

Arbeitsbericht zum DFG-Forschungsvorhaben  
DI 696/3-1

(gemeinsames Vorhaben mit dem  
Institut für keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg  
KU 1091/4-1)

**Katalytisch modifizierte Materialien für die interne Reformierung  
von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**

Laufzeit: 9/1999 – 8/2000

Karl-Winnacker-Institut der  
DECHEMA e.V.

Sachbearbeiterin: Dipl.-Ing. M. Boder

Dr. R. Dittmeyer

Frankfurt am Main, den 22. September 2000

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2. Untersuchung der katalytischen Aktivität an scheibenförmigen Proben</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Reformer</b>	<b>2</b>
2.1.1. Untersuchte Materialien	2
2.1.2. Einstellung eines definierten Vorreformierungsgrades	3
2.1.3. Reformierungsaktivität der Anodenpulver	4
<b>2.2. Untersuchungen an der Einzelzelle</b>	<b>5</b>
2.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinien	5
2.2.2. Methanbetrieb	6
<b>3. Versuchsapparatur zur Untersuchung der Kinetik der internen Reformierung und anodischen Oxidation</b>	<b>7</b>
<b>4. Literatur</b>	<b>10</b>

## 1. Einleitung

Die interne Reformierung von Kohlenwasserstoffen in der SOFC, insbesondere des im Erdgas enthaltenen Methans, ist eine wichtige Voraussetzung für einen ökonomischen Einsatz der keramischen Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen wird dem Brenngas Wasserdampf zugesetzt, was an den üblicherweise verwendeten Nickelhaltigen Anoden zu einer endothermen Reformierung der Kohlenwasserstoffe führt, an die sich die exothermen Oxidationsreaktionen anschließen. Die hohe Geschwindigkeit der Reformierungsreaktion hat eine Abkühlung im Eingangsbereich des Brennstoffzellenstacks zur Folge, was Temperaturspannungen verursacht und eine Verringerung des Wirkungsgrades mit sich bringt. Um das Temperaturprofil im Stack zu vergleichmäßigen, sind neue oder modifizierte Anodenmaterialien erforderlich. Im Mittelpunkt des Vorhabens stand deshalb die Untersuchung des Zusammenwirkens von interner Reformierung und elektrochemischer Oxidation beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der SOFC. Basierend auf den dabei gewonnenen Erkenntnissen können Anodenmaterialien mit angepaßter katalytischer Aktivität entwickelt, präpariert und untersucht werden.

## 2. Untersuchung der katalytischen Aktivität an scheibenförmigen Proben

Für ein Screening der katalytischen Eigenschaften war bereits ein Laborreaktor, der sog. Tablettenreaktor, vorhanden. In den ersten Monaten des Förderungszeitraums wurde dieser Reaktor für den Brennstoffzellenbetrieb modifiziert und in eine aufwendige Versuchsanlage integriert. Die gesamte Apparatur zur Untersuchung der katalytischen Aktivität verschiedener (Anoden-)Katalysatoren sowie des Verhaltens scheibenförmiger Elektrolyt-Elektroden-Einheiten gliedert sich in fünf Teilbereiche:

- **Gasdosierung**
- **Externe Reformierung (Vorreformer)**
- **Brennstoffzelle**
- **Analytik**
- **Regelung/Steuerung**

Eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanlage findet sich in [1].

### 2.1. Reformer

#### 2.1.1. Untersuchte Materialien

Der Reformer dient zum einen zur Vorreformierung der in die Brennstoffzelle dosierten Kohlenwasserstoffe und damit der Einstellung eines definierten Vorreformierungsgrades. Hierzu wird ein kommerzieller Ni-Katalysator eingesetzt (Fa. Süd-Chemie AG, C11-PR). Zum anderen lassen sich Voruntersuchungen durchführen, um verschiedene Anodenmaterialien

(I55N45Z, I70N30Z) vor der Aufbringung auf den Festelektrolyten hinsichtlich ihrer Reformierungsaktivität zu charakterisieren.

*Tabelle 1: Charakteristische Daten der im Reformierkatalysator eingesetzten Anodenmaterialien*

	Reformierkatalysator		Anodenmaterialien (IKW Freiberg)			
	C11-PR (Süd-Chemie AG)		I55N45Z (Pulver)		I70N30Z (Pulver)	
	oxidiert	reduziert	Oxidiert	reduziert	oxidiert	reduziert
Ni-Gehalt [Gew.-%]	-	45	43,22	48,99	55,01	64,71
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g] <sup>1</sup>	187,2	24,27	34,58	7,971	37,53	6,120
Dispersionsgrad [%] (CO-Pulschemisorption <sup>2</sup> )	reduziert		Reduziert		Reduziert	
	0,460		0,139		0,036	
Mittlerer Durchmesser der Ni-Partikeln [nm] (CO-Pulschemisorption <sup>2</sup> )	220		725		2788	

<sup>1</sup> Sorptomatic 1990, Fa. Porotec, <sup>2</sup> TPDRO 1100, Fa. Thermoquest

Der kommerzielle Katalysator besitzt einen ähnlichen, teilweise etwas geringeren Nickelgehalt als die beiden Anodenmaterialien. Er zeichnet sich aber vor allem durch eine erheblich größere zugängliche Nickeloberfläche aus, erkennbar an der geringeren, mittels CO-Pulschemisorption bestimmten Größe der Ni-Partikeln (bzw. dem Dispersionsgrad).

### 2.1.2. Einstellung eines definierten Vorreformierungsgrades

Parallel zum Aufbau der Versuchsanlage wurde der kommerzielle Katalysator im Festbett untersucht. Sofern die eingesetzte Katalysatormenge bei gegebenem Feedstrom (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O) ausreichend groß ist, stellt sich das Gleichgewicht der Reformierungsreaktion ein. Der Vorreformierungsgrad des in der Brennstoffzelle verwendeten Methans kann so über die Temperatur des Vorreformers im Bereich von 10 - 40 % variiert werden.

Abbildung 1 zeigt hierzu den im Vorreformer erreichten Methanumsatzgrad bei einer Raumgeschwindigkeit von GHSV<sup>1</sup> = 15.000 1/h. Unter diesen Bedingungen wird die Gleichgewichtszusammensetzung im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 350 – 550 °C problemlos erreicht. Temperaturen deutlich über 550 °C sollten vermieden werden, um Sintererscheinungen des Katalysators zu verhindern, die zu einem Verlust an aktiver Nickeloberfläche führen.

<sup>1</sup> GHSV=Feedvolumenstrom/Katalysatorvolumen

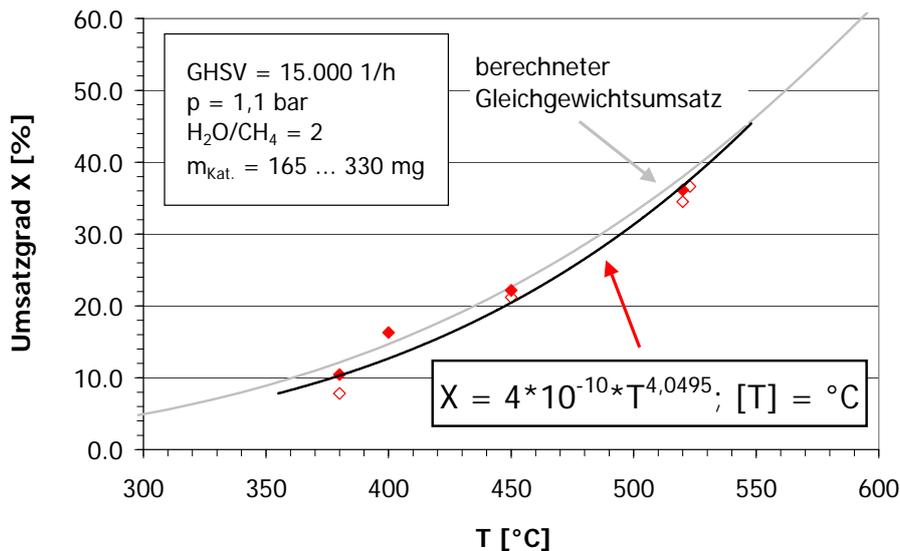


Abbildung 1: Einstellung eines definierten Vorreformierungsgrades im Vorreformer

### 2.1.3. Reformierungsaktivität der Anodenpulver

Im externen Reformer können die für die Herstellung der Anoden verwendeten Pulver einem Vergleich hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Erzeugung von Wasserstoff unterzogen werden. Hierzu wurden am IKW Freiberg pulverförmige Anodenmaterialien präpariert und zur Verfügung gestellt. Wie erwartet steigt die Aktivität der eingesetzten Pulver mit steigendem Ni-Gehalt (bzw. größerer Ni-Oberfläche). Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Reformierung an einem Anodenpulver, das im Ausgangszustand 70 Gew.-% NiO enthält. Das molare Dampf/Methan-Verhältnis betrug dabei 2/1. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die mit dem Programm AspenPlus berechnete thermodynamische Gleichgewichtslage in Abhängigkeit von der Temperatur. Die GHSV wurde bei diesen Versuchen so gewählt, wie sie auch im Anodenraum der Brennstoffzelle erwartet wurde. Ab etwa 830 °C befinden sich die gemessenen Werte sehr nahe an den berechneten Gleichgewichtslinien. In der Brennstoffzelle sollte sich an den vorliegenden Anodenmaterialien also bei Ruhespannung das Gleichgewicht der Reformierungsreaktion annähernd einstellen.

Es ist aber zu erwarten, daß die Ergebnisse im Reformer nicht direkt auf die Zelle übertragen werden können. Zur Fixierung des Anodenmaterials auf dem Elektrolyten (IKW Freiberg) ist ein Sinterungsschritt erforderlich, der bei etwa 1300°C stattfindet. Diese Temperaturbehandlung beeinflusst die Mikrostruktur der NiO/YSZ-Mischungen. Es kommt zum Verlust an innerer Oberfläche der Anodenschicht und damit auch zu einer reduzierten katalytischen Aktivität.

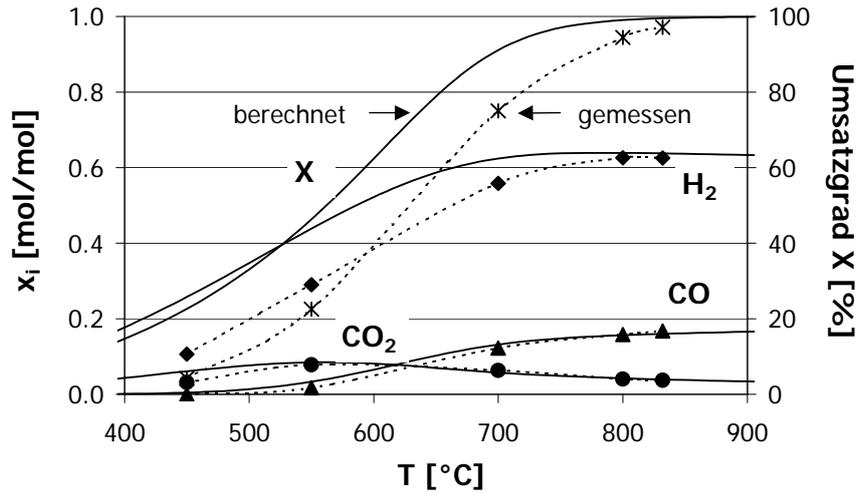


Abbildung 2: Reformierung an einem Anodenpulver mit 70 Gew.-% NiO und 30 Gew.-% YSZ (GHSV = 123.000 1/h  $\approx$  GHSV<sub>Anode</sub>)

## 2.2. Untersuchungen an der Einzelzelle

### 2.2.1. Strom-Spannungs-Kennlinien

Alle untersuchten MEAs wurden zunächst mit Wasserstoff betrieben. Dadurch läßt sich vor dem Umschalten auf Methan feststellen, ob die Zelle funktioniert, dicht ist und eine zufriedenstellende Kontaktierung mit den Platinnetzen bzw. -drähten vorliegt. Während des Betriebs der Zellen stellte sich heraus, daß die Kontaktierung der Elektroden die Reproduzierbarkeit der Strom-Spannungs-Charakteristika und die erzielbaren Zelleistungen stark beeinflusst. Anfängliche Kontaktierungsprobleme konnten durch Verwendung anderer (feinerer) Platinnetze und mit Hilfe keramischer Einbauten innerhalb des Tablettenreaktors behoben werden.

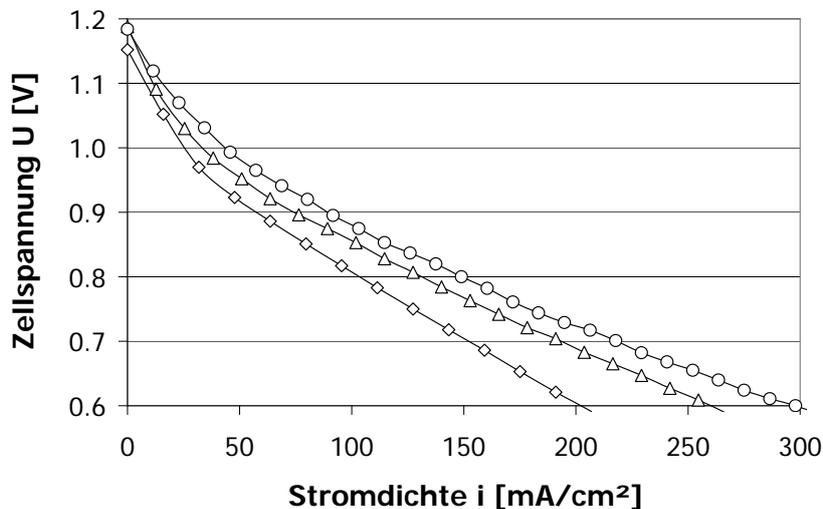


Abbildung 3: Strom-Spannungs-Kennlinien im Wasserstoffbetrieb (Standardzellen: Ni/YSZ//YSZ//LSM)

Da die zunächst vom IKW gelieferten Zellen unzureichende Leistungen lieferten, konnten die Auswirkungen der Modifikationen am Anodenmaterial (Dotierung mit  $\text{CeO}_2$ ) nicht quantifiziert werden. Nach verschiedenen Verbesserungen (Verringerung der Elektrolytdicke, Mikrostruktur der Anode, Umstellung des Kathodenmaterials auf LSM) ist es jedoch gelungen, die Leistungscharakteristik so weit verbessern, daß sinnvolle Messungen mit Kohlenwasserstoffen nun möglich sind.

In Abbildung 3 sind Strom-Spannungs-Kennlinien von drei verschiedenen Elektrolyt-Elektroden-Einheiten dargestellt. Die Anode besteht aus Ni/YSZ, die Kathode aus LSM.

### 2.2.2. Methanbetrieb

Das elektrochemische Verhalten einer Zelle wird auch beim Betrieb mit Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Strom-Spannungs-Kennlinien beurteilt. Für eine Abschätzung des Einflusses, den die heterogen katalysierte Dampfreformierung auf die nachfolgenden elektrochemischen Oxidationsreaktionen hat, ist allerdings auch die Zusammensetzung des Anodenabgases von großem Interesse. Sie muß sowohl im Leerlauf als auch unter Last untersucht werden.

Um die Zelleistung im Methanbetrieb beurteilen zu können, werden die Einzelzellen zunächst mit Wasserstoff und anschließend mit einem Gemisch aus Methan und Wasserdampf betrieben. Die entsprechenden Kennlinien einer Zelle mit einer Anode aus Ni/YSZ und einer Kathode aus LSM sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Ruhespannung wird im Wesentlichen durch die Differenz der Sauerstoffpartialdrücke auf Anoden- und Kathodenseite bestimmt und verringert sich deshalb mit zunehmendem Wasserdampfgehalt im Anodengas. Infolgedessen ist sie bei Verwendung von befeuchtetem Methan wesentlich geringer als im Wasserstoffbetrieb. Die Leerlaufspannung von 0,94 V liegt leicht unter dem berechneten Wert von 0,968 V, der sich aus der Abschätzung des Sauerstoffpartialdrucks im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt. Dies kann auf geringfügige Undichtigkeiten zurückgeführt werden. Die Zellen

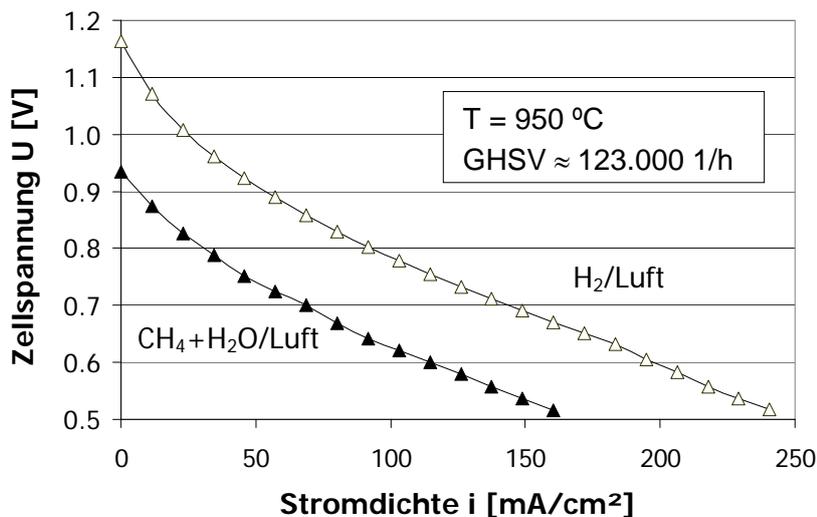


Abbildung 4: Vergleich der U/I-Kennlinien im Wasserstoff- und im Methanbetrieb (Standardzellen: Ni/YSZ//YSZ//LSM,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$ )

werden in Zukunft auch mit einem Gemisch aus 80 Mol-% Wasserstoff und 20 Mol-% Wasserdampf betrieben, da hier die berechnete Ruhespannung derjenigen im Methanbetrieb bei  $H_2O/CH_4 = 2$  entspricht.

Die Zusammensetzung des Anodenabgases wurde mit Hilfe eines Taupunkthygrometers sowie mit gaschromatographischen Messungen bestimmt. Die in Abbildung 5 dargestellten Zusammensetzungen wurden an einer Zelle gemessen, bei der das Anodenmaterial aus 60 Gew.% YSZ und 40 Gew.% NiO bestand. Generell liegt der gemessene Umsatzgrad weit unter dem Gleichgewichtsumsatz von nahezu 100 % für den dargestellten Temperaturbereich. Der Abstand zum Gleichgewicht ist wesentlich größer als es die Ergebnisse der Dampfreformierung an den Anodenpulvern im Vorreformer (Festbettreaktor) erwarten lassen. Es ist zu vermuten, daß der erwähnte Sinterungsschritt bei der Herstellung der Membran-Elektrolyt-Einheiten zu einer Verringerung der inneren Oberfläche der Anodenschicht führt, und damit zu einer Herabsetzung der Reformierungsaktivität. Hinzu kommt, daß die Anodenschicht der für diese Messungen eingesetzten Zellen, wie sich bei der anschließenden Charakterisierung zeigte, sehr dünn (Dicke  $\approx 10 \mu m$ ) war. Hieraus resultiert eine ungewollte, erheblich höhere Raumgeschwindigkeit, bei der die Gleichgewichtszusammensetzung vermutlich nicht mehr erreicht werden kann. Weitere Experimente sind hier erforderlich, um Klarheit zu schaffen.

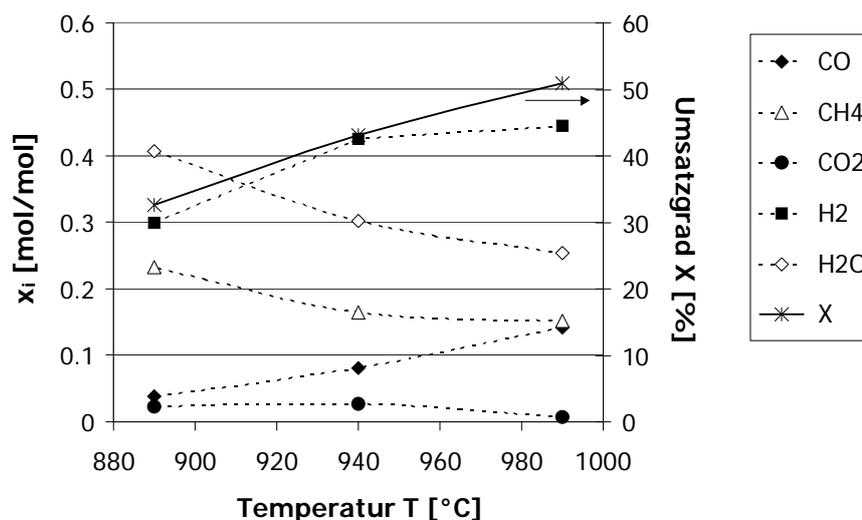


Abbildung 5: Produktzusammensetzung einer Standardzelle bei Ruhespannung ( $H_2O/CH_4 = 2$ )

### 3. Versuchsapparatur zur Untersuchung der Kinetik der internen Reformierung und anodischen Oxidation

Um das Ineinandergreifen von interner Reformierung und anodischer Oxidation detailliert untersuchen zu können, wurde eine neuartige Mehrzellenapparatur konstruiert und aufgebaut. Die Einzelteile des keramischen Gehäuses sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Mehrzellenapparatur bietet Platz für vier Elektrolyt-Elektroden-Einheiten (Elektrolytfläche:  $4 \times 4 \text{ cm}$ ), die

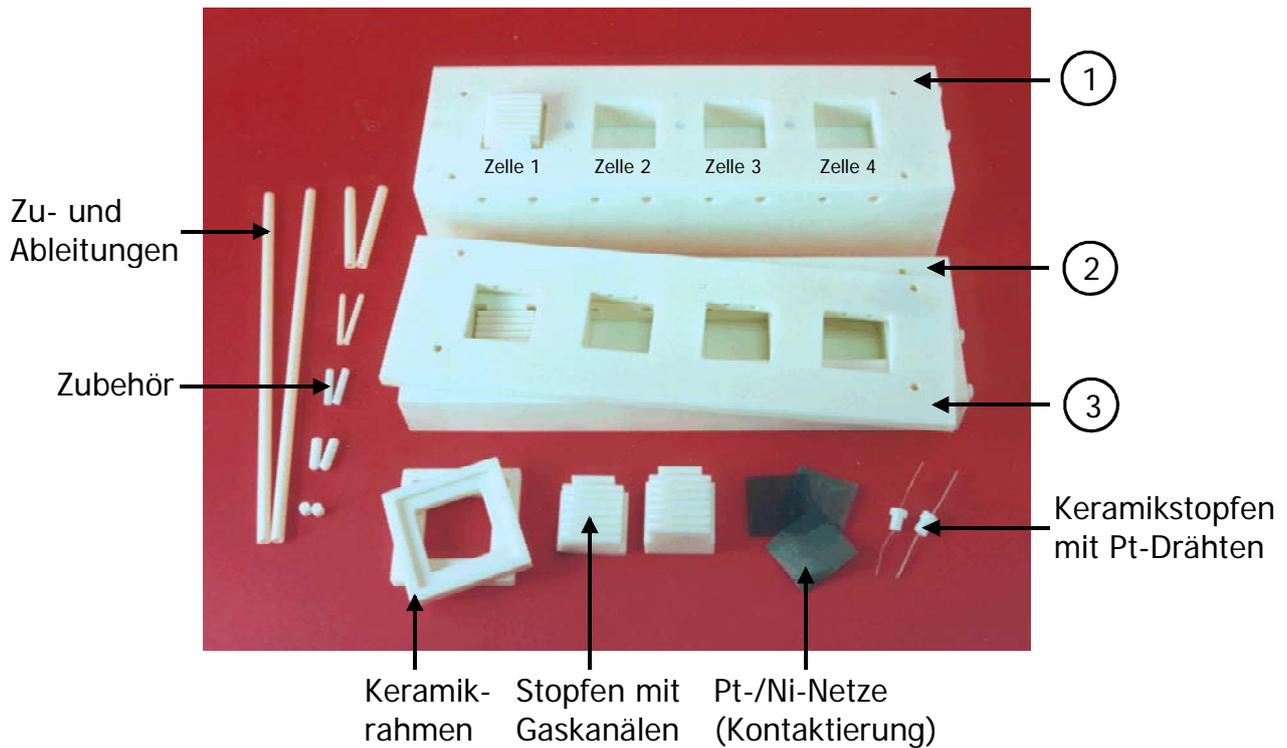


Abbildung 6: Keramisches Gehäuse der Mehrzellenapparatur

nacheinander in axialer Richtung durchströmt werden. Dabei kann nach jeder Kammer über eingearbeitete Probenahmekanäle ein kleiner Teil des Gasstromes entnommen und analysiert werden. Zur Temperaturkontrolle sind nahe an jeder Anode in einer Zwischenplatte (Gehäuseteil 3) zwei Thermoelemente pro Zelle angebracht, um die Wirkung der Anodenmodifikationen auf das axiale Temperaturprofil messen zu können. Der Strom und die Spannung werden an jeder Elektrolyt-Elektroden-Einheit separat über Netze abgegriffen, so daß eine Aufzeichnung von Strom-Spannungs-Kurven für jede Zelle einzeln erfolgen kann. Auch hier werden die Leitungswiderstände durch eine vierpolige Kontaktierung jeder Elektrolyt-Elektroden-Einheit weitgehend eliminiert. Damit trotz der im Stromkreis liegenden, relativ hohen Widerstände der Platindrähte ausreichende Ströme gemessen werden können, wird die Belastung jeder Zelle über ein separates Labornetzgerät eingestellt.

Auch diese Anlage besteht in Analogie zur Einzelzelle aus fünf einzelnen Teilbereichen, die im Wesentlichen schon in [1] beschrieben wurden:

- **Gasdosierung**
- **(Optionale) Vorreformierung**
- **Brennstoffzellenverbund**
- **Analytik**
- **Regelung/Steuerung**

Die beiden Versuchsanlagen können parallel betrieben werden, wobei die Regelung und Aufzeichnung des jeweiligen Stromes sowie der Spannung und die Aufzeichnung der Temperaturen am PC erfolgt. Das in [1] beschriebene Taupunkthygrometer und der Gaschromatograph werden sowohl für die Analyse der Produktströme aus der Screening- als auch der Mehrzellenapparatur verwendet. Mit einem Drei-Wege-Hahn kann zwischen den beiden Versuchsanlagen umgeschaltet werden.

Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanlage für die kinetischen Untersuchungen am Zellenverbund. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus findet sich in [1].

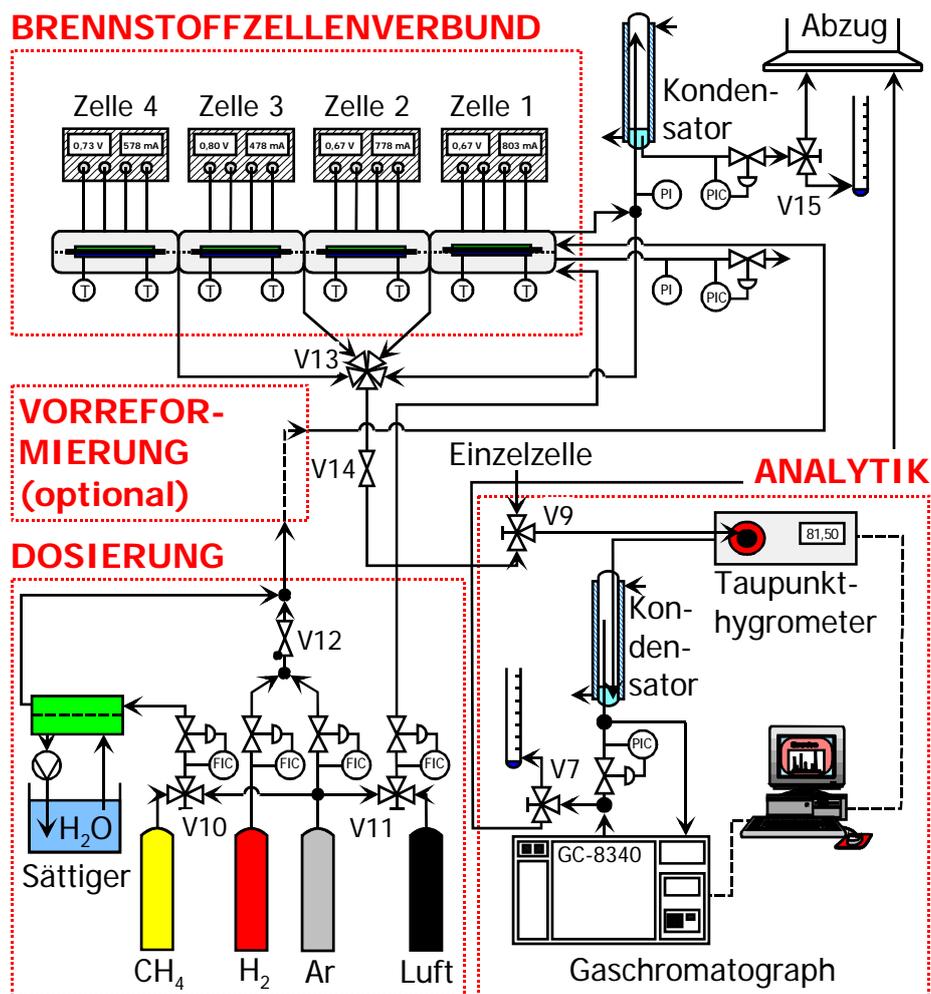


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Versuchsanlage für Untersuchungen am Zellverbund

Da der Projektpartner IKW Freiberg bislang keine quadratischen MEAs (Folien) liefern konnte, wurden in dieser Apparatur noch keine Messungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt. Nach Verifikation des Dichtungskonzeptes mit keramischer Folien, die vom IKW Freiberg zur Verfügung gestellt wurden, wird jetzt mit katalytischen Untersuchungen an Standardzellen der Fa. Siemens AG begonnen.

## 4. Literatur

- [1] M. Boder, R. Dittmeyer; *Zwischenbericht zum DFG-Forschungsvorhaben DI 369/3-1*; Frankfurt am Main, Februar 2000
- [2] A.L. Dicks; *Advances in Catalysts for Internal Reforming in High Temperature Fuel Cells*; J. Power Sources **71**(1997) 111
- [3] R.H. Cunningham, R.M. Ormerod; *Steam Reforming and Partial Oxidation of Methane over Nickel/Zirconia Anodes in Internally Reforming SOFCs*; in: A. J. McEvoy (Ed); Proceedings 4<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum; Luzern, Schweiz (2000) 507
- [4] W. Huebner, D.M. Reed, H.U. Anderson, *Solid Oxide Fuel Cell Performance Studies: Anode Development*, ; in: S.C. Singhal, M Dokiya (Eds); Solid Oxide Fuel Cells VI; **PV 99-19**; The Electrochemical Society Proceedings Series; Pennington, NJ (1999) 503
- [5] I. Drescher, W. Lehnert, J. Meusinger, *Structural Properties of SOFC anodes and reactivity*, Electrochimica Acta, **43**(1998) 3059
- [6] D.L. Trimm; *Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming*; Catalysis Today **49**(1999) 3
- [7] K. Ahmed, P. Seshadri, Y. Ramprakash, S.P. Jiang, K. Foger; *Internal Steam Reforming of Partially Pre-Reformed Natural Gas in SOFC Stacks*; in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds); Solid Oxide Fuel Cells V; **PV 97-40**; The Electrochemical Society Proceedings Series; Pennington, NJ (1997) 228
- [8] P.V. Hendrikson; *Model Studies of Internal Steam Reforming in SOFC Stacks*; in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds); Solid Oxide Fuel Cells V; **PV 97-40**; The Electrochemical Society Proceedings Series; Pennington, NJ (1997) 1319
- [9] R. Craciun, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, A Novel Method for Preparing Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., **146**(1999) 4019