

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

**Entwicklung einer verkokungsresistenten und oxidationsstabilen Anode für die
oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**

der Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut

Das IGF-Vorhaben 17473 N der Forschungsvereinigung DECHEMA-Forschungsinstitut -
Stiftung bürgerlichen Rechts wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Frankfurt a.M., den 19. 09. 2014
Ort, Datum

Dr.-Ing. Jean-Francois Drillet
Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Drillet', written over a horizontal line.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1. Zusammenfassung und abschließende Bewertung..... | 1 |
| 2. Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse | 4 |
| 3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse..... | 7 |
| 3.1. Herstellung des Anodenmaterials in Pulverform | 7 |
| 3.1.1. Ni ₃ Sn ₂ -Herstellung über einen nasschemischen Ansatz | 7 |
| 3.1.2. Ni ₃ Sn ₂ -Herstellung durch ein thermisches Verfahren | 7 |
| 3.2. Ermittlung der katalytischen Aktivität des Ni ₃ Sn ₂ -Pulvers für die CH ₄ -Reformierung & Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Stabilität des Pulvers | 9 |
| 3.2.1. Experimenteller Aufbau | 9 |
| 3.2.2. Einfluss der Temperatur auf die Aktivität von Ni ₃ Sn ₂ - und Ni-Pulvermaterialien für die CH ₄ -Reformierung | 10 |
| 3.2.3. Einfluss der Gaszusammensetzung und Temperatur auf die Stabilität des Ni ₃ Sn ₂ -Materials | 12 |
| 3.3. Entwicklung einer Siebdruckpaste für die Anode..... | 14 |
| 3.4. Pasten für die Kathode..... | 16 |
| 3.5. Herstellung elektrolytgestützter Membran-Elektroden-Einheiten | 17 |
| 3.6. Untersuchungen im SOFC Messstand..... | 20 |
| 3.6.1. Aufbau der SOFC Steuer- und Kontrolleinheit | 20 |
| 3.6.2. ProboStat-Messzelle | 22 |
| 3.6.3. Probenvorbereitung und Durchführung der SOFC-Untersuchungen | 22 |
| 3.6.4. MEA ohne Stromkollektorschicht (MEA 1-3) | 23 |
| 3.6.5. MEA mit bei 1350°C gesinterter Ni ₃ Sn ₂ - bzw. Ni-Stromkollektor (MEA 5&6) | 23 |
| 3.6.6. MEA mit ungesinterter Ni-Stromkollektorschicht (MEA 7-9) | 27 |
| 3.6.7. Dauerbetrieb der MEA9 mit H ₂ /CH ₄ | 32 |
| 3.7. MEA Tests bei der Hexis AG | 36 |
| 3.8. Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse | 37 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 4. Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung | 38 |
| 5. Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten | 39 |
| 6. Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens | 39 |
| 7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft/Veröffentlichungen | 41 |
| 8. Förderhinweis und Danksagung | 42 |
| 9. Unterschriften | 43 |

1. Zusammenfassung und abschließende Bewertung

Das Hauptziel dieses Forschungsvorhabens bestand darin, einen oxidations- und verkokungsresistenten NiSn-Anodenkatalysator für den Betrieb von SOFC mit Methan bzw. Biogas zu entwickeln. In der Fachliteratur sind nur sehr wenige auf Ni basierende Systeme bekannt, bei denen im CH₄-Betrieb die 100 Stunden Marke überschritten wurde¹. In diesem Projekt wurde eine Betriebsdauer von 500-1000 Stunden bei einer Betriebstemperatur von 800-900°C anvisiert.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde das NiSn-Pulvermaterial zuerst über ein nasschemisches Verfahren (bis zu 5g pro Ansatz) aus Nickel- bzw. Zinnacetat als Prekursoren über eine Citrat/EDTA-Route (modifiziertes Pechinni-Verfahren) hergestellt. Im weiteren Projektverlauf konnten größere Mengen (bis zu 80g) des Ni₃Sn₂-Materials durch Aufschmelzen der entsprechenden Menge an metallischem Nickel und Zinn hergestellt werden, die anschließend in der Planetenmühle zerkleinert wurden. Die Bildung der Ni₃Sn₂-Phase wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) nachgewiesen. REM-Aufnahmen des Pulvers zeigen viele Partikel unter 2 µm, aber auch immer noch Partikel mit einer Korngröße um die 10 µm. Eine spezifische BET-Oberfläche von 0,4-0,6 m²/g wurde ermittelt.

Die katalytische Aktivität des NiSn-Materials für die CH₄-Reformierung wurde in einem Keramik-Rohrreaktor und unter SOFC-Bedingungen untersucht und die gasförmigen Reaktionsprodukte im Gaschromatographen analysiert. Die Versuche im Quarzglas-Reaktor wurden bei 5-100% CH₄ in Ar + 10 Vol.% H₂O durchgeführt. Hierbei konnten H₂, CO und sehr geringe Mengen an CO₂ nachgewiesen werden. Zur Untersuchung der Stabilität des Ni₃Sn₂-Materials wurde das Pulver bei Temperaturen von 600-1000°C unter verschiedenen Atmosphären für 4h im Quarzglas-Reaktor ausgelagert. Die Phasenzusammensetzung der behandelten Pulver wurde anschließend mit XRD untersucht. Bei der Auslagerung unter reduzierten bzw. nicht oxidierenden Bedingungen in H₂/Ar oder Ar fand die Bildung einer neuen Ni₃Sn-Phase statt. Unter oxidierenden Bedingungen wurde das Material erwartungsgemäß zwar zu NiO und SnO₂ oxidiert, die unter reduzierenden Bedingungen erneut zu Ni₃Sn₂ reduziert werden konnten. Nach der Auslagerung unter CH₄/H₂O-Atmosphäre wurde keine Kohlenstoffabscheidung am Pulvermaterial beobachtet. Im Röntgendiffraktogramm des behandelten Pulvers wurden neben der Ni₃Sn-Phase allerdings zusätzliche SnO₂-Reflexe identifiziert. Zur Beurteilung der CH₄-Reformierung in der SOFC wurde die Gaszusammensetzung bei OVC und 100 mA und 900°C mit dem GC analysiert. Bei offenem Stromkreis wurde analog zum katalytischen CH₄-Reformierungsexperiment im Quarzglas-Reaktor H₂ und CO detektiert. Bei 100 mA (U=650 mV) und 3 Vol.% H₂O wurde kein Signal mehr

¹ W. Wang, C. Su, Y. Wu, R. Ran, Z. Shao, Progress in Solid Oxide Fuel Cells with Nickel-Based Anodes Operating on Methane and Related Fuels, Chemical Reviews, 113, (2013) 8104–8151

Zusammenfassung und abschließende Bewertung

beobachtet, was für eine vollständige elektrochemische Umsetzung des H_2 zu H_2O spricht. In beiden Fällen wurde kaum CO_2 detektiert.

Anschließend wurde eine Ni_3Sn_2 /YSZ-Anodenpaste für die MEA Herstellung entwickelt, die mit Hilfe einer Siebdruckmaschine auf 3YSZ-Membran-Elektrolyte gedruckt wurde. Die MEA wurde anschließend bei $1350^\circ C/4h$ gesintert bzw. kalziniert. Für die Herstellung der Kathode wurde eine Paste mit Lanthan-Strontium-Manganit (LSM)/YSZ zur Herstellung der funktionalen Kathode und eine Paste mit LSM für die Kathoden-Stromkollektorschicht von der Fa. Hexis zur Verfügung gestellt. Beide Pasten wurden nacheinander mit der Siebdruckanlage auf die MEA gedruckt und anschließend 4h bei $1100^\circ C$ gesintert. Die Dicke der jeweiligen Schichte wurde anhand von REM-Untersuchungen an durchtrennten MEAs bestimmt und bei der funktionellen Anodenreaktions-, Kathodenreaktions- und Kollektorschicht auf 30-35, 10 und 50 μm geschätzt. Zur Steigerung der Kontaktfläche zwischen dem Au-Netz und der Ni-Anode wurde bei den letzten MEAs eine YSZ-freie Ni oder Ni_3Sn_2 -Stromkollektorschicht (*engl.* current collecting layer, CCL) auf die funktionale Ni_3Sn_2 /YSZ-Anode appliziert.

Zur experimentellen Durchführung der SOFC-Experimente wurde ein eigenes Steuer- und Kontrollsystem aufgebaut, das einen sicheren Dauerbetrieb der MEA mit Wasserstoff bzw. Methan gewährleistete. Die MEAs wurden anhand von U/i-Kennlinien und Impedanzspektren mit H_2 -, CH_4 - bzw. H_2/CH_4 -Gemischen als Anodengasbrenngas und synthetischer Luft als Kathodengas bei 850 bzw. $900^\circ C$ charakterisiert. Die besten Ergebnisse wurden mit der MEA9 mit einer zusätzlichen Ni-Stromkollektorschicht und einem Nickel-Netz an der Anode erzielt. Im H_2 -Betrieb konnte bei $900^\circ C$ eine Leistungsdichte von 155 mW/cm^2 erreicht werden. Innerhalb der ersten 100 Betriebsstunden wurde allerdings eine starke und kontinuierliche Abnahme der Zellspannung beobachtet. Daher wurde die Betriebstemperatur im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf $850^\circ C$ herabgesetzt. Bei dieser Temperatur wurde im H_2 -Betrieb eine maximale Leistungsdichte von 100 mW/cm^2 ermittelt. Im anschließenden CH_4 -Dauerbetrieb bei $850^\circ C$ zeigte die MEA9 eine über 650h nahezu konstante Leistungsdichte von 53 mW/cm^2 . Der Dauerversuch musste wegen umfangreichen Bauarbeiten im Institut leider unterbrochen werden. Bei der Fa. Hexis wurde eine NiSn-MEA mit einem 6SCSZ-Elektrolyt hergestellt und bei $850^\circ C$ mit H_2 , H_2/CO und H_2/H_2S als Anodenbrenngas bzw. auf ihre Redox-Stabilität hin untersucht. Im reinen H_2 -Betrieb erzielte die MEA eine Leistungsdichte von 220 mW/cm^2 bei einem Strom von 300 mA/cm^2 . Nach den Redoxzyklen wurde ein leichter Anstieg der Zellspannung beobachtet. Der Versuch mit 10 ppm H_2S im Anodengas führte zu einem rapiden Abfall der Zellspannung.

Abschließende Bewertung:

Das Hauptziel des Vorhabens, nämlich der Betrieb einer SOFC mit CH₄ über 500 Stunden wurde erreicht.

2. Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

| AP# | Zielsetzung gemäß Forschungsantrag | Erzieltes Projektergebnis | Zielsetzung erreicht? |
|-----|---|--|-----------------------|
| 1 | Herstellung des Anodenmaterials in Pulverform | Das Ni_3Sn_2 -Anodenmaterial wurde in Pulverform hergestellt. Größere Mengen (bis zu 80g) wurden durch Aufschmelzen stöchiometrischer Mischungen von Ni- und Sn-Metall hergestellt. Das Material wurde anschließend mechanisch für 4h in der Kugelmühle zerkleinert. | ja |
| 2 | Testen der katalytischen Aktivität des modifizierten Ni/YSZ Pulvers für die CH_4 -Reformierung | Das Ni_3Sn_2 -Pulvermaterial war aktiv für die CH_4 -Reformierung. Bei Versuchen mit dem Pulver in einem Keramik-Rohrreaktor konnte mit Hilfe der Gaschromatographie im Temperaturbereich von 600-1000°C bei einem Gasstrom von 5-100% $\text{CH}_4/\text{Ar} + 10$ Vol.% H_2O die Reaktionsprodukte H_2 , CO , CO_2 im Abgas nachgewiesen werden. Die Stabilität des Ni_3Sn_2 -Materials wurde im Quarzglas-Rohrreaktor für 4h unter Ar , H_2/Ar , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ und Luft untersucht und anschließend mit XRD analysiert. Unter nichtoxidierenden Bedingungen wurde die Bildung einer Ni_3Sn -Phase beobachtet. Nach Auslagerung in $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ wurden zusätzliche SnO_2 -Reflexe identifiziert. An Luft wurde das NiSn -Material zu NiO und SnO_2 oxidiert. Dieser Vorgang war reversibel. Das NiO/SnO_2 -Pulvergemisch konnte anschließend nach 4h in H_2/Ar teilweise wieder zu Ni_3Sn_2 reduziert werden. Die aus den XRD-Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wurden durch TGA-Messungen bestätigt. | ja |
| 3 | Entwicklung einer Siebdruckpaste für die Anode | Es wurden zuerst 1:1 Ni_3Sn_2 :YSZ -Pulver in der Kugelmühle hergestellt. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurde der Ni_3Sn_2 -Metallanteil später auf 60 Gew.% erhöht. Anschließend wurden Pasten mit unterschiedlichen Feststoffanteilen (50-80%) mit Terpeneol/Ethylcellulose als Bindemittel für die Siebdruckbeschichtung hergestellt. Durch Optimierung der Pastenzusammensetzung konnte | ja |

Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

| AP# | Zielsetzung gemäß Forschungsantrag | Erzieltes Projektergebnis | Zielsetzung erreicht? |
|--------------------------------|---|--|---------------------------------|
| | | <p>die Dicke der Anoden-Reaktionsschicht auf 25-30 µm nach dem Sintern angepasst werden. Zur Verbesserung der Kontaktierung der Anodenreaktionsschicht mit dem Stromkollektor wurden auf Ni- bzw. Ni₃Sn₂-basierende Pasten mit einem Feststoffanteil von ca. 70% hergestellt. Für die Kathodenbeschichtung wurden zwei Pasten K1 und K2 mit LSM/YSZ bzw. LSM von der Fa. Hexis AG zur Verfügung gestellt.</p> | |
| <p align="center">4</p> | <p>Herstellung planarer elektrolytgestützter Membran-Elektroden-Einheiten</p> | <p>Die im Arbeitspaket 3 hergestellten Pasten wurden mit Hilfe einer Siebdruckmaschine vom Typ EKRA1 auf 135 µm dicke 3YSZ-Membran-Elektrolyte (CeramTec) gedruckt. Mit allen hergestellten Pasten wurde eine gleichmäßige und reproduzierbare Auftragung und Trocknung erreicht. Die mit der Anodenpaste bedruckten Keramik-Membranen wurden bei 1350°C für 4h an Luft gesintert bzw. Kalziniert. Nach Auftragung der beiden Kathodenpasten wurde die MEA erneut bei 1100°C für 4h an Luft gesintert.</p> | <p align="center">ja</p> |
| <p align="center">5</p> | <p>Betrieb der Zellen mit Wasserstoff und Methan im SOFC-Messstand</p> | <p>Gemäß dem Antrag wurde ein MEA-Prüfstand vom Typ HT-1200 der Fa. Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG bestehend aus einem vertikalen Röhrenofen Novotherm HT1200 der Fa. Novocontrol mit geschlossener Probenzelle vom Typ ProboStat A der Fa. Norwegian Ceramics AS (NorECS) angeschafft. Für den sicheren Betrieb der Zelle wurde eine Steuer- und Kontrolleinheit aufgebaut. Die MEAs wurden in der ProboStat-Zelle anhand von U/i-Kennlinien und Impedanzspektren mit H₂ bzw. CH₄ bei 850 bzw. 900°C charakterisiert. Die Untersuchungen wurden mit 100 ml/min 10-100% H₂/Ar bzw. CH₄/Ar + 3 Vol.% H₂O an der Anode und mit 100 bzw. 200 ml/min synthetischer Luft an der Kathode durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden mit der MEA9 mit zusätzlicher Ni-Stromkollektorschicht und einem Nickel-Netz an der</p> | <p align="center">ja</p> |

Gegenüberstellung der geplanten und erzielten Ergebnisse

| AP# | Zielsetzung gemäß Forschungsantrag | Erzieltes Projektergebnis | Zielsetzung erreicht? |
|------------|---|---|------------------------------|
| | | <p>Anode erzielt. Im H₂-Betrieb konnte bei 900°C Betriebstemperatur Anfangs eine Leistungsdichte von 155 mW/cm² erreicht werden. Im Verlauf der ersten 100h sank die Zellspannung kontinuierlich, so dass die weiteren Untersuchungen bei 850°C durchgeführt wurden. Hier konnte im H₂-Betrieb eine Leistungsdichte von 100 mW/cm² ermittelt werden. Im anschließenden Dauerbetrieb mit CH₄ wurde eine nahezu konstante Leistungsdichte von 53 mW/cm² über 650h gemessen. Es wurden Vergleichstests bei der Hexis AG mit einer NiSn-MEA durchgeführt. Hierbei wurden das Verhalten bei der Redoxzyklisierung der Anode und der Einfluss von H₂S im Anodenbrenngas auf die MEA-Leistung untersucht.</p> | |
| 6 | EIS | Die MEA wurden routinemäßig mit Hilfe der Impedanzspektroskopie charakterisiert. | ja |
| 7 | Modellierung mit COMSOL | Aus Zeitmangel konnte dieses Arbeitspaket nicht bearbeitet werden. | nein |
| 8 | Charakterisierung mit XRD, REM/EDX, Mikrosonde, BET, thermischer Dilatometrie | Das hergestellte Ni ₃ Sn ₂ -Pulvermaterial wurde mit Hilfe von XRD und, BET-Analyse charakterisiert. Zur Ermittlung der jeweiligen Schichtdicke und Partikelgröße wurden Querschliffe von ausgewählten MEA mit REM/EDX und im Lichtmikroskop untersucht. | ja |

3. Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Im Folgenden wird auf die Beschreibung des Projektablaufs und die relevantesten Ergebnisse näher eingegangen.

3.1. Herstellung des Anodenmaterials in Pulverform

Im AP1 wurde der Anodenkatalysator für die Membran-Elektroden-Einheit (*engl.* Membrane-Electrode-Assembly, MEA) hergestellt. Für die Synthese der intermetallischen Ni_3Sn_2 -Phase wurden zwei Routen erprobt. Zu Anfang wurde über ein einfaches, leicht handhabbares nasschemisches Verfahren – einer modifizierten Pechini-Methode – ein homogen verteiltes NiO/SnO_2 -Pulver hergestellt. Diese Methode ist allerdings sehr zeitaufwendig, und vor allem zur Herstellung größerer Mengen nur bedingt geeignet. Daher wurde nach einem effektiveren Prozess gesucht. Hierzu bietet sich ein thermisches Verfahren an, bei dem die Ni_3Sn_2 -Phase direkt durch Schmelzen von metallischen Ni- und Sn-Pellets entsteht.

3.1.1. Ni_3Sn_2 -Herstellung über einen nasschemischen Ansatz

Für den nasschemischen Ansatz wurden Nickel- bzw. Zinnacetat als Prekursoren in Wasser mit den Chelatbildnern Zitronensäure und Ethylendiamintetraacetat (EDTA) komplexiert und Ethylenglykol als Kondensationsmittel hinzugegeben. Das Gemisch wurde anschließend so lange am Siedepunkt erhitzt, bis eine zähe, kandisartige Masse entstand (ca. 3h).

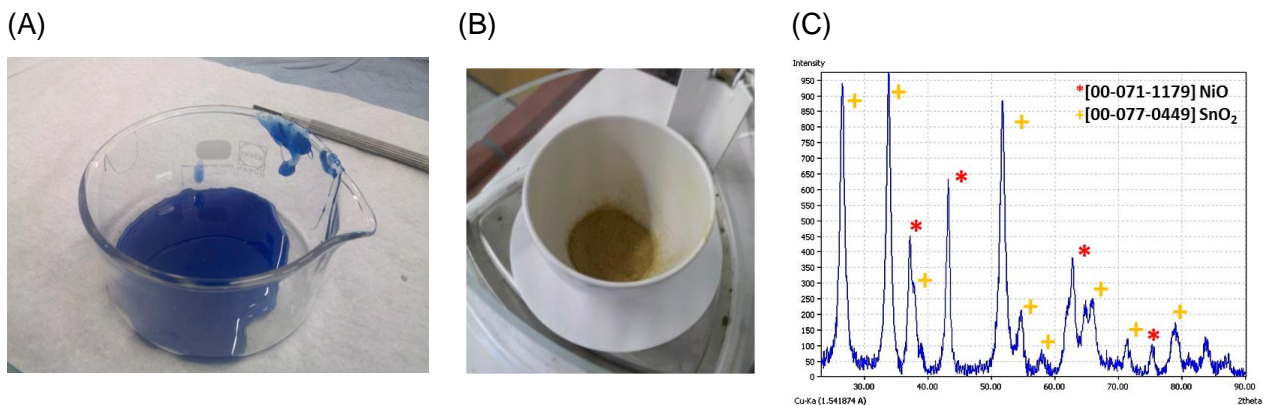


Abbildung 1: (A) Gelartiges Ni/Sn-Gemisch nach Eindampfen, (B) NiO/SnO_2 -Pulver nach dem Kalzinieren bei 600°C und (C) XRD-Spektrum des NiO/SnO_2 -Pulvers.

Nach dem Abkühlen wurde diese im Mörser zerkleinert und mindestens für 2h im Trockenschrank bei 80°C gelagert (siehe Abbildung 1). Nach erneutem Zerkleinern im Mörser wurde das Pulver bei 600°C an Luft kalziniert. Das Röntgen-Diffraktogramm des Mischoxid-Pulvers ist in Abbildung 1C dargestellt (Bruker D8 Advance XRD, *engl.* X-ray diffraction, Cu K- α).

3.1.2. Ni_3Sn_2 -Herstellung durch ein thermisches Verfahren

Beim thermischen Verfahren wurde ein entsprechendes stöchiometrisches Gemisch von Pellets der Metalle, z. B. 34,1 g Ni und 45,9 g Sn, unter Argon-Atmosphäre im Schleuderguss-Ofen aufgeschmolzen. Da das Ni_3Sn_2 , wie die meisten intermetallischen Phasen, relativ spröde ist, konnte der Gusskörper zuerst mechanisch zerkleinert und anschließend 4h mit 5 Zirkonoxid-Kugeln (Retsch, 20 mm \varnothing) in der Kugelmühle (Retsch, PM 100) zu einem feinen Pulver gemahlen werden (siehe Abbildung 2). Das nach dieser Methode hergestellte Ni_3Sn_2 -Pulvermaterial wurde für die Versuche in AP2 bzw. für die Pastenherstellung verwendet.

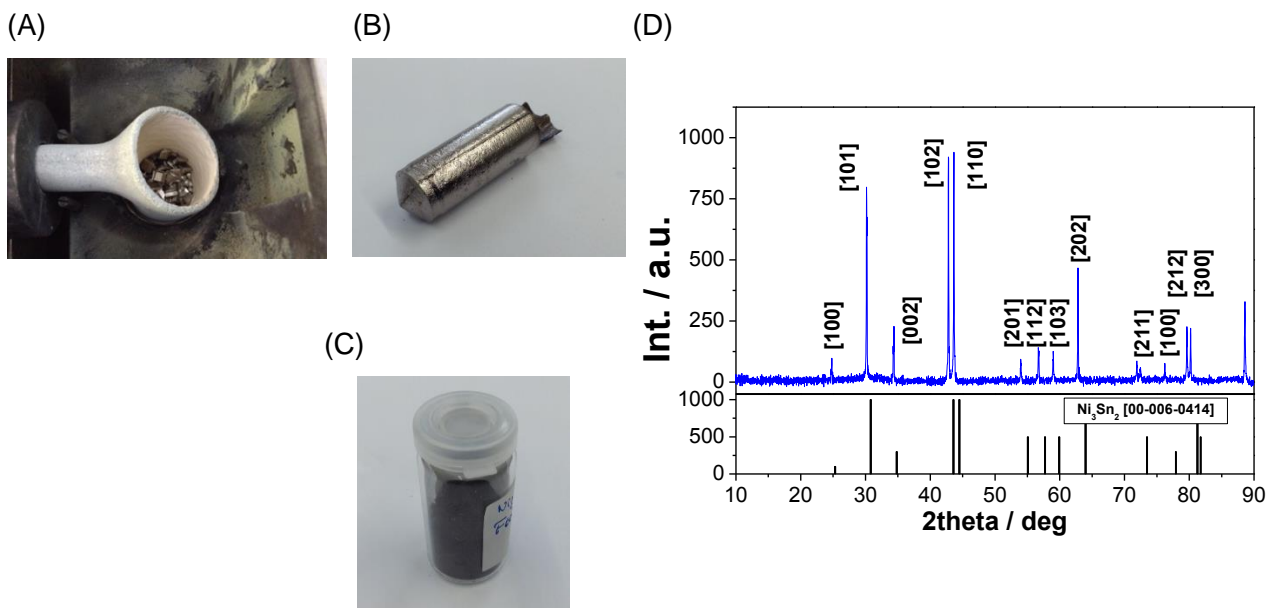
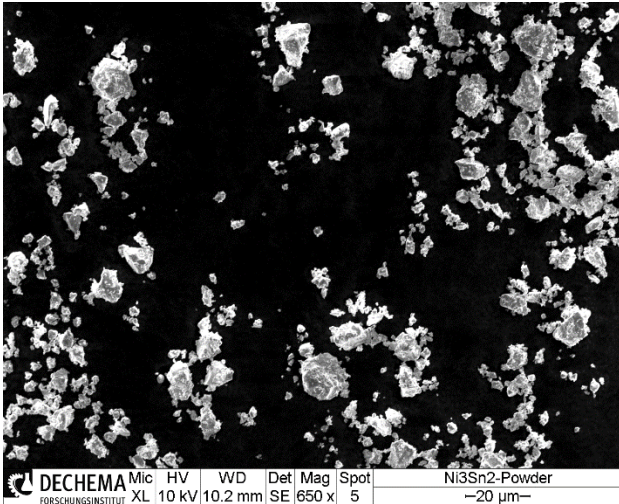


Abbildung 2: (A) Metalle im Durham-Tiegel des Schleuderguß-Ofens, (B) Gusskörper nach Aufschmelzen des Ni/Sn-Gemischs, (C) Ni_3Sn_2 -Pulver und (D) XRD-Spektrum des Ni_3Sn_2 -Pulvers.

100 g des Pulvermaterials wurden für die Herstellung einer Anodenpaste und für einen Vergleichstest an die Firma Hexis AG übersandt. Abbildung 3 zeigt REM-Aufnahmen des Pulvers (Phillips XL40 mit EDAX CDU Leap Detektor). Wie aus den Aufnahmen ersichtlich, besteht das Pulver im Wesentlichen aus Partikeln kleiner als 2 μm , aber auch aus einigen größeren Partikeln im Bereich von 10-20 μm . Die Zusammensetzung des Pulvers wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl.* energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) bestimmt. Hierbei wurde wie erwartet ein Ni:Sn Atomverhältnis von 60:40 gemessen.

(A)



(B)

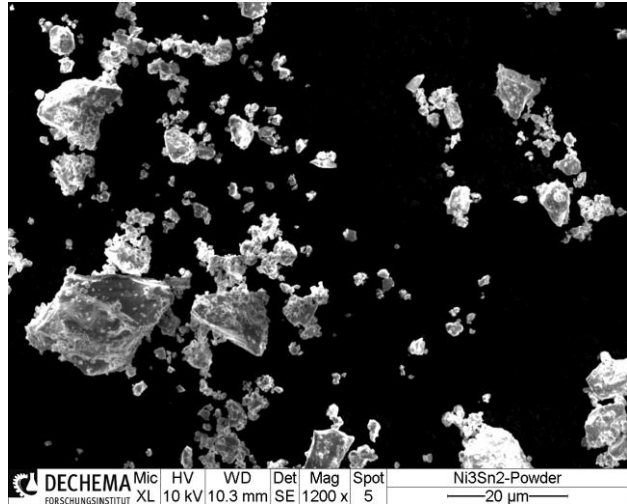


Abbildung 3: REM-Aufnahmen des Ni_3Sn_2 -Pulvers nach 4h in der Kugelmühle (A) in 650-facher und (B) in 1200-facher Vergrößerung

Die spezifische Oberfläche des Ni_3Sn_2 -Pulvers wurde in einer BET-Apparatur (Typ Sorptomatic 1990, Fa. Porotec) mit Stickstoff als Adsorptiv ermittelt. Zur Vorbereitung wurden die Proben für 2h im Hochvakuum (10^{-4} Torr) bei 130°C vorbehandelt und anschließend die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen bei der Siedetemperatur von Stickstoff (ca. 77 K) aufgenommen. Aus der 2- bzw. 3-Parameter-BET-Gleichung (lineare Regression bzw. Simplex-Fit) wurden spezifischen BET-Oberflächen im Bereich von $0,4\text{-}0,6\text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt.

3.2. Ermittlung der katalytischen Aktivität des Ni_3Sn_2 -Pulvers für die CH_4 -Reformierung & Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Stabilität des Pulvers

3.2.1. Experimenteller Aufbau

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität des im AP1 hergestellten Anodenmaterials wurde ein Versuchsaufbau bestehend aus einem Rohrreaktor (Probostat-Zelle für Tabletten oder Quarzglas-Reaktor für Pulver), einer Gasmischeinheit, einem Befeuchter, einem Abscheider und einem Gaschromatographen für die Gasanalytik aufgebaut (siehe Abbildung 4).

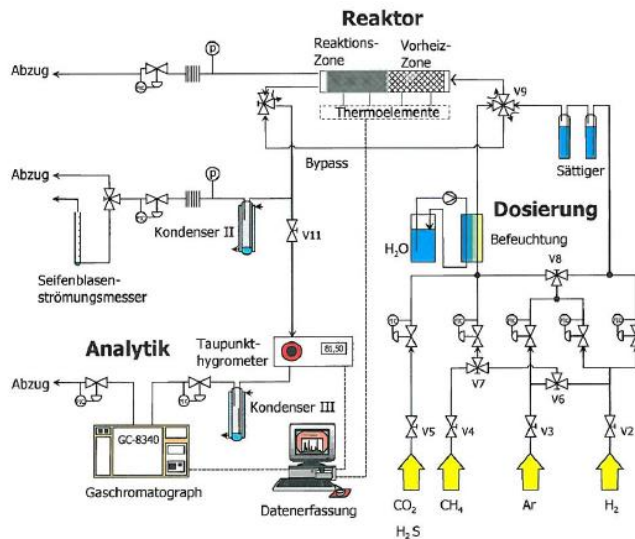


Abbildung 4: Aufbau Glasreaktor-Messtand samt Peripherie.

3.2.2. Einfluss der Temperatur auf die Aktivität von Ni_3Sn_2 - und Ni-Pulvermaterialien für die CH_4 -Reformierung

Die Aktivität des Ni_3Sn_2 -Materials bezüglich der Methan-Reformierung wurde in einem Keramik-Rohrfenreaktor (ProboStat-Zelle) in einer CH_4/Ar -Atmosphäre (Verhältnis von Wasserdampf:Kohlenstoff = 0,1-2) bei Temperaturen von 600-1000°C untersucht. Hierzu wurden 0,8 g Ni_3Sn_2 -Pulvermaterial mit einem Druck von 10 bar zu einer Tablette mit 13 mm Durchmesser gepresst und in einem Keramiktiegel im ProboStat-Aufbau positioniert. Die Gaszugabe erfolgte direkt auf die Oberfläche der Probe. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Tablette aus reinem Ni-Pulvermaterial (Vale Inco, T123) untersucht. Die aus dem Reaktor austretenden Gase wurden mit einem Gaschromatographen (GC 8430, Fisons), der mit einem Flammionisations- bzw. Wärmeleitfähigkeits-Detektor sowie einem Methanizer ausgestattet ist, analysiert. Bei den Untersuchungen an Ni_3Sn_2 wurde die Reaktionsprodukte H_2 , CO und CO_2 detektiert (siehe Abbildung 5), was auf eine gewisse Aktivität dieses Material für die Methan-Reformierung schließen lässt.

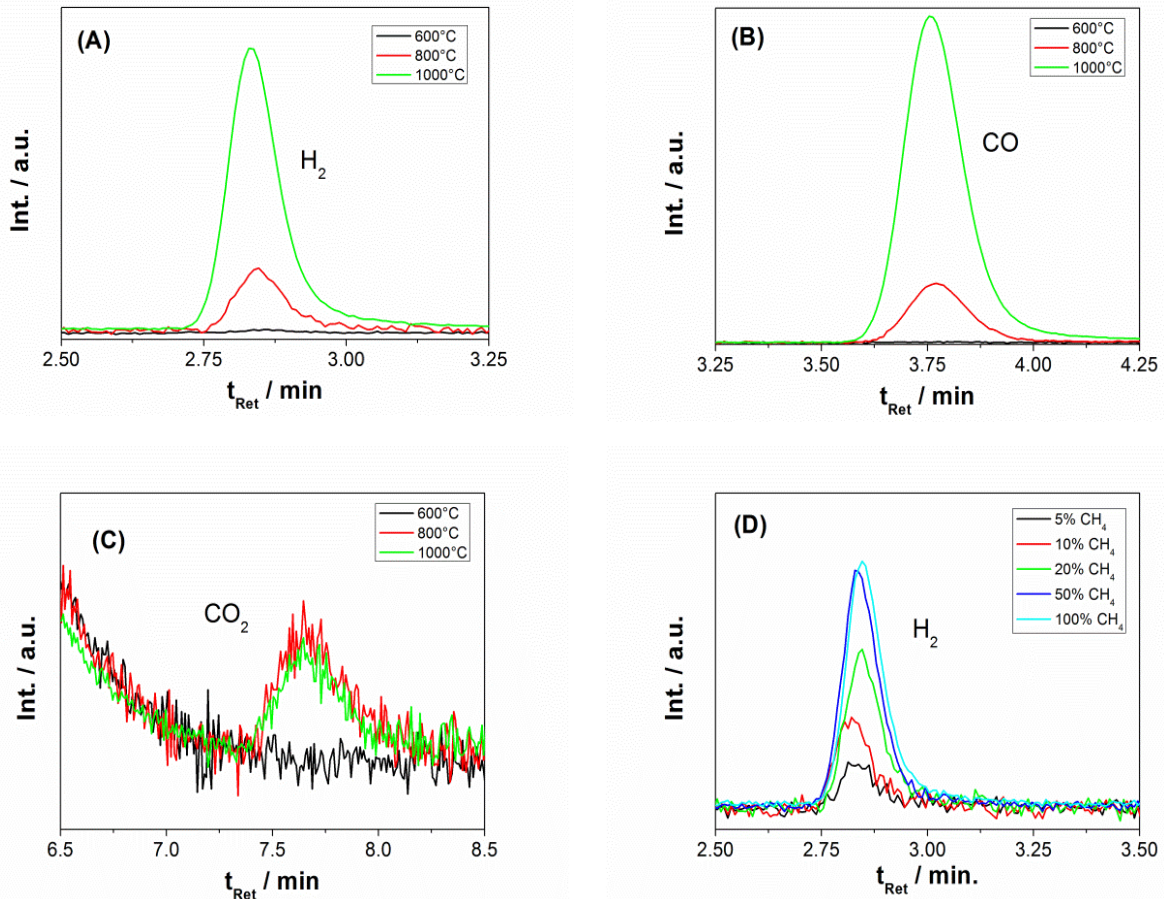


Abbildung 5: Ausschnitte der bei der Methan-Reformierung an Ni_3Sn_2 aufgezeichneten Chromatogramme für das Intervall um die Retentionszeit von (A) H_2 , (B) CO und (C) CO_2 bei unterschiedlichen Temperaturen (Reaktoreinlass: Gasvolumenstrom 200 ml/min 20% CH_4 in Ar + 10 Vol% H_2O) sowie (D) Ausschnitt für H_2 bei 800°C und unterschiedlichen Methangehalten (Reaktoreinlass: Gasvolumenstrom 200 ml/min 5-100% CH_4 in Ar + 10 Vol% H_2O).

Mit zunehmender Temperatur stiegen die Produktbildungsraten von H_2 , CO und CO_2 an, wobei die CO_2 -Signale sehr schwach sind. Wie der Vergleich mit den Messungen für H_2 und CO an der Ni-Tablette bei 800°C in Abbildung 6 zeigt, scheint die Aktivität des Ni_3Sn_2 -Materials allerdings geringer zu sein als die des Ni-Materials. Ein direkter Vergleich der beiden Messungen ist allerdings nicht zulässig, da die reale Oberfläche der beiden Tabletten nicht bestimmt wurde.

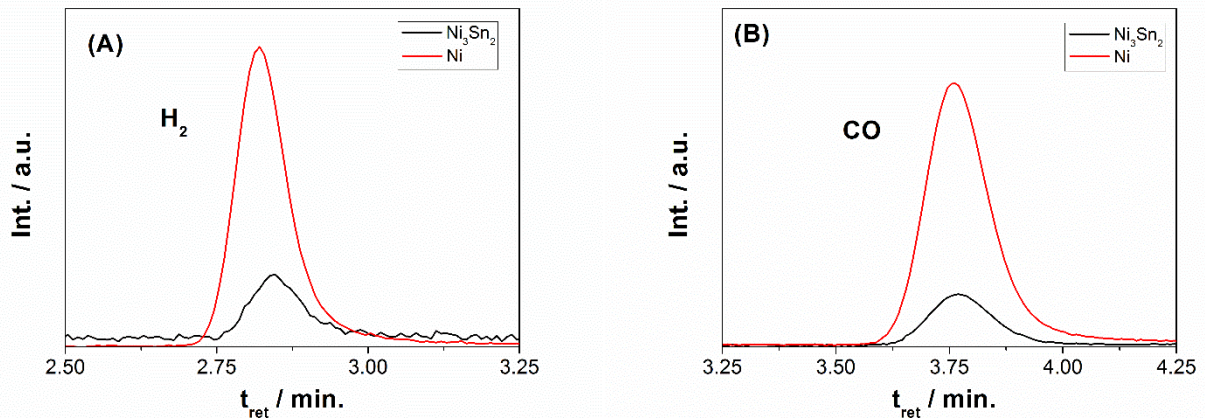
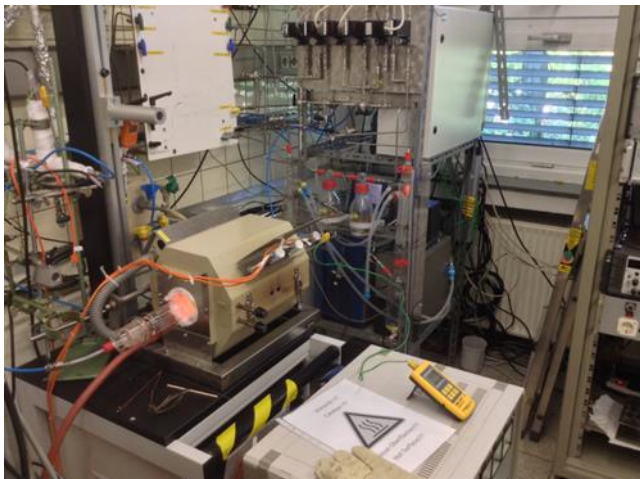


Abbildung 6: Vergleich der bei der Methan-Reformierung an Ni_3Sn_2 und Ni aufgezeichneten Chromatogramme für das Intervall um die Retentionszeit von (A) H_2 , (B) CO bei 800°C (Reaktoreinlass: 200 ml/min 20% CH_4 in Ar + 10 Vol% H_2O).

3.2.3. Einfluss der Gaszusammensetzung und Temperatur auf die Stabilität des Ni_3Sn_2 -Materials

Zur Untersuchung der Stabilität des Ni_3Sn_2 -Materials wurden jeweils ca. 500 mg des Pulvers in einem Keramikschißchen unter Ar, 10% H_2 /Ar, 2% CH_4 /4% H_2O /Ar und Luft bei unterschiedlichen Temperaturen für 4h in einem Quarzglas-Reaktor ausgelagert.

(A)



(B)



Abbildung 7:
(A) Glas-Rohrfen-Reaktor und
(B) Pulver-Probe im Keramikschißchen.

Eine Fotografie des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 7 zu sehen. Die Phasenzusammensetzung der behandelten Pulver wurde anschließend im XRD untersucht. Zusätzlich wurden thermogravimetrische Untersuchungen bis 1000°C am Ni_3Sn_2 -Pulver in Ar, 5% H_2 /Ar und Luft mit einem TGA-Gerät (Fa. Netzsch vom Typ STA 445-F3) durchgeführt (siehe Abbildung 9).

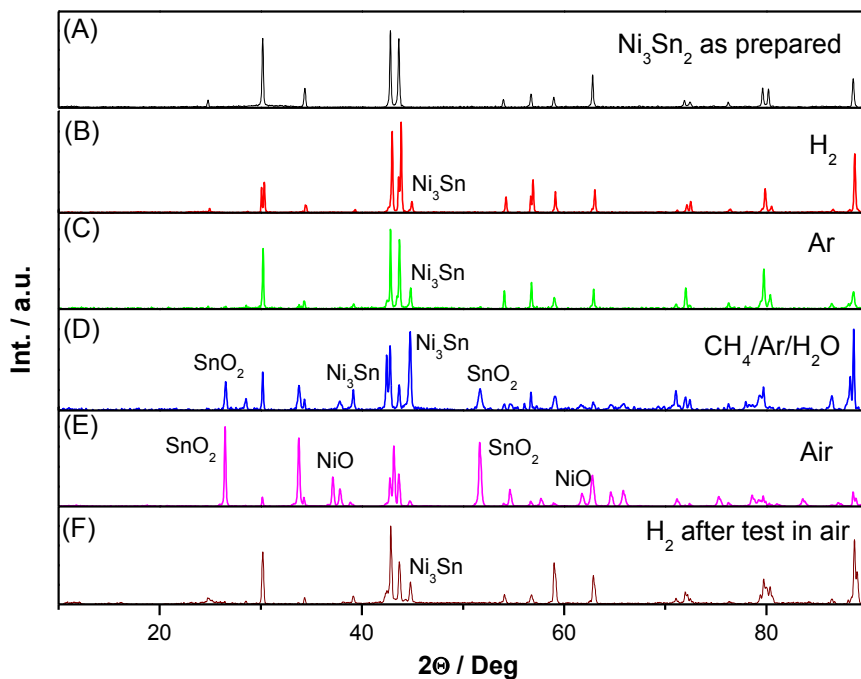


Abbildung 8: XRD-Spektren der Ni_3Sn_2 -Proben nach Auslagerung für 4h in Ar, 10% H_2 /Ar, 2% CH_4 /4% H_2O /Ar und Luft bei 800°C .

Nach der Auslagerung in H_2/Ar , Ar und vor allem in $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ wurde die Bildung einer neuen Ni_3Sn -Phase im XRD-Spektrum beobachtet. In der korrespondierenden TGA-Messung in H_2/Ar wurde unter diesen Bedingungen keine signifikante Gewichtsänderung festgestellt (siehe Abbildung 9A). In der DTA-Kurve ist aber anhand des Peaks bei ca. 500°C eine Umwandlung der Ni_3Sn_2 Tieftemperatur- in die Hochtemperatur-Modifikation deutlich erkennbar. Nach Auslagerung unter $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre wurde keine Kohlenstoffabscheidung am Pulvermaterial beobachtet. Im XRD wurde neben der Ni_3Sn -Phase allerdings auch die Bildung einer SnO_2 -Phase beobachtet. Erwartungsgemäß fand an Luft bei Temperaturen oberhalb von 600°C eine NiO - und SnO_2 -Bildung statt. Dies wurde durch eine Gewichtszunahme bei der TGA-Analyse in Luft bestätigt (siehe Abbildung 9B). Nach 4-stündiger Reduktion in wasserstoffhaltiger Atmosphäre sind neben Ni_3Sn bei $2\theta=45^\circ$ ausschließlich die Reflexe der Ni_3Sn_2 -Phase im XRD-Spektrum zu erkennen, was für einen reversiblen Vorgang spricht.

(A)

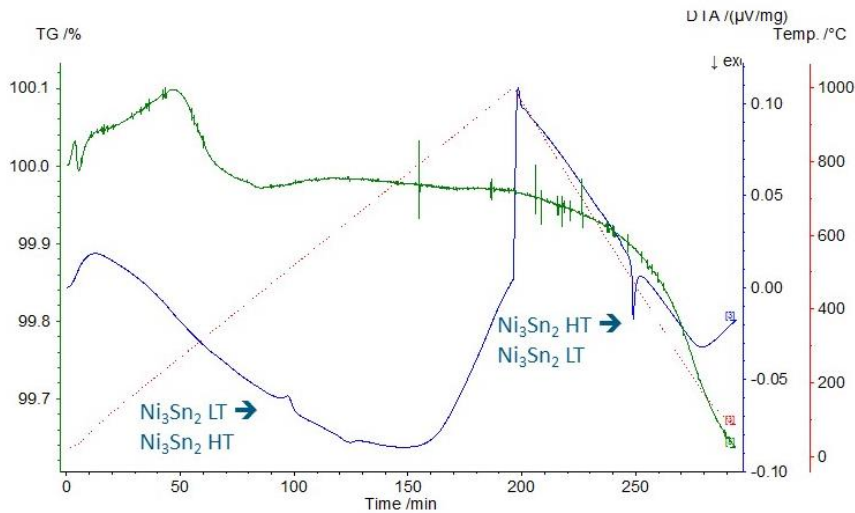
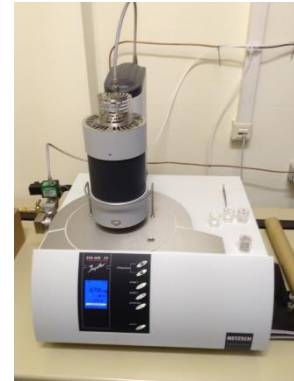
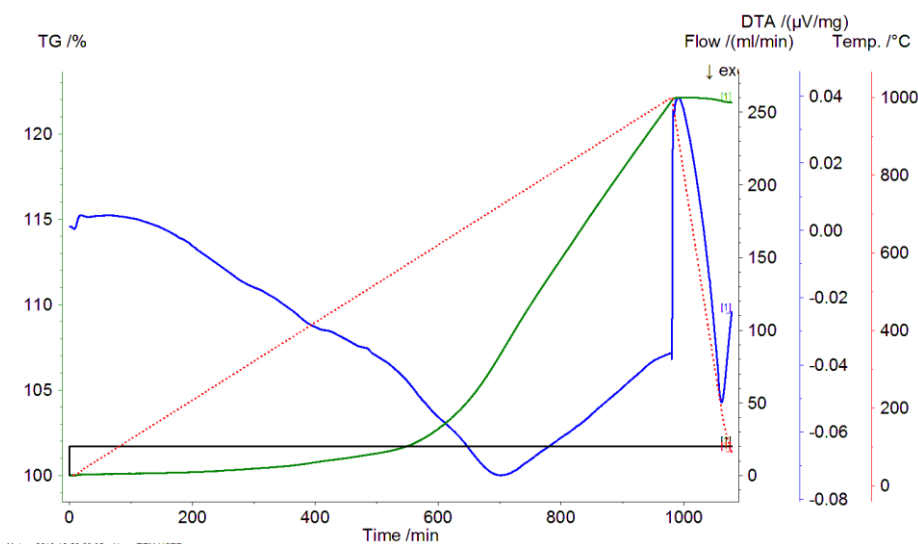


Abbildung 9:
TGA- (grün) bzw. DTA-
Kurve (blau) von
 Ni_3Sn_2 in
(A) 5% H_2/Ar bzw.
(B) in Luft
(Temperaturkurve rot).
Gasvolumenstrom
20 ml/min.



(B)



3.3. Entwicklung einer Siebdruckpaste für die Anode

Im Laufe des Projekts wurde die jeweilige Pasten-Zusammensetzung hinsichtlich Auftragung mit der Siebdruck-Anlage sowie elektrischer Kontaktierung in der SOFC-Zelle ständig optimiert. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Pasten wird daher im Folgenden zwischen Pasten für die funktionale Schicht (Reaktionsschicht) und Pasten für die Stromkollektorschicht (AL bzw. CCL in Tabelle A) unterschieden. Für die funktionale Anodenschicht wurde zuerst ein Gemisch aus 50:50 Gew.% Ni_3Sn_2 - und 8YSZ-Pulver (Sigma-Aldrich bzw. Tosoh) für 2h in der Planetenkugelmühle gemahlen.

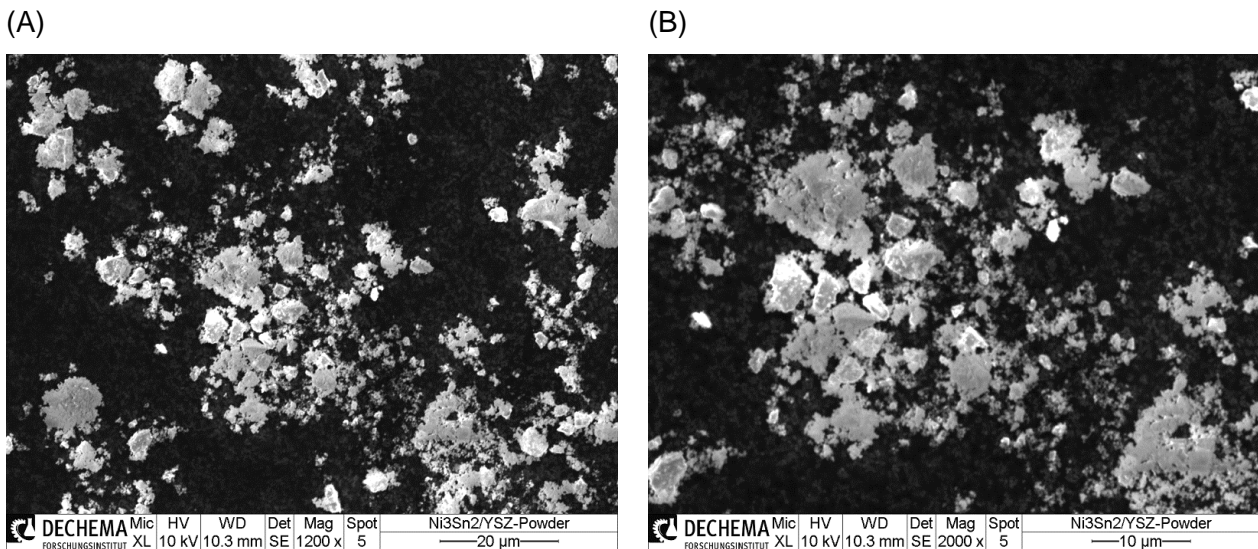


Abbildung 10: REM-Aufnahmen des 60:40 Gew.% $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{YSZ}$ -Pulvers nach 2h in der Kugelmühle in (A) 1200- und (B) 2000-facher Vergrößerung.

In der ersten Projektphase wurden anschließend 50 Gew.% des $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{YSZ}$ -Pulvers mit 50 Gew.% Bindemittel (96 Gew.% Terpineol + 6 Gew.% Ethylcellulose, Basispaste1) für 2h in der Planetenkugelmühle vermengt. Um die Leitfähigkeit der Reaktionsschicht zu steigern, wurde im Verlauf der Untersuchungen das $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{YSZ}$ -Verhältnis auf 60:40 Gew.% erhöht. Wie auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 10 zu sehen ist, führte das Vermahlen mit den harten 8YSZ-Partikeln (Tosoh, Partikeldurchmesser $< 0,2 \mu\text{m}$) zu einer deutlichen Verringerung der Korngröße der Ni_3Sn_2 -Partikeln (vgl. hierzu Abbildung 3), die danach unterhalb von $10 \mu\text{m}$ lag. Auch der $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{YSZ}$ -Feststoffanteil in der Paste wurde später von 50 auf ca. 80 Gew.% erhöht, um eine dickere Reaktionsschicht zu erhalten. Dem Bindemittel wurde zusätzlich ein Dispergiermittel zugesetzt, das von der Fa. Hexis (PA Mitglied) empfohlen und zur Verfügung gestellt wurde (Basispaste2). Für die funktionale Anode wurden zwei zusätzliche Pasten bestehend aus (i) einem kommerziellen NiO/YSZ -Pulver (60:40 Gew.%, Sigma-Aldrich) und der Basispaste1 sowie (ii) einem $\text{NiO}/\text{CG}_4\text{O}$ -Pulver (50:50 Gew.%, Hexis AG) und der Basispaste2 hergestellt. Zur Leitfähigkeitssteigerung der Kontaktoberfläche wurde bei den zuletzt hergestellten MEAs eine YSZ-freie Ni- oder Ni_3Sn_2 -Stromkollektorschicht (CCL) auf die funktionale $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/\text{YSZ}$ -Anode (AL) appliziert. Bei den ersten Versuchen wurde die AL- und CCL-Schicht nacheinander aufgetragen und gleichzeitig auf dem YSZ-Elektrolyten kalziniert bzw. gesintert. Diese bei 1350°C mitgesinterten CCL-Schichten zeigten aber nur eine geringe mechanische Stabilität. Bei den nächsten Versuchen wurde daher eine Ni-Stromkollektorpaste (3CCL) erst direkt vor dem Einbau in die Probostat-Zelle über Siebdruck auf die gesinterte Anodenreaktionsschicht aufgetragen. Durch Optimierung der Anodenpasten-Zusammensetzung konnte die Schichtdicke der Anodenreaktionsschicht auf $25\text{-}30 \mu\text{m}$ nach dem sintern angepasst werden. Die Zusammensetzung der Pasten für die Anode ist in Tabelle A zusammengefasst.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Tabelle A: Zusammensetzung der im AP3 hergestellten Anoden-Pasten. Die Paste 4AL wurde bei der Fa. Hexis AG hergestellt.

| Nr. | Paste | Feststoffe | | | Basispaste | Feststoffe |
|----------------|--|-------------------------------------|----------|-------|-----------------|------------|
| | | Metall(oxid) | Keramik | M:K | | |
| 1AL | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_I | 25% Ni ₃ Sn ₂ | 25% 8YSZ | 50:50 | 50% Basispaste1 | 50% |
| 2AL | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_II | 30% Ni ₃ Sn ₂ | 20% 8YSZ | 60:40 | 50% Basispaste1 | 50% |
| 3AL | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_III | 48% Ni ₃ Sn ₂ | 32% 8YSZ | 60:40 | 20% Basispaste2 | 80% |
| 4AL (Hexis) | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_IV | 48% Ni ₃ Sn ₂ | 32% 8YSZ | 60:40 | 20% Basispaste2 | 80% |
| 1CCL | NiO_I | 75% NiO | - | - | 25% Basispaste2 | 75% |
| 2CCL | Ni ₃ Sn ₂ _I | 75% Ni ₃ Sn ₂ | - | - | 25% Basispaste2 | 75% |
| 3CCL | Ni_I | 70% Ni | - | - | 30% Basispaste2 | 70% |

3.4. Pasten für die Kathode

Im Rahmen der VAW-Vereinbarungen mit der Firma Hexis AG wurden zwei unterschiedliche Pasten für die Herstellung der Kathode zur Verfügung gestellt. Die Paste K1 mit Lanthan-Strontium-Manganit LSM/YSZ diente dabei zur Herstellung der funktionalen Kathode, und die Paste K2, die nur LSM als Feststoff enthielt, wurde zur Herstellung der Kathoden-Stromkollektorschicht verwendet. Um für den Siebdruck eine bessere Auftragung zu erzielen, wurden die Kathodenpasten K1 durch Zugabe von 5 Gew.% Terpeneol verdünnt.

3.5. Herstellung elektrolytgestützter Membran-Elektroden-Einheiten

Die hergestellten Pasten wurden mit Hilfe einer Siebdruckmaschine vom Typ EKRA1 auf 3YSZ-Membran-Elektrolyte (vAW der Fa. CeramTec) mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 135 μm gedruckt (siehe Tabelle B). Abbildung 11 zeigt ausgewählte Pulver, Pasten und gesinterte MEA.



1. NiO-Pulver (Sigma-Aldrich)
2. NiO/YSZ-Paste
3. Ni₃Sn₂-Pulver
4. Ni₃Sn₂/YSZ-Pulver
5. Ni₃Sn₂/YSZ-Paste
6. Gesinterte Ni/YSZ-Anode
7. Gesinterte Ni₃Sn₂/YSZ-Anode
8. Gesinterte Ni₃Sn₂/YSZ-Anode nach anschließender Reduktion in 10% H₂/Ar
9. YSZ-Pulver (Sigma-Aldrich)

Abbildung 11: Verschiedene Pulver, Pasten und MEA-Anoden

Um eine reproduzierbare Positionierung des Keramik-Membran-Elektrolyten beim Drucken zu gewährleisten, wurde die Siebdruckmaschine zusätzlich mit einem Vakuuttisch ausgestattet. Das Drucken der kreisförmigen Anoden bzw. Kathoden mit einem Durchmesser von 1 cm ($0,785 \text{ cm}^2$) erfolgte mit Hilfe von drei unterschiedlichen Polyestersieben 32/70, 27/140 und 21/140 mit einem theoretischen Farbauftrag von 69, 88 und 122 μm und einem Sieb mit Edeltstahlgewebe vom Typ 40/25 mit einem theoretischen Farbauftrag von 19 μm von der Firma Koenen GmbH.

(A)



(B)



(C)



Abbildung 12: (A) Siebdruckmaschine EKRA1, (B) Vakuuttisch zur Befestigung und Positionierung der keramischen Elektrolyten und (C) 3YSZ-Elektrolyte der Fa. CeramTec.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Die Keramik-Membranen wurden nach der Beschichtung mindestens 15 min bei 80°C im Trockenschrank gelagert. Vor Auftragung einer zweiten Schicht auf die funktionale Anode oder Kathode wurden die Elektrolyte zusätzlich 2h bei 200°C im Trockenschrank gelagert. Die mit der Anode beschichteten Elektrolyte wurden bei einer Aufheizrate von 1°C/min bei 1350°C für 4h an Luft kalziniert bzw. gesintert, wobei das Ni_3Sn_2 zu NiO und SnO_2 oxidiert, und anschließend mit 1°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Anschließend wurden die anodenseitig beschichteten Elektrolyte auf der Rückseite durch Auftragen der Pasten K1 und, nach Trocknung, durch Auftragung der Paste K2 mit der Kathodenschicht versehen. Die beschichteten Elektrolyte wurden erneut für 4h bei 1100°C gesintert. Die einzelnen Schritte der MEA-Herstellung sind nochmals im Fließschema in Abbildung 13 zusammengefasst.

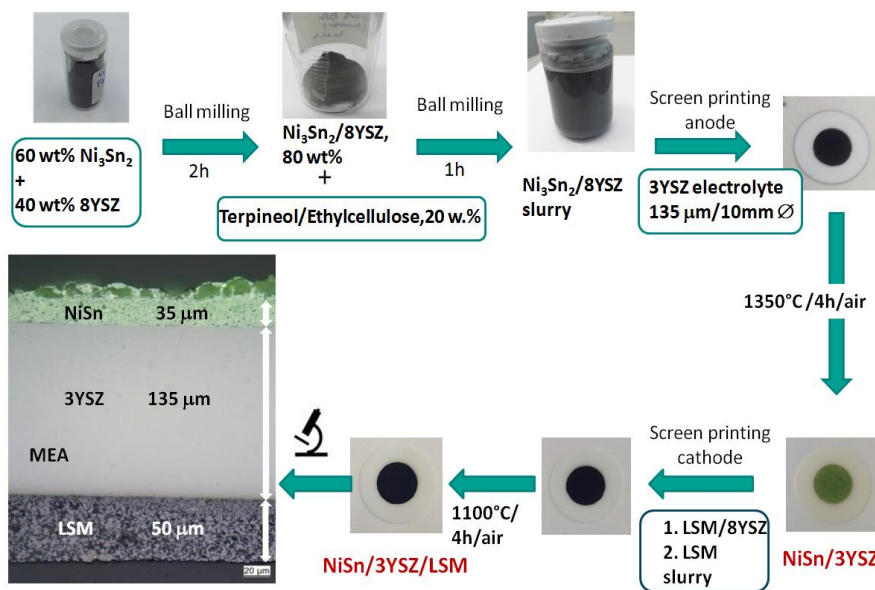


Abbildung 13:
Ablaufschema der
MEA-Herstellung.

Mit den meisten hergestellten Pasten wurde eine gleichmäßige und reproduzierbare Auftragung bzw. Trocknung erreicht. Die besten Ergebnisse bei der Siebdruck-Beschichtung wurden mit einer maschinenspezifischen Rakelgeschwindigkeit von 10 und einer Trenngeschwindigkeit von 0,4 bei einem Rakeldruck von 2,5 bar erzielt. Bei der Paste mit 50 Gew.% Feststoffanteil wurde allerdings ein starkes Schrumpfen der Anodenschicht nach dem Sintern beobachtet. Die Beschichtung mit der Kathodenpaste K1 und K2 wurde nach den Vorgaben der Hexis AG durchgeführt und im Zuge der Untersuchungen nicht variiert.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Tabelle B: Zusammensetzung der hergestellten MEAs. Die Werte in Klammern bezeichnen das zum Drucken verwendete Sieb. MEA 4 bezeichnet eine kommerzielle MEA vom Typ NextCell 2.0d. MEA10 bezeichnet die mit dem Ni₃Sn₂-Pulver bei der Fa. Hexis AG hergestellte MEA.

| MEA | Anode | Anodenpasten | | Elektrolyt | Kathodenpasten | |
|-----------------|---|---|--|------------|----------------|---------------|
| | | AL | CCL | | AL | CCL |
| 1 | Ni ₃ Sn ₂ + YSZ | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_I (32/70), 50% FS | - | 3YSZ | K1 (40/25) | K2 (32/70) |
| 2 | Ni ₃ Sn ₂ + YSZ | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_I (21/140), 50% FS | - | 3YSZ | K1 (40/25) | K2 (32/70) |
| 3 | Ni ₃ Sn ₂ + YSZ | Ni ₃ Sn ₂ /YSZ_II (32/70), 50% FS | - | 3YSZ | K1 (40/25) | K2 (32/70) |
| 4 (Nextcell) | NiO-GDC/NiO-YSZ | | | Hilonic | LSM-GDC | LSM |
| 5 | Ni ₃ Sn ₂ /Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | Ni ₃ Sn ₂ +YSZ_III (32/70), 80% FS | Ni ₃ Sn ₂ _I(40/25) gesintert | 3YSZ | K1 (40/25)) | K2 (32/70) |
| 6 | NiO/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | Ni ₃ Sn ₂ +YSZ_III (32/70), 80% FS | NiO_I (40/25) gesintert | 3YSZ | K1 (40/25) | K2 (32/70) |
| 7 | Ni/ Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | Ni ₃ Sn ₂ +YSZ_III (32/70), 80% FS | Ni_I (32/70) ungesintert | 3YSZ | K1 (40/25) | K2 (32/70) |
| 8 | Ni/Au/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | Ni ₃ Sn ₂ +YSZ_III (32/70), 80% FS | Ni_I (32/70) ungesintert Au-Netz | 3YSZ | K1 (40/25) | K2 (32/70) |
| 9 | Ni/Ni/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | Ni ₃ Sn ₂ +YSZ_IV (32/70), 80% FS | Ni_I (32/70) ungesintert Ni-Netz | 3YSZ | K1 (40/25)) | K2 (32/70) |
| 10 (Hexis) | Ni/Ni/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | Ni ₃ Sn ₂ +YSZ_IV 80% FS | Ni-Paste ungesintert Ni-Netz | 6ScSz | Unbekannt | Unbekannt |

3.6. Untersuchungen im SOFC Messtand

3.6.1. Aufbau der SOFC Steuer- und Kontrolleinheit

Für die Untersuchungen der hergestellten MEA wurde, wie bereits erwähnt, ein eigenes Steuer- und Kontrollsystem für die Brennstoffzelle aufgebaut, das vor allem den sicheren Dauerbetrieb der MEA mit Wasserstoff bzw. Methan gewährleisten sollte. Sein Aufbau ist im Fließschema in Abbildung 14 dargestellt.

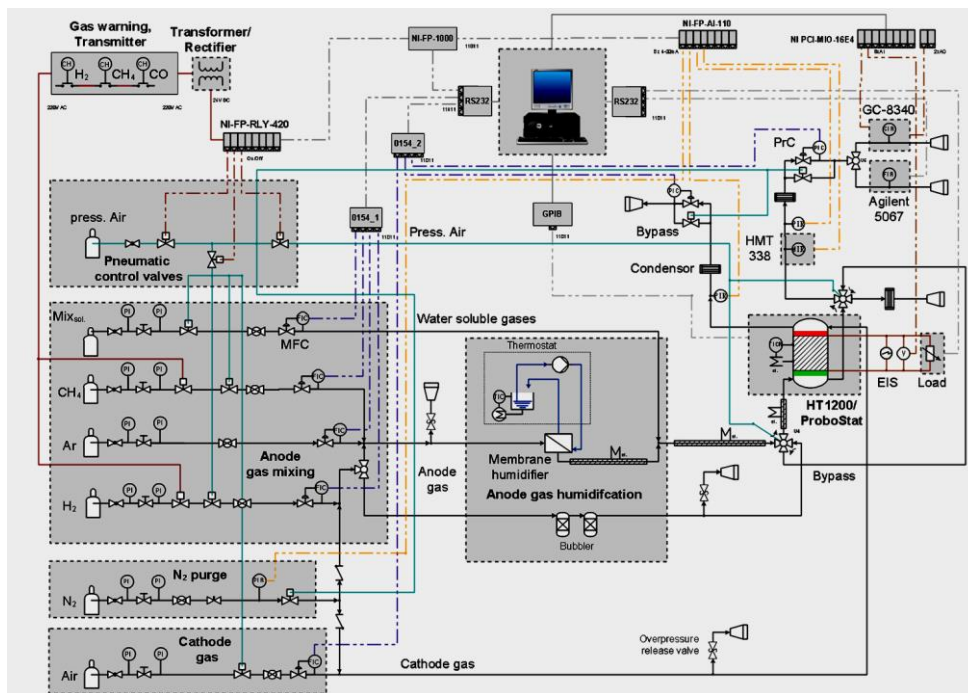
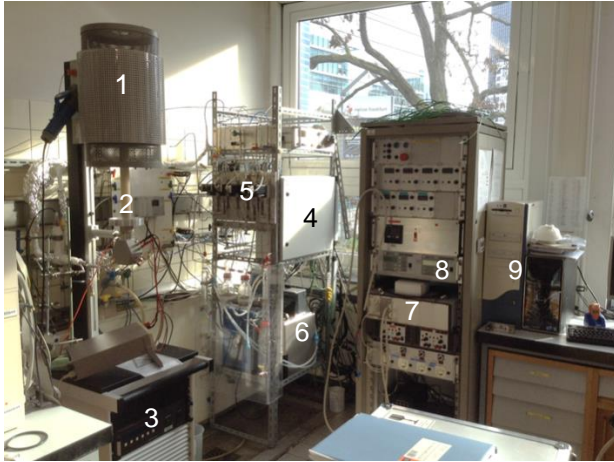


Abbildung 14:
Fließschema des neu aufgebauten SOFC-Messtands.

Die Regelung, Überwachung bzw. Aufzeichnung der Prozessparameter wie Gasströme, Temperaturen (auch die des Novotherm HT 1200 Systems per GPIB-Schnittstelle), Drücke und Feuchtegehalt des Anodengases wurde über Fieldpoint-Module, eine GPIB-Schnittstellenkarte und DAQ-Karte der Fa. National Instruments realisiert (siehe Abbildung 15). Die Ansteuerung der Massenfluss- und Druckregler (Brooks) erfolgt mit 0154-Steuergeräten (Brooks) über RS232-Kommunikation. Hierfür wurde ein Programm unter Labview entwickelt. Die Gaschromatogramme wurden auch über die DAQ-Karte am PC aufgezeichnet. Zur Überwachung der Raumluft im Versuchslabor wurde eine Gaswarnanlage aufgebaut und an die Fieldpoint-Module gekoppelt. Die Module schalten die Gaszufuhr der einzelnen Probengase über druckluftbetätigte Ventile bei Bedarf ein oder aus. Bei Gasaustritt, Stromausfall oder Verlust der Kommunikation mit dem PC werden diese geschlossen und der Anodengaspfad automatisch druckentlastet bzw. mit Stickstoff gespült. Zusätzlich wurden an mehreren Stellen Überströmventile

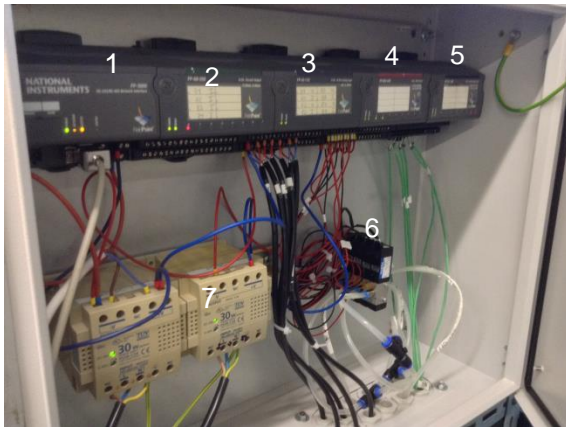
zur Druckentlastung eingebaut. Für die Gasbefeuchtung wurde ein Membranbefeuchter der Fa. Ansico angeschafft.

(A)



1. Vertikaler HT-1200 Röhrenofen
2. ProboStat-Zelle
3. HT-1200 Kontrolleinheit
4. Steuerschrank mit Fieldpoint-Modulen
5. Gasmischeinheit
6. Thermostaten für Befeuchter und Abscheider
7. BasyTec Last
8. Steuergeräte für die MFCs
9. PC zur Kontrolle und Überwachung

(B)



1. Kommunikationsmodul
2. Analogausgangsmodul
3. Analogeingangsmodul
4. Relaiskarte
5. Thermofühlermodul
6. Pneumatische Steuerventilinsel
7. Transformatoren

(C)

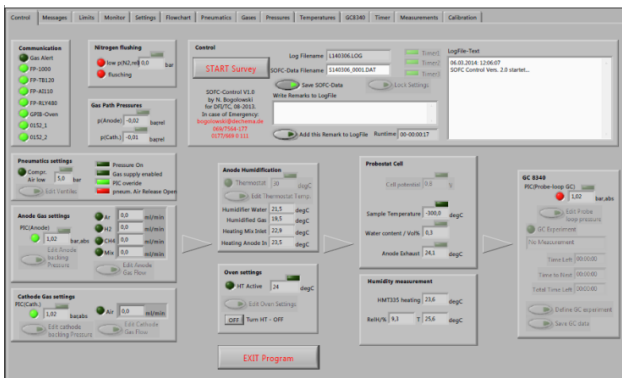


Abbildung 15:
(A) SOFC-Messstand,
(B) Steuerschrank mit Ni-Fieldpoint Modulen und
(C) Bildschirmausschnitt des Labview Mess- und Steuerprogramms.

Die Konzentration an Wasserdampf im Anodengasstrom wurde über die Temperatur des Wasserbads eines Thermostaten reguliert. Die wasserdampfführenden Leitungen wurden über selbstbegrenzende Heizbänder (Horst GmbH, HBRT-120°C) beheizt. Zusätzlich wurde ein Feuchtesensor der Fa. Vaisala Typ HMT 338 in den Aufbau integriert. Strom-Spannungs-Kurven und Impedanzprofile wurden über ein CTS-System der Fa. BasyTec bzw. eines EIS-Analysator-Messkarte der Fa. Gamry vom Typ PCI4-G750 aufgenommen.

3.6.2. ProboStat-Messzelle

Gemäß dem Antrag wurde ein MEA-Prüfstand vom Typ HT-1200 der Fa. Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG bestehend aus einem vertikalen Röhrenofen Novotherm HT1200 der Fa. Novocontrol mit geschlossener Probenzelle vom Typ ProboStat A der Fa. Norwegian Ceramics AS (NorECS) angeschafft. Der Aufbau der ProboStat-Zelle ist in Abbildung 16 dargestellt. Die MEA befindet sich an der Spitze eines 50 cm langen inneren Al_2O_3 -Rohrs und wird über ein eigens angefertigtes Au-Drahtnetz (Anode) und Pt-Drahtnetz (Kathode) elektrisch kontaktiert. Ein mit Sekundenkleber befestigter Goldring sorgt für die Abdichtung der Gasräume. Dieser Aufbau hat sich als sehr unzuverlässig erwiesen. Die zu geringe Andruckkraft des Au-Netzes an die Anode der MEA bereitete immer wieder Probleme bei der elektrischen Kontaktierung der Zelle.

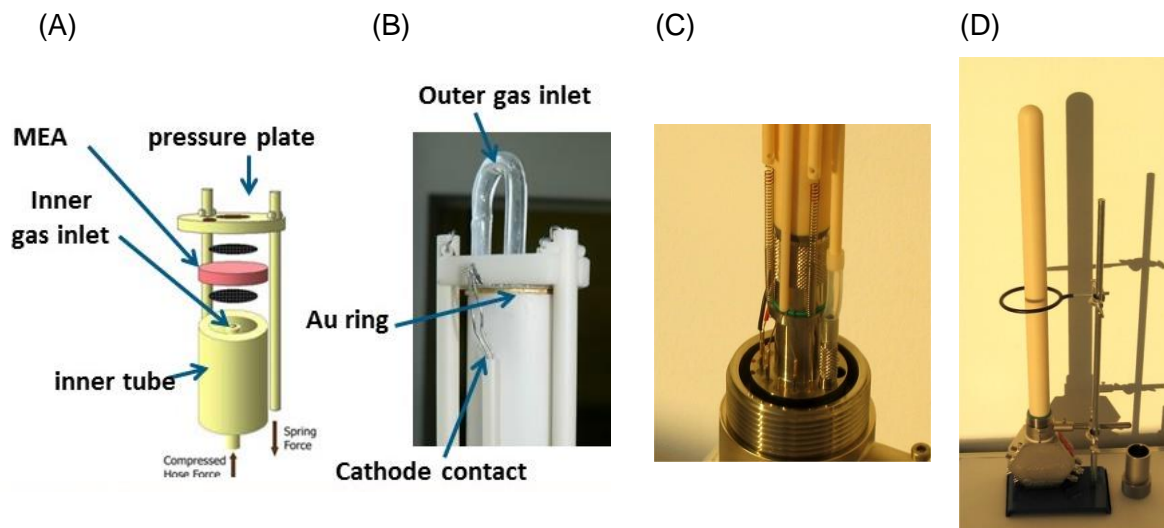


Abbildung 16: (A) Schematische Darstellung der ProboStat-Zelle. Fotografie (B) des inneren Aluminiumoxidrohrs mit montierter MEA und Andruckplatte, (C) des unteren Anschlussblocks mit Zugfedern, Kathodengaseinlass und elektrischen Kontakten (ohne äußeres Keramikrohr) und (D) der geschlossenen Zelle.

3.6.3. Probenvorbereitung und Durchführung der SOFC-Untersuchungen

Nach Einbau der Zelle in den Ofen wurde der Anoden- und Kathodenraum zuerst mit je 100 ml trockener Luft/min gespült und der Ofen mit einer Heizrate von $3^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 900°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erweicht der Golddichtring und dichtet die Zelle ab. Nach dem Aufheizvorgang wurde der Anodengasraum für 30 min mit 100 ml Ar/min gespült. Die Reduktion der Anode wurde bei 900°C stufenweise bis zu 100 Vol.% H_2 vorgenommen, was anhand des Zellpotentials bei

offenem Stromkreis (*engl.* OCV, open-circuit voltage) verfolgt werden kann. Ein typischer OCV-Spannungsverlauf hierfür ist in Abbildung 17 dargestellt.

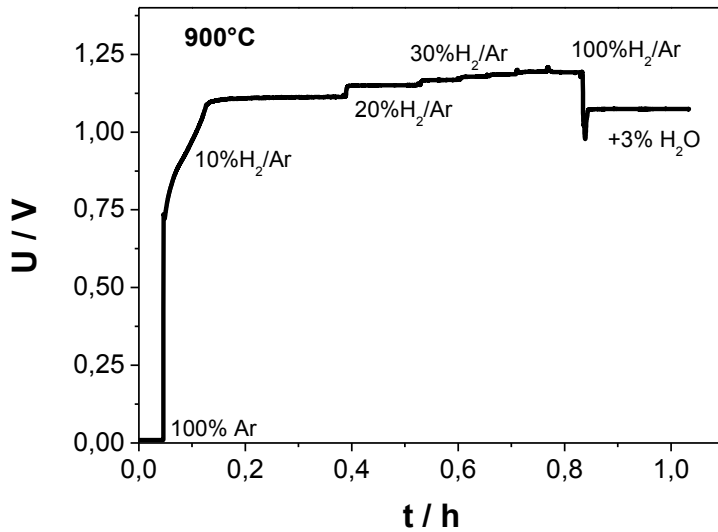


Abbildung 17: Typischer OCV-Verlauf während der Reduktion der Ni₃Sn₂-Anode.

Nach Beendigung der Reduktionsphase wurde die Befeuchtung der Anode zugeschaltet, wobei das Zellpotential wegen der Verringerung des H₂-Partialdrucks absank. Die MEAs wurden anhand von U/i-Kennlinien und Impedanzspektren mit H₂ bzw. CH₄ bei 850 bzw. 900°C charakterisiert. Die Untersuchungen wurden mit 100 ml/min 10-100% H₂/Ar, 10-100% CH₄/Ar bzw. CH₄/H₂ + 3 Vol.% H₂O an der Anode und mit 100 bzw. 200 ml/min synthetischer Luft an der Kathode durchgeführt. Am Versuchsende wurde der Ofen abgeschaltet. Je nach Bedarf wurde der Anodenraum während des Abkühlens entweder mit 100 mL/min N₂ oder 10% H₂ in Ar gespült.

3.6.4. MEA ohne Stromkollektorschicht (MEA 1-3)

Die mit einer Paste aus 50 Gew.% Ni₃Sn₂ und 50 Gew.% 8YSZ hergestellten MEAs zeigten im H₂-Betrieb nur sehr geringe Leistungsdichten von ca. 6 mW/cm² @ 600 mV. Selbst eine Erhöhung der Anodenschichtdicke und des Ni₃Sn₂-Anteils in der Paste auf 60 Gew.% brachte keine wesentliche Leistungssteigerung. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurde bei OCV und hohen Frequenzen ein Realanteil Z_{ohm} zwischen 38 und 51 Ohm*cm² gemessen. Die Messungen wurden mit einer sinusförmigen Wechselstromamplitude I_{ac} von 5 mA rms durchgeführt. 4-Punkt Widerstandsmessungen (Keithley Multimeter Typ 2000) bei Raumtemperatur zeigten an den reduzierten Anoden einen Oberflächenwiderstand R_{in-plane} von ca. 300 kOhm*cm. Dies wurde auf einen unzureichenden Metallanteil in der Reaktionsschicht zurückgeführt.

3.6.5. MEA mit bei 1350°C gesintertem Ni₃Sn₂- bzw. Ni-Stromkollektor (MEA 5&6)

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Erst durch das Aufbringen einer Ni- bzw. Ni_3Sn_2 -Stromkollektorschicht auf die funktionelle Anode und durch Erhöhung des Feststoffanteils in der Paste auf 80 Gew.% konnten die Leistungswerte erheblich gesteigert werden. Abbildung 18 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der MEA5 nach ihrer Herstellung. Nach Auswertung der Querschliffe wurde für die funktionelle Anodenreaktionsschicht bzw. Anodenkollektorschicht eine Dicke zwischen 30 und 35 μm bzw. 10 μm bestimmt. Die Dicke der Kathodenreaktionsschicht betrug zwischen 10 und 15 μm , die der Kollektorschicht ca. 50 μm . Die Werte waren ziemlich identisch zu den Hexis-Standards. Die Kathode besaß im Vergleich zur Anode wesentlich feinere Partikel und eine höhere Gesamtschichtdicke.

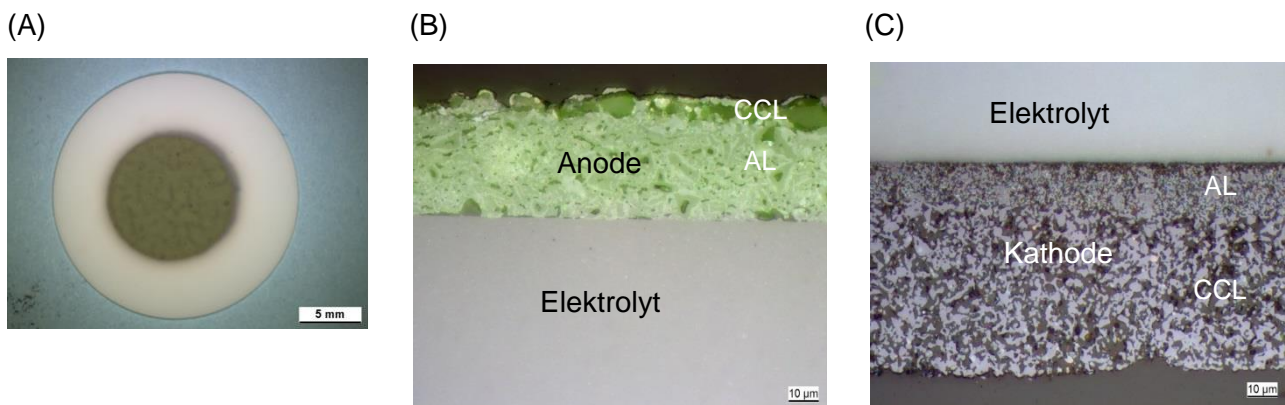
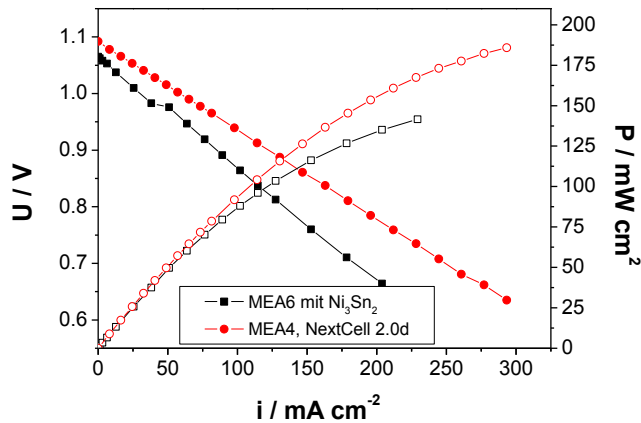


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Aufnahmen der MEA5: (A) Aufsicht auf die Anodenseite und Querschliff der (B) Anodenseite und (C) Kathodenseite.

Die Strom-/Spannungskurve bzw. Leistungskurve der MEA6 mit einer Ni_3Sn_2 -Anode und Ni-Stromkollektorschicht im H_2 -Betrieb bei 900°C ist in Abbildung 19 dargestellt. Es wurde dabei eine max. Zelleistung von $140 \text{ mW}/\text{cm}^2$ @ 600 mV ermittelt. Zum Vergleich wurde eine kommerzielle MEA der Firma NextCell vom Typ 2.0d untersucht, bei der eine Zelleistung von $185 \text{ mW}/\text{cm}^2$ gemessen wurde. Laut Herstellerangaben besteht die NextCell-MEA aus einer ca. 50 μm NiO-GDC/NiO-YSZ-Anodenschicht, einem 130-170 μm Hionic Elektrolyten und einer 50 μm LSM/LSM-GDC-Kathodenschicht. Der bei den hohen Frequenzen gemessene Realanteil Z_{ohm} der Ni_3Sn_2 -MEA betrug $1,8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ @ OCV, im Vergleich zu $0,75 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ für die kommerzielle MEA (siehe Abbildung 19). Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Elektrolyttypen und/oder eine nicht optimale elektrische Kontaktierung der Ni_3Sn_2 -Schicht zurückzuführen. Der in-plane Widerstand der reduzierten Anoden wurde nach Versuchsende mit Hilfe der 4-Punkt Widerstandsmessung ermittelt und betrug dabei $0,3 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ für die Ni_3Sn_2 -Schicht und $0,1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ für die NiO-GDC-Schicht der kommerziellen Zelle, was eindeutig für ein Kontaktproblem der Ni_3Sn_2 -MEA in der ProboStat-Zelle spricht.

(A)



(B)

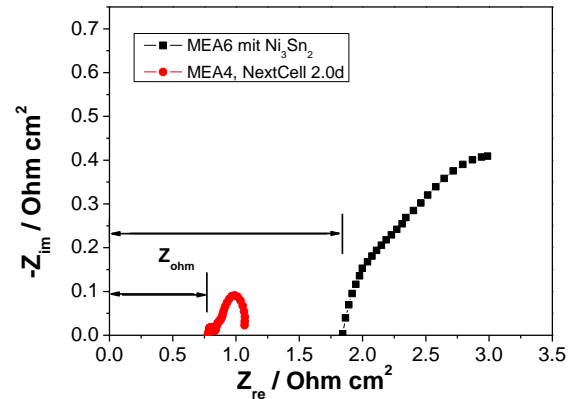
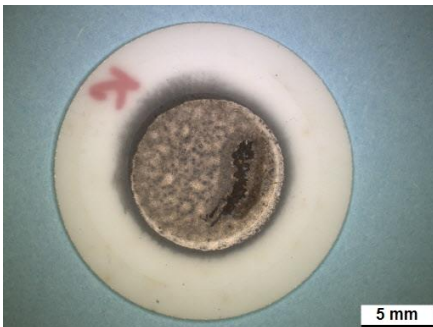


Abbildung 19: (A) U/i - und P/i -Kurven der MEA6 mit Ni_3Sn_2 -Anode und Ni-Stromkollektorschicht und der kommerziellen Nextcell 2.0d MEA bei $900^\circ C$. (B) Impedanzspektren der beiden Zellen im H_2 -Betrieb bei $900^\circ C$ H_2 -Betrieb und OCV ($i_{ac} = 5 \text{ mA rms}$). Anode: $100 \text{ ml } H_2/\text{min} + 3 \text{ Vol.}\% H_2O$. Kathode: $100 \text{ ml synth. Luft}/\text{min}$.

Bei den ersten Zellen mit gesintertem NiO- bzw. Ni_3Sn_2 -Stromkollektor brach nach relativ kurzer Zeit, sowohl im Dauerbetrieb als auch bei der Aufnahme von U/i -Kurven, die Zellspannung zusammen. Dies wurde, wie die Aufnahmen der Anodenoberfläche der MEAs 5&6 in Abbildung 20 zeigen, einer Beschädigung der Anodenkollektorschicht und der hieraus resultierenden unzureichenden Kontaktierung mit dem Au-Netz zugeschrieben.

(A)



(B)

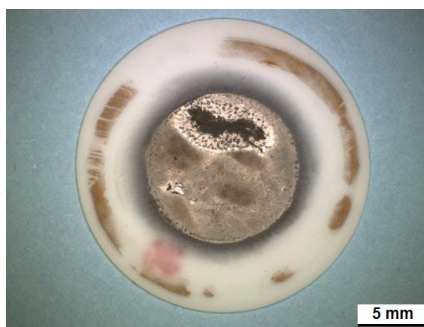
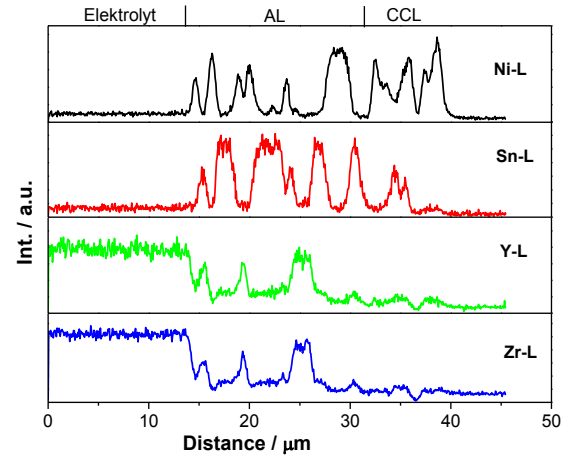
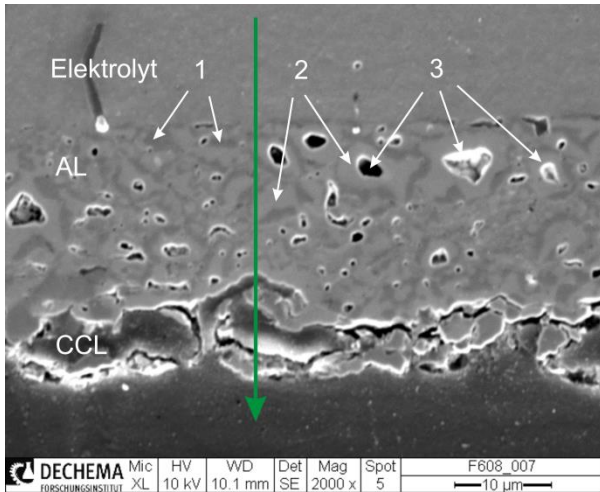


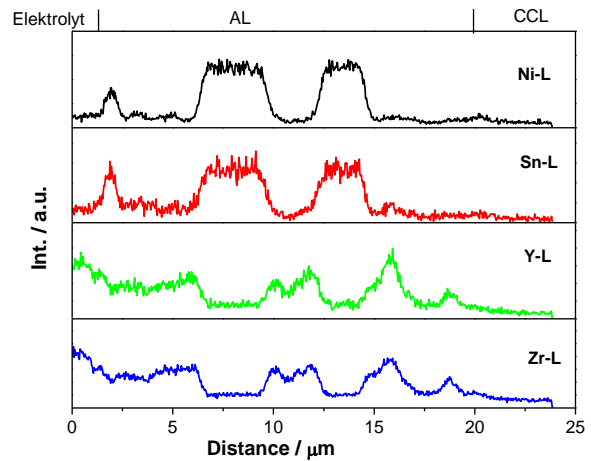
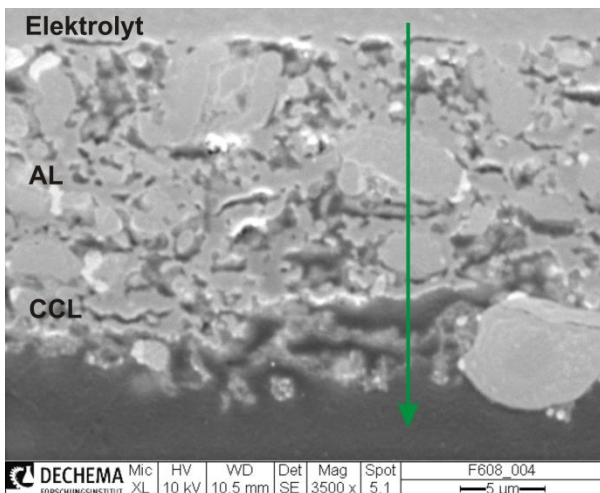
Abbildung 20: Aufnahmen der Anode von (A) MEA5 und (B) MEA6 nach Experiment im H_2 -Betrieb.

In Abbildung 21 sind REM-Aufnahmen der Anoden der MEA 5 nach der Herstellung und der MEA5 und MEA6 nach Reduktion in der SOFC dargestellt. Auf den Aufnahmen der nicht-reduzierten MEA5 ist ein Phasenkontrast deutlich sichtbar (Stellen 1&2). Wie der EDX-Linienscan für Ni und Sn durch die Anodenschicht in Abbildung 21A zeigt, bestehen die dunkle Bereiche der bei $1350^\circ C$ gesinterte bzw. kalzinierte Anode hauptsächlich aus NiO -Domänen mit nur sehr wenig SnO_2 und die hellen Bereichen aus einer Mischung von NiO/SnO_2 (Sn-Anteil 30 at.% und höher). Im oxidierten Zustand sind keine Poren zu sehen, lediglich einige Löcher in der Oberfläche (Stellen 3), welche höchstwahrscheinlich während der Probenpräparation entstanden sind.

(A)



(B)



(C)

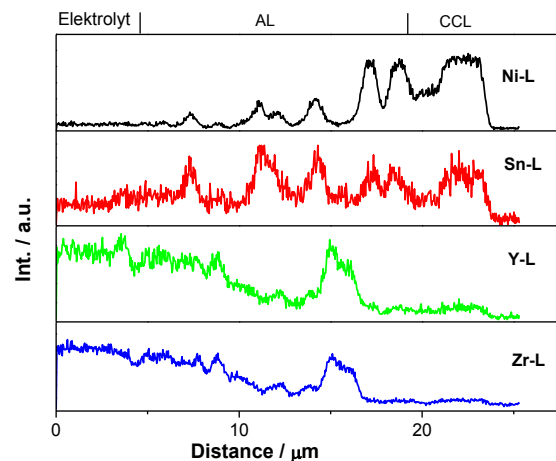
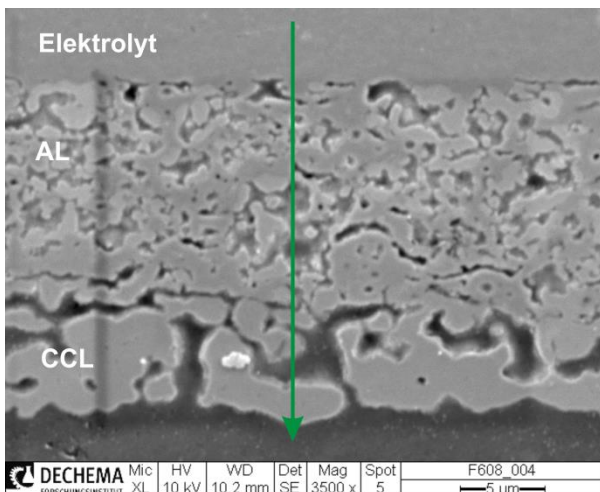


Abbildung 21: (Links) REM-Aufnahmen von Querschnitten der (A) MEA5-Anode mit gesinterter Ni_3Sn_2 -Kontaktschicht vor der Reduktion, (B) MEA5-Anode nach 30h in H_2 bei $900^\circ C$ und (C) MEA6 Anode mit gesinterter Ni-Kontaktschicht nach 40h bei $900^\circ C$ unter H_2 . (Rechts) Korrespondierende EDX-Linienscans von Ni (Ni-L), Sn (Sn-L), Y (YL) und Zr (Sn-L). Die Abtastrichtung ist durch einen grünen Pfeil in der jeweiligen REM-Aufnahme angedeutet.

Nach dem H₂-Betrieb in der SOFC bei 900°C ist kein Phasenkontrast auf der REM-Aufnahme der reduzierten MEA5-Anode in Abbildung 21B mehr sichtbar. Der entsprechende EDX-Linienscan zeigt eine gleichmäßige Verteilung von Ni bzw. Sn in (teils größeren) Ni/Sn-Partikeln. Es wurde ein Ni:Sn-Atomverhältnis von etwa 75:25 gemessen. Abbildung 21C zeigt den Querschliff der MEA6-Anode mit einer gesinterten NiO Kontaktschicht nach Betrieb in Wasserstoff bei 900°C/40h. Wie aus dem EDX-Linienscan ersichtlich, hat auch hier eine NiSn-Legierungsbildung stattgefunden. Allerdings wurde auch Sn in der Kontaktschicht detektiert. Die Menge des Sn in der Ni-Kollektorschicht nimmt mit zunehmender Entfernung von dem Elektrolyten ab. Daher ist anzunehmen, dass während des Brennstoffzellenbetriebs ein Teil des Sn aus der Anodenreaktionsschicht in die Kollektorschicht durchdiffundiert ist.

3.6.6. MEA mit ungesinterter Ni-Stromkollektorschicht (MEA 7-9)

Aufgrund von Stabilitätsproblemen bei den MEA mit den bei 1350° gesinterten Anodenkollektoren wurde bei den nachfolgenden Experimenten die Stromkollektorschicht erst nach der „Fertigstellung“ der MEA aufgetragen. Der Sinterprozess fand hier in der SOFC-Zelle mit Luft statt. Zur Kontaktierung wurde eine Ni-Paste (3CCL, 70% Feststoffanteil, siehe Tabelle A) verwendet, die über Siebdruck auf die MEA-Anode aufgetragen wurde. Bei der ersten untersuchten MEA7 konnte aufgrund von erneut aufgetretenen Kontaktproblemen allerdings keine Zellspannung gemessen werden. Nach dem Ausbau der MEA wurde jedoch ein Oberflächenwiderstand von nur noch 0,1 Ohm*cm ermittelt, was in etwa dem Wert der kommerziellen NextCell MEA entspricht.

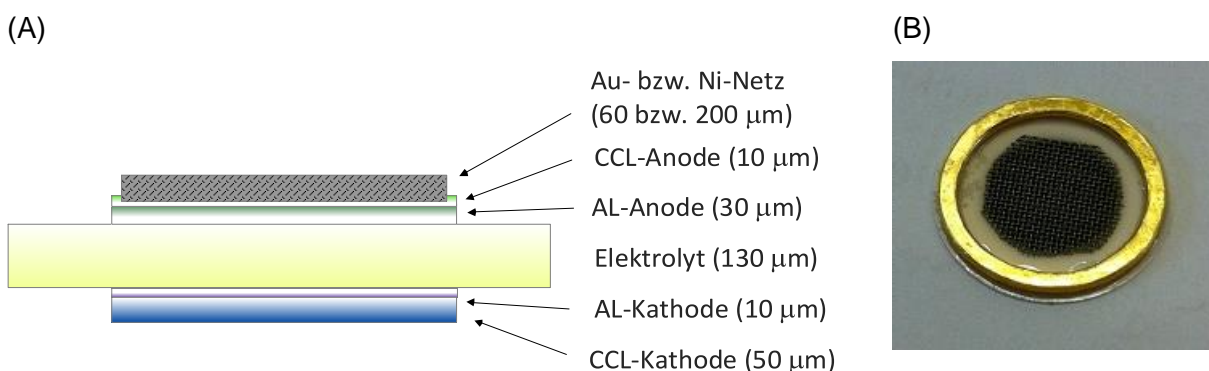


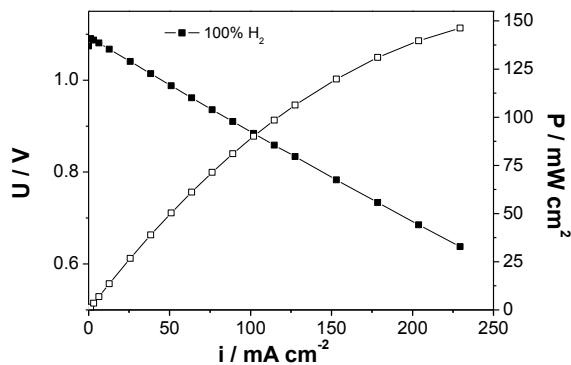
Abbildung 22: (A) Aufbau der MEA8 bzw. MEA9 mit Au-Netz bzw. Ni-Gewebe und (B) Fotografie der MEA9 mit aufgeklebtem Au-Dichtring.

Zur mechanischen Konsolidierung der Kollektorschicht wurde im Folgenden zusätzlich ein dünnes Au-Netz (MaTeck GmbH, 0,06 mm Drahtstärke, 1024 Mesh/cm², MEA8) bzw. ein Ni-Gewebe

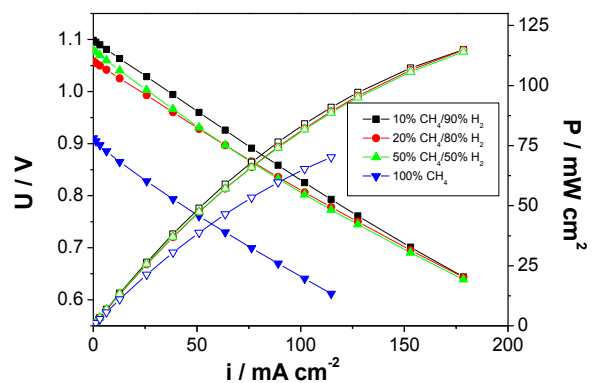
Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

(MaTeck GmbH, 0,2 mm Drahtstärke, 558 Mesh/cm², MEA9, siehe Abbildung 22) in die noch feuchte Paste hinein gedrückt. Die MEAs wurde anschließend für 15 min bei 80°C getrocknet, bevor sie in die Probostat-Zelle eingebaut wurden. Durch die Erhöhung der Gesamtschichtdicke der Anode wurde wahrscheinlich auch die Andruckkraft des Au-Kontaktnetzes der ProboStat-Zelle an die Anode erhöht. Im Unterschied zur MEA8 mit einer am DFI hergestellten Anodenpaste (3AL, siehe Tabelle A) wurde die Anodenreaktionsschicht der MEA9 mit der von der Hexis AG hergestellten Paste (4AL) beschichtet. Beide Pasten besaßen eine identische Zusammensetzung und wurden mit einem Ni₃Sn₂-Pulver aus dem gleichen Ansatz hergestellt. Allerdings wurden die Pulver bzw. die Pasten unterschiedlich behandelt. Am DFI wurde das Pulver bzw. die Paste für 2h mit 5 ZrO₂-Kugeln (20 mm Ø) bzw. 1h mit 10 Achat-Kugeln (10 mm Ø) in der Kugelmühle vermengt. Bei der Hexis AG wurden hierfür kleinere ZrO₂-Kugeln verwendet, das Pulver und die Paste aber kürzer in der Kugelmühle behandelt. In Abbildung 23 sind die Leistungskurven der MEA8 bei unterschiedlichen Anodengaszusammensetzungen bei 900°C dargestellt. Im reinen H₂-Betrieb wurden wie bei den MEA5&6 eine max. Zelleistung von 140 mW/cm² @600 mV und ein Z_{ohm}-Wert von 550 mOhm*cm² @ 100 mA ermittelt.

(A)



(B)



(C)

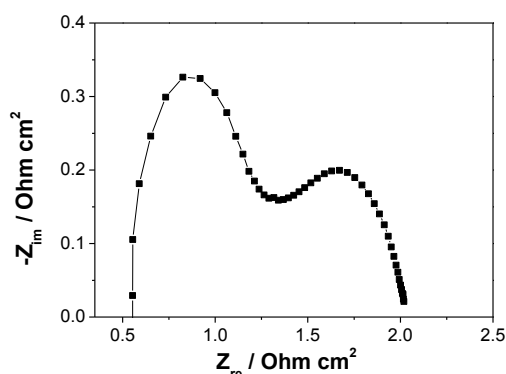


Abbildung 23: U/i- und P/i-Kurven der MEA8 mit Ni₃Sn₂-Anode, Ni-Stromkollektorschicht + Au-Netz im (A) H₂-Betrieb und (B) gemischten H₂/CH₄- bzw. CH₄-Betrieb. (C) Impedanzspektrum der Zelle im H₂-Betrieb bei 100mA mit $i_{ac} = 5 \text{ mA rms}$. Anodengas 100 ml/min + 3 Vol.% H₂O. Kathodengas 100 ml synth. Luft/min. $T = 900^\circ\text{C}$.

Die maximale Zelleistung sank mit zunehmendem CH₄-Partialdruck. Während bei den Experimenten mit H₂-haltigem Brenngas die OCV noch zwischen 1,05 und 1,1 V lag, wurde mit

reinem Methan ein Wert von nur 0,92 V gemessen. Die höchste Zelleistung wurde dabei zu 75 mW/cm² bei ca. 600 mV bestimmt. Dies entspricht in etwa der Hälfte der Leistungsdichte, die im reinen H₂-Betrieb erzielt wurde. Es scheint, dass bereits geringe H₂-Mengen im Anodengas die Leistung der Zelle steigern. Weitere Messungen hierzu sind geplant. Nach 30-minütiger Betriebsdauer im gemischten H₂/CH₄ bzw. CH₄-Betrieb wurde jeweils die Zusammensetzung des entfeuchteten Anodenabgases mit dem GC analysiert. Die Wartezeit sollte sicherstellen, dass ein stabiler Betriebspunkt erreicht wurde. Die entsprechenden Gaschromatogramme sind in Abbildung 24 dargestellt.

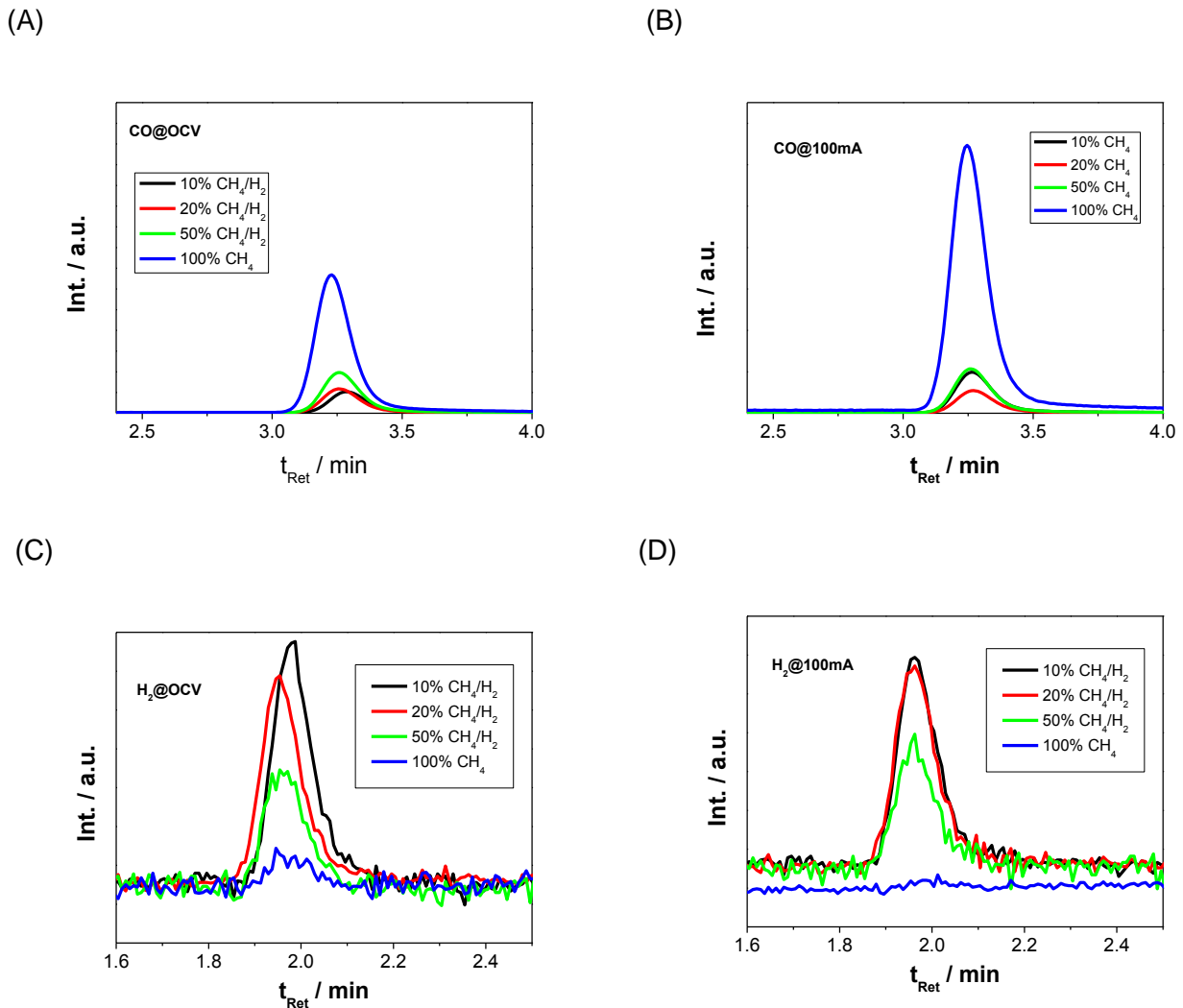
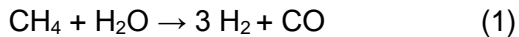


Abbildung 24: Ausschnitte der während des gemischten H₂-/CH₄-Betriebs aufgezeichneten Chromatogramme für CO (A) bei OCV und (B) 100 mA und für H₂ (C) bei OCV und (D) 100 mA. Anodengas 100 ml/min 10, 20, 50 und 100% CH₄/H₂ + 3 Vol.% H₂O. $p(\text{Anode}) = 1,15$ bar. Kathodengas 100 ml synth. Luft/min. $T = 900^\circ\text{C}$. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden die Abbildungen bei OCV und 100 mA im gleichen Maßstab dargestellt.

Wie aus dem Chromatogramm in Abbildung 24A ersichtlich, wird an der Anode auch bei offenem Stromkreis (OCV) CO gebildet, wobei das CO-Signal nicht linear mit dem CH₄-Partialdruck in H₂

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

steigt. Nachdem die Zelle mit 100 mA belastet wurde (Abbildung 24B), stieg das CO-Signal nur beim reinen CH₄-Betrieb deutlich an. Während bei OCV das H₂-Signal im reinen CH₄-Betrieb noch sehr ausgeprägt ist (ca. 10% des reinen H₂-Betrieb), wird bei 100 mA fast kaum H₂ detektiert (Abbildung 24D). Eine CO₂-Bildung konnte bei diesen Versuchen nicht nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass nur CO im Abgasfluss detektiert wurde, spricht dafür dass H₂ vollständig elektrochemisch oxidiert wurde, die CO-Oxidation zu CO₂ aber nicht stattfand. Es ist aber bereits bekannt, dass die Kinetik der CO-Oxidation an Ni deutlich langsamer ist als die des Wasserstoffs. Aus der GC-Auswertung bei I=100mA (U=650 mV) ergeben sich folgende Hauptreaktionen am NiSn-Katalysator:



In Abbildung 25 sind die U/i-, P/i-Kennlinien und Impedanzspektren der MEA9 im H₂-Betrieb bei 900°C und H₂- oder CH₄-Betrieb bei 850°C dargestellt. Im Vergleich zu MEA8 wurde zum einen die Paste der Fa. Hexis verwendet, und zum anderen zusätzlich zu der Ni-Pulver-Kollektorschicht ein Ni-Netz anstelle des Au-Netzes anodenseitig eingebaut. Bei 900°C und 600 mV konnte im Vergleich zur MEA8 eine um ca. 10% höhere max. Leistungsdichte von 155 mW/cm² gemessen werden, was offensichtlich der Abnahme des ohmschen Widerstands zuzuschreiben ist. Das entsprechende Impedanzspektrum bei I=100mA zeigt bei hohen Frequenzen im Vergleich zur MEA8 einen um 130 mOhm*cm² geringeren ohmschen Widerstand Z_{ohm} von 420 mOhm*cm². Ob dies auf die bessere Kontaktierung über das zusätzliche Ni-Netz in der Anoden-Kollektorschicht oder die Verwendung der bei der Hexis AG hergestellten Anoden-Paste zurück zu führen ist, konnte während der Projektlaufzeit aus zeitlichen Gründen leider nicht mehr geklärt werden. Zur Herstellung der Anodenreaktionsschicht der MEA8 (DFI-Paste) bzw. MEA9 (Hexis-Paste) wurden Pasten mit identischer Zusammensetzung aber unterschiedlicher Behandlung verwendet. Während der Konditionierungsphase bei 900°C in H₂ wurde eine Degradation der Zellspannung beobachtet. Die bei 600 mV gemessene maximale Leistungsdichte sank von 155 auf 140 mW/cm² und der ohmsche Widerstand stieg von 430 auf 470 mOhm*cm². Diese Zunahme des Widerstands könnte mit Veränderungen in der Struktur und Zusammensetzung der Anodenschicht in Zusammenhang stehen. Um eine weitere mögliche Degradation der Zelle zu verlangsamen, wurde in den folgenden Messungen die Arbeitstemperatur auf 850°C abgesenkt.

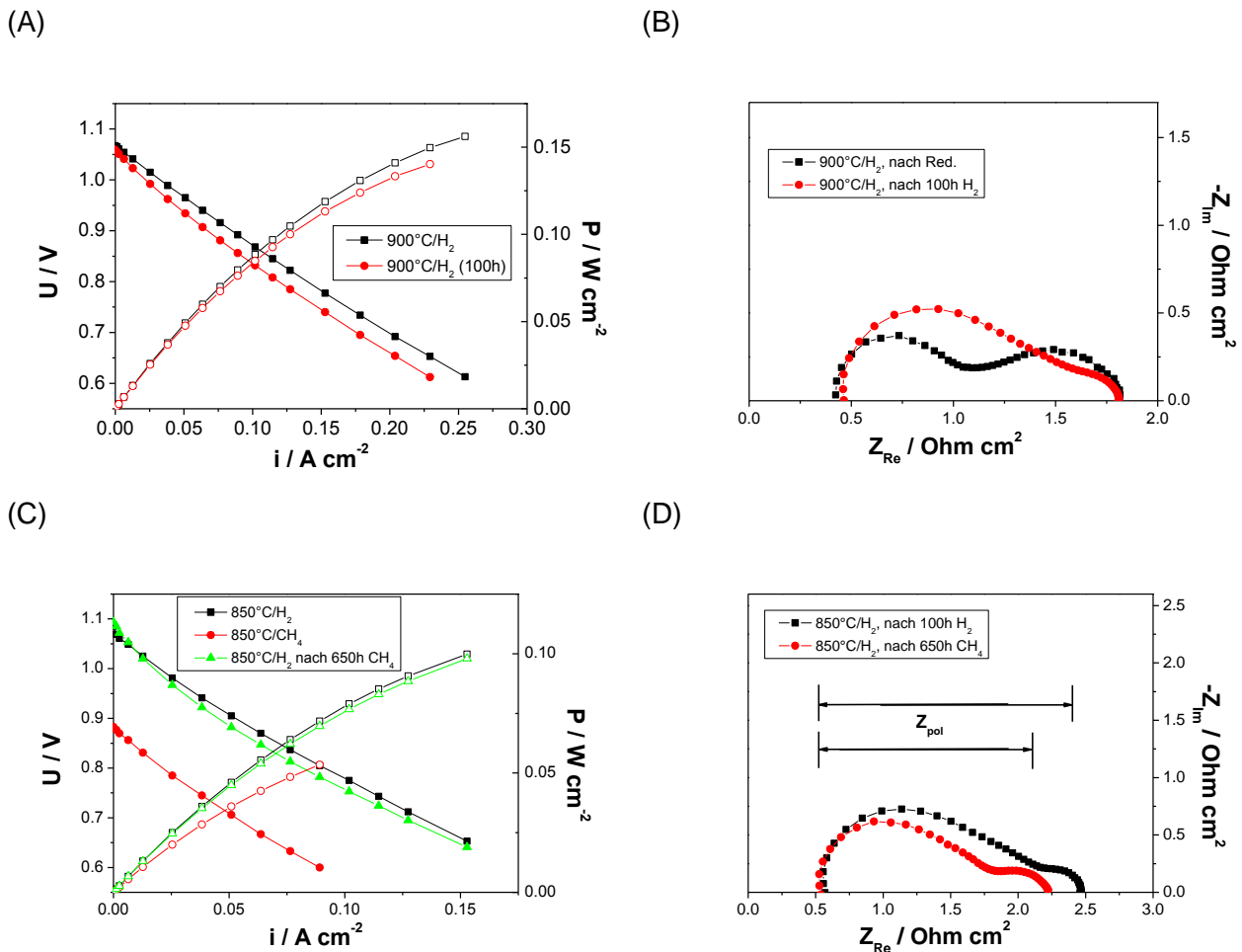


Abbildung 25: (A) U/i- und P/i-Kurven der MEA9 mit Ni₃Sn₂-Anode, Ni-Stromkolektorschicht + Ni-Netz im H₂-Betrieb bei 900°C und (C) im Wasserstoff- bzw. CH₄-Betrieb bei 850°C. (B) und (D) Impedanzspektren der Zelle im H₂-Betrieb bei 100mA und 900 bzw. 850°C (I_{ac} = 5 mA rms). Anodengas 100 ml H₂ bzw. CH₄/min 3 Vol.% H₂O. Kathodengas 100 ml synth. Luft/min.

Die maximale berechnete Leistungsdichte betrug dabei 100 mW/cm² @ 600 mV und der ohmsche Impedanzanteil Z_{ohm} 570 mOhm*cm² @ 100 mA. Im CH₄-Betrieb sank die max. Leistungsdichte um ca. die Hälfte auf 53 mW/cm² @ 600 mV. Erstaunlicherweise wurde nach 650h im CH₄-Betrieb eine Abnahme des Kontakt-/ Elektrolytwiderstands (Z_{ohm}) und des Polarisationswiderstands Z_{pol} (Differenz zwischen dem Realanteil der Impedanz bei niedrigen und hohen Frequenzen) verzeichnet (siehe Abbildung 25D). Auf diesen Versuch wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

3.6.7. Dauerbetrieb der MEA9 mit H₂/CH₄

Abbildung 27 umfasst sowohl die Konditionierungsphase in H₂ bei 900°C/100 mA für 100h sowie den Dauerversuch im CH₄-Betrieb bei 50 mA und 850°C für 650h (vergleiche hierzu auch Abbildung 25). Während der Konditionierung der Zelle bei 100 mA für 100 Stunden sank das anfänglich gemessene Zellpotential von 850 auf 800 mV. Beim Umschalten vom H₂- zum CH₄-Betrieb sank das OCV der Zelle von 1,085 auf 0,883 V ab. Nachdem die Betriebstemperatur von 900 auf 850°C gesenkt wurde, stieg zuerst das Potential von 645 auf 690 mV und die Zelleistung blieb bei einer Stromstärke von 50mA überraschenderweise über 550 h nahezu konstant bei 43 mW/cm². Die insgesamt geringe Leistungsdichte wurde auf den hohen Elektrolytwiderstand der 3YSZ-Keramik-Membrane und Kontaktwiderstand in der ProboStat-Zelle zurückgeführt. In einer Vergleichsmessung bei der Hexis AG konnten mit der Hexis-MEA10 - allerdings mit einem leitfähigeren 6ScSZ-Elektrolyten - deutlich höhere Leistungsdichten im H₂-Betrieb erzielt werden (siehe Abschnitt 3.7).

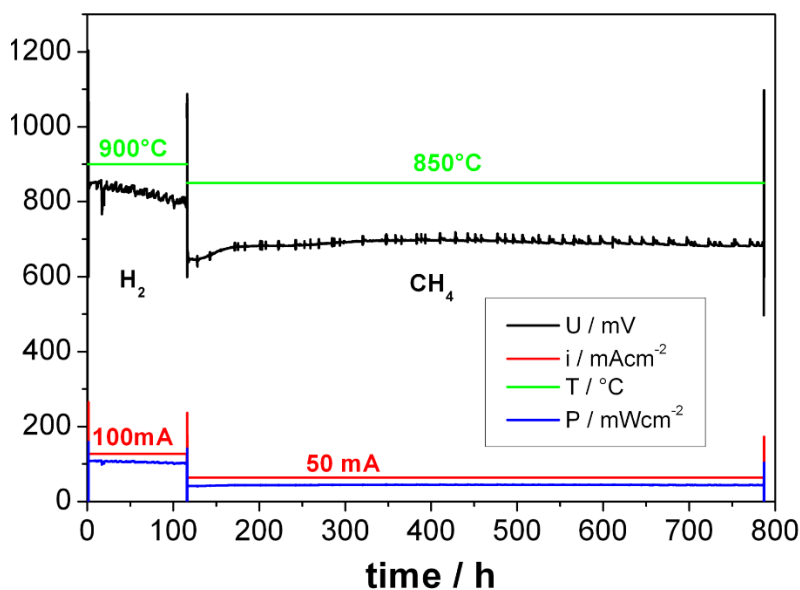


Abbildung 26: Zeitlicher Spannungsverlauf der MEA9 im H₂-Betrieb bei 900°C für ca. 100h und CH₄-Betrieb bei 850°C für ca. 650h.

Aufgrund von umfangreichen Sanierungs- und Umbauarbeiten im Institut musste der Versuch nach 650 Stunden vorzeitig abgebrochen werden. Leider konnten im Projektzeitraum keine weiteren Messungen durchgeführt werden.

Nach dem Dauertest wurde die MEA9 fotografiert (Abbildung 27A). Im Anodenraum ist eine mehrere Millimeter dicke schwarze „Kohleschicht“ zu erkennen. Das Ni-Gewebe, das zur Kontaktierung der Anode verwendet wurde (siehe Abbildung 27B), ist dagegen nicht mehr sichtbar. Wir gehen deshalb davon aus, dass die Kohlenstoffablagerung durch „metal dusting“ des Ni-Netzes und eventuell noch der Ni-reichen Stromkollektorschicht entstand. Die Tatsache,

dass die Zellspannung über 650h auf demselben Niveau blieb ist ein Hinweis dafür, dass die NiSn-Reaktionsschicht nicht davon betroffen war. Nach dem MEA-Ausbau blieb ein Teil der Kohleschicht auf der CCL-Schicht der Anode haften (siehe Abbildung 27C).

(A)



(B)



(C)

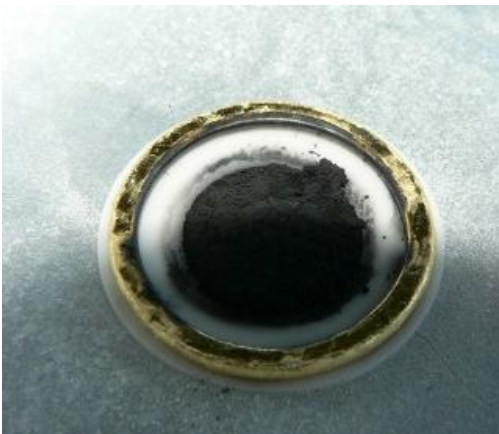


Abbildung 27:

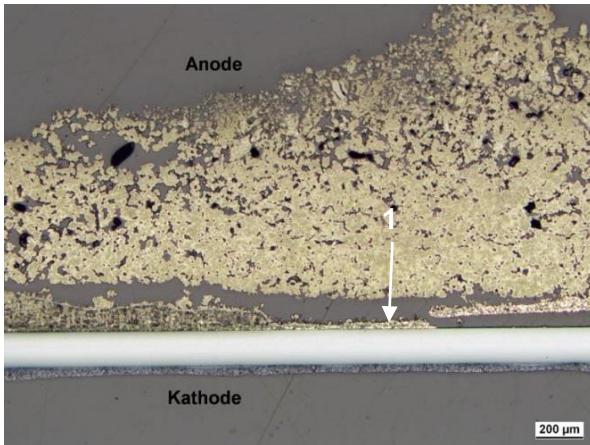
(A) Seitliche Ansicht der MEA9 nach Dauertest in der ProboStat-Zelle

(B) Kohlenstoffablagerung im Anodenraum

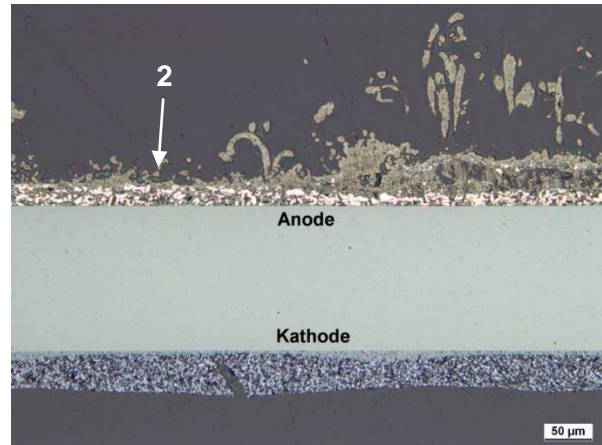
(C) Draufsicht der MEA9-Anode samt Golddichtring.

Lichtmikroskopische Aufnahmen der MEA9 und eines hieraus erstellten Querschliffs sind in Abbildung 28 dargestellt. Während an den Rändern der MEA die Anodenschicht weitgehend intakt zu sein scheint, ist in der Mitte der Anode ein deutlicher Riss in der Anodenschicht erkennbar, der höchstwahrscheinlich beim Ausbau der MEA aus der Probostat-Zelle entstanden ist. Anschließend wurden zwei ausgewählte Stellen in der NiSn-Reaktionsschicht im Rasterelektronenmikroskop und mit Hilfe von EDX näher untersucht (siehe Markierungen „1“ und „2“ in Abbildung 28). In Abbildung 29A&B sind einige große, helle NiSn-Bereiche erkennbar. An der Stelle 1 wurde an der Elektrolyt/Reaktionsschicht-Grenzfläche, in der Reaktionsschicht und am Rand der Anode in diesen Bereichen bei EDX-Punktanalysen stets ein Ni:Sn-Atomverhältnis von ungefähr 75:25 ermittelt, wie in der Reaktionsschicht der MEA5 nach 30 h in H₂ (vgl. Abbildung 21). Daher ist anzunehmen, dass sich das Zinn während des Dauerversuches durch Diffusion gleichmäßig über die beiden Anodenschichten verteilt hat.

(A)



(B)



(C)

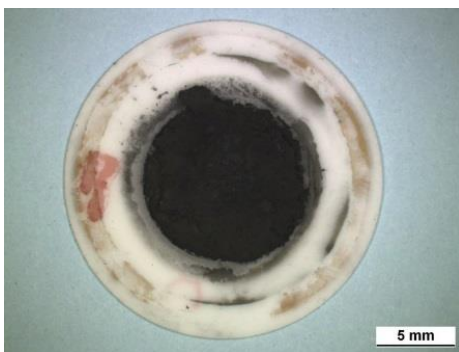
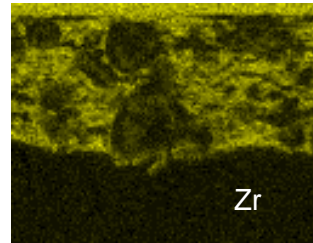
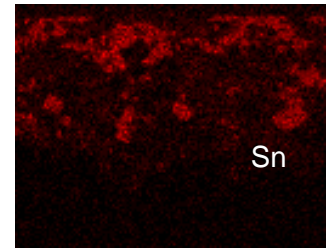
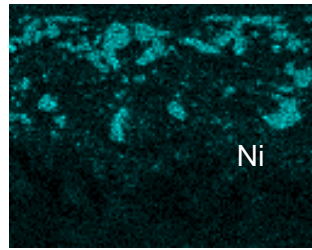
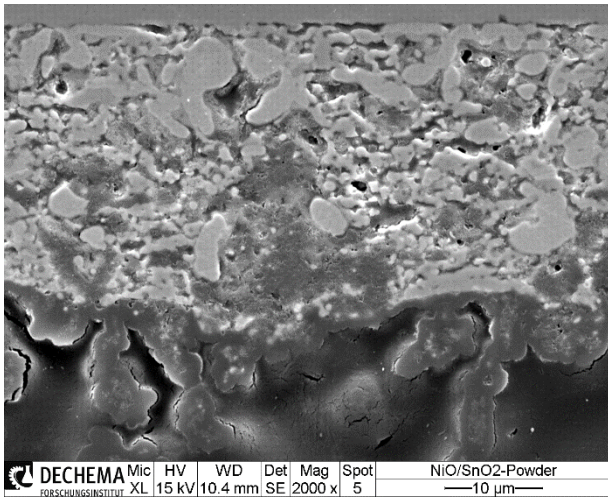


Abbildung 28: Lichtmikroskopische Aufnahmen der MEA9 nach Dauertest. Querschliff (A) der Mitte der MEA, (B) des Rands der MEA. (C) Aufsicht auf die Anodenseite. Die mit 1 bzw. 2 markierten Stellen wurden anschließend im REM untersucht (vgl. Abbildung 29).

Auf den EDX-Aufnahmen wurde Zirkonium überraschenderweise über den gesamten Bereich der Anodenschicht detektiert, was auf eine Umverteilung des Ionenleiter-Materials hindeutet. Da ein kohlenstoffhaltiges Einbettmittel zur Herstellung der Schiffe verwendet wurde, wurde auf eine Auswertung des Kohlenstoffs mit EDX verzichtet.

(A)



(B)

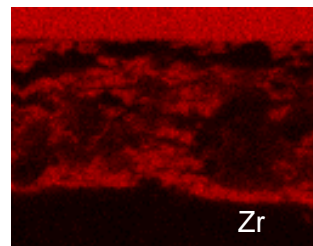
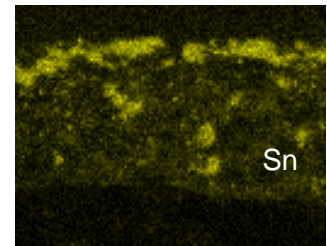
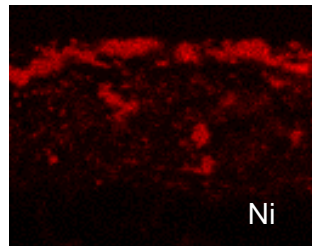
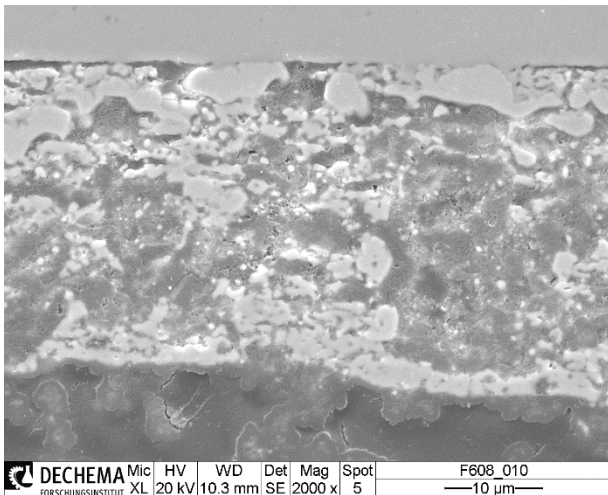


Abbildung 29: (Links) REM-Aufnahmen eines Schnitts durch die Anodenschicht der MEA9 (A) an der Stelle 1 in der Mitte der MEA, (B) an der Stelle 2 am Rand der MEA (vgl. Abbildung 28). (Rechts) Ortsaufgelöste Verteilung (EDX-Mapping, Helligkeit entspricht Intensität in a.u.) der Elemente Ni (Ni-K), Sn (Sn-L), und Zr (Zr-L).

3.7. MEA Tests bei der Hexis AG

Da die Experimente in der ProboStat-Zelle sehr problematisch waren, insbesondere hinsichtlich der elektrischen Anoden-Kontaktierung, wurde eine Vergleichsmessung bei der Fa. Hexis AG durchgeführt. Hierzu wurde das am DFI hergestellte Ni_3Sn_2 -Pulvermaterial bei Hexis zu einer Paste (4AL, siehe Tabelle A) verarbeitet und ein Teil hiervon zur Herstellung der MEA 9 an das DFI zurückgeschickt. Mit dieser Paste wurden dort $1,2 \times 1,2 \text{ cm}^2$ Elektroden auf einen 6ScSZ-Elektrolyten ($\varnothing 36 \text{ mm}$, Dicke $140 \mu\text{m}$) gedruckt und in einem offenen Button-Cell-Prüfstand ohne Dichtung zwischen Anoden- und Kathodenraum getestet. Das nicht elektrochemisch umgesetzte Brenngas wird mit der überschüssigen Kathodenluft außerhalb der Zelle verbrannt. Der Vorteil dieses Konzepts liegt in der Vereinfachung des Zelldesigns. Die elektrische Kontaktierung in der Laborzelle erfolgte anodenseitig über ein Ni-Netz und kathodenseitig über Au-Netz. Der Spannungsverlauf der Ni_3Sn_2 -MEA ist in Abbildung 30 dargestellt. Aufgrund fehlender CH_4 -Versorgung konnten Experimente „nur“ mit H_2 , CO und H_2S durchgeführt werden. Zusätzlich wurden zwei Redoxzyklen an der Anode durchgeführt. Hierbei wurde die Anodengaszufuhr für 30 min. unterbrochen, damit die umgebende Luft dank des offenen Zellaufbaus an die Anode gelangte und dort als Sauerstofflieferant für die NiSn-Oxidation bei OCV zur Verfügung stand (OCV-Spannung). Danach wurde die Anode im H_2 -Betrieb schrittweise innerhalb von 30 min. wieder eingestellt.

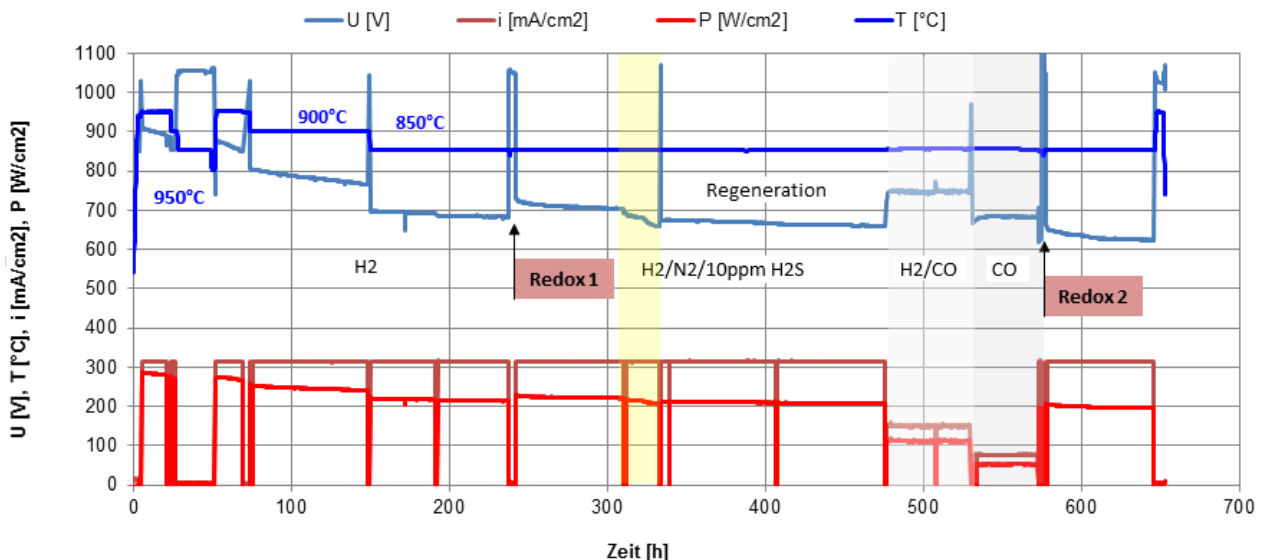


Abbildung 30: Experimente an der NiSn-MEA10 bei der Hexis AG.

Analog zu den Messungen am DFI wurde auch bei Hexis eine starke Degradation der Zellspannung bei Temperaturen oberhalb von 850°C festgestellt. Nachdem die Betriebstemperatur auf 850°C herabgesetzt wurde, konnte der Ni_3Sn_2 -MEA bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 und bei einer Zellspannung von 700 mV über einen Zeitraum von 150 h eine konstante Leistungsdichte

von ca. 220 mW/cm² im H₂-Betrieb entnommen werden. Am DFI wurde zum Vergleich eine maximale Leistungsdichte von 100 mW/cm² bei 600 mV mit MEA9 erreicht (siehe Tab. C), was zum großen Teil auf den geringeren Elektrolytwiderstand des 6ScSZ zurückzuführen ist. Nach dem ersten Redoxzyklus (235 h) stieg erstaunlicherweise die Zellspannung geringfügig an. Die Beimischung von 10 ppm H₂S im Anodengas hat sich dagegen als stark Leistungsmindernd auf die Leistung der Zelle ausgewirkt. In der darauffolgenden Regenerationsphase sank das Zellpotential weiter ab. Im Betrieb mit einem H₂/CO-Gemisch bzw. mit reinem CO konnte anschließend eine nahezu konstante Leistungsdichte von 110 bzw. 50 mW/cm² gemessen werden. Nach Durchführung des 2. Redoxzyklus sank die Zellspannung im H₂-Betrieb. Zum Testende wurde bei 300 mA/cm² eine Leistungsdichte von 200 mW/cm² erzielt, was gegenüber dem Wert am Testbeginn bei 850°C einem Verlust von ca. 10% entspricht.

3.8. Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Übersichtlichkeit halber sind die Ergebnisse der MEA-Tests an dieser Stelle noch einmal tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle C: Zusammenfassung der max. erzielten Leistungsdichten mit H₂ (900°C) bzw. CH₄ (900°C bzw. 850°C) bei 600 mV Zellspannung sowie der gemessenen ohmschen Widerstände Z_{ohm} bei hohen Frequenzen und Oberflächenwiderstände R_{in-plane} der MEAs. Für die Hexis-MEA10 ist die Leistungsdichte bei 700 mV angegeben.

| MEA | Anode | Elektrolyt | P _{max} (H ₂)/ mW cm ⁻² | P _{max} (CH ₄)/ mW cm ⁻² | Z _{ohm} / Ohm*cm ² | R _{in-plane} / Ohm*cm |
|---------------|---|------------|--|--|---|-----------------------------------|
| 1 | Ni ₃ Sn ₂ + YSZ | 3YSZ | 6 | - | 51 | 300k |
| 2 | Ni ₃ Sn ₂ + YSZ | 3YSZ | 7 | - | 45 | 300k |
| 3 | Ni ₃ Sn ₂ + YSZ | 3YSZ | 8 | - | 38 | 100k |
| 4 | Nextcell 2.0d | Hilonic | 185 | - | 0,8 | 0,1 |
| 5 | Ni ₃ Sn ₂ /Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | 3YSZ | 120 | - | - | 0,3 |
| 6 | NiO/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | 3YSZ | 140 | - | 1,8 | 0,3 |
| 7 | Ni/ Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | 3YSZ | - | - | - | 0,1 |
| 8 | Ni/Au-Netz/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | 3YSZ | 140 | 75@900°C | 0,55 | - |
| 9 | Ni/Ni-Gewebe/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | 3YSZ | 155@900°C, 100@850°C | 53@850°C | 0,42 | - |
| 10 (Hexis) | Ni/Ni-Netz/Ni ₃ Sn ₂ +YSZ | 6ScSZ | 220@850°C und 700 mV | - | 0,27 | - |

4. Erläuterungen zur Verwendung der Zuwendung

Die am DFI durchgeführten Arbeiten wurden im vorherigen Kapitel in Schwerpunkten zusammengefasst. Sie wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A) über 24 Monate zu 100% der regulären Arbeitszeit und von einem weiteren wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A) zu 25% der regulären Arbeitszeit durchgeführt. Ein weiterer Techniker HPA C wurde für 3 PM zu 50% der regulären Arbeitszeit beschäftigt. Die einzelnen vom DFI gemäß Antrag bearbeiteten Arbeitspakete und die eingesetzten Mann-Monate sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt:

| Mitarbeiter | Zeitaufwand im Arbeitsprogramm / PM | | | | | | | | Summe / PM |
|-------------|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| | AP1 | AP2 | AP3 | AP4 | AP5 | AP6 | AP7 | AP8 | |
| HPA A | 3 | 4 | 4 | 4 | 11 | 1 | 0 | 1 | 28 |
| HPA C | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 1,5 | 0 | 0 | 1 | 3 |

Dieser Einsatz liegt innerhalb des Umfangs des bewilligten Einzelfinanzierungsplans der Forschungsstelle. Gemäß dem Antrag wurde ein MEA-Prüfstand vom Typ HT-1200 der Fa. Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG bestehend aus einem vertikalen Röhrenofen Novotherm HT1200 der Fa. Novocontrol mit geschlossener Probenzelle vom Typ ProboStat A der Fa. Norwegian Ceramics AS (NorECS) angeschafft. Diese Ausgaben entsprechen im Umfang dem bewilligten Einzelfinanzierungsplan der Forschungsstelle. Die Geräte sollen nach Möglichkeit zur weiteren Verwendung in IGF-Vorhaben bei der Forschungsstelle verbleiben. Alle zur Durchführung der Arbeiten bzw. zum Erreichen der Forschungsziele sonstigen beschafften Geräte, Bauteile und Verbrauchsmaterialien besitzen Beschaffungswerte von jeweils unter 2500,- Euro. Es wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen. Das im Einzelansatz B des Finanzierungsplans beantragte und genehmigte FC MIDI-Basissystem der Firma Magnum Fuel Cell AG konnte nicht angeschafft werden. Leider fand sich nach der Insolvenz der Firma im September 2011 keine Nachfolgefirma für die Magnum Fuel Cell AG, die den Messstand hätte fertigstellen können. Da Teile der Projektgelder bereits angezahlt wurden, konnte keine andere kommerzielle Kontrolleinheit bezogen werden. Nach Umwidmung von nicht ausgegebenen Investitions- in Personalmittel konnte das Projekt zwei Monate länger, bis zum 31.05.2014, bearbeitet werden.

5. Erläuterungen zur Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeiten

Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstelle entsprachen innerhalb des Zeitraums der Berichterstattung den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Allerdings konnte der Zeitplan nicht eingehalten werden. Die Insolvenz der Fa. Magnum Fuel Cell AG, und damit das Fehlen einer Kontroll- und Steuereinheit (FC Midi Basiseinheit) für die nachfolgenden Untersuchungen unter Brennstoffzellen-Bedingungen, machten den Aufbau eines eigenen Überwachungskonzepts für den SOFC-Betrieb notwendig. Eine Weiterführung des Projekts wäre ansonsten nicht möglich gewesen. Durch diesen Aufbau geriet der Zeitplan in Verzug und die Durchführung einzelner Arbeitspakete musste in der Agenda um ca. 6 Monate verschoben werden. Versuche mit Biogas sowie die Modellierung mit COMSOL waren aus zeitlichen Gründen leider nicht möglich.

6. Darstellung des wissenschaftlich/technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Mit der neu entwickelten NiSn-Anode ergeben sich neue innovative Möglichkeiten zur Nutzung von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen in der SOFC. Die zuvor dargestellten Forschungsergebnisse liefern einen Beitrag zur Nutzung von regenerativen Energieträgern wie Methan/Biogas zur Strom- und Wärmebereitstellung. Technologische Weiterentwicklungen, wie sie im vorliegenden Vorhaben durchgeführt wurden, dienen dazu, die werkstoffliche und Technologiebasis für Brennstoffzellen-Systeme so zu erweitern, dass sich das Leistungs- und Applikationsspektrum gegenüber dem Stand der Technik ausweiten lässt. Der **wissenschaftlich-technische Nutzen** der erzielten Ergebnisse besteht insbesondere im Aufbau von SOFC-Einzelzellen und Stack-Funktionsmustern, die im Prinzip ohne zusätzlichen Reformer auskommen. Derartig aufgebaute Brennstoffzellen besitzen ein deutliches Innovationspotenzial gegenüber bestehenden Lösungen. Die Machbarkeit des technologischen Ansatzes über eine Modifikation des Ni-Anodenmaterials mit Zinn konnte im Projektverlauf demonstriert werden. Weiterentwicklungsbedarf besteht dennoch im Bereich der Langzeitstabilität der NiSn-MEA samt Interconnector (>10.000h). Ergebnisse, die in Laborversuchen erzielt wurden, müssen noch unter Stack-Bedingungen geprüft werden.

Peripheriekomponenten für die SOFC sowie auch die daraus aufgebauten Gesamtsysteme werden in der Regel von kmU gefertigt, die über keine nennenswerten eigenen Forschungskapazitäten und Finanzierungsmittel. Der **wirtschaftliche Nutzen** der im vorliegenden Vorhaben erzielten Resultate adressiert daher in erster Linie kleine und mittelständische

Unternehmen aus der Brennstoffzellenbranche. SOFC-Komponenten- bzw. Systemhersteller profitieren von den Projektergebnissen zunächst dahingehend, dass sie einen Informationsvorsprung erhalten, den sie für die Entwicklung einer verbesserten SOFC-Technologie nutzen können und damit ihre Konkurrenzfähigkeit im internationalen Wettbewerb gestärkt wird. Hierbei steht vor allem die Robustheit gegen Verkokung im Vordergrund. Das demonstrierte Anodenkonzept erlaubt prinzipiell den Aufbau von kompakteren und kostengünstigeren Hochtemperatur-Brennstoffzellen ohne Reformier und dient somit der Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von KMU. Hierfür muss die Anode allerdings noch konsequent weiterentwickelt werden. Die gewonnenen Erfahrungen der Forschungsstelle stehen den KMU weiterhin für Anschlussprojekte zur Verfügung.

7. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft/Veröffentlichungen

Im Folgenden wird eine tabellarische Übersicht über die durchgeführten Transfermaßnahmen während der Laufzeit gegeben:

| Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit | | | |
|---|--|--|--|
| Maßnahme | Ziel | Aktivität | Zeitraum |
| Maßnahme A: Präsentation der Projektarbeiten und der Ergebnisse | Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und ersten Ergebnissen des Projekts | A1: Posterbeitrag am 1. Stiftungstag des DFI, Frankfurt a. M. A2: Posterbeitrag bei 6th PBFC Meeting 2013 on Polymer Batteries and Fuel Cells, Ulm A3: 2. Stiftungstag des DFI, Frankfurt a. M. | <ul style="list-style-type: none"> • 13.12.2012 • 03.-07.06.2013 • 14.12.2013 |
| Maßnahme B: Diskussion der Forschungs-Ergebnisse im PA | Kontinuierliche Diskussion von Ausrichtung, Stand der Arbeiten und Detailergebnissen mit den Mitgliedern des PBA | B1: Kickoff-meeting, Vorstellung des Projektes und der Ziele; Diskussion der geplanten Arbeiten B2: Projekttreffen, Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens B3: Projekttreffen, Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens B4: Projekttreffen, Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens B5: Projekttreffen, Vorstellung der Resultate und Festlegung des weiteren Vorgehens B6: Abschlusstreffen, Abschlusspräsentation und Diskussion der Ergebnisse | <ul style="list-style-type: none"> • 14.04.2012 • 14.12.2012 • 24.06.2013 • 08.11.2013 • 17.03.2014 • 19.05.2014 |

Im Projektverlauf wurde der folgende Vortrag gehalten:

1. N. Bogolowski, J.-F. Drilllet

Entwicklung einer verkokungsresistenten und oxidationsstabilen Anode für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

2. Stiftungstag des DFI, Frankfurt a. M., 14. Dezember 2013

Spezifische Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit sind:

| Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit | | | |
|--|---|---|--|
| Maßnahme | Ziel | Aktivität | Zeitraum |
| Maßnahme C: Vorträge auf internationalen Fachkonferenzen | Information eines breiten Fachpublikums zu Ergebnissen des Projekts | C1: 11th European SOFC Forum, Luzern (CH) C2: ACHEMA 2015, Frankfurt a. M. | <ul style="list-style-type: none"> • 02.07.2014 • 06/2015 |
| Maßnahme D: Publikationen in Fachzeitschriften | Information eines breiten Fachpublikums zu Ergebnissen des Projekts | D1: Journal of Power Sources | <ul style="list-style-type: none"> • I. Quartal 2015 |
| Maßnahme E: Veröffentlichung des Abschlussberichtes | Ergebnistransfer in die Industrie | E1: Der Abschlussbericht des Projektes wird auf der Homepage des DFI veröffentlicht. | <ul style="list-style-type: none"> • Innerhalb von 6 Monaten nach Projektende |

Nach Ablauf des Projekts wurden folgende Veröffentlichungen vorgenommen:

1. J.-F. Drillet, N. Bogolowski (Vortrag)

Development of a coking-resistant NiSn anode for direct methane SOFC

11th European SOFC & SOE Forum, Lucerne (CH), 4 Juli 2014

2. N. Bogolowski, J.-F. Drillet (Publikation)

Development of a coking-resistant NiSn anode for direct methane SOFC

Proceedings 11th European SOFC & SOE Forum, Lucerne (CH), 1-4 Juli 2014, B0501

8. Förderhinweis und Danksagung

Das Forschungsvorhaben 17473 N "Verkokungsresistente SOFC-Anode" (04/2012 - 06/2014) wurde im Rahmen der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF gefördert.

Die Forschungsstelle dankt außerdem den Teilnehmern aus der Wirtschaft für die Diskussionsbereitschaft und aktive Teilnahme an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses, sowie die Unterstützung durch fachliche Beratung, Sach- und Dienstleistungen.

9. Unterschriften

Forschungsstelle 1 (DFI)

Projektleiter FS1:

DECHEMA Forschungsinstitut

DECHEMA
Forschungsinstitut
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt/Main

Dr.-Ing. Jean-Francois Drillet

Name und Unterschrift des Projektleiters



Frankfurt a.M., den 19.09.2014

Ort, Datum