkatalysator hat aber auch Nachteile:

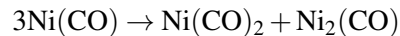
Bildung von gasförmigem Nickeltetra-carbonyl

Nickel kann mit Kohlenmonoxid zu Nickeltetra-carbonyl reagieren:



Durch die Reaktion wird der Anodenkatalysator – Nickel – innerhalb der Zelle transportiert oder sogar mit dem Abgasstrom aus der Zelle entfernt.

Die Reaktion ist stark temperaturabhängig: Greiner und Menzel [27] fanden ein Maximum zwischen 50°C und 120°C; bei Temperaturen oberhalb 210°C wurde kein Ni(CO)₄ mehr gefunden. Als Grund für die Reduktion der Reaktionsrate wird von de Groot et al. [28] das Zwischenprodukt Nickelbikarbonyl Ni(CO)₂ angesehen: Laut de Groot müssen zur Bicarbonylbildung auf der Nickeloberfläche drei nebeneinanderliegende CO-Moleküle existieren, die jeweils an *ein* Nickelatom adsorbiert sind⁴. Nur dann können diese nach

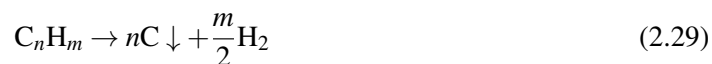


zu Nickelbicarbonyl und Binickelcarbonyl reagieren, das dann wiederum weiter zu Nickeltetra-carbonyl reagieren kann. Zur Bildung von Nickeltetra-carbonyl ist also eine ausreichende Bedeckung der Nickeloberfläche mit *Ni(CO)* notwendig, was nur bis zu Temperaturen unterhalb von 470°K der Fall ist [27, 29].

Während der Transport von Nickel durch Tetra-carbonylbildung für den laufenden Betrieb von SOFCs also keine Rolle spielt kann es bei Systemen die häufig hoch- und heruntergefahren werden zu einem Transport von Nickel aus der Anode und zu einem Transport von Nickel von kleineren Partikeln hin zu Größeren führen [30]. Beides kann sich bei solchen Systemen negativ auf die Zelleistung auswirken.

Reduktion von CO: Kohlenstoffablagerungen

Nickel als Katalysator kann Kohlenwasserstoffe direkt in Wasserstoff und Kohlenstoff spalten



oder Kohlenstoff aus Kohlenmonoxid über die Boudouard-Reaktion ausfällen:



In beiden Fällen setzt sich Kohlenstoff auf dem Nickelkatalysator ab und reduziert dessen Aktivität. Zusätzlich dissoziiert der Kohlenstoff durch die Nickelteile zu dem Support des Katalysators und lagert sich dort ab, hebt also den Katalysator von dem Untergrund ab. Der Effekt schreitet fort und erzeugt Kohlenstofffilamente an deren Spitze ein katalytisch aktives Nickelteilchen sitzt. Dadurch bleibt der Katalysator zwar aktiv, lagert aber immer mehr Kohlenstoff in das Behältervolumen ein bis die Strömungskanäle verstopft sind. Die Reaktionen treten dann auf, wenn zu wenig Wasserdampf in dem Gas ist; neueste Literaturwerte geben ein minimales Dampf:Kohlenstoffverhältnis von 0,75:1 an, um Kohlenstoffablagerungen zu verhindern [31].

Andererseits gibt es einen Bericht über elektrolytgetragene SOFCs die mit Kohlenmonoxid und Methan ohne größeren Leistungsabfall längere Zeit gelaufen sind [32]. Dabei wurde eine Zelle

⁴Die überwiegende Mehrheit der CO-Moleküle ist an zwei Nickelatome als Ni₂(CO) gebunden

mit trockenem Methan über 1000 Stunden betrieben, ohne dass es zu einer – im Vergleich zum Betrieb mit Wasserstoff – erhöhten Degradation kam. Beim Betrieb mit hohen CO-Konzentrationen kam es zu erhöhter Degradation die auf Kohlenstoffablagerung und Strukturänderungen an der Anode zurückgeführt wurden. Die Autoren beobachteten eine negative Korrelation zwischen Zellleistung und Geschwindigkeit der Degradation. Sie führen das auf die mit steigender Stromstärke größere Menge an Sauerstoffionen an der Anode zurück, die die Reduktion von Kohlenmonoxid verhindern. Die bei den Experimenten verwendeten Zellen waren aber elektrolytgestützte SOFCs (ESCs), deren Anode mit einigen $10\mu\text{m}$ eine Größenordnung dünner als die $500\mu\text{m}$ dicken Anoden der anodengestützten SOFCs (ASCs) sind. Die $500\mu\text{m}$ starke Anode einer ASC hat eine ca. $480\mu\text{m}$ dicke Tragschicht, die die mechanische Stabilität der Zelle sicherstellt, auf die Funktion der Zelle aber kaum Einfluss hat. Die ASCs könnten also wesentlich unempfindlicher auf Kohlenmonoxid reagieren.

Mangelnde Redoxstabilität

Normalerweise herrscht in der Anode eine reduzierende Atmosphäre mit hohem Wasserstoffpartialdruck und einem Sauerstoffpartialdruck unter 10^{-10} bar. Unter diesen Bedingungen liegt das Nickel der Anode als Metall vor. Bei Defekten, schlechter Steuerung oder während Wartungsarbeiten können signifikante Mengen an Sauerstoff an die Anode der Zelle gelangen und das Nickel wieder zu NiO aufoxidieren. Die Oxidation an sich ist dabei nicht das Problem, aber mit der Oxidation ist eine Volumenausdehnung verbunden die das stützende YSZ-Gefüge sprengt. Dabei ist insbesondere die feinporige katalytisch aktive Anodenschicht an der Grenzfläche zum Elektrolyten betroffen, während die wesentlich grobporigere Tragschicht kaum Änderungen zeigt [33].

Alternativen

Kupfer Kupfer als Anodenkatalysator wurde insbesondere für den direkten Betrieb mit Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen. Bei Kupfer treten, im Gegensatz zu Nickel, auch bei längeren Kohlenwasserstoffen keine Kohlenstoffablagerungen auf, dadurch wäre es ein geeigneter Katalysator für die Anode. Erste Versuche von Gorte et al. bestätigten die Voraussagen, allerdings stellte sich heraus, dass die elektrochemische Aktivität von Kupfer insgesamt zu niedrig ist um ausreichende Leistungsdichten in Brennstoffzellen zu erzielen [34]. Kupfer wird daher heute vor allem zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit in Cermet-Anoden verwendet, die bereits eine ausreichende elektrochemische Aktivität haben, wie z.B. Ceriumoxid [35].

Andere Andere Anodenmaterialien die z.Zt. untersucht werden sind insbesondere Oxide, z. B. Perovskite [36, 37], Fluoride [38] oder Pyrochlore [39]. Die Oxide sind stabil in oxidierender Atmosphäre, d.h. die mechanische Zerstörung der Anode durch abwechselnd oxidierende und reduzierende Gaszusammensetzungen sollte nicht mehr auftreten. Zusätzlich soll durch niedrigere katalytische Aktivität die bei Nickel auftretende Verkokung vermieden werden. Die Materialien sind aber alle noch im Laborstadium, mit einer möglichen Anwendung ist in den nächsten Jahren aber nicht zu rechnen.

2.3.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt muss einen niedrigen Widerstand für den Sauerstoffionentransport von der Kathode zur Anode aufweisen; gleichzeitig sollte er für die Reaktanden undurchlässig und chemisch mit Anode und Kathode kompatibel sein.

Bei SOFCs ist zur Zeit mit 8% Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) als Elektrolyt vorherrschend [13]. Die Dotierung mit Yttrium führt zu Sauerstofffehlstellen. Durch die Dotierung

besitzt das Material bei Betriebstemperaturen zwischen 800°C und 1000°C mit $> 0,2 \text{ S/cm}$ eine für Brennstoffzellen ausreichende ionische Leitfähigkeit bei gleichzeitig vernachlässigbarer Elektronenleitung. Bei etwa 750°C ist aber die Grenze der Anwendungstemperatur erreicht, da die Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen zu gering wird. Für tiefere Temperaturen — oder für niedrigere Verluste — wurden alternative Materialien gefunden, so etwa Scandium-dotiertes Zirkonoxid (SDZ) $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}$, Cerium-Gadolinium-Oxid (CGO) $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9-x}$ oder Lanthan-Strontium-Gallat (LSGM) $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-x}$. Die Materialien haben bis heute YSZ nicht ersetzt, zum Teil aus Preisgründen (SDZ), zum Teil aber auch wegen unerwartet hoher elektronischer Leitfähigkeit (CGO) oder chemischen Reaktionen mit dem Anodenkatalysator Nickel (LSGM) [40]. Ein Teil der Probleme rührt sicher daher, dass in einer funktionierenden Elektroden-Elektrolyt-Kombination einfach der Elektrolyt ersetzt wurde und der neue Elektrolyt jetzt mit den 'alten' Elektroden inkompatibel ist. Bis zur Lösung der Probleme wird YSZ für SOFCs aber der Elektrolyt der Wahl bleiben.

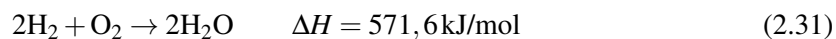
2.3.3 Kathode

An der Kathode wird Sauerstoff ionisiert und an den Elektrolyten abgegeben. Wichtig ist hier eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Kathode der SOFC profitiert dabei von den hohen Betriebstemperaturen, da durch die schnelle Reaktionskinetik auch dort auf Platin und andere teure Edelmetalle verzichtet werden kann. Zur Zeit wird vor allem Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_{3-\delta}$ verwendet. Das Perovskit ist unter den Betriebsbedingungen ausreichend stabil. Da das Material ein mittelmäßiger Elektronenleiter (102 S/cm bei 800°C^5) und schlechter Ionenleiter ($1,7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei 800°C) ist, wird versucht die Zusammensetzung zu ändern, um die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen, z.B. Austausch von Mangan durch Kobalt $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) oder Eisen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSC). Die resultierenden Kathoden zeigen zwar eine höhere ionische (und zum Teil elektronische) Leitfähigkeit als LSM, reagieren aber mit YSZ unter Bildung von Strontiumzirkonat oder Lanthanzirkonat; diese Kathoden müssen mit einer zusätzlichen Trennschicht vom YSZ-Elektrolyten getrennt werden [41, 42]. Ein anderer Ansatz ist eine Komposit-Kathode, in der ein Teil des Kathodenmaterials durch Elektrolyt ersetzt wird, wodurch sich die ionische Leitfähigkeit signifikant erhöht [43]. Allerdings ist die Leitfähigkeit des Komposits stark von der Zusammensetzung abhängig; die Zusammenhänge sind Gegenstand aktueller Forschung [44].

2.4 Reformer

Reformer sind Bauteile, die eine chemische Reaktion beschleunigen. In dem Reformer befindet sich eine katalytisch aktive Substanz, an der die Umsetzung des Stoffgemisches stattfindet. Dabei beschleunigt sich durch den Katalysator die Geschwindigkeit der Umsetzung. Ein Beispiel ist die Knallgasreaktion:



Ohne Katalysator lassen sich Wasserstoff und Sauerstoff bei Raumtemperatur miteinander mischen ohne dass sie zu Wasser reagieren. Im Beisein eines Katalysators, z.B. Platin, kommt es auch bei Raumtemperatur zu einer heftigen Reaktion.

Katalysatoren sind in vielen Fällen teuer. Daher werden sie normalerweise als dünne Schicht auf einen Träger aufgebracht. Das kann z.B. ein kleines Keramikrohr sein, das dann mit vielen anderen in den Reformer gefüllt wird – man spricht dann von einer Schüttung. Oder es ist ein

⁵Die angegebene Leitfähigkeit bezieht sich auf massives LSM. Unter den für SOFCs realistischeren Bedingungen einer porösen Struktur sind es 6-10 S/cm.

einzigster katalysatorbeschichteter Träger, der in dem Reformier sitzt – ein Monolith. Diese Bauform wird in dem 2 kW-Reformier verwendet.

Um einen kompakten Systemaufbau bei gutem Wirkungsgrad zu erreichen wird der Reformier als autothermer Reformier (siehe Abschnitt 2.2.2) betrieben.

Kapitel 3

Versuchsaufbau

3.1 Simuliertes Reformat - 1W Reformier

Die Mischungsverhältnisse der Reingase für die Messungen mit simuliertem Reformat wurden vom Lehrstuhl II für technische Chemie der TU München zur Verfügung gestellt [45]. Der dort aufgebaute 1 W Reformier wurde mit einem Gemisch aus Luft, Wasserdampf und Hexan bei Temperaturen zwischen 300 °C und 900°C betrieben. Analog zu den am Ausgang des Reformiers gemessenen Gaszusammensetzungen sind dann die simulierten Reformate gemischt worden (Abschnitt 4.2.3).

3.2 Autothermer 2 kW Reformier

Die mit dem 1 W Reformier gewonnenen Erfahrungen wurden bei der Auslegung des 2 kW Reformiers berücksichtigt. Aus den Eckdaten des Reformiers - thermische Leistung 2 kW, Brennstoff Hexan, nominales Molen-Verhältnis von $\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_{14} \approx 7 : 3 : 1$ ergeben sich die in Tabelle 3.1 genannten Werte.

| Parameter | Bereich | Wärmekapazität |
|-------------------------------|-----------------------------------|--|
| Nennleistung ... thermisch | 10 % ... 100 % 0,2 kW ... 2 kW | |
| Temperatur | 650 ... 750 °C | |
| Massenströme | | |
| ... Hexan | 0,27 ... 2,7 g/min | $\leq 5,5 \text{ JK}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ }^a$ |
| ... Luft | 1,5 ... 15,2 g/min | $\leq 15,3 \text{ JK}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| ... Wasserdampf | 0,46 ... 4,6 g/min | $\leq 10 \text{ JK}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |

^aMittelwert, zwischen $150 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur und $330 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bei 1000 °K.

Tabelle 3.1: Eckdaten für die Auslegung des 2 kW Reformiers.

3.2.1 Reformiergehäuse

Für die Konstruktion des Reformiergehäuses waren einige Bedingungen vorgegeben: Die Maße des von der Firma OMG zur Verfügung gestellten Monolithen mit 68 mm Außendurchmesser und 50 mm Länge, und die Anschlüsse des bestehenden Reformierprüfstands aus Rohren $\varnothing 12 \times 1$. Die beiden unterschiedlichen Querschnitte wurden mit einem geeigneten Adapter angepasst (Abbildung 3.1, Zeichnung B.1):

Um eine gleichmäßige Durchströmung des Querschnitts zu erreichen wurde der Gasstrom mit einem Diffusor mit 10° Öffnungswinkel aufgeweitet [46]. Der Diffusor ist mit Metallvlies gefüllt, um den Wärmeübergang zu verbessern und Verpuffungen des Luft-Hexan-Gemisches zu vermeiden.

Vor dem Diffusor ist eine Heizstrecke aus einem Rohr $\varnothing 12 \times 1$ mm mit 200 mm Länge geschaltet, die über eine externe Heizung das Eingangsgemisch vorheizt. Diese Heizstrecke ist ebenfalls mit Metallvlies gefüllt.

Nach dem Diffusor ist der eigentliche Katalysator in einem kurzen geraden Rohrstück $\varnothing 76 \times 3$ mm mit einer Isolierstoffmatte eingeklemmt.

Nach dem Katalysator wird der Rohrquerschnitt mit einer Düse wieder auf die 12 mm Durchmesser der Prüfstandsverrohrung reduziert.

Um die Auswirkungen möglicher Bedienfehler zu minimieren wurde der Reformier so ausgelegt, dass er sowohl mit reduzierenden als auch oxidierenden Gasmischungen betrieben werden

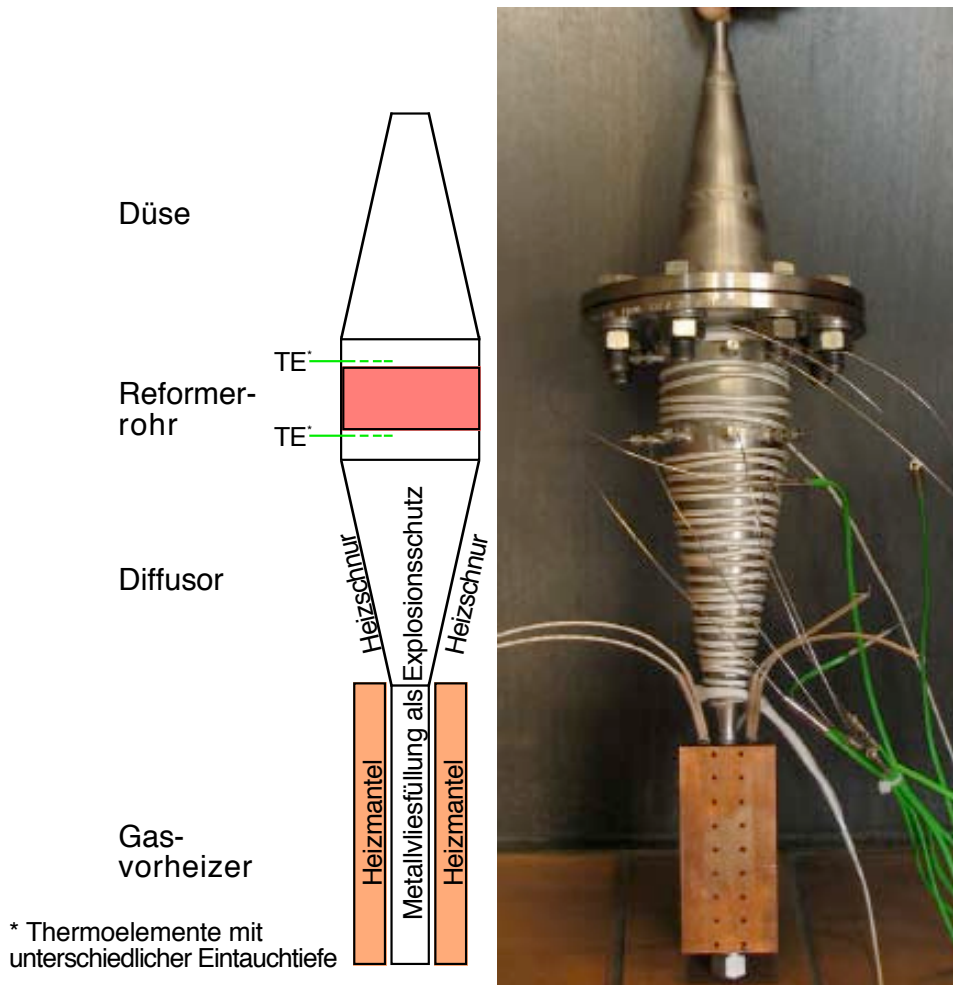


Abbildung 3.1: 2 kW Reformer.

konnte, d.h. für die Konstruktion wurden Werkstoffe ausgewählt, die einer möglichen oxidierenden und reduzierenden Wechselbelastung bis zur Auslegungstemperatur von 800°C zumindest wenige 100 Stunden standhalten: Fecralloy und 1.4541.

Die Metallvliesfüllung des Reformers ist aus Fecralloy, da 1.4541 bei den niedrigen Materialquerschnitten zu schnell durchoxidieren würde (Das Vlies wird normalerweise in gasbetriebenen IR-Heizstrahlern als Brenner verwendet). Fecralloy (Fe72.8/Cr22/Al5/Y0.1/Zr0.1) enthält Aluminium, das in oxidierender Atmosphäre an die Oberfläche wandert und dort eine geschlossene Aluminiumoxidschicht bildet, die auch in reduzierender Atmosphäre erhalten bleibt. Das Material ist aber nur in wenigen speziellen Abmessungen erhältlich.

Das Reformergehäuse wurde aus 1.4541 gefertigt, da Fecralloy nicht in den nötigen Abmessungen erhältlich war. 1.4541 ist in oxidierender Atmosphäre bis ca. 900 °C beständig, und bei wechselnden Sauerstoffpartialdrücken zumindest für die Dauer der Experimente ausreichend beständig. Weitere Vorteile des Materials sind die Verfügbarkeit, ausreichend gute Zerspanbarkeit und Schweissbarkeit ohne dass eine Nachbehandlung nötig wäre.

3.2.2 Heizleistungen

Der Vorheizler heizt die Gasströme auf die Temperatur des Reformers vor. Die Gase erreichen das Bauteil auf ca. 150°C vorgeheizt. Um das Gas aufzuheizen, muss mit einer Leistung von

$$P_{\text{Gas}} = \sum_i \dot{m}_i C_i \quad (3.1)$$

geheizt werden. Bei den für eine thermische Leistung von 2 kW nötigen Gasströmen ergibt sich aus den mittleren Wärmekapazitäten der Edukte eine benötigte Heizleistung von etwas über 200 W. Die Wärmeverluste P_{Therm} der Bauteile durch die Isolierung wurden abgeschätzt: Für den Wärmestrom H durch eine Fläche A bei einer Temperaturdifferenz von ΔT durch eine Schicht mit der mittleren spezifischen Wärmeleitfähigkeit $\bar{\kappa}$ und der Dicke d gilt:

$$P_{\text{Therm}} = \Delta T \bar{\kappa} \frac{A}{d} \quad (3.2)$$

Für die Schätzung wurden beide Teile dabei als Rohre mit Länge l , Außendurchmesser D und einer Isolierstoffhülle mit der Stärke S angenommen. Des Weiteren wurde ein mittlerer Durchmesser $\bar{D} = D + S$ für die Flächenberechnung verwendet, um die sich mit dem Durchmesser ändernde Oberfläche zu approximieren. Im Fall des Reformers wurde die Düse am Reformierende nicht mit einbezogen, da die Düse nicht beheizt ist. Um die Verluste durch den Flansch (siehe Photo 3.1) zu berücksichtigen, wurde der Reformer von dem Diffusor bis zum Flansch als durchgehendes Rohr gerechnet, dadurch wurde zumindest Qualitativ der nicht mit einbezogene Flansch durch die zu groß angenommene Oberfläche des Diffusors kompensiert, d.h. in beiden Fällen mit

$$P_{\text{Therm}} = \Delta T \bar{\kappa} \frac{\bar{D} \pi l}{d} \quad (3.3)$$

gerechnet. Mit den Annahmen in Tabelle 3.2 ergeben sich thermische Verluste von etwa 200 W für den Reformer und 80 W für den Vorheizler.

Da der autotherme Betriebspunkt des Reformers, und damit die Stoffströme, der Verlauf der Wärmekapazität und die Wärmeverluste nach Außen nur grob gemittelt wurden, wurde die Heizung mit einem Sicherheitsfaktor von 2 ausgelegt.

| | ΔT | S | l | \bar{D} | $\bar{\kappa}$ |
|------------|------------|-------|--------|-----------|---------------------------------------|
| Reformer | 600°K | 30 mm | 300 mm | 100 mm | 0,1 W m ⁻¹ K ⁻¹ |
| Vorheizler | 500°K | 30 mm | 200 mm | 70 mm | 0,1 W m ⁻¹ K ⁻¹ |

Tabelle 3.2: Werte für die Abschätzung der Wärmeverluste an die Umgebung.

3.2.3 Heizung

Die Heizungen von Reformer und Vorheizler wurde unterschiedlich ausgeführt (Abbildung 3.1).

In den Vorheizler mussten bis zu 5 W cm⁻² eingekoppelt werden. Gleichzeitig lag der Rohrdurchmesser nahe am minimalen Biegeradius kommerziell erhältlicher Heizleiter, und die Temperaturdifferenz von 600°C zwischen Raum- und Betriebstemperatur brachte die Gefahr mit sich, dass sich der Heizleiter im Betrieb durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von der Wandung des Reformers ablöst und dann keinen guten thermischen Kontakt zur Rohroberfläche mehr hat. Daher wurden im Bereich des Vorheizlers Heizpatronen verwendet, die in Bohrungen einer Kupfermanschette stecken und die Leistung über diese Manschette in das Vorheizlerrohr einkoppeln. Durch zusätzlich eingebrachte, hochtemperaturfeste Wärmeleitpaste wird ein guter Wärmeübergang sichergestellt.

Im Gegensatz zu dem Vorheizer dient die Heizung des Reformers vor allem dazu, die Wärmeverluste nach Außen auszugleichen. Die Flächenbelastung der Reformersheizung liegt unter $0,7 \text{ W cm}^{-2}$, der geschätzte Wärmebedarf von maximal 400 W verteilt sich auf etwa 650 cm^2 Fläche. Daher wurde eine 5 m lange Heizschnur Typ HSQ- 900°C gleichmäßig um den Diffusor und das Reformerrohr gewickelt. Im Bereich des Diffusortrichters verhindern aufgeschweißte Nocken ein Abrutschen der Heizwicklungen.

3.2.4 Prüfstand

Der Prüfstand für den Reformer bestand vor allem aus der Gasregelung für Luft und Stickstoff, den Pumpen für Wasser und Hexan, dem Verdampfer/Mischer für beide Flüssigkeiten und den Zuführungsleitungen zu dem Mischer für Luft und Wasser/Hexandampf (Abbildung 3.2).

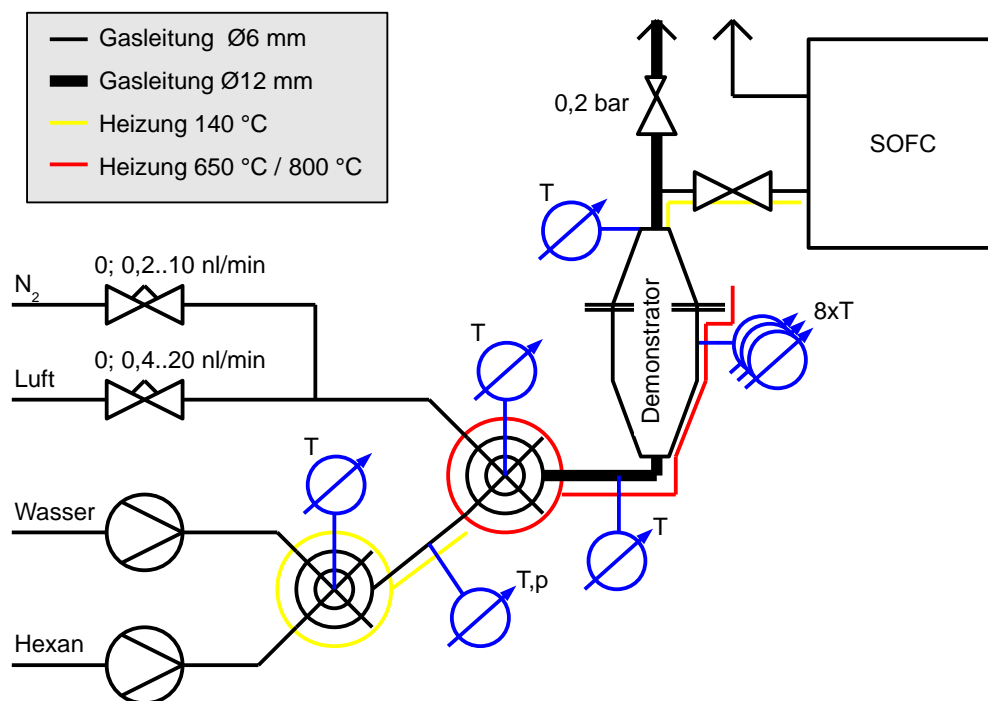


Abbildung 3.2: 2 kW Reformer: Teststand.

Gase

Der Durchfluss von Luft wird über einen Massestromregler (Bronkhorst) eingestellt. Die Regler haben einen Bereich von 1:50, in diesem Fall von $0,4 \text{ l/min}$ bis zu 20 l/min . Angesteuert wird der Regler über ein Bussystem vom Messrechner aus.

Wasser

Destilliertes Wasser wird mit einer HPLC-Pumpe (Knauer) in die Kapillare des Verdampfers gedrückt. Der Förderbereich der Pumpe liegt zwischen $0,4$ und 40 ml/min .

Hexan

Das Hexan wird mit einer weiteren HPLC-Pumpe (Knauer) in die gleiche Verdampferkapillare gefördert. Um Dampfblasenbildung zu vermeiden wurde der Pumpenkopf mit einem Peltier-Element auf unter 15°C gehalten und der Vordruck der Pumpe auf 124 hPa_{abs.} erhöht.

Wasser/Hexan-Mischer und Verdampfer

Wasser und Hexan wurden direkt vor dem Verdampfer in eine gemeinsame Kapillare zusammengeführt. In dem Verdampfer wurde das Stoffgemisch in der Kapillare auf 140 °C erwärmt und teilweise verdampft; die restliche flüssige Phase verdampft dann schlagartig beim Übertritt in die 12 mm starke Prüfstandsverrohrung.

Zuführungsleitungen

Die Zuführungsleitungen zu dem Reformer bestanden aus 2 m Edelstahlrohr 12x1 mm.

Steuerung

Die Steuerung der Anlage erfolgte über einen Rechner, der die Pumpen und den Massenstromregler kontrollierte sowie Drücke und Temperaturen protokollierte.

3.2.5 Reformatversorgung Brennstoffzelle

Ein Teil des Reformates kann in den Brennstoffzellenteststand geleitet werden um die Leistung der Zelle mit dem Reformat in situ zu vermessen. Dazu ist eine Abzweigung mit Nadelventil in die Abgasleitung nach dem Reformer eingebaut. Stichleitung und Nadelventil sind mit einem über eine Heizung auf konstanter Temperatur gehaltenem Kupferblock in gutem thermischen Kontakt. Die Verbindung zu dem Brennstoffzellenteststand erfolgt über eine selbstregelnde flexible Heizleitung. Der beheizte Kupferblock war notwendig da das Reformat, abhängig vom Umsatz des Reformers, an der Stichleitung zwischen 80°C und mehr als 250°C heiß ist, die flexible Heizleitung zwischen Reformer und SOFC aber nur bis 200°C spezifiziert ist. Der Kupferblock wird mit Heizpatronen konstant auf 140°C gehalten und stabilisiert dadurch die Gastemperatur am Eintritt in den Schlauch.

3.2.6 Thermisches Modell des Reformers

Um die in Abschnitt 4.1 gemessenen Temperaturen zu interpretieren, wurde die thermische Situation im Reformer modelliert (Abbildung 3.3).

3.2.7 Wärmetransports im Modell

Der modellierte Wärmetransport findet vor allem durch 3 Mechanismen statt:

1. Jeder Körper sendet Wärmestrahlung aus und wird von der Umgebung mit Wärmestrahlung bestrahlt. Die empfangene Wärmestrahlung wird zu einem bestimmten Anteil reflektiert (ρ), absorbiert (α) oder transmittiert (τ), wobei gilt:

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad (3.4)$$

ρ , α und τ sind dabei vom Material und der Wellenlänge der Strahlung abhängig. Laut Kirchhoff sind Emissionsgrad η und Absorptionsgrad α eines Körpers gleich:

$$\eta(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T) \quad (3.5)$$

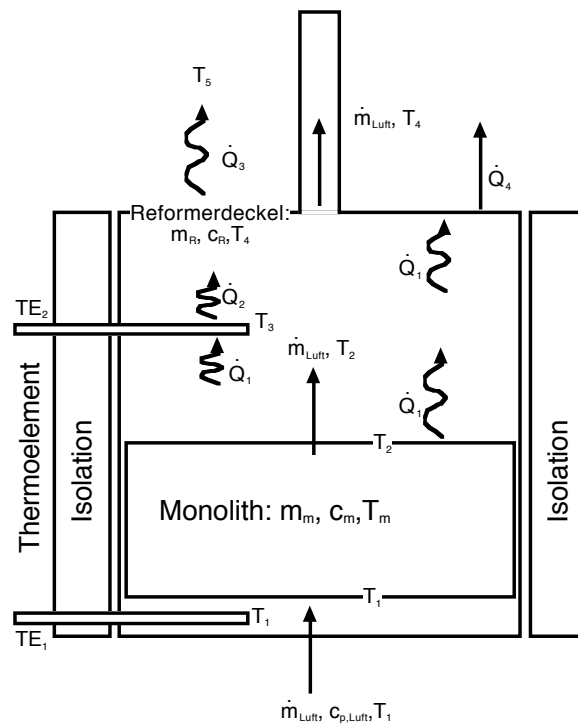


Abbildung 3.3: 2 kW Reformer: Modell zur Erklärung der Temperaturdifferenz zwischen den Thermoelementen.

Der Energietransfer durch Wärmestrahlung hängt also nur von der Temperaturen T_1, T_2 von Körper und Umgebung, dem Emissionsgrad ϵ und der Fläche A des Körpers ab:

$$P = \sigma \epsilon A (T_1^4 - T_2^4); \sigma = 5,68 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (3.6)$$

(Stefan-Boltzmann-Gesetz bzw -Konstante).

- Während Wärmestrahlung nur in Volumina mit niedrigem Absorptionsgrad (Luft, Vakuum) Wärme transportiert, wird Wärme innerhalb von Körpern mit nicht vernachlässigbarer Absorption vor allem durch Wärmeleitung transportiert. Bei einer Temperaturdifferenz ΔT fließt durch einem Körper mit der Wärmeleitfähigkeit λ , der Querschnittsfläche $A(l)$ und der Länge l die Leistung:

$$P = \frac{1}{\int_0^l \frac{dx}{\lambda \cdot A(x)}} \Delta T \quad (3.7)$$

λ ist dabei temperaturabhängig: $\lambda = \lambda(T)$.

- Bei Flüssigkeiten oder Gasen wird ein Teil der Wärme auch über Konvektion oder forcierte Bewegung transportiert. Ein Massenstrom \dot{m} mit einer Wärmekapazität c , der pro Zeiteinheit durch eine bestimmte Fläche A hindurchtritt, ändert die innere Energie bei einer Temperaturänderung von ΔT um:

$$\dot{Q} = \dot{m} c \Delta T \quad (3.8)$$

Auch hier ist die Konstante c temperaturabhängig: $c = c(T)$. Wo – wie hier – die Temperaturänderungen ohne größere Druckänderungen stattfinden, kann mit genügender Genauigkeit für $c(T)$ die isobare Wärmekapazität $c_p(T)$ bzw. bei größeren Temperaturänderungen deren Mittelwert \bar{c}_p verwendet werden.

In Fällen von Konvektion ist die Berechnung des Massenstroms \dot{m} nicht trivial. In diesem Fall wird die übertragene Leistung \dot{Q} durch einem Wärmeübergangskoeffizienten α , der beteiligten Fläche A und der Temperaturdifferenz ΔT berechnet:

$$\dot{Q} = \alpha A \Delta T \quad (3.9)$$

α enthält die Materialeigenschaften für \dot{m} , insbesondere als treibende Kraft den Auf- bzw. Abtrieb (bedingt durch den Dichteunterschied des Gases oder der Flüssigkeit β bei der Temperaturdifferenz ΔT) und die bremsende Kraft durch die Viskosität ν :

$$\alpha = \frac{\lambda}{l} f(Re) \quad \text{mit der Reynoldszahl} \quad Re = \frac{g l^3 \bar{\rho} c_p}{\bar{\lambda} \nu} \beta \Delta T \quad (3.10)$$

Dabei ist g die Erdbeschleunigung, l die Länge in Strömungsrichtung, $\bar{\rho}$ die mittlere Dichte, c_p die isobare Wärmekapazität und $\bar{\lambda}$ die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Mediums. Die Funktion $f(Re)$ ist ein reiner Zahlenwert und hängt von der Gestalt und Ausrichtung der Grenzfläche ab.

3.2.8 Modellierung

Der Reformer wurde nach der bereits genannten Abbildung 3.3, Seite 28 modelliert:

- Ein Massenstrom Luft \dot{m} mit einer Wärmekapazität $c_p(T)$ strömt mit einer Eingangstemperatur T_1 in den Reformer.
- Das Thermoelement TE_1 wird durch die einströmende Luft auf T_1 gehalten.
- Das Thermoelement TE_2 wird von dem heißen Monolithen mit der Strahlungswärme \dot{Q}_1 angestrahlt und gibt \dot{Q}_2 an den kälteren Reformerdeckel ab. Zusätzlich wird das Thermoelement noch von einem Teil des Gasstromes, hier genähert durch das Verhältnis der Flächen in Strömungsrichtung, $A_{\text{Thermoelement}}/A_{\text{Reformer}}$, angeblasen und dadurch erwärmt.

In der Simulation gibt es für das Thermoelement nur 2 Temperaturniveaus, mit denen Strahlungswärme ausgetauscht wird: die Temperatur am Ende des Monolithen und die als einheitlich angenommene Temperatur des Reformerdeckels. Diese Modellierung gibt die wahren Verhältnisse — ein gradueller Abfall der Temperatur vom Reformerende hin zu der Deckelmitte — nur sehr ungenau wieder. Daher wird mit ‚ V ‘ ein Parameter eingeführt, der den Anteil (in Prozent) der Thermoelementoberfläche angibt, die Wärmestrahlung mit dem Monolithende austauscht. Der restliche Anteil $(1 - V)$ der Oberfläche tauscht Wärmestrahlung mit dem Reformerdeckel aus. V wird dann anhand der Ergebnisse mit dem Luftstrom angepasst (siehe Abschnitt 4.1).

- Der Monolith mit der Masse m_m und der Wärmekapazität c_m besitzt eine mittlere Temperatur $T_m(t) = \frac{T_1 + T_2}{2}$ ¹. Er verliert Wärme \dot{Q}_1 über Wärmestrahlung an den Reformerdeckel.
- Der Reformerdeckel wird über die durchströmende Luft und die vom Monolithen empfangene Wärmestrahlung geheizt. Er verliert die Wärme \dot{Q}_3 über Abstrahlung an die Umgebung und verliert die Wärme \dot{Q}_4 über Konvektion. Da der Deckel eigentlich ein Trichter mit einem kleinen Öffnungswinkel (10°) ist, wird er für die Wärmestrahlung aus dem Monolithen \dot{Q}_1 als schwarzer Strahler mit $\alpha = 1$ modelliert, aus Sicht der an die Umgebung abgegebenen Strahlungswärme \dot{Q}_3 als Trichteroberfläche, und für den Wärmeverlust durch Konvektion \dot{Q}_4 als senkrechte Platte mit mittlerem Trichterumfang und Trichterhöhe.

¹Die Massen kürzen sich in diesem speziellen Fall heraus.

Nach dem Fit des Parameters V wird die im Betrieb am Monolithende herrschende Temperatur mit den Messwerten der Thermoelemente berechnet. Aus der Temperatur und der Konzentration der Edukte am Reformereingang kann dann die Zusammensetzung des Reformats aus den Vergleichsmessungen mit dem 1 W-Reformer bestimmt werden.

3.3 Teststand Brennstoffzellen

Für die Messungen an den Zellen wurde ein Teststand aufgebaut, der für folgende Eckdaten ausgelegt wurde:

1. Messung an Zellen der Größe $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, erweiterbar für Zellen bis $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$
2. Ausgelegt für ASCs und ESCs.
3. Simulation von Reformaten aus Kohlenwasserstoffen durch Synthetisieren des Reformats aus Reingasen am Prüfstand.
4. Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien der Zellen.

Ein Schema des entsprechenden Teststandes zeigt Abbildung 3.4. Die Prüflinge werden in einem elektrischen Ofen auf Betriebstemperatur gebracht. Das Brenngas zum Betrieb der Zellen wird über Massenstromregler bzw. Schlauchpumpe und Verdampfer zugeführt. Gemessen werden Zellstrom, Zellspannung sowie die Temperaturen am Gaseintritt und am Gasaustritt der Zelle. Die Regelung der Betriebsparameter und die Aufzeichnung der Messwerte erfolgen über einen PC.

Die Reformate werden durch Mischung der Einzelkomponenten hergestellt. Die Anteile der einzelnen Komponenten können durch Massestromregler (Bronkhorst F201 C) variiert werden.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien werden über die Stromsenke (TDI RBL488-50-150-800) aufgenommen, mit der ein Strom oder eine Spannung aufgeprägt werden kann.

Die Lastwechsel werden ebenfalls über die Stromsenke generiert. Der Verlauf von Strom und Spannung während der Transienten wird von einem Speicheroszilloskop aufgenommen, da die in der Stromsenke integrierten Messgeräte eine Grenzfrequenz von ca. 1 Hz haben.

Temperaturen in den Gaszuführungen werden mittels Multiplexer (Keithley 2001) und Multi-meter (Keithley 7001) gemessen.

Alle Messwerte laufen zentral in einem Rechner zusammen und werden dort für die spätere Auswertung aufgezeichnet.

3.3.1 Gasversorgung

Gasflussregler

Die Stoffströme von Wasserstoff, Methan, Stickstoff, Kohlenmonoxid und -dioxid auf der Anode sowie Luft auf der Kathode werden über Massenstromregler geregelt. Die Regler sind über ein Bussystem an den Messrechner angeschlossen und werden von dort aus kontrolliert. Der Regelungsumfang der einzelnen Geräte ist den Reformatzusammensetzungen angepasst (Tabelle 3.3).

Schlauchpumpe

Die Schlauchpumpe fördert das Wasser in den Verdampfer. Sie ist eine Eigenkonstruktion um Volumina im Bereich von $10\mu\text{l}/\text{min}$ - $1\text{ ml}/\text{min}$ mit einem Schlauch abzudecken. Die Schlauchpumpe ist mit einem Microcontroller ausgerüstet und über eine RS232 an den Prüfstand angebunden. Konstruktionszeichnungen, Schaltpläne und Software für den Controller sind im Anhang A zu finden.

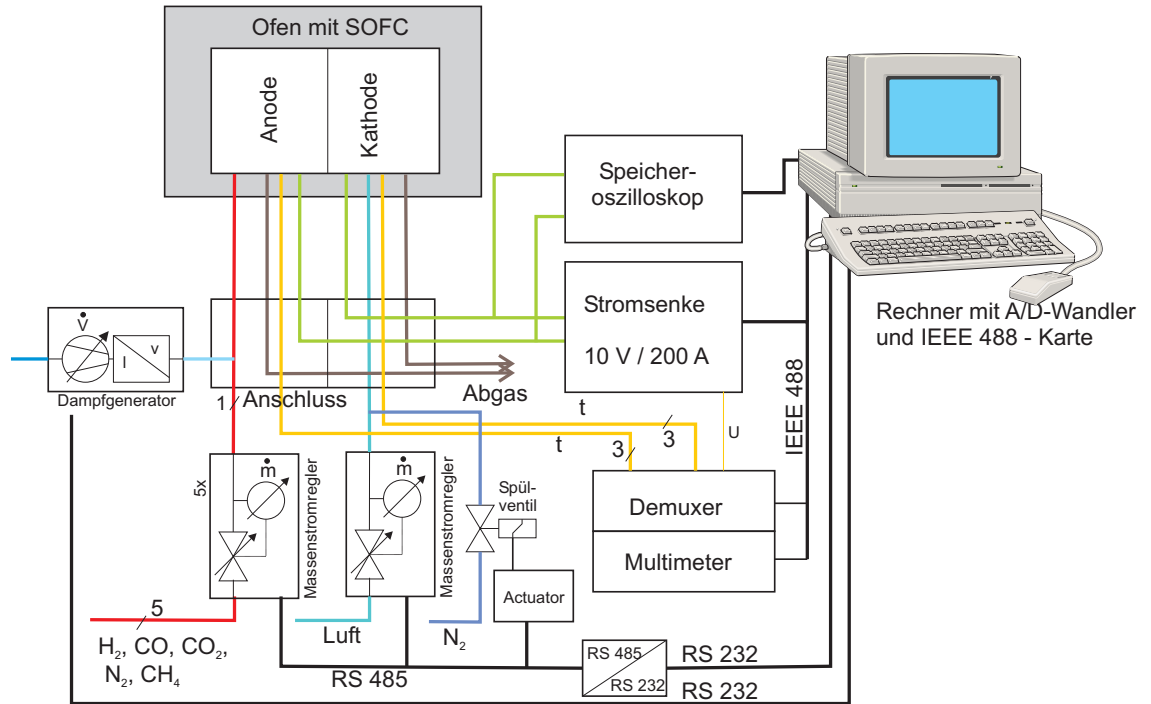


Abbildung 3.4: Einzelzellen: Teststand mit Peripherie und Messgeräten.

| Gas | Min (l/min) | Max (l/min) |
|--------------------------|-------------|-------------|
| Luft | 0,04 | 2,0 |
| Wasserstoff | 0,008 | 0,4 |
| Methan | 0,002 | 0,1 |
| Kohlenmonoxid | 0,002 | 0,1 |
| Kohlendioxid | 0,002 | 0,1 |
| Stickstoff | 0,02 | 1,0 |
| Wasserdampf ^a | 0,01 | 1,2 |

^aÜber Schlauchpumpe und Verdampfer

Tabelle 3.3: Regelungsumfang der Gasversorgung für die Einzelzelltests.

Verdampfer

In dem Verdampfer wird das für die Gasmischung benötigte Wasser verdampft und dem Gasstrom zugemischt (Abbildung 3.5). Das Wasser wird in die beheizte Kapillare gepumpt, verdampft dort und der Wasserdampf wird am Anfang der Mischstrecke in den Gasstrom eingeleitet. Die sprunghaften Querschnittsänderungen innerhalb der Mischstrecke initiieren Turbulenzen zur besseren Vermischung. Die detaillierte Konstruktionszeichnung befindet sich im Anhang (Abschnitt B.3).

3.3.2 Ofen

Um Zellen bis maximal 100 mm × 100 mm messen zu können wurde ein Ofen mit einer Breite von 200 mm gewählt (Carbolite CWF 12/13). Der Ofen ist auf Rollen verfahrbar und wird über den stationären Versuchsaufbau gefahren. Alle Montagearbeiten können dadurch ohne Behinderung durch den Ofen durchgeführt werden.

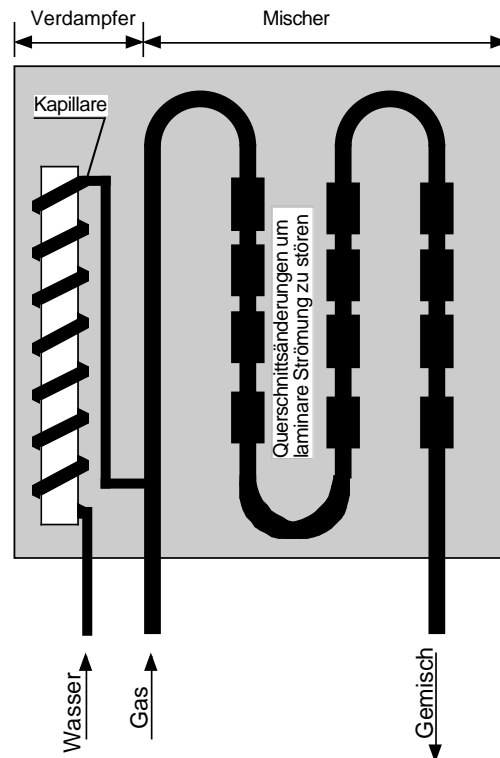


Abbildung 3.5: Einzelzellen: Verdampfer und Mischer.

3.3.3 Leistungsmessung

Die elektrischen Leistungsmessungen an der Zelle wurden mit einer elektronischen Last (TDI RBL 150-800) durchgeführt. Die Last wurde im Konstantspannungsbetrieb verwendet, d.h. der Zellstrom wurde so geregelt, dass die an der Zelle anliegende Spannung konstant blieb. Lastsprünge wurden ebenfalls als Spannungssprünge aufgeprägt. Die Last kann zwar auch im Konstantleistungsbetrieb gefahren werden, Messungen ergaben aber dass die Einschwingzeit für Lastwechsel dann in der Größenordnung von einer Sekunde, und damit für die Messungen zu langsam ist.

Die Messwerte der Leistungsmessungen bei konstanter Zellspannung wurden direkt aus der Last ausgelesen. $U(t)$ und $I(t)$ für die Leistungssprünge wurden mit einem Speicheroszilloskop Tektronix TDS 212 gespeichert und anschließend in den Prüfstandsrechner übernommen. Wegen dem unterschiedlichen Bezugspotential beider Kanäle war bei diesen Messungen ein 2-kanaliger Trennverstärker vorgeschaltet, dessen Grenzfrequenz f_G ausreichend hoch war ($f_{G, \text{Verstärker}} \approx 100 \text{ kHz} \ll \ll f_{G, \text{elektr. Last}} \approx 1 \text{ kHz}$) um die Messungen nicht zu verfälschen.

3.3.4 Temperaturmessung

Die Temperaturen im Ofen wurden jeweils am Zelleingang und Zellausgang gemessen. Gemessen wurde im Gasstrom mit Ni-CrNi-Mantelthermoelementen. Die Spannungen wurden über einen Multiplexer (Keithley 7001) auf ein Multimeter (Keithley 2001) geschaltet und im Temperaturmodus direkt als Temperatur ausgelesen.

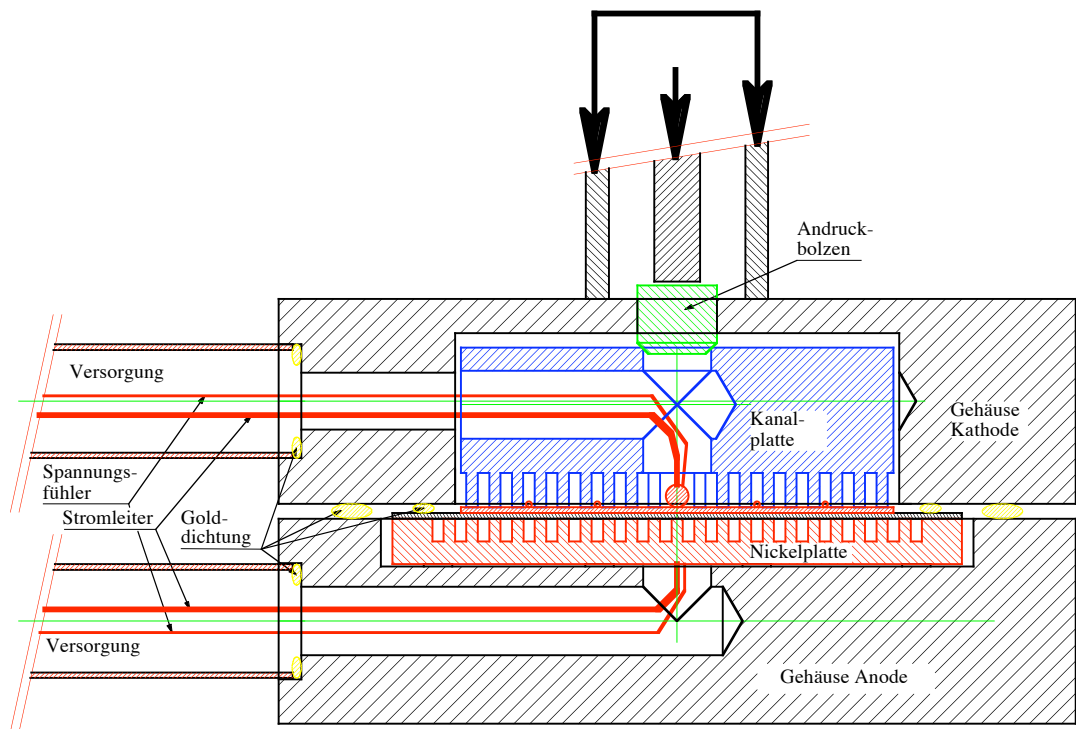


Abbildung 3.6: Einzelzellen: Das Gehäuse für die SOFC.

3.4 Einzelzellen

Für die Messungen mit Brenngasen wurden die Zellen in ein keramisches Gehäuse aus Al_2O_3 eingebaut (Abbildung 3.6). Die Kontaktierung der Zelle erfolgte über ein Platinnetz an der Kathode und eine Nickelplatte an der Anode, die Gaszufuhr über Keramikrohre. Gedichtet wurde mit Golddichtungen.

3.4.1 Zellgehäuse

Das Zellgehäuse besteht aus 4 Teilen: Unterer Gehäusehälfte, oberer Gehäusehälfte, Kanalplatte und Andruckbolzen (siehe Zeichnungen B.6, B.7 und B.8 im Anhang).

Die untere Gehäusehälfte dichtet den Gasraum der Anodenseite nach Außen ab und leitet das Brenngas zu den Gaskanälen. Die Stützpunkte auf dem Boden tragen den Nickel-Stromabnehmer. Die Durchführungen an der Frontseite dienen der Gaszu- und abfuhr sowie der elektrischen Kontaktierung (Mitte). Die Dichtung gegen die Umgebung erfolgt über Goldringe.

Die obere Gehäusehälfte dichtet den Gasraum der Kathode gegen die Anode ab, leitet das Kathodengas zu der Zelle und dichtet mit der unteren Gehäusehälfte den Anodengasraum gegen die Umgebung ab.

Die Kanalplatte an der Kathodenseite enthält die Strömungskanäle und drückt den Kathodenstromabnehmer an die Brennstoffzelle. Durch die schwimmende Lagerung der Kanalplatte ist die Kontaktierung unabhängig von der Dicke der Dichtungen.

Der Andruckbolzen überträgt die Kraft von dem Anpressgewicht auf die Kanalplatte. Durch den Einsatz eines zusätzlichen Bolzens konnte die Länge des Dichtspaltes zwischen Kathodengehäuse und Kanalplatte von ca. 200 mm auf 12 mm verringert werden. Zudem liessen sich runde Passungen mit deutlich niedrigerer Spaltbreite fertigen (0,02 mm anstelle 0,1 mm).

3.4.2 Stromabnehmer

Der anodenseitige Stromabnehmer der Zelle ist eine Nickelplatte, in die Gaskanäle eingefräst sind. Da Nickel auch den metallischen Teil des Anodencermets bildet, wird dadurch kein zusätzliches chemisches Element in den Anodenbereich eingebracht. Die Zelle liegt direkt auf der Platte auf, optische Kontrollen nach den Versuchen deuten auf einen großflächigen Kontakt zwischen Zelle und Platte hin (siehe Abbildung 3.7).



Abbildung 3.7: Einzelzellen: Anodenseite der Zelle nach einer Versuchsreihe. Der grüne Bereich (Nickeloxid) im oberen Teil des Bildes deutet auf eine Leckage, die wahrscheinlich während des Abkühlens der Zelle nach den Versuchen aufgetreten ist. Die Risse in der Zelle entstehen während des Abkühlens durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Aluminiumoxidgehäuse und der (Zirkonoxid-)Zelle (Das metallisch vorliegende Nickel um den Riss herum zeigt das der Riss erst bei relativ niedrigen Temperaturen entstand).

Bei dem Kathodenabnehmer wurde von der bisherigen Praxis abgewichen: Bei bisherigen Experimenten wurde auf eine möglichst gute Kontaktierung der Kathode geachtet; wegen der im Vergleich zur Anode schlechteren elektronischen Leitfähigkeit des Manganats wurde die Kontaktierung sehr feinmaschig ausgeführt, um die Weglänge innerhalb der Kathode klein zu halten; die Zellen wurden mit einem dünnen Platinnetz oder Goldnetz mit einer Maschenweite in der Größenordnung von 0,2 mm belegt [48, 49, 50]. Entsprechend wurde die Kathode näherungsweise in einem Abstand von 0,2 mm mit einem metallischen Leiter kontaktiert; die Weglänge der Elektronen innerhalb der Kathode bewegen sich bei dem Setup in der Größenordnung von $\frac{1}{10}$ mm.

Diese Art der Kontaktierung ist zwar zum Vergleich verschiedener Zellen interessant, aber für Stacks wenig aussagekräftig, da Edelmetallnetze in kommerziellen Systemen nicht eingesetzt werden können:

- Gold und Platin sind zu teuer, um sie als Netze in den Systemen zu verbauen. Ein typisches Platinnetz (0,1 mm Drahtdurchmesser, 52 mesh) enthält etwa 80 mg Platin pro Quadratenti-

meter. Bei einer Zelleistung von $0,4 \text{ W/cm}^2$ sind das 200 g/kW , oder etwa 4.000 Euro/kW reine Materialkosten für Platin (Stand 2005).

- Es gibt nicht genug Platin und Gold. Unter Einsatz des gesamten jemals geförderten Goldes und Platins ($100 \text{ Gg Au}, < 10 \text{ Gg Pt}$ [51]) könnten mit den vorher genannten Bedingungen $0,5 \text{ TW}$ elektrische Energie erzeugt werden — etwa die Hälfte der heute (2006) weltweit durch fossile Brennstoffe erzeugten Elektrizität [20].

Zellen in Stacks oder stackähnlichen Tests (auch wenn diese nur aus einer Zelle bestehen) werden ohne die Edelmetallnetze getestet; die Kontaktierung erfolgt dann zumeist über LSM-Kontaktpillen, die eine um den Faktor 10 niedrigere Kontaktdichte haben. Zellen mit diesen Pillen anstelle der engmaschigen Edelmetallkontaktierung haben deutlich geringere Leistungsdichten [52, 53].

Da in den hier durchgeführten Versuchen die Auswirkungen unterschiedlicher Gasmischungen für den späteren Betrieb von SOFC-Stacks ermittelt werden sollten, hätte eine Kontaktierung mittels engmaschiger Netze nicht den später vorgefundenen Bedingungen entsprochen: Durch die - im Vergleich zum späteren Anwendungsfall - zu kleinen Übergangswiderstände an der Kathode würden die übrigen Widerstände, bzw. deren Änderung, zu stark gewichtet. Speziell für die Untersuchung der verschiedenen Gaszusammensetzungen würden die Unterschiede der verschiedenen Gasmischungen viel stärker erscheinen als sie später im Betrieb in einem Stack sind.

Um Bedingungen zu schaffen, die der späteren Anwendung entsprechen, wurde daher ein Kompromiss gewählt: Um Korrosionsproblemen aus dem Weg zu gehen wurde zwar Platin als Material verwandt, das Raster für die Drähte aber einem typischen Raster aus Stackexperimenten (wenige mm) angepasst. Konkret besteht Der Kollektor aus parallelen Platindrähten mit 2 mm Abstand, der im Betrieb mit der Kanalplatte auf die Kathode der Brennstoffzelle gepresst wird.

3.4.3 Gasvorwärmung

Die Gasvorwärmung für die Gaszufuhr erfolgt über die Al_2O_3 -Zuführrohre ohne spezielle Vorheizung. Durch die geringe Wandstärke der Rohre von $0,5 \text{ mm}$ ist die Wärmeleitung groß genug um das Gas innerhalb des heißen Bereichs der Rohre bis auf 30°K unter die Nenntemperatur des Ofens zu erwärmen.

3.4.4 Tragkonstruktion und Anschlüsse

Das Zellgehäuse ist mittels einer Tragkonstruktion mit dem Messplatz verbunden. Durch die Tragkonstruktion ist das Gehäuse von 3 Seiten zugänglich. Die tragenden Elemente sind Al_2O_3 -Rohre, an denen das Gehäuse durch einen Halter aus Nicrofer 6025 HT verbunden ist. Die Gasversorgung und der elektrische Anschluss erfolgt durch Rohre aus Al_2O_3 -Keramik bzw. durch Drähte innerhalb der Rohre. Dadurch konnte die Dichtung der elektrischen Anschlüsse wie die der Gasversorgung ausgeführt werden.

Dock

In dem Dock werden die Messleitungen durch Gummidichtungen gasdicht aus der Gasatmosphäre der Zelle geführt und die Gasversorgung von Keramik- auf Metallrohre umgestellt. Für den Einbau und Ausbau von Zellen kann das Dock in der Zellebene getrennt werden. Die obere Hälfte wird entfernt, die untere Hälfte bleibt als Arbeitsplattform stehen. Das Dock wird geheizt um die Kondensation des vom Verdampfer erzeugten Wasserdampfs zu vermeiden.

3.4.5 Fehler der Messwerte

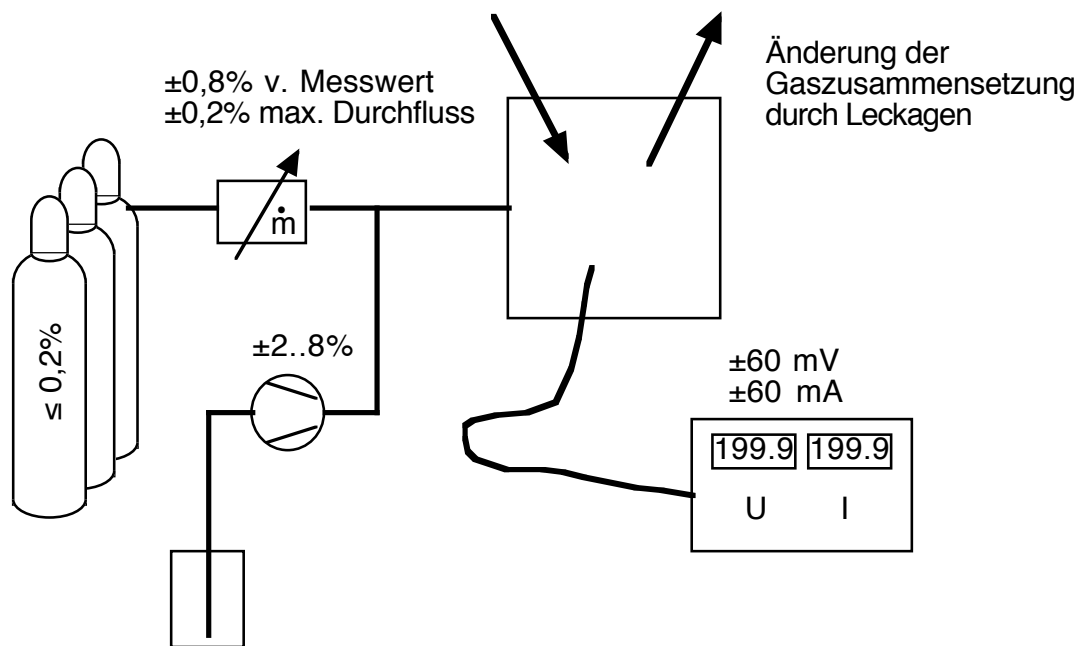


Abbildung 3.8: Einzelzellen: Fehlerquellen mit Einfluss auf die Messwerte.

Die verschiedenen Regel- und Messsysteme haben unterschiedliche Genauigkeiten (s. Abbildung 3.8):

- Die Gasversorgung mit reinen Gasen (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2) ist durch die hohe Genauigkeit der Regler und die Reinheit der Gase relativ unkritisch: Die Regler haben einen Regelbereich von 2% bis 100% des maximalen Durchflusses; die Ungenauigkeit ist durch die angegebenen $\pm 0,2\%$ des maximalen Durchflusses im unteren Regelbereich schlechter und erreicht dort 10%. Betroffen davon war insbesondere der Methanregler, der bei Gasmischungen mit hohem Luftanteil an der unteren Grenze des Regelbereiches arbeitete.
- Die Genauigkeit der Wasserdampfmenge ist vor allem für die Bestimmung von Gaslecks innerhalb des Versuchsaufbaus wichtig: Über den Anteil des Wasserdampfs im Referenzgas bestimmt sich der Sauerstoffpartialdruck, und über den die theoretische Leerlaufspannung der Zelle. Abweichungen zwischen Messung und Theorie deuten auf Änderungen der Gaszusammensetzung, also auf Leckagen zur Außenwelt hin. Andererseits führen Ungenauigkeiten in der Gaszusammensetzung zu falsch bestimmten Leerlaufspannungen und damit zur Vorspiegelung von Leckagen.
- Leckagen innerhalb des Versuchsaufbaus sind schwer zu quantifizieren. Qualitativ lassen sie sich durch Änderungen der Leerlaufspannung feststellen, aber der Umfang der Leckage kann nicht sicher festgestellt werden, da bei Lecks durch die teilweise Verbrennung des Anodengases im Bereich der Leckage andere Leerlaufspannungen einstellen und sich das System dann als Parallelschaltung mehrerer kleiner Brennstoffzellen darstellt, die mit unterschiedlichen, zum Teil fluktuierenden, Gasmischungen betrieben werden (vgl. hierzu die Leerlaufspannungen bei der Methanreformierung [54]).
- Messunsicherheit durch Schwankungen der Zellspannung oder des Zellstromes und durch Messfehler der elektronischen Last: Die verwendeten Werte sind jeweils Mittelwerte aus

mehreren Messungen. Eine Analyse der Rohdaten ergab Schwankungen von etwa 7% bei Zellspannungen um 1 V und 1% bei Zellspannungen $< 0,7$ V. Die große Messunsicherheit bei den Zellspannungen in der Nähe der OCV lag dabei vor allem an der Unsicherheit bei der Digitalisierung des Wertes: das verwendete Instrument konnte 10 mA auflösen, was bei Strömen um etwa 100 mA im Bereich der OCV eine alleine durch die Digitalisierung gegebene Messwertschwankung von $\pm 5\%$ erklärt. Zusätzlich erzeugen in der Nähe der OCV kleine Änderungen der Gaszusammensetzung, z.B. durch Ausregelung der Massenstromregler, Änderungen in der Zellstromdichte die in Relation zur gesamten Stromstärke um eine Zehnerpotenz größer sind als im Bereich der Nennlast bei 0,7 V, z.B. $\frac{2\text{mA}}{100\text{mA}} = 2\%$ gegenüber $\frac{2\text{mA}}{4\text{A}} = 0,05\%$.

Für die absolut gemessenen Leistungen bzw. Leistungsdichten der Zellen lassen sich wegen der Schwierigkeiten eine reproduzierbare Kontaktierung zu erreichen (vgl. Abschnitt 4.2.1) keine Fehler angeben.

Für die Leistungsrelationen zwischen Referenzgas und den Reformatmischungen ergeben sich Gesamtfehler von unter 10% bei Zellspannungen zwischen 0,9 V und 0,8 V, und unter 5% bei Spannungen unter 0,8 V.

Für Spannungen über 0,9 V lässt sich der Fehler nicht mehr allgemein angeben, da die Spannung bei Gasmischungen mit hohem Sauerstoffanteil bereits sehr nah an der OCV ist und die Messwerte von Digitalisierungsfehlern der A/D-Wandler dominiert werden. Für den Betrieb von Brennstoffzellen ist dieser Bereich aber auch nicht wirklich interessant, da die dort erreichten Zelleistungen nicht mal zum Betrieb der Nebenaggregate (Lüfter, Pumpen, Controller, Ventile etc.) ausreichen.

3.5 Stack

Für den Stack wurden ebenfalls die anodengestützten Zellen des Typs 'ASC 1' verwendet.

3.5.1 Interkonnektoren und Dichtungen

Für die Interkonnektoren und die Gasverteilung werden Metalle und Keramiken eingesetzt.

Als Keramik wird dabei vor allem dotiertes Lanthan-Chromat $\text{LaXCrO}_3 - \text{LCO}$ verwendet. Das Material ist bei den Betriebstemperaturen und Brenngasen einer SOFC inert, es hat aber unterschiedliche Nachteile:

- LCO-Platten verbiegen sich bei unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücken. Die Größe der Verformung kann zwar reduziert werden, bei $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,84}\text{Al}_{0,16}\text{O}_{3-\delta}$ z.B. auf Werte um etwa $0,3 \cdot 10^{-3}$ zwischen $p(\text{O}) = 1$ atm (Kathode) and $p(\text{O}) = 1 \cdot 10^{-14}$ atm (Anode)[55], aber der Effekt bleibt. Diese Formänderung führt zu mechanischen Spannungen im Stack und kann eventuell dazu führen das die gebogenen Platten den Kontakt zu den geraden Zellen verlieren.
- Interkonnektoren aus LCO werden aus Pulver gepresst und anschließend gesintert. Das gesinterte Produkt wird dann auf das Endmaß geschliffen. Die Bearbeitung ist sehr zeitaufwendig, die Preßformen sind teuer, eventuelle Änderungen an den Platten würden komplett neue Formen nach sich ziehen.
- Von einigen Typen ist bekannt, dass sie in CO_2 -haltiger Atmosphäre zerfallen [56], bei anderen ist die Stabilität unter CO_2 -haltigen Gasen nicht dokumentiert. Bei Verwendung von LCO als Interkonnektormaterial hätte also zuerst in einer eigenen Versuchsreihe die Stabilität bei denn geplanten Gasmischungen überprüft werden müssen.

- LCO wurde ursprünglich als Interkonnektormaterial für elektrolytgetragene Zellen (ESCs) entwickelt und besitzt einen den ESCs angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TEC) ($\text{LCO} \approx 9.5 \cdot 10^{-6} \dots 10.5 \cdot 10^{-6}$, $\text{ESC} \approx 10 \cdot 10^{-6}$). Der TEC der in dem Versuch verwendeten ASCs liegt bei etwa $12 \cdot 10^{-6}$ [57], die thermischen Spannungen zwischen der Zelle und dem Interkonnektor könnten zu Rissen in den Zellen führen.

Speziell der vorletzte Punkt verbietet die Verwendung von LCO als Gehäusematerial für die geplanten Experimente.

Neben den LCO-Keramiken wurden auch mehrere metallische Legierungen als Interkonnektoren für SOFC-Stacks getestet, z.B. AlChrom HF oder 1.4742 [53]. Ein Vorteil der Stähle ist der TEC, der dem von ASCs ähnelt². Die Stähle bilden bei höheren Temperaturen an oxidierender Atmosphäre entweder eine Aluminiumoxidschicht (AlChrom HF) oder eine Chromoxidschicht (1.4742) aus, die das Basismaterial vor weiterer Oxidation schützt.

Bei Aluminiumoxidbildnern kann der Stahl nicht mehr als elektrischer Kontakt eingesetzt werden, da die Aluminiumoxidschicht auf dem Basismaterial elektrisch isoliert. Eine Möglichkeit, die Isolierung zu umgehen sind Silbernieten, die durch den Interkonnektor gehen und die Stromleitung übernehmen [58]. Die Fabrikation der Niete und die Nietung an sich sind aber aufwendig und zeitintensiv.

Bei Chromoxidbildnern ist die Leitfähigkeit zwar ausreichend, aber die Chromoxide, vor allem $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3 \uparrow$, zerstören die Anode [53]. Das Ausgasen des Chromoxids kann durch Beschichten mit z.B. Lanthan-Strontium-Chromat reduziert werden [59]; die gasdichte Beschichtung ist aber aufwendig und relativ teuer.

Als weitere Möglichkeit wurden Stähle entwickelt, bei denen die Inhibitoren Chrom und Mangan gleich als Legierungsbestandteil enthalten sind: CroFer22 APU und ZMG 232. Tests der Stähle in Luft, der kritischeren Umgebung, waren erfolgreich [60]. Für stark kohlenmonoxidhaltige Atmosphären lagen keine negativen Ergebnisse vor. Daher wurde für den Stack ein Stahl aus dieser Gruppe gewählt.

Da ZMG 232 nicht in der nötigen Größe zur Verfügung stand wurden die Stackplatten aus Crofer 22 APU gefertigt (Abbildung 3.9, Zeichnungen siehe Anhang B.6 ff).

3.5.2 Anodenkontaktierung

Die Anode wird mit einem Nickelnetz kontaktiert. Der Einsatz von Edelmetallen, z.B. Gold, an der Stelle würde keine Vorteile bringen da die Anode an sich aus einem Nickel-Cermet besteht und der TEC von Nickel näher an dem des Anodenmaterials liegt. Erfahrung an dem Institut haben zudem gezeigt, dass Gold bei den Betriebstemperaturen der Zelle mit Nickel legiert und damit undefinierte Verhältnisse an der Anode entstehen.

3.5.3 Kathodenkontaktierung

Zur Verbesserung des Kontakts zwischen der Kathode der SOFC und dem Interkonnektor wurde eine Silberleitpaste aufgetragen, wie von Meulenberg et al. [58] vorgeschlagen.

3.5.4 Dichtung

Die Zwischenräume zwischen den Interkonnektoren und die Zellen müssen, bedingt durch die leitfähigen Interkonnektoren und Zellhalter, mit einem nichtleitenden Material abgedichtet werden. Dazu wurden mehrere Möglichkeiten untersucht:

²Innerhalb der Spanne von 300°K bis 1100°K ist der TEC selbst wieder temperaturabhängig

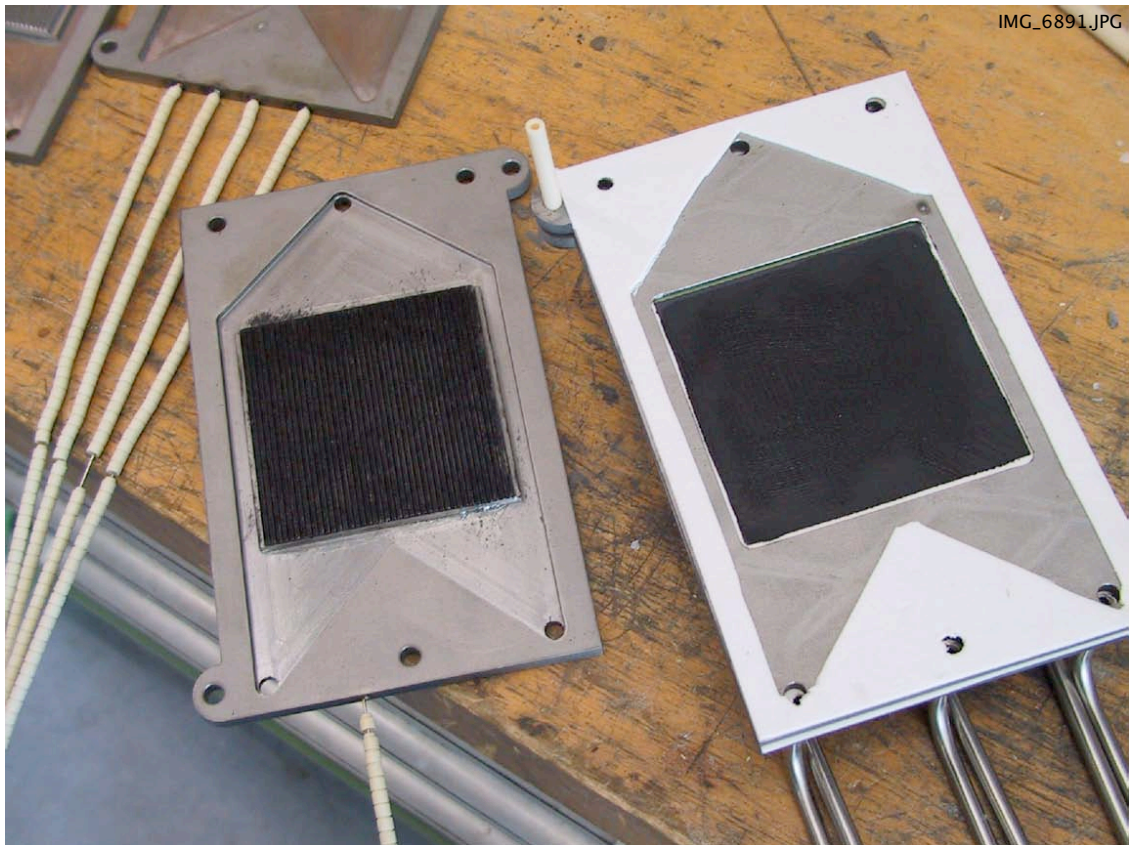


Abbildung 3.9: Stack: Interkonnektor (links) und Zellenhalter (rechts).

Glaskeramiklot

Die Abdichtung mittels eines schmelzendem Glaskeramiklots. Dabei wird eine erschmolzene und pulverisierte Glasmasse bei niedrigeren Temperaturen erneut geschmolzen und kristallisiert dann zu einem Gas-Keramik-Gemisch aus.

Da diese Dichtung bisher nur mit $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ -Zellen verwendet wurde, musste vorher getestet werden, ob sie auch für die größeren Zellen verwendbar war. Dazu musste auch eine neue Fertigungstechnik entwickelt werden, da die Dichtung für die $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ -Zellen aus dem vollen Glasblock geschnitten wurde. Das war bei den anvisierten $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ -Zellen wegen der dann benötigten Größe des Blocks nicht mehr möglich: Zum einen gab es keinen Ofen um die benötigte Menge Glas zu schmelzen, zum anderen wäre der Block beim Abkühlen durch die thermischen Spannungen zwischen kalter Oberfläche und heißen Inneren zersprungen. Als Alternativen zu dem Verfahren wurden Pasten aus gemahlenem Glaslot und einem Bindemittel oder vorgesinterte Glaslotdichtungen getestet.

Gefülltes oder ungefülltes Keramikpapier

Glaskeramikpapier als Dichtung, sowohl gefüllt als auch ungefüllt, wurde bereits vor einiger Zeit als Dichtung für SOFCs vorgeschlagen [61, 62, 63]. Die Fasermatrix verlängert den Diffusionsweg der Gase, ist aber keine Dichtung (Abbildung 3.10). Während die reinen Keramikpapiere komprimiert werden können bis sie die nötige Dichtigkeit aufweisen [63], ist das bei diesen Stack nicht möglich, da hier die Dichtungen als flexibles Element zwischen den Interkonnektoren und Zellträgern ausgelegt sind um Fertigungstoleranzen auszugleichen.

Das reine Papier lässt sich gut komprimieren, durch leichten Druck mit einem Messschieber

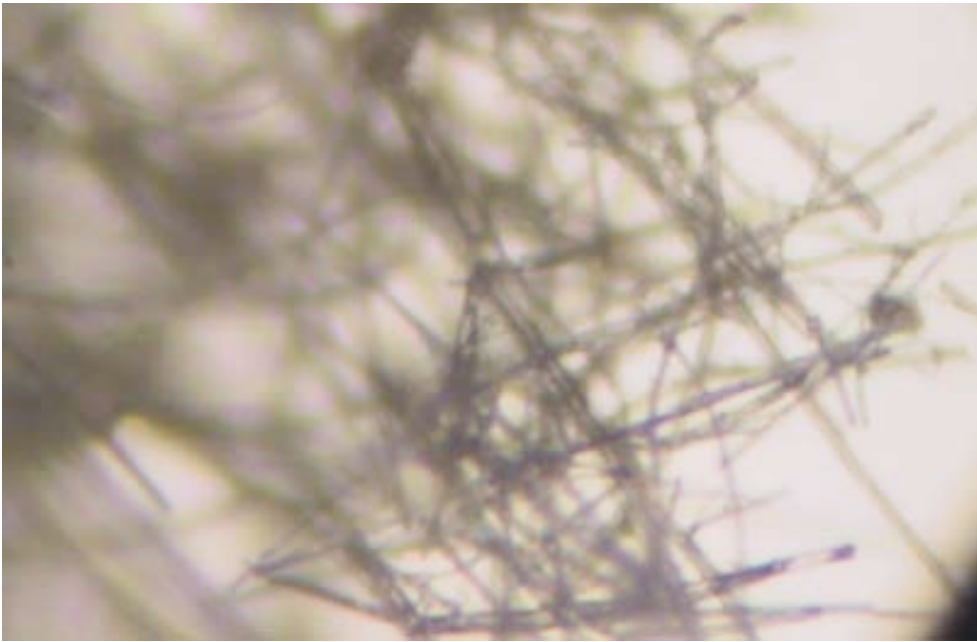
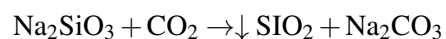
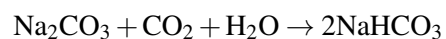


Abbildung 3.10: Keramikpapier: unbehandelt. Einzelne Keramikfasern mit großen Lufträumen. Transmissionslichtphotographie durch ein Mikroskop; Vergrößerung 50-fach.

zwischen 50% und 60%, enthält aber genug Fasern um elektrische Kontakte zwischen den einzelnen Stahlplatten des Stacks zu verhindern. Für die Abdichtung des Stacks ist das Papier aber nicht dicht genug gepackt, die Abdichtung muss eine zusätzliche Komponente übernehmen. Als Dichtungsmaterial wurde in Wasser gelöstes Natriumsilikat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ getestet, eine Flüssigkeit, die mit dem Kohlendioxid der Luft zu einem Feststoff aus Siliziumdioxid und Natriumkarbonat aushärtet:



Probleme durch chemische Inkompatibilität oder Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind nicht zu befürchten, da Siliziumdioxid auch Bestandteil des Keramikpapiers ist. Für die Reaktion von Natriumkarbonat nach Natriumhydrogenkarbonat nach



ist die Arbeitstemperatur innerhalb einer SOFC zu hoch.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 2 kW Reformier

4.1.1 Temperaturverteilung ohne chemische Reaktionen

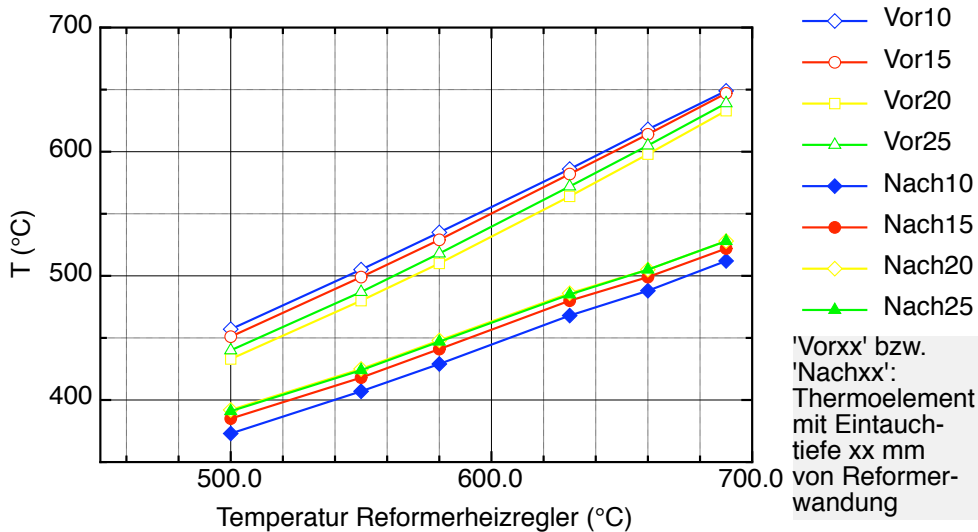


Abbildung 4.1: 2 kW Reformier: Gemessene Temperaturen im Reformier ohne chemische Reaktion.

Vor dem Betrieb als Reformier wurde der Aufbau mit Luft getestet, um die Temperaturverteilung über den Reformierquerschnitt zu kontrollieren. Dazu wurde ein Volumenstrom von 25 l/s Luft mit dem Vorheizier auf 450°C erwärmt, der Heizregler für den Reformiermantel auf eine bestimmte Temperatur eingestellt und die dann an den Thermoelementen gemessenen Temperaturen aufgezeichnet.

Die Abbildung 4.1 zeigt die mit den Thermoelementen gemessenen Temperaturen. Die Temperaturen „Vorxx“ bzw. „Nachxx“ sind die mit Thermoelementen gemessenen Temperaturen in Strömungsrichtung vor bzw. nach dem Monolithen mit jeweils xx cm Abstand zur inneren Wandung. Die gemessenen Temperaturdifferenzen lagen innerhalb von 20°K vor und innerhalb von 10°K nach dem Reformier. Die geringe Abweichung der Temperaturen der ‚Vor-‘ und ‚Nach-‘ Thermoelemente untereinander zeigt eine relativ homogene Erwärmung des Reformiers durch den Gasstrom und die Reformiermantelheizung.

Anders sieht es zwischen Monolitheneingang und -ausgang aus: Bei 700°C Außenhauttemperatur wurden etwa 100°K Temperaturunterschied zwischen Monolitheneingang und -ausgang gemessen. Diese Temperaturdifferenz kann durch mehrere Effekte hervorgerufen werden:

1. Messfehler der Temperatursensoren nach dem Monolithen durch Wärmeabfluss von der Messspitze zu dem kälterem Reformiermantel.
2. Ditto durch die Wärmeabstrahlung des Sensors zu dem kälteren Reformierdeckel, die die Messung der Gastemperatur verfälschen kann.
3. eine tatsächlich vorhandene Temperaturdifferenz von 100°K vor bzw. nach dem Monolithen durch
 - Wärmeabfluss aus dem Monolithen in Richtung kältere Wand oder
 - eine Temperaturdifferenz zwischen Monolithen und Gasstrom, durch die das Gas auf die Temperatur des Monolithen abgekühlt wird.

Der Wärmeabfluss von der Messspitze der Thermoelemente weg ist schwer zu quantifizieren, da der innere Aufbau der Elemente nicht bekannt ist. Nach [64] reicht aber eine Eintauchtiefe vom zehnfachen Sensordurchmesser (dieses Kriterium ist für alle Sensoren erfüllt) um eine Genauigkeit von 0,01% zu erreichen — was in diesem Fall einer Abweichung von $< 0,1^\circ\text{K}$ entsprechen würde. Es gibt auch keine Korrelation zwischen der Eintauchtiefe der Thermoelemente in den Reformer und der Temperatur.

Eine erheblicher Wärmeabfluss über den Monolithen in Richtung der Außenwand kann ausgeschlossen werden, da die Wand in etwa auf die Gastemperatur geheizt wurde. Gleichzeitig sollte in einem solchen Fall wieder eine Temperaturspreizung zwischen den Thermoelementen auftreten, mit den niedrigsten Temperaturen an der Reformerwand und den höchsten Werten in der Mitte. Das ist aber, wie bereits gesagt, nicht der Fall.

Eine wesentliche Änderung der Lufttemperatur durch einen kälteren Monolithen im Reformer ist ebenfalls unwahrscheinlich, da die Temperaturen in Abbildung 4.1 im quasistationären Gleichgewicht gemessen wurden, nachdem längere Zeit keine signifikanten Temperaturänderungen mehr beobachtet wurde und sich der Monolith daher, da er von dem heißen Gas umspült wurde, in etwa auf die Gastemperatur erwärmt haben dürfte.

Um über den Messfehler durch die Energieabstrahlung an den kälteren Reformerdeckel eine auch für die späteren Messungen mit Reformat wichtige, quantitative Aussagen treffen zu können, wurde das Modell aus 2.4 verwendet.

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Aufgetragen ist die gemessene Temperaturdifferenz zwischen Thermoelement und Monolithanfang (blau) sowie die Ergebnisse aus der Simulation für die Temperatur am Monolithende (rot) und für die Thermoelemente nach dem Monolithen (grün) für verschiedene Einbauverhältnisse. Die Einbauverhältnisse werden dabei durch das Verhältnis V bestimmt, das angibt, welcher Anteil des Thermoelementes zu dem heißeren Monolithen und welcher Teil zu dem kühleren Reformerdeckel zeigt. Das ist zwar eine starke Vereinfachung der tatsächlich vorhandenen Umgebung mit über den Raum verteilten unterschiedlichen Temperaturen, die nach dem Modell korrigierten Temperaturen sollten aber zumindest eine deutliche Verbesserung gegenüber den unkorrigierten Werten bringen.

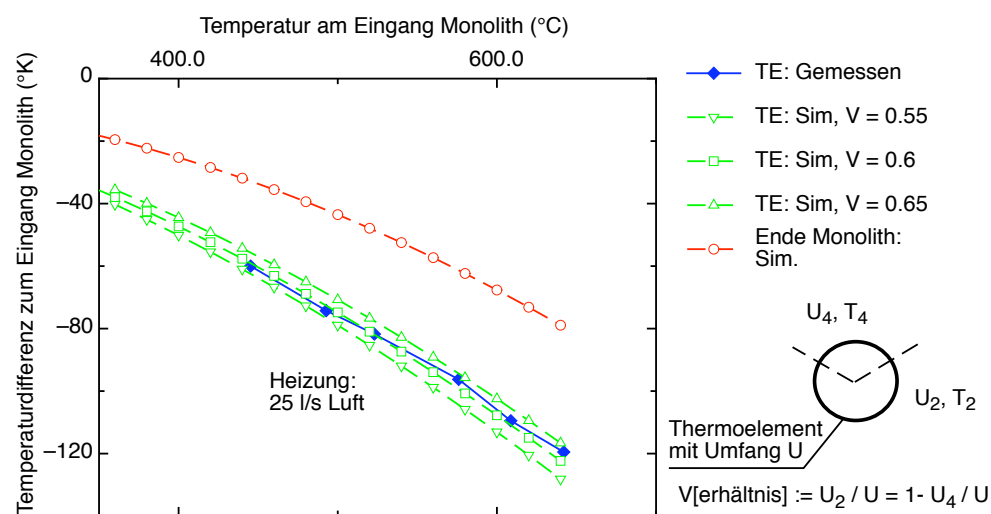


Abbildung 4.2: 2 kW Reformer: Ergebnis der Simulation der Temperatur der Thermoelemente (TE) nach dem Reformer. Die Indizes entsprechen den Indizes im Modell (Abbildung 3.3).

Wie zu sehen kann die gemessene Temperaturdifferenz des Thermoelementes durch die Simulation bei einem Fit $V = 0,6 \pm 0,05$ (siehe Abschnitt 3.2.6) gut abgebildet werden.

Der Wert ist aus der Sicht der Simulation auch sinnvoll: Das Thermoelement befindet sich zwischen wärmeren Monolithen und kälterem Deckel, d.h. der Wert sollte bei etwa der Hälfte liegen. Der Wert sollte über 0,5 liegen, da das Thermoelement durch das aus dem Monolithen stammende, vorbeiströmende Gas zusätzlich erwärmt wird, der Einfluss der Monolithtemperatur also überwiegt. Der gefundene Fit von 0,6 — etwas mehr als der Hälfte — entspricht also den Erwartungen.

Mit den Ergebnissen der Simulation korrigiert, ergibt sich für das Ende des Monolithen eine entsprechend höhere Temperatur: bei 650°C Eintrittstemperatur in dem Monolithen etwa 570°C Austrittstemperatur anstelle der am Thermoelement gemessenen 530°C . Die restlichen 70°K zwischen Eintritt und Austritt sind laut Simulation Verluste durch Wärmestrahlung vom Reformierenden an den kälteren Deckel.

Für die Genauigkeit von V ist die Genauigkeit der Temperaturen des Monolithendes T_2 und des Reformierdeckels T_4 wichtig, da sich V über die Kette $T_{1,\text{gemessen}} \rightarrow T_{2,\text{gerechnet}} \rightarrow T_3(V)_{\text{gemessen}}$ ergibt. Insbesondere Abweichungen der höheren Temperatur T_2 wirken sich wegen der T^4 -Abhängigkeit der Strahlungsleistung direkt auf die Temperatur des Thermoelementes aus. Dazu kommt dass T_2 nicht gemessen, sondern ebenfalls aus Annahmen errechnet ist.

Um eine Abschätzung der möglichen Ungenauigkeit zu bekommen, wurden die Annahmen, aus denen sich T_2 ergibt, variiert (\dot{Q}_1, T_4). Die sich daraus ergebenden Variationen von T_2 waren mit $\pm 7^{\circ}\text{K}$ aber so gering dass sie in der Unsicherheit von V untergehen. Der Wert $V = 0.6 \pm 0.05$ wird für die Berechnung des autothermen Anteils des Reformers im nächsten Abschnitt verwendet.

4.1.2 Reformierung

Eduktzusammensetzung für stabilen Betrieb

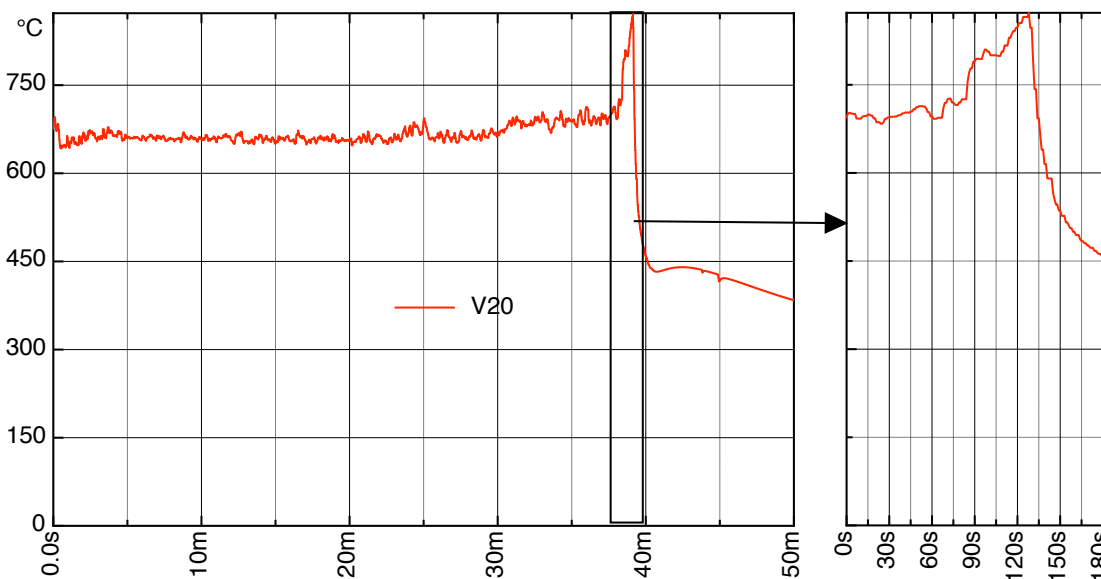


Abbildung 4.3: 2 kW Reformier: unregelter Betrieb mit konstantem Luft:Hexan Verhältnis: Durchgehen des Reformers.

Im Betrieb mit Hexan und Luft war stabiler Betrieb mit konstantem Verhältnis nicht möglich: Bei niedrigem Partialdrücken der Luft im Reformat fiel die Temperatur am Monolitheingang stark unter den Sollwert von 650°C ab, bei höheren Drücken musste der Reformier wegen plötzlichem

starken Temperaturanstiegen am Monolitheingang abgeschaltet werden (Abbildung 4.3). Die Instabilität des Reformers wuchs mit dem Umsatz, oberhalb von etwa 1 kW thermischer Leistung war er von Hand nicht mehr zu regeln.

Um den Reformer auch mit größeren Leistungen fahren zu können wurde ein PID-Regler implementiert, der die Luftmenge mit der Eingangstemperatur am Monolithen als Führungsgröße regelte. In Tabelle 4.1 sind die resultierenden Mischungsverhältnisse für den stationären Betrieb aufgelistet. Nach der Integration der Regelung arbeitete der Reformer insgesamt zufriedenstellend, musste aber mit einem wesentlich niedrigeren Sauerstoff:Hexan-Verhältnis gefahren werden als die Vorversuche mit dem 1 W Reformer und die thermodynamischen Rechnungen erwarten ließen [65].

| | Reformerleistung (kW) | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 |
| H ₂ O : Hex. : O ₂ = 7:1:... | 4,2 ^a | 3,4 | 2,6 | 2,3 | 2,3 | 2,1 | 2,0 | 1,9 | 1,9 | 1,8 |
| Hex. (mmol/min) | 3,11 | 6,21 | 9,32 | 12,42 | 15,53 | 18,46 | 21,74 | 24,85 | 27,95 | 30,0 |

^aReformer elektrisch von außen beheizt, nicht autotherm.

Tabelle 4.1: 2 kW Reformer: Empirisch ermittelte Eduktzusammensetzungen und Hexanumsatz für stabilen Betrieb.

Temperaturprofil

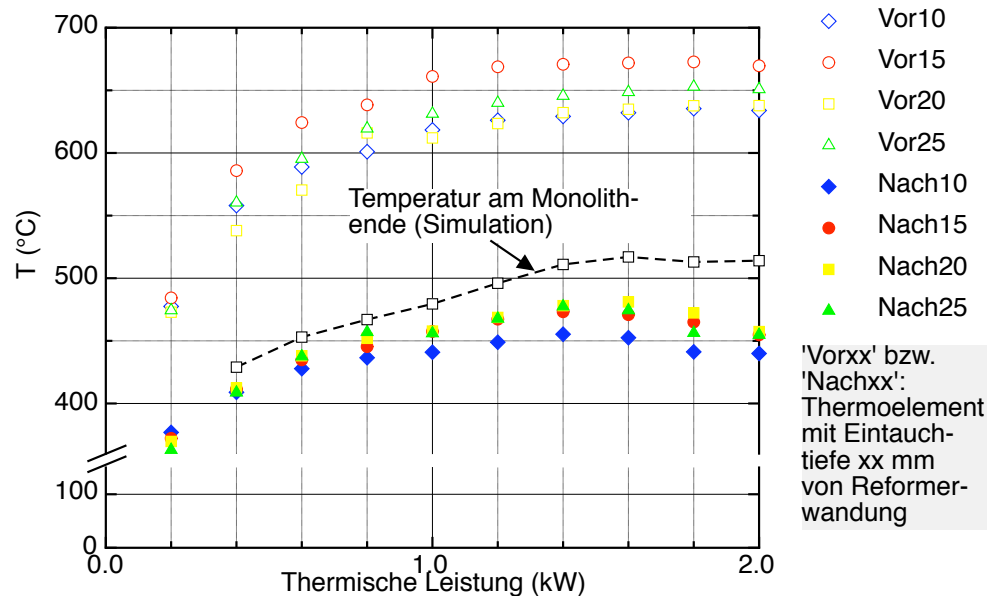


Abbildung 4.4: 2 kW Reformer: Temperaturprofil im Reformer während der Reformierung.

Während der Reformierung stellt sich ein Temperaturprofil nach Abbildung 4.4 ein: Die Temperaturdifferenz der einzelnen Messstellen steigt von 25°K bei 0,2 kW auf 49°K bei 1 kW und fällt bei höheren Leistungen auf 36°K ab. Nach dem Monolithen ist die Streuung — wie schon beim Betrieb mit Inertgas — wesentlich niedriger; die Querleitfähigkeit des Monolithen macht sich auch hier bemerkbar. Durch den - für einen isothermen Betrieb - zu geringen Anteil an Luft als Oxidationsmittel ist die Ausgangstemperatur erwartungsgemäß niedriger als die Eingangstemperatur, da

die endotherme Dampfreformierung überwiegt.

Produktzusammensetzung

Für den Vergleich mit dem synthetisierten Reformat muss die Zusammensetzung entsprechend der Temperatur am Reformerausgang mittels der von M. Brandmaier et al. [65] erstellten Tabellen neu bestimmt werden, da die tatsächliche Temperatur am Reformerausgang erheblich von der Auslegungstemperatur von 650°C abweicht. Die korrigierten Gaszusammensetzungen für die verschiedenen Reformerleistungen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

| Reformerleistung (kW) | Temp. T_2 (°C) | Reformatzusammensetzung (%) | | | | | |
|-----------------------|------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|------|-----------------|----------------|
| | | H ₂ | H ₂ O | CH ₄ | CO | CO ₂ | N ₂ |
| 0,4 | 429 | 12,1 | 25,9 | 12,62 | 0,81 | 11,2 | 35,01 |
| 0,6 | 453 | 15,5 | 25,8 | 13,5 | 1,27 | 10,9 | 29,3 |
| 0,8 | 467 | 17,8 | 26,0 | 13,9 | 1,6 | 10,9 | 25,6 |
| 1,0 | 479 | 19,23 | 25,1 | 13,3 | 2,0 | 10,8 | 25,3 |
| 1,2 | 496 | 22,6 | 25,1 | 13,4 | 2,69 | 11,0 | 21,1 |
| 1,4 | 511 | 24,0 | 23,8 | 12,6 | 3,35 | 10,7 | 20,9 |
| 1,6 | 517 | 24,8 | 23,2 | 12,4 | 3,62 | 10,4 | 20,8 |
| 1,8 | 513 | 24,4 | 23,4 | 12,7 | 3,4 | 10,4 | 20,1 |
| 2,0 | 514 | 24,5 | 23,3 | 12,6 | 3,44 | 10,3 | 20,8 |

Tabelle 4.2: Gaszusammensetzung am Ausgang des Reformers, korrigiert für thermodynamisches Gleichgewicht bei den errechneten Temperaturen am Reformerende.

4.2 Brennstoffzelle

4.2.1 Einfluss der Kathodenkontaktierung

Um den Einfluss der Kathodenkontaktierung zu prüfen, wurden mehrere Zellen mit einem Referenzgas aus 91% Wasserstoff und 9% Wasserdampf bei der gleichen Ofentemperatur (810°C) betrieben. Die mit den Zellen gemessenen Stromdichten sind in Abbildung 4.5 aufgetragen (Die Zellen sind in der x-Achse nach dem Datum sortiert). Zum Vergleich ist ganz rechts die von der Firma InDEC publizierte Stromdichte der Zellen aufgeführt. Deutlich zu sehen ist die unterschiedliche Stromdichte der einzelnen Zellen. Da die Zellen aus einer Charge stammen können Leistungsschwankungen in der beobachteten Größenordnung durch Unterschiede der einzelnen Zellen ausgeschlossen werden. Da auch der Stromabnehmer an Anode und Kathode bei allen Zellen gleich ist, bleibt nur der Übergangswiderstand zwischen Stromabnehmer und Zelle als Ursache für die unterschiedlichen Leistungen:

Die Zellen wurden deshalb nach den Versuchen auf vollständigen Kontakt zwischen dem jeweiligen Stromabnehmer und der Zelle untersucht:

An der Anode der Zelle war bei allen Zellen ein vollständiges Abbild des Stromabnehmers auf der Zelle zu finden; auch in der Literatur fanden sich keine Hinweise darauf das der Übergangswiderstand zwischen Anode und Stromabnehmer den Gesamtwiderstand der Zelle dominieren könnte.

An der Kathode der ersten zwei Zellen fanden sich bei der optischen Kontrolle nach den Messungen Bereiche in denen kein Abdruck des Stromabnehmers auf der Zelle zu erkennen war (Abbildung 4.6 oben). Teile der Kathode waren also entweder gar nicht oder nur schlecht an den

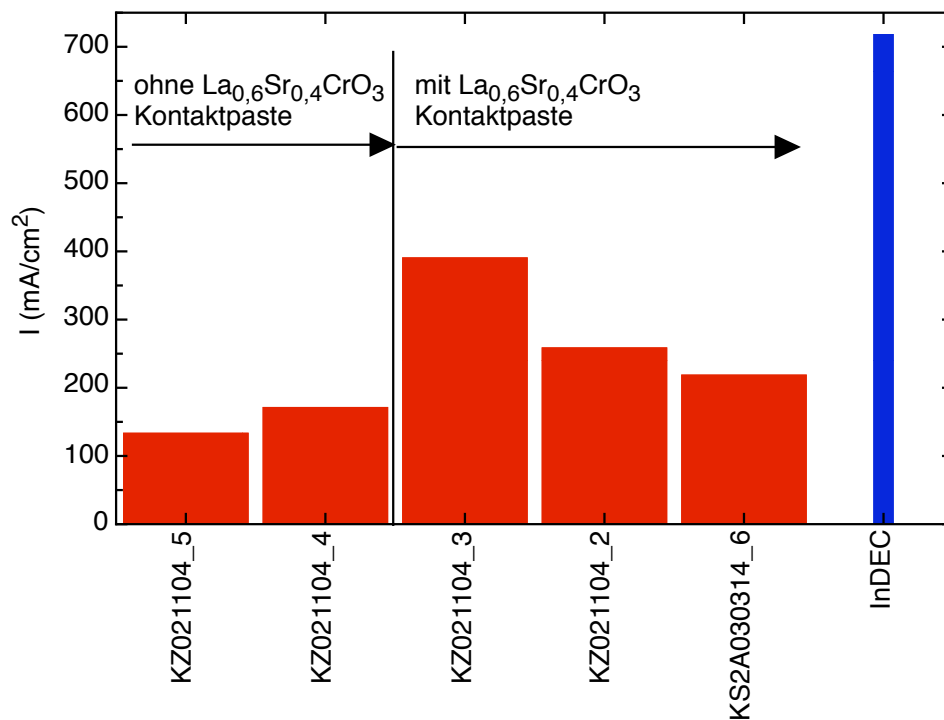


Abbildung 4.5: Brennstoffzelle mit Wasserstoff.

Stromabnehmer angebunden. Bei diesen zwei ersten Zellen wurde der Kathodenstromabnehmer aus Platin ohne weitere Maßnahmen direkt auf die Kathode aufgedrückt. Bei den nächsten Zellen „KZ021104_3“, „KZ021104_2“ und „KS2A030314_6“ wurde die Kathode vor dem Einbau der Zelle mit einer Paste aus $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ bestrichen. Auf weitere Maßnahmen wie engmaschige Netze aus Edelmetallen wurde verzichtet, da diese Art der Kontaktierung für kommerzielle Stacks nicht mehr möglich ist (s. Abschnitt 3.4.2). Optische Kontrollen nach dem Betrieb dieser Zellen zeigten ein fast vollständiges Abbild des Stromabnehmers auf der Kathode (Abbildung 4.6 unten), die Paste brachte auch im Betrieb eine deutliche Verbesserung der Stromdichte auf bis zu 400 mA/cm^2 .

4.2.2 Betrieb mit Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Gemischen

Bei Verwendung von Reformat aus Kohlenwasserstoffen entsteht ein wasserstoff- und kohlenmonoxidreiches Gemisch, dessen Mischungsverhältnis je nach der Eduktzusammensetzung und der Temperatur des Reformers erheblich schwankt (s. Abbildung 4.9). Um ein empirisches Modell für eine Voraussage erstellen zu können wurde eine Messmatrix mit unterschiedlichen Kohlenmonoxid-Wasserstoff Kombinationen abgefahren, um den Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Zellleistung zu ermitteln. Dazu wurden bei den Zellen nach Justierung des Gasgemisches und Stabilisierung der OCV jeweils mehrere Strom-Spannungs-Kennlinien gefahren und die Einzelmessungen dann bei niedriger Abweichung gemittelt, bei hoher Abweichung als instabil verworfen und wiederholt. In Abbildung 4.7 ist als Ergebnis die Leistungsdichte in Abhängigkeit der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration aufgetragen (als inertes Füllgas diente Stickstoff).

Die Messungen zeigen eine etwas höhere Leistungsdichte mit angefeuchtetem Wasserstoff. Die Differenz der Messwerte liegt bei sonst gleichen Bedingungen bei einer Zellspannung von $0,75 \text{ V}$ bei etwa 10-15%.

Die Unterschiede können mehrere Ursachen haben – elektrochemische Überspannung oder Diffusionsüberspannung (siehe Abschnitt 2.1)– zusätzlich kann sich die Gewichtung der einzelnen

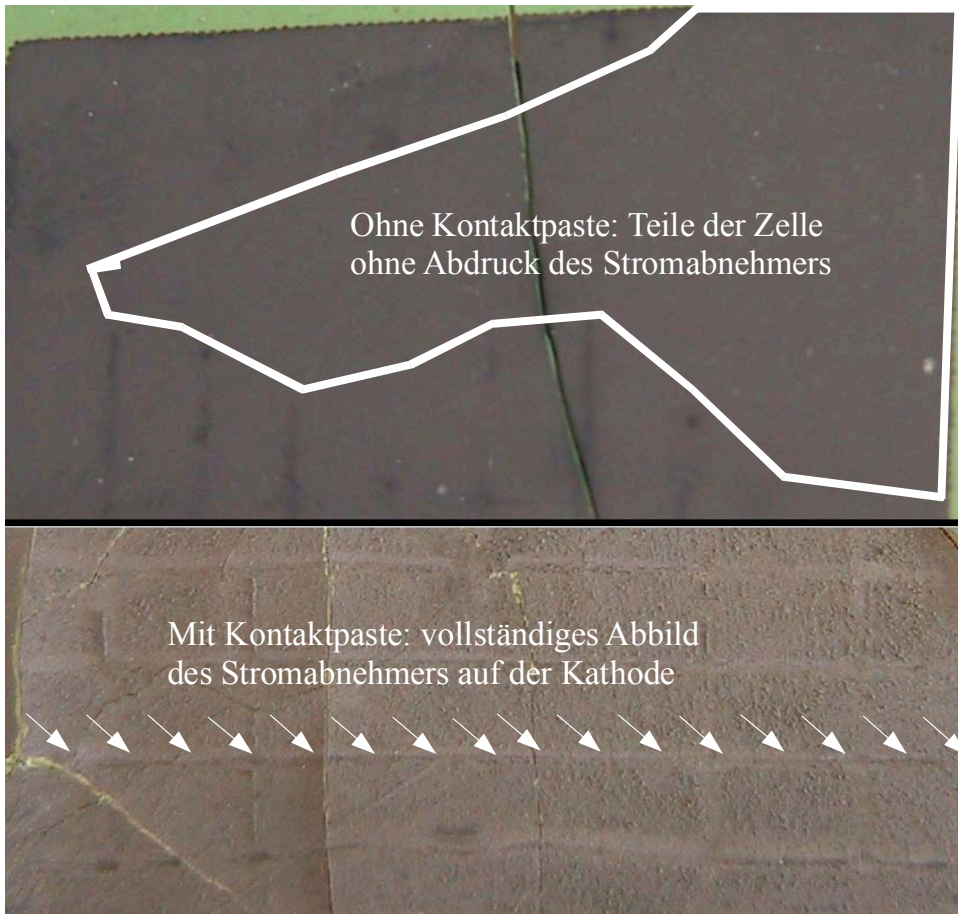


Abbildung 4.6: Kontaktierung der Kathode.

Anteile auch noch mit der Brenngaskonzentration ändern. Um eine qualitative Aussage darüber machen zu können wurden die Strom-Spannungskurven sowohl für hohe als auch für niedrige Konzentrationen der Brenngase im Gesamtgasstrom aufgenommen (Abbildung 4.8).

4.2.3 Betrieb mit synthetischem Reformat

Neben den Tests mit ternären Gemischen wurden auch Messungen mit Gasmischungen gefahren, die dem Produkt aus einem Reformer möglichst nahekommen. Da Reformat neben Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Stickstoff vor allem aus Kohlendioxid, Methan und Wasserdampf besteht, wurde ein entsprechendes Brenngas aus diesen Gasen gemischt (vgl. Abschnitt 3.1). Wegen der unterschiedlichen Leistung der verschiedenen Zellen wurden die Messungen mit diesem ‚synthetischen‘ Reformat immer auf Referenzmessungen eines Gemisches aus 91% Wasserstoff und 9% Wasserdampf referenziert und in der Auswertung auch immer auf diese bezogen.

In Abbildung 4.9 sind die Leitwerte der Zelle bei den unterschiedlichen Reformatgemischen dargestellt. Die unterschiedlichen Mischungen entstehen durch Variation des Verhältnisses von Luft zu Hexan von 1:1 bis zu 5:1. Das Verhältnis von Wasserdampf zu Hexan wurde mit 7:1 konstant gehalten.

Die Leitwerte der Zelle liegen im Bereich niedriger Leistung und entsprechend hoher Zellspannung relativ nahe zusammen und spalten erst bei höheren Leistungen bzw. niedrigeren Spannungen auf. Während die Differenzen zwischen den Mischungen 5:1 bis zu 20:1 (Luft:Hexan) noch nicht sehr hoch sind, fällt der Leitwert bei 25:1 bei niedrigen Zellspannungen und damit hohen Leistungen stark ab.

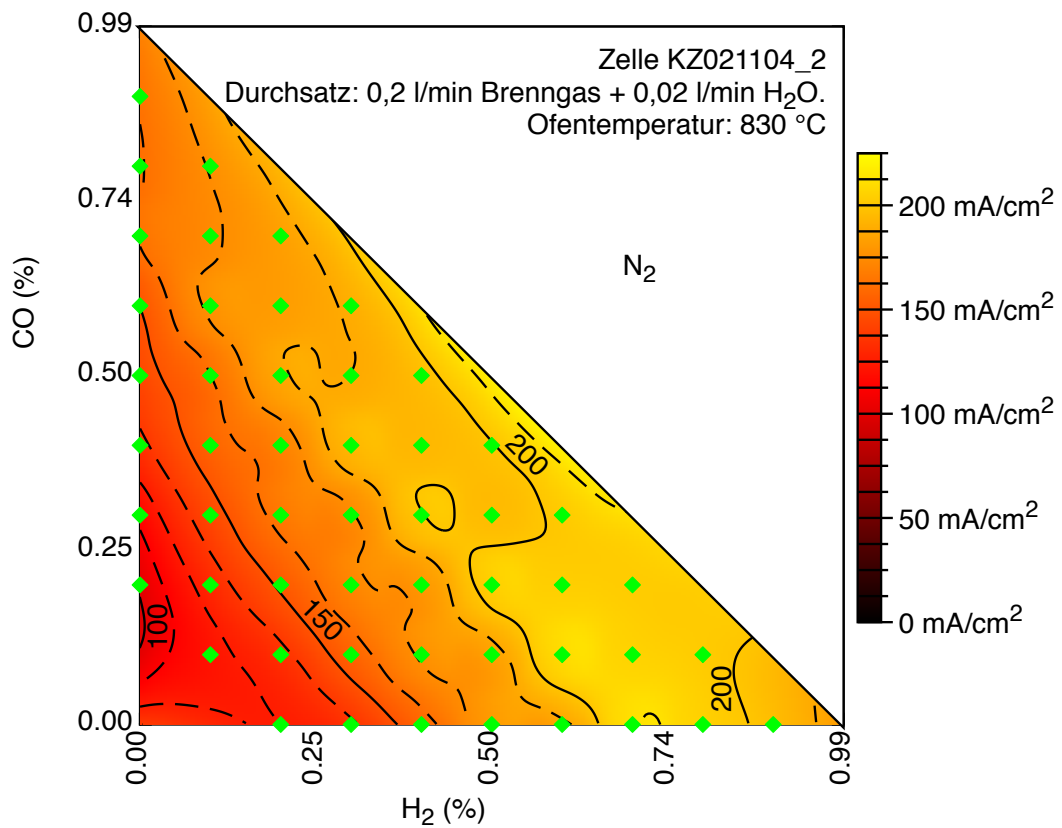


Abbildung 4.7: Zelleistung in Abhängigkeit der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration. Zellspannung 0,75 V.

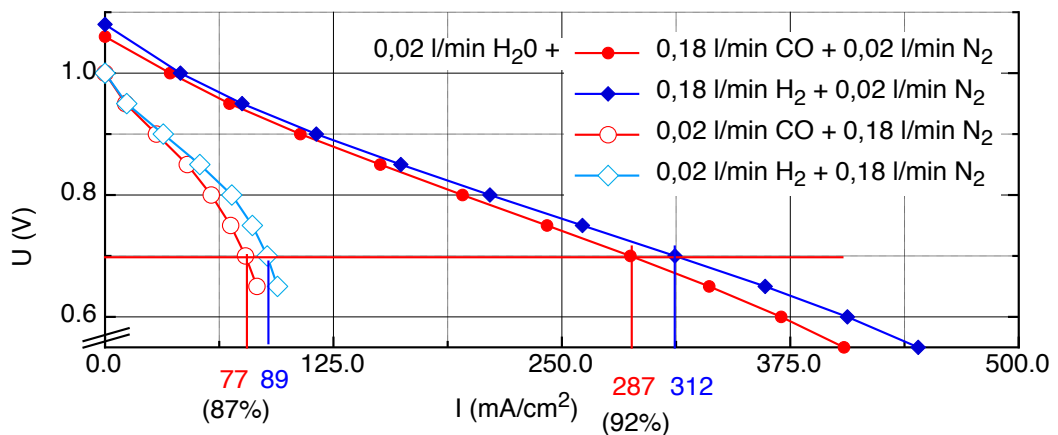


Abbildung 4.8: Zelleistung in Abhängigkeit der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration. Strom-Spannungskurven bei niedrigen und hohen Brenngaskonzentrationen.

Bei den restlichen Gasmischungen liegt die Leistung der Zelle noch innerhalb der 80-perzentile des Werts mit befeuchtem Wasserstoff als Brenngas.

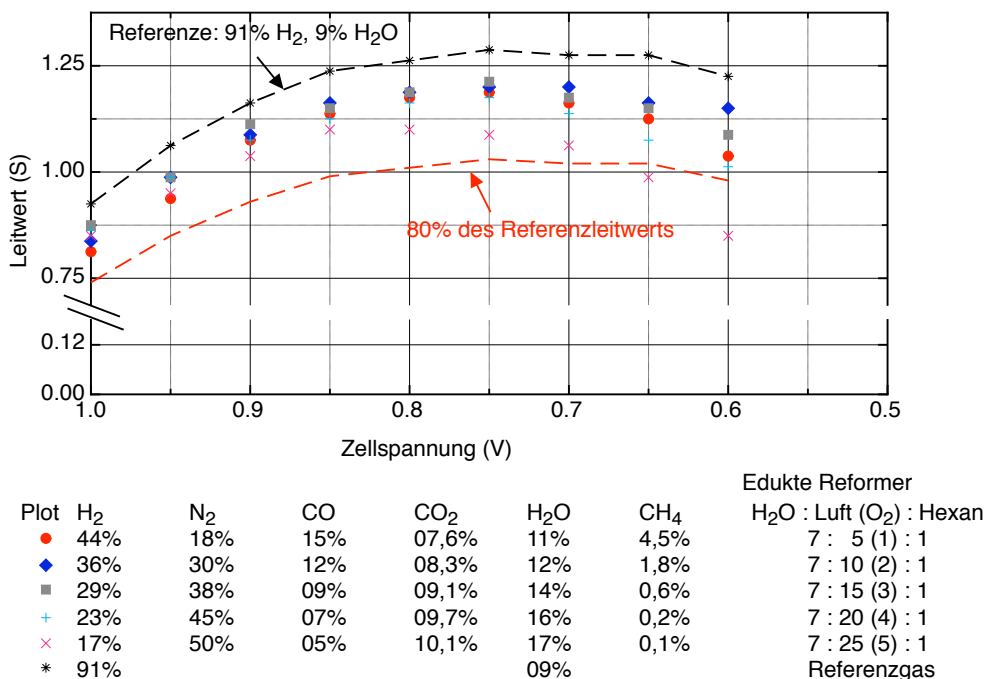


Abbildung 4.9: Leitwert der Zelle in Abhängigkeit des synthetischen Reformats.

4.2.4 Betrieb mit Reformat

Nach der Kalibrierung mit Referenzgas wurde die Zelle „KS2A030314_6“ mit Reformat betrieben. Die mit Reformat gemessenen Leitwerte sind in der Abbildung 4.10 dargestellt. Über dem Graphen die nach Abschnitt 4.1 korrigierten Reformertemperaturen, unterhalb die nach der Korrektur im Gleichgewicht vorliegenden Gaszusammensetzungen.

Der Leitwert der Zelle ist für alle Reformermischungen im Rahmen der Messgenauigkeit etwa so groß wie für die Referenzgasmischung, ebenso die Leistungsdichte (Abbildung 4.11).

Im Vergleich Reformat aus dem Reformier mit synthetischem Reformat ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen (Abbildung 4.12). In beiden Fällen liegen die gemessenen Ströme bei 90% bis 95% der Leistung unter Referenzgas. Die tendenziell etwas niedrigere relative Leistung unter Reformat kann z.B durch Änderungen innerhalb der Zelle während des Versuchsablaufs erfolgt sein. Wie die Kontrolle mit Referenzgas vor bzw. nach den Messungen mit Reformat zeigt (Abbildung 4.13), ändert sich die Zelleistung während der Reformatmessungen. Nach den Messungen zeigen sowohl die Kontrollmessungen mit dem Referenzgas, als auch die laufenden Kontrollmessungen bei ‚geparkter‘ Zelle (9% Wasserstoff in Stickstoff ab 19:30h) eine zeitliche Drift der Leistung.

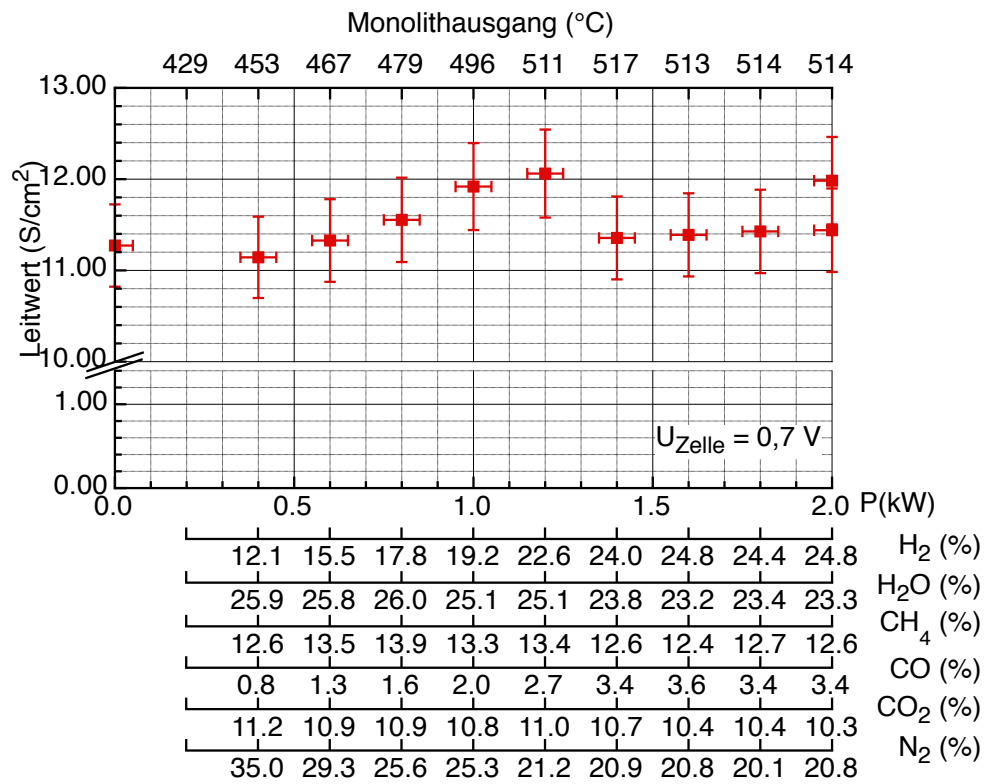


Abbildung 4.10: Leitwert der Zelle in Abhängigkeit des Reformersatzes (in kW_{therm}). Über dem Graphen ist die - mittels der Simulation errechnete - Temperatur am Monolithausgang angegeben, unter dem Graphen die Gaszusammensetzungen.

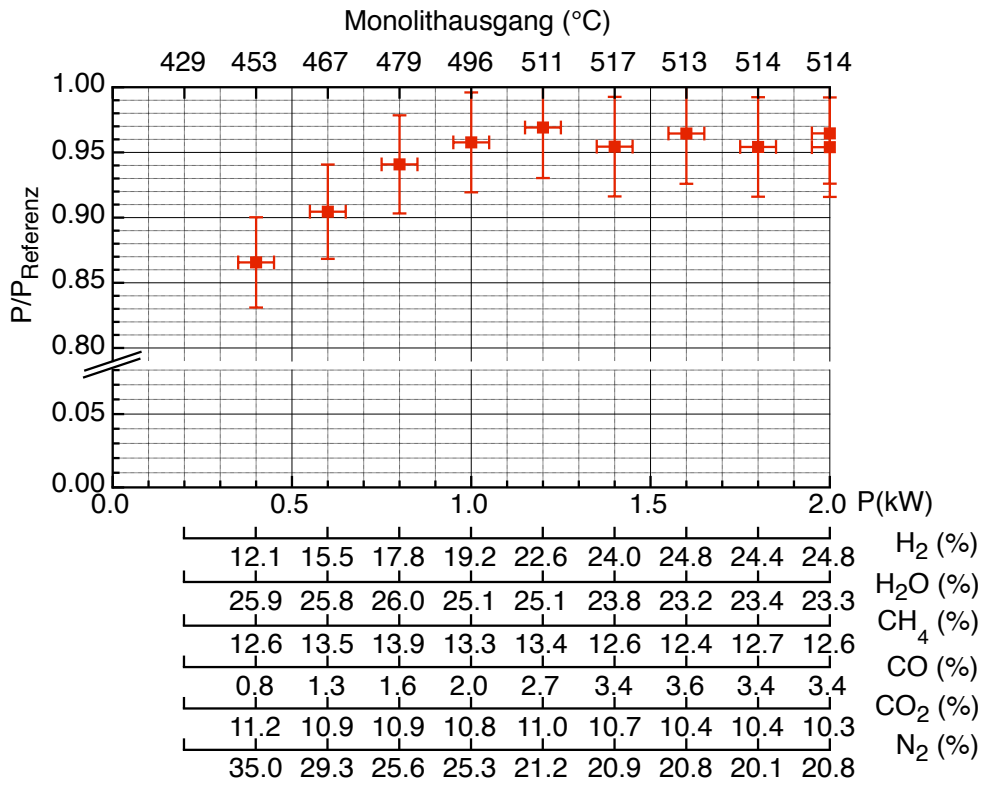


Abbildung 4.11: Relative Zelleistung in Abhängigkeit des Reformerumsatzes (in kW_{therm}). Über dem Graphen ist die mit der Simulation errechnete Temperatur am Monolithausgang angegeben, unter dem Graphen die Gasmischungen im thermodynamischen Gleichgewicht.

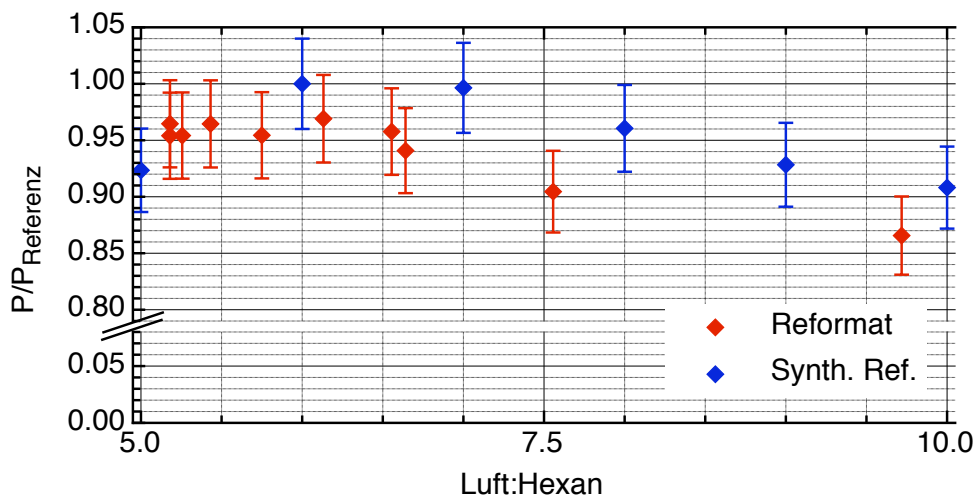


Abbildung 4.12: Vergleich der relativen Zelleistungen unter Reformat und synthetischem Reformat.

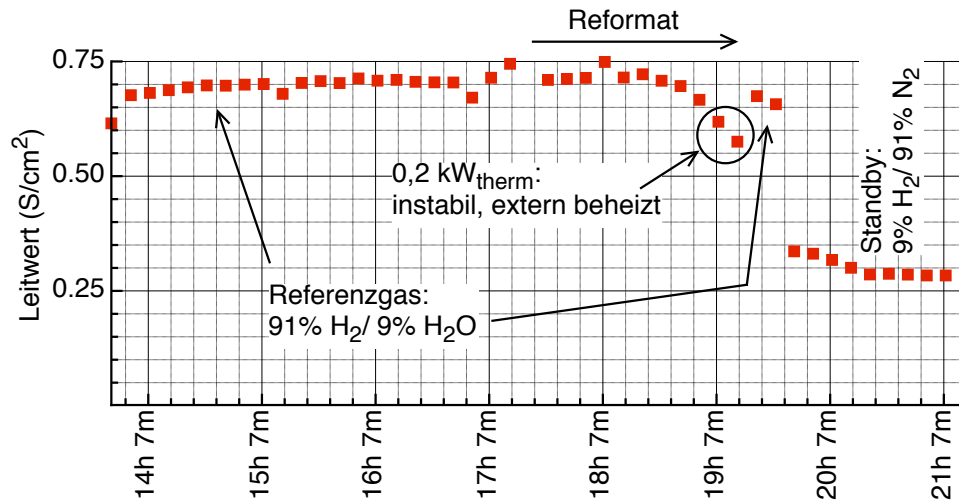


Abbildung 4.13: Zelleistung: Änderung der Leistung unter Referenzgas vor und nach den Reformatmessungen; zeitlicher Verlauf.

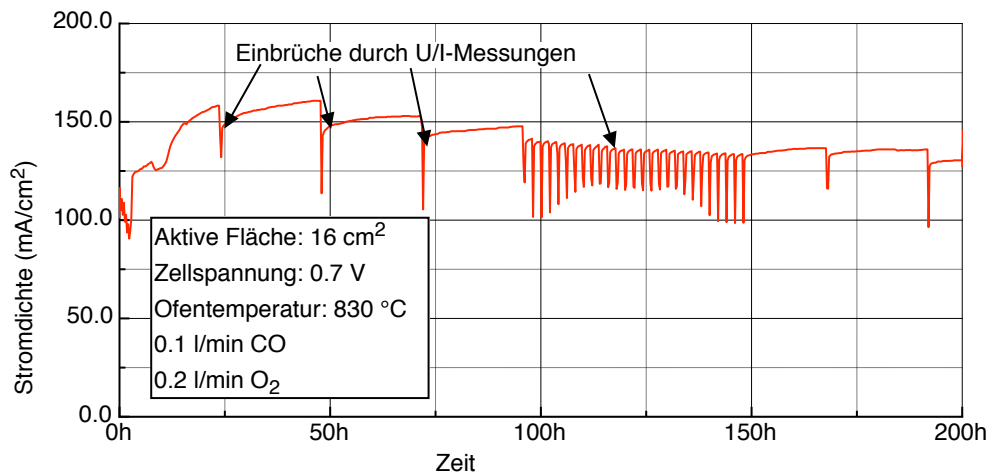


Abbildung 4.14: Test (I) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: Stromdichte vs. Zeit.

4.2.5 Betrieb mit trockenem Kohlenmonoxid

Für die Tests mit reinem Kohlenmonoxid wurden $5 \times 5 \text{ cm}^2$ -Zellen (KS2A030314_6, KS2A030314_8) auch etwa 200 Stunden mit CO und O₂ als Brenngas betrieben. Während des Experimentes wurde die Zellspannung durch Regelung des Zellstroms auf 0,7 V konstant gehalten. Bei KS2A030314_6 wurde der Konstantspannungsbetrieb in regelmäßigen Zeitabständen unterbrochen, um Spannungs-Strom-Kennlinien (U/I-Kennlinien) aufzunehmen.

Die gemessenen Stromdichten sind in Abbildung 4.14 zu sehen: Nach einem Anstieg während der ersten 50 - 70 Stunden sinkt die Stromdichte ab und erreicht zwischen den Messungen für die U/I-Kennlinien etwa 130 mA/cm^2 . Jede Messung einer U/I-Kennlinie, d.h. jedes Durchfahren der Zellspannung zwischen der Leerlaufspannung und 0,5 V, reduziert die Stromdichte um etwa 10%. Diese steigt zwar zwischen den Messungen wieder an, aber der stetige Anstieg bis zu der nächsten Messung deutet darauf hin, dass die Zelle nach 24 h den Gleichgewichtszustand noch nicht ganz erreicht hatte.

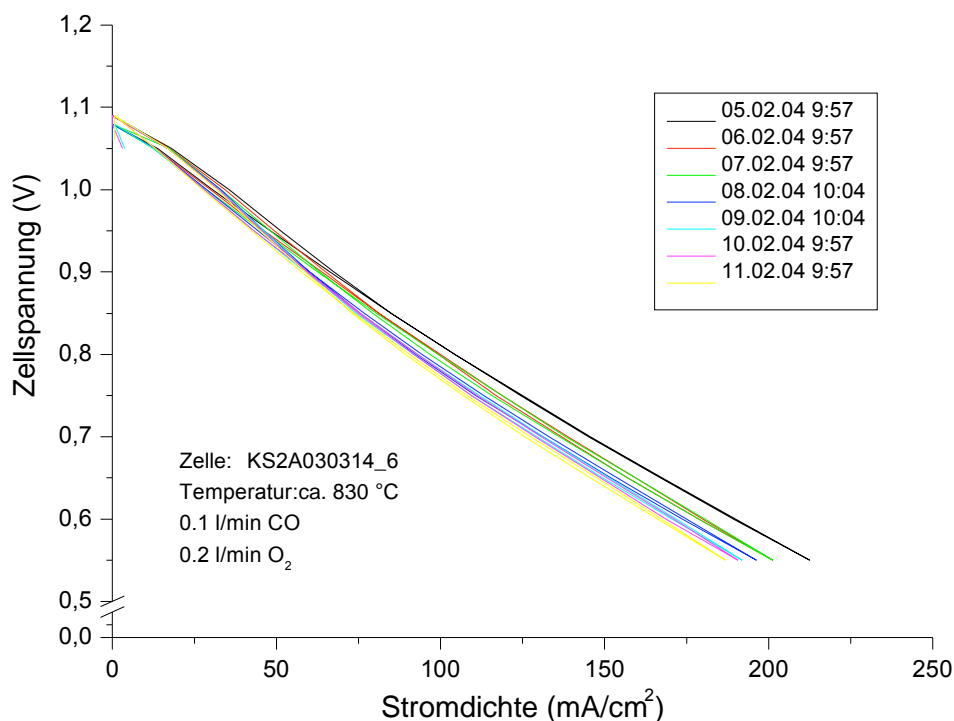


Abbildung 4.15: Test (I) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: U/I-Kurven.

Die U/I-Kennlinien, die alle 24 Stunden aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Wie anhand der Graphen zu sehen ist, sinkt die Stromdichte während des Betriebs; der schnellste Änderung fand dabei während der ersten 24 Stunden von 148 mA/cm^2 auf 141 mA/cm^2 statt. Danach sinkt die Stromdichte der Zelle während der restlichen 150 Stunden noch um 9% auf 128 mA/cm^2 .

Zelle und Zellhalter wurden nach dem Experiment untersucht (Abbildungen 4.16, 4.17): Die Zelle zeigt einen erosiven Prozess an der Anode (Abbildung 4.16), der das Anodenmaterial pulverisiert, das dann teilweise in die Gasverteilungs Kanäle des Anodenstromkontaktes fällt (Abbildung 4.17). Das Pulver bestand aus einer Nickel-YSZ Mischung analog zu der gesinterten Anode. Kohlenstoff war nicht nachweisbar.

Da mit der Zelle „KS2A030314_6“ auch andere Gaszusammensetzungen untersucht wurden, konnte die Zerstörung der Anode bei dieser Zelle nicht mit Sicherheit auf den Betrieb mit CO zurückgeführt werden. Eine weitere $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Zelle „KS2A030314_8“ wurde daher nur mit CO

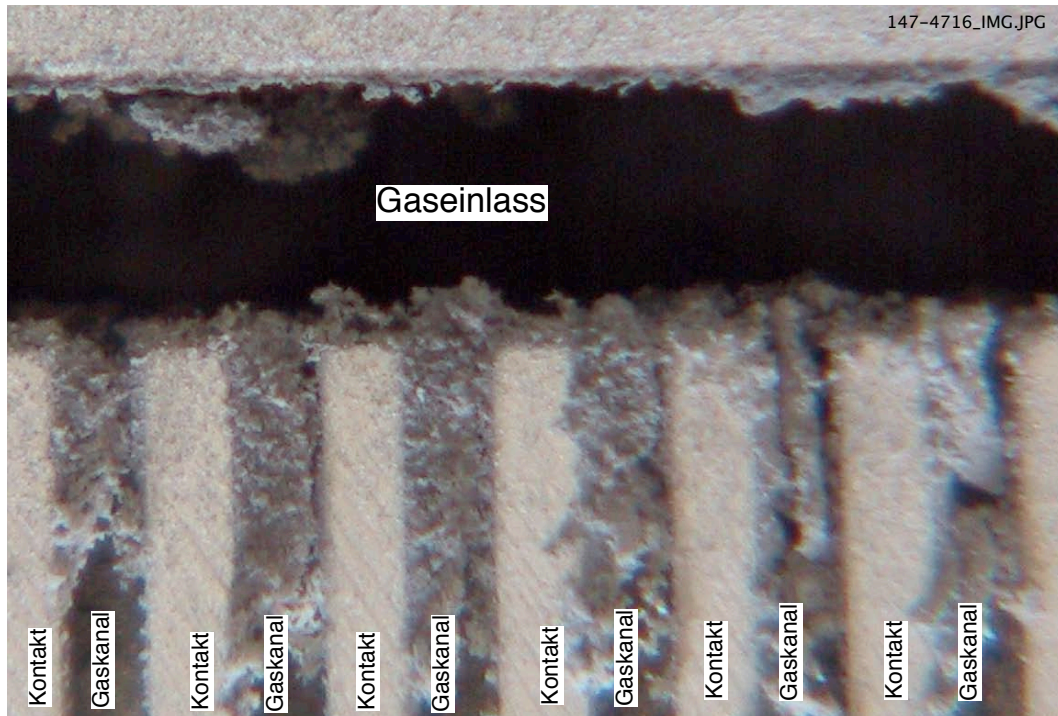


Abbildung 4.16: Test (I) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: Anodenstromabnehmer nach dem Versuch.

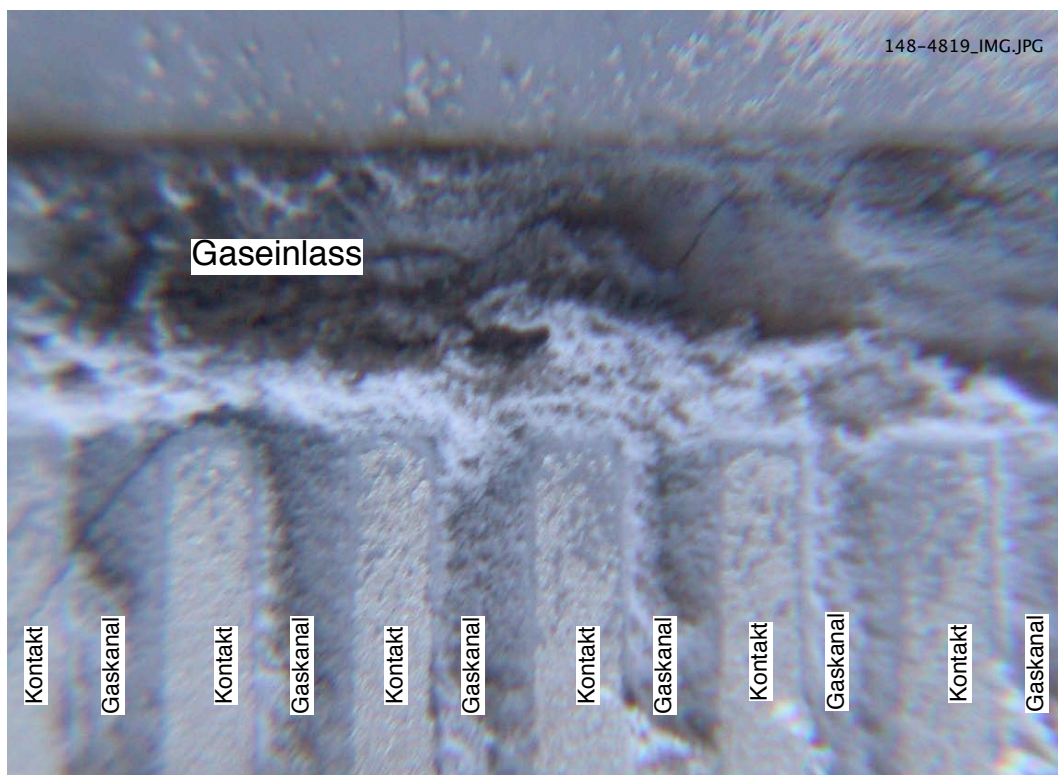


Abbildung 4.17: Test (I) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: Anode nach dem Versuch.

und O_2 mit konstant 0,7 V Zellspannung betrieben. U/I-Kennlinien wurden während des Experimentes nicht aufgenommen, um auch eventuelle Einflüsse der Kennlinienmessungen auf die Zelle zu vermeiden.

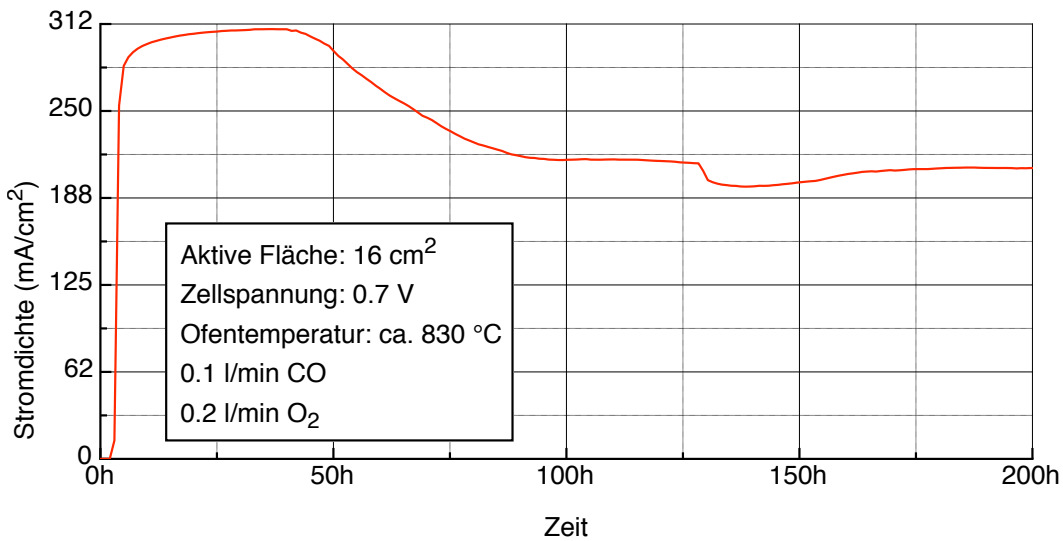


Abbildung 4.18: Test (II) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: Stromdichte vs. Zeit.

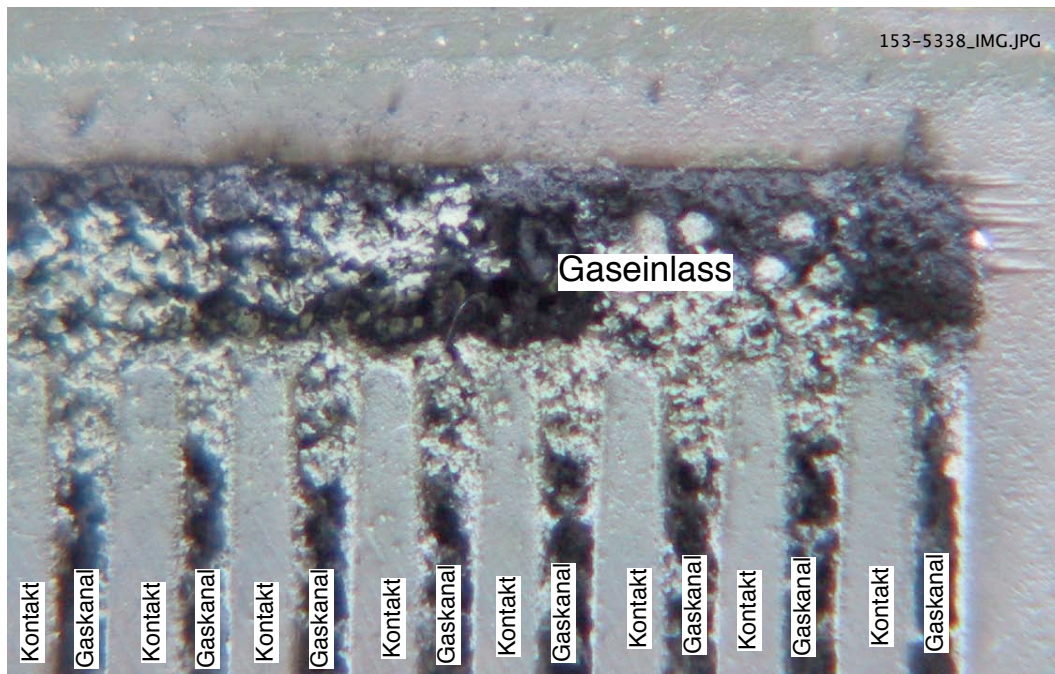


Abbildung 4.19: Test (II) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: Photo des Anodenstromabnehmers nach dem Versuch. Der Gaseinlass ist mit Rußpulver mit einem geringen Anteil pulverisierter Anode (grün) gefüllt, in den Gaskanälen liegt Pulver aus Anodenmaterial.

Die Messungen ergaben einen langsamen Anstieg der Stromdichte über die ersten 50 Stunden des Betriebes, danach einen Abfall auf 60% der Maximaldichte über weitere 50 Stunden hinweg (Abbildung 4.18). Danach stabilisiert sich die Stromdichte für die restlichen 100 Stunden auf

einen Wert von etwa 200 mA/cm^2 , mit einem Einbruch zwischen 130 und 150 Betriebsstunden. Der Grund für diesen Einbruch konnte nicht bestimmt werden: Die Logs zeigen eine stabile Gasversorgung und Zellspannung; ein Ausfall der Ofenheizung konnte ausgeschlossen werden, da der Ofentemperaturregler keinen Fehler anzeigte.

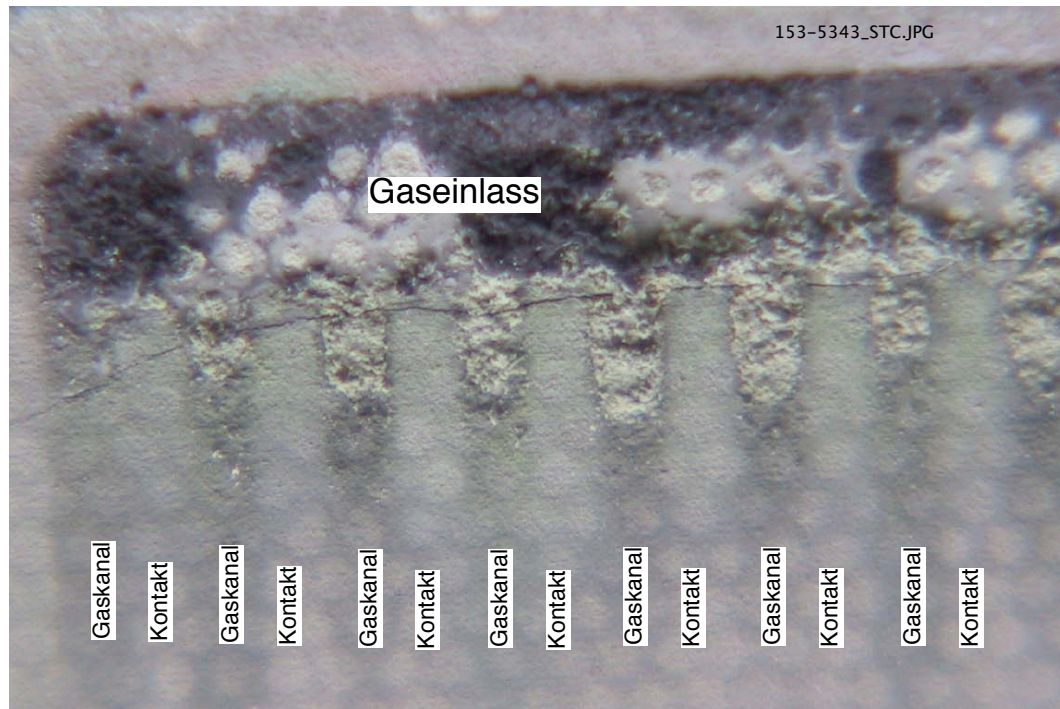


Abbildung 4.20: Test (II) einer SOFC mit Kohlenmonoxid: Anode der Brennstoffzelle nach dem Versuch. Auch hier ist Rußpulver an der Stelle des Gaseinlasses, in Richtung Gaskanal dann Pulver aus Anodenmaterial.

Nach dem Versuch waren die Gaskanäle des Anodenstromabnehmers mit Kohlenstoffflocken gefüllt (Abbildung 4.19). Die Anode der Zelle zeigte wieder Auflösungserscheinungen, insbesondere am Gaseingang (Abbildung 4.20); Teile der Anode fielen in die Gaskanäle des Stromabnehmers (Abbildung 4.19).

4.3 Stack

4.3.1 Hochtemperaturdichtung

Als Hochtemperaturdichtung wurden zwei Systeme getestet: Glaskeramik und eine gefüllte Keramikvliesdichtung: Glaskeramik entsteht dabei durch Aufschmelzen und einer Teilkristallisation eines zuvor erzeugten Glases, die Keramikvliesdichtung ist eine Platte aus einem Geflecht feiner Keramikfasern, die durch ein organisches Bindemittel zusammengehalten werden. Das Bindemittel brennt dabei bei höheren Temperaturen aus.

Herstellung des Glaslotpulvers

Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , B_2O_3 , ZnO , BaO , K_2O und Na_2O Pulver (Alpha Aesar) wurden auf einer Laborwaage (Kern PGB) gemischt, bei 1400°C zu Glas aufgeschmolzen und auf einer Stahlplatte abgeschreckt. Das Glas wurde mit einem Mörser und Sieb auf Partikelgrößen $< 0.5\text{ mm}$ zerkleinert und anschließend 8 h in einer Kugelmühle aus Korund (Al_2O_3) gemahlen.

Bestimmung der Löttemperatur

Da die Glaskeramik bisher nur für Verbindungen zwischen Aluminiumoxid und SOFCs eingesetzt wurde, musste zunächst die Löttemperatur für Metalllötungen bestimmt werden. Dazu wurde das Glaspulver in Bohrungen in Edelstahlstäben von etwa 10 mm Durchmesser gefüllt und anschließend mit verschiedenen Temperaturprofilen gesintert, um Anhaltspunkte für die spätere Verwendung in einem Stack zu bekommen (Abbildungen 4.21, 4.22). Dazu wurden die Proben mit $6^\circ\text{K}/\text{min}$ auf Nenntemperatur gebracht, dort 18 Minuten gehalten und dann wieder mit maximal $6^\circ\text{K}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt.



Abbildung 4.21: Bestimmung des Glasmelzpunktes (I): Links eine bei 850°C gesinterte Probe (I), in der Mitte eine bei 1100°C gesinterte Probe (II). Rechts ein Schnitt durch Probe (II).

Ab etwa 750°C sinterte das Pulver, allerdings ohne komplett zu schmelzen. Ab etwa 800°C schmolz die Glaskeramik in sich zu Pillen zusammen, ohne eine Verbindung zu dem umgebenden Edelstahl einzugehen (Probe (I) Abbildung 4.21). Ab 1000°C kam es in Teilbereichen zu einer mechanisch stabilen Glas-Metall-Verbindung (Abbildung 4.22), während bei 1100°C ein inniger Kontakt mit Interdiffusionszone zwischen Metall und Glas erkennbar war (Probe (II) Abbildung 4.21).

Vorbereiten des Glaslotes

Nach den Vorversuchen mit dem Glaslot wurden Methoden getestet um das Lot in der benötigten Menge auf die Interkonnektoren und Zellenhalter aufzubringen. Dazu wurden zwei Versuchsreihen gefahren: einmal eine Mischung aus Glaspulver und einem geeigneten Bindemittel um die

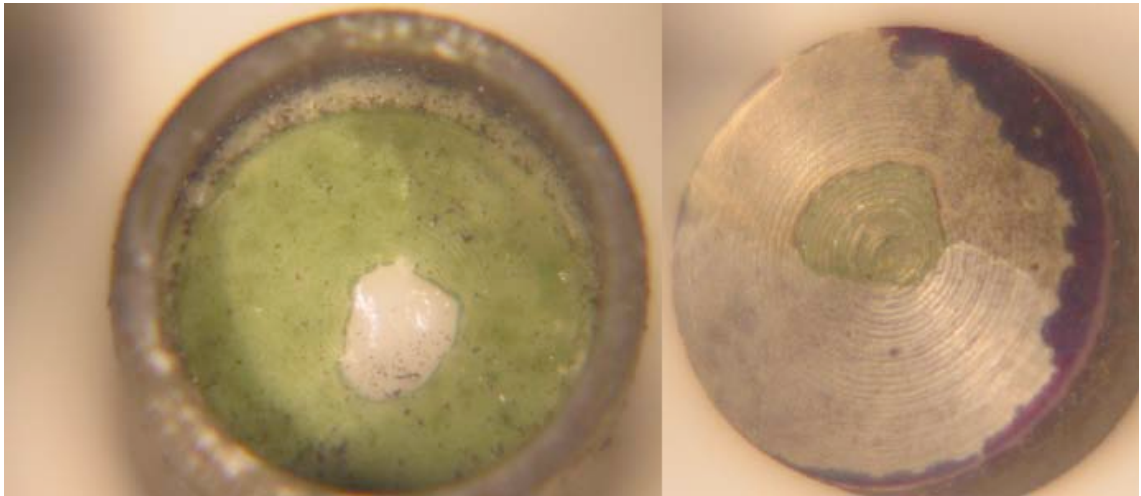


Abbildung 4.22: Bestimmung des Glasmelzpunktes (II): Probe (III), gesintert bei 1000°C. Das Glas haftete sowohl am Boden als auch am Deckel des Behälters, aber es fehlt eine ausgeprägte Diffusionszone.

Mischung dann als Strang aus Glaspaste aufzubringen, und alternativ dazu die Sinterung des Pulvers in Formen um vorgefertigte Lotrahmen (Prepregs) zu bekommen.

Glaspaste

Die Paste wurde aus der Glaskeramik und einem ethylzellulosehaltigen Bindemittel zusammengemischt. Schmelzversuche mit der Glaspaste auf Aluminiumoxid zeigten bereits ab Schmelztemperaturen von 850°C eine geschmolzene Glaskeramikschicht (Versuch (II) Abbildung 4.21), ohne dass ein negativer Einfluss des Bindemittels erkennbar war.

Danach wurde Stränge der Paste auf Edelstahlplatten aufgetragen und diese mit einem Abstandhalter und mit einer zweiten Platte verschraubt. Die simulierte Fuge wurde anschließend im Ofen gesintert.

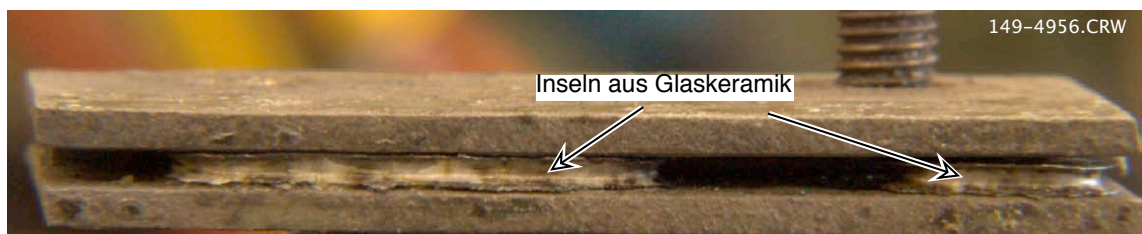


Abbildung 4.23: Test Glasdichtung (II): Glas-Keramik -,Inseln' nach dem Sintern.

Die aufgetragenen Glaslotstreifen waren nicht dicht, da sich die Paste während der Sinterung zu einer Kette von Inseln zusammensog (Abbildung 4.23). Der Effekt blieb sowohl bei Änderungen der Dicke der Dichtung zwischen 0.2mm und 1.0mm, als auch bei Erhöhung der Glaskonzentration auf 80% bestehen. Auch ein zusätzlicher Stahldraht in dem Glaslotstreifen, um ein Adhäsionszentrum zu schaffen, brachte keine Besserung.

Nachdem Glaspaste keine durchgehenden Dichtungen erzeugt werden konnten wurden die Versuche mit vorgesinterten Prepregs aus Glaspulver fortgesetzt.

Vorgesinterte Dichtungen

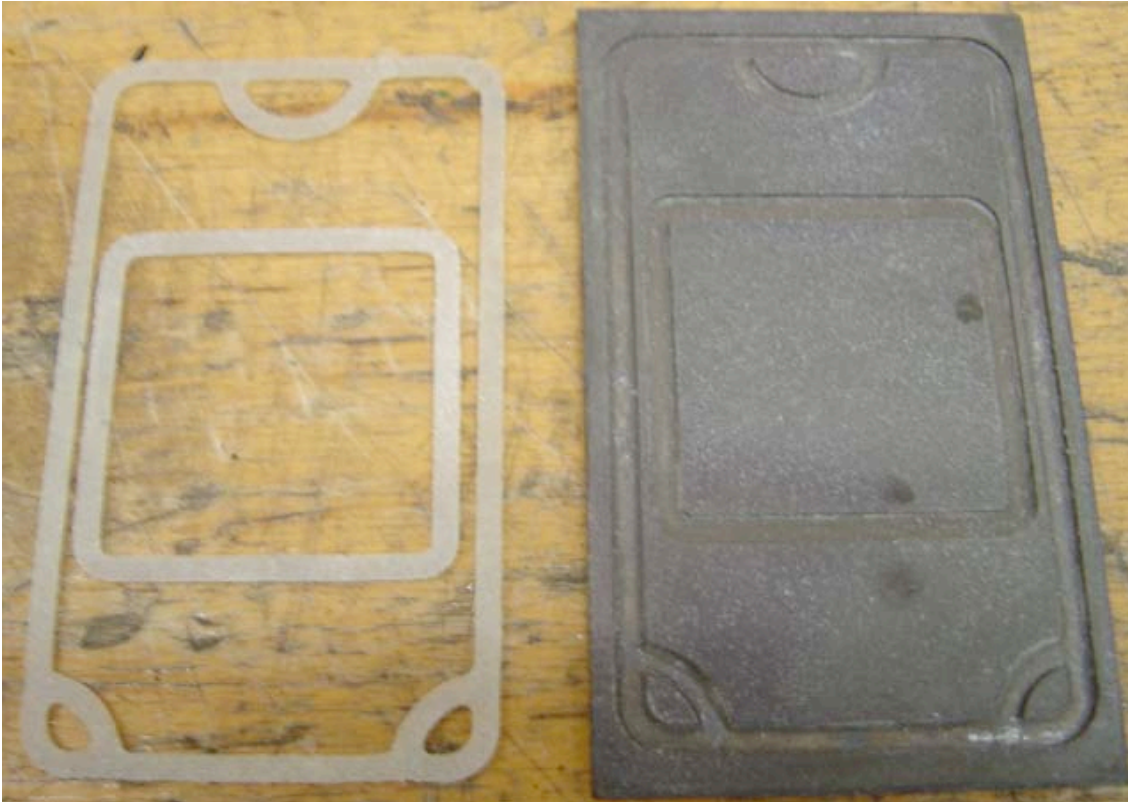


Abbildung 4.24: Glas-Dichtung: Gesinterte 5 cm x 5 cm (innen) und 12 cm x 7 cm Glasdichtung für 5 cm x 5 cm Zellen und Form.

Die vorgesinterten Glasdichtungen wurden erzeugt, indem das Glaspulver in Stahlformen gefüllt und diese im Ofen gesintert wurden (Abbildung 4.24). Dabei waren vor allem die Korngrößenverteilung des Glases und die Sinter Temperatur kritische Parameter um die Dichtung zu ausreichender Festigkeit zu sintern ohne die Kristallisierung zu starten oder die Glaskeramik an der Form festzulöten. Nach der experimentellen Festlegung der Parameter wurde eine Kleinserie von Dichtungen für einen 5 cm × 5 cm Stack hergestellt.

Während die Fabrikation der Dichtungen für Zellen der Größe 5 cm × 5 cm problemlos möglich war, war die Skalierung für Zellen von 10 cm × 10 cm nicht erfolgreich: die größeren Rahmen zerbrachen beim Abkühlen, wahrscheinlich durch eine Kombination aus inhärent niedrigerer Stabilität der größeren Rahmen und inneren Spannungen die während des Abkühlens entstanden. Brüche durch Unterschiede im TEC zwischen der Glaskeramik und der Metallform sind hingegen eher unwahrscheinlich, da die ganzen Prepregs aus den 5 cm × 5 cm-Versuchen nach dem Sintern in der Mitte der Sinterformen lagen, mit Abstand zu der Äußeren und inneren Begrenzung der Formen.

Da die Dichtungen den Inhalt der Dissertation nicht betreffen wurden Dichtungen aus Glaskeramik aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt.

Natriumsilikat-gefülltes Keramikpapier

Das verwendete Keramikpapier ist eine nominal 1 mm starke Platte aus einem Al_2O_3 / SiO_2 -Fasergemisch mit einem geringen Anteil an organischen Bindemitteln (Abbildung 3.10, Seite 40) (M.E. SCHUPP ITM-Fibermax 100). Wenn das Papier über 500°C erwärmt wird, brennt das Bin-

demittel aus und nur die reinen Keramikfasern bleibt übrig. Ohne Binder sind die Keramikpapiere aber nur noch eine Ansammlung loser Fasern und zerfallen bereits bei Berührung.

Gelöstes Natriumsilikat (Na_2SiO_3) zeigte bei Versuchen auf Stackplatten aus CroFer 22 APU gute Adhäsion: sowohl nach dem Trocknen in Raumluft bei Raumtemperatur, als auch nach dem Sintern bei $800^\circ C$. Das gelöste Natriumsilikat bildet dabei unter Kohlendioxidaufnahme aus der Luft Natriumcarbonat und Siliziumdioxid.

Beim Tränken des Keramikpapiers mit Natriumsilikat zeigte sich dass das Papier ab Werk hydrophob ist und die Natriumsilikatlösung sowohl in konzentrierter (ca. $50\% Na_2SiO_3$ in H_2O) als auch in verdünnter Form (ca. $25\% Na_2SiO_3$ in H_2O) abstößt. Ursache dafür ist der organische Binder mit dem die Fasern verklebt sind, da das Papier nach dem Ausgasen des Binders bei $500^\circ C$ benetzbar ist. Wegen der dann mangelnden mechanischen Stabilität des Vlieses war der Weg aber nicht gangbar.

Um die Keramikfasern doch noch mit Natriumsilikat benetzen zu können wurden Versuche mit einem Tensid als Netzmittel gefahren. Verdünnte Natriumsilikatlösung wird nach Zusatz von 2% des Tensides zur Lösung von dem Papier aufgesaugt, Nicht verdünntes Na_2SiO_3 ab einem Tensidanteil von 5% .

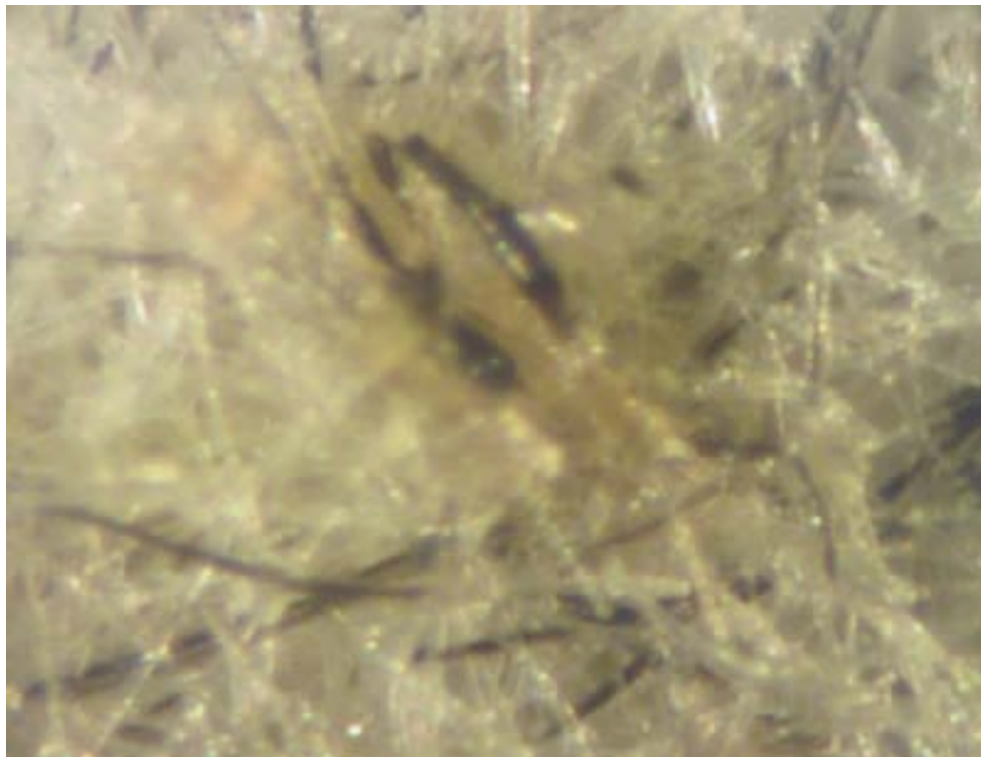


Abbildung 4.25: Keramikpapier gefüllt mit $25\% Na_2SiO_3$: Das Papier wurde mit einer Lösung von $49\% Na_2SiO_3 - 49\% H_2O - 2\%$ Tensid getränkt, getrocknet und dann erhitzt. Das Bild zeigt Silikatglaspartikel an den einzelnen Fasern, aber keinen geschlossenen Film. Reflexionslichtphotographie durch ein Mikroskop; Vergrößerung 50fach.

Für die ersten Experimente wurde das Keramikpapier mit verdünntem Na_2SiO_3 getränkt und auf eine Stahlplatte gelegt. Die Dichtung wurde im Ofen 5 Stunden lang bei $80^\circ C$ getrocknet und anschliessend mit $10^\circ K/h$ auf $120^\circ C$ erwärmt, um letzte Wasserreste auszutreiben. Danach wurde die Dichtung mit $2^\circ K/min$ auf $800^\circ C$ erhitzt und eine halbe Stunde auf der Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Stahlplatte aus dem Ofen entfernt und nach dem Abkühlen unter einem Lichtmikroskop untersucht. Das Papier zeigte unter dem Mikroskop zwar einzelne Silikatstücke,

die an den Fasern angeheftet waren, aber keine durchgehenden Schichten (Abbildung 4.25). Die Menge an Silikat, die mit der verdünnten Na_2SiO_3 -Lösung in das Papier eingebracht wird, ist also zu klein.

Der Versuch wurde deshalb mit der konzentrierten Lösung wiederholt. Um die Lösung doch in das Papier einzubringen, wurde die hydrophobe Schicht um die Papierfasern mit einer hydrophilen Schicht ummantelt. Dazu wurde das Papier mit einer 5%-igen Tensidlösung getränkt und dann getrocknet. Das so präparierte Papier ließ sich dann auch mit dem konzentrierten Na_2SiO_3 tränken. Die weitere experimentelle Vorgehensweise blieb unverändert.

Das Ergebnis nach dem Erhitzen im Ofen zeigt Abbildung 4.26: In der Dichtung sind weite Bereiche der Keramikfasern in Glas eingebettet, nur in einzelnen Arealen sind Fasern ohne Glas zu sehen. Dabei sind die Glas-Faser-Komposite am Rand der Dichtung angeordnet, die Einzelfasern mehr zum Inneren der Dichtfläche hin. Diese Konstruktion der Dichtung schien also adäquat für den zu konstruierenden SOFC-Stack mit $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ -Zellen zu sein und wurde für diesen verwendet.

4.3.2 Stack

Der für den Stack eingesetzte Stahl, CroFer22 APU, ist zwar speziell für die Anwendung in Stacks von SOFCs entwickelt worden, aber für den Betrieb mit reinem Wasserstoff oder mit Reformat mit maximal etwa 10% Kohlenmonoxid. Daten über den Betrieb mit höheren Kohlenmonoxidkonzentrationen lagen nicht vor.

Experiment

Die Interkonnektoren und Zellhalter wurden aus 6 mm starken Crofer 22 APU Blechen gefräst (Zeichnungen siehe Anhang B.11, B.12 und B.13). Die Kontaktplatte für die Kathode wurde anschließend auf den Interkonnektor geschweißt, um den Übergangswiderstand zu minimieren. Dann wurden die Platten glasperlengestrahlt, um die Walzhaut und Reste der Schneidemulsion zu entfernen.

Als Dichtung kam die Keramikpapier/Silikat-Dichtung aus Abschnitt 4.3.1 zum Einsatz. Die Dichtungsplatten wurden mit einem Messer aus dem Papier geschnitten, mit Tensid getränkt, getrocknet und auf die Stackplatten aufgelegt. Unmittelbar vor dem Aufsetzen der nächsten Platte wurde die Dichtung mit Natriumsilikat getränkt.

Um Kohlenstoffablagerungen zu verhindern wurde die Zelle anodenseitig mit einem Gemisch aus $\frac{2}{3}\text{CO}$ und $\frac{1}{3}\text{CO}_2$ betrieben, damit die Kohlenmonoxidkonzentration unter dem thermodynamischen Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion



blieb, das bei 800°C bei etwa 80% CO und 20% CO_2 liegt (Abbildung 4.27).

Das Ergebnis des Tests ist in Abbildung 4.28 dargestellt: Die Leerlaufspannung des 3-Zellen Stacks betrug am Beginn 1,2 V und fiel während der ersten 6 Stunden auf 0,4 V. Die Spannung blieb dann während der nächsten 75 Stunden stabil. Nach insgesamt ca. 80 Stunden fiel die Spannung auf 0,25 V, der Versuch wurde deshalb beendet.

Während elektrochemische Messungen unter diesen Voraussetzungen nicht möglich waren, konnte der Stahl auf Veränderungen nach dem knapp 100stündigem Betrieb mit Kohlenmonoxid untersucht werden.

Abbildung 4.29 zeigt die Anode eines Interkonnektors nach dem Versuch: Im Gegensatz zu den Einzelzelleexperimenten mit reinem Kohlenmonoxid (Abschnitt 4.2.5) sind hier keine größeren Kohlenstoffablagerungen sichtbar.

An der Kathode (Abbildung 4.30) sind keine größeren Veränderungen an der Oberfläche erkennbar. Diese wurden auch nicht erwartet: aus Langzeitexperimenten ist bekannt das Crofer 22

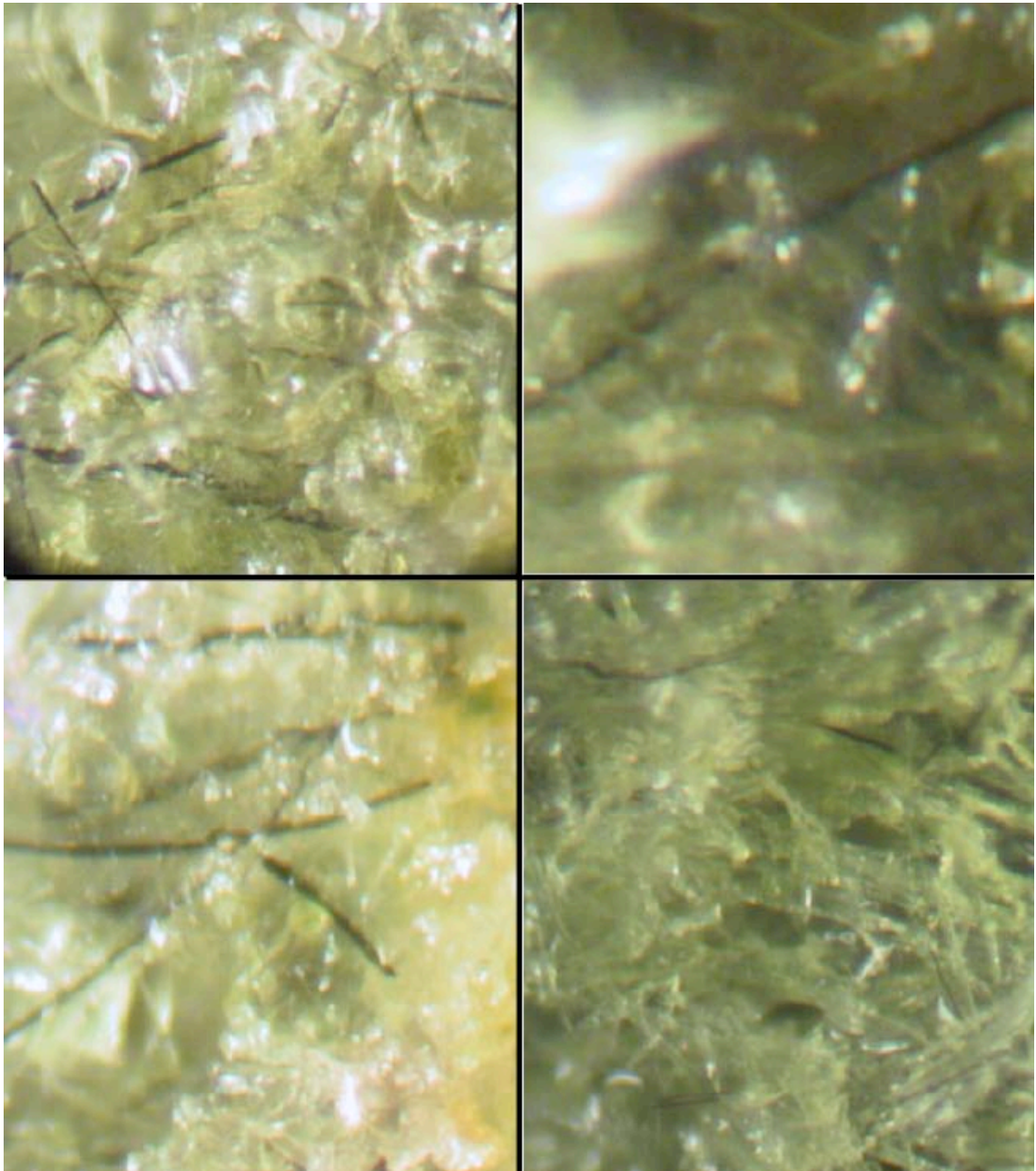


Abbildung 4.26: Keramikpapier gefüllt mit 50 %NaSiO₂-Lösung, getrocknet und dann erwärmt. Die Bilder zeigen geschlossene Flächen von Na₂SiO₃, in das die Fasern eingebettet sind. Unten rechts ein Bereich aus der Mitte der Dichtfläche, in dem die Fasern nur von Glas umhüllt sind, das Glas aber nicht den ganzen zur Verfügung stehenden Raum einnimmt. Reflexionslichtphotographie durch ein Mikroskop; Vergrößerung 50fach.

APU unter oxidierenden Bedingungen eine MnCr₂O₄-Schicht bildet, die ausreichend leitfähig ist und gleichzeitig die Chromatabdampfung durch die Oberfläche verringert [66, 67, 68]. Entsprechende Literatur über die Anode unter Kohlenmonoxid wurde nicht gefunden, daher konzentriert sich die folgende Untersuchung auf die Anode.

In der Abbildung 4.29 sind die Positionen markiert, an denen Proben für die weitere Untersuchung aus dem Stahl gesägt wurden: Einmal am ist am Gaseingang (Probe A), in dem Bereich

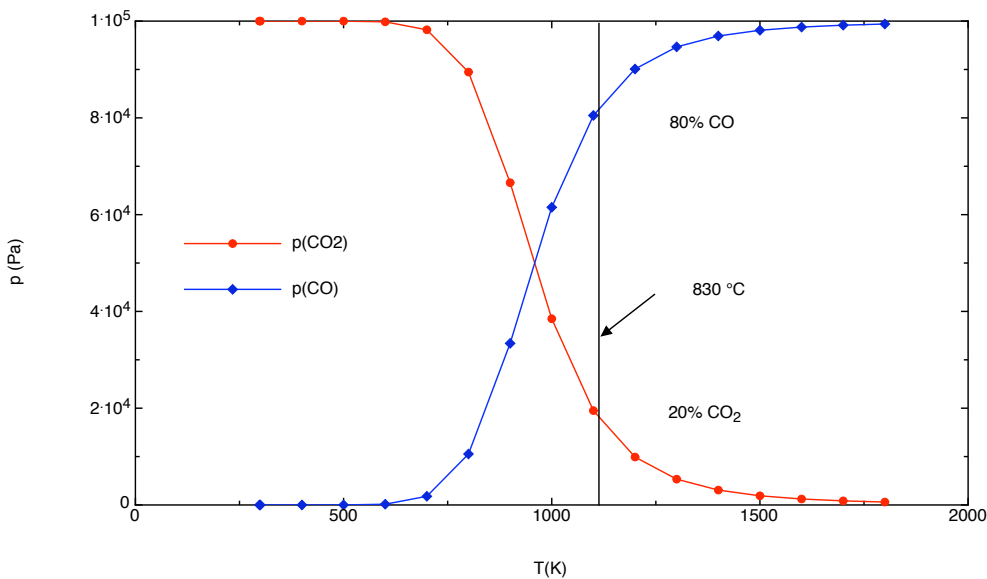


Abbildung 4.27: Boudouard-Gleichgewicht.

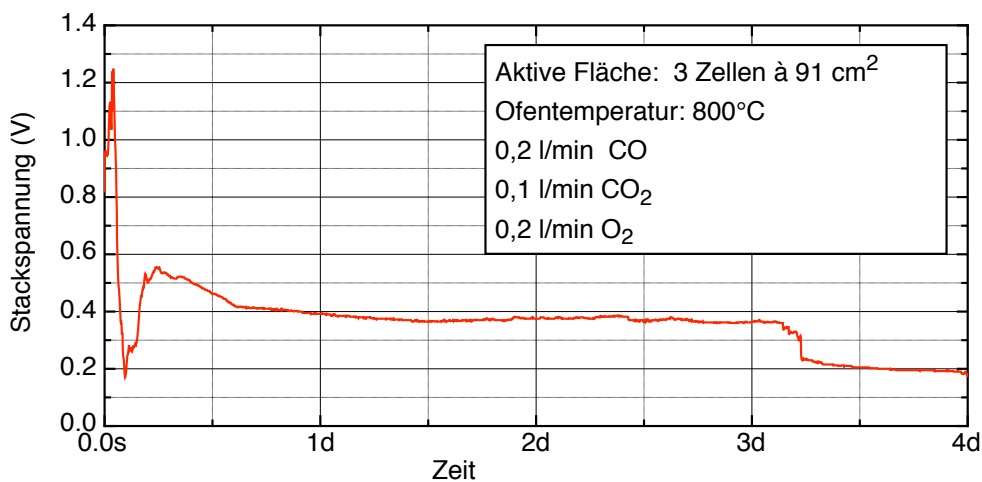


Abbildung 4.28: Crofer 22 APU Stack: Ergebnis des Tests.

in dem sich bei Vortests mit 100% Kohlenmonoxid als Brenngas die größten Veränderungen im Material ergaben, und eine Probe (B) aus dem Bereich des Gasauslasses.

Abbildung 4.31 ist eine REM-Aufnahme aus der Probe A: Im Bild sind einige dunkle Flecke auf der Oberfläche zu sehen. EDX der Oberfläche (Abbildung 4.32 C) zeigt Kohlenstoff, eine Erhöhung der Chrom- und Manganpeaks sowie Sauerstoff. EDX eines dunklen Flecks ergab einen hohen Kohlenstoffanteil zusammen mit Cl, Na, K und Ca. Das Chlor, zusammen mit den Alkalimetallen, deutet auf ein Salz hin, das weder Bestandteil der Metalllegierung noch Bestandteil des Brenngases ist. Für den Salzeintrag ist wahrscheinlich das Kühl- und Schmiermittel bei der Probenherstellung verantwortlich: Die Probe wurde herausgefräst, dabei musste das Werkzeug mit Emulsion gekühlt werden. Die Emulsion ist auf Wasserbasis und wird mit normalem Leitungswasser angemischt. Die, verglichen mit der Gesamtoberfläche (Abbildung 4.32 C), höhere Konzentration der Peaks im Bereich der Kohlenstoffkörner kann durch eine eventuell mikroporöse Struktur der Partikel erklärt werden, in der die Salze absorbiert werden.

Um Änderungen entlang der Strömung zu erfassen, wurden zusätzliche EDX-Messungen vorgenommen: einmal unterhalb der aktiven Anodenfläche, an der das Nickelnetz den Interkonnektor



Abbildung 4.29: Crofer 22 APU Stack: Anode nach dem Test. Die Rechtecke zeigen die Stellen aus denen Proben für die REM/EDX-Analysen gefräst wurden: A: In Strömungsrichtung vor dem Nickelnetz; B: nach dem Nickelnetz.



Abbildung 4.30: Crofer 22 APU Stack: Kathode nach dem Test.

berührt (Abbildung 4.32 B), und direkt am Gasauslass (Abbildungen 4.29 B, 4.33 A, 4.33 B). Die Analysen ergaben keine signifikanten Unterschiede in der Oberflächenzusammensetzung des Interkonnektors, aber eine gegenüber dem Basismaterial (Abbildung 4.32 A) in Relation zu Eisen deutliche erhöhte Konzentration von Chrom und Mangan.

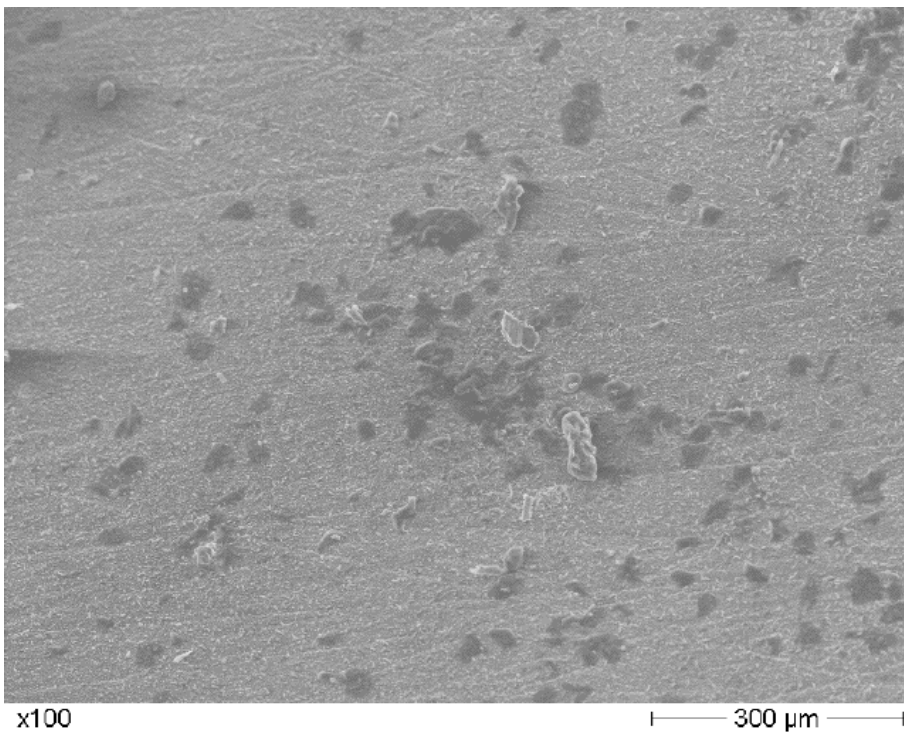


Abbildung 4.31: Crofer 22 APU Stack Brenngaseinlass nach dem Test: Gasinlass (A) vor dem Nickelnetz: Wenige Kohlenstoffpartikel und Agglomerate auf dem Interkonnektor.

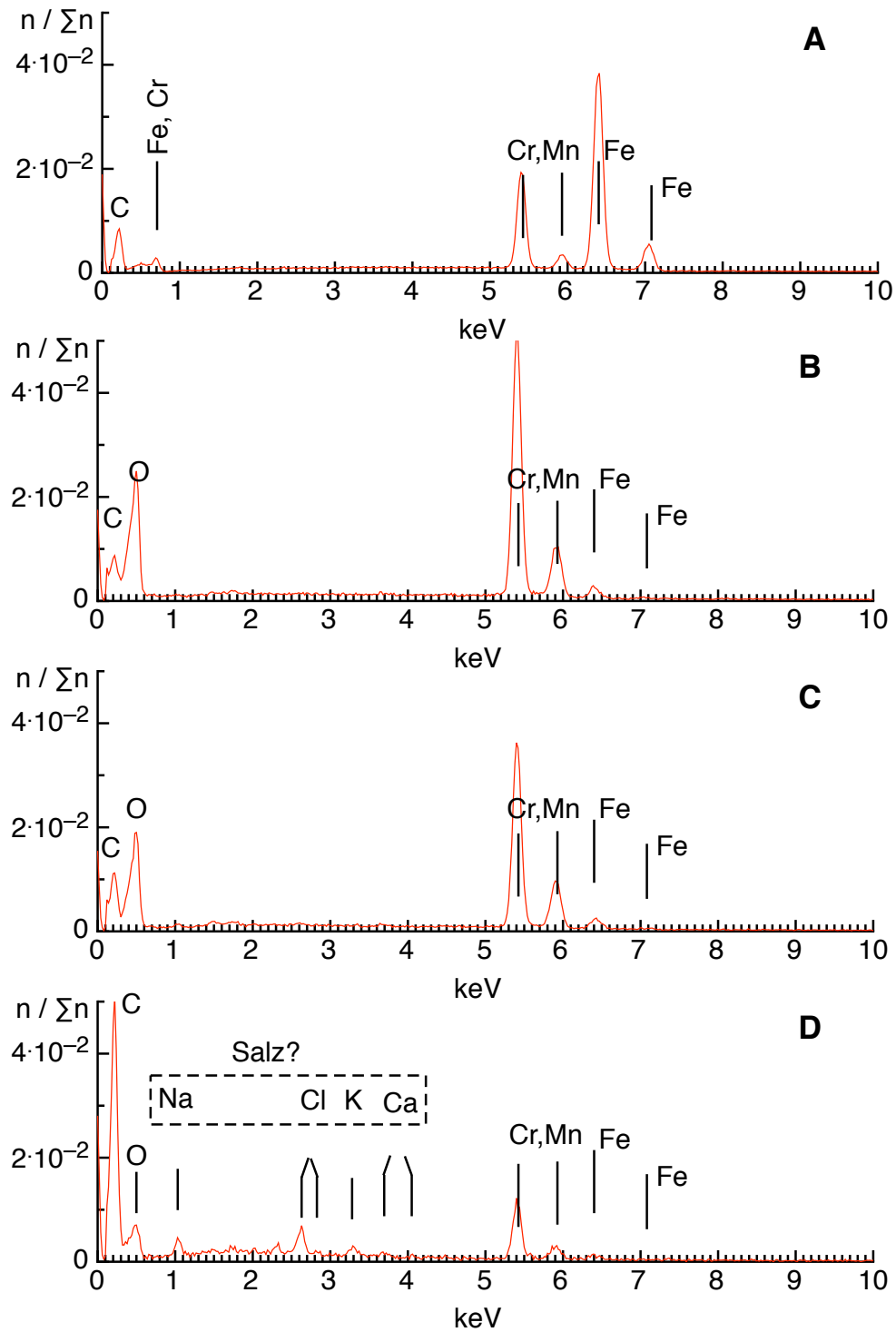


Abbildung 4.32: Crofer 22 APU Stack Brenngaseinlass: Querschnitt vor der aktiven Anodenfläche: A: EDX des Crofer 22 APU Basismaterials. B: EDX Scan der Oberfläche auf der Höhe des Nickelnetzes (rot). C: EDX der Oberfläche direkt vor dem Netz (Abbildung 4.31). D: EDX eines dunklen Partikels aus Bild 4.31: Kohlenstoffpeak dominiert das Spektrum.

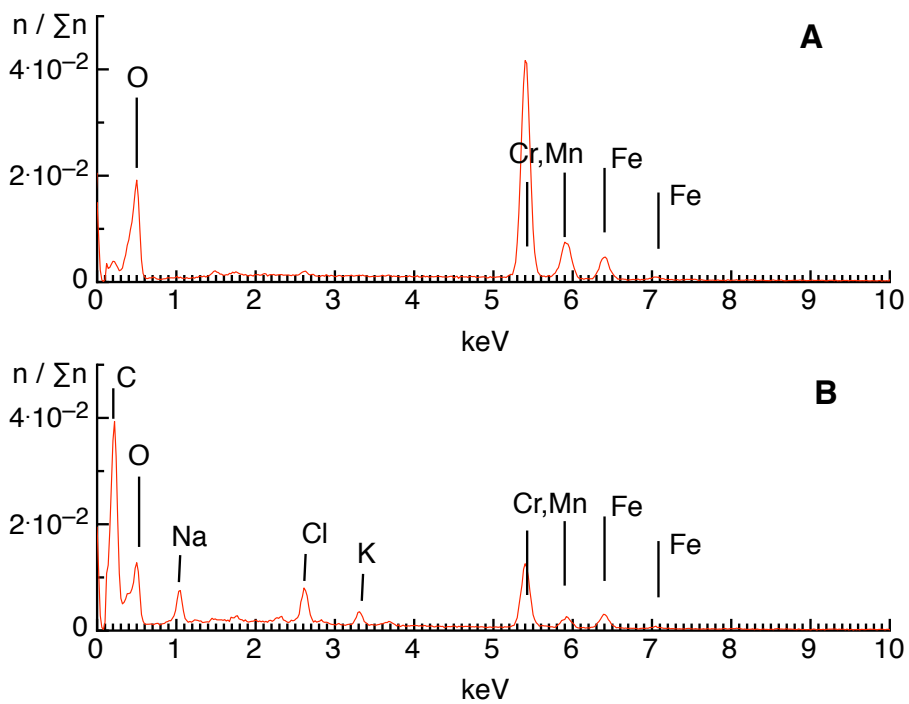


Abbildung 4.33: Crofer 22 APU Stack Brennstoffauslass: EDX der Kristalle (A) und der schwarzen Partikel (B) .

4.4 Diskussion

4.4.1 Reformier

Insgesamt funktioniert der Reformier zufriedenstellend und erzeugt ein für SOFCs verwendbares Brenngas. Der schlagartige Temperaturanstieg am Reformiereingang nach längerem Betrieb liegt an dem Erreichen der Zündtemperatur des Gemisches: In einem autothermen Reformier soll zwar die exotherme partielle Oxidation die endotherme Dampfreformierung antreiben, die Reaktionsgeschwindigkeit der partiellen Oxidation ist aber wesentlich höher [69][70][71]. Daher kommt es ab einer kritischen Temperatur zu einer zeitlich gestaffelten Abfolge von einer partiellen Oxidation bereits von vor dem Reformiermonolithen die das Reformat aufheizt und erst im Monolithen zur Dampfreformierung, die die thermische Energie des heißen Reformates nutzt.

Der Effekt konnte in dem ersten 1 W-Reformier nicht beobachtet werden: er war in einem elektrisch beheizten Rohrfen eingebaut, der ihn auf einer spezifischen Temperatur hielt. Durch das Verhältnis von Reformierleistung zu Ofenleistung (weniger als 1:50) und die im Verhältnis zur Wärmeleitfähigkeit zum/vom Rohrfen niedrigen Massenströme der Gase konnten sich endotherme oder exotherme Reaktionen gar nicht in dem Maße auf die Temperaturen im Reaktorinneren auswirken wie das bei dem 2 kW-Modell der Fall war. Zusätzlich wurde das Hexan im 1 W-Reformier mit Argon als Trägergas in den Reaktionsraum gebracht [45] und damit die Wärmekapazität des Gasstroms im Verhältnis zur Wärmetönung weiter erhöht. Die Vorversuche wurden also nicht mit einem autothermen, sondern einem isothermen Reformier durchgeführt.

Im Gegensatz dazu wurde der 2 kW-Reaktor ab Nenndurchsätzen von 0,4 kW nicht mehr beheizt, der Reformier lief tatsächlich autotherm. Der Effekt der zuerst vorherrschenden exothermen Oxidation mit anschließender endothermer Dampfreformierung liess sich gut beobachten: Durch den Aufbau des Reformiers gibt es zwischen dem Micromischer und dem katalytisch aktiven Monolithen eine Strecke, in der das bereits vermischte Gas durch ein Metallvlies - den Zündschutz - strömt. Da in dem Bereich der Gasaufbereitung keine Temperaturmessungen vorgenommen wurden lässt sich keine konkrete Aussage zu den Abläufen in dem Bereich treffen, aber der (Abbildung 4.3 Seite 44) sehr lange Zeitabschnitt mit kaum steigenden Temperaturen mit anschließendem raschen Temperaturanstieg deutet auf die Erreichung der Zündtemperatur des Hexan-Luft-Gemisches hin, wie es Lindström et al. in [72] beschreiben: die dort vorgestellten Reformier ATR-M2/ATR-M3 zeigen am Gaseinlass ebenfalls über etwa 20 Minuten langsam steigende Temperaturen mit einem anschließenden steilen Temperaturanstieg bei Erreichen der Zündtemperatur des Gemisches.

Der Versuchsstand war für die Temperaturen die bei der Zündung des Gasgemisches auftreten nicht ausgelegt, eine Spontanzündung musste daher verhindert werden. Der von Lindström in [72] beschriebene Weg einer iterativen Änderung des Reformierdesigns war im Rahmen der Dissertation nicht möglich. Hier wurde der weite Betriebsbereich des autothermen Reformiers genutzt und die Luftmenge so geregelt das sich am Reformiereingang eine stabile Temperatur ergab bei der keine Selbstzündung mehr auftrat. Die geringen Einbußen im theoretischen Wirkungsgrad nach A. Docter et al. [73] wurden dabei in Kauf genommen. Die Regelung erwies sich im Betrieb als ausreichend schnell und konnte durch den niedrigen technischen Aufwand (1x Thermoelement + 1x PID-Regler) nachträglich in das System integriert werden.

Durch diese Betriebsweise wurde allerdings die Grenze zur Kohlenstoffablagerung ($\phi = 0.3$ bzw. O_2 :Hexan von 2,8 : 1 [73]) oberhalb 1 kW Reformierleistung unterschritten. Trotzdem konnten nach dem Betrieb keine Kohlenstoffablagerungen festgestellt werden. Der Grund dafür liegt wohl in dem anschließenden Teillastbetrieb mit entsprechend höherem Sauerstoff:Hexan-Verhältnis, in dem eventuell vorhandene Ablagerungen durch den ausreichend vorhandenen Sauerstoff wieder aufoxidiert wurden. Diese Betriebsart ist sicher keine Lösung für Systeme, die dauernd unter Nennlast laufen (Kraftwerke etc.). Aber in Systemen mit ständig wechselnden Betriebsbedingungen, wie z.B. Fahrzeugantrieben, bedeutet es eine deutliche Verbesserung des Wirkungs-

grades, wenn die Luftmenge für kurzzeitigen Vollastbetrieb reduziert werden kann, da sich mit dem niedrigeren Anteil an Inertgas zum Einen die Spannung der Zellen erhöht, zum Anderen auch Diffusionsüberspannungen weniger stark bemerkbar machen (siehe 4.4.2).

Die niedrigeren Ausgangstemperaturen des Reformers sind ebenfalls eine Folge des reduzierten Sauerstoffanteils: die durch die partielle Oxidation mit dem geringeren Anteil Sauerstoff erzeugte Wärme reicht nicht für eine isotherme Reformierung aus. Ein Teil der für die endotherme Dampfreformierung benötigten Wärme muss aus der Wärmekapazität des Gasstroms entnommen werden, der dadurch abkühlt.

4.4.2 Zelle

Kontaktierung In dem Versuchsstand wurden mit mehreren Zellen Leistungsprofile vermessen, die sich um den Faktor 3 unterschieden. Da es sich um Zellen aus einer Produktionscharge handelt, und auch der Aufbau des Prüfstands gleich blieb, liegt der Grund für diese Unterschiede wohl an der Schnittstelle zwischen Zelle und Prüfstand, der Kontaktierung.

Dabei leitet die Kathode einer ASC wesentlich schlechter als die Anode: die Querleitfähigkeit des Kathodenmaterials¹ ist mit $1 \times 10^3 - 2 \times 10^3 \text{ S m}^2 \text{ m}^{-1}$ bei 800°C (eigene Messungen an Zellstreifen) um 2 Größenordnungen kleiner als die der Anode von etwa $10^5 \text{ S m}^2 \text{ m}^{-1}$. Zusammen mit der um den Faktor 10 geringeren Materialstärke ist der Widerstand zwischen der Kathodenfläche und dem Punkt, an dem der Stromabnehmer aufliegt, bei etwa gleicher Kontaktierung um den Faktor 1000 schlechter. Demzufolge haben Fehler in der Kontaktierung der Kathode einen wesentlich größeren Einfluss auf den Gesamtwiderstand als Fehler an der Anode. So konnte z.B. von Jiang et al. [74] allein durch eine Vergrößerung der Kontaktfläche die Leistung verdoppelt werden. Auch in dem hier verwendeten Aufbau wurde die Leistung der Zelle durch zusätzlich aufgetragenes LSCO-Pulver deutlich erhöht, was neben der besseren elektronischen Leitfähigkeit von LSCO auch durch eine Erhöhung der Kontaktfläche erklärt werden kann.

Der noch vorhandene Leistungsunterschied zwischen den einzelnen Zellen liegt an der insgesamt nicht reproduzierbaren Qualität des Kontakts zwischen Platingitter und Kathode. Die mit LSCO-Pulver verbesserte Kontaktierung erhöhte zwar insgesamt die Kontaktfläche, die Kontaktierung blieb aber immer noch sehr ungleichmäßig. Das lässt sich auch in den Aufnahmen der Kathoden erkennen, bei denen der Stromabnehmer zwar auf der gesamten Länge aufliegt (ohne Pulver war teilweise auf der Hälfte der Zellfläche kein Abdruck des Stromabnehmers zu erkennen), im der Vergrößerung aber immer wieder Unterbrechungen des Abdrucks zu finden waren.

Unter diesen Bedingungen erreichte die Zelle „KZ021104_3“ etwa die halbe Leistung, die Zellen „KZ021104_2“ sowie „KZ021104_3“ etwa ein Drittel der Leistung der Spezifikation von InDEC aus Einzelzellmessungen. Da der Prüfstand aber mit dem Ziel einer Stacksimulation aufgebaut wurde, sind direkte Vergleiche mit Messungen aus Einzelzelltests durch die unterschiedlichen Randbedingungen, insbesondere der Kontaktierung der Zellen, (siehe Abschnitt 3.4.2) als Test für den Prüfstand nicht aussagekräftig. Daten aus Stackaufbauten sind für die Zellen der Firma InDEC nicht vorhanden, aber von anderen Gruppen sind Messdaten sowohl aus Einzelzelltestständen als auch aus Stacks bekannt: Dabei fanden sowohl D. Gosh et al. [75] als auch I. Yasuda [52] und H. Y. Jung [76] Faktoren von 2-3 zwischen den Stack- und Einzelzellmessungen. Der bei den InDEC-Zellen beobachtete Faktor ist also konform zu den Erfahrungen anderer Gruppen und wohl eine Folge der unterschiedlichen Kontaktierung der Zellen.

Kohlenmonoxid Beim Betrieb mit reinem Kohlenmonoxid sind die gemessenen Stromdichten niedriger als unter Wasserstoff. Allerdings variieren die relativen Leistungen selbst an der gleichen Zelle auffallend (Abbildung 4.34), zudem schwankt die Zelleistung unter Kohlenmonoxid noch

¹Gemessen wurde die Leitfähigkeit parallel zur Oberfläche; durch die Fabrikationsmethode kann eine Anisotropie nicht ausgeschlossen werden.

mit der Zeit (Abbildung 4.17 Seite 55). Von einer definierten Leistung der Zelle, die mit der unter Wasserstoff verglichen werden kann, kann damit streng genommen gar nicht gesprochen werden kann.

Die Schwankungen sind wahrscheinlich eine Folge der makroskopischen Änderungen der Anode: bei beiden Zellen war nach dem Betrieb mit CO und O₂ die Anode am Gaseinlass im Bereich der Gaskanäle bröselig angelöst; an den vom Nickelstromabnehmer abgedeckten Stellen hingegen waren keine Veränderungen sichtbar. Bei der Zelle „KS2A030314_8“ waren nach dem Versuch zusätzlich noch makroskopische Kohlenstoffablagerungen zu erkennen², die wahrscheinlich durch Disproportionierung des Kohlenmonoxids durch die Boudouard-Reaktion entstanden sind.

Dieser abgelagerte Kohlenstoff ist auch für die mechanische Zerstörung der Anode verantwortlich: In dem Temperaturregime von SOFCs diffundiert er in die Nickelpartikel und bildet dort Graphitaggregate. Das eingelagerte Graphit verdrängt Nickel, und schliesslich wird Nickel abgesprengt. Dieser Prozess zerstört langsam die Nickelpartikel der Anode (J. Zhang et al. [84]). Neben der Ablagerung von Kohlenstoff in den Gaskanälen und Poren der Zelle ist das ein weiterer Mechanismus, der zu Fluktuationen der Zelleistung führen kann.

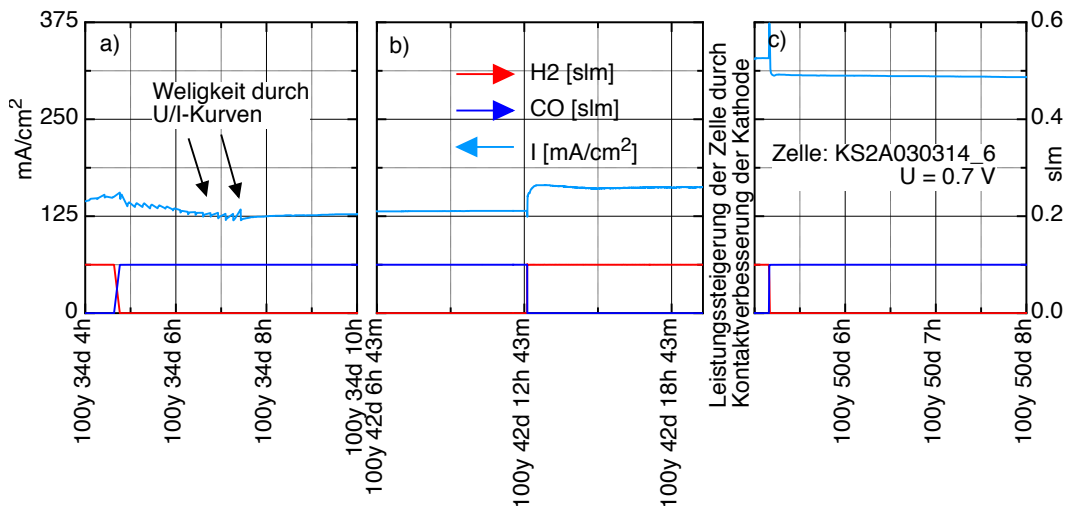


Abbildung 4.34: Stromdichte einer SOFC unter Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei 0,7 V Zellspannung. Unten jeweils der Wechsel von Wasserstoff (rot) zu Kohlenmonoxid (blau) oder umgekehrt; oben die Zellstromdichte bei einer aufgeprägten Zellspannung von 0,7 V. Die Welligkeit in Kurve a) entsteht durch Relaxationen nach der Messung von U/I-Kurven.

Unabhängig von diesen Instabilitäten durch mechanische Zerstörung der Anode war die Stromdichte der Zelle unter Kohlenmonoxid niedriger als unter Wasserstoff, zusätzlich hing sie, wie bereits angedeutet, von dem Innenwiderstand (bzw. Stromdichte) und der Vorgeschichte der Zelle ab: bei einer niedrigeren Stromdichte von etwa 160 mA/cm² betrug der Unterschied etwa 20% - 30% (Abbildung 4.34 a und b), später bei einer höheren Stromdichte von 330 mA/cm² etwa 10% (Abbildung 4.34 c, Zellspannung jeweils 0,7 V). Der bei der Zelle gemessene Unterschied war damit deutlich niedriger als von andere Gruppen berichtet bzw. berechnet: bei Costa-Nunes [85] reduzierte sich die Stromdichte unter CO auf ca. 50% bei insgesamt vergleichbarer Stromdichte der Zellen, bei Jiang [82] auf 40% der Stromdichte unter Wasserstoff bei einer wesentlich höheren Stromdichte (etwa 1,5 A/cm²), jeweils bei 800°C und 0,7 V Zellspannung. Suwanwarangkul et

²Bei der Zelle „KS2A030314_6“ fehlten die Kohlenstoffablagerungen, sie wurden aber wohl durch den anschließenden Betrieb mit Wasserstoff wieder zu CO aufoxidiert [83].

al. berechneten in [80] einen Faktor von 40%-90%, kamen bei ihren Annahmen aber nur zu einer Stromdichte von unter 200 mA/cm².

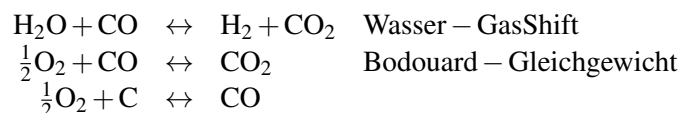
Die unterschiedlichen Faktoren, die beobachtet wurden, sind nicht verwunderlich, da die zur Erklärung herangezogenen Parameter – Aktivität des Nickels und Diffusionsgeschwindigkeit – sehr von dem Aufbau der Zelle und dem Anteil der elektrochemischen Überspannung an dem gesamten Spannungsverlust in dem Versuchsstand abhängen. So entfiel bei den eigenen Messungen ein großer Teil des gesamten Innenwiderstandes der Zelle auf die Kontaktierung der Kathode (d. h. auf den Weg vom Stromabnehmer zu den Stellen der Kathode, an denen Sauerstoff mit den Elektronen dann reduziert wurde), während bei Costa-Nunes durch die Fabrikationsmethode - Imprägnieren eines YSZ-Keramikschwammes mit einer Nickellösung - eine relativ kleine aktive Oberfläche³ die niedrigere Aktivität von Kohlenmonoxid schon bei kleinen Strömen sichtbar werden lässt. Sowohl Cost-Nunes als auch Jiang verwenden besser leitende Kathodenmaterialien (LSF bzw. LSC-SDC), die zudem noch dicker waren (600 μm und ≫ 20 μm) und reduzierten dadurch den kathodischen Anteil am Gesamtwiderstand, wodurch die Anteile der Anode, und damit eben auch brenngasinduzierte Überspannungen, stärker sichtbar wurden. Der größere prozentuale Unterschied zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, den beide Gruppen festgestellt haben, war also zu erwarten und ist eine Folge des größeren anodischen Anteils am Gesamtwiderstand der Zelle.

Interessant ist auch der Unterschied zwischen 4.34 b) und c): Es handelt sich um die gleiche Zelle, die einmal bei 160 mA/cm² unter Kohlenmonoxid etwa 20% verliert, später bei der um gut den Faktor 2 höheren Stromdichte von 330 mA/cm² nur noch 10%. Zwischen den beiden Messungen wurde die Zelle kurz mechanisch belastet um den Kathodenkontakt zu verbessern. Dadurch können die einzelnen Partikel die Anode, die durch die Messungen mit Kohlenmonoxid zumindest teilweise beschädigt war, wieder besseren Kontakt miteinander bekommen haben. Zudem hatte die Zelle eine größere aktive Oberfläche durch die Zerstörung der Nickelteilchen während des Betriebs mit Kohlenmonoxid, was insgesamt (nach der mechanischer Kompression) zu einer niedrigeren Aktivierungsüberspannung geführt haben kann.

Insgesamt können SOFCs mit Nickel-basierten Elektroden durch die Zerstörung der Nickel-Partikel der Anode aber nicht auf Dauer mit Kohlenmonoxid betrieben werden. Der Betrieb ist nur über einige dutzend bis hundert Stunden möglich wenn die Zerstörung der Zelle und stark fluktuierende Leistung in Kauf genommen werden.

Brenngasgemische Die untersuchten Brenngasgemische bestanden im Wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, teilweise mit geringen Anteilen von Methan. Je nach Versuch wurde die Mischung dann noch mit Stickstoff und Kohlendioxid als nicht oxidierbare Gase verdünnt.

Die aus der Mischung resultierende Leistung der Zelle wird dabei nicht nur durch die elektrochemische Aktivität der einzelnen Gase an der Anode bestimmt: Neben der Oxidation von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan zur Stromerzeugung finden gleichzeitig immer auch katalytische Reaktionen zwischen Wasserdampf und Kohlenmonoxid, Kohlenmonoxid und -dioxid sowie eventuell Kohlenstoff und Kohlenmonoxid statt:



Katalysiert werden diese Reaktionen von dem Nickel der Anode, das für alle Reaktionen eine ausreichende katalytische Aktivität aufweist [77][78].

Die Reaktionen in der Anodentragschicht schieben dabei das lokal vorhandene Gasgemisch zurück in Richtung chemisches Gleichgewicht, falls durch unterschiedliche Aktivitäten an dem

³Costa-Nunes et al. sprechen von bekannten Benetzungsproblemen des YSZ-Schwammes bei ihrer Fabrikationsmethode.

elektrochemisch aktiven Anode-Elektrolyt-Übergang ein Teil des Brenngases selektiv verbraucht wird. Nach den Berechnungen von Andreassi et al. z.B. liegt bei „syngas“ (63% H₂, 16%CO, 4,4%CO₂, 17%H₂O) der Anteil der *direkten* CO-Oxidation am Gesamtumsatz einer Zelle bei etwa 12%, der überwiegende Teil der Oxidation von CO zu CO₂ geschieht am Nickel in der Tragschicht durch die Wasser-Gas-Shiftreaktion [79]. Das CO dient also zu großen Teilen als Elektronenspendener für die Reduktion von Wasserstoffionen zurück zu Wasserstoff, der dann wieder an der Anode oxidiert wird. Die elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxids in der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt spielt daher nur eine untergeordnete Rolle, da Wasserstoff durch das katalytisch wirksame Anodenvolumen wieder aus dem entstandenen Wasserdampf erzeugt wird.

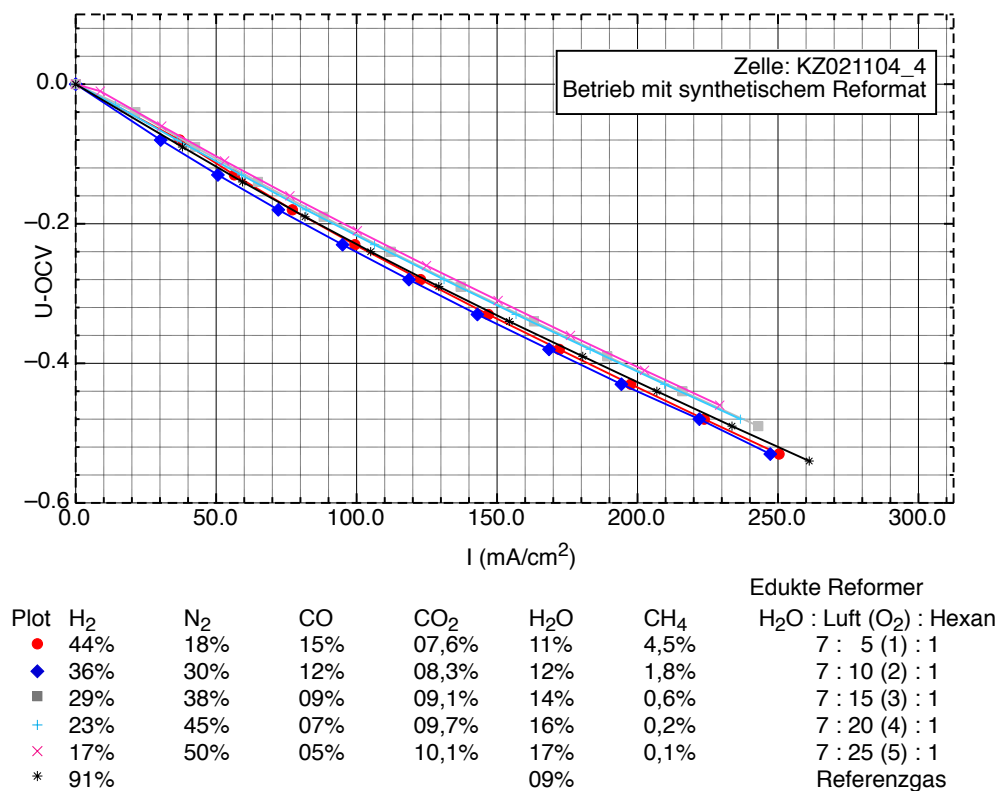


Abbildung 4.35: Spannungs/Stromkurve der SOFC auf die Leerlaufspannung (OCV) bezogen: Man sieht die geringe Abhängigkeit von der Gasmischung, die in die Zelle eingespeist wird.

Ein weiteres Indiz für einen gleichbleibenden Reaktionsmechanismus in der Zelle sind die Spannungs/Stromkurven der verschiedenen Reformaten: Die Unterschiede der Kurven beschränken sich auf einen Offset durch die unterschiedlichen Leerlaufspannungen (OCVs) und den bei niedrigeren Brenngaskonzentrationen stärker ausgeprägten Abfall bei höheren Stromdichten durch Diffusionsüberspannungen. Wenn die Spannungs/Stromkurven auf die jeweilige OCV des Gases bezogen werden sind die Kurven fast identisch, selbst die des Referenzgases mit 91% Wasserstoff aus Abschnitt 4.2.3 (Abbildung 4.35). Eine Krümmung der Kurven nach unten, die auf Diffusionsüberspannungen deuten würde, konnte bei Strömen bis 250 mA/cm² bzw. 0,6 V Zellspannung nicht beobachtet werden.

Dieses Verhalten ist auch von anderen Gruppen beobachtet worden: Auch Kang et al. identifizierten die verschiedenen elektrochemischen Potentiale der Gemische als Hauptursache der unterschiedlichen Leistungsdichten [81]. In der Publikation wird die Leistung eines 5-zelligen

Stacks im Betrieb mit unterschiedlichen Reformatzusammensetzungen, insbesondere verschiedener Brenngaskonzentrationen im Reformat, beschrieben. Im Unterschied zu anderen Gruppen hielten Kang et al. die Stromdichte konstant auf 150 mA/cm^2 und maßen die sich einstellende Stackspannung. Sie stellten dabei fest dass sich die gemessene Spannung von der OCV um einen konstanten Betrag unterschied, der unabhängig vom Brenngas war: $U_{\text{OCV}} - U_{150 \text{ mA/cm}^2} = \text{const.}$

Jiang und Virkar [82] sehen in ihrer Untersuchung keinen wesentlichen Unterschied zwischen reinem Wasserstoff und Wasserstoff-Kohlenmonoxid-Gemischen bei Kohlenmonoxidkonzentrationen unter 60%. Sie finden aber bei Gasmischungen, die ein Inertgas als Verdünnung enthalten, eine zusätzliche Reduktion der Stromdichte durch Diffusionshemmung, die vom Inertgas abhängt (von weniger zu mehr: He, H_2O , N_2 , CO_2). Durch Kathoden mit höherer Leitfähigkeit konnten Sie aber bei ihren Messungen auch wesentlich höhere Stromdichten von bis zu 4 A/cm^2 fahren.

Bei der hier verwendeten Zelle hingegen ist durch die Dominanz der Kathodenkontaktierung an dem Gesamtwiderstand der Zelle und den entsprechend niedrigeren erzielbaren Stromdichten erst ab 75% Inertgas (N_2 , CO_2 , H_2O) eine deutliche Diffusionsüberspannung zu sehen (siehe die mit rosa Kreuzen markierten Messungen in Abbildung 4.9 Seite 50). Für diese Gasmischungen lässt sich dann nach Abschnitt 2.1.2) der ohmsche Innenwiderstand und die maximal erzielbare Stromdichte in der Zelle mit

$$U = U_0 - R_i I - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_{\text{max}}} \right)$$

errechnen: Mit der gemessenen Leerlaufspannung von $U_0 = 1,0 \text{ V}$ und der Ofentemperatur $T = 1000 \text{ K}$ ergibt sich für den ohmschen Widerstand $R_i = 0,85 \Omega/\text{cm}^2$ und für die maximale Stromdichte $I_{\text{max}} = 0,58 \text{ A/cm}^2$. Eine Kontrolle an den Messungen mit niedrigen Brenngasanteil ergab eine gute Übereinstimmung zwischen dieser gefitteten Kurve und den Messwerten ($\sigma = 8 \cdot 10^{-5}$). Auch bei diesem sehr stark verdünnten Reformat ist der Hauptbeitrag des Gesamtwiderstandes der hohe ohmsche Innenwiderstand der Zelle (Abbildung 4.36).

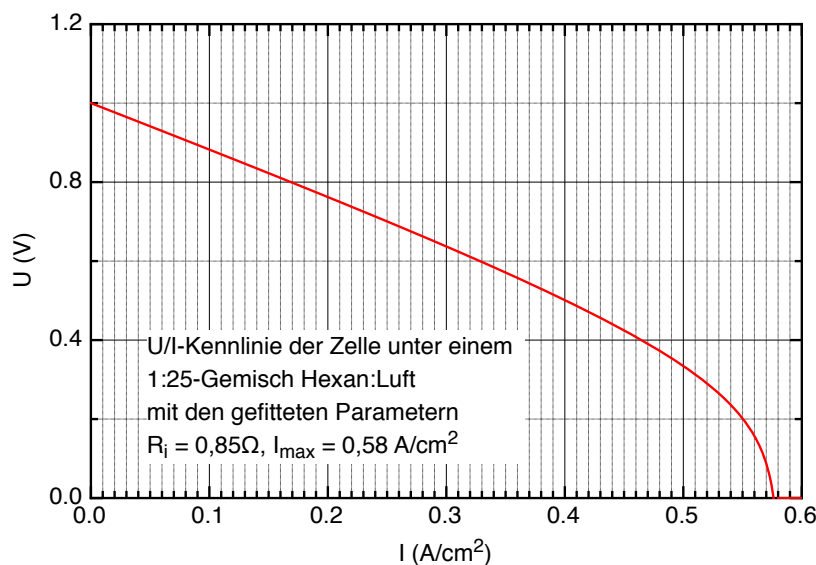


Abbildung 4.36: Fit der Überspannung mit den ermittelten Werten für den ohmschen Innenwiderstand und die Diffusionsüberspannung bei Reformat aus 1:25 Hexan:Luft Gemisch.

Aber selbst bei anderen Zellen mit niedrigeren Übergangswiderständen ist die Diffusionsüber-

spannung durch hohe Inertgasanteile nicht wirklich relevant: diese Mischungen mit hohem Luftanteil werden nur benötigt wenn der Reformier einen hohen relativen Heizbedarf hat (Abschnitt 4.4.1, Seite 69) also bei niedriger Leistung des Systems, und damit des Reformers. Damit ist aber gleichzeitig eine niedrige Stromdichte der Zellen verbunden, die Zellen kommen also gar nicht in den Bereich der Diffusionshemmung. Bei höheren Leistungen ist die Konzentration der Brenngase dann höher, und mit ihr die Stromdichte bei der es zu relevanten Diffusionsüberspannungen kommt.

4.4.3 Stack

Für die niedrige Leerlaufspannung des Stacks von 1,2 V, abfallend auf 0,4 V (theoretisch läge diese bei etwa 3,6 V) gibt es zwei Möglichkeiten: Einmal können Undichtigkeiten zur Vermischung von Anoden- und Kathodengas führen. Alternativ dazu können hohe Innenwiderstände der Zellen zusammen mit Kriechströmen zwischen den Zellen (siehe folgender Abschnitt „Wasserglas“) zu niedrigen resultierenden Spannungen führen. Welcher der beiden Mechanismen zu den Messwerten führte, oder ob beide zusammenwirkten, kann nicht endgültig geklärt werden. Als alleinige Ursache können die Ströme über die wasserglashaltige Dichtung wohl ausgeschlossen werden: Die Leitfähigkeit von Wasserglas ließe in dem Temperaturregime von 800°C maximal einen Strom von wenigen 100 mA zu, um mit dem Übergangswiderstand von einigen Ohm [86] auf die gemessene Stackspannung zu kommen. Dieser Strom wurde aber selbst bei der schlechtesten 5 cm × 5 cm-Zelle bereits bei 0,9 V Zellspannung erreicht, der Stack hätte in dem Fall also wenigstens 3 V Leerlaufspannung erreichen müssen. Da Anoden- und Kathodenstromabnehmer aber zumindest auf Teilflächen der Zellen Abdrücke hinterlassen sind Undichtigkeiten als Grund für die niedrige Stackspannung wahrscheinlicher. Dazu passt auch der Verlauf von einer am Anfang höheren, aber schnell absinkenden Stackspannung, die auf Leckagen hindeutet, an denen die am Anfang noch reduzierte Nickelanode wieder oxidiert und damit elektrochemisch inaktiv wird.

Dichtung

Die verschiedenen Ansätze für eine Stackdichtung führten zu unterschiedlichen Ergebnissen:

Glaskeramik Die verwendete Glaskeramik (als Paste oder Prepreg) war eigentlich für die Abdichtung zwischen Aluminiumoxid und Brennstoffzellen ausgelegt, die Dichtungen wurden dazu aus gegossenen Glasblöcken gesägt. Während bei dieser Methode fast 100% Füllmaterial für den Dichtspalt zur Verfügung steht, sind bei einer Paste und bei Prepregs immer mit Volumenschwund zu rechnen, entweder weil bei der Paste der Binder ausgast oder weil in einem Prepreg immer noch ein Anteil Luft in dem gesinterten Glaskörper vorhanden ist. Während das bei den Vorversuchen mit etwa 1 cm großen Coupons keine Rolle spielte – untersucht wurde nur das Sinterverhalten – stellte sich bei den Versuchen als Dichtung heraus, dass sich die Glaskeramikpaste beim Erhitzen, wahrscheinlich während sich der Binder verflüchtigte, zu Inseln zusammenschloss und damit keine durchgehende Dichtung mehr bildete. Für diese Art der Dichtung sind entweder Pasten mit einem deutlich niedrigeren Binderanteil nötig als sie mit dem vorhandenen Glaskeramikpulver machbar waren, oder Pasten mit einer höheren Kohäsion.

Der Ansatz mit Prepregs beseitigte den Anteil an Binder. Durch die Vorsinterung in Formen konnte reines Glaspulver verwendet werden, das dann auch beim Erhitzen im Stack seine Form behielt. Das Sintern von Glas erfordert aber ein genaues Temperaturprofil das um so kritischer wird je größer die Teile werden. Entsprechende Versuche führten bei den Dichtungen für 5x5 cm² Zellen zwar zum Erfolg (Abbildung 4.24 Seite 60), die Dichtungen für die 10x10 cm² Zellen des Stacks zerbrachen aber entweder schon beim Abkühlen im Ofen oder spätestens nach 1-2 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur, was deutlich auf innere Spannungen hinweist. An sich wären die

vorgeformten Dichtungen vorteilhaft, da der Binder wegfiel und die Dosierung wesentlich einfacher als mit einem Dispenser wäre, aber bevor die Technik für größere Zellen eingesetzt werden kann müssen die Sinterparameter und das Material der Formen genau ermittelt werden.

Wasserglas/Keramikpapier Die Leckraten des mit Wasserglas gefüllten Keramikpapiers waren zu hoch um eine Stackmessung zuzulassen. Offensichtlich bildet das Wasserglas auf der gesamten Fläche des Stacks doch nicht die gasundurchlässige Schicht die bei den Vorversuchen gesehen wurde. Das Problem ist wahrscheinlich durch Experimente und verbesserte Verfahren zu beseitigen. Aber es gibt inzwischen eine ausführliche Untersuchung unterschiedlicher Dichtungsmaterialien durch F. Wiener [86], nach der Alkalisilikate, zu denen auch Wasserglas gehört, aus zwei weiteren Gründen nicht als Dichtungsmaterialien geeignet sind: zum Einen ist die Leitfähigkeit zu hoch: für eine typische Dichtfläche einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Zelle gibt Wiener einen Wert von einigen Ohm an. Zum Anderen fördern die Alkaliionen in der Dichtung die Abdampfung von Chrom [ibid], und damit die Chromatvergiftung mit $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ in der LSM-Kathode - dem Phänomen das mit der Entwicklung spezieller Stähle gerade verhindert werden sollte. Wasserglas ist daher wohl grundsätzlich nicht als Dichtung geeignet.

Platten

Die Interkonnektoren und Endplatten aus CroFer22 APU verhielten sich an der Kathode wie unter Luft, ein Unterschied zu dem hier verwendeten reinem Sauerstoff ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$) war nicht feststellbar. An der Anode hingegen war die Oberfläche nach dem Betrieb mit dem CO-CO₂-Gemisch nicht metallisch, wie unter einer Wasserstoffatmosphäre, sondern ebenfalls schwarz oxidiert. Messungen mittels EDX ergaben eine erhöhte Chrom- und Mangankonzentration an der Oberfläche. Der Anstieg der Konzentrationen beider Elemente, zusammen mit dem ebenfalls gefundenen Sauerstoff, deutet auf eine oxidierende Atmosphäre an der Anode hin. Tatsächlich wirkt Kohlenmonoxid auf beide Elemente in diesem Temperaturregime oxidierend, es bildet sich die von der Kathode bekannte Doppelschicht aus $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_3$ als Diffusionsbarriere an der Oberfläche mit darunterliegender Cr_2O_3 -Schicht [77, 87]. Der vorhandene Kohlenstoff lag in Form einzelner Partikel auf der Oberfläche des Stahls und – nach den EDX-Messungen – in die Oxidationsschicht eingebaut. Zerstörungen wie im Fall der Nickelanode waren nicht vorhanden. Die Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen denen von Jingpeng Wang [87] beim Betrieb mit „coal syngas“ (CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂, CH₄, H₂S, genaue Zusammensetzung nicht genannt) und Ziomek-Moroz et al. beim Betrieb mit 100% CO [77]. Eine Ausnahme bildet der Kohlenstoff an und in der Anode: Wang konnte auch nach 500 Stunden in „coal syngas“-Atmosphäre Kohlenstoff nicht sicher in der Oxidschicht nachweisen; bei den eigenen Messungen mit $\frac{2}{3}$ CO, $\frac{1}{3}$ CO₂ war Kohlenstoff überall nachweisbar, und nach dem Betrieb mit reinem CO konnten Ziomek-Moroz et al. an Stellen 30% CO an der Oberfläche nachweisen, davon Teile als Chromcarbid Cr_7C_3 .

Während Chromcarbid durch die verwendete Messtechnik in den hier gemachten Experimenten nicht direkt nachgewiesen werden konnte, ist die Verbindung wahrscheinlich, da alle dafür nötigen Elemente vorhanden sind und die Gruppe um Ziomek-Moroz bei sehr ähnlichem Versuchsaufbau diese Verbindung nachgewiesen hat. Das wiederum würde mangelnde Langzeitstabilität bedeuten, da Chromcarbid eine Chromsenke ist, die den Chromgehalt des Basiswerkstoffes so weit senken kann das dieser dadurch anfällig für Oxidation wird. Zudem können die gebildeten Carbide ihrerseits wieder oxidieren, bilden dann aber keine durchgehenden, sondern poröse Überzüge über dem Basismetall, die eine weitere Korrosion nicht behindern.

Da die Bildung der Carbide von den Ergebnissen her an die CO-Konzentration gekoppelt ist kann das CroFer22 APU wohl mit Reformat betrieben werden. Vor der kommerziellen Verwendung mit Gasen mit hohen Konzentrationen von CO oder CO₂ muss aber der Grenzwert zur Cr_7C_3 -Bildung bestimmt werden.

Anhang A

Schlauchpumpe

Die Schlauchpumpe besteht aus einem Controller, der die über die RS232-Schnittstelle gegebenen Befehle interpretiert und den Schrittmotor ansteuert sowie der Mechanik. Um den Nachbau zu Vereinfachen wird etwas detaillierter darauf eingegangen:

A.1 Stückliste

| Bauteil | Menge | Bezugsquelle | Typ/Best.-Nummer |
|---------------|-------|--------------------------|--|
| Gehäuse | 1 | lt. Zeichnung | |
| Motor | 1 | Microstep GmbH | SHS 39/200-2300 |
| Lager | 2 | Altmann | 625.2Z DIN 625-1 |
| Rollen | 6 | Altmann | 623.2Z DIN 625-1 |
| Spannstift | 6 | Div. | ∅ 3x6 DIN EN 28752 |
| Zylinderstift | 2 | Div. | ∅ 4x20 EN ISO 2338 |
| Zahnscheibe 1 | 1 | Sahlberg | Zahnscheibe 16 T2,5/12-2 st |
| Zahnscheibe 2 | 1 | Sahlberg | Zahnscheibe 16 T2,5/40-2 st |
| Zahnriemen | 1 | Sahlberg | ZR 4T2,5/160 |
| Schrauben | 2 | Div. | M3x10 DIN 84 |
| Schrauben | 4 | Div. | M3x20 DIN 84 |
| Schlauch | 1 | Watson Marlow | 978.0025.000 (0,8 mm Wandstärke; 0,25 mm Innendurchmesser) |
| Elektronik | 1 | lt. Elektronikstückliste | |

A.2 Elektronik

Die Elektronik besteht im Wesentlichen aus einem Microcontroller, Stromtreibern für die Motorwicklungen, einem Spannungsregler und einem RS232-Pegelumsetzer.

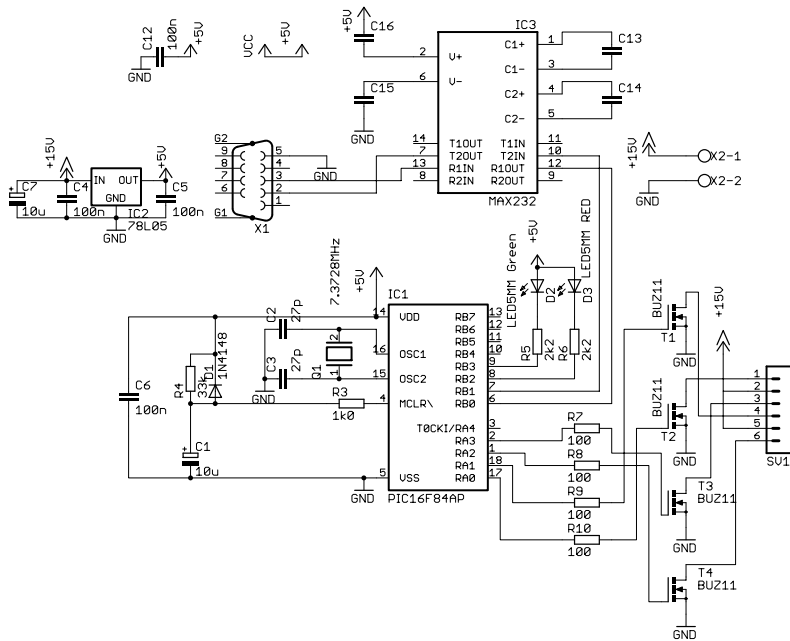


Abbildung A.1: Schlauchpumpe: Elektronikschaltung.

| Bauteil | Pos. | Menge | Beschreibung |
|-----------|--------------------|-------|---------------------|
| IC1 | PIC16F84AP | 1 | |
| IC2 | 78L05 | 1 | |
| IC3 | MAX232 | 1 | |
| T1-T4 | BUZ11 | 4 | |
| D1 | 1N4148 | 1 | |
| D2 | LED grün | 1 | |
| D3 | LED rot | 1 | |
| Q1 | Quarz 7,3728 MHz | 1 | |
| R3 | 1,0 k Ω | 1 | |
| R4 | 33 k Ω | 1 | |
| R5, R6 | 2,2 k Ω | 2 | |
| R7-R10 | 100 Ω | 4 | |
| C1, C7 | 10 μ F | 1 | |
| C2, C3 | 27 pF | 2 | |
| C4-C6,C12 | 100 nF | 4 | |
| C13-C16 | 1 μ F | 4 | |
| X1 | RS232 | 1 | 9-pol. Sub-D female |
| X2 | Power | 1 | 2-polig |
| SV1 | Motor 6-pol RM2,54 | 1 | 6-polig |

A.3 Programm

Nachfolgend ist die Steuersoftware des Microcontrollers aufgelistet.

```

processor 16F84A

include p16F84A.inc
__ __ config __ CP__ OFF & __ PWRTE__ OFF & __ WDT__ ON & __ HS__
OSC

errorlevel 0,-205 ; show everything except warning 'control directive in column
1'

radix dec

; NOTE: RS-232
; Startbit low,
; lsb first!

; RS 232 setting: 19200/8/1 - parity ignored

; RS232-Commands:
; :S (Stop) : stop motor
; :G (Go) : start motor
; :R (Right) : turn right
; :L (Left) : turn left
; :V[SpeedL][SpeedH] (Velocity) : set movedelay to [SpeedL]+256*[SpeedH]
; :Habcd (Hex) : set movedelay to hex 0xabcd
; :? (Query) : get motor status
; returns 3 Bytes: [Status][SpeedL][SpeedH]
; [Status]: Status Byte:
; Bit 0: Motor running(1), stopped(0)
; Bit 1: turn left(1), right(0)
; [SpeedL][SpeedH]: current movedelay set to [SpeedL]+256*[SpeedH]
;
; NOTE: motor *speed* in steps/s is 19200/movedelay!
; The reason for this is that we'd have had to implement a division routine
; within the tiny PIC if we'd transmit a speed, and that would take a lot of
; space and a huge amount of time to calculate at runtime
;
; #define MOT__ ON__ ON__ RESET

constant W__ TEMP = h'4f', STATUS__ ; int buffers for reg's
TEMP = h'4e'

constant T0__ VAL = 96-3 ; timer 0 reload setting w/o hysteresis
constant T0__ RS = 255-T0__ VAL-10 ; timer 0 1/2 settings for RS-232 first int

constant INT__ STATE = ; flags for state-machine in interrupt
h'4d'

constant MOT__ ON = 0 ; Flag: motor on (= high)?
constant MOT__ DIR = 1 ; Flag: motor direction
constant MOT__ VAL = 2 ; Flag: calculate next motor switch value & time
constant RS__ ON = 3 ; Flag: scan RS232 for next bit
constant RS__ BYTE = 4 ; Flag: RS-232-Byte received, ready for interpretation
constant RS__ SEND = 5 ; Flag: send RS-232 byte
constant RS__ TRANS = 6 ; Flag: send RS-232 data (for main interpreter routine)
constant CHOP = 7 ; Flag: motor chopper on

```

```

constant    RS___  SHIFT  =    ; 2-byte buffer for RS232 shift register
            h'4b'
constant    RS___  IN    = h'49'    ; 2-byte buffer for last RS-232 byte (11 bits!)

constant    MOT___ COUNT =    ; 2-byte counter for delay between motor movements
            h'47'
constant    MOT___  SW   =    ; switch bits (0-3) for motor drivers
            h'46'
constant    MOT___  NEW  =    ; next value for MOT___ COUNT
            h'44'
constant    MOT___ N___ SW =    ; next switch bits (0-3) for motor drivers
            h'43'
constant    MOT___  INDEX =    ; pointer to next motor bit array
            h'42'
constant    RS___    CLI___ ; state of the RS-232 command line interpreter
            STATE = h'41'
constant    COM___  BUF  =    ; command buffer
            h'30'
constant    VEL___  NOW  =    ; actual speed
            h'2e'
constant    VEL___  END  =    ; target speed
            h'2c'
constant    VEL___  PTR  =    ; pointer to speed table
            h'2b'
constant    VEL___  BUF  =    ; buffer for velocity at RS-232 input
            h'29'
constant    FSR___  BUF  =    ; buffer for the fsr-reg.
            h'28'
constant    COM___  COUNT =    ; counter for shifts for the comm. buffer
            h'27'
constant    INT___  STATE2 =    ; 2nd bit buffer
            h'26'

constant    CHOP___ N = 0    ; Flag: set chopper bit

; constants for commandos:

constant    C___  STOP = 0    ; Stop motor
constant    C___  START = 1   ; Start motor
constant    C___  LEFT = 2    ; motor left
constant    C___  RIGHT = 3   ; motor right
constant    C___  SPEED = 4   ; (+2 byte) motor speed

errorlevel 0    ; show everything

addqueue      ; add command to the command queue
macro comm
    movlw      comm
    movwf     INDF
    incf      FSR,F
endm

addqueuei ma- ; add a indirect value to the command queue
cro comm
    movf      comm,W
    movwf     INDF
    incf      FSR,F
endm

org          h'0000'
clrf        STATUS    ; banksel = 0

```

```

    btfsc          STATUS,NOT__ TO      ; watchdog timeout?
    goto          reset
    goto          wdto                  ; yes -> timeout error routine

    org           h'0004'              ; interrupt vector
    movwf        W__ TEMP              ; save w & status
    swapf        STATUS,W
    movwf        STATUS__ TEMP

    btfsc        INT__ STATE,RS__     ; skip receive if sending
    goto          SEND
    goto          int9

; check for activity on serial line

    btfss        INTCON,INTF          ; interrupt by RS232?
    goto          int1                 ; no
    btfss        INTCON,INTE          ; already scanning RS-232?
    goto          int1                 ; yes, continue
    bcf          INTCON,INTE          ; no more ints possible on the RS-line
    movlw        T0__ RS              ; load timer 0 with value to scan for cen-
                                        ter of bits

    movwf        TMR0
    clrf        RS__ SHIFT+1          ; initialize RS-232 shiftregister
    movlw        b'00000010'
    movwf        RS__ SHIFT
    bsf          INT__ STATE,RS__     ; set flag: load RS232
    ON

    bcf          INTCON,TOIF          ; clear timer 0 int
    goto          int8

int1    movlw        T0__ VAL          ; add interrupt-time to T0-reg.
        subwf        TMR0,f
        bcf          INTCON,TOIF      ; & clear interrupt

; read a RS-232 bit into the input shift register

    btfss        INT__ STATE,RS__     ; scan for RS-232 ?
    ON
    goto          int2                 ; no, proceed with motor controller
int8    bsf          STATUS,C          ; set carry according to INT-bit
        bsf          PORTB,7          ; flag for sample time
        btfss        PORTB,0
        bcf          STATUS,C
        rrf          RS__ SHIFT,F
        rrf          RS__ SHIFT+1,F
        bcf          PORTB,7
        btfss        STATUS,C          ; scan finished (10 bits loaded)?
    goto          int2                 ; no
    movf         RS__ SHIFT,W          ; Yes, transfer into input buffer
    movwf        RS__ IN
    movf         RS__ SHIFT+1,W
    movwf        RS__ IN+1
    bsf          INT__ STATE,RS__ BYTE ; and set flag
    bcf          INT__ STATE,RS__ ON
    bcf          INTCON,INTF          ; clear RS-232 interrupt
    bsf          INTCON,INTE          ; & enable again

int2    btfss        INT__ STATE,MOT__ ; motor on?
    ON
    goto          int6                 ; no, switch currents off
    decfsz       MOT__ COUNT,F        ; wait till next motor step

```

```

goto          int3
decfsz
goto          int3
movf         MOT___ NEW,W           ; get next delay
movwf       MOT___ COUNT
movf         MOT___ NEW+1,W
movwf       MOT___ COUNT+1
movf         MOT___ N___ SW,W      ; and new switch value
movwf       MOT___ SW
bcf         INT___ STATE,CHOP      ; set chopper
btfsc      INT___ STATE2,CHOP___ N
bsf         INT___ STATE,CHOP
bsf         INT___ STATE,MOT___ VAL
movlw      b'11110000'
andwf      PORTA,F                ; switch off all coils
goto          rti

int3         btfss      INT___ STATE,CHOP    ; chopper on?
goto          int5
btfss      MOT___ COUNT,0           ; switch motor for 3/4 duty cycle
goto          int4
int5         movf         MOT___ SW,W
iorwf      PORTA,F                ; switch motor currents on
goto          rti
int4         btfsc      MOT___ COUNT,1
goto          int5
int6         movlw      b'11110000'
andwf      PORTA,F                ; switch currents off

rti         swapf      STATUS___ TEMP,W     ; restore status & W
movwf     STATUS
swapf     W___ TEMP,F
swapf     W___ TEMP,W
retfie

int9         decfsz     RS___ IN,F          ; still a bit to send?
goto          int10
bcf         INT___ STATE,RS___          ; stop transmission
SEND
bcf         INTCON,INTF                ; clear interrupt flag
bsf         INTCON,INTE                ; & enable again
bcf         INT___ STATE,RS___          ; clear RS receive status
ON

int10        goto          int2
rrf         RS___ SHIFT+1,F
rrf         RS___ SHIFT,F
bsf         PORTB,1                    ;RS___ output bit
btfss      STATUS,C
bcf         PORTB,1                    ; set according to shifted bit
movlw      T0___ VAL                    ; add interrupt-time to T0-reg.
subwf     TMR0,F
bcf         INTCON,T0IF                ; & clear interrupt
goto          int2                    ; & continue with motor controller

reset
; set registers for proper operation

movlw      b'00110000'
; enable INT & T0 overflow, disable all
movwf     INTCON

```

```

movlw          b'10001011'
                ; pull-ups disabled, intedge h-1, T0 clkout, psa to wdt 1:8
BANKSEL OPTION__ REG
clrwdt
movwf          OPTION__ REG
clrwdt
movlw          b'11100000'
movwf          TRISA                ; all outputs
movlw          b'00000001'
movwf          TRISB                ; all outputs but RS232-in
BANKSEL PORTA
clr
movwf          PORTA                ; all bits low
movwf          PORTB
call           red__ off            ; switch off LED's
call           green__ off
movwf          INT__ STATE          ; status bits for int low
movwf          TMR0
movwf          RS__ CLI__ STATE
bsf            PORTB,1              ; RS232 Stopbit
movlw          h'20'
movwf          MOT__ COUNT
movwf          MOT__ NEW
movwf          VEL__ NOW
movlw          02
movwf          PCLATH                ; store for calculated jumps
movlw          low left__ st
movwf          MOT__ INDEX
call           get__ motorstep      ; get value for motor switches
movwf          MOT__ N__ SW          ; & write into init register
movwf          MOT__ SW
movlw          COM__ BUF              ; clear communications buffer
movwf          FSR
movlw          h'01'
movwf          MOT__ COUNT+1        ; initialize motor speed as well
movwf          MOT__ NEW+1
movwf          VEL__ NOW+1
bsf            INT__ STATE,MOT__    ; and direction
                DIR
#ifdef
MOT__ ON__ ON__ RESET
bsf            INT__ STATE,MOT__    ; switch motor on
                ON
#endif
bsf            INT__ STATE,CHOP      ; chopper on
bsf            INT__ STATE,CHOP__N  ; & load chopper set
bsf            INTCON,GIE            ; ready, start interrupt routine

main          btfsc          INT__ STATE,RS__    ; RS-232 busy with transmission?
                TRANS
                goto          main040            ; yes, interpret transmission status
btfss         INT__ STATE,RS__    ; no, RS-232 Byte received?
                BYTE
                goto          main100            ; no
bcf            INT__ STATE,RS__    ; clear receive flag
                BYTE
rlf            RS__ IN+1,F          ; shift back to 8 sig. bits
rlf            RS__ IN,F
movf          RS__ CLI__ STATE,W    ; status of CLI
sublw         0                    ; 0? = wait for "": "

```



```

    btfss          STATUS,Z
    goto          main001
    movlw        ":", "          ; test for commando init
    subwf        RS__ IN,W
    btfss        STATUS,Z          ; same?
    goto          main100          ; no, don't change status
    movlw        1
    movwf        RS__ CLI__ STATE  ; new state: parse command byte
    call         red__ on
    goto         main100

main001         movf          RS__ CLI__ STATE,W
                sublw        1          ; state 1? = parse command byte
                btfss        STATUS,Z
                goto          main002    ; no
                call         red__ off

                movlw        "L "      ; move motor left?
                subwf        RS__ IN,W
                btfss        STATUS,Z
                goto          main003    ; no
                movlw        0          ; yes, new state: wait for ":", "
                movwf        RS__ CLI__ STATE
                btfss        INT__ STATE,MOT__ ; motor running?
                ON
                goto          main021    ; no, switch direction only
                btfss        INT__ STATE,MOT__ ; motor direction ok?
                DIR
                goto          main100    ; Yes, do nothing
                addqueue     C__        ; else add stop command to command list
                STOP
                addqueue     C__        ; and start in other direction
                LEFT
                addqueue     C__ START
                goto          main100    ; that's it!
main021         addqueue     C__ LEFT
                goto          main100

main003         movlw        "R "      ; move motor right?
                subwf        RS__ IN,W
                btfss        STATUS,Z
                goto          main004    ; no
                movlw        0          ; yes, new state: wait for ":", "
                movwf        RS__ CLI__ STATE
                btfss        INT__ STATE,MOT__ ; motor running?
                ON
                goto          main020    ; no, switch direction only
                btfsc        INT__ STATE,MOT__ ; motor direction ok?
                DIR
                goto          main100    ; Yes, do nothing
                addqueue     C__        ; else add stop command to command list
                STOP
                addqueue     C__        ; and start in other direction
                RIGHT
                addqueue     C__ START
                goto          main100    ; that's it!
main020         addqueue     C__ RIGHT
                goto          main100

main004         movlw        "S "      ; stop motor?
                subwf        RS__ IN,W
                btfss        STATUS,Z

```

```

goto          main005
movlw        0
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; yes, new state: wait for “: “
addqueue    C__ ; & stop motor
STOP
goto          main100

main005      movlw          “G “          ; start motor?
subwf       RS__ IN,W
btfss      STATUS,Z
goto        main006
movlw        0
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; yes, new state: wait for “: “
addqueue    C__ ; & start motor
START
goto          main100

main006      movlw          “V “          ; velocity?
subwf       RS__ IN,W
btfss      STATUS,Z
goto        main010
movlw        2
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; yes, new state: wait for 1st byte of vel.
goto          main100

main007      movlw          0             ; unknown command
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; new state: wait for “: “
goto          main100

main002      movf           RS__ CLI__ STATE,W
sublw       2                     ; state 2? = lower velocity byte
btfss      STATUS,Z
goto        main008             ; no
movlw        3
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; new state: higher vel. byte
movf        RS__ IN,W
movwf       VEL__ BUF           ; buffer velocity setting
goto          main100

main008      movf           RS__ CLI__ STATE,W
sublw       3                     ; state 3? = higher velocity byte
btfss      STATUS,Z
goto        main011            ; no
movlw        0
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; new state: wait for “: “
addqueue    C__ ; and load command queue with value
SPEED
movf        VEL__ BUF,F         ; add 1 to low & high byte (counting
                                problem)
btfsc      STATUS,Z
incf       RS__ IN,F
incf       VEL__ BUF,F
incf       RS__ IN,F
addqueuei  VEL__ BUF
addqueuei  RS__ IN
goto          main100

main009      movlw          0
movwf       RS__ CLI__ STATE    ; new state: wait for “: “
goto          main100

main010      movlw          “H “          ; velocity as hex input?

```

```

subwf      RS__ IN,W
btfss     STATUS,Z
goto      main015
movlw     4
movwf     RS__ CLI__ STATE ; yes, wait for 1st nibble
goto      main100

main011   movf      RS__ CLI__ STATE,W
sublw     4
btfss     STATUS,Z
goto      main012
incf     RS__ CLI__ STATE,F ; status: next nibble
call     asc__ to__ nibble
swapf     RS__ IN,W
movwf     VEL__ BUF+1 ; store high nibble in buffer
goto      main100

main012   movf      RS__ CLI__ STATE,W
sublw     5
btfss     STATUS,Z
goto      main013
incf     RS__ CLI__ STATE,F ; status: next nibble
call     asc__ to__ nibble
movf     RS__ IN,W
iorwf     VEL__ BUF+1,F ; add low nibble to buffer
goto      main100

main013   movf      RS__ CLI__ STATE,W
sublw     6
btfss     STATUS,Z
goto      main014
incf     RS__ CLI__ STATE,F ; status: next nibble
call     asc__ to__ nibble
swapf     RS__ IN,W
movwf     VEL__ BUF ; store high nibble in buffer
goto      main100

main014   movf      RS__ CLI__ STATE,W
sublw     7
btfss     STATUS,Z
goto      main009 ; unknown state
clrf     RS__ CLI__ STATE ; status: next command
call     asc__ to__ nibble
movf     RS__ IN,W
iorwf     VEL__ BUF,F ; add low nibble to buffer
addqueue C__ SPEED ; and load command queue with value
movf     VEL__ BUF,F ; add 1 to low & high byte (counting
                    problem)

btfsc     STATUS,Z
incf     VEL__ BUF+1,F
incf     VEL__ BUF,F
incf     VEL__ BUF+1,F
addqueuei VEL__ BUF
addqueuei VEL__ BUF+1
goto      main100

main015   movlw     "? " ; status query
subwf     RS__ IN,W
btfss     STATUS,Z
goto      main009 ; no, unknown command
clrf     RS__ CLI__ STATE ; new status = 0, but transmit
; send 1st Byte: status

```

```

; bit 0: set: run
; bit 1: set: left
movlw          h'03'
andwf          INT___ STATE,W
call           load___ RS___ out
bsf            INT___ STATE,RS___ SEND
bsf            INT___ STATE,RS___ TRANS
goto          main100

main040        btfsc          INT___ STATE,RS___ ; still sending RS-232 byte??
                SEND
                goto          main100 ; yes
                movf          RS___ CLI___ STATE,W ; else prepare next byte: status of CLI
                sublw         0 ; 0? = wait for low byte of speed
                btfss         STATUS,Z
                goto          main041
                decf          VEL___ NOW,W ; load low byte into RS-232
                call           load___ RS___ out
                incf          RS___ CLI___ STATE,F ; next state
                bsf            INT___ STATE,RS___ ; & start send
                SEND
                goto          main100

main041        movf          RS___ CLI___ STATE,W ; else prepare next byte: status of CLI
                sublw         1 ; 1? = wait for high byte of speed
                btfss         STATUS,Z
                goto          main044
                movlw         1
                subwf         VEL___ NOW,W ; test for zero
                btfsc         STATUS,Z
                goto          main042
                movlw         1
                goto          main043

main042        movlw         2
main043        subwf         VEL___ NOW+1,W ; load low byte into RS-232
                call           load___ RS___ out
                incf          RS___ CLI___ STATE,F ; next state
                bsf            INT___ STATE,RS___ ; & start send
                SEND
                goto          main100

main044        clrf          RS___ CLI___ STATE ; no more send
                bcf            INT___ STATE,RS___ TRANS
                call           green___ on
                goto          main100

main100        btfsc         INT___ STATE,MOT___ ; next motor value needed?
                VAL
                call           set___ m___ val ; yes
                movlw         COM___ BUF ; no, check for command
                subwf         FSR,W
                btfss         STATUS,Z ; equal -i no command in queue
                goto          main106 ; parse & execute command
                goto          main200

main106        movlw         C___ STOP ; test: stop commandfl
                subwf         COM___ BUF,W
                btfss         STATUS,Z
                goto          main107

```

```

    bcf          INT__ STATE,MOT__    ; yes, switch motor off
    ON
    call         next__ comm__ 1      ; delete command from queue
    call         green__ off
    goto        main200              ; & finished

main107        movlw          C__ START      ; test: start command
               subwf         COM__ BUF,W
               btfss         STATUS,Z
               goto          main108
               call         green__ on
               call         set__ m__ val    ; set new motor value
               movlw         1
               movwf         MOT__ COUNT
               movwf         MOT__ COUNT+1  ; set interrupt to immediately accept
                                       new values
               bsf          INT__ STATE,MOT__ ; switch motor on
               ON
               call         next__ comm__ 1
               call         green__ on
               goto        main200        ; & finished

main108        movlw          C__ LEFT      ; test: left command
               subwf         COM__ BUF,W
               btfss         STATUS,Z
               goto          main109
               bcf          INT__ STATE,MOT__ DIR
               call         next__ comm__ 1
               goto        main200

main109        movlw          C__ RIGHT     ; test: right command
               subwf         COM__ BUF,W
               btfss         STATUS,Z
               goto          main110
               bsf          INT__ STATE,MOT__ DIR
               call         next__ comm__ 1
               goto        main200

main110        movlw          C__ SPEED     ; test: speed command
               subwf         COM__ BUF,W
               btfss         STATUS,Z
               goto          main111
               movf          COM__ BUF+1,W  ; yes, set new speed
               movwf         VEL__ NOW
               movf          COM__ BUF+2,W
               movwf         VEL__ NOW+1
               call         next__ comm__ 3
               goto        main200

main111        call         next__ comm__ 1
               goto        main200

main200        clrwdt
               goto        main

wdto          clrwdt
               goto        wdto

; ***** subs *****
org           h'0200'

```

```

set__ m__ val      ; sets new motor values (speet +dir.)

                                btfss          INT__ STATE,MOT__  ; direction?
                                DIR
                                goto          mv01
                                incf          MOT__ INDEX,f      ; get value
mv03                call          get__ motorstep
                                movwf       MOT__ N__ SW
                                sublw      0                    ; test for 0 (= end of table)
                                btfss      STATUS,Z
                                goto          mv05
                                movlw      low right__ st      ; set pointer back to start
                                movwf      MOT__ INDEX
                                goto          mv03

mv01                decf          MOT__ INDEX,f      ; get value
mv04                call          get__ motorstep
                                movwf       MOT__ N__ SW
                                sublw      0                    ; test for 0 (= end of table)
                                btfss      STATUS,Z
                                goto          mv05
                                movlw      low left__ st       ; set pointer back to start
                                movwf      MOT__ INDEX
                                goto          mv04

mv05                movf          VEL__ NOW+1,W      ; set new speed value
                                movwf      MOT__ NEW+1
                                movf          VEL__ NOW,W
                                movwf      MOT__ NEW
                                bsf          INT__
                                STATE2,CHOP__        ; set chopper flag
                                N
                                movlw      1
                                subwf      VEL__ NOW+1,W
                                btfss      STATUS,Z
                                goto          mv06          ; set chopper
                                movlw      20
                                subwf      VEL__ NOW,W
                                btfss      STATUS,C
mv06                bcf          INT__ STATE2,CHOP__ N
                                bcf          INT__ STATE,MOT__  ; motor value provided
                                VAL
                                return

load__ RS__        ; prepare RS__ Shift register for RS-232 send command
out

                                clrf          RS__ SHIFT+1      ; set stop bits
                                decf          RS__ SHIFT+1,F
                                movwf      RS__ SHIFT        ; now we still have to prepare for start
                                                                bit
                                bcf          STATUS,C
                                rlf          RS__ SHIFT,F
                                rlf          RS__ SHIFT+1,F    ; clear start bit
                                movlw      13                ; 1* start + 8 bits + parity + 2* stop (to
                                                                allow for IBM lazyness)
                                movwf      RS__ IN            ; use as bit counter during send
                                return

```

```

asc__ to__ nib- ; convert asc value in RS__ IN to lower nibble in RS__ IN
ble

    movlw          "0"          ; 1st try: subtract asc "0"
    subwf          RS__ IN,F
    movlw          b'11110000'   ; test for higher nibble = 0
    andwf          RS__ IN,W
    btfsc          STATUS,Z
    return
    movlw          'A'-'9'-1     ; was between 0..9, we've finished
    subwf          RS__ IN,W     ; else subtract rest
    andlw          h'0F'        ; kill high bits
    movwf          RS__ IN
    return

get__ motor- ; read next bit configuration for the stepper motor
step

    movf           MOT__ INDEX,w ; indirect jump
    movwf          PCL           ; off we go

; switch table for the stepper motor
    dt 0 ; stop byte
right__ st dt b'0101',b'0001',b'1001',b'1000',b'1010',b'0010',b'0110'
left__ st dt b'0100',0 ; stop byte

next__ ; delete 1 byte commando from comm queue
comm__
1
    decf          FSR,W
    movwf         FSR__ BUF     ; save value
    movlw         COM__ BUF
    subwf         FSR,W
    movwf         COM__ COUNT   ; & save as counter for moves
    movlw         COM__ BUF
    movwf         FSR
loop01
    incf          FSR,F
    movf          INDF,W        ; now shift bytes
    decf          FSR,F
    movwf         INDF
    incf          FSR,F
    decfsz        COM__ COUNT,F
    goto          loop01
    movf          FSR__ BUF,W
    movwf         FSR
    return

next__ ; delete 3 byte commando from comm queue
comm__
3
    decf          FSR,F
    decf          FSR,F
    decf          FSR,W
    movwf         FSR__ BUF     ; save value
    movlw         COM__ BUF
    subwf         FSR,W
    movwf         COM__ COUNT   ; & save as counter for moves
    movlw         COM__ BUF
    movwf         FSR
loop02
    incf          FSR,F
    incf          FSR,F
    incf          FSR,F
    movf          INDF,W        ; now shift bytes
    decf          FSR,F

```

```

        decf          FSR,F
        decf          FSR,F
        movwf        INDF
        incf          FSR,F
        decfsz       COM___,COUNT,F
        goto         loop02
        movf         FSR___,BUF,W
        movwf        FSR
        return

red___ on         bcf          PORTB,2
                  return

red___ off        bsf          PORTB,2
                  return

green___ on       bcf          PORTB,3
                  return

green___ off      bsf          PORTB,3
                  return

dt               "Copyright 2002 by H. Apfel "
dt               "This program is free software; you can redistribute it and/or modify it under the
                  terms of the GNU General Public License "as published by the Free Software Foun-
                  dation; either version 2 of the License, or (at your option) any later version. This
                  program is distributed in the hope that it will be useful, but WITHOUT ANY WAR-
                  RANTY; without even the implied warranty of MERCHANTABILITY or FITNESS
                  FOR A PARTICULAR PURPOSE. See the GNU General Public License for more
                  details. You should have received a copy of the GNU General Public License along
                  with this program; if not, write to the Free Software Foundation, Inc., 59 Temple
                  Place - Suite 330, Boston, MA 02111-1307, USA. "

end

```

A.4 Kalibrierung

Da die Fördermenge von Schlauchpumpen stark vom Gegendruck und Vordruck bestimmt wird wurde die Kalibrierung an einem Aufbau vorgenommen der den Verhältnissen im eingebauten Zustand entsprach (Abbildung A.2). Für die Kalibrierung der Pumpe ist zu beachten, dass die Pumpe mit einem Parameter D (Delay, zeitlicher Abstand zwischen 2 Motorschritten) ($[D] = 1/Hz$) programmiert wird, der indirekt proportional zur Drehzahl des Pumpenrotors n ist:

$$D = \frac{C}{n} \quad , \text{ mit } \quad C = \frac{Z_{\text{Antrieb}} * \text{BitrateRS232}}{Z_{\text{Rotor}} * \text{Steps/U}} = \frac{12 * 19200}{40 * 400} \quad (\text{A.1})$$

Zusätzlich ist die Wassermenge pro Zeiteinheit $\frac{dV_l}{dt}$ direkt proportional zu dem freien Schlauchquerschnitt A und der Geschwindigkeit des Mediums V .

$$\frac{dV_l}{dt} = k * A * V. \quad (\text{A.2})$$

Messungen mit unterschiedlichen Schläuchen und Durchflüssen ergaben, dass k keine Konstante ist, sondern sowohl von dem Schlauchdurchmesser als auch von der Durchflussmenge abhängt: $k = k(A, V)$.

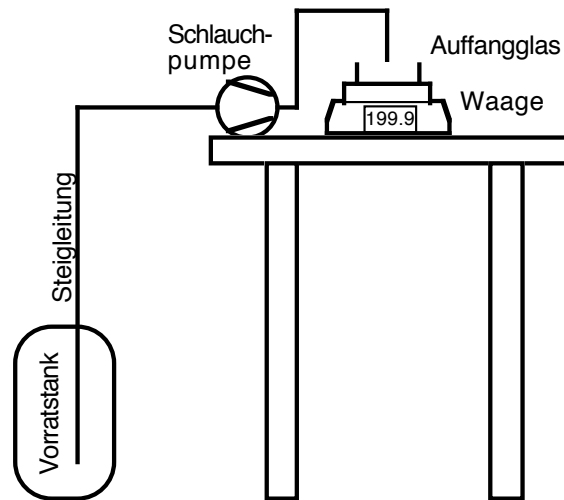


Abbildung A.2: Schlauchpumpe: System zur Kalibrierung.

Da für die Versuche ein Schlauchdurchmesser ausreichte wurde auf eine allgemeinere Kalibrierung verzichtet und nur $k_{A1}(V)$ bestimmt. Dazu wurde ein bestimmtes D an der Pumpe eingestellt und die Menge des geförderten Wassers pro Zeiteinheit gewogen. Das Gefäß auf der Waage war dabei mit Folie abgedeckt um Messfehler durch Verdunstung zu verhindern¹. Die gemessenen Werte dm/dt sind in Tabelle A.2 eingetragen.

Da alle anderen Gasregler in slm (volumetrische Gasmenge bei 20 °C, 1013 mbar) justiert sind wurden auch die Kalibrierung für die Wasserpumpe in der Einheit slm bestimmt. Aus den Werten wurde der Kalibrierparameter $k(D)$ bestimmt (Tabelle A.2).

$$k(D) = D \frac{dV}{dt} = k_0 + k_1 D; [k_0] = \frac{\text{ls}}{\text{min}}; [k_1] = \frac{1}{\text{m}} \quad (\text{A.3})$$

bzw. nach D aufgelöst:

$$D = \frac{k_0}{\frac{dV}{dt} - k_1}; \quad (\text{A.4})$$

Dabei lässt sich k_0 als Übersetzung zwischen der geforderten Wasserdampfmenge und der Intervallzeit des Motors interpretieren, während k_1 eine Leckage der Pumpe darstellt, durch die — unabhängig von der Laufgeschwindigkeit — durch den vorhandenen Unterdruck in der Ansaugleitung eine konstante Wassermenge pro Zeiteinheit in den Vorratsbehälter zurückläuft.

Der Fit mit $k_0 = 5,83$ und $k_1 = 4,45e-3$ ergab eine gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Formel (Abbildung A.3). Die Konstanten wurden dann für die Steuerung der Pumpe verwendet.

Der Gesamtfehler der Pumpe wird durch die Fehler der einzelnen Messreihen dominiert und liegt durchflussabhängig bei 2 - 8% (vgl. Tabelle A.2).

¹In Vorversuchen waren bis zu 20% Verdunstung gewogen worden.

| | | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| D | 16 | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 |
| $\frac{dm}{dt}$ (g/min) | 0,2923 | 0,1509 | 0,0765 | 0,0407 | 0,0222 | 0,0124 |
| Fehler (%) | 2 | 4 | 6 | 6 | 7 | 8 |
| $k(D)$ ($\frac{1s}{min}$) | 0,097 | 0,10 | 0,102 | 0,108 | 0,118 | 0,132 |

Tabelle A.2: Schlauchpumpe: Messwerte zur Kalibrierung.

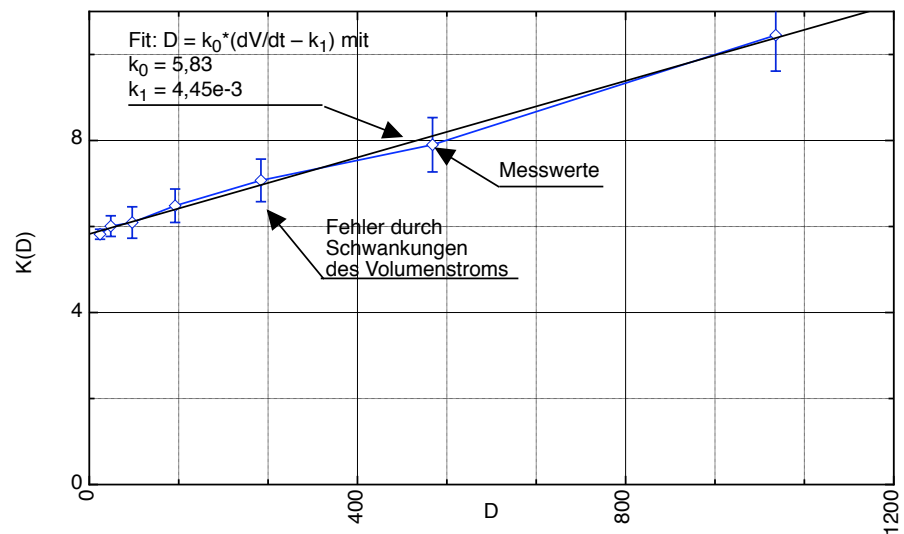


Abbildung A.3: Schlauchpumpe: Vergleich Messungen und theoretische Werte durch die Kalibrierparameter.

Anhang B

Fertigungszeichnungen

B.1 Reformer

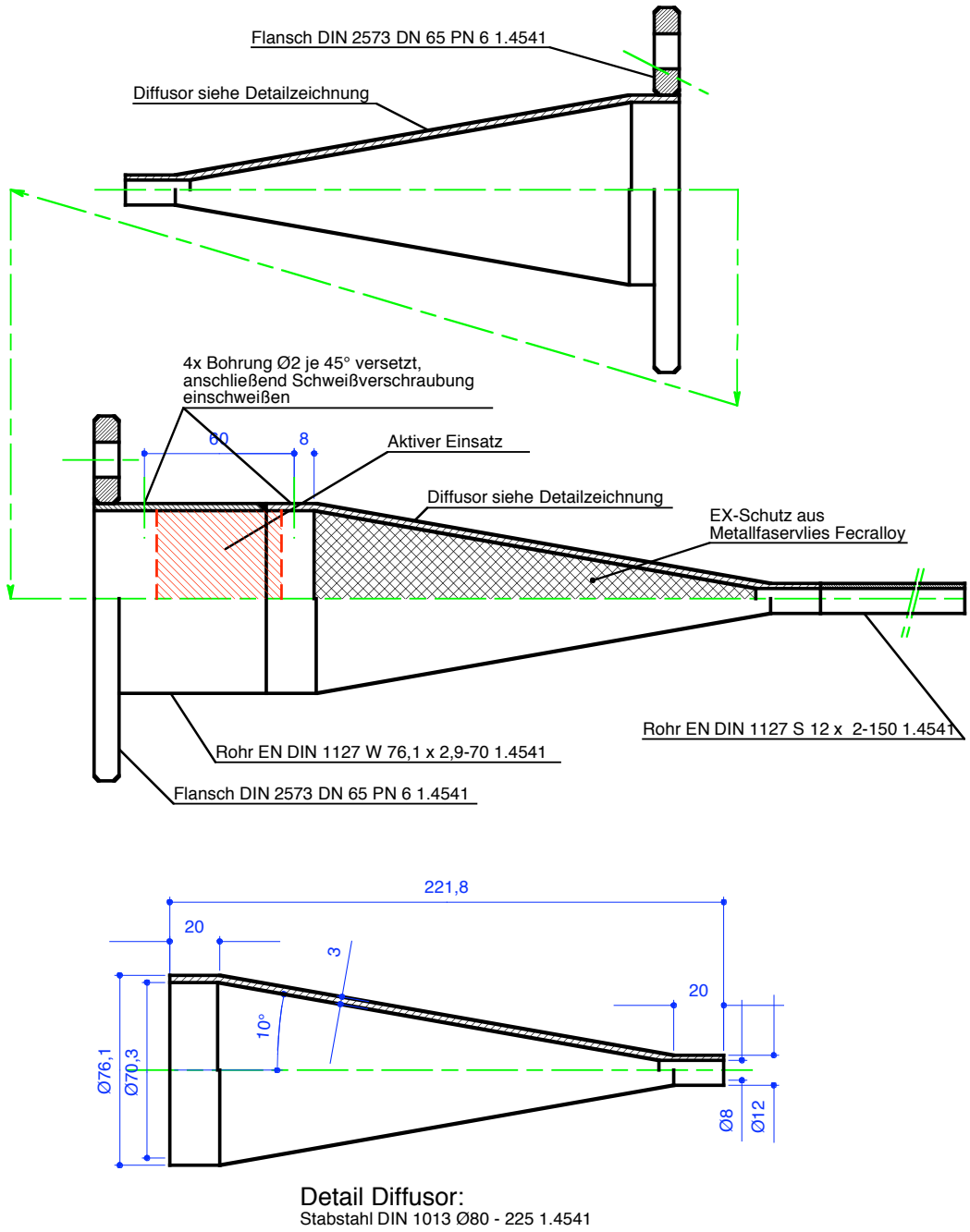


Abbildung B.1: Fertigungszeichnung: Reformergehäuse.

B.2 Schlauchpumpe

Schlauchpumpe Rotor & Deckel

Alu

1x

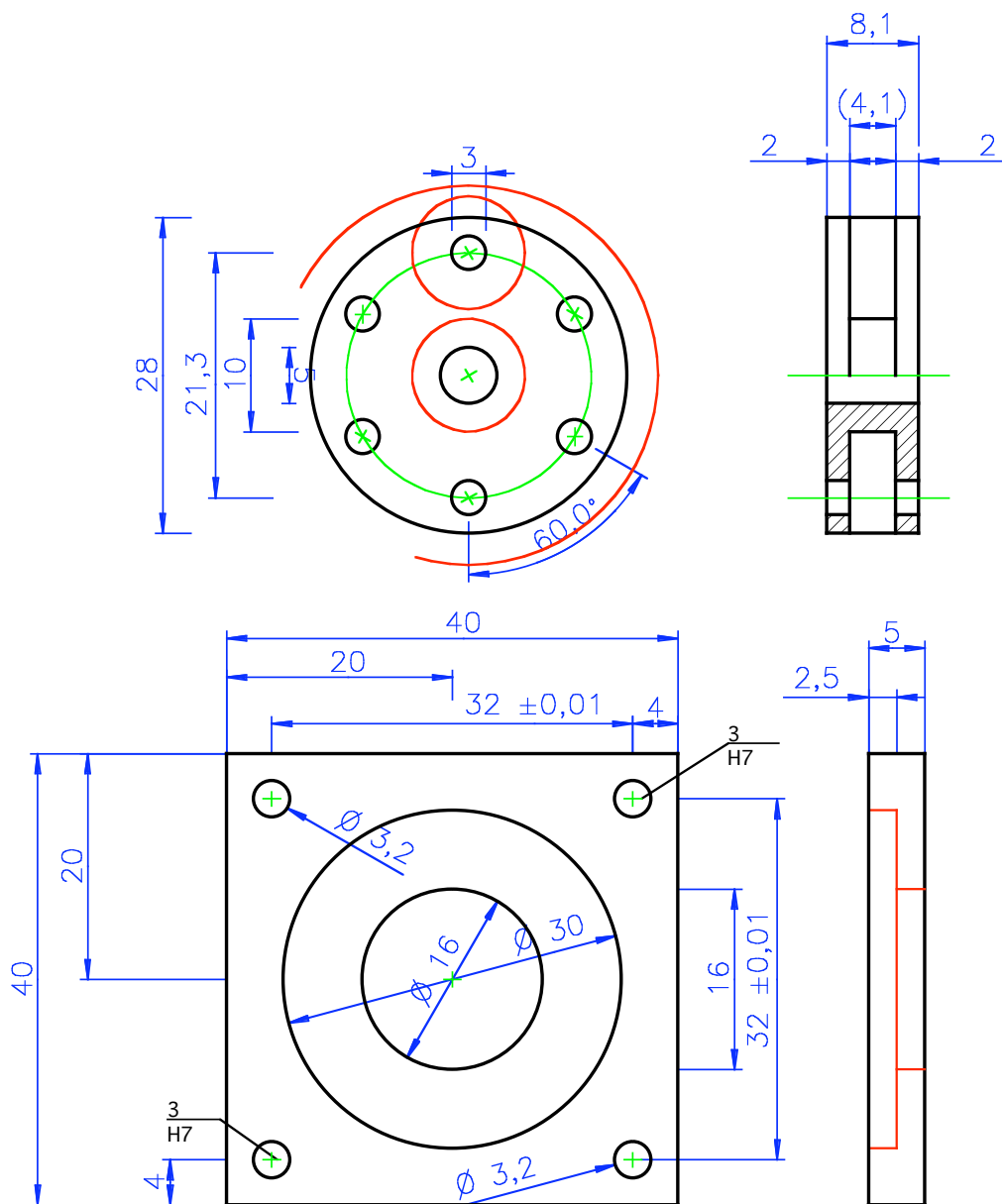
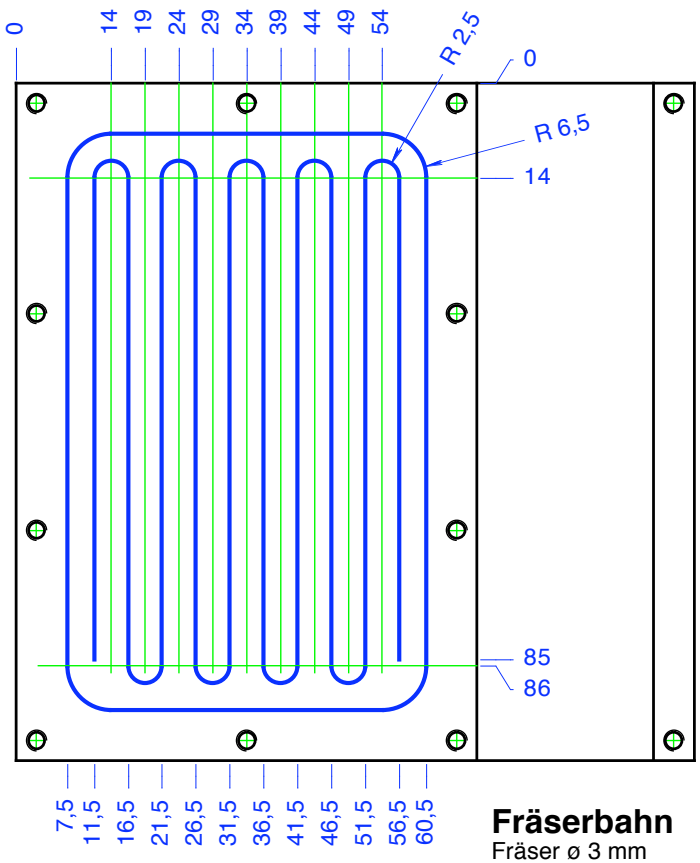


Abbildung B.3: Fertigungszeichnung: Schlauchpumpe Rotor und Gehäuse.

B.3 Verdampfer



Fräserbahn

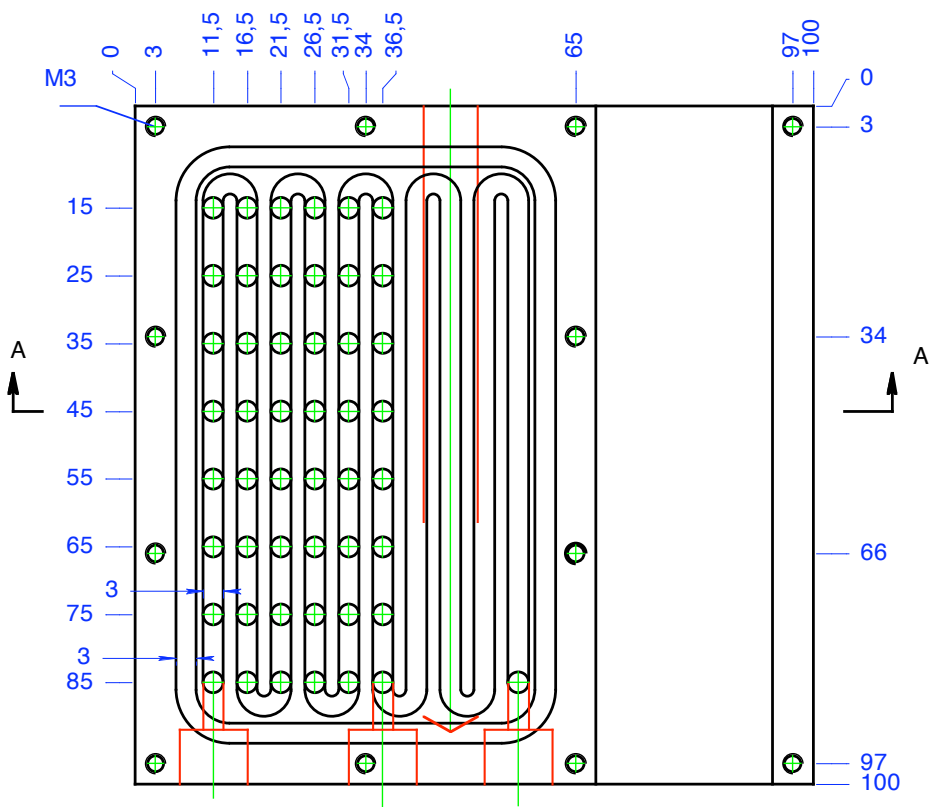


Abbildung B.4: Fertigungszeichnung: Mischkammer Verdampfer.

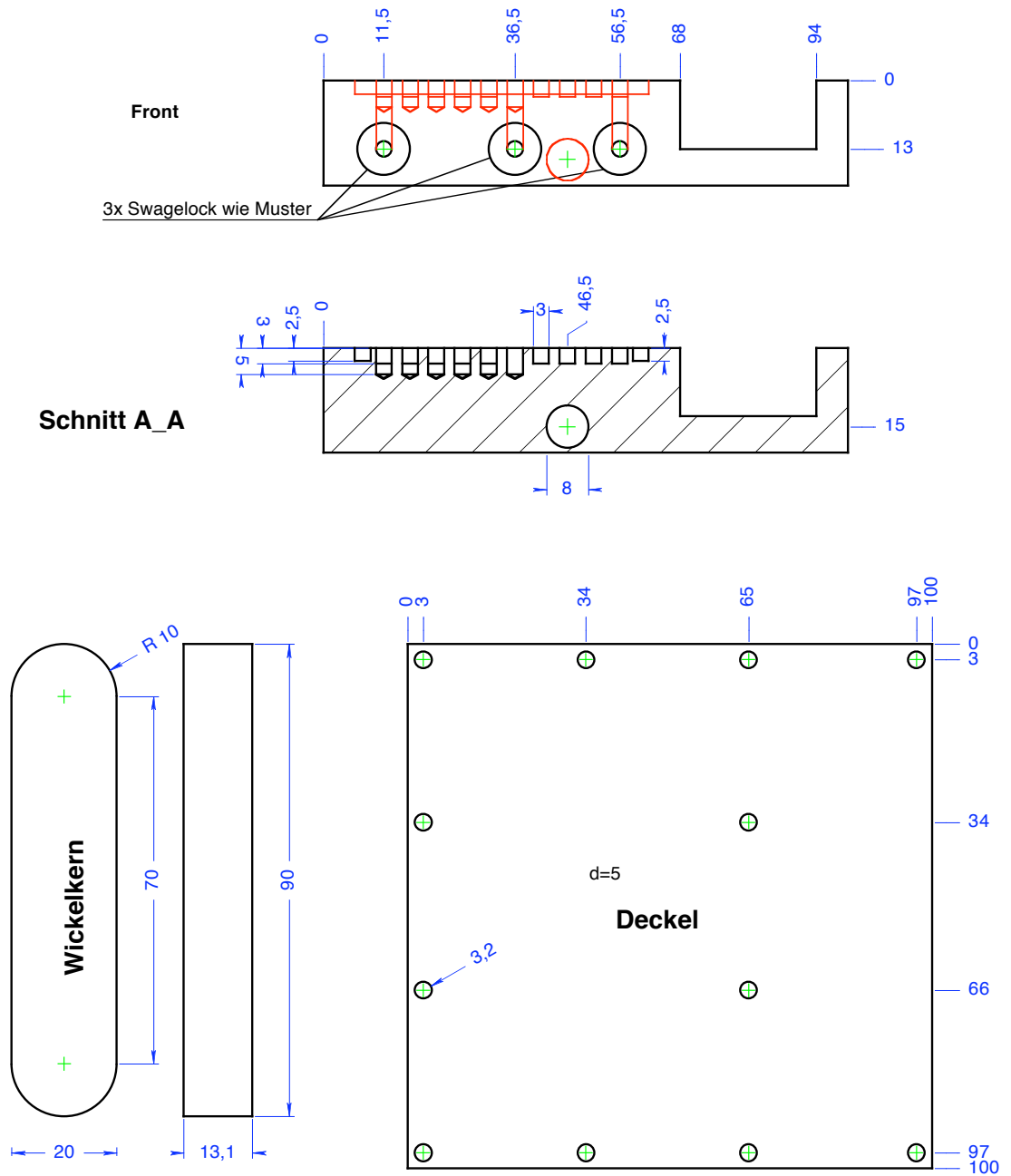


Abbildung B.5: Fertigungszeichnung: Deckel u. Wickelkern Verdampfer.

B.4 Zellhalter

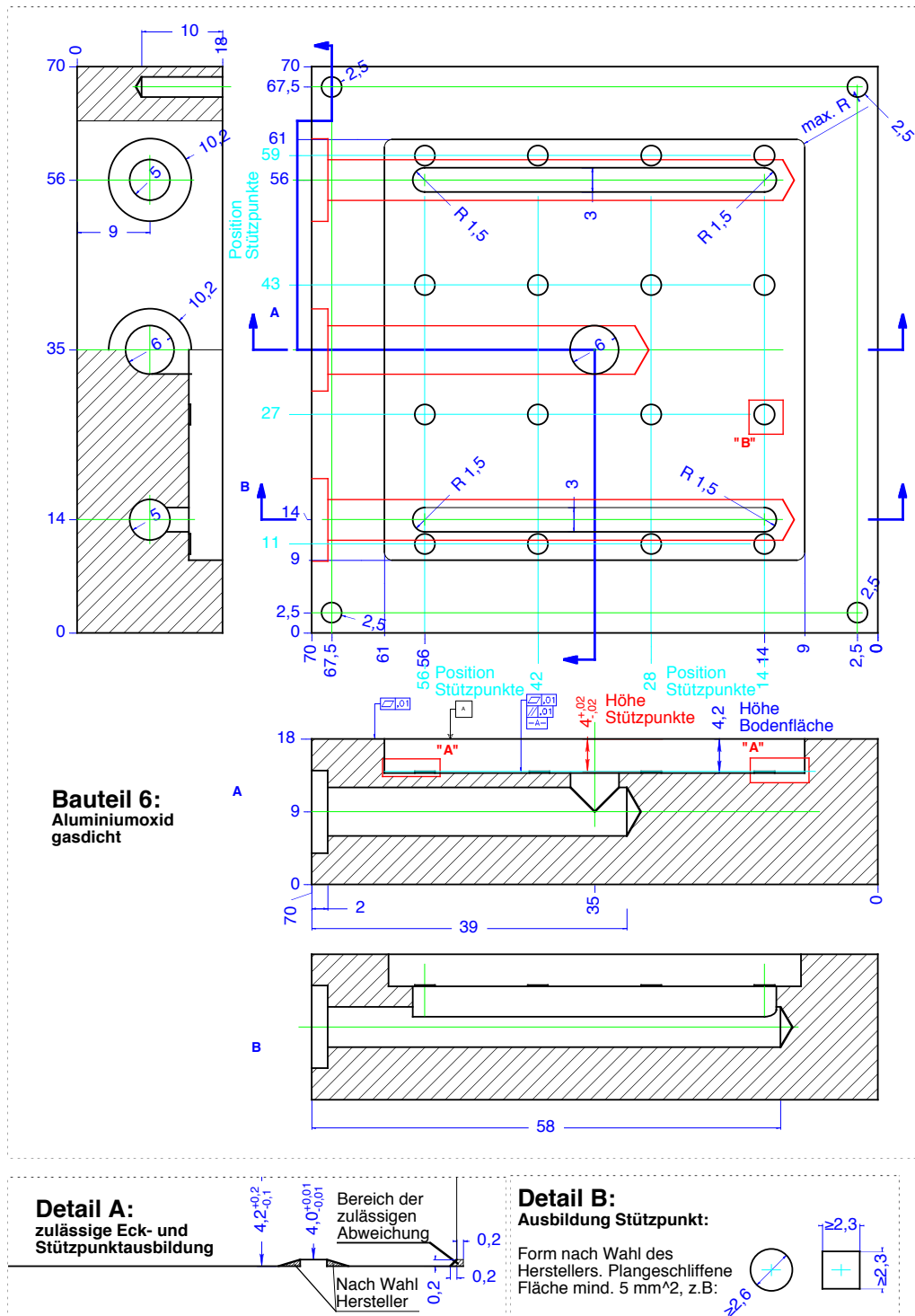


Abbildung B.6: Fertigungszeichnung: Unterteil Zellhalter.

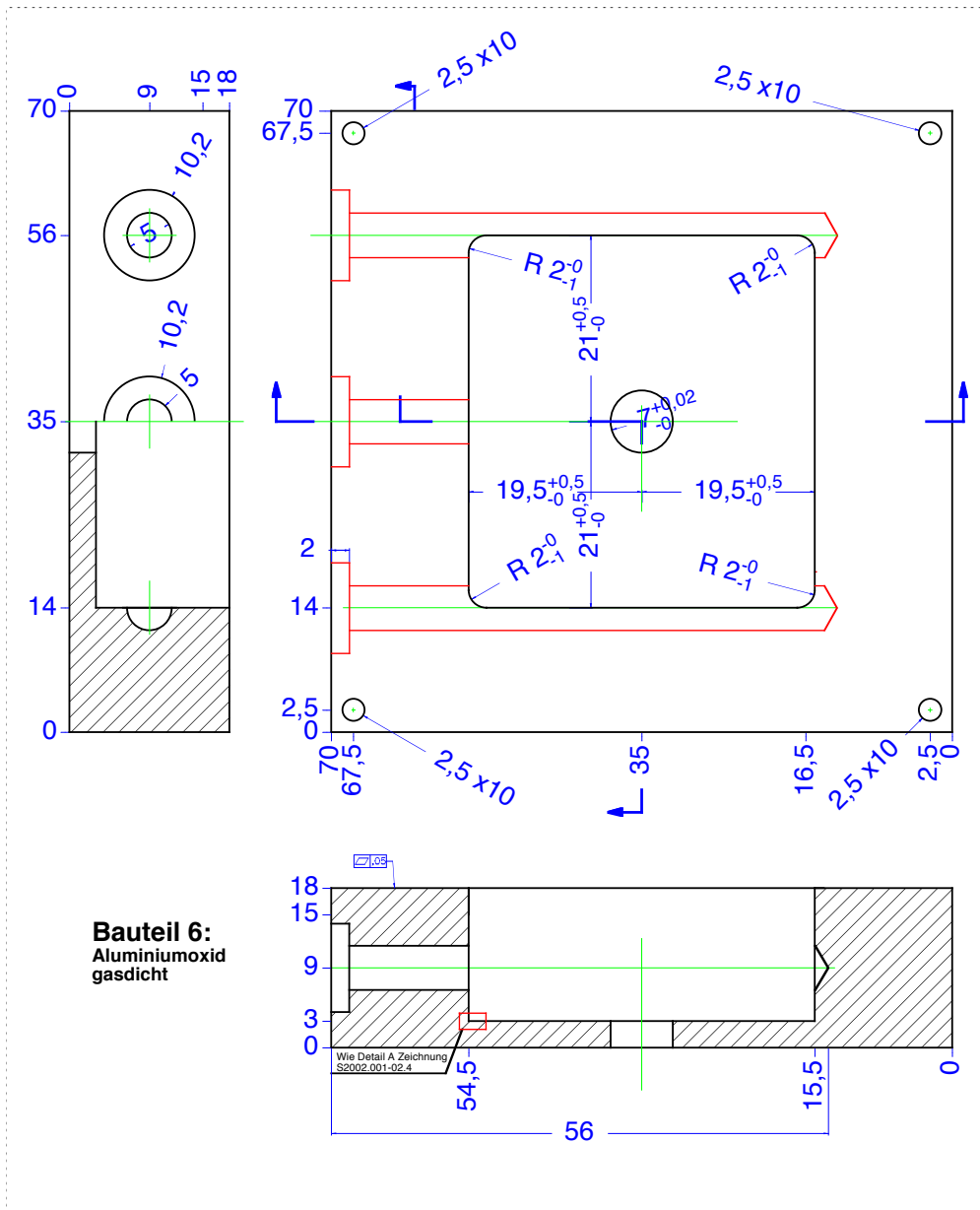


Abbildung B.7: Fertigungszeichnung: Oberteil Zellhalter.

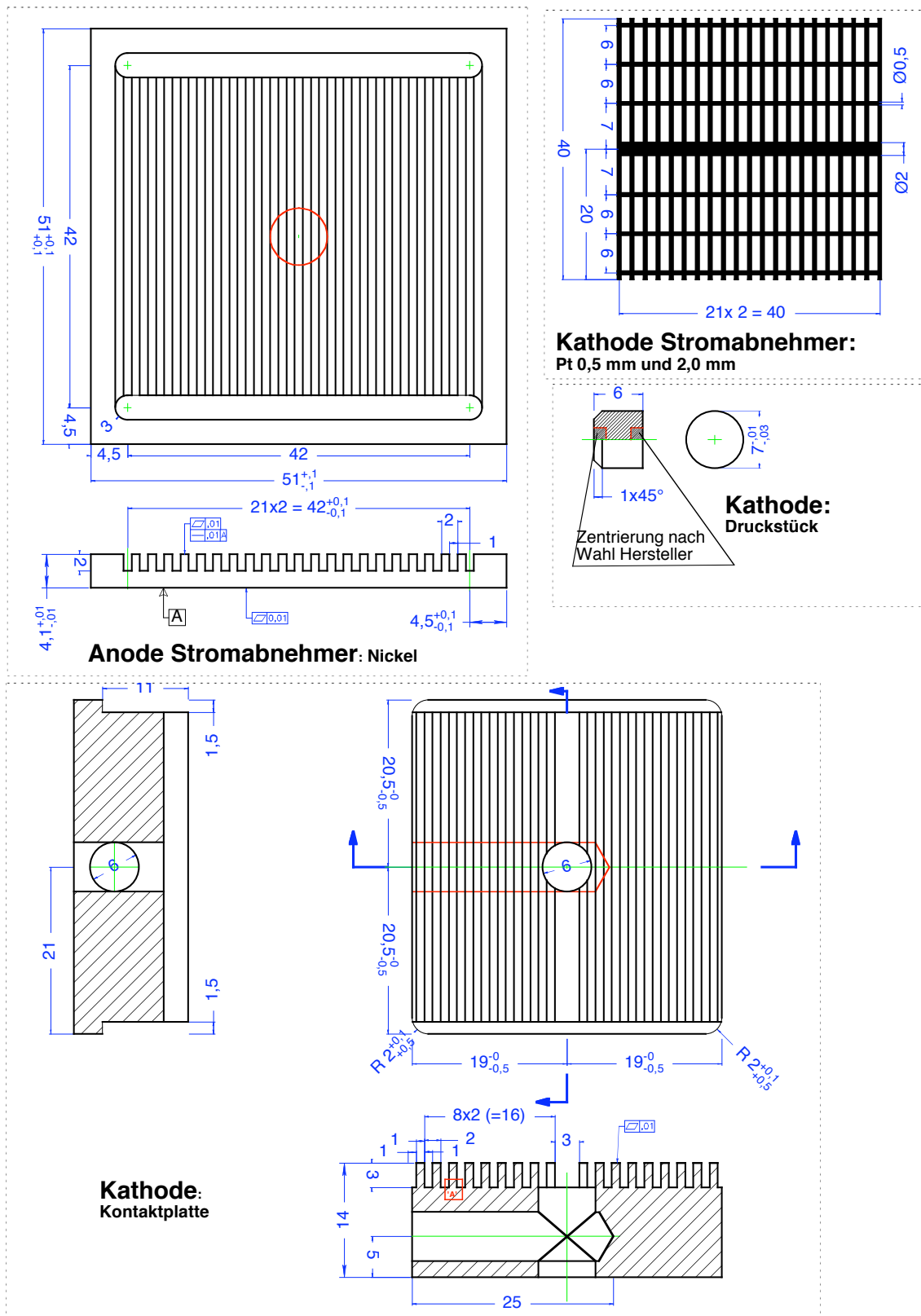


Abbildung B.8: Fertigungszeichnung: Anodenkontakt und Andruckplatte Kathode.

B.5 Dock

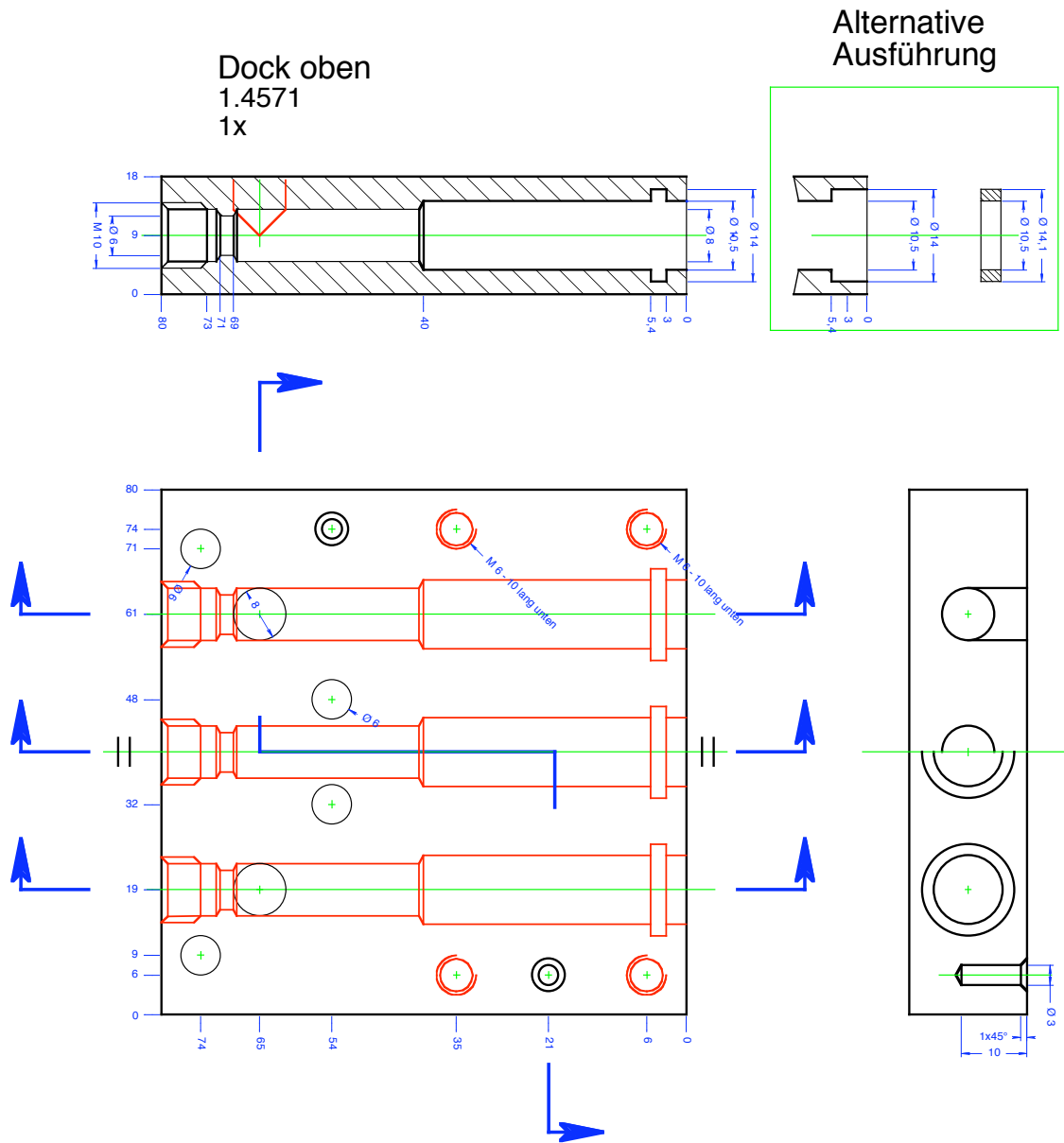


Abbildung B.9: Fertigungszeichnung: Oberteil Dock.

Dock unten
1.4571
1x

Alternative
Ausführung

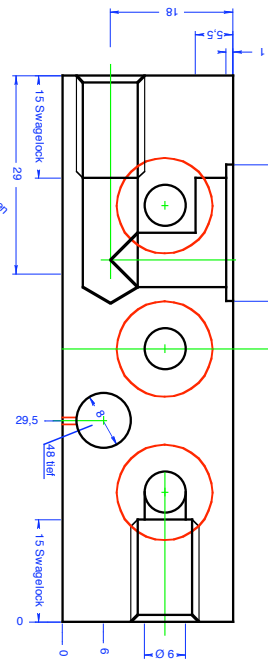
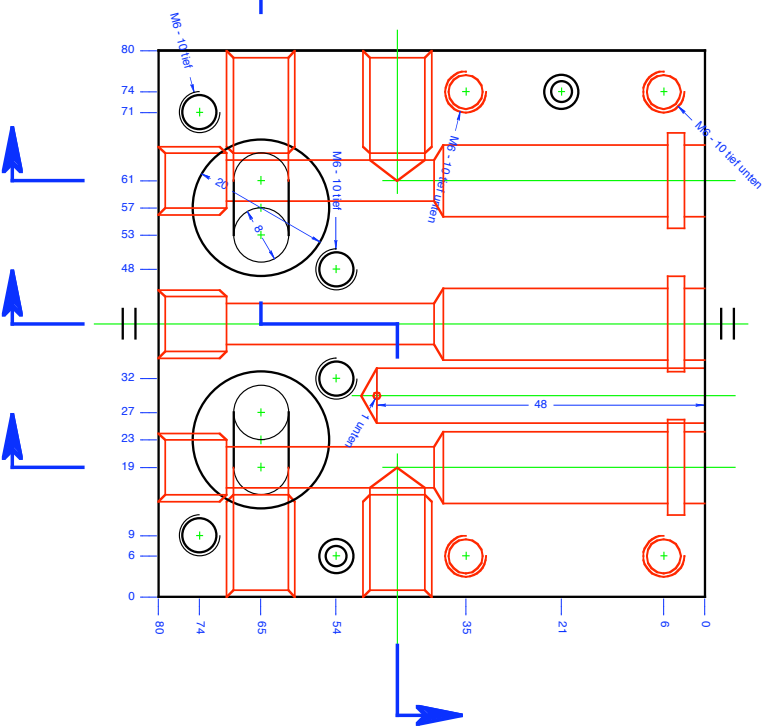
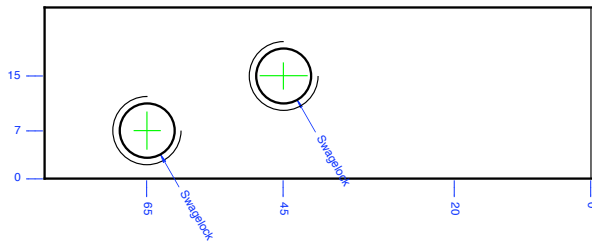
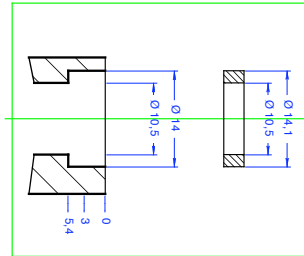
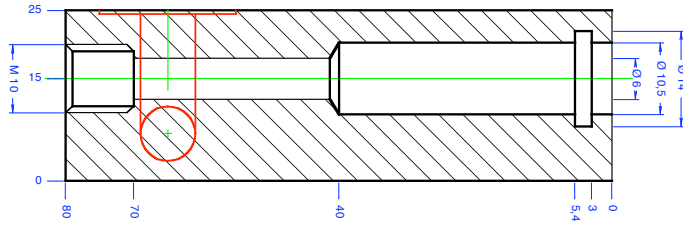


Abbildung B.10: Fertigungszeichnung: Unterteil Dock.

B.6 Stack

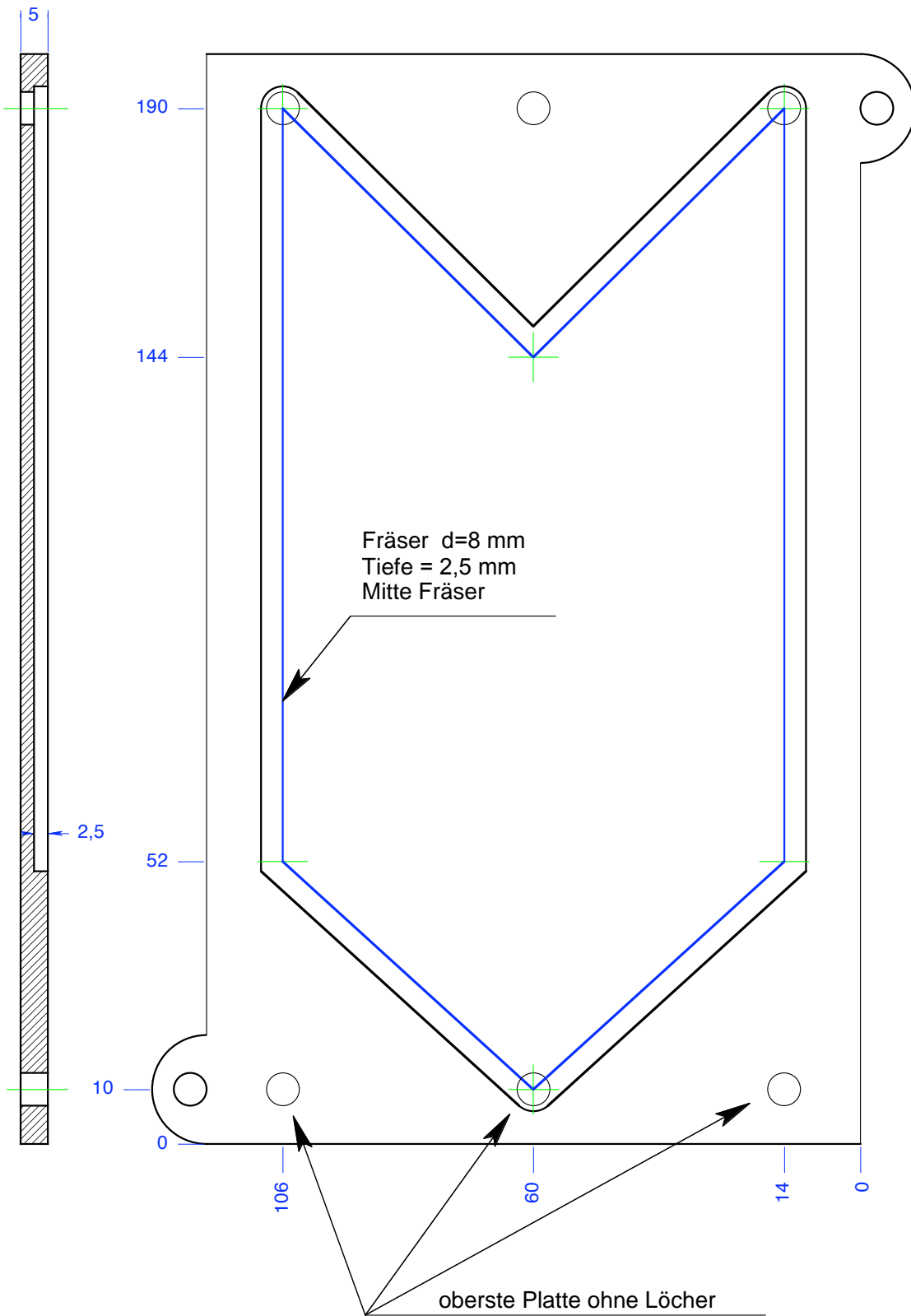


Abbildung B.11: Fertigungszeichnung: Interkonnektor Stack.

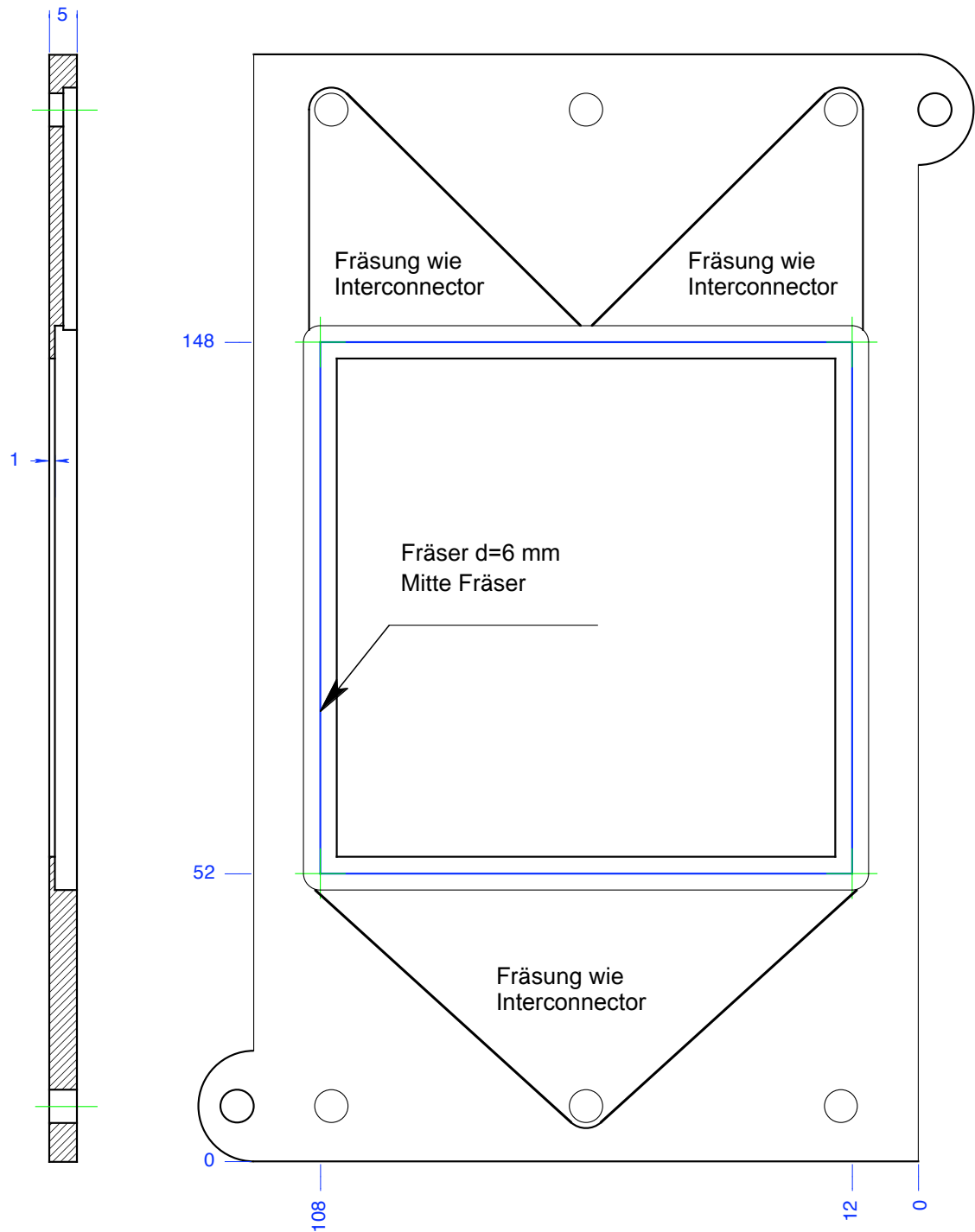


Abbildung B.12: Fertigungszeichnung: Zellaufnahme Stack.

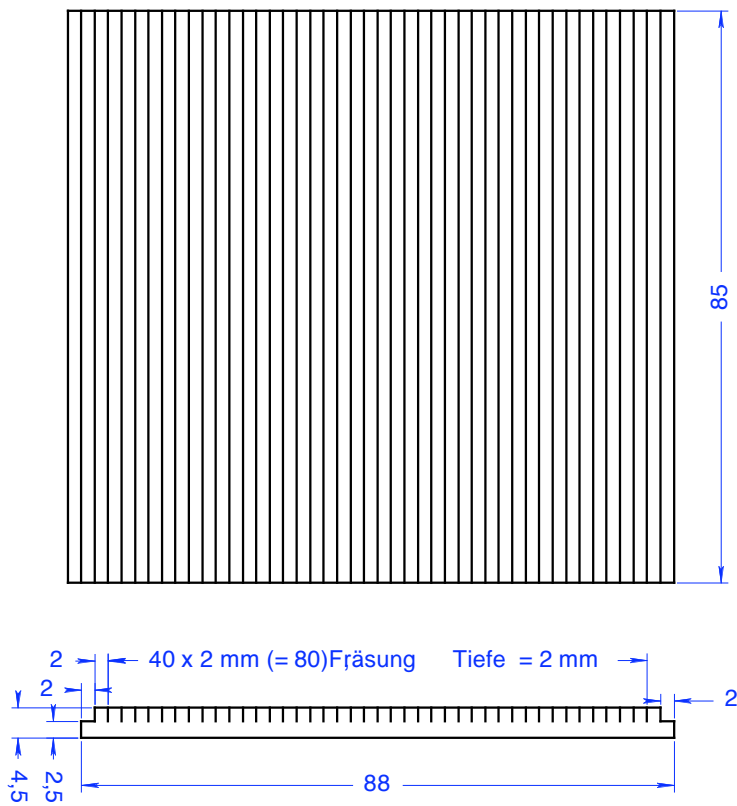


Abbildung B.13: Fertigungszeichnung: Kathodenkontakt Stack.

Literaturverzeichnis

- [1] Viessmann. *Fachreihe Photovoltaik - Strom von der Sonne*. Viessmann.
- [2] Steca. Prospect ‚Sunfreezer‘ - hocheffiziente Kühlschränke.
- [3] Geyer Electronic München, 2002. Tel. Beratung über mögliche Pufferbatterien für den Bereich ca. 10 kWh- 100 kWh.
- [4] Ulli Knechtel, 2002. Mündliche Mitteilung über einfache Stromgeneratoren, im Einsatz u.a. beim THW München.
- [5] APU ESE 1100 BS from Endress Elektrogerätebau GmbH, D-72658 Bempflingen.
- [6] APU HLW1-20 from WA Notstromtechnik GmbH, D-49134 Wallenhorst.
- [7] Erikko Fontell. Wärtsilä fuel cell program. *Finnish fuel Cell Seminar 2006*, 2006.
- [8] Thorstensen B. A parametric study of fuel cell system efficiency under full and part load operation. *Journal of Power Sources*, 92:9–16, 2001.
- [9] Frank Stodolsky, Linda Gaines, and Anant Vyas. Technology options to reduce truck idling. Technical report, Argonne National Laboratory, 2001.
- [10] Raj Choudhury et al. GM well-to-wheel analysis of energy use and greenhouse gas emissions of advanced fuel/vehicle systems. A european study, L-B-Systemtechnik GmbH, Daimlerstr. 15, 85521 Ottobrunn, 2002.
- [11] Andrew Armstrong. Well-to-wheels: Vehicle efficiency standards and climate change. Technical report, BP, 2003.
- [12] Inc Mizuho Information & Research Institute. Well-to-wheel analysis of greenhouse gas emissions of automotive fuels in the japanese context; well to tank report. Technical report, Mizuho Information & Research Institute, Inc, 2004.
- [13] Fuel cell handbook seventh edition, 2004.
- [14] P. Holtappels, U. Stimming, and P. Lamp. Concept for simple small scale SOFC system for automotive application. In H. Yokohawa and S.C. Singhal, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VII*, pages 265–274. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2001.
- [15] Peter Holtappels, Bernhard Braun, Sandra S. Liebermann, Matthias Rzepka, and Ulrich Stimming. Simulation of gasoline and diesel-fuelled, various sized SOFC power generation systems for mobile applications. In Joep Huijsmans, editor, *Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings Vol. 2*, pages 1175–1182. European Fuel Cell Forum, Morgenachstrasse 2F, CH-5452 Oberrohrdorf / Switzerland, 2002.

- [16] E. Batawi, W. Glatz, W. Kraussler, M. Janousek, B. Doggwiler, and R. Diethelm. Oxidation resistance & performance in stack tests of near-net shaped chromium-based interconnects. In S.C. Singhal and M. Dokiya, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VI*, pages 731–736. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 1999.
- [17] Sung Pil Yoon et al. Performance of anode-supported SOFC with Ni-YSZ or Ni-Ceria anode modified by sol-gel coating technique. In Joep Huijsmans, editor, *Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings Vol. 1*, pages 148–155. European Fuel Cell Forum, Morgenacherstrasse 2F, CH-5452 Oberrohrdorf / Switzerland, 2002.
- [18] Y. Sakaki, H. Miyamoto, H. Aiki, et al. Development of MOLB-type SOFC. In H. Yokohawa and S.C. Singhal, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VII*, pages 72–77. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2001.
- [19] H. Ranke and N. Schödel. Hydrogen production technology - status and new developments. *OIL GAS European Magazine*, 2004.
- [20] International Energy Agency. Key world energy statistics, 2004.
- [21] 400 MW-GuD-Kraftwerk Mainz-Wiesbaden; Pressemitteilung Fa. Siemens AG.
- [22] R.J. Gorte, H. Kim, and J.M. Vohs. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *Journal of Power Sources*, 106:10–15, 2002.
- [23] James Sun and Johnson Matthey. Hydrogen generation for PEM fuel cells. *Fuel Cell Today*, September 2001.
- [24] Karl Kordesch and Günter Simader. *Fuel Cells and their applications*, ISBN 3-527-28579-2. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [25] Anca Faur Ghenciu. Fuel processing catalysts for hydrogen reformat generation for PEM fuel cells. *Fuel Cell*, pages 17–19, april/may 2004.
- [26] Fuel cell handbook fifth edition, 2000.
- [27] G. Greiner and D. Menzel. Promotion and inhibition of Ni(CO)₄ formation on Ni(100): A kinetic investigation coupled with ESCA measurements. *J. Catal.*, 77(2):382–396, 1992.
- [28] P. De Groot, M. Coulon, and K. Dransfeld. Ni(CO)₄ formation on single Ni crystals: Reaction kinetics and observation of surface faceting induced by the reaction. *Surf. Sci.*, 94(1):204–220, 1980.
- [29] Erlend Bjørgum et al. Energetic mapping of Ni catalysts by detailed kinetic modeling. *J. Phys. Chem. B*, 109:2360–2370, 2005.
- [30] W.M. Shen, J.A. Dumesic, and Jr C.G. Hill. Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: Nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl. *J. Catal.*, pages 152–165, 1981.
- [31] Thomas Sperle, De Chen, Rune Lodeng, and Anders Holmena. Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst criteria for carbon free operation. *Applied Catalysis A*, 282:195–204, 2005.
- [32] Andre Weber, Bastian Sauer, Axel C. Mueller, Dirk Herbstritt, and Ellen Ivers-Tiffée. Oxidation of H₂, CO and methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet anodes. *Solid State Ionics*, 152-153:543–550, 2002.

- [33] David Waldbilliga, Anthony Woodb, and Douglas G. Ivey. Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 174:847–859, 2005.
- [34] Park S., Craciun R., Vohs J. M., and Gorte R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell: I. methane oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, 146:3603–3605, 1999.
- [35] Seungdoo Park, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *nature*, 404:265–267, 2002.
- [36] A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Aricò, L.R. Gullo, D. La Rosa, and V. Antonucci. Stabilisation of composite LSFCE–CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuelcells. *Journal of Power Sources*, 145:68–73, 2005.
- [37] V. Vashook, L. Vasylechko, J. Zosel, R.Müller, E. Ahlborn, and U. Gutha. Lanthanum–calcium chromites–titanates as possible anode materials for SOFC. *Solid State Ionics*, 175:151–155, 2004.
- [38] Shanwen Tao and John T. S. Irvine. Optimization of mixed conducting properties of $Y_2O_3ZrO_2TiO_2$ and $Sc_2O_3Y_2O_3ZrO_2TiO_2$ solid solutions as potential SOFC anode materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 165:12–18, 2002.
- [39] P. Holtappels, F.W. Poulsen, and M. Mogensen. Electrical conductivities and chemical stabilities of mixed conducting pyrochlores for SOFC applications. *Solid State Ionics*, 135:675–679, 2000.
- [40] Sossina M. Haile. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51:5981–6000, 2003.
- [41] S.P. Simner, J.P. Shelton, M.D. Anderson, and J.W. Stevenson. Interaction between $La(Sr)FeO_3$ SOFC cathode and YSZ electrolyte. *Solid State Ionics*, 161:11–18, 2003.
- [42] G.Ch.Kostogloudis, Ch.Ftikos, A.Ahmad-Khanlou, A.Naoumidis, and D.Stöver. Chemical compatibility of alternative perovskite oxide SOFC cathodes with doped lanthanum gallate solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 134:127–138, 2001.
- [43] Jae-Dong Kim, Goo-Dae Kim, Ji-Woong Moon, Yong il Park, Weon-Hae Lee, Koichi Kobayashi, Masayuki Nagai, and Chang-Eun Kim. Characterization of LSM–YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 143:379–389, 2001.
- [44] Y. L. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, and S. P. Jiang. Development of LSM/YSZ composite electrodes for thin film solid oxide fuel cells. In S.C. Singhal and M. Dokiya, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VIII*, pages 440–450. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2003.
- [45] Maria Brandmair. *Autothermal Reforming of n-Hexane over Supported Metal Catalysts*. PhD thesis, Lehrstuhl II für technische Chemie, TU München, 2005.
- [46] Mündliche Mitteilung, Lehrstuhl für Fluidmechanik der TUM.
- [47] ThyssenKrupp. *Krupp Edelstahlprofile: NIROSTA(R) 4541 - X6CrNiTi 18-10*. ThyssenKrupp.
- [48] Hee Sung Yoon, Seung Woo Choi, Dokyol Lee, and Byong Ho Kim. Synthesis and characterization of $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$ cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 93:1–7, 2001.

- [49] H. Uchida, S. Arisaka, and M. Watanabe. High performance electrodes for medium-temperature solid oxide fuel cells: Activation of La(Sr)CoO₃ cathode with highly dispersed Pt metal electrocatalysts. *Solid State Ionics*, 135:347–351, 2000.
- [50] V.A.C. Haanappel, D. Rutenbeck, A. Mai, S. Uhlenbruck, D. Siebold, H. Wesemeyer, B. Röwekamp, C. Tropartz, and F. Tietz. The influence of noble-metal-containing cathodes on the electrochemical performance of anode-supported SOFC. *Journal of Power Sources*, 130:119–128, 2004.
- [51] Corinna Wawrzyniak. Goldartikel in <http://www.planet-wissen.de/>.
- [52] I. Yasuda, Y. Baba, T. Ogiwara, H. Yakabe, and Y. Matsuzaki. Development of anode-supported SOFC for reduced-temperature operation. In H. Yokohawa and S.C. Singhal, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VII*, pages 131–139. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2001.
- [53] K. Föger, R. Donelson, and R. Ratnaraj. Demonstration of anode supported cell technology in kW class stack. In S.C. Singhal and M. Dokiya, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VI*, pages 95–100. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 1999.
- [54] Wolfgang Schnell. Messungen an SOFC-Einzelzellen mit methanhaltigen Brenngasen. Master's thesis, Physik Department, Technische Universität München, 2006.
- [55] Zuev A., Singheiser L., and Hilpert K. Defect formation and thermal expansion of perovskites on the basis of LaCrO₃ for solid oxide fuel cells. In S.C. Singhal and M. Dokiya, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VIII*, pages 817–831. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2003.
- [56] Christie G.M., Middleton P.H., and Steele B.C.H. In S.C. Singhal and H. Iwahara, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS III*, pages 315–324. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 1993.
- [57] Bert Rietveld, 2003. TEC Data of the ASC1 cells, sent from InDEC by E-Mail.
- [58] W. A. Meulenbergh, O. Teller, U. Flesch, H. P. Buchkremer, and D. Stöver. Improved contacting by the use of silver in solid oxide fuel cells up to an operating temperature of 800°C. *Journal of Materials Science*, 36:3189–3195, 2001.
- [59] C. Gindorf, K. Hilpert, H. Nabielek, et al. Chromium release from metallic interconnects with and without coatings. In Augustin J. McEvoy, editor, *Fourth European Solid Oxide Fuel Cell Forum Proceedings*, pages 845–854. European Fuel Cell Forum, Morgenacherstrasse 2F, CH-5452 Oberrohrdorf / Switzerland, 2000.
- [60] P.E. Gannon, C.T. Tripp, A.K. Knospe, C.V. Ramana, M. Deibert, R.J. Smith, V.I. Gorokhovskiy, V. Shutthanandan, and D. Gelles. High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr–Al–N multilayer and/or superlattice coatings. *Surface and Coatings Technology*, 188-189:55–61, 2004.
- [61] D. Gosh, R. Wang, E. Brule, and P.Tang. Performance of anode supported planar SOFC cells. In S.C. Singhal and M. Dokiya, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VI*, pages 822–829. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 1999.

- [62] Patent DE4016157 A1 from 1990.
- [63] D. Gosh, M.E. Pastula, R. Boersma, D. Prediger, M.Perry, A. Hovath, and J. Devitt. Development of low power SOFC systems for remote power and home cogen applications. In *Proceedings of the Fuel Cell Seminar*, pages 511–514, 2000.
- [64] Peter Kalsmeier. *Eintauchtiefen in thermische Systeme*. Klasmeier Kalibrier- und Messtechnik GmbH, Klasmeier Kalibrier- und Messtechnik GmbH, Browerstraße 39, 36039 Fulda.
- [65] Maria Brandmaier. Messprotokolle im Rahmen der Zusammenarbeit für das Projekt „Entwicklung eines Benzinreformers für einen SOFC-Brennstoffzellenantrieb in einem umweltfreundlichen Stadtfahrzeug“.
- [66] Hojda, Singheiser, and Quadackers. New investigation results of Crofer 22 APU. In *SECA meeting*, 2004.
- [67] Z. Gary Yang, Matt Walker, Gordon Xia, Prabhakar Singh, and Jeff Stevenson. Advanced alloy interconnect development. In *SECA CTP Review Meeting*, 2003.
- [68] Thomas Fich Pedersen, Peter B. Friehling, Jørgen B. Bilde-Sørensen, and Søren Linderoth. Corrosion behaviour of chromium steels for interconnects in solid oxide fuel cells. *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 6:H061, 2003.
- [69] Sangho Yoon, Joongmyeon Bae, Sunyoung Kim, and Young-Sung Yoo. Self-sustained operation of a kwe-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 192:360–366, 2009.
- [70] P. K. Cheekatamarla and A. M. Lane. Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells: I. activity tests and sulfur poisoning. *Journal of Power Sources*, 152:256–263, 2006.
- [71] S. H. D. Lee, D. V. Applegate, S. Ahmed, S. G. Calderone, and T. L. Harvey. Hydrogen from natural gas: Part i - autothermal reforming in an integrated fuel processor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:829–842, 2005.
- [72] Inyong Kang, Sangho Yoon, Gyujong Bae, Junghyun Kim, Seungwhan Baek, and Joongmyeon Bae. Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:3367–3381, 2009.
- [73] A. Docter and A. Lamm. Gasoline fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 84:194–200, 1999.
- [74] S.P. Jiang, J.G. Love, and L. Apateanu. Effect of contact between electrode and current collector on the performance of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 160:15–26, 2003.
- [75] D. Ghosh, E. Tang, M. Pery, D. Prediger, M. Pastula, and R. Boersma. Status of SOFC development at global thermoelectric. In H. Yokohawa and S.C. Singhal, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VII*, pages 100–110. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2001.
- [76] H. Y. Jung et al. Fabrication and performance evaluation of 3-cell sofc stack based on planar 10 cm x 10 cm anode-supported cells. *journal of power sources*, 159:478–483, 2006.
- [77] M. Ziomek-Moroz et al. Studies of scale formation and kinetics of crofer 22 apu and haynes 230 in carbon oxide-containing environment for sofc applications. *DOE/NETL-IR-2007-043*, 1:1–4, 2007.

- [78] JR Rostrup-Nielsen, J Sehested, and JK Norskov. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. In *ADVANCES IN CATALYSIS, VOL 47*, volume 47 of *ADVANCES IN CATALYSIS*, pages 65–139. ACADEMIC PRESS INC, 525 B STREET, SUITE 1900, SAN DIEGO, CA 92101-4495 USA, 2002.
- [79] Luca Andreassi, Claudia Toro, and Stefano Ubertini. Modeling carbon monoxide direct oxidation in solid oxide fuel cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 6:021307, 2009.
- [80] Rapeepong Suwanwarangkul and et al. Modeling of anode-supported SOFCs operating with H₂ and CO feed mixtures. In S.C. Singhal and M. Dokiya, editors, *SOLID OXIDE FUEL CELLS VIII*, pages 1348–1357. The Electrochemical Society, Inc., 65 South Main Street, Pennington, New Jersey 08534-2839, USA, 2003.
- [81] Inyong Kang, Yunhyeok Kang, Sangho Yoon, Gyujong Bae, and Joongmyeon Bae. The operating characteristics of solid oxide fuel cells driven by diesel autothermal reformat. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6298–6307, 2008.
- [82] Y. Yiang and A. V. Virkhar. Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode-supported sofcs. *Journal of the Electrochemical Society*, 150:A942–A951, 2003.
- [83] Michael B. Pomfret et al. In situ studies of fuel oxidation in solid oxide fuel cells. *Analytical Chemistry*, 79:2367–2372, 2007.
- [84] J. Zhang, P. Munroe, and D.J. Young. Microprocesses in nickel accompanying metal dusting. *Acta Materialia*, 56:68–77, 2008.
- [85] Olga Costa-Nunes, Raymond J. Gorte, and John M. Vohs. Comparison of the performance of cu-ceo₂-ysz and ni-ysz composite sofc anodes with h₂, co, and syngas. *Journal of Power Sources*, 141:241–249, 2005.
- [86] Florian Wiener. *Entwicklung eines Dichtungskonzepts mit elastischer Komponente für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. PhD thesis, Bochum, 2006.
- [87] Jingpeng Wang. Scale formation of sofc metallic interconnects in coal syngas, 2007.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Mentor, Univ. Prof. Dr. Ulrich Stimming, für die Überlassung des interessanten Themas bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank allen Mitarbeitern am Institut E 19 für interessante Diskussionen und Anregungen.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Familie, die mich während der Zeit unterstützt hat, und die in kritischen Augenblicken dafür sorgte, dass ich das Ziel doch nicht komplett aus den Augen verloren habe.