



Mechanistische Untersuchung und Modellierung der Kathodenreaktion in Karbonatbrennstoffzellen (MCFC)

Dissertationsschrift zur Erlangung
des akademischen Grades Dr. rer. nat.
vorgelegt von Dipl.- Chem. Marc Bednarz
IPCH Universität Hamburg im Dezember 2002

Organisatorisches

Universitäre Betreuung:	Prof. Dr. Horst Weller GD Institut für Physikalische Chemie Universität Hamburg
Firmenbetreuung:	Dr. Manfred Bischoff Neue Technologien / Brennstoffzelle MTU Friedrichshafen GmbH
Zeitraum der Arbeit:	Oktober 1996 bis Juni 1999
Datum der Disputation:	22. Oktober 2002
Gutachter und Fragende:	Prof. Dr. Barbara Albert Prof. Dr. Horst Weller Dr. Manfred Bischoff

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und andere als von mir angegebene Hilfsmittel und Quellen nicht verwendet zu haben. Die inhaltlich oder wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Ottobrunn, im Dezember 2002

Marc Bednarz

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Karbonatbrennstoffzellen	1
1.2 Inhalt dieser Arbeit	3
2 Grundlagen	5
2.1 Thermodynamik einer Brennstoffzelle	5
2.2 Überspannungen	8
2.3 Zum Mechanismus der Sauerstoffreduktion	10
2.3.1 Der Peroxid-Mechanismus	10
2.3.2 Der Superoxid-Mechanismus	12
2.3.3 Weitere Mechanismenvorschläge (Literatur)	13
2.4 Modellierungen für MCFC-Kathoden	14
2.4.1 Potentialmodell für Polarisationen in MCFC-Kathoden	14
2.4.2 Stromlinienmodell (eindimensional)	16
2.4.3 Agglomeratmodell (dreidimensional)	17
3 Experimentelle Aufbauten	19
3.1 Labor-Monozellen (250 cm^2)	20
3.2 Kathoden-Halbzellenteststand (9 cm^2)	22
3.3 Voltammetrische Tiegelversuche	24
3.4 Systematische Unterschiede /Referenzelektrodenartefakt	25
4 Untersuchungsmethoden	27
4.1 Elektrochemische Methoden	27
4.1.1 Stationäre Strom-Spannungs-Untersuchungen	27
4.1.2 Cyclovoltammetrie (Dreiecksspannungsmethode)	30
4.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	34
4.2 Chemisch-Physische Analysenmethoden	42
5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen	43
5.1 Untersuchungen an reinen Karbonatschmelzen $[(\text{Li}_{0,62}\text{K}_{0,38})_2\text{CO}_3]$	44
5.2 Verhalten von Metallionen (Sb, Cr, Bi, Cu)	49

6 Impedanzspektroskopie an MCFC-Kathoden Ergebnisse und Diskussion	55
6.1 Kathodenimpedanzen in 250 cm ² Laborzellen	56
6.2 Impedanzen von 9 cm ² Kathoden-Halbzellentests	65
6.3 Entwicklung eines Reaktionsmodells	74
7 Simulation der MCFC-Kathodenimpedanz	85
7.1 Modellierung der Impedanzelemente	85
7.2 Simulation von Impedanzspektren	89
7.2.1 Simulation der Temperaturabhängigkeit	89
7.2.2 Simulation der Stromdichteabhängigkeit	90
7.2.3 Simulation der O ₂ -Partialdruckabhängigkeit	91
7.2.4 Simulation der CO ₂ -Partialdruckabhängigkeit	92
7.3 Bewertung und Folgerungen	93
8 Monozellversuche	95
8.1 EZ 186 Neue Referenzelektroden	95
8.2 EZ 160 Aktivierung der Kathode mit Kupferoxid	99
8.3 EZ 167 Auswirkungen feuchten Kathodengases	101
8.4 EZ 193 Umsetzung der Folgerungen in der EUROZelle	104
9 Zusammenfassung	107
10 Abkürzungsverzeichnis	110
11 Literatur	112
12 Danksagung	117
13 Lebenslauf	118

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer MCFC	2
Abb. 2.1	Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle und des Carnot-Prozesses	7
Abb. 2.2	Verlauf der Sauerstoffreduktion nach dem Peroxidzyklus Version 1	11
Abb. 2.3	Reaktionszyklus nach dem Superoxid-Mechanismus	12
Abb. 2.4	Bruchfläche einer unbefüllten NiO-MCFC-Kathode	13
Abb. 2.5	Querschnitt eines mit Elektrolyt befüllten Kathodenbereiches	13
Abb. 2.6	Schema einer MCFC-Kathode mit Flussgrößen zur Beschreibung komponentenspezifischer Potentialabfälle	14
Abb. 2.7	Stromlinienmodell für eine MCFC-Kathode	15
Abb. 2.8	Elektronen- bzw. Ionenstromdichten über der Dicke der Kathode	16
Abb. 2.9	Schema des Agglomeratmodells für MCFC-Kathoden	17
Abb. 2.10	Konzentrationsverläufe innerhalb von Agglomeraten	17
Abb. 3.1	Abbildung der Labor-Teststände	19
Abb. 3.2	Aufbau einer 250 cm^2 Labor-Monozelle	20
Abb. 3.3	Querschnittsschema einer Zelle in Laborstacks	21
Abb. 3.4	Aufbau des 9 cm^2 Halbzellenteststandes	23
Abb. 3.5	Aufbau der voltammetrischen Tiegelversuche	24
Abb. 3.6	Aufbau der Referenzelektrode in 250 cm^2 Labor-Monozellen	25

Abb. 4.1	Schematische Kennlinie einer Brennstoffzelle	30
Abb. 4.2	Stofftransport an einer rotierenden Scheibenelektrode	31
Abb. 4.3	Aufnahme einer Ring-Ring-Doppelelektrode	31
Abb. 4.4	Zeitliches Wachstum der Nernstschen Diffusionsschicht	31
Abb. 4.5	Strom-Potentialfunktion bei ungehemmten Ladungsdurchtritt	33
Abb. 4.6	Strom-Potentialfunktion bei gehemmten Ladungsdurchtritt	33
Abb. 4.7	Erregersignal in der Impedanzspektroskopie	35
Abb. 4.8	Bode-Darstellung eines einfachen Impedanzspektrums	35
Abb. 4.9	Nyquist-Darstellung eines einfachen Impedanzspektrums	35
Abb. 4.10	Impedanz eines Reihen-RC-Gliedes	36
Abb. 4.11	Einfaches Ersatzschaltbild einer Elektrodenreaktion	36
Abb. 4.12	Impedanzspektrum einer durchtrittsbestimmten Reaktion	37
Abb. 4.13	Ersatzschaltbilder der Warburg-Impedanz	38
Abb. 4.14	Spektren diffusionsbestimmter Elektrodenreaktionen	39
Abb. 4.15	Modellpore einer porösen Elektrode	40
Abb. 4.16	Ersatzschaltbild der porösen Elektrode	41
Abb. 4.17	Spektrum einer Durchtrittsreaktion an einer porösen Elektrode	41
Abb. 5.1	Cyclovoltammogramme der reinen $\text{Li}_{0,68}\text{K}_{0,32}$ -Karbonatschmelze Scanraten bis 100 V/s	44
Abb. 5.2	Cyclovoltammogramme der reinen $\text{Li}_{0,68}\text{K}_{0,32}$ -Karbonatschmelze Scanraten bis 10000 V/s	45
Abb. 5.3	Cyclovoltammogramme $\text{Li}_{0,68}\text{K}_{0,32}$ -Karbonatschmelze nach Zusatz von Kaliumsuperoxid, verschiedene Scanraten	46

Abb. 5.4	Cyclovoltammogramme $\text{Li}_{0,68}\text{K}_{0,32}$ -Karbonatschmelze nach Zusatz von Kaliumsuperoxid, verschiedene anodische Scanlimits	46
Abb. 5.5	Erzeugung eines Redoxsignals bei anodischer Oxidation von Karbonationen der reinen Schmelze	47
Abb. 5.6	Einfluss der Scanrate auf das durch anodische Oxidation erzeugte Redoxsignal	47
Abb. 5.7	Reversibles Redoxsignal von Nitrat-Nitritverunreinigungen in eutektischer Li,K-Karbonatschmelze	49
Abb. 5.8	CV's von 1000 ppm Antimonoxid in eutektischem Li,K-Karbonat mit varierter Scanrate	50
Abb. 5.9	CV's von 1000 ppm Kaliumdichromat in eutektischem Li,K-Karbonat mit varierter Scanrate	50
Abb. 5.10	CV's von 1000 ppm Wismutoxid in eutektischem Li,K-Karbonat mit varierter Scanrate	51
Abb. 5.11	Stripping-Voltammogramm von Kupferoxid in der Schmelze nach kathodischer Anreicherungselektrolyse	52
Abb. 5.12	Peakstrom der Kupfer(I)-Oxidation der Stripping-CV's gegen Anreicherungspotential	53
Abb. 6.1	Bruchflächen einer metallischen Tapecast-Kathode	56
Abb. 6.2	Bruchflächen einer metallischen Dry-Doctoring-Kathode	56
Abb. 6.3	Kathodenimpedanzspektren der 250 cm^2 -Monozelle EZ-160 Stromdichteabhängigkeit	57
Abb. 6.4	Kathodenimpedanzspektren der 250 cm^2 -Monozelle EZ-160 Stromdichteabhängigkeit, Ausschnittsvergrößerung	58

Abb. 6.5	Realprojektion des Tieffrequenz-Impedanzelementes der 250 cm ²	
	Monozellen EZ-160 und EZ-167	59
Abb. 6.6	CO ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenimpedanz von EZ-160	59
Abb. 6.7	O ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenimpedanz von EZ-160	60
Abb. 6.8	Kathodenimpedanzspektren der 250 cm ² -Monozelle EZ-167	
	Stromdichteabhängigkeit	61
Abb. 6.9	O ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenimpedanz von EZ-167	62
Abb. 6.10	CO ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenimpedanz von EZ-167	62
Abb. 6.11	Kathodenimpedanzspektren der EZ-167 bei variiertter Stromdichte	
	unter konstanter Gasnutzung	63
Abb. 6.12	Kathodenimpedanzspektren der EZ-167 bei variiertter Gasfeuchte	
	unter konstanten O ₂ - und CO ₂ -Partialdrücken	64
Abb. 6.13	Impedanzen eines 9 cm ² Kathoden-Halbzellenstapels aus	
	dry-doctored NiO-Kathoden, O ₂ -Abhängigkeit	65
Abb. 6.14	Impedanzen eines 9 cm ² Kathoden-Halbzellenstapels aus	
	dry-doctored NiO-Kathoden, CO ₂ -Abhängigkeit	66
Abb. 6.15	Bestimmung der CO ₂ -Reaktionsordnung des Tieffrequenzprozesses	
	aus Abbildung 6.14	66
Abb. 6.16	Bestimmung der Reaktionsordnung für O ₂ und CO ₂ der Prozesse	
	im mittleren Frequenzbereich	67
Abb. 6.17	Einfluss des Elektrolytfüllgrades auf die Impedanz eines 9 cm ² -	
	Halbzellenstapels / Separierung der Prozesse	68
Abb. 6.18	Temperaturabhängigkeit der Kathoden Halbzellenimpedanzen	
	bei separierten Prozessen	68

Abb. 6.19	Arrheniusdiagramm der Polarisationswiderstände von Kathoden-Halbzellenimpedanzen aus Abb. 6.18	69
Abb. 6.20	CO ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 650 °C	70
Abb. 6.21	CO ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 600 °C	70
Abb. 6.22	CO ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 550 °C	70
Abb. 6.23	O ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 650 °C	71
Abb. 6.24	O ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 600 °C	71
Abb. 6.25	O ₂ -Partialdruckabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 550 °C	71
Abb. 6.26	Bestimmung der Reaktionsordnung für O ₂ und CO ₂ des separierten Prozesses im mittleren Frequenzbereich	72
Abb. 6.27	Stromdichteabhängigkeit der Halbzellenimpedanzen bei 650 °C	73
Abb. 6.28	Vollständiges Ersatzschaltbild der MCFC-Kathode nach dem entwickelten Reaktionsmodell	84
Abb. 6.29	Vereinfachtes Ersatzschaltbild der MCFC-Kathode	84
Abb. 7.1	Ermittlung der Stromdichteabhängigkeit des Diffusionsprozesses	87
Abb. 7.2	Arrheniusauftragung der anhand des Reaktionsmodells simulierten Polarisationswiderstände	88
Abb. 7.3	Simulierte 9 cm ² Kathodenspektren bei varierter Temperatur	89
Abb. 7.4	Simulierte 9 cm ² Kathodenspektren bei varierter Stromdichte	90
Abb. 7.5	Simulierte 9 cm ² Kathodenspektren bei variiertem O ₂ -Gehalt	91
Abb. 7.6	Simulierte 9 cm ² Kathodenspektren bei variiertem CO ₂ -Gehalt	92

Abb. 8.1	Nyquistdarstellungen / Ortskurven verschiedener Schaltbilder	96
Abb. 8.2	Kathoden-Impedanzspektren mit verschiedenen Referenzelektroden	97
Abb. 8.3	Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Referenzelektroden	98
Abb. 8.4	Aufbau zum Nachweis des Referenzelektrodenartefaktes	98
Abb. 8.5	Kathodenseitiger Aufbau der EZ-160 mit beschichteter Kathode	99
Abb. 8.6	Kennlinien der Cu-beschichteten EZ-160 bei 650, 625 und 600 °C	100
Abb. 8.7	Kennlinien der EZ-167 bei verschiedenen Feuchten	101
Abb. 8.8	Temperaturabhängigkeit der EZ-167-Zellspannungen	102
Abb. 8.9	Gegenüberstellung mit Temperaturabhängigkeiten anderer Zellen	102
Abb. 8.10	Nickelabscheidung in der Matrix einer Zelle mit 3% Kathodenfeuchte	103
Abb. 8.11	Nickelabscheidung in der Matrix einer Zelle mit 20% Kathodenfeuchte ..	103
Abb. 8.12	Vergleich einer EUROZell-Kathode mit konventionellen Kathoden	104
Abb. 8.13	Impedanzspektren von EUROZell-Kathoden im Halbzelltest	105
Abb. 8.14	Arrheniusauftragung der Widerstände von EUROZell-Kathoden	105
Abb. 8.15	Einfluss des Füllgrades auf die Leistungs-Temperaturabhängigkeit	106

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Karbonatbrennstoffzellen (MCFCs)

Brennstoffzellen wandeln analog zu Batterien chemische Energie direkt in elektrische Energie um [1]. Im Gegensatz zu Batterien werden hier jedoch die Reaktanden der elektrochemischen Reaktion kontinuierlich zugeführt, was einen permanenten Einsatz als Quelle elektrischer Energie ermöglicht. Das Grundprinzip aller Brennstoffzellentypen beruht darauf, keine direkte Verbrennung zuzulassen. Oxidation und Reduktion der Reaktanden werden räumlich getrennt auf elektrochemischem Wege durchgeführt. Hierbei erfolgt der ionische Stoff- und Ladungstransport unmittelbar in der Zelle, während der Elektronenfluss durch einen externen Stromkreis für den Verbraucher nutzbar gemacht wird [2].

Der Vorteil von Brennstoffzellen gegenüber herkömmlichen Wärmekraftmaschinen liegt u.a. in einer höheren Ausbeute bei der Erzeugung elektrischer Energie [3]. Wärmekraftmaschinen werden in ihrer Effizienz durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt, der bis zu Temperaturen von 1000 °C deutlich unter dem thermodynamischen Wirkungsgrad elektrochemischer Systeme liegt. Der elektrische Systemwirkungsgrad von Schmelzkarbonatbrennstoffzellen beträgt 50 bis 65 % gegenüber 30 bis 43 % bei Carnotmaschinen. Bei Nutzung von Kraft-Wärme-Kopplung erreichen Schmelzkarbonatsysteme Gesamtwirkungsgrade von > 85 %, während die konventioneller Systeme auf ca. 66 % limitiert sind. Über den somit geringeren Kohlendioxidausstoß hinaus weisen Brennstoffzellen geringere Emissionen von Stickoxiden und Staub- bzw. Rußpartikeln als Verbrennungsaggregate auf [4]. Aus der Sicht der dezentralen Energieversorgung ist bedeutend, dass Brennstoffzellen bereits bei geringen Leistungsklassen und im Teillastbetrieb ihren hohen elektrischen Wirkungsgrad entfalten [5].

Zur Zeit befinden sich mehrere Brennstoffzellentypen im Stadium der Markteinführung. Für den automobilen Einsatz zeichnet sich die Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (PEMFC) als Alternative zum Ottomotor ab [6]. Im Bereich dezentraler Energieversorgung werden der Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl.: Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC) die besten Chancen testiert, die Anforderungen des umkämpften Energiemarktes trotz fallender Strompreise kurzfristig erfüllen zu können. Die MCFC besitzt gegenüber der bereits kommerziell erhältlichen Phosphorsäuren Brennstoffzelle (PAFC) neben höheren elektrischen Wirkungsgraden den Vorteil der Abwärmenutzung auf hohem Temperaturniveau. Die MCFC-Technologie muss sich an konventionellen stationären Systemen mit Blick auf die Kosten der installierten Leistung und der Nutzungsdauer messen lassen. Um diesem Vergleich standhalten zu können, wird eine Lebensdauer von 40.000 Stunden (ca. 5 Jahren) verlangt. Dieser Anspruch stellt die Herausforderung an die Zelltechnologie, die bisher erzielten Lebensdauern von ca. 20.000 Stunden durch geeignete Maßnahmen hinreichend zu erhöhen.

Abbildung 1.1 skizziert das Funktionsschema einer Karbonatbrennstoffzelle. Sie besitzt eine Anode aus porösem Nickel, eine Kathode aus porösem, lithiierten Nickeloxid und eine zwischen den Elektroden liegende mikroporöse Matrix aus Lithiumaluminat. Diese dient als Träger des Schmelzelektrolyten und trennt die Gasräume voneinander. An der Kathode reagieren Sauerstoff und Kohlendioxid unter Elektronenaufnahme zu Karbonationen. Diese diffundieren durch die Matrix zur Anode, wo sie mit Wasserstoff unter Elektronenabgabe zu Wasserdampf und Kohlendioxid umgesetzt werden. Wasserstoff wird über einen internen Reformierprozess direkt im Gasraum der Anode aus Methan und Wasserdampf hergestellt. Die Elektronen fließen durch den externen Verbraucher zur Kathode. Der Elektrolyt besteht zumeist aus eutektischem Lithium-Kaliumkarbonat ($\text{Li}_{0,62}\text{K}_{0,38}\text{CO}_3$). Die Elektroden werden mit strukturierten metallischen Stromkollektoren gehalten und von der nachfolgenden Zelle eines Stapels durch metallische Separatorbleche getrennt [7].

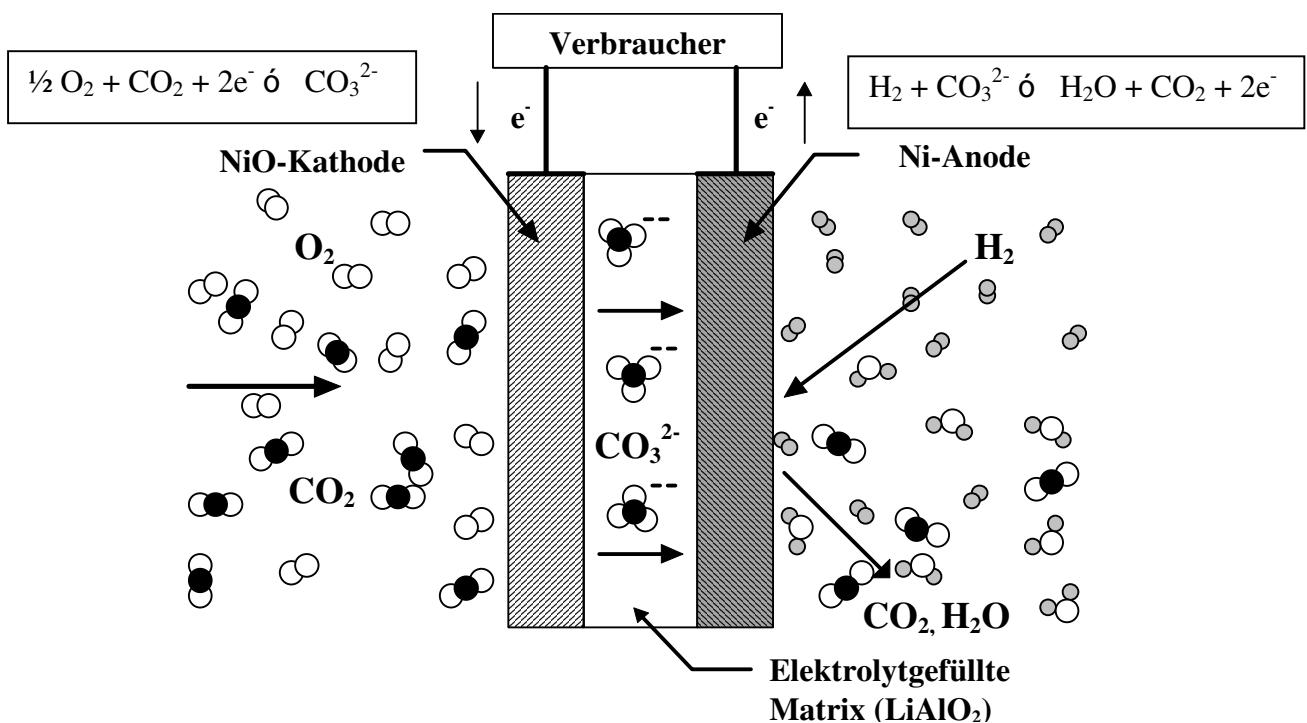


Abbildung 1.1 Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer MCFC

MCFCs nach dem Stand der Technik arbeiten bei einer Temperatur von 650 °C. Unter den typischen Systembedingungen einer mit Atmosphärendruck betriebenen MCFC (75 % Brenngasnutzung, 160 mA/cm² Stromdichte) herrscht eine Zellspannung von ca. 750 mV. Um verwertbare Spannungen zu erreichen, werden in der Anwendung als Kraft-Wärme-Kopplungsanlage bis zu 350 einzelne Zellen zu einem Zellstapel (Stack) kombiniert.

Die hohe Betriebstemperatur von 650 °C ist beim Stand der Technik notwendig, um eine ausreichende Leistungsdichte zu erzielen und Wirkungsgradverluste durch Ohmsche Widerstände und Polarisationsvorgänge der Elektroden gering zu halten. Dies bedingt in Anwesenheit der aggressiven Karbonatschmelze und der korrosiven Gasatmosphären eine hohe Belastung der verwendeten Materialien, was zu einer Reihe von

Degradationsmechanismen und Versagenssymptome deutlich vor der geforderten Lebensdauer führen kann. Die wichtigsten Degradationsvorgänge im Betrieb einer MCFC sind die Ausbildung eines metallischen Kurzschlusspfades in der Matrix, Korrosion der metallischen Zellkomponenten, Elektrolytverlust, Deaktivierung des internen Reformerkatalysators sowie Materialveränderungen durch Creep- und Reifungsprozesse. Jeder dieser Degradationsvorgänge wird in hohem Maß durch die Temperatur beschleunigt. Folglich besteht ein großes Interesse daran, die Betriebstemperatur der MCFC auf 600 °C abzusenken. Um dies ohne Leistungseinbußen zu erreichen, muss die leistungsbegrenzende Reaktion an der Kathode maßgeblich beschleunigt werden [8].

Die Leistungssteigerung von MCFC-Kathoden ist seit Anfang der 60er Jahre Gegenstand von Forschung und Entwicklung. Die hierbei erzielten Fortschritte wurden weitgehend durch empirisches Vorgehen erzielt; bis heute ist der Mechanismus der Kathodenreaktion nicht aufgeklärt. Der Mangel an Erkenntnissen hierüber äußert sich darin, dass bereits jeder denkbare Teilschritt von der elektrochemischen Durchtrittsreaktion bis zum Transport der Gase in der porösen Kathode als geschwindigkeitslimitierender Schritt beschrieben wurde [9, 10, 11]. Die Kenntnis des vorliegenden Mechanismus bzw. der limitierenden Prozesse kann für die Beschleunigung der Kathodenreaktion zur Leistungssteigerung und Senkung der Betriebstemperatur eine Schlüsselrolle einnehmen.

1.2 Inhalt dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die reaktionsschematischen und mechanistischen Erkenntnisse erarbeitet werden, um über das wissenschaftliche Interesse hinaus die Grundlagen für eine gezielte Kathodenentwicklung zu schaffen. Innerhalb der EUROZelle, einem von M. Steinfort und M. Bednarz entwickelten Zellkonzept für Karbonatbrennstoffzellen, konnten die erarbeiteten Folgerungen eingebracht und in leistungsfähigere MCFC-Kathoden umgesetzt werden.

Die Untersuchung von Kathoden in 250 cm² Laborzellen bedingt einen hohen zeitlichen und finanziellen Aufwand. Um einen höheren Probendurchsatz zu erreichen und größere Freiheitsgrade bei den Untersuchungen zu gewinnen, wurde ein Halbzellenteststand für MCFC-Kathoden entwickelt. Dieser Teststand wird in Kapitel 3 vorgestellt. Er ermöglichte es, grundlegende, bislang nicht untersuchte Zusammenhänge zwischen verschiedenen Basisgrößen des Zellbetriebes wie Elektrolytfüllgrad und Temperaturabhängigkeit aufzuzeigen sowie Gaszusammensetzung und Materialien in weitem Umfang zu variieren [12].

In Hinblick auf die gewünschte Absenkung der Betriebstemperatur wurde die Möglichkeit untersucht, die Durchtrittsreaktion durch homogene Redoxkatalyse zu beschleunigen. In Kapitel 5 werden cyclovoltametrische Untersuchungen der Sauerstoffreduktion an Gold-Scheibenelektroden sowie das elektrochemische Verhalten ausgewählter Metallionen in Karbonatschmelzen in Tiegelexperimenten vorgestellt.

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit war die Entwicklung eines Reaktionsmodells, welches in der Lage ist, impedanzspektroskopische Untersuchungen an MCFC-Kathoden zu erklären. Kapitel 6 zeigt Messungen an Labor- und Halbzellentestständen in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Besondere Aufmerksamkeit galt hierbei der Eliminierung von Artefakten und einem Prozess im Tieffrequenzbereich der Kathodenreaktion, der von den beobachteten Impedanzelementen die stärkste Stromdichteabhängigkeit aufweist. Ziel dieses Modells war es, ein geeignetes Ersatzschaltbild der MCFC-Kathode zu entwickeln und die einzelnen Impedanzelemente konkreten physikalisch-chemischen Vorgängen im System Elektrode / Elektrolyt / Gas zuzuordnen. Aus dieser Zuordnung sollten die Einflussgrößen auf die Kathodenleistung identifiziert und Maßnahmen zur Leistungssteigerung und Senkung der Betriebstemperatur abgeleitet werden. Hierzu wurde das Reaktionsmodell in Kapitel 7 mathematisch formuliert, um innerhalb einer Simulation kompletter Kathoden-Impedanzspektren die Grundlagen für eine analytische Optimierung der MCFC-Kathode zu erarbeiten. Die Versuchs- und Betriebsdaten aus Monozellen in Bezug auf Gleichstromuntersuchungen und Posttest-Analysen werden in Kapitel 8 separat vorgestellt um die vorangegangenen Impedanzkapitel nicht zu unterbrechen. Von besonderem Interesse ist die Umsetzung der mechanistischen Erkenntnisse innerhalb der Kathode einer EUROZelle, die unter Anderem zur Verifizierung des erarbeiteten Modelles dient.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Thermodynamik einer Brennstoffzelle [13]

In einer MCFC wird an der Anode Wasserstoff (H_2) oxidiert und an der Kathode Sauerstoff reduziert. Wasserstoff als elektrochemisch oxidierbare Spezies wird durch eine vorgeschaltete, im Anoden-Gasraum ablaufende katalysierte Reformierreaktion aus Erdgas (Methan) und Wasserdampf nach den folgenden Gleichgewichtsreaktionen erzeugt:



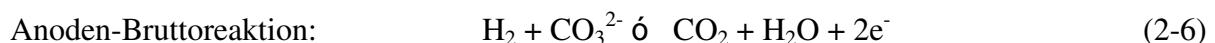
Die Bruttoreaktion der MCFC-Gesamt-Elektrodenreaktionen lautet:



Im Zuge des Stofftransportes innerhalb einer MCFC sind weitere Reaktionen beteiligt, die den ionischen Stoff- und Ladungstransport durch die Elektrolytmatrix ermöglichen. Diese Reaktionen verbinden die jeweilige Elektrodenreaktion mit den Karbonationen (CO_3^{2-}) der Elektrolytschmelze als ionenleitendem Medium. An der Kathode reagieren Sauerstoff und Kohlendioxid (CO_2) unter Elektronenaufnahme zu Karbonationen:



An der Anodenseite wird Wasserstoff mit Karbonationen unter Elektronenabgabe zu Kohlendioxid und Wasserdampf (potentialbestimmende Reaktion) umgesetzt:



Die unterschiedlichen Gleichgewichtspotentiale der Anoden- und Kathodenreaktion lassen an den Elektroden eine Potentialdifferenz entstehen, die dem externen Verbraucher als Spannung zur Verfügung steht. Bei reversibler, isothermer und isobarer Reaktionsführung in einer Brennstoffzelle beschreibt die auftretende Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG die maximale elektrische Arbeit, die das System leisten kann.

ΔG ist durch die Gibbs-Helmholtzsche Beziehung gegeben,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-7)$$

wobei ΔH die Änderung der Reaktionsenthalpie und ΔS die Änderung der Reaktionsentropie bezeichnet. Für die reversible Prozessführung muss die Zelle in einem offenen Stromkreis stehen; es darf kein Strom fließen. In diesem Fall berechnet sich die Potentialdifferenz (open circuit voltage, OCV) als Gleichgewichtsspannung $U_{(j=0)}^{St} = U_0^{St}$ nach

$$\Delta G^{St} = -nF U_0^{St} \quad (2-8)$$

mit der Faradaykonstante $F = 96485 \text{ C/mol}$ und n als Anzahl der im Formelumsatz ausgetauschten Elektronen. Als Betriebsbedingungen der MCFC gelten $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1013 mbar . Durch die Nernstsche Gleichung wird die Temperatur- und Partialdruckabhängigkeit eines Elektrodenpotentials mit R als Gaskonstante beschrieben:

$$\phi_0 = \phi_0^{St} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{ox}}{p_{red}} \quad (2-9)$$

In den Bruttogleichungen der Anoden- und Kathodenreaktionen geht das Karbonation ein. Als Komponente einer nahezu reinen Phase wird dessen Aktivität mit 1 als konstant angesehen. Für die Berechnung des (stromlosen) Anodenpotentials nach Gleichung (2-10) ergibt sich

$$\phi_0^A = \phi_0^{A,St} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{CO_2}^A \cdot p_{H_2O}^A} \quad (2-10)$$

In gleicher Weise gilt für das Kathodenpotential:

$$\phi_0^K = \phi_0^{K,St} + \frac{RT}{nF} \ln(p_{CO_2}^K \cdot \sqrt{p_{O_2}}) \quad (2-11)$$

Die Differenz dieser Potentialgleichungen liefert die Temperatur- und Partialdruckabhängigkeit der offenen Zellspannung einer MCFC mit $U_0^{St} = \phi_0^{K,St} - \phi_0^{A,St}$

$$U_0 = U_0^{St} + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{p_{CO_2}^A \cdot p_{H_2O}^A}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}^K \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \right\} \quad (2-12)$$

Der Wasserpartialdruck in Gleichung (2-12) ist als der anodenseitige gekennzeichnet, da dieser sich auf die offene Zellspannung auswirkt. Im Systembetrieb einer MCFC liegt auch auf der Kathodenseite ein leistungsrelevanter Wasserpartialdruck, der sich jedoch nicht im Gleichgewichtspotential der Kathode auswirkt. Für die Temperaturabhängigkeit ist zu beachten, dass auch U_0^{St} nach Gleichung (2-12) gemäß einer der Maxwellschen Gleichungen $\Delta S = \partial \Delta G / \partial T$ selbst von der Temperatur abhängig ist.

Der thermodynamische Wirkungsgrad η einer Brennstoffzelle ist, im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen, nicht durch die Carnot-Beziehung begrenzt, sondern ergibt sich nach:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} = -\frac{z \cdot F \cdot U_0}{\Delta H} \quad (2-13)$$

Bei einem direkten Vergleich beider Systeme wird der Vorteil des höheren Wirkungsgrades der Brennstoffzelle für den Betrieb bei relativ niedrigen Temperaturen deutlich. Die Brennstoffzelle zeigt einen mit der Temperatur abfallenden Wirkungsgrad, während der Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine mit der Temperatur ansteigt. Erst oberhalb einer Temperatur von 1000 K arbeiten Wärmekraftmaschinen mit einem höheren Wirkungsgrad.

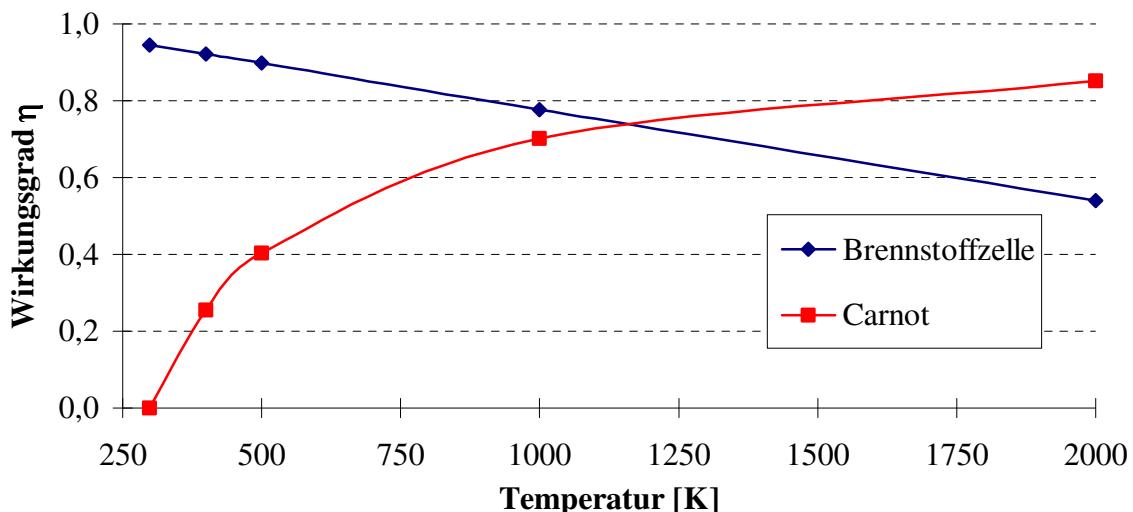


ABB 2.1 Thermodynamische Wirkungsgrade einer mit Wasserstoff / Sauerstoff betriebenen Brennstoffzelle im Vergleich zum Wirkungsgrad des Carnotprozesses.

Im realen Betrieb einer Brennstoffzelle gelten keine reversiblen Bedingungen, da unter Stromfluss Verluste an den Zellwiderständen auftreten. Die Betriebsspannung $U(j)$ weicht von der berechneten um den Spannungsabfall über dem Zellinnenwiderstand $j \cdot R_{Zelle}$ (Summe aller Ohmschen- und Polarisationswiderstände R_{Zelle}) in Form sogenannter Überspannungen ab. Die verschiedenen Überspannungen werden in Abschnitt 2.2 im Einzelnen vorgestellt. Summarisch werden die Verluste durch Überspannungs- bzw. Polarisationsvorgänge im Spannungswirkungsgrad η_{Sp} beschrieben.

$$\eta_{Sp} = \frac{n \cdot F \cdot U(j)}{\Delta G} = \frac{U(j)}{U_0} \quad (2-14)$$

Reale Systeme werden aus technischen und wirtschaftlichen Gründen mit einer elektrochemischen Gasnutzung unter 100% betrieben. Der Nutzungsgrad der Reaktanden kann über die Volumenströme V/t in Form des Umsatz(wirkungs)grades η_U erfasst werden:

$$\text{Anode: } \eta_U = \frac{(V/t)_{H_2,ein} - (V/t)_{H_2,aus}}{(V/t)_{H_2,ein}} \quad (2-15)$$

$$\text{Kathode: } \eta_U^K = \frac{(V/t)_{O_2,ein} - (V/t)_{O_2,aus}}{(V/t)_{O_2,ein}} \text{ bzw. } \eta_U^K = \frac{(V/t)_{CO_2,ein} - (V/t)_{CO_2,aus}}{(V/t)_{CO_2,ein}} \quad (2-16)$$

2.2 Überspannungen [14]

Der Betrieb einer Brennstoffzelle unter elektrischer Last (Stromfluss) hat irreversible Verluste zur Folge, welche die Zellspannung gegenüber der Gleichgewichtsspannung reduzieren. Der ohmsche Spannungsabfall ($I \cdot R_\Omega$) beschreibt den Verlust über den rein realen, ohmschen Widerstandsanteilen des Zellaufbaus wie elektronische Materialwiderstände der Elektroden und Stromsampler, Kontaktwiderstände sowie den ionischen Elektrolytwiderstand. Die Gleichgewichtsspannung wird um diesen Beitrag und die Summe der weiteren Überspannungen an den Elektroden ($\sum \eta_i$) verringert:

$$U(I) = U_0 - I \cdot R_\Omega - \sum \eta_i \quad (2-17)$$

Die weiteren Überspannungsarten seien an dieser Stelle nur kurz erwähnt. Eine detaillierte Erläuterung und Beschreibung erfolgt in Kapitel 4 (Untersuchungsmethoden).

Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung (η_{ct} , charge transfer) beschreibt den Teil der Spannungsverluste, der mittels eines gehemmten Transfers der Ladungsträger durch die elektronische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt auf die elektroaktiven Spezies hervorgerufen wird. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist (bei gegebenem System) von dem Potentialgradienten in der Doppelschicht abhängig. Mathematisch wird dieser Zusammenhang durch die Butler-Volmer-Gleichung (4-3) beschrieben.

Im Fall der Schmelzkarbonatbrennstoffzelle wird der Durchtrittsüberspannung eine besondere Rolle zugeschrieben. Der Durchtrittsprozess besitzt eine hohe Aktivierungsenergie ($E_a \approx 60 - 150 \text{ kJ/mol}$), welche für MCFCs nach dem Stand der Technik eine Betriebstemperatur von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich macht. Diese hohe Temperatur beschleunigt die wesentlichen Degradationsmechanismen einer MCFC und ist für die beschränkte Lebensdauer in hohem Maße verantwortlich.

Diffusionsüberspannung

Diffusionsüberspannung (η_d) als Sonderfall der Konzentrationsüberspannung entsteht, wenn der Transport von Reaktanden gegenüber der elektrochemischen Durchtrittsreaktion gehemmt ist und sich ein Konzentrationsprofil vor der Elektrodenoberfläche aufbaut. Die so veränderten Konzentrationsverhältnisse gehen in die konzentrationsabhängige Form der Butler-Volmer-Gleichung ein und bewirken einen diffusionsbedingten Anstieg der Überspannung. Derartige Transportbeschränkungen machen sich besonders bei hohen Stromdichten bzw. genügend hohen Gesamtüberspannungen bemerkbar, bei denen der

Durchtrittsprozess schnell abläuft. Nach den Fickschen Gesetzen existiert ein maximaler Diffusionsfluss, der sich in einem Diffusionsgrenzstrom j_{gr} äußern kann. Bei ausschließlicher Diffusionshemmung wird die Stromdichte-Überspannungs-Beziehung beschrieben als (2-18):

$$j(\eta_d) = j_{gr} \left(1 - e^{-\frac{nF}{RT} \eta_d} \right) \quad (2-18)$$

In porösen Gasdiffusionselektroden können Diffusionshemmungen sowohl innerhalb der mikroporösen Gasräume der Elektroden auftreten (Gasdiffusion) als auch innerhalb des Elektrolytfilmes (Diffusion gelöster Spezies). Diffusionsprozesse als physikalische Transportvorgänge weisen meist eine geringe Temperaturabhängigkeit / Aktivierungsenergie auf ($E_A \approx 10 - 40 \text{ kJ/mol}$).

Konzentrationsüberspannung

Neben der Diffusion können weitere Effekte wie vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen die Konzentrationsverhältnisse an den Elektroden beeinflussen und zu erhöhten Überspannungen führen. Im Fall der MCFC-Kathodenreaktion sind die Bildung von Super- und Peroxidionen als der Sauerstoffreduktion vorgesetzte Reaktion(en) zu nennen. Der Reduktion nachgeschaltet ist die Neutralisation von Oxidionen mit Kohlendioxid zu Karbonationen. Beide Prozesse können als chemische Reaktionen hohe Aktivierungsenergien zwischen 60 und 150 kJ/mol aufweisen und sind somit von leistungs- und lebensdauerrelevantem Interesse.

Sonstige Verluste

Eine weitere Ursache für Leistungsverluste sind die sogenannten Querströme in Brennstoffzellen, die durch die Ortsabhängigkeit der lokalen Potentiale (Ein- und Ausgang) verursacht werden. Über die Höhe der hierdurch bedingten Verluste besteht noch Uneinigkeit. Durch das umsatzbedingte Gefälle im Nernspotential der lokalen Gaszusammensetzungen zwischen z.B. Anodengas-Eingangsseite und Ausgangsseite resultiert ein Querstrom entlang der Elektrode.

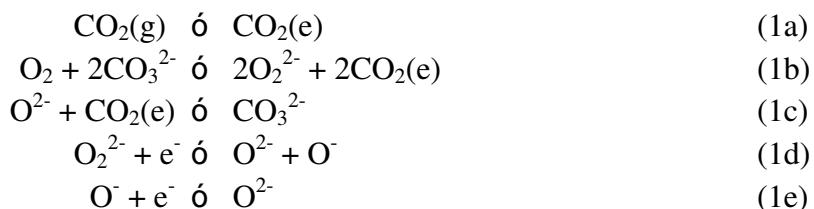
2.3 Zum Mechanismus der Sauerstoffreduktion

Der Mechanismus der Kathodenreaktion $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$ ist Gegenstand der Forschung seit Anfang der 60er Jahre. Fortschritte in der Kathodenentwicklung sind seitdem weitgehend durch empirisches Vorgehen erzielt worden. Bislang ist nicht geklärt, welcher Teil der Kathodenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und welche Einflussgrößen darauf existieren. Die Kenntnis der einzelnen Prozesse der Kathodenreaktion kann für die wesentlichen Anforderungen zur Kommerzialisierung der MCFC (Erhöhung der Leistungsdichte und Lebensdauer) eine Schlüsselrolle einnehmen.

Einen Überblick über den bisherigen Stand der Modelle zum Kathodenmechanismus geben J.D. Fehribach, Prins-Jansen, K. Hemmes, J.H. de Wit und F.W. Call in einer Arbeit zur Ableitung eines Potentialmodells für MCFC-Kathoden [15]. Trotz jahrelanger elektrochemischer Forschungsaktivitäten besteht Uneinigkeit in der Frage der elektrochemisch aktiven Spezies im Schmelzelektrolyten. Im Wesentlichen werden zwei mechanistische Ansätze favorisiert, der Peroxid-Mechanismus (Abschnitt 2.3.1, 2 Versionen) und der Superoxid-Mechanismus (Abschnitt 2.3.2), da der physikalischen Löslichkeit molekularen Sauerstoffs nach Henry eine untergeordnete Bedeutung zugemessen wird [16]. Diesen Ansätzen liegen vorwiegend die Partialdruckabhängigkeiten von Zellspannungen bzw. Kathodenpolarisationen im Lastbetrieb sowie voltammetrische Messungen im Schmelzriegel zugrunde, weniger die älteren impedanzspektroskopischen Erkenntnisse. In Abschnitt 6.3 und 7 wird versucht, die Modelle zu konsolidieren und anhand von Partialdruck-, Temperatur- und Stromdichteabhängigkeiten von Kathodenimpedanzspektren neu zu bewerten.

2.3.1 Der Peroxid-Mechanismus

Der Peroxid-Mechanismus besteht aus fünf Teilschritten, von denen der erste (1a) einen rein physikalischen Lösungsvorgang beinhaltet, während die folgenden Schritte (1b-e) chemische bzw. elektrochemische Reaktionen darstellen (Reihenfolge nach [17]).



Version I

Die Reaktionsfolge an verschiedenen Positionen eines vereinfachten 3-Phasen-Modells der MCFC-Kathode wird in Abbildung 2.1 wiedergegeben. Senkrechte Linien repräsentieren Grenzflächen zwischen zwei Phasen, Pfeile beschreiben den Hinweg der Kathodenreaktion und die o.g. Reaktionen laufen an einem der verzeichneten Punkte ab. Das Schema folgt einem Vorschlag von Yuh & Selman [18] bis auf die Position der Rekombinationsreaktion (1c), welche nach neueren Arbeiten von Lee, Selman & Plomp [19] im Inneren der Elektrolytphase abläuft. In dieser Version werden die Rekombinationsreaktion (1c) und der

erste Reduktionsschritt (1d) als langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmende Schritte angenommen [20], [21]. Die Reaktionen (1a,b,e) werden als hinreichend schnell bezeichnet. Transportprozesse wie die Diffusion von elektroaktiven Spezies im Elektrolyten sowie Gasdiffusion innerhalb der mikroporösen, elektrolytgefüllten Kathodenstruktur werden nicht in das Modell einbezogen.

Peroxid-Zyklus (Version I)

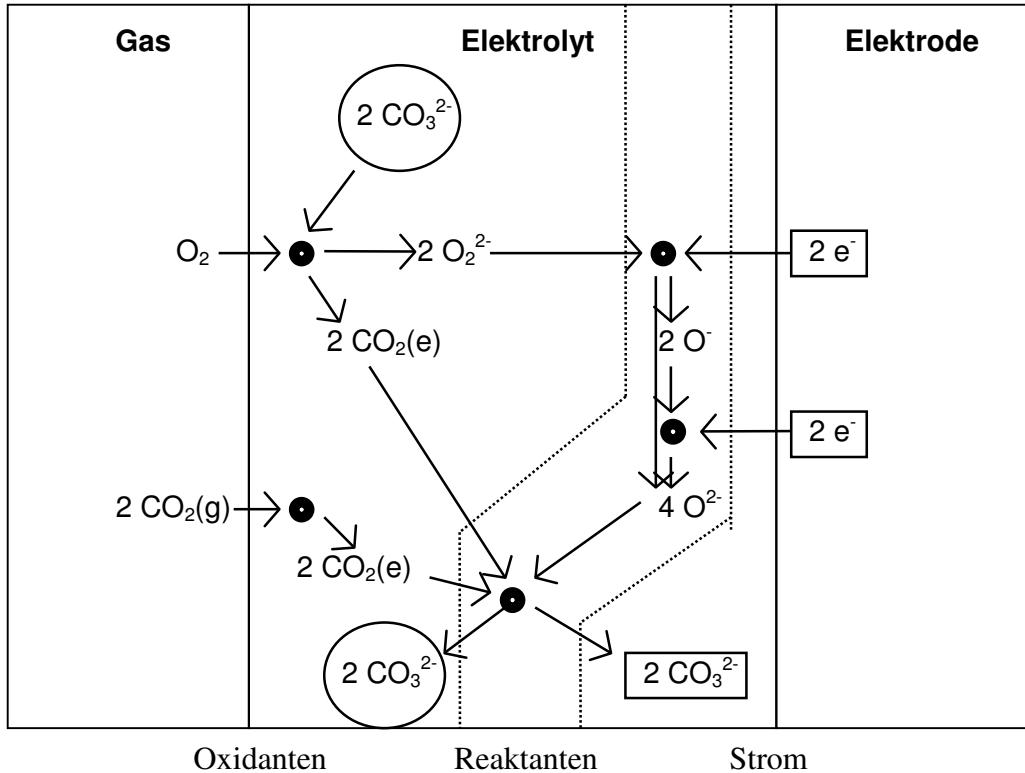


Abb. 2.1 Verlauf des Peroxid-Zyklus in der ersten Version

Die Reaktionen (1a-e) finden an den durch Punkte gekennzeichneten Positionen statt. Bis auf die Rekombination, welche im Inneren des Elektrolyten abläuft, befinden sich diese Positionen an Phasengrenzen. Pfeile symbolisieren die Hin-Richtung der Reaktion, vertikale Linien stellen Phasengrenzen dar. Ladungsträger sind durch Kästchen gekennzeichnet und Karbonationen, die von einem Zyklus zum nächsten übergehen, sind als Kreis dargestellt (Schema nach Prins-Janssen, Fehribach, Hemmes & de Wit in [15]).

Version II

Der zweiten Version des Peroxid-Mechanismus liegt die analoge Annahme zugrunde, die von Makkus, Hemmes & de Wit [22] für die in Abschnitt 2.3.2 geschilderte Version des Superoxid-Mechanismus getroffen wurde. Diese besagt, dass die Bildungsreaktion von Peroxid nicht an der Phasengrenze Gas/Elektrolyt abläuft, sondern an der Grenzfläche fest/flüssig. Dies impliziert, dass molekularer Sauerstoff die diffundierende Spezies im Elektrolyten wäre. Ferner wird angenommen, dass die Rekombinationsreaktion (1c) schnell ist und wie die anderen Reaktionen ebenfalls an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt abläuft.

Als einziger langsamer Schritt wird der erste Teil der Reduktion (1d) angenommen. Diese Annahmen widersprechen eine Reihe von Beobachtungen, wie z.B. der von Kim & Selman [23] gezeigte Einfluss des Kohlendioxidpartialdruckes auf die Zellleistung. Die Autoren zeigten mittels AC-Impedanz die Existenz zumindest zweier Impedanzelemente, die sie einem kinetischen und einem Diffusionsprozess zuschreiben.

2.3.2 Der Superoxid-Mechanismus

Der Superoxid-Mechanismus beschreibt die gleiche Reaktion $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$ wie der Peroxid-Mechanismus und besteht aus sieben Teilschritten. Ein Zyklus dieses Mechanismus ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben. Alle Reaktionen außer der Rekombination (2d) werden als Grenzflächenreaktionen angesehen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird (2e) angenommen (Reihenfolge nach [17]).

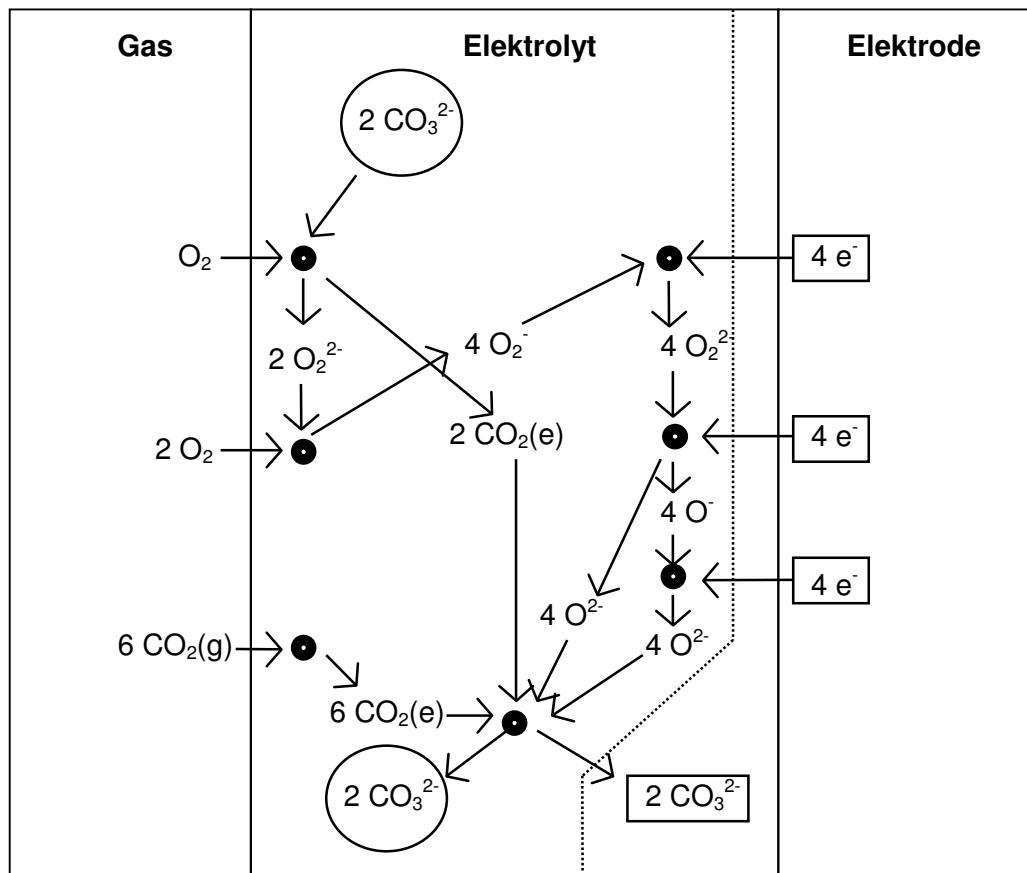
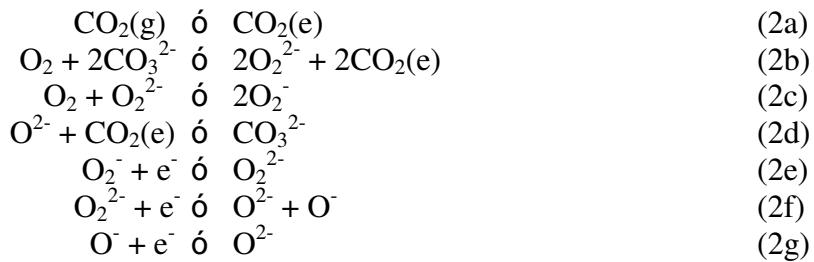


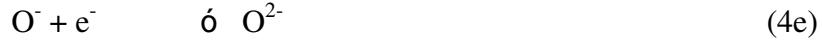
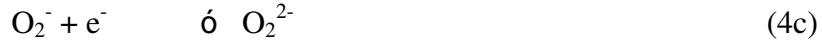
Abb. 2.2 Reaktionszyklus des Superoxid-Mechanismus
Bezeichnung und Symbole wie in Abbildung 2.1

2.3.3 Weitere Mechanismenvorschläge

Der **Peroxikarbonat-Mechanismus** [24] wird in neueren Arbeiten wenig favorisiert. Er postuliert die Existenz eines Peroxikarbonations als reduzierbare sauerstoffhaltige Spezies. Der Reduktionsschritt (3b) wird als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt angenommen.



Im **Sauerstoff-I-Mechanismus** [25] wird eine physikalische Löslichkeit molekularen Sauerstoffs nach Henry im Elektrolyten angenommen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird der erste Elektronentransfer (4b) postuliert.



Analog setzt der **Sauerstoff-II-Mechanismus** [26] eine physikalische Löslichkeit von Sauerstoff nach Henry voraus. An der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt wird eine dissoziative Adsorption des Sauerstoffs vorausgesetzt (5b). Die darauf folgende Reduktion (5c) wird als langsamster Teilschritt angesehen.



Die verschiedenen Mechanismen haben unterschiedliche theoretische Abhängigkeiten der Konzentrationen reduzierbarer Spezies von den Sauerstoff- und Kohlendioxidpartialdrücken zur Folge. Tabelle 2.1 zeigt eine Gegenüberstellung dieser Reaktionsordnungen:

Mechanismus:	Reaktionsordnung für O_2	Reaktionsordnung für CO_2
Peroxid	0,5	-1
Superoxid	0,75	-0,5
Peroxikarbonat	0,5	0
Sauerstoff-I	1	0
Sauerstoff-II	0,5	0

Tabelle 2.1 Theoretische Reaktionsordnungen der reduzierbaren Spezies für O_2 und CO_2

2.4 Modellierungen für MCFC-Kathoden

Elektroden für die Karbonatbrennstoffzelle stellen mikroporöse Dreiphasensysteme dar. Kathoden nach dem Stand der Technik besitzen eine Dicke von ca. 0,8 mm und bestehen aus Nickeloxid, welches während des Betriebes von Lithiumionen aus dem Elektrolyten dotiert wird. Die Oxidpartikel besitzen eine raue Oberfläche und Abmessungen zwischen 1 und 5 μm . Der Feststoffanteil des Nickeloxids entspricht 30 bis 40 % (v/v) der Kathode. Das verbleibende freie Porenvolumen von 60 bis 70 % (v/v) besitzt im nicht elektrolytgefüllten Zustand mittlere Porenweiten von 2 bis 10 μm . Abbildung 2.3 zeigt eine Aufnahme der Bruchfläche einer oxidierten MCFC-Kathode im Rasterelektronenmikroskop.

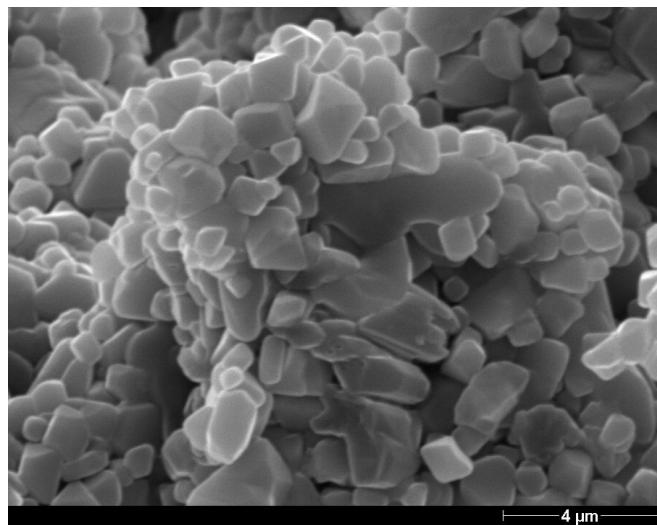


Abbildung 2.3 Bruchfläche einer unbefüllten NiO-MCFC-Kathode

Standardmäßig werden MCFC-Kathoden mit einem Elektrolytfüllgrad von 50 % (v/v) des freien Porenvolumens (bezogen auf die Nickeloxidform) betrieben. Der geschmolzene Elektrolyt weist für oxidische Oberflächen ein gutes Benetzungsvermögen (Kontaktwinkel $<5^\circ$) auf und verteilt sich gemäß der Kapillarkräfte in den Poren des Systems. Abbildung 2.4 zeigt einen schematisierten Querschnitt eines Kathodenbereiches mit erstarrtem Elektrolyt, wobei die Verteilung im schmelzflüssigen Zustand als gleichmäßiger angenommen wird.

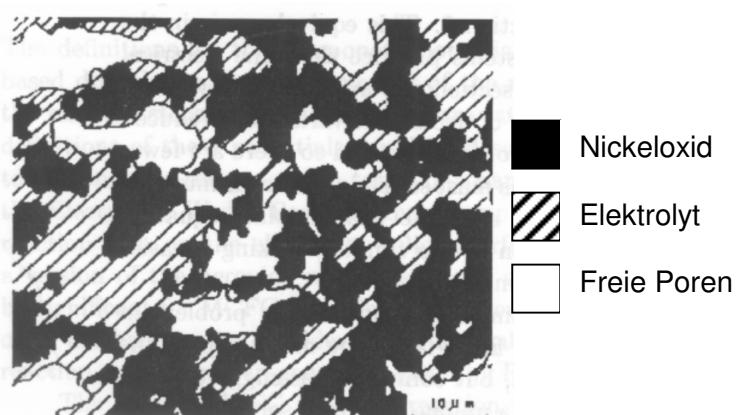


Abbildung 2.4 Querschnitt eines mit Elektrolyt gefüllten Kathodenbereiches [15]
Schematisiert nach Querschliffen

2.4.1 Potentialmodell für Polarisationsbeiträge in MCFC-Kathoden

In einer neuen, umfassendere, Modellierung von Fehribach und Hemmes [27] wurden experimentelle Hinweise auf die Art der beteiligten Polarisationsvorgänge aus Kathoden-Halbzellenstudien (Kapitel 6) in die theoretische Modellierung einbezogen. Die Arbeit bestimmt Polarisationsverluste anhand der elektrochemischen Potentiale in Joule/Mol der einzelnen Phasen bzw. Komponenten, was einen Vergleich von diffusionsbedingten, Durchtritts- und ohmschen Verlusten auf einer gemeinsamen Basis ermöglicht. Der Modellierung liegt ein vereinfachtes Schema einer MCFC-Kathode zugrunde (Abb. 2.5).

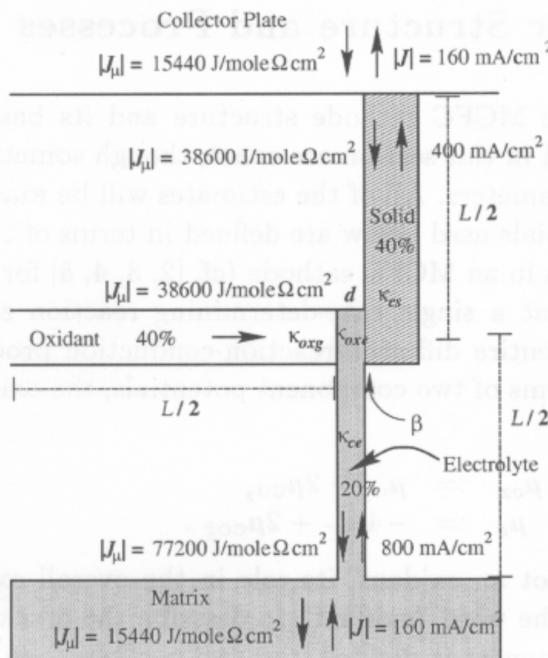


Abbildung 2.5 Schema einer MCFC-Kathode mit Aufteilung der Flussgrößen für die Berechnung der komponentenspezifischen Potentialabfälle nach [27]

Der Modellierung von Potentialabfällen in Tabelle 2.2 liegen neben den im Schema 2.5 gezeigten strukturellen Vorgaben eine Betriebstemperatur von 650 °C, Partialdrücke von 500 mbar Sauerstoff und 100 mbar Kohlendioxid sowie eine Stromdichte von 160 mA/cm² zugrunde. Potentialabfälle, verursacht durch gehemmte chemische Reaktionen, sind nicht Gegenstand dieser Betrachtung.

Prozess	Komponentenspezifischer Potentialabfall (J/mol)	Korrespondierender Spannungsabfall (mV)
Festkörper-Ladungstransport	240	0,62
Elektrolyt-Ladungstransport	4400	11,4
Gasdiffusion in Mikroporen	5100	13,2
Elektrolytdiffusion	4700	12,1
el. Durchtrittsreaktion	22	0,057

Tabelle 2.2 Berechnete Potentialabfälle in einer MCFC-Kathode nach [27]

2.4.2 Stromlinienmodell (eindimensional)

Die Sauerstoffreduktion an porösen Kathodensystemen wurde von Vossen [28] anhand eines den Grundlagen von 2.4.1 ähnlichen Stromlinienmodells theoretisch behandelt. Das Prinzip des Stromlinienmodells ist in Abbildung 2.6 wiedergegeben. Im Gegensatz zu 2.4.1 werden ausschließlich Durchtritts- und ohmsche Polarisationen entlang der Dicke der Kathode berücksichtigt. Ferner wird ein makroskopisch isotropes Elektrodenmaterial vorausgesetzt; weiterhin muss die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für effektive spezifische Widerstände für Elektrodenmaterial und Elektrolyt auf mikroskopischer Ebene gegeben sein.

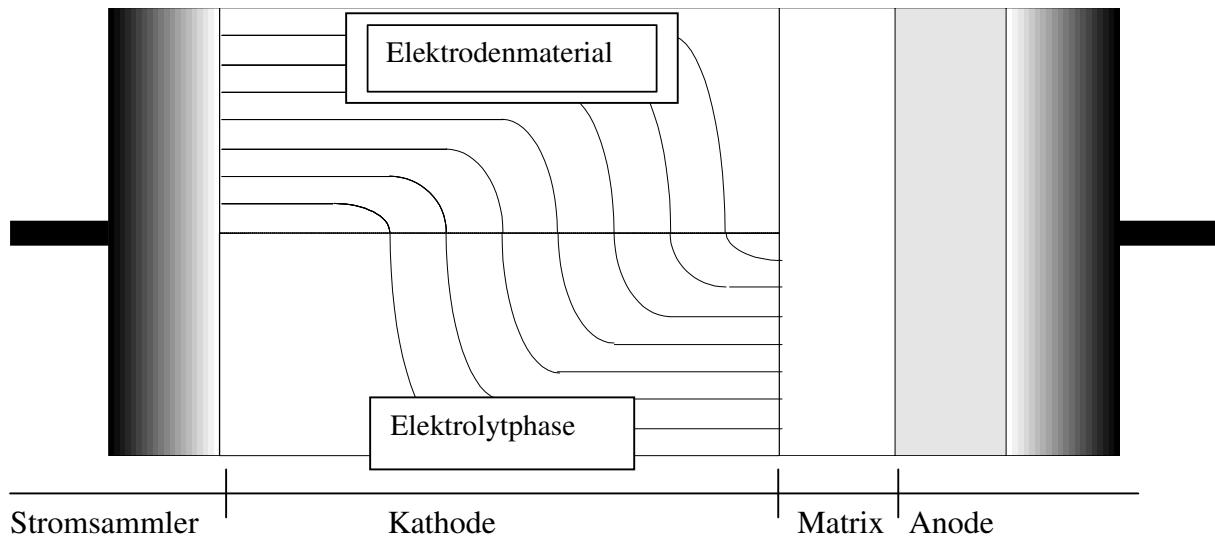


Abbildung 2.6 Stromlinienmodell für eine MCFC-Kathode [28]

Als Potentialgradienten entlang den reinen Phasen gelten nach dem Ohmschen Gesetz

$$\frac{d\varphi_s(x)}{dx} = -\rho_s \cdot j_s(x) \quad (2-18) \quad \text{bzw.} \quad \frac{d\varphi_L(x)}{dx} = -\rho_L \cdot j_L(x) \quad (2-19)$$

wobei j und ρ die Stromdichten bzw. den effektiven spezifischen Widerstand der flüssigen (L) und festen (S) Phasen bedeuten. Anhand des linearisierten Grenzfalls der Butler-Volmer-Gleichung für kleine Überspannungen und den Randbedingungen, dass an der Grenze zum CCC (Stromsammel) ausschließlich Elektronentransport und an den Matrixgrenze einzig Ionenstrom vorliegt, lässt sich eine lineare Differentialgleichung 2. Ordnung ableiten:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - k^2 \varphi = 0 \quad \text{mit} \quad k^2 = \frac{j_0 F}{RT} a_{\text{mikro}} (\rho_s + \rho_L) \quad (2-20)$$

In Abbildung 2.7 ist der Verlauf der Elektronen- und Ionenstromdichten über die Dicke einer NiO-MCFC-Kathode dargestellt. Es wird deutlich, dass unter den Annahmen aus Tabelle 2.3 der Umsatz in einer MCFC-Kathode maßgeblich nur im der Matrix zugewandten Kathodenbereich erfolgt.

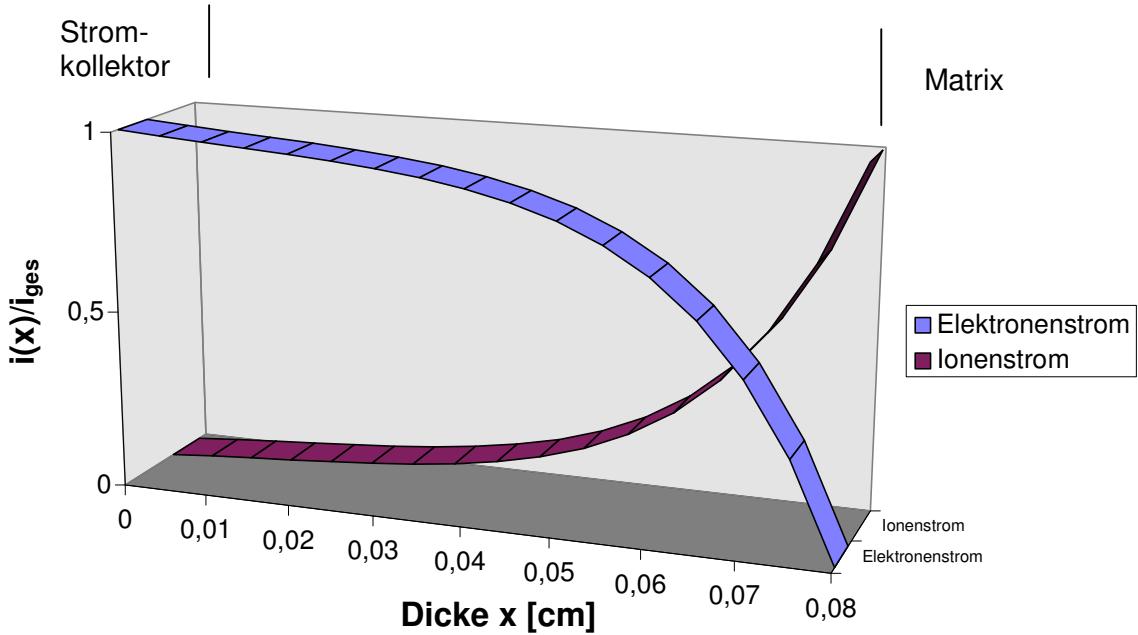


Abbildung 2.7 Elektronen- bzw. Ionenstromdichte über die Dicke der Kathode basierend auf den Randdaten aus Tabelle 2.3 [28]

spezifische innere Oberfläche der Elektrode	20000 cm ²
angenommene Austauschstromdichte	0,8 mA/cm ²
eff. spez. Widerstand des Elektrolyten	21 Ωcm
eff. spez. Widerstand des Festkörpers	0,5 Ωcm
Dicke der NiO-Elektrode	0,08 cm
Zellstromdichte j_{ges}	160 mA/cm ²

Tabelle 2.3 Angenommene Randdaten zur o.g. Modellierung [28]

2.4.3 Agglomeratmodell (dreidimensional)

Mit Hilfe des Agglomeratmodells [29] berechnete Prohaska [30] den Einfluss der dualen Porenstruktur einer MCFC-Kathode mit Mikro- und Makroporen. Entsprechend des Schemas aus Abbildung 2.8 wird die Ebene parallel zur Elektrodenoberfläche behandelt, die durch das Innere der idealisierten Agglomerate führt. Die implizierten Bedingungen für diese Modellierung sind die Annahme zylindrischer Agglomerate, in denen ein Konzentrationsgradient für die elektroaktiven Sauerstoffspezies besteht. Eine Gasdiffusionshemmung entlang der Poren wird nicht angenommen. Prohaska legt neben der Gültigkeit des 2. Fickschen Gesetzes im Agglomerat den Peroxid-Mechanismus zugrunde.

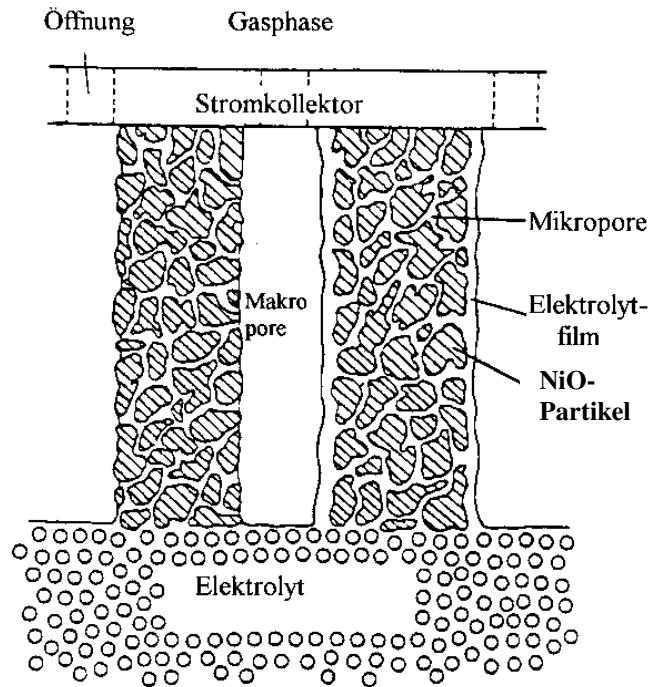


Abbildung 2.8

Schema des Agglomeratmodells für MCFC-Kathoden [29]

Unter der Annahme der Durchtrittsreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Peroxid-Mechanismus resultiert eine nicht analytisch lösbare Gleichung. Einige numerische Lösungen für den Konzentrationsverlauf von Peroxidionen über den Radius eines Agglomerates sind für verschiedene (reine Durchtritts-) Überspannungen in Abbildung 2.9 dargestellt. Entsprechend der Darstellung sind im Betrieb einer Zelle nur die Mantelflächen der Agglomerate signifikant am Umsatz beteiligt.

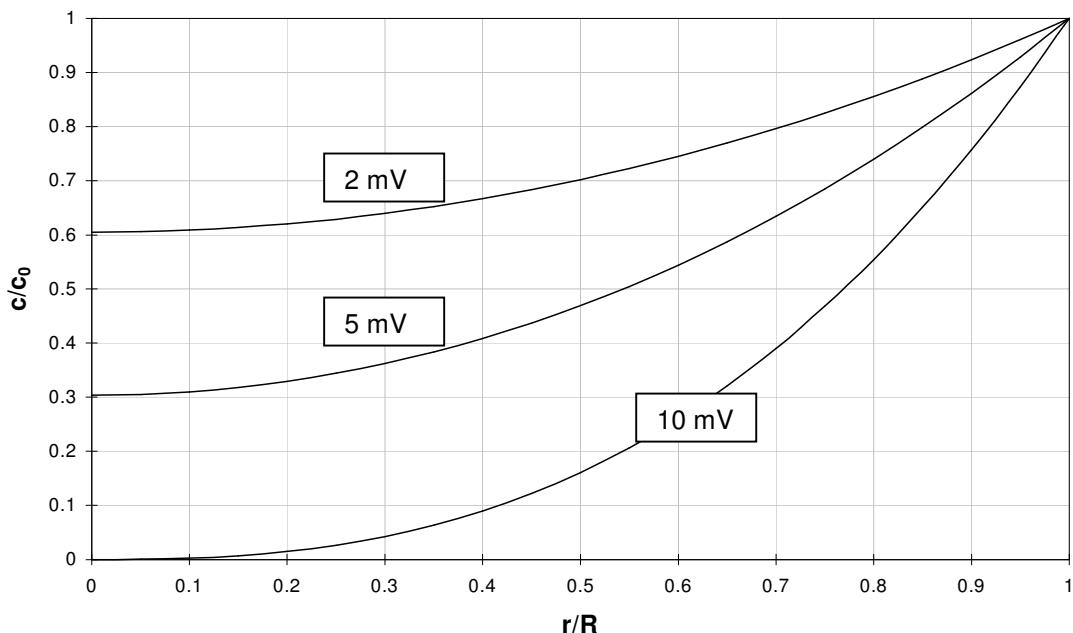


Abbildung 2.9

Konzentrationsverlauf für Peroxidionen im Inneren von Agglomeraten in MCFC-Kathoden bei verschiedenen Überspannungen nach [30]

Kapitel 3

Experimentelle Aufbauten

In diesem Kapitel werden die wesentlichen, während dieser Arbeit genutzten experimentellen Aufbauten vorgestellt: Labor-Monozellen bzw. Laborstacks (3.1), Halbzellentests (3.2) und Tiegelversuche (3.3). Diese Experimente haben eine einheitliche Temperaturregelung und Gasversorgung, die im Voraus beschrieben wird. Ferner werden in 3.4 systematische Unterschiede diskutiert und ein Referenzelektrodenartefakt aufgezeigt.

Die Versuche besitzen jeweils 2x4 integrierte Heizelemente (Patronen) mit einer maximalen Leistungsaufnahme von je 300 W. Die Beheizung und Temperaturregelung geschieht mittels Leistungs-MOSFETs, die von Regeleinheiten Typ CIC-2000 der Firma Manger & Wittmann angesteuert werden. Die Regelgenauigkeit bei 650 °C beträgt $\pm 2\text{K}$ bei YTONG-Isolierung und $\pm 1\text{K}$ bei Isolierung mit MICROTHERM®. Die CIC-Regeleinheiten dienen ebenfalls zur Ansteuerung der Gasversorgung mittels Massendurchflussreglern der Firma Manger & Wittmann sowie zur Temperaturregelung der Gasbefeuchter. Diese bestehen aus gekapselten thermostatisierten Wasserbädern, die von den Gasmischungen perforiert werden. Abbildung 3.1 zeigt einen exemplarischen Gesamtaufbau aus Steuerschrank (l), Geräteelement (m) und Zelle (r).



Abb. 3.1 MCFC-Teststand

3.1 Labor-Monozellen / Laborstacks

Die Labor-Monozellen der MTU Friedrichshafen GmbH besitzen eine aktive Zellfläche von ca. 250 cm², um systemähnliche Bedingungen zum Vollflächenbetrieb zu ermöglichen (Umsatz, Konzentrationsgradienten, Bereiche verschiedener Stromdichten etc.). Der Aufbau ist geeignet, um Zelleistung, Degradationsraten und Lebensdauereffekte zu untersuchen. Aufgrund des hohen Aufwandes für einen Labor-Monozelltest werden vorwiegend Funktionsnachweise für Komponenten gebracht; die Untersuchung einer Serie von Modifizierungen und Optimierungen werden zuvor in Halbzellentests durchgeführt. Der Aufbau einer Labor-Monozelle ist in Abbildung 3.2 wiedergegeben. Die äußere Isolierung sowie der Pressluft-Druckzylinder, mit dem die Kompression von 25 N/cm² angelegt wird, sind nicht mit dargestellt.

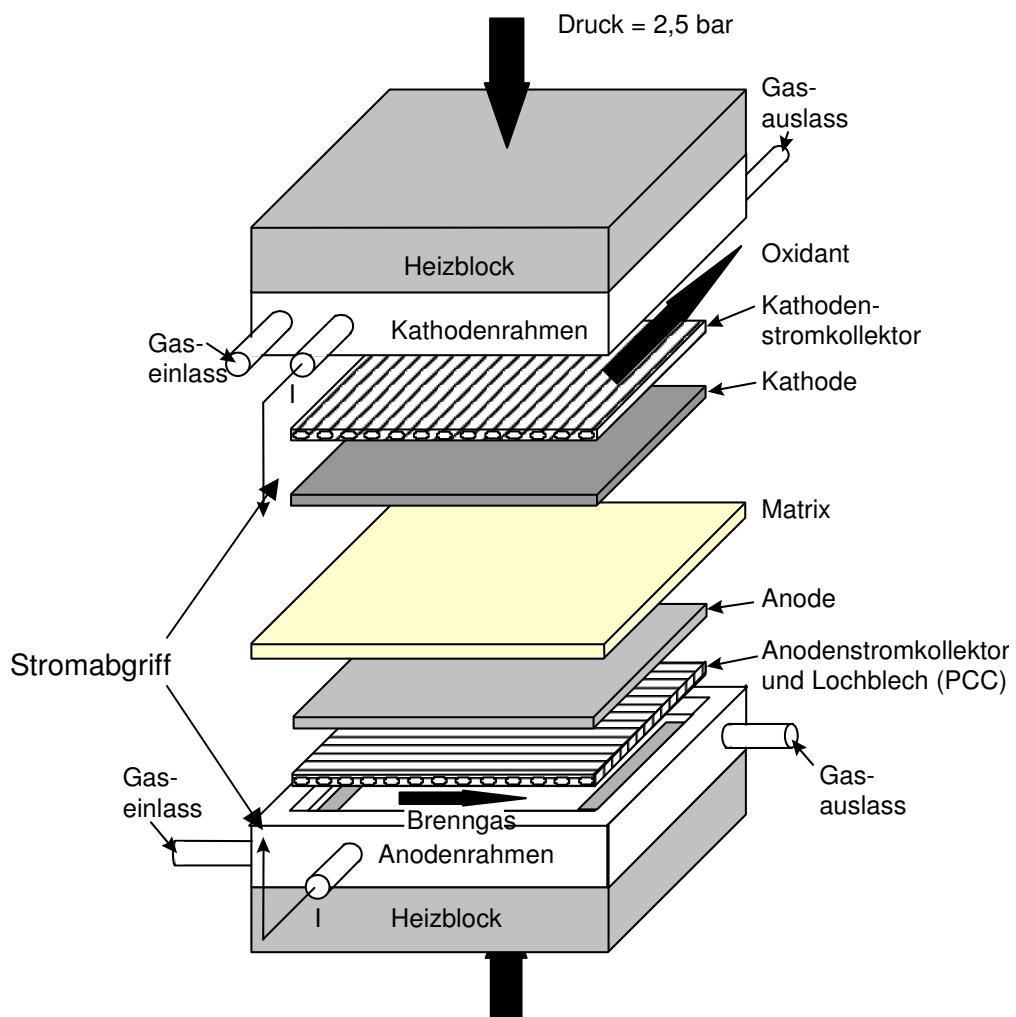


Abbildung 3.2

Aufbau eines 250 cm² Labor-Monozellversuches (ohne Isolierung) im Kreuzflussbetrieb

Auf den unteren (Anoden-) Heizblock folgt ein Anodenzellrahmen aus Edelstahl (1.4578), der eine eingefräste Wanne zur Aufnahme des Anodenpaketes (Anode, PCC und ACC, s.u.) und Gasversorgungsschlitz besitzt. Es folgt der Anodenstromkollektor (ACC), eine gestanzte und tiefgezogene Gasführungsstruktur aus Nickel-walzplattiertem Edelstahl, in dessen Hohlräumen der DIR (Direct Internal Reforming)-Katalysator untergebracht ist. Zwischen ACC und Anode liegt ein PCC (Perforated Current Collector) aus einem Nickel-Lochblech, der zur homogenen mechanischen Unterstützung der Anode sowie als Kriechbarriere für den Katalysator vor Zutritt des Elektrolyten dient (geschmolzene Karbonate benetzen reine, metallische Nickeloberflächen nicht). Die Anode ist eine ca. 0,5 mm dicke mikroporöse Schicht aus einer Nickel-Chrom- oder Nickel-Aluminium-Legierung, wobei der Legierungszusatz zum Nickel eine innere Dispersionshärtung sowie eine Benetzbarkeit des Anodenmaterials mit dem Elektrolyten gewährleistet. Die Matrix ragt über die aktive Elektrodenfläche hinaus in den Bereich der Randabdichtung (wet seal). Diese Komponente ist eine sub-mikroporöse, ca. 0,8 mm dicke Struktur aus Lithiumaluminat LiAlO_2 mit einem Porenanteil von 50 % (v/v), der aufgrund der hohen Kapillarität vollständig mit Elektrolyt gefüllt ist. Angrenzend liegt die Kathode aus porösem Nickeloxid (nähtere Beschreibung in Kapitel 2), die durch den Kathodenstromkollektor (CCC) aus Edelstahl kontaktiert wird. Den oberen Abschluss der Zellen bilden der Kathodenzellrahmen sowie der obere Heizblock.

In einer ähnlichen Ausführung werden Laborstacks (Zellstapel aus 5 bis 10 Zellen) betrieben. Abbildung 3.3 zeigt den Querschnitt einer einzelnen Zelle, wie sie für den Betrieb in einem Laborstack vorgesehen ist. Die Zellrahmen sind durch Bipolarplatten ausgetauscht, die zur Trennung der Gasatmosphären aufeinanderfolgender Zellen und zur elektrischen Kontaktierung dienen. Der Bereich der Randabdichtung erfolgt durch gebogene Laschen, die in diesem Fall flexibel unterfüttert sind. Hier erfolgt die Kreuzfluss-Gasversorgung durch von außen am Stapel befestigte Gashäuben.

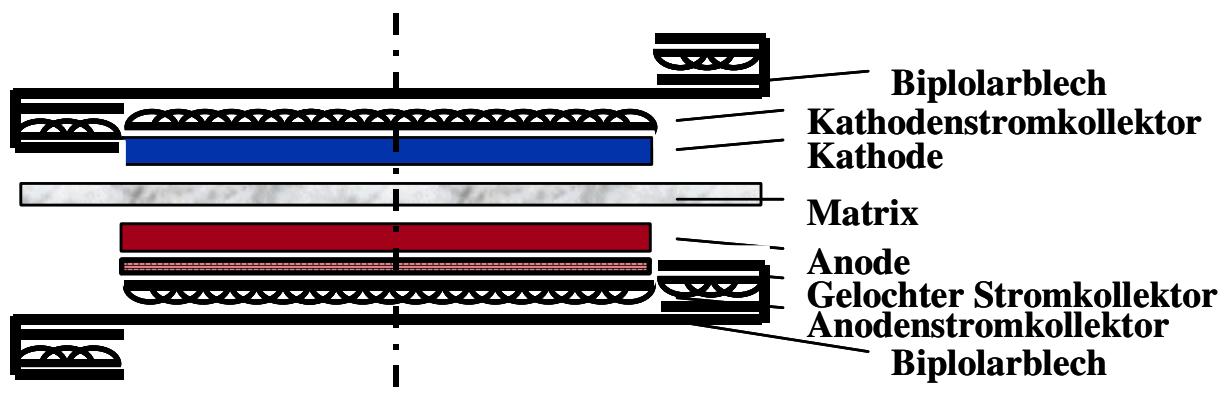


Abbildung 3.3

Querschnitt durch eine einzelne 250 cm^2 Zelle eines Laborstacks

Bei der Montage von Monozellen und Laborstacks werden Anode und Matrix als foliengegossene Komponenten eingebaut. Die noch enthaltenen organischen Komponenten wie Binder und Plastifizierer werden bei der Anfahrprozedur der Zellen, einem Temperatur- und Gasprogramm bis 650 °C ausgebrannt. Die Kathode liegt bei der Montage als gesinterte Nickelstruktur vor, die während des initialen Aufheizens der Zelle oxidiert und in situ mit Lithiumionen dotiert wird. Der Vorgang des Anfahrens verläuft mit langsamem Temperaturrampen einer Steigung von wenigen K/h und verschiedenen Haltezeiten, während derer die wesentlichen Setz- und Formiervorgänge der Zelle stattfinden.

Die Betriebsbedingungen der Labor-Monozellen ergeben sich aus Systemrechnungen für den Betrieb des MTU Hot Module Direktbrennstoffzellensystems mit Erdgas (Methan) unter Atmosphärendruck. Für die Anodenseite der Monozellen kommt hierbei eine synthetische SRNG-Gasmischung (Simulated Reformed Natural Gas) zum Einsatz, die einem vollständig reformierten Methan-Wasserdampf-Gemisch mit einem s/c-Verhältnis (Steam to Carbon) von 2,5 entspricht. Dies entspricht einer trockenen Gasmischung aus 80 % Wasserstoff und 20 % Kohlendioxid, mit der ein auf 50 °C temperiertes Wasserbad perforiert wird (12 % absolute Feuchte). Die Gasflüsse sind so bemessen, dass bei der Standardstromdichte von 160 mA/cm² eine elektrochemische Brenngasnutzung von 75 % vorliegt.

Das CO₂-haltige Kathodengas ergibt sich ebenfalls aus Systemrechnungen des Hot Module. Zur CO₂-Bereitstellung wird das Anodenabgas katalytisch mit Frischluft verbrannt und dem Kathodeneingang zugeführt. Es resultiert eine Systemgasmischung mit 20 % absoluter Feuchte, 9,5 % Sauerstoff und 13,7 % Kohlendioxid in Stickstoff. Da Wasserdampf lange Zeit als Inertgas auf der Kathodenseite betrachtet wurde, wurde für den Laborbetrieb ein Großteil des Wasserdampfes durch Stickstoff substituiert. Die Kathodengas-Befeuchtung geschieht durch Perforieren eines Wasserbades (Raumtemperatur entsprechend 3 % absoluter Feuchte) mit einer Gasmischung aus 9,9 % Sauerstoff, 13,7 % Kohlendioxid und 76,4 % Stickstoff. Die Flüsse sind derart bemessen, dass bei einer Stromdichte von 160 mA/cm² eine elektrochemische Sauerstoffnutzung von 34 % und Kohlendioxidnutzung von 50 % vorliegt.

3.2 Kathoden-Halbzellenteststand

Der Kathoden-Halbzellenteststand wurde entwickelt, um größere Freiheitsgrade für die Untersuchung von MCFC-Kathoden zu gewinnen. Hierbei standen ein höherer Probendurchsatz, größere Freiheiten in der Struktur- und Materialwahl und die breiteren Variationsmöglichkeiten der Betriebsparameter im Vordergrund. Ferner sollten monozellspezifische systematische Fehler-quellen (Referenzelektrode, Einfluss mechanischer Toleranzen) konstruktiv eliminiert werden und ein möglichst einfacher Aufbau entstehen.

Der Halbzellenteststand ist dadurch gekennzeichnet, dass zwei identische 9 cm^2 Kathodenstücke symmetrisch über eine Matrix gegeneinander geschaltet sind. Bei Stromfluss durch einen Stapel erfolgt an der einen Kathode die Sauerstoffreduktion und Karbonatbildung, während an der gegenüberliegenden Kathode Karbonationen oxidiert werden. Als Elektrodenfläche wurden 9 cm^2 gewählt, um gut messbare Impedanzen zu erhalten und auch im Betrieb unter Stromdichte den internen Potentiostaten des Impedanzmessplatzes nutzen zu können. Abbildung 3.4 zeigt den Aufbau mit 4 separat vermessbaren Stapeln.

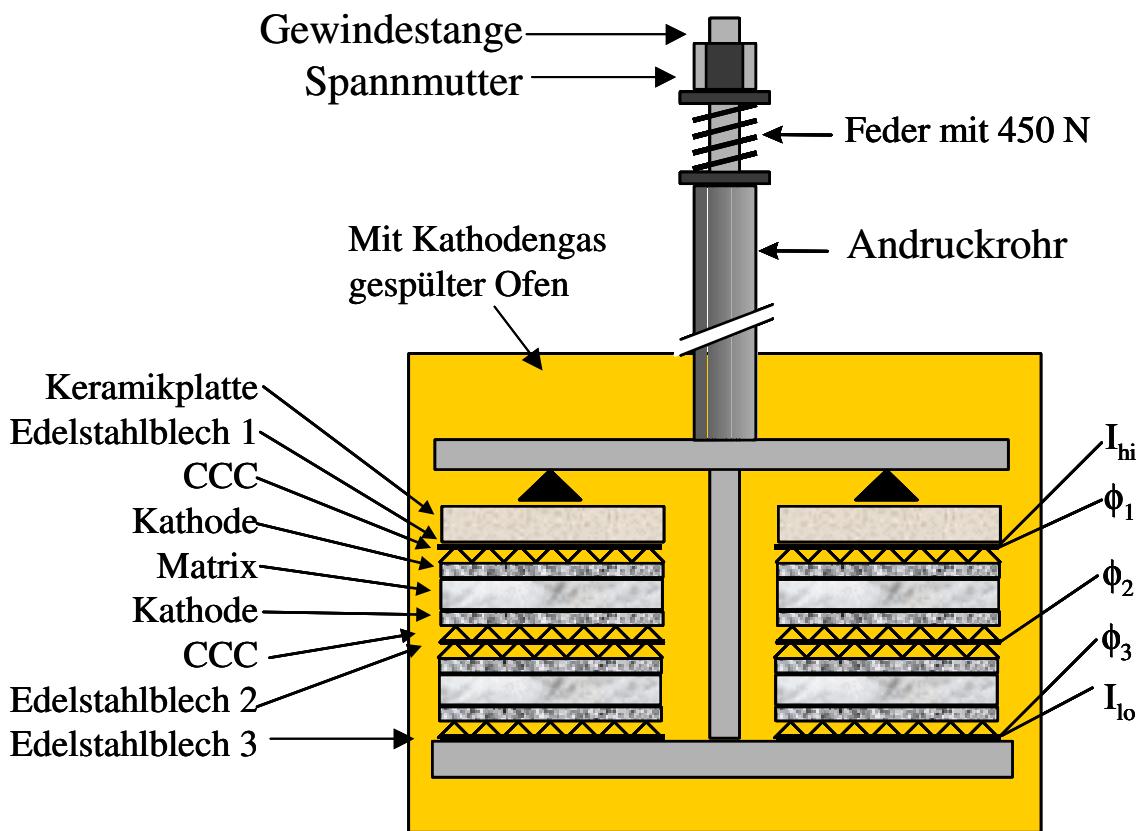


Abbildung 3.4 Aufbau des 9 cm²-Kathoden-Halbzellenteststandes mit vier Stapeln

Das Andruckrohr ist aus der Ofenkonstruktion herausgeführt, um die Feder bei Raumtemperatur beladen zu können. Die Strom- und Potentialabgriffe (Edelstahlfäden der Bleche 1 - 3) werden separat mit Keramikperlen isoliert ausgeführt. Das oberste und unterste Blech (1 und 3) weist jeweils zwei Fahnen auf (Stromkontakt und Potentialabgriff getrennt), um eine Vierpunktmeßung zur Eliminierung von Zuleitungswiderständen zu ermöglichen. Der Strompfad verläuft jeweils durch beide übereinanderliegende Stapel, während durch die Wahl der Potentialabgriffe (φ_1 und φ_2 für den oberen, φ_2 und φ_3 für den unteren Stapel) die Impedanzen der Stapel getrennt voneinander messbar sind. Der Hintergrund der referenzelektrodenfreien Messung von Elektrodenimpedanzen sowie Unterschiede zu Impedanzmessungen in Labor-Monozellen werden in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

3.3 Tiegelversuche

Der Aufbau der Tiegelversuche ist dazu bestimmt, cyclovoltammetrische Untersuchungen in Karbonatschmelzen durchführen zu können. Hierbei soll die reine Schmelze mit extrem geringen Konzentrationen elektroaktiver Spezies untersucht werden, was hohe Anforderungen an die Vermeidung von Verunreinigungen durch Korrosionsprodukte der Einhausung bzw. Umgebung stellt. Ferner sollen Messungen an gezielten Zusätzen störungsfrei möglich sein.

Die Apparatur besteht aus einer Ofenkonstruktion, die eine Temperaturregelung mit einer Genauigkeit von +/- 1K besitzt und mittels Flowcontrollern von einer kontrollierten Atmosphäre aus Luft, Stickstoff und Kohlendioxid durchspült wird. Für voltammetrische Untersuchungen wurde ein mit 25 g eutektischem $(\text{Li}_{0,62}, \text{K}_{0,38})_2\text{CO}_3$ gefüllter Sinterkorundiegel in den Ofenraum eingebracht. Als Arbeitselektroden werden Gold-Scheibenelektroden verschiedenen Durchmessers verwendet. Um Spalte zwischen Gold und Alsint zu vermeiden, wurde die Goldseele bei ca. 600 °C in das Alsintröhrchen eingepresst, Überstände abgeschliffen und die Elektrodenoberfläche poliert. Die Elektrodenflächen betrugen 7, 2,5, 1 und 0,2 mm². Als Gegenelektrode diente eine Gold-Fahnenelektrode mit einer Fläche von 200 mm².

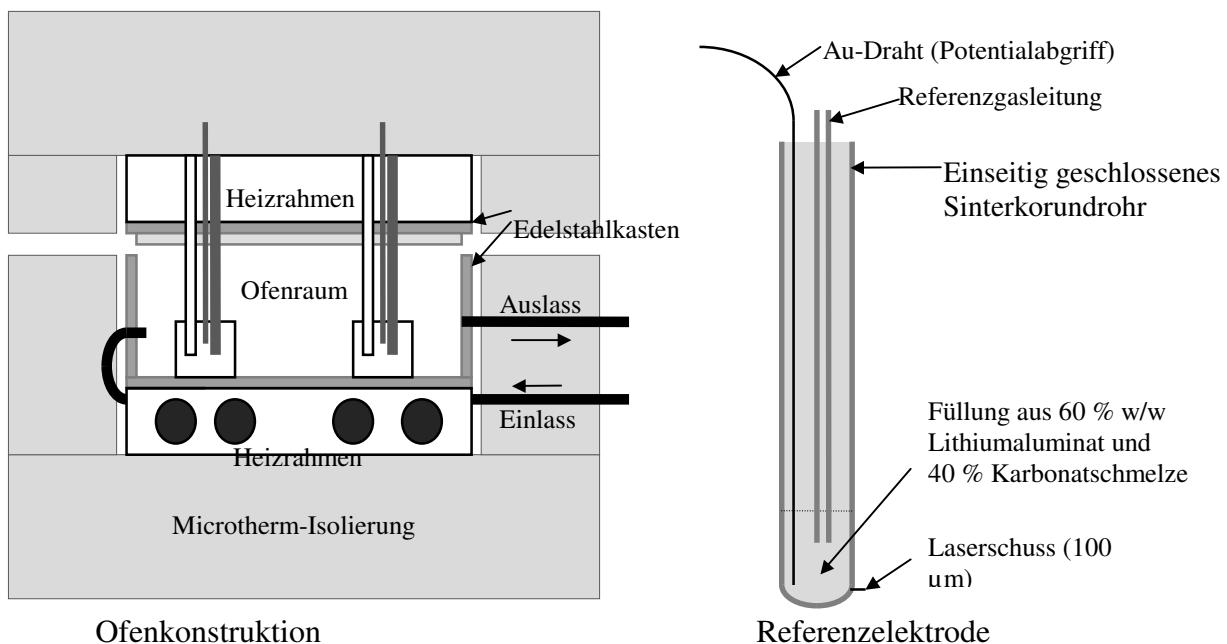


Abbildung 3.5 Ofenkonstruktion zur Aufnahme zweier Tiegel und Referenzelektrode

Die Referenzelektrode besteht aus einem einseitig geschlossenen Sinterkorundrohr mit einem 100 µm Laserschuss als Elektrolytkontakt. Als Abgriff für das Referenzpotential dient ein Golddraht, der in einer porösen Füllung aus Lithiumaluminat und Karbonatschmelze endet. Das Referenzpotential ist durch die Gasmischung bestimmt, die durch die Referenzelektrode strömt (10 % O₂, 13,6 % CO₂, 76,4 % N₂, im Folgenden als Standard-Kathodengas bezeichnet).

3.4 Systematische Unterschiede / Referenzelektrodenartefakt

Der elektrochemische theoretische Hintergrund des Halbzellenteststandes ohne Referenzelektrode beruht auf dessen Symmetrie. Beide Elektroden befinden sich im stromlosen Zustand auf dem gleichen Potential und werden bei Impedanzmessungen mit kleiner Amplitude (5 bis 10 mV) nur um ein Bruchteil von RT/zF potentialmäßig voneinander entfernt. Dies rechtfertigt die Annahme, dass in dem vorliegenden Potentialbereich (ohne Grundstrom) die Elektrodenkennlinien gleich sind bzw. die Steigung der Strom-Überspannungs-Beziehung als linear angesehen werden kann. Die Elektrodenimpedanz kann somit als Hälfte der Stapelimpedanz bestimmt werden. Dies gilt für alle Temperatur- und Partialdruckveränderungen. Für den Betrieb mit einem Grundstrom (Offsetpotential) gilt die Voraussetzung der gleichen Potentiallage nicht mehr und die Elektroden befinden sich in Bereichen verschiedener Steigung der Strom-Überspannungs-Kennlinie. Aus diesem Grund werden in der Stromdichteabhängigkeit nur Tendenzen beurteilt, die bei geringen Potentialdifferenzen auftreten.

Ein wesentlicher Vorteil des referenzelektrodenfreien Messens liegt in dem Prinzip der Brennstoffzelle begründet. In einem elektrochemischen Messsystem sollten zur Vermeidung von Fehlfunktionen folgende Bedingungen vorliegen: Die Gegenelektrode in genügend großem Abstand zur Arbeitselektrode angeordnet sein mit (möglichst) größerer Oberfläche. Ferner sollte die Referenzelektrode bzw. Haber-Luggin-Kapillare wesentlich näher an der Arbeits- als an der Gegenelektrode positioniert werden. Eine Brennstoffzelle fordert prinzipiell andere Bedingungen; die Elektrodenflächen sind gleich groß und aus Leistungsaspekten nur durch eine möglichst dünne Elektrolytbrücke (Matrix) getrennt. Der Aufbau der Labor-Monozellinternen Kathoden-Referenzelektrode ist in Abbildung 3.6 dargestellt und verdeutlicht die Diskrepanz zu den Erfordernissen einer störungsfreien Referenzelektrode:

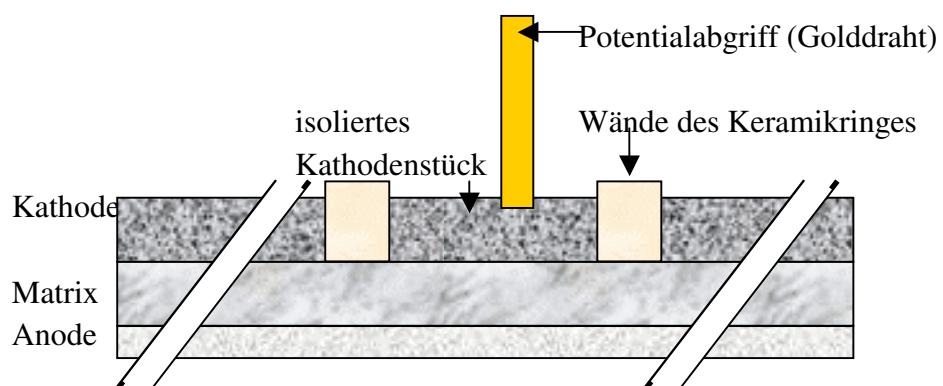


Abbildung 3.6

Aufbau der Kathoden-Referenzelektrode in 250 cm² Labor-Monozellen
Querschnitt senkrecht zur Zelle (vergrößert mit korrekten Proportionen)
Isolierter, stromloser Kathodenbereich (25 mm²) als Referenzelektrode

Im Bereich des Kathodengaseinlasses (konstante Gaszusammensetzung) ist aus der Kathode ein 8 mm breiter Kreis ausgestanzt. In diese Aussparung wird ein Keramikring mit 1 mm Wandstärke eingepasst, in dem ein rundes Kathodenstück mit einem Durchmesser von 5 mm eingesetzt wird. Im Gegensatz zur Restkathode wird dieses stromlos betriebene Stück nicht von dem Kathoden-stromkollektor kontaktiert, sondern mit einem isoliert ausgeführten Golddraht. An diesem Kathodenstück soll die Gleichgewichtsreaktion der Eingangsgase für ein konstantes Nernst-Potential als Referenzquelle sorgen.

Die Abmessungen der Komponenten bedingen, dass das Referenzkathodenstück näher an der Anode liegt als an der Kathode und groß ist gegenüber der Matrixdicke. Aufgrund dieser suboptimalen Anordnung können Artefakte nicht ausgeschlossen werden. Ein bislang ungeklärter Effekt in Kathodenspektren aus Monozellen, der in Halbzellentests nicht zu erkennen ist, konnte durch einen Monozellversuch als Referenzelektrodenartefakt identifiziert werden (siehe Abschnitt 8.1). Dieser Artefakt wird durch die Anodenhalbzelle verursacht und stellt eine konstante Verzerrung der Spektren unterhalb einer Grenzfrequenz dar. Dennoch ist ein relativer Vergleich der Gesamtpolarisationen verschiedener Kathoden untereinander sowie eine Beurteilung der unverzerrten Bereiche im Impedanzspektrum möglich.

Versuche, in einer SOFC einen die Festelektrolytschicht eingesputtertes Platingitter als Referenzelektrode zu verwenden, resultierten ebenfalls in Elektrodenimpedanzspektren, die nicht erklärbare induktive Vorgänge zeigten [31].

Kapitel 4

Untersuchungsmethoden

Dieses Kapitel beschreibt die Theorie der wichtigsten in dieser Dissertation verwendeten elektrochemischen Untersuchungsmethoden mit Hinblick auf die MCFC. Die im Rahmen der chemisch-physikalischen Nachuntersuchungen von Zellkomponenten genutzten Analysenmethoden werden kurz erläutert.

4.1 Elektrochemische Untersuchungsmethoden:

Zur Untersuchung von Elektrodenprozessen steht eine große Zahl von Methoden zur Verfügung [32]. In Anbetracht der jeweiligen Fragestellung sind stationäre Strom-Spannungs-Untersuchungen, Cyclovoltammetrie (CV) und Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ausgewählt worden. Die Betrachtung der leistungsrelevanten Daten eines 250 cm^2 Laborzellentests erfolgt standardmäßig über die Aufnahme ihrer Strom-Spannungs-Charakteristika. Eine differenziertere Untersuchung von Elektrodenvorgängen in Laborzellen und Halbzellentests wurde mittels Impedanzspektroskopie durchgeführt, da sich dieses Verfahren gut zur Charakterisierung poröser Elektrodensysteme eignet. Zur Beobachtung potentialbildender Vorgänge in der Schmelze durch Gase und Metallionen wurde die Cyclovoltammetrie genutzt.

4.1.1 Strom-Spannungs-Untersuchungen

Einer der zentralen Gesichtspunkte von Brennstoffzellen ist deren Leistungscharakteristik. Diese wird bei Laborzellen standardmäßig über die Messung der Strom-Spannungskurven ermittelt und mit Hilfe von Referenzelektroden in Strom-Potential-Zusammenhänge bzw. Polarisationskurven der einzelnen Elektroden unterteilt. Sie ermöglicht durch Einbeziehen der Ohmschen Zell- und Elektrodenwiderstände eine Beurteilung der Polarisationswiderstände von Elektroden und bildet die Grundlage für eine Reihe von Arbeiten, die die Modellierung und Untersuchung der Kathodenreaktion von MCFCs zum Gegenstand haben [33, 34, 35]. Hierbei ergeben sich mit geringem messtechnischen Aufwand Aussagen über die Summe aller Polarisationsvorgänge, die sich mittels verschiedener Abhängigkeiten (Gaspartialdrucke, Temperatur, etc.) zu Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien der Gesamt-Kathodenreaktion zusammenführen lassen. Die Erläuterung der elektrochemischen Vorgänge erfolgt anhand einer vereinfachten, glatten Elektrode.

Die Spannungsabfälle über die Ohmschen Widerstände des Kathodenmaterials, der Kontaktwiderstände und des Elektrolyten werden eliminiert, indem eine hochfrequente Wechselstrommessung des Ohmschen Widerstandes $R_{(Ohm)}$ (standardmäßig mit 1000 Hz) zur rechnerischen IR-Kompensation der Strom-Spannungs- bzw. Strom-Potentialkurve herangezogen wird nach

$$\Phi_{(Elektrode)} = \Phi_{(Messung)} - IR_{(Ohm)} \quad (4-1)$$

Es ergibt sich das elektrochemische Potential der Elektrode gegenüber dem gewählten Bezugspunkt (Referenz- oder Gegenelektrode). Hierbei wird vereinfachend vorausgesetzt, dass der elektronische und ionische Ladungstransport nicht durch potentialabhängige Vorgänge beeinflusst wird. Im Fall der lithiierten Nickeloxidkathode hängt der Grad der Dotierung (Lithiierung) und somit die Leitfähigkeit vom lokalen Kohlendioxidpartialdruck ab. Konzentrations- bzw. Diffusionsüberspannungen treten auf, wenn die Geschwindigkeit von Stofftransportvorgängen geringer ist als die des Ladungsdurchtrittes, so dass sich ein Konzentrationsprofil vor der Elektrodenoberfläche ausbilden kann. In der Kathode einer MCFC kann eine Diffusionshemmung für den Transport der Gase in den nur wenige Mikrometer großen Gasporen vorliegen oder bei dem Transport der reagierenden Spezies innerhalb des Elektrolytfilmes auftreten. Die Konzentrationsüberspannung η_{konz} ist durch folgende Gleichung gegeben, wobei j die Stromdichte und j_{gr} die Grenzstromdichte ist:

$$\eta_{konz} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{gr}} \right) \quad (4-2)$$

Eine der elektrochemischen Durchtrittsreaktion vor- oder nachgelagerte chemische Reaktion mit hinreichend kleiner Geschwindigkeitskonstante kann ebenfalls eine Polarisation durch Konzentrationsabnahmen bewirken und wird als Reaktionspolarisation bezeichnet (siehe 4.1.3, Gerischer-Impedanz). Im Fall der MCFC-Kathodenreaktion kommen hierfür die Bildungsreaktionen von Superoxidionen und Peroxidionen, die Neutralisation der Oxidionen mit Kohlendioxid sowie der Lösungsvorgang (Phasenübertritt) des Kohlendioxids in Betracht. Die Durchtritts- bzw. Charge-Transfer-Überspannung η_{ct} ist durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtrittes durch die elektrische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektronenleiter / Ionenleiter bestimmt. Sofern ausschließlich eine Durchtrittshemmung vorliegt – schneller Stofftransport wird vorausgesetzt – gilt für den Zusammenhang zwischen Überspannung und Stromdichte die Butler-Volmer-Gleichung (4-3). Für die Anwendung der Grenzfälle dieser Gleichung bei kleinen bzw. großen Überspannungen ist unter MCFC-Bedingungen zu berücksichtigen, dass der Therm RT/F durch die Temperatur von 923 K 79,6 mV beträgt gegenüber 26,7 mV bei Standardtemperatur. Der Grenzfall hoher Überspannungen in Gleichung (4-4), wie er in der Tafelgleichung vorausgesetzt und beschrieben wird, ist im Rahmen der bei MCFC-Kathoden auftretenden Überspannungen nicht gegeben. Für große anodische oder kathodische Überspannungen $\eta_{ct} \gg RT/zF$ kann der Therm der jeweiligen Gegenreaktion vernachlässigt werden. Der Achsenabschnitt aus der logarithmischen Auftragung kann zur Bestimmung der Austauschstromdichte herangezogen werden, während die Steigung der Tafelgeraden Auskunft über den Symmetriefaktor liefert. Der Grenzfall

kleiner Überspannungen beruht auf der Näherung des Exponentialterms $e^x = 1+x$ für kleine x zu Gleichung (4-5). Der Differentialquotient aus Durchtrittsüberspannung und Stromdichte $d\eta_{ct}/dj_{ct}$ wird als Durchtrittswiderstand R_{ct} bezeichnet. Für kleine Überspannungen hängt nach Gleichung (4-5) die Strom-Spannungs-Charakteristik einer durchtrittsbestimmten Reaktion nicht vom Symmetriefaktor α ab. Die Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung (Butler-Volmer-Gleichung) lautet:

$$j = j_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha zF}{RT} \eta_{ct} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_{ct} \right] \right\} \quad (4-3)$$

Näherungsform für hohe Durchtrittsüberspannungen ($\eta_{ct} \gg RT/zF$, Tafelgleichung):

$$j = j_0 \exp \left[\frac{\alpha zF}{RT} \eta_{ct} \right] \quad (4-4)$$

Näherungsform für geringe Durchtrittsüberspannungen ($\eta_{ct} \ll RT/zF$)

$$j = j_0 \frac{zF}{RT} \eta_{ct} \quad (4-5)$$

η_{ct} = Durchtrittsüberspannung

j = Stromdichte, j_o = Austauschstromdichte

α = formaler Ladungsdurchtritts- oder Symmetriefaktor

z = Zahl der im geschwindigkeitsbestimmenden CT-Schritt übertragenen Elektronen

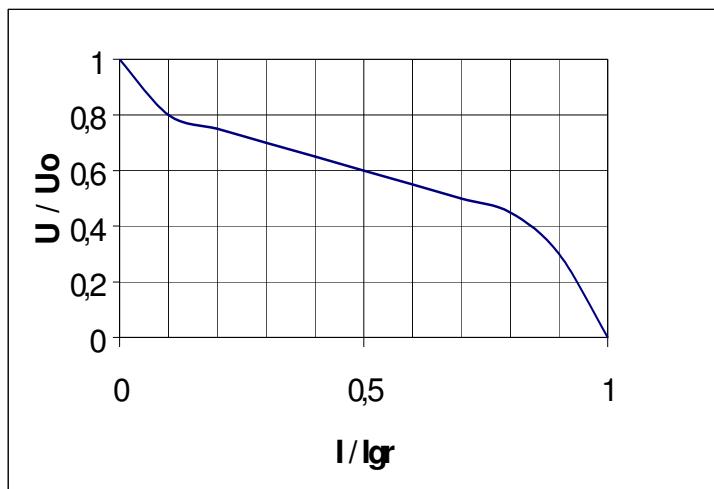
Die genannten Polarisationseffekte treten an beiden Elektroden der Zelle auf. Eine konkrete Berechnung der Durchtritts-, Diffusions- und Reaktionsüberspannungen ist durch mangelnde Kenntnis der genauen Reaktionsmechanismen zur Zeit nicht möglich. Die reale Zellspannung $U_{(Zelle)}$ ergibt sich aus der Gleichgewichtsspannung U_o der Reaktion, vermindert um die Summen der jeweiligen anodischen und kathodischen Polarisationsüberspannungen $\eta_{(Anode)}$ bzw. $\eta_{(Kathode)}$ sowie dem ohmschen Spannungsverlust $\eta_{Ohm} = IR_{Ohm}$ als (4-6):

$$U_{(Zelle)} = U_o - \sum(\eta_{i, \text{Kathode}}) + \sum(\eta_{i, \text{Anode}}) - \eta_{Ohm} \quad (4-6)$$

Janowitz [36] unterteilt den schematischen Verlauf der Strom-Spannungskurve einer Brennstoffzelle in einen kinetisch, durch den Ladungsdurchtritt bestimmten Bereich bei geringen Stromdichten, einen angrenzenden, von 10 bis ca. 80 % des Grenzstromes vorherrschenden Bereich ohmschen Verhaltens, sowie einen stofftransportkontrollierten Bereich in der Nähe des Grenzstromes (Abbildung 4.1):

Abbildung 4.1

Schematischer Verlauf der Strom-Spannungskurve einer Brennstoffzelle nach [36]



4.1.2 Cyclovoltammetrie (Dreieckspannungsmethode)

Die Cyclovoltammetrie wird aufgrund ihrer vielfältigen Möglichkeiten zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens eines Systems auch als „elektrochemische Spektroskopie“ bezeichnet. Sie kann in günstigen Fällen Aufschluss geben über die Potentiallagen von Redoxübergängen, deren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Anzahl der hierbei übertragenen Elektronen, Anwesenheit und Geschwindigkeit von zur Durchtrittsreaktion vor- oder nachgelagerten chemischen Reaktionen, Adsorptionsvorgängen etc.

Die Methode der Cyclovoltammetrie ist dadurch gekennzeichnet, dass das Potential der Arbeitselektrode gemäß eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufes gesteuert und der resultierende Strom registriert wird. Die Darstellung der Cyclovoltammogramme erfolgt durch Auftragung des Stromes über dem jeweiligen Potential. Der Umstand, ob stationäre, quasistationäre oder dynamische Bedingungen eingestellt werden, hängt vom jeweiligen System und den gewählten Parametern der Messung ab. Der Potentialbereich, der während eines CVs durchfahren wird, ist durch die Zersetzung des Elektrolyten oder des Elektrodenmaterials beschränkt. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung kann je nach Fragestellung von <1 mV/s bis zu 10.000 V/s betragen. Um auch den Stofftransport der elektroaktiven Spezies im Elektrolyten kontrollieren bzw. gezielt verändern zu können, wird in der Cyclovoltammetrie häufig mit rotierenden Scheibenelektroden gearbeitet. Somit ist es möglich, den in Abschnitt 4.1.1 erwähnten Diffusionseinfluss der elektroaktiven Spezies durch Änderung der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibenelektrode zu beurteilen. Diese Technik ist zum Nachstellen der in porösen Gaselektroden vorliegenden, endlichen Schichtdicke der Diffusionsschicht (Dicke des Elektrolytfilmes) geeignet (Abb. 4.2). Der Durchtrittsreaktion vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen können identifiziert werden, wenn die gemessenen Grenzströme der voltammetrischen Wellen von ihrer Proportionalität zur Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit abweichen. Für die Erfassung von dem Durchtrittsvorgang vor- oder nachgelagerten Reaktionen werden rotierende Doppellektroden eingesetzt, wobei die innere Scheibe (oder ein innerer Ring) konzentrisch von einer isolierten Ringelektrode umgeben ist (Abb. 4.3). Die während eines langsam

Voltammogrammes an der inneren Elektrode gebildeten Spezies werden durch die radiale Strömungskomponente an den äußeren Elektrodenring transportiert, die dort mit Hilfe schneller Cyclovoltammetrie beobachtet werden können. Auf diese Weise lassen sich bei schnellen Transportbedingungen (hohe Rotationsgeschwindigkeit, geringer Abstand zwischen innerem und äußerem Ring) Zwischenprodukte einer Reaktion mit Lebensdauern im Mikrosekundenbereich nachweisen.

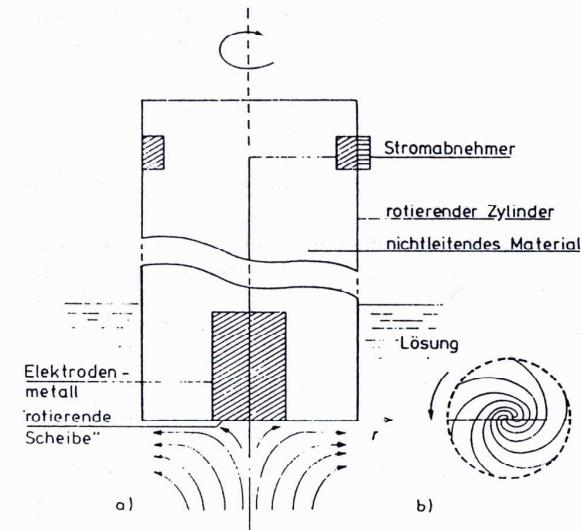


Abbildung 4.2

Kontrollierter Stofftransport an einer rotierenden Scheibenelektrode

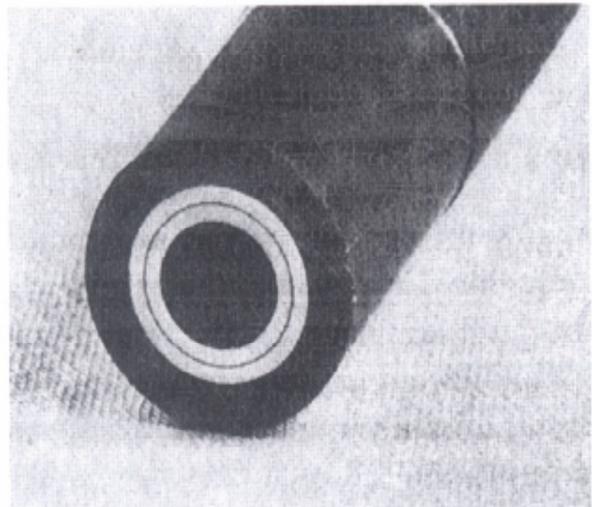


Abbildung 4.3

Aufnahme einer Ring-Ring-Doppelelektrode

In einfachen Fällen lassen sich die in einem Cyclovoltammogramm auftretenden voltammetrischen Wellen berechnen oder mit geeigneten Programmen simulieren, wenn außer der Diffusion und der Durchtrittsreaktion noch vor- oder nachgelagerte chemische Gleichgewichte herrschen [37]. Für den einmaligen Potentialdurchlauf in einer ruhenden Lösung entsteht ein Strommaximum dadurch, dass nach dem Erreichen des Redoxpotentials die Oberflächenkonzentration c^s der reagierenden Spezies S bei weiterem Potentialanstieg schnell von der Konzentration im inneren der Lösung c^0 auf $c^s = 0$ abfällt. Gleichzeitig wächst die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht $\delta_N = (\pi D t)^{0.5}$. Die Stromdichte, gegeben durch $j = -zFDdc/dx$, durchläuft ein Maximum und fällt anschließend mit der Wurzel der Zeit ab. Abbildung 4.4 verdeutlicht die Konzentrationsverhältnisse an der Elektrodenoberfläche, wobei x den Abstand zur Elektrodenoberfläche beschreibt.

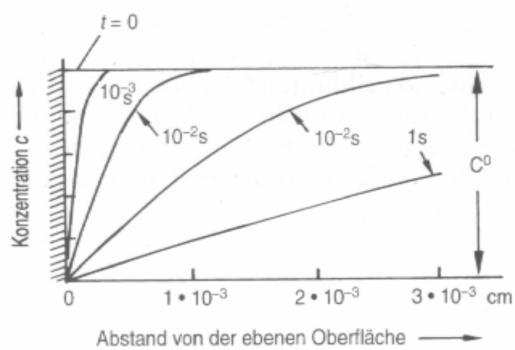


Abbildung 4.4

Wachstum der Nernstschen Diffusions-schicht zur qualitativen Erklärung des Strommaximums aus

Wählt man eine einfache Redoxreaktion $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + ze^-$ in ruhender Lösung (nur Diffusions-transport), gelten die Gleichungen (4-7) und (4-8) mit den Randbedingungen (4-9) und (4-10):

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} \quad (4-7)$$

$$j = -zFD_{\text{ox}} \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \quad (4-9)$$

$$\frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial t} = D_{\text{red}} \frac{\partial^2 c_{\text{red}}}{\partial x^2} \quad (4-8)$$

$$j = -zFD_{\text{red}} \frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial x} \quad (4-10)$$

Ferner voraussetzend, dass vor Beginn der Reaktion ausschließlich die reduzierte Form S_{red} in der Lösung vorliegt, gelten folgende lokale Konzentrationsbedingungen (4-11):

$$\begin{array}{llll} t = 0 & x \geq 0 & c_{\text{red}} = c_{\text{red}}^0 & c_{\text{ox}} = 0 \\ & & & (4-11) \\ t \geq 0 & x \rightarrow \infty & c_{\text{red}} = c_{\text{red}}^0 & c_{\text{ox}} = 0 \end{array}$$

Die Betrachtung eines reversiblen und eines nichtreversiblen Zustandes ist für die Arbeit mit CVs von Bedeutung. Im reversiblen Fall liegt ein ungehemmter Ladungsdurchtritt vor und die Gleichgewichtskonzentrationen an der Elektrodenoberfläche werden durch die Nernstsche Gleichung beschrieben. Die lineare Potentialänderung betrage $v = d\phi/dt$ und $\phi(t) = \phi_{(t=0)} + vt$ sei das zeitliche Potential während eines Durchlaufs, womit Gleichung (4-12) für $x = 0$ gilt:

$$\phi = \phi(t = 0) + vt = \phi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{red}}^s} \quad (4-12)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (4-8) ergibt für den ungehemmten Ladungsdurchtritt der betrachteten Reaktion den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Zeit bzw. Potential in Gleichung (4-13). Es ist ersichtlich, dass für den reversiblen Fall der momentane und der Peakstrom proportional zu \sqrt{v} sind, was als Beurteilungskriterium herangezogen wird.

$$j = zF \left(\frac{zF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 v^{1/2} P[(\phi - \phi_{00})z] \quad (4-13)$$

Die Funktion P ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben. Für den nichtreversiblen Fall mit Hemmung durch Ladungsdurchtritt und Diffusion ist wiederum die Ausbildung eines Peakstromes zu erwarten. Im Gegensatz zum reversiblen Fall ist hierbei die Potentiallage des Peaks von der Geschwindigkeit der Potentialänderung abhängig. Die Gleichgewichtskonzentrationen an der Elektrode stellen sich mit geringerer Geschwindigkeit ein, als es Gleichung (4-12) entspricht, wodurch der Maximalstrom mit steigender Scanrate zu höheren Überspannungen verschoben wird. Die Konstanz der Potentiallage des Peakstromes ist ein weiteres Beurteilungskriterium für die Reversibilität eines Elektrodenprozesses, wodurch eine zuverlässige Korrektur des Ohmschen Systemwiderstands erforderlich wird, da die höheren Grenzströme eine Potentialverschiebung über den Ohmschen Spannungsabfall vortäuschen können. Die Betrachtung der anodischen Oxidation von S_{red} im Fall gehemmten Durchtritts ergibt bei vernachlässigbarer Rückreaktion eine Oxidationsgeschwindigkeit v_{ox} als (4-14):

$$v_{\text{ox}} = \frac{j}{zF} = c_{\text{red}}(x = 0) k_0^+ \exp \left[\frac{\alpha zF}{RT} (\phi_{t=0} + tv) \right] \quad (4-14)$$

Zu jedem Zeitpunkt ist als neue Randbedingung die Oxidationsgeschwindigkeit gleich der Transportrate der reagierenden Spezies S_{red} zur Elektrode (4-15). Die Lösung der Differentialgleichung (4-8) ergibt unter diesen Bedingungen Gleichung (4-16). Die Funktion Q ist für den doppelten Durchlauf in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Verschiebung des Peakpotentials bei Änderung der Scanrate um den Faktor 10 liegt in der Regel etwas oberhalb von RT/zF .

$$D_{red} \frac{\partial c_{red}}{\partial x} = c_{red}(x=0) k_0^+ \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} (\varphi_{t=0} + t v) \right] \quad \text{bei } t > 0 \text{ und } x = 0 \quad (4-15)$$

$$j(t) = \pi^{1/2} z F \left(-\frac{\alpha z F}{RT} v \right)^{1/2} D_{red}^{1/2} c_{red}^{1/2} Q \left(\frac{\alpha z F}{RT} t v \right) \quad \text{bei } t > 0 \text{ und } x = 0 \quad (4-16)$$

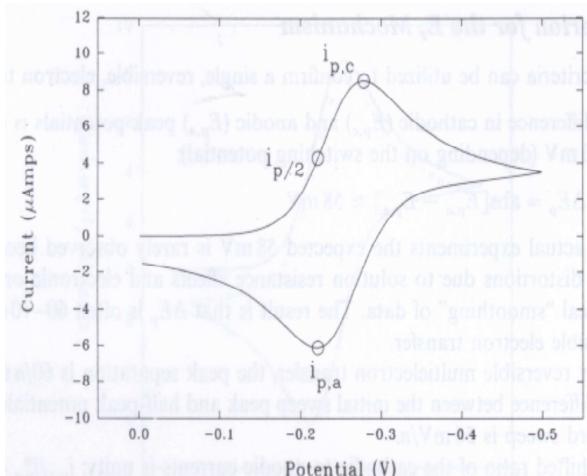


Abbildung 4.5

Strom-Potentialfunktion P bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt in ruhender Lösung

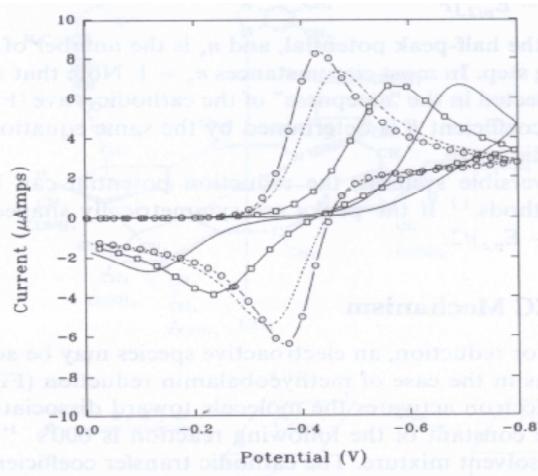


Abbildung 4.6

Strom-Potential-Funktionen bei gehemmtem Ladungsdurchtritt in ruhender Lösung

Die Anzahl der im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt der Durchtrittsreaktion ausgetauschten Elektronen z kann aus dem Abstand der Peakpotentiale von Oxidations- und Reduktionspeak ermittelt werden, wenn reversible, nernstsche Bedingungen vorliegen und sich die Diffusionskoeffizienten der reduzierten und oxidierten Spezies nur unwesentlich unterscheiden. Sie errechnet sich dann nach (4-17):

$$z = (\varphi_{Peak, Red} - \varphi_{Peak, Ox}) F / RT \ln 10 \quad (4-17)$$

Die bislang erwähnten theoretischen Betrachtungen setzten grundsätzlich voraus, dass keine der an der Reaktion beteiligten Spezies adsorbiert, in eine unlösliche Form überführt oder als Metall an der Elektrode abgeschieden wird. Für die Beurteilung des elektrochemischen Verhaltens von Metallionen in Karbonatschmelzen hinsichtlich ihrer Eignung z.B. als Mediator¹ oder Elektrodenmaterial sind diese Vorgänge von besonderem Interesse. Bei der

¹ Mediation = homogene Redoxkatalyse

Untersuchung von Abscheidungseffekten wird meist mit geringen Konzentrationen und/oder hohen Scanraten gearbeitet, um den Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche mit der abgeschiedenen Substanz möglichst gering zu halten.

4.1.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Impedanzspektroskopie ist in der Untersuchung elektrochemischer Systeme eine relativ neue Technik. Das Messprinzip und die Zielsetzung dieser Methode unterscheiden sich grundsätzlich von anderen voltammetrischen Verfahren [38]. Während z.B. die Cyclovoltammetrie durch Überstreichen eines großen Potentialbereiches signifikant die Konzentrationsverhältnisse an der Elektrode beeinflusst, nutzt die Impedanzspektroskopie kleine, sinusförmige Potentialoszillationen unterschiedlicher Frequenz um ein konstantes Grundpotential. Ziel der EIS ist es unter den Bedingungen eines stationären oder dynamischen Gleichgewichtes durch die Ermittlung differenzierlicher Impedanzen² über einen breiten Frequenzbereich die einzelnen elektrochemischen Prozesse anhand ihrer Zeitkonstanten zu unterscheiden.

Die EIS ist besonders für die Charakterisierung poröser Elektrodensysteme in Brennstoffzellen geeignet, da die Messung selbst nur vernachlässigbar in das Gleichgewicht des Systems eingreift. In günstigen Fällen lassen sich die einzelnen Schritte einer Elektrodenreaktion direkt in Ladungstransport, Durchtrittsreaktion, Stofftransport und chemische Reaktionen unterteilen [39]. In weniger einfachen Fällen, wie der MCFC-Kathodenreaktion, besteht die Möglichkeit, durch gezielte Änderungen am System wie Temperatur-, Partialdruck- und Stromdichtevariationen die einzelnen Prozesse unterschiedlich zu beeinflussen und Erwartungswerte für diese Abhängigkeiten (z.B. Reaktionsordnungen) zu überprüfen. Im Gegensatz zu deren Ermittlung aus Strom-Spannungskurven, bei denen nur die Summe einer Kombination unterschiedlicher Einzelabhängigkeiten erfasst wird, erlaubt die EIS eine differenziertere Betrachtung der Prozesse.

Aus den Impedanzspektren lassen sich Ersatzschaltbilder ableiten, die den Frequenzgang des Systems beschreiben, wobei sich ein Spektrum häufig durch verschiedene Ersatzschaltbilder wiedergeben lässt. Die besondere Herausforderung in der EIS ist, eine sinnvolle Schaltung zu erarbeiten, die sich an den konkreten elektrochemischen Vorgängen des Systems orientiert, den Mechanismus der Gesamtreaktion aufklärt und plausibel beschreibt. So ist es möglich, die limitierenden Teilschritte zu identifizieren und gezielt Einfluss auf diese Prozesse zu nehmen.

Während einer Impedanzmessung wird dem gewählten Grundpotential der zu untersuchenden Elektrode eine sinusförmige Potentialoszillation der Frequenz ω aufgeprägt, welche in der Regel eine Amplitude \hat{U} zwischen 1 und 50 mV besitzt. Das System reagiert auf dieses vorgegebene Potentialprogramm mit einer um den Phasenwinkel ϕ verschobenen Wechselstromantwort der Amplitude \hat{I} gleicher Frequenz (Abbildung 4.7). Da Erreger- und Antwortsignal klein sind gegen RT/F, kann das Amplitudenverhältnis \hat{U}/\hat{I} als differentieller Wert dU/dI betrachtet werden.

² Impedanz = komplexer, differentieller Widerstand

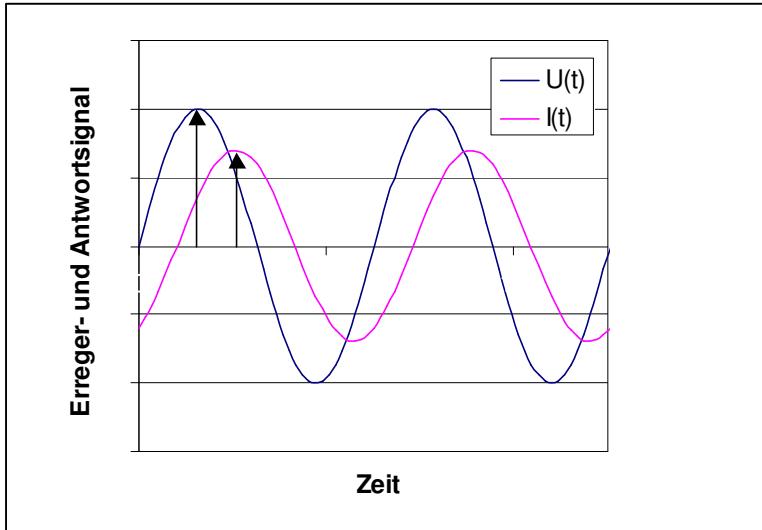


Abbildung 4.7

Zeitlicher Verlauf der Erreger- und Antwortsignals in der EIS mit Phasenverschiebung

Der Frequenzbereich eines Spektrums erstreckt sich über mehrere Größenordnungen; für MCFC-Kathoden ist der Bereich zwischen 10 kHz und 1 mHz relevant. Die Visualisierung der Spektren erfolgt häufig in zwei verschiedenen Darstellungen, dem Bode-Diagramm, der doppelt logarithmischen Auftragung der Impedanz und der Phase über der Frequenz (Abb.4.8) sowie dem Nyquist-Diagramm in der komplexen Zahlenebene (Abb. 4.9). Das Bode-Diagramm bietet den Vorteil der Frequenzinformation, während elektrochemische Vorgänge in der Nyquist-Darstellung einfacher zu erkennen sind.

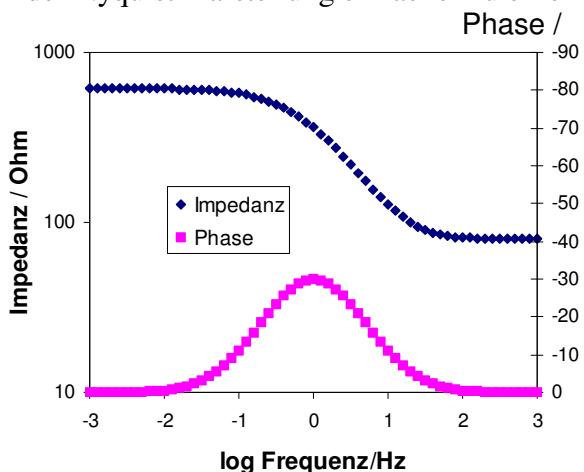


Abbildung 4.8
EIS-Darstellung im Bode-Diagramm
eines einfachen Polarisationsvorganges
(Phase und Impedanz über der Frequenz)

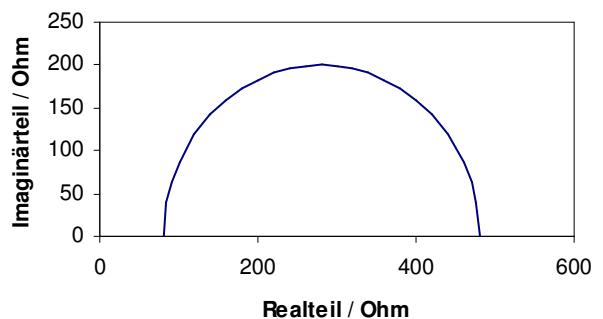


Abbildung 4.9
EIS-Darstellung im Nyquist-Diagramm
eines einfachen Polarisationsvorganges
(komplexe bzw. Gaußsche Zahlenebene)

In den folgenden Betrachtungen werden die periodischen Funktionen komplex ausgedrückt:

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \quad (4-18)$$

$e^{i\omega t}$ ist ein komplexer Ausdruck $z = a + ib$ mit a als Realteil (Re) und ib als Imaginärteil (Im). Die Komponenten Re und Im spannen die Gaußsche Zahlenebene auf. Die mathematischen Grundlagen zum Umgang mit komplexen Zahlen schildert beispielsweise [40].

Innerhalb eines elektrochemischen Systems besitzen die Elektrode und der Elektrolyt einen Ohmschen Widerstand sowie eine Kapazität an deren Phasengrenze (elektrische Doppelschicht). Der einfachste Fall eines elektrochemischen Systems, einer inerten Elektrode in einem Elektrolyten ohne elektroaktive Spezies, lässt sich durch eine Reihenschaltung des ohmschen Systemwiderstandes und der Doppelschichtkapazität beschreiben. Der Ohmsche Widerstand R_Ω ist laut Definition frequenzunabhängig und weist nur eine Realkomponente auf (Phasenwinkel = 0 Grad). Eine reine Kapazität C besitzt einen frequenzabhängigen Widerstand von $1/\omega C$ mit einem Phasenwinkel von 90°. Die Reihenschaltung besitzt die Impedanz Z_{ges} (4-19), die in Abbildung 4.10 dargestellt ist.

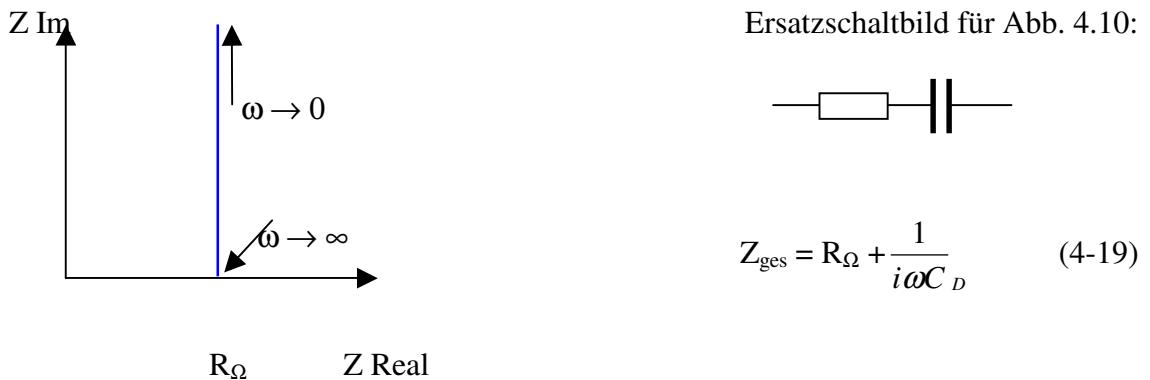


Abbildung 4.10 Nyquist-Diagramm einer Reihenschaltung aus Widerstand und Kapazität

In Anwesenheit elektroaktiver Spezies sind diesem Ersatzschaltbild die Schaltelemente von Durchtrittswiderstand, Transporthemmungen und möglichen chemischen Gleichgewichten hinzuzufügen. Betrachten wir zunächst eine rein durchtrittsbestimmte Elektrodenreaktion, bei der parallel zur Doppelschichtkapazität ein rein ohmscher, frequenzunabhängiger Durchtrittswiderstand R_D vorliegt. Die Impedanz der Parallelschaltung aus Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand Z_p in Gleichung (4-20) führt zu der Gesamtmpedanz Z_{ges} in (4-21), welche sich in den Realteil Re (4-22) und den Imaginärteil Im (4-23) aufspalten lässt.

$$\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_D} + i\omega C_D \quad (4-20) \quad \text{Re} = R_\Omega + \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (4-22)$$

$$Z_{\text{ges}} = R_\Omega + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (4-21) \quad \text{Im} = \frac{\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (4-23)$$

Bei hohen Frequenzen wird der Durchtrittswiderstand durch die Kapazität kurzgeschlossen und ausschließlich die Doppelschicht über den Ohmschen Systemwiderstand R_Ω geladen, der Strompfad verläuft nicht durch den Durchtrittswiderstand. Mit abnehmender Frequenz steigt der Widerstand der Kapazität (siehe Abb. 4.10) und Real- und Imaginärteil beschreiben im Nyquist-Diagramm einen Halbkreis (Abb. 4.12). Bei sehr geringen Frequenzen sperrt die Kapazität und der Strompfad verläuft ausschließlich durch die in Abbildung 4.11 gezeigte Reihenschaltung aus Ohmschem Systemwiderstand R_Ω und Durchtrittswiderstand R_D .

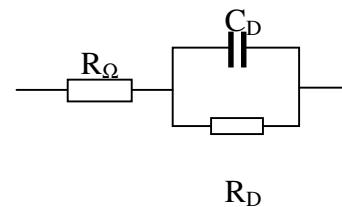


Abbildung 4.11

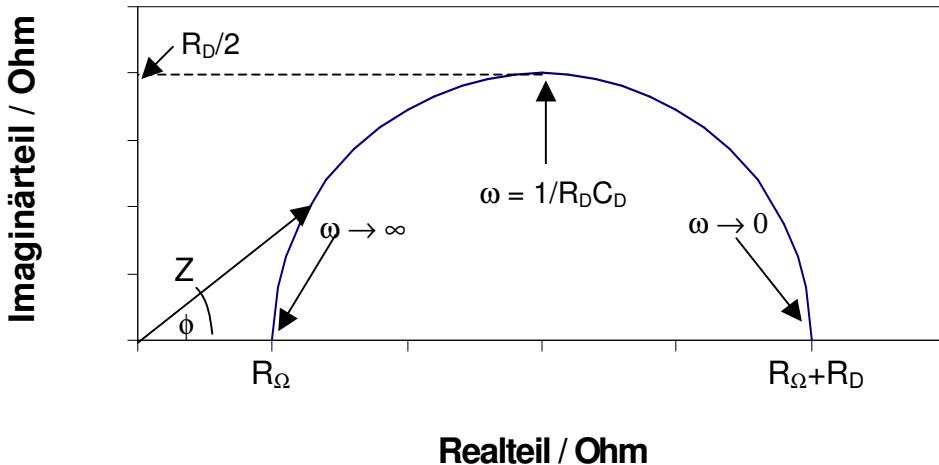


Abbildung 4.12 Ortskurve (Nyquist-Diagramm) einer durchtrittsbestimmten Elektrodenreaktion mit deren charakteristischen Punkten R_Ω , $R_\Omega + R_D$, einer willkürlich gewählten Impedanz Z , deren Phasenwinkel ϕ und deren Resonanzfrequenz $\omega = 1/R_D C_D$

Der Einfluss von Transportvorgängen auf die Impedanz einer wechselstromdurchflossenen elektrochemischen Zelle äußert sich durch den oszillierenden Stoffumsatz in Form von Konzentrationsschwingungen an der Elektrode. Ist die Reaktion $S_{ox} + ne^- = S_{red}$ rein diffusionsbestimmt, pflanzen sich die Konzentrationsänderungen als gedämpfte Welle in die Tiefe des Elektrolyten fort. Diese Änderungen folgen dem fließenden Strom $j(t) = j_{max}e^{i\omega t}$ zeitlich verzögert, sie weisen eine Phasenverschiebung ϕ auf. Es gelten die Differentialgleichungen (4-7) und (4-8) mit den Randbedingungen (4-9) und (4-10). Ferner gilt bei Diffusionskontrolle die Butler-Volmer-Gleichung (konzentrationsabhängige Form) (4-24):

$$j(\eta) = j_0 \left\{ \frac{c_{red}^s}{c_{red}^o} \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right] - \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^o} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (4-24)$$

Aufgrund der kleinen Potentialänderungen gilt deren Grenzfall für $\eta \ll RT/zF$. Mit den Vereinfachungen $\alpha = 0,5$ und $c_{ox}^o = c_{red}^o$ in der Ausgangslösung und einem Arbeitspunkt in Gleichgewichtsnähe ergibt sich diese zu Gleichung (4-25):

$$j(\eta) = j_0 \left\{ \frac{zF}{RT} \eta + \frac{c_{red}^s - c_{red}^o}{c_{red}^o} - \frac{c_{ox}^s - c_{ox}^o}{c_{ox}^o} \right\} = j_0 \left\{ \frac{zF}{RT} \eta + \frac{\Delta c_{red}^s}{c_{red}^o} - \frac{\Delta c_{ox}^s}{c_{ox}^o} \right\} \quad (4-25)$$

Die Umstellung der Gleichung nach $d\eta/dj$ liefert die Impedanz einer diffusionskontrollierten Reaktion als (4-26), bei der zum Durchtrittswiderstand R_D (4-5) ein Konzentrationswiderstand als additives Glied auftritt, der als Warburg-Impedanz Z_W bezeichnet wird.

$$\frac{d\eta}{dj} = \frac{RT}{zFj_0} + \frac{RT}{zFj} \left(\frac{\Delta c_{ox}^s}{c_{ox}^o} - \frac{\Delta c_{red}^s}{c_{red}^o} \right) \frac{R_D}{Z_W} \quad (4-26)$$

Die Warburg-Impedanz ist ein komplexer Widerstand und lässt sich durch eine Reihenschaltung eines frequenzabhängigen Widerstandes $R(\omega)$ und einer frequenzabhängigen Kapazität $C(\omega)$ bzw. eines unendlichen RC-Gliedes beschreiben (Abb. 4.13):

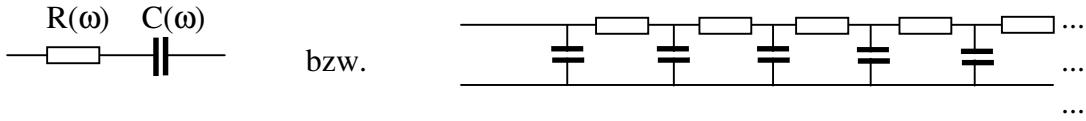


Abbildung 4.13 Ersatzschaltbilder der Warburg-Impedanz Z_W

Zur näheren Betrachtung führen wir die Konzentrationsänderungen Δc_{red} und Δc_{ox} in die Diffusionsgleichungen (4-7) und (4-8) mit den genannten Randbedingungen ein mit exemplarischer Behandlung für Δc (4-27). Als Randbedingung für die Elektrodenoberfläche ergibt sich Gleichung (4-28), während für hinreichend große Entferungen zur Elektrode die Konzentrationsänderungen verschwinden ($c_{x \rightarrow \infty} = c_0$).

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} \quad (4-27) \quad \frac{\partial c_{x=0}}{\partial x} = \pm j \frac{1}{zFD} \quad (4-28)$$

Unter Zuhilfenahme der Exponentialdarstellung aus (4-18) erhält man für Δc eine komplexe Funktion des Ortes und der Zeit (4-29), die das Fortlaufen der gedämpften Konzentrationswelle in das Lösunginnere beschreibt ($e^{i(\omega t - \phi)}$ ist um ϕ gegenüber $e^{i\omega t}$ phasenverschoben).

$$\Delta c(x, t) = \pm \frac{(1-i) j_{\max}}{zF \sqrt{2D\omega}} \left\{ \exp \left[-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x \right] \cdot \exp i \left[\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x \right] \right\} \quad (4-29)$$

Für die Elektrodenoberfläche mit $x = 0$ gilt:

$$\Delta c(t) = \pm \frac{(1-i) j_{\max}}{zF \sqrt{2D\omega}} e^{i\omega t} = \pm \frac{(1-i)}{zF \sqrt{2D\omega}} \cdot j \quad (4-30)$$

Angewendet auf c_{ox} und c_{red} in Gleichung (4-26) mit der Annahme $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}}$ gilt:

$$Z_W = \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} - i \frac{RT}{z^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} \quad (4-31)$$

wobei Real- und Imaginärteil betragsgleich sind, was eine Phase von 45° bedeutet (cpe, constant phase element). Somit zeigt sich die Warburg-Impedanz in der Ortskurve als Gerade der Steigung 1. Für hohe Frequenzen gehen Real- und Imaginärteil gegen Null (Abb 4.14), da die während einer hochfrequenten Halbwelle umgesetzte Stoffmenge nicht ausreicht, um Konzentrationsgradienten und somit Transporthemmungen zu verursachen. Wird das Wachstum der Nernstschen Diffusionsschicht durch konvektive Diffusion (rotierende Elektroden) oder die Filmdicke des Elektrolyten begrenzt, ist ein Gleichstromfluss möglich und der Imaginärteil der Diffusionsimpedanz geht für kleine Frequenzen gegen null. Die Impedanz bei endlicher Dicke der Diffusionsschicht wird als Nernst-Impedanz Z_N bezeichnet (4-32). Die explizite Rechnung in [41] zeigt den Realteil der Nernst-Impedanz R_N als (4-33):

$$Z_N = Z_w f_N(\omega) \quad (4-32)$$

$$f_N(\omega) = \tanh(\delta_N \sqrt{i\omega/D})$$

$$R_N = \frac{2RT\delta_N}{z^2 F^2 D c^0} \quad (4-33)$$

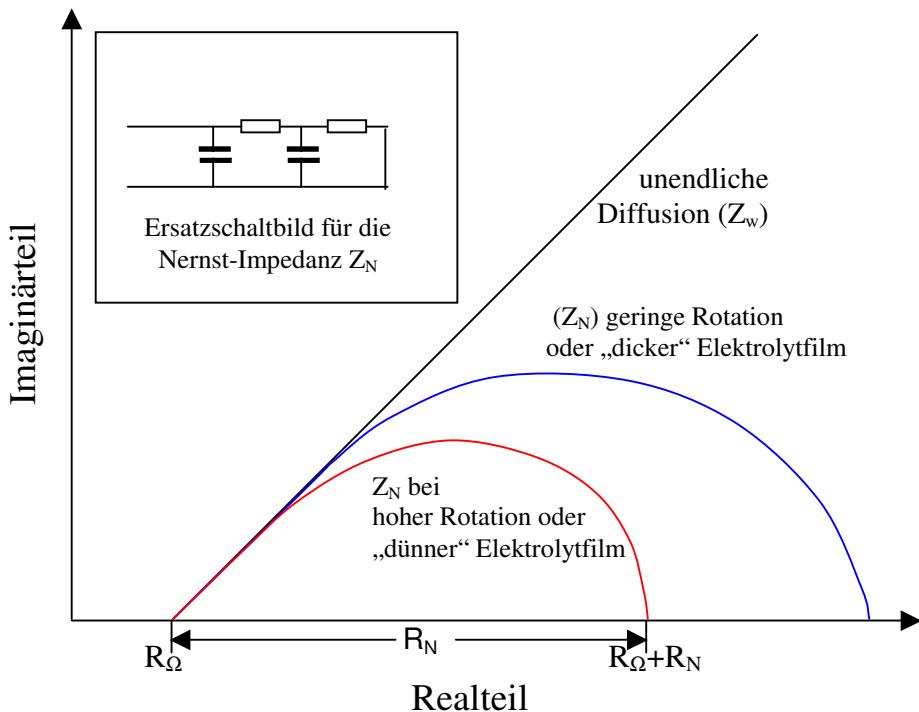


Abbildung 4.14 Schematische Darstellung der Ortskurven einer elektrochemischen Reaktion bei unendlicher Diffusion (Z_w) und bei kontrolliertem Stofftransport an rotierenden Elektroden bzw. durch Elektrolytfilme (Z_N)

Die Nernst-Impedanz Z_N lässt sich durch eine endliche Kombination von Widerständen und Kapazitäten beschreiben. Diese muss einen rein Ohmschen Strompfad aufweisen, einen rein kapazitiven und zumindest einen gemischten Pfad, um die 45° -Steigung im hohen Frequenzbereich darzustellen.

Der Einfluss von zur Durchtrittsreaktion vor- oder nachgelagerten homogenen chemischen Reaktionen, welche die lokalen Konzentrationen elektroaktiver Spezies in ein gehemmtes Gleichgewicht einbindet, wurde von Gerischer [42] behandelt. Für eine Reaktion $v_1 S_1 \rightarrow v S$, bei der S die im Durchtrittsprozess umgesetzte Spezies ist, werden folgende Annahmen getroffen. Die Reaktionsordnungen bezogen für S und S_1 seien p und p_1 . Ferner seien weitere beteiligte Spezies in großem Überschuss vorhanden, so dass deren Konzentration als konstant angesehen werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich zu

$$j = k' c_1^{p_1} - k'' c^p \quad (4-34)$$

die im Gleichgewicht als j_0 gesetzt wird. Der Transport von S_1 und S erfolgt durch lineare unendliche Diffusion mit gleichen Diffusionskoeffizienten $D_1 = D$. In diesem Fall ergibt sich die Gerischer-Impedanz Z_G (4-36) als Summe zweier Warburg-Impedanzen, von denen eine die Geschwindigkeitskonstante k erster oder pseudo-erster Ordnung beinhaltet (4-35):

$$k = j_0 (pv/c_S + p_1 v_1 / c_{S1}) = j_0 pv / c_S (1-q) \quad \text{mit } q = (p_1 v_1 / pv) c_{S1} / c_S \quad (4-35)$$

$$Z_G = \frac{2RTa}{z^2 F^2 c_{S1} \sqrt{D(i\omega)} (1+q)} + \frac{2RTa}{qz^2 F^2 c_{S1} \sqrt{D(k+i\omega)} (1+q)} \quad \text{mit } a = \frac{|I_s|}{I} \quad (4-36)$$

Dieser Ausdruck ist nur für geringe Abweichungen vom Gleichgewicht und $a \approx 1$ zutreffend. Für hohe Frequenzen entspricht dieser dem Diffusionstransport von S, während er bei niedrigen Frequenzen einen Reaktionswiderstand beschreibt, der durch die Kinetik der heterogenen Reaktion mit $1/\sqrt{k}$ beeinflusst wird. Das Impedanzspektrum ähnelt dem der Nernst-Impedanz und lässt sich durch eine Parallelschaltung eines Reaktionswiderstandes R_K und einer Warburg-Impedanz beschreiben.

Die hier beschriebenen Elektrodenprozesse und Impedanzelemente gelten streng genommen für Vorgänge ohne Adsorptionseinflüsse. Im Fall der MCFC-Kathodenreaktion ist die reduzierte elektroaktive Spezies, das Oxidion, gleichzeitig Baustein der oxidischen Elektrodenoberfläche. Somit ist es kaum möglich, zwischen Elektrodenmaterial und adsorbierten Spezies zu unterscheiden. Aus diesem Grund wird auf die Behandlung der Adsorptionsimpedanz verzichtet, die nur für den Gültigkeitsbereich der Langmuir-Isotherme zutreffend ist und nicht für eine spezifische Adsorption gilt.

Bei der Auswertung von Spektren muss berücksichtigt werden, dass in der MCFC keine ebene Elektrode in einer großen Elektrolytmenge vorliegt, sondern ein mikroporöses Dreiphasensystem. Aus dem eingangs erwähnten Agglomerat- und Elektrolytfilm-Modell wird eine Modellpore diskutiert. Abb. 4.15 zeigt diese zylindrische Modellpore mit Gasphase, Elektrolyt und Elektrode, die an die Elektrolytmatrix angrenzt, Abb. 4.16 ein vereinfachtes Ersatzschaltbild.

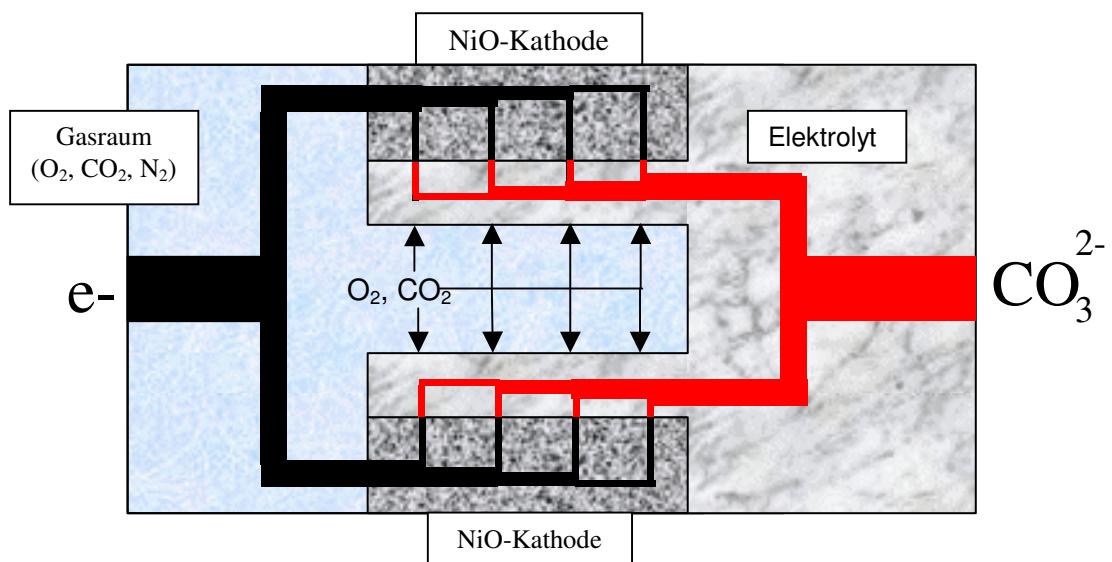


Abbildung 4.15 Schema der Modellpore einer MCFC-Kathode mit Verzweigung von elektrischem (schwarz) und ionischem (rot) Stromfluss [43]

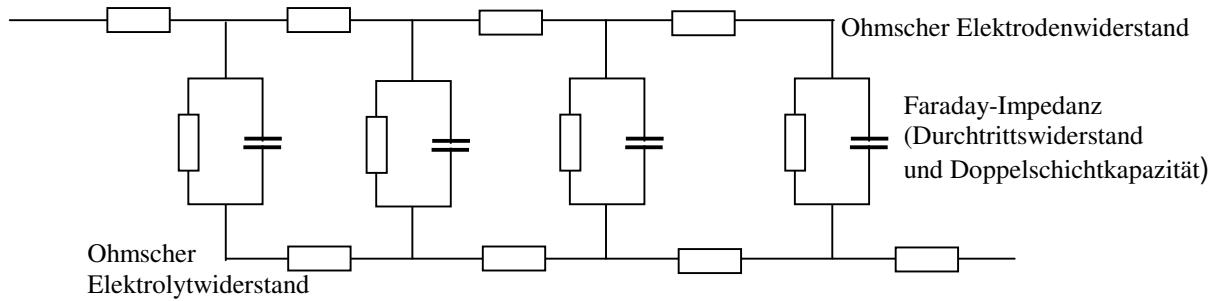


Abbildung 4.16

Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer porösen Elektrode mit den Ohmschen Widerständen von Elektrode und Elektrolyt sowie einer einfachen Faraday-Impedanz als Parallelschaltung von Durchtrittswiderstand und Doppelschichtkapazität

Anhand des vereinfachten Ersatzschaltbildes, welches bei mikroporösen Elektrodensystemen auf eine lange Kette erweitert werden muss, ist ein dem Durchtrittsprozess vorgelagertes constant phase element zu erkennen [44]. Dieses bewirkt, dass auch bei einer durchtrittsbestimmten Reaktion das Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm mit einer 45° -Steigung beginnt, die in den Durchtrittshalbkreis übergeht (Abbildung 4.17) und leicht mit einer Nernst-Impedanz verwechselt werden kann.

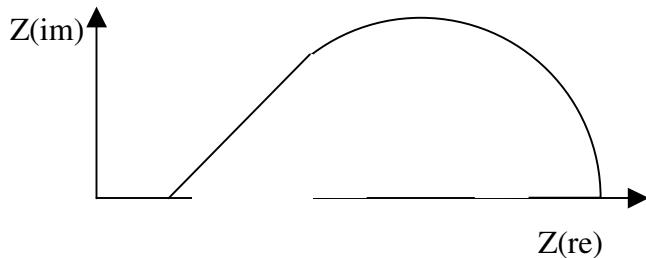


Abbildung 4.17

Ortskurve eines Durchtrittsprozesses an einer porösen Elektrode

Jantsch und Rohland [45] zeigten, dass sich durch das poröse System der MCFC-Kathode mit den der Kathodenreaktion zugrunde liegenden Transportprozessen (elektronischer und ionischer Stromfluss, Gastransport etc.) eine Reaktionszone innerhalb der Kathode ausbildet, in der der Hauptumsatz stattfindet. Diese Reaktionszone nimmt im Gleichstrombetrieb einen ca. $200 \mu\text{m}$ breiten, der Matrix zugewandten Teil der Kathode ein, deren Ausdehnung im Wechselstrombetrieb der Impedanzmessungen nur mit einigen Voraussetzungen als konstant angesehen werden kann. Nähere Informationen zur Theorie der porösen Elektrode in [46].

In der Impedanzspektroskopie besteht die Möglichkeit, nicht mit der sequentiellen Abfolge einzelner Wechselstromfrequenzen zu arbeiten, sondern eine durch Fourier-Transformation hinreichend gut separierbare Überlagerung mehrerer Frequenzen zu nutzen. Ein Spezialfall dieser Überlagerung wurde innerhalb dieser Arbeit zur Untersuchung eines induktiven Effektes bei Kathodenspektren in 250 cm^2 -Laborzellen eingesetzt. Hierzu wurden zwei Impedanzmessstände kombiniert, von denen der eine ein tieffrequentes Spektrum von 2 Hz bis 20 mHz aufzeichnete, dem von der zweiten Anlage eine konstante Wechselfrequenz von

10, 20 und 40 Hz überlagert wurde. Durch die Verfolgung der hochfrequenten Impedanz während des Durchlaufens des induktiven Effektes um 200 mHz in Abhängigkeit des Vorzeichens der tieffrequenten Halbwelle sind Aussagen über die Natur des durchlaufenen Prozesses möglich. Wenn der im tiefen Frequenzbereich ablaufende Prozess beispielsweise die Konzentrationen elektroaktiver Spezies signifikant beeinflusst, sollte die Impedanz der hohen Frequenz, die im Frequenzbereich des Durchtrittsprozesses anzusiedeln ist, vom Polarisationszustand der tieffrequenten Welle abhängen. Ferner darf diese Abhängigkeit erst bei der variierten Frequenz auftreten, unterhalb derer der jeweilige Prozess einsetzt.

4.2 Chemisch-physikalische Analysenmethoden

Die in der chemisch-physikalischen Nachuntersuchung von Zellkomponenten durchgeführten Analysen wurden in der Abteilung TQZ Qualitätssicherung der MTU Friedrichshafen GmbH angefertigt. Die Analysen umfassen auf die jeweilige Fragestellung angepasste, im Hause entwickelten Verfahrensvorschriften mit Probenvorbereitungen, die speziell für MCFC-Komponenten erstellt wurden. Die wichtigsten untersuchten Parameter waren die chemische, optische und magnetische¹ Bestimmung des in der Matrix abgeschiedenen Nickels, Bestimmung des Elektrolytfüllgrades der Komponenten, Elektrolytkontamination des zellinternen DIR-Katalysators, Bestimmung von Korrosionsschicht- und Komponentendicken sowie die Ermittlung von Teilchen- und Porengrößenverteilungen.

Die chemische Bestimmung von Nickel nach Vorbereitung und Aufschluss von Matrixsegmenten erfolgt atomabsorptionsspektroskopisch mit einem AAS Modell Perkin Elmer 4100 ZL mit Graphitrohrküvette und Zeeman-Untergrundkompensation. Lithium und Kaliumgehalte zur Bestimmung des Elektrolytfüllgrades wurden flammenphotometrisch aus der Auszugslösung bestimmt. Schicht- und Komponentendicken wurden anhand mikroskopischer Vermessung von Querschliffen durchgeführt. Die Querschliffe zur Beurteilung der Menge und Position in der Matrix abgeschiedenen metallischen Nickels wurden zum Schutz vor Oxidation unter Babyöl angefertigt und konnten durch bildverarbeitende Analyse mit QUANTIMET [47] in absolute Flächeneintragsmengen umgerechnet werden. Die Porencharakteristika einzelner Komponenten wurden mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt. Diese nutzt bekannte mathematische Zusammenhänge zwischen den geometrischen Eigenschaften zylindrischer Poren, dem Intrusionsvolumen und der benötigten Kraft, eine nichtbenetzbende Flüssigkeit in das freie Volumen einer Probe zu überführen, um Aussagen über Porenanteil und deren Größenverteilung erstellen zu können. Teilchengrößenverteilungen wurden neben rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen ebenfalls mit einem Particle-Sizer ermittelt, der anhand des Lichtstreuverhaltens von Teilchensuspensionen statistische Rückschlüsse erlauben.

¹ Die Bestimmung metallisch in der Matrix abgeschiedenen Nickels wurde durchgeführt im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg mit Hilfe einer Magnetwaage

Kapitel 5

Cyclovoltammetrische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die cyclovoltammetrischen Untersuchungen vorgestellt und diskutiert. Abschnitt 5.1 schildert die Messungen in tiefen Karbonatschmelzen (Tiegelversuche) mit Hinblick auf die elektrochemisch aktiven Spezies im Zuge der Sauerstoffreduktion. Als Elektroden wurden selbstgefertigte Gold-Scheibenelektroden verschiedener Durchmesser verwendet. Zur Messung wurde ein schneller Potentiostat (Wenking LB 75 M) mit Scangenerator (Wenking VSG 72) genutzt, der Scanraten bis zu 10000 V/s erlaubt. Die Daten wurden mit einem digitalen Speicheroszilloskop PM 3350 A der Firma Philips aufgezeichnet. Für eine Korrektur der durch den Ohmschen Widerstand der Zelle bedingten Potentialverschiebung wurde vor der cyclovoltammetrischen Messung ein Impedanzspektrum mit dem Impedanzmessplatz IM5d / IM6 der Firma Zahner Elektrik aufgenommen. Der Ohmsche Widerstand wurde der Impedanzkurve am Phasenminimum bei ca. 100 kHz entnommen und zur IR-Korrektur genutzt.

Abschnitt 5.2 zeigt die Untersuchung von Metalloxiden als homogene bzw. heterogene Redoxkatalysatoren. Die Auswahl der Metallionen wurde anhand thermodynamischer Daten getroffen bzw. an der Eigenschaft der Metalle, verschiedene Oxidationsstufen annehmen zu können. Aufgrund der hohen einstellbaren Konzentrationen war keine Hochgeschwindigkeits-CVs notwendig und das CV-Modul des Impedanzmessplatzes konnte genutzt werden. Der apparative Aufbau, insbesondere die Referenzelektroden, sind in Kapitel 3 beschrieben.

5.1 Untersuchung der elektroaktiven Sauerstoffspezies in Karbonatschmelzen

Die Gleichgewichtskonzentrationen der elektroaktiven Sauerstoffspezies in eutektischem Li,K-Karbonat sind extrem niedrig; molekular nach Henry gelöster Sauerstoff wird z.T als nicht nachweisbar genannt [16]. Mittels Elektronenspinresonanz (ESR) wurden Peroxidionen und / oder Superoxidionen nachgewiesen, deren Konzentration in der Größenordnung von 1 bis 2 molppm angegeben werden [48]. Die durch Dissoziation von Karbonationen ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$) resultierende Gleichgewichtskonzentration von Oxidionen liegt unter Brennstoffzellen-Kathodenatmosphäre noch eine Größenordnung niedriger [49]. In einer Salzschmelze sind diese geringen Konzentrationen mittels normaler Cyclovoltammetrie nur schwer fassbar; folglich wurden hohe Scanraten von bis zu 10 kV/s genutzt, um möglichst große Diffusionsströme zu erhalten.

Abbildung 5.1 zeigt kontinuierliche Cyclovoltammogramme der Schmelze bei Scanraten bis 100 V/s. Bei 1 V/s ist kein kathodischer Strom zu erkennen; die Oxidation von Karbonat oder Oxid überwiegt bei jedem Potential gegenüber der Reduktion vorher oxidiertener Spezies. Das CV mit 10 V/s zeigt einen geringen Reduktionsstrom. Bei 100 V/s ist ein deutliches Minimum zu erkennen. Eine vollständige voltammetrische Kurve ist nicht zu erhalten, da das anodische Signal von der Zersetzung des Elektrolyten herröhrt. Auffällig ist die Abwesenheit eines Redoxsignals im Potentialbereich zwischen +200 mV und -400 mV*, in dem Bereich, wo die potentialbestimmende Reaktion abläuft. Die Scanraten wurden in Abbildung 5.2 bis auf 10000 V/s gesteigert. Erst bei maximaler Scanrate ist unter Luftatmosphäre ein voltammetrisches Signal bei ca. -320 mV (Reduktionspeak) und -60 mV (Oxidationspeak) zu erkennen.

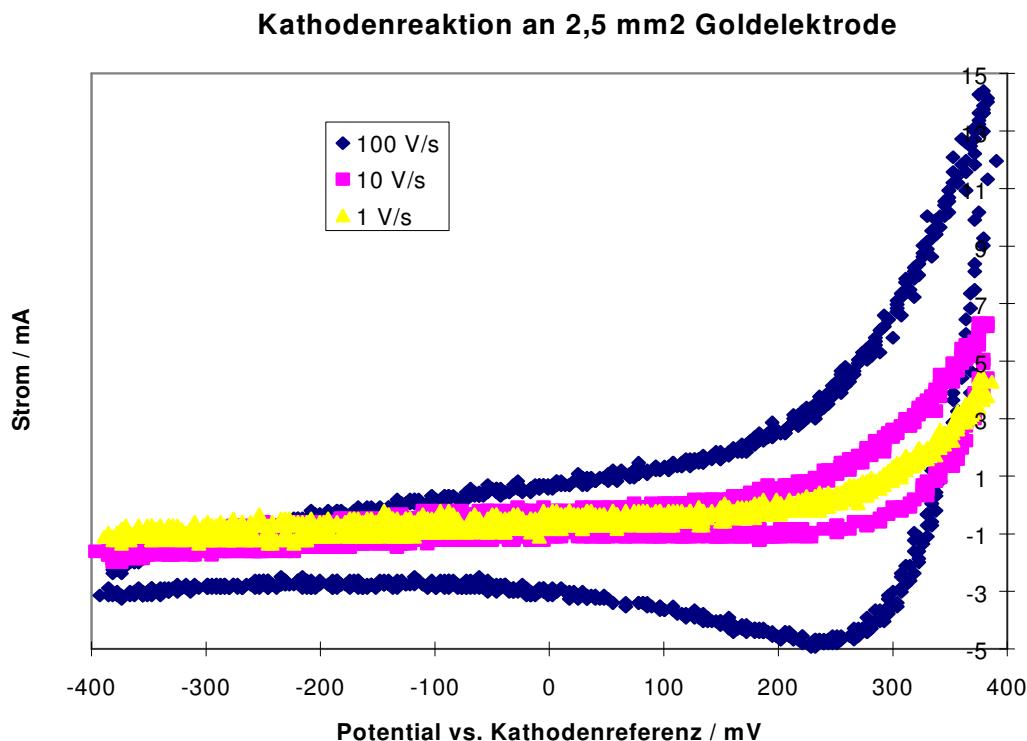


Abbildung 5.1 Cyclovoltammogramme der Li-K-Karbonatschmelze an einer 2,5 mm² Ø Goldelektrode mit varierten Scanraten unter Standard-Kathodengas / 650 °C Referenzgas: Luft (*Verschiebung des Potentialnullpunkts um - 240 mV)

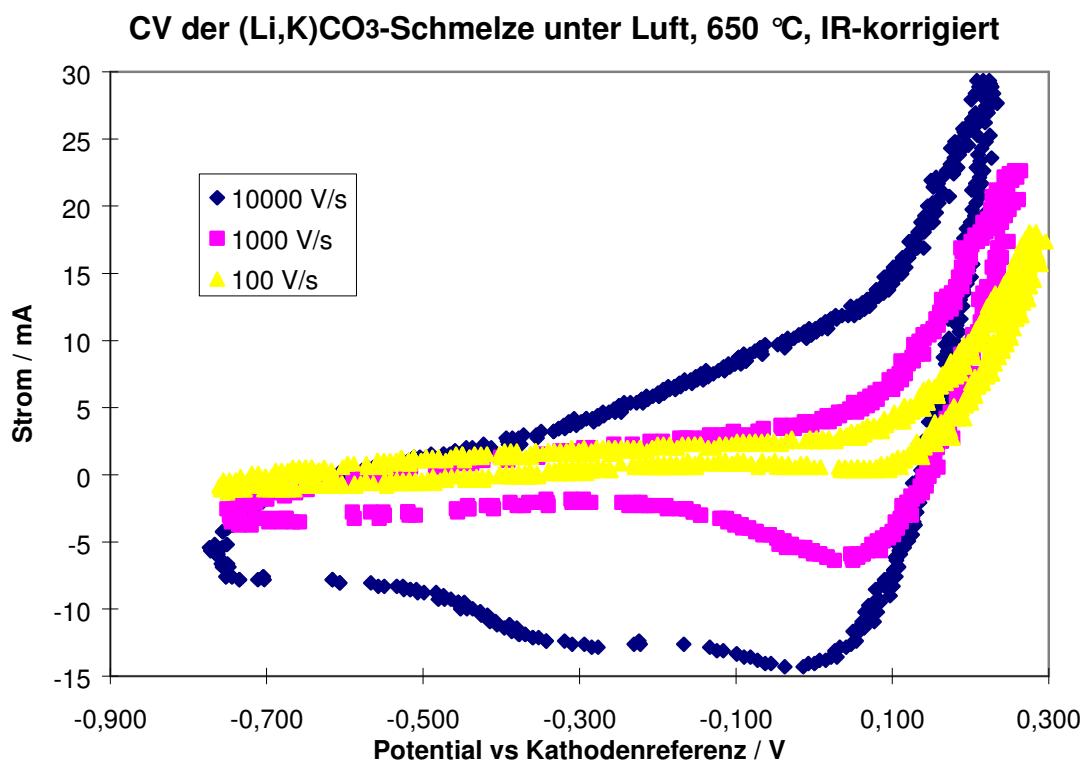


Abbildung 5.2 Cyclovoltammogramme der Li-K-Carbonatschmelze an einer 0,2 mm² Goldelektrode unter Luftatmosphäre, Scanraten bis 10 kV/s mit der Entstehung zweier Redoxsignale zwischen 100 und –320 mV

Aufgrund der extremen Scanrate von 10 kV/s kann die Potentiallage des neu entstandenen Signals einer Verschiebung unterliegen. Das Signal zeigt jedoch erstmals die Anwesenheit einer elektrochemischen Reaktion im Potentialbereich der Kathodenreaktion innerhalb der reinen Schmelze. Zur Überprüfung dieses Signals wurde eine postulierte, in der Schmelze stabile Sauerstoffverbindung zugegeben. Abbildung 5.3 zeigt Voltamogramme der Schmelze nach Zusatz von 100 ppm Kaliumsuperoxid bei Scanraten von 10, 40 und 100 V/s. Die Peakströme der Redoxsignale sind zu der Wurzel der Scanrate proportional und weisen keine signifikante Abhängigkeit von der Scanrate auf. Der Abstand der Peakpotentiale beträgt ca. 180 mV ($\ln 10 \cdot RT/F = 183$ mV bei 923 K), was dafür spricht, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Ladungstransfers ein Elektron übertragen wird. Der Umstand, dass kein weiteres Redoxsignal im kathodischen Bereich auftritt, unterstützt folgende Arbeitshypothese: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Reduktion von Superoxid zu Peroxidionen, welche direkt zu Oxidionen weiter reduziert werden. Das anodische Limit des Scans besitzt einen starken Einfluss auf die Peakströme des Redoxsignals (keine zeitliche Abnahme); wenn lokal durch hohen anodischen Umsatz Sauerstoff und Kohlendioxid erzeugt wird, nimmt das durch Hyperoxid hervorgerufene Signal ab. Eine mögliche Erklärung ist, dass in Anwesenheit dieser Gase an der Elektrodenoberfläche folgende Reaktion ($\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2 O_2^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2O_2$) ablaufen kann und die Konzentration an Superoxidionen somit lokal abnimmt. Abbildung 5.4 zeigt die Redoxsignale bei anodischen Umkehrpotentialen von 150, 350 und 550 mV.

Kaliumhyperoxid in Li-K-Eutektikum bei 650 °C

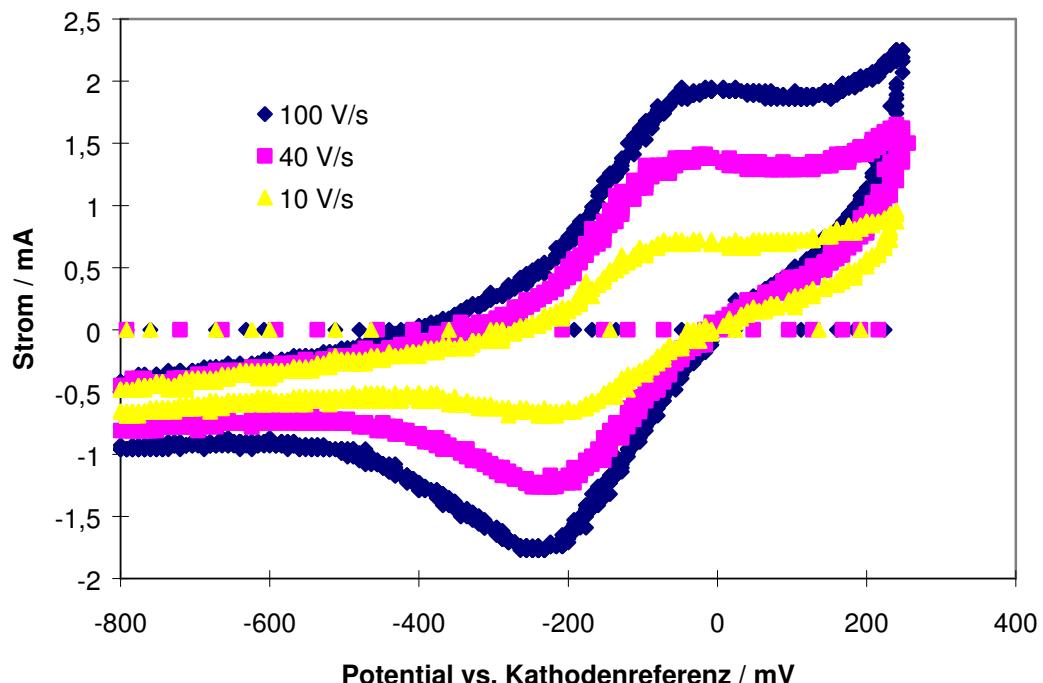


Abbildung 5.3

CVs der Li-K-Carbonatschmelze nach Zusatz von Kaliumsuperoxid
Einfluss der Scanrate auf die Höhe der Redoxströme

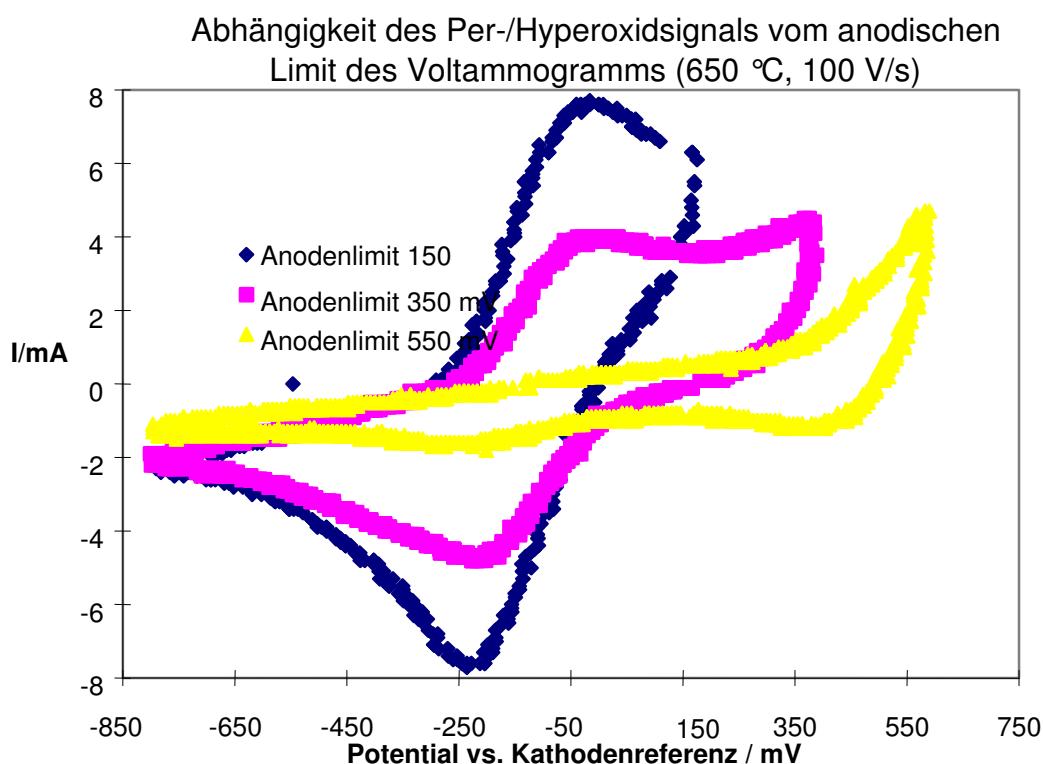


Abbildung 5.4 CVs einer Li-K-Carbonatschmelze nach Zusatz von Kaliumsuperoxid an einer Gold-Mikroelektrode. Einfluss verschiedener anodischer Limits (Karbonatzersetzung) auf die lokale Konzentration elektroaktiver Spezies

Der entgegengesetzte Versuch, direkt an der Elektrodenoberfläche durch Elektrolyse den nach Henry unlöslichen Sauerstoff herzustellen und das Superoxid/Peroxidsignal in einer frischen Schmelze zu erzeugen, ist in Abbildung 5.5 wiedergegeben, wo das anodische Scanlimit von 400 auf 800 mV erhöht wurde. Ab einem Limit von 600 mV entstand ein stark gespreiztes Redoxsignal mit variierender Potentiallage. Auch die Abhängigkeit des Peakstromes von der Scanrate in Abbildung 5.6 ergibt kein klares Bild (beide Diagramme ohne IR-Korrektur).

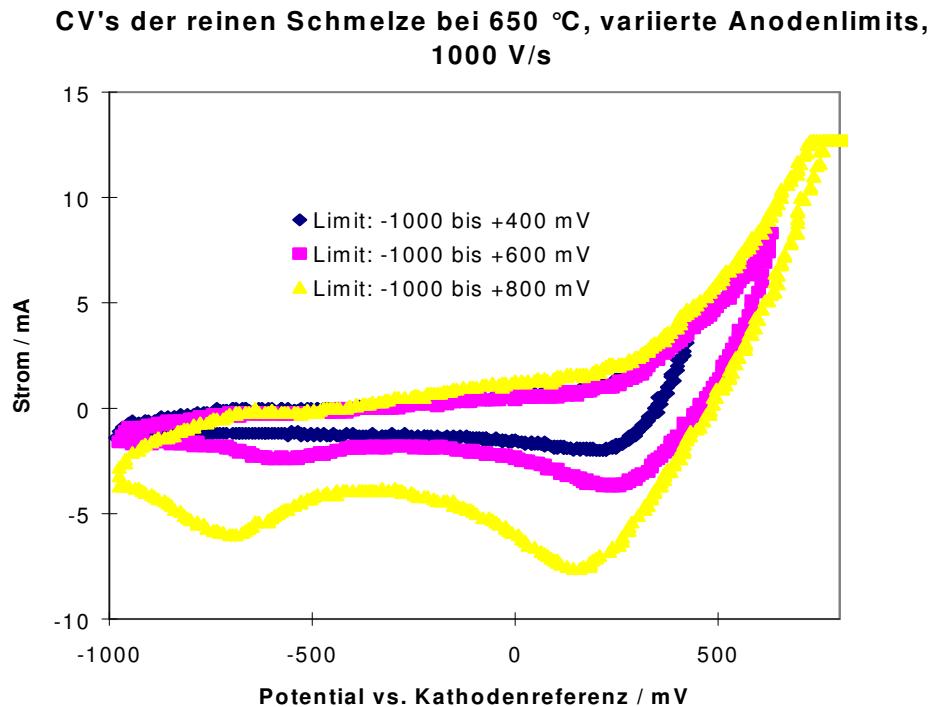


Abbildung 5.5 Bildung eines neuen Redoxsignals bei Erhöhung des anodischen Scanlimits zur lokalen Erzeugung von Sauerstoff und Kohlendioxid (nicht IR-korrigiert) an einer Gold-Mikroelektrode mit $0,1 \text{ mm}^2$ Elektrodenfläche

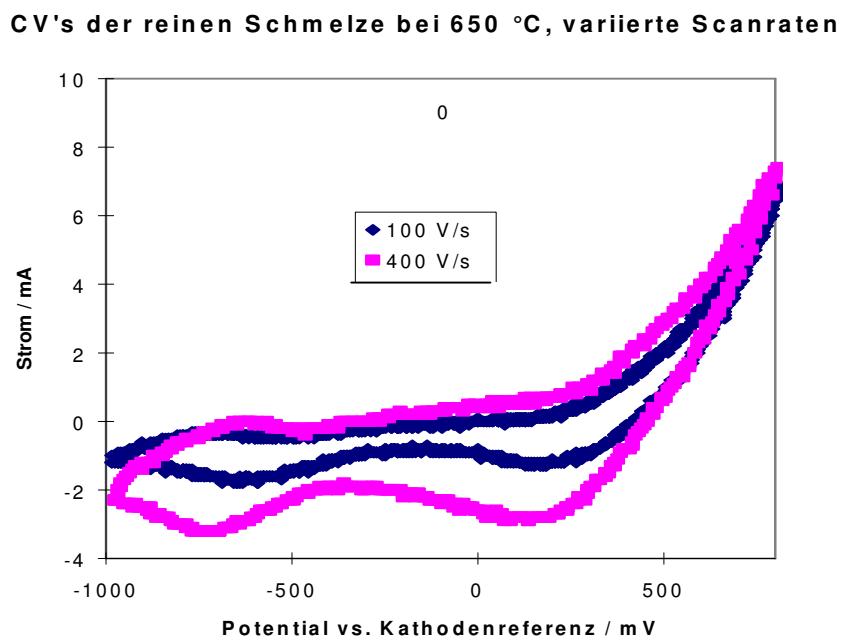
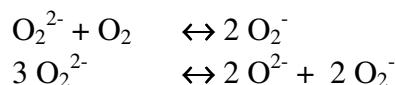


Abbildung 5.6 Einfluss der Scanrate auf das erzeugte Signal mit starker IR-Verschiebung

Tomczyk [50] fand nach Zugabe von Natriumperoxid ein Redoxsignal mit der gleichen Potentiallage wie in Abbildung 5.5 und 5.6. Der experimentelle Vergleich zeigte identisches Verhalten von Per- und Superoxidionen im Schmelzelektrolyten. Es besteht die Möglichkeit, dass Peroxidionen an der Grenzfläche Elektrolyt / Gas gemäss $O_2^{2-} + O_2 \leftrightarrow 2 O_2^-$ zu Superoxidionen reagieren. Der umgekehrte Fall, in dem Peroxidionen die dominierende elektroaktive Spezies in eutektischem Lithium-Kalium-Karbonat wären und Superoxid zu Peroxid zerfiele, kann nicht ausgeschlossen werden. Letztere Situation erscheint jedoch aufgrund der komplizierteren Bildungsreaktion und dem Übergang von nur einem Elektron im geschwindigkeitsbestimmenden Reduktionsschritt weniger wahrscheinlich [51]. Die möglichen Reaktionen für eine Korrespondenz der ionischen Sauerstoffspezies lauten



Der steile Anstieg des Stromes an der positiven Grenze der CVs (anodische Scanrichtung) ist auf die Zersetzung von Karbonationen zurückzuführen; Karbonat scheint elektrochemisch um einige 100 mV gegen anodische Oxidation stabiler zu sein als das ungebundene, gelöste Oxidion. Dieser Effekt kann durch Ladungsdelokalisierung / Mesomeriestabilisierung erklärt werden. Bei der Umkehr in kathodische Richtung erscheint ein Reduktionssignal im Bereich zwischen + 100 bis + 400 mV. Dieses Signal liegt bei positiveren Werten als das der potentialbestimmenden MCFC-Kathodenreaktion und wird der Reduktion adsorbierter Sauerstoffatome an der Gold-Elektrodenoberfläche zugeschrieben [52]. Eine weniger wahrscheinliche, weitere Möglichkeit zur Entstehung dieses Signals ist die Reduktion von zuvor anodisch erzeugten Goldionen. Im weiteren Verlauf des kathodischen Scans erscheint ein Reduktionssignal, welches unter den extremen Bedingungen, unter denen es erst erkennbar ist, keine reversiblen Eigenschaften mehr zeigt. Zudem liegt eine starke IR-Verschiebung vor. Nach Umkehr am kathodischen Limit erscheint ein korrespondierendes, jedoch schwächeres Oxidationssignal um -100 bis 0 mV.

Anhand der durchgeführten Messungen konnte durch extreme Bedingungen erstmals die Existenz eines Redoxsignals in der reinen Schmelze cyclovoltametrisch gezeigt werden. Eine Zuordnung dieses Signals zur Peroxid- oder Superoxidreduktion konnte nicht erfolgen; zu diesem Zweck wären weiterreichende Untersuchungen von Reaktionsordnungen nötig. Diese unterliegen in diesem Aufbau hohen messtechnischen Ungenauigkeiten, die eine quantitative Auswertung auch aufgrund einer geringen heterogenen Geschwindigkeitskonstanten im Ladungsdurchtritt wenig sinnvoll erscheinen ließen. Die Ermittlung von Reaktionsordnungen erfolgt in Kapitel 6 innerhalb impedanzspektrometrischer Messungen an realen MCFC-Kathoden.

5.2 Elektrochemisches Verhalten von Metallionen in Karbonatschmelzen

Hintergrund dieser Untersuchung von Metallsalzen in Karbonatschmelzen ist, ihre Eignung zur homogenen oder heterogenen Redoxkatalyse der elektrochemischen Durchtrittsreaktion in MCFC-Kathoden zu überprüfen. Als potentielle Mediatoren wurden Antimonoxid, Wismutoxid, Kaliumdichromat und Kupferoxid gewählt, da diese Verbindungen einen Wechsel zwischen verschiedenen Wertigkeiten erlauben.

Um Verschleppungseffekte zu vermeiden wurden die Elektroden und Tiegel durch Kochen in konzentrierter Salpetersäure und destilliertem Wasser (mehrfach) gereinigt. Wurden Tiegel nach der Säurebehandlung nur wiederholt in kaltem Wasser gewaschen, war in der Schmelze ein reversibles Redoxsignal zu beobachten. Die Reaktion entspricht einem Austausch von zwei Elektronen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und kann durch den Übergang zwischen Nitrit und Nitrat verursacht werden [53]. Cassir et al. [54] beobachteten dieses Redoxsignal bei einer Schmelze mit Zusatz von Natriumperoxid und schrieben es dem Übergang zwischen Peroxid- und Oxidionen zu, was für ein reversibles, unverschobenes Signal aufgrund des zu weit im kathodischen Bereich liegenden Redoxpotentials von -650 mV wenig plausibel ist. Untersuchungen nach Zusatz von Superoxidionen (Abschnitt 5.1) und Peroxidionen [51] zeigten jeweils eine Übertragung von nur einem Elektron im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

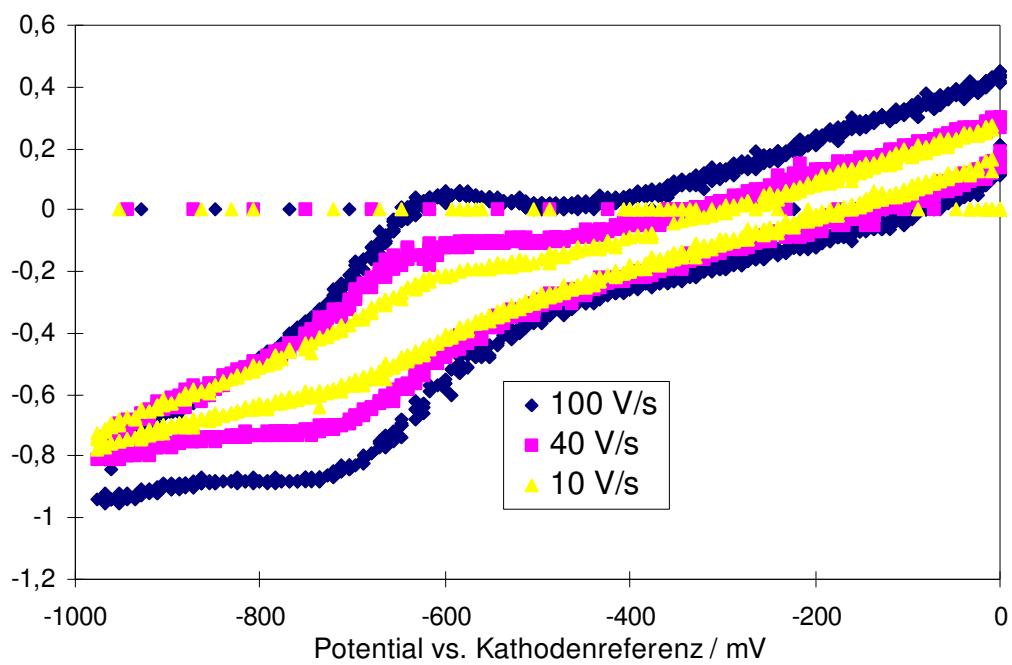


Abbildung 5.7 Reversibles Redoxsignal von Nitrat-/ Nitritverunreinigungen in eutektischem Li,K-Karbonat bei 650 °C unter Standard-Kathodengas an einer 1 mm^2 Gold-Scheibenelektrode

Aus diesem Grund wurden ausschließlich oxidische Metallverbindungen in die folgende Untersuchung einbezogen. Verunreinigungen der Salze mit Nitraten oder Nitratrückstände nach der Reinigungsprozedur sind nicht mit Sicherheit auszuschließen, sollten jedoch in Anbetracht der hohen zugesetzten Oxidmengen von 1000 ppm (w/w) zu vernachlässigen sein.

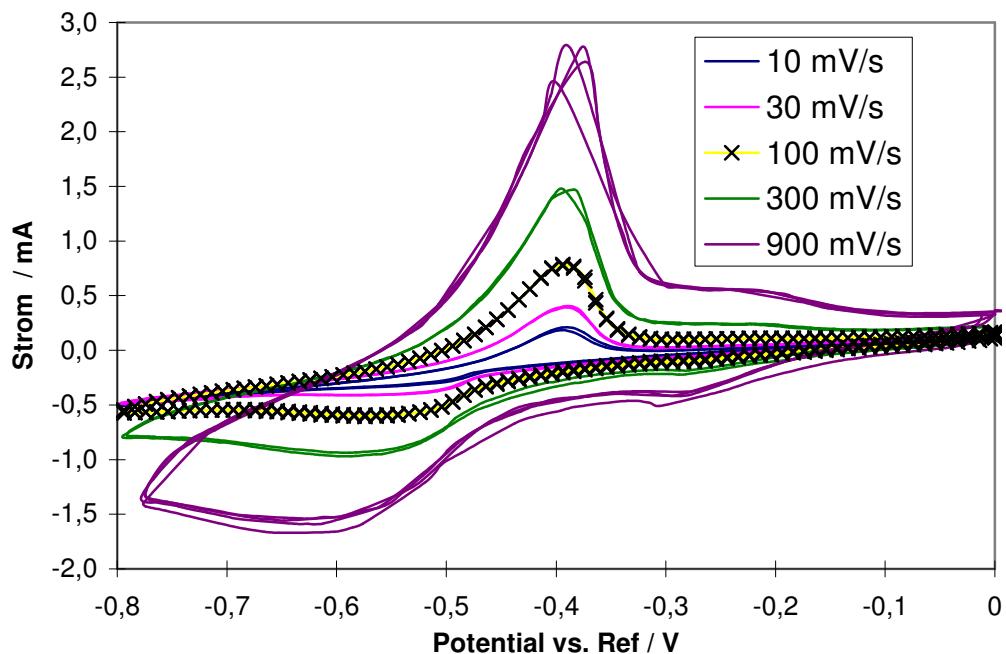


Abbildung 5.8 1000 ppm Antimonoxido in eutektischem Li,K-Karbonat bei 650 °C an einer 1 mm^2 Goldelektrode unter Kathodengas, aufgenommen mit einem Impedanzmessplatz IM 5d der Firma Zahner, variierte Scanrate

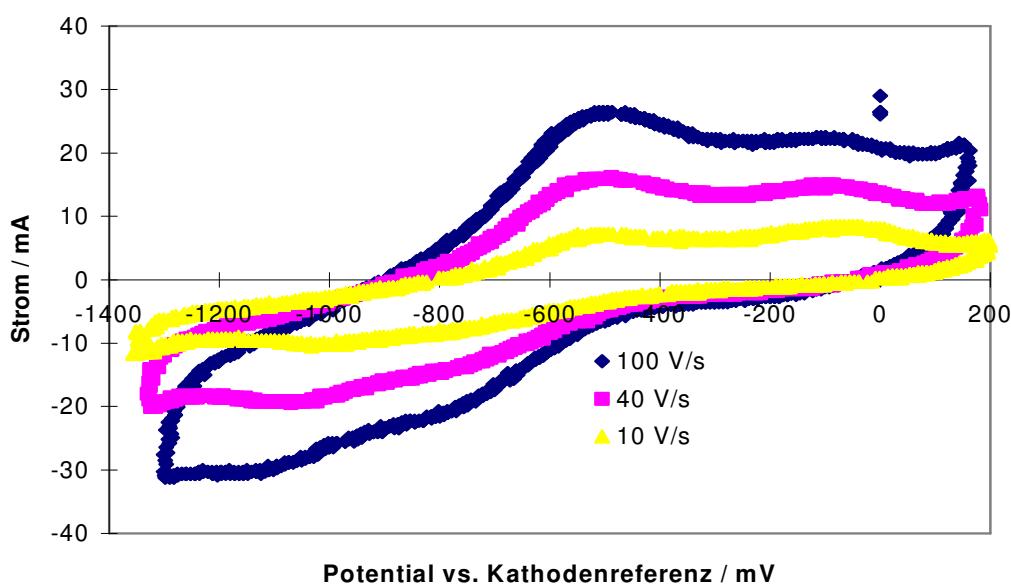


Abbildung 5.9 1000 ppm Kaliumdichromat in eutektischem Li,K-Karbonat bei 650 °C an einer 1 mm^2 Goldelektrode unter Kathodengas, variierte Scanrate aufgenommen mit Kombination 1 (Wenking / Speicheroszilloskop)

Antimonoxid zeigt in Abbildung 5.8 keine elektrochemische Reaktion im Bereich zwischen 0V und -200 mV und scheidet somit zur Redoxkatalyse der Kathodenreaktion aus. Ferner zeigt es im kathodischen Durchlauf unterhalb $-0,5$ V einen breiten Reduktionspeak. Vermutlich handelt es sich hierbei um die Reduktion dreiwertigen Antimons zum Metall, welches im anodischen Potentialdurchlauf in Form eines typischen, steil abfallenden Strippingpeaks reoxidiert wird. Das deutlich kleinere Redoxsignal um -150 mV wird dem Übergang zwischen drei- und fünfwertigen Antimonionen zugeschrieben. Die Reduktion zur unlöslichen metallischen Form bei ca. -600 mV würde zu der Ausbildung eines Antimonbandes innerhalb der Elektrolytmatrix einer MCFC führen.

Mit Kaliumdichromat wurden bereits im Zellversuch Mediationsversuche durchgeführt [55], ohne eine Verringerung der Kathodenpolarisation zu beobachten. In Abbildung 5.9 zeigt sich ein Oxidationspeak zwischen -200 mV und 0 mV, bei dem das zugehörige Signal der Reduktion nicht erkennbar ausgeprägt ist. Die scheinbare Proportionalität dieses Oxidationspeaks zur Wurzel der Scanrate ist durch den wachsenden Untergrund des Oxidationspeaks bei -550 mV vorgetäuscht. Letzterer korrespondiert mit zwei Reduktionsstufen, die der Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) bei ca. -750 mV und der Reduktion von Chrom(III) zu Chrom(II) um -1100 mV zugeordnet werden [56]. Somit ist Kaliumdichromat ebenfalls nicht für eine Mediation der Kathodenreaktion geeignet.

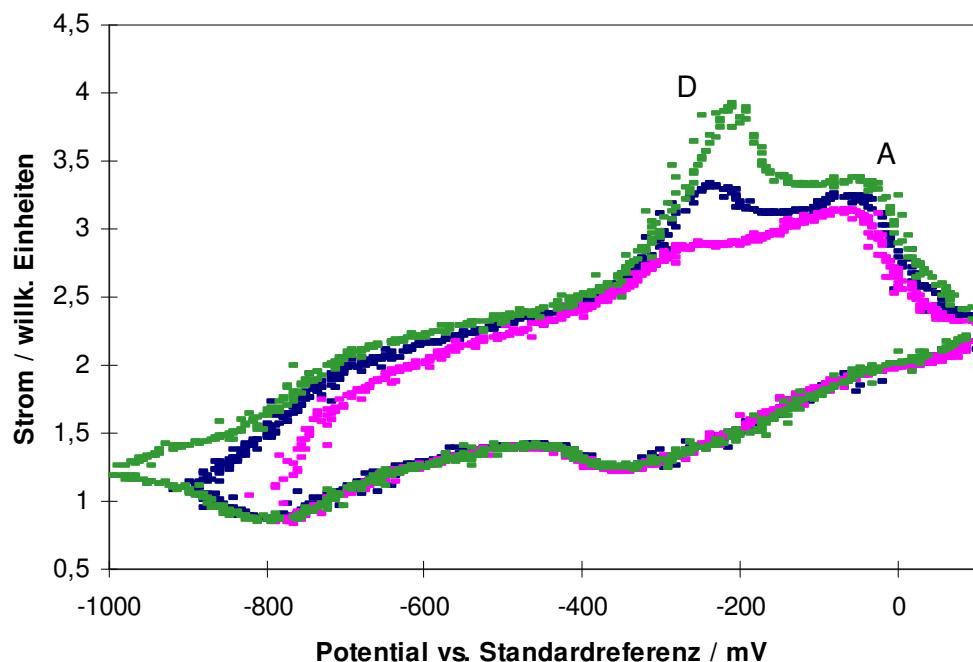


Abbildung 5.10 1000 ppm Wismutoxid in eutektischem Li,K-Karbonat bei 650 °C an einer 1 mm^2 Goldelektrode unter Kathodengas, variierte kathodische Umkehrpotentiale, Scanrate 100 V/s, aufgenommen mit Kombination 1

Die Löslichkeit von Wismutoxid ist unter den gewählten Bedingungen kleiner als 1000 ppm, weshalb mit einer hohen Scanrate von 100 V/s gearbeitet wurde. Die Signale waren sehr klein und können nicht als reversibel angesehen werden. Im Bereich zwischen 0 und -200 mV ist ein Oxidationspeak A zu erkennen, der mit einem breiten Reduktionspeak B korrespondiert. Vermutlich handelt es sich hierbei um den Übergang zwischen drei- und fünfwertigem Wismut. Die Redoxsignale um C bestehen wahrscheinlich aus mehreren Effekten; der reversiblen Nitrit-Nitrat-Redoxreaktion (s.o.) und einer metallischen Abscheidung von Wismut an der Goldelektrode. Das zugehörige Strippingsignal der oxidativen Ablösung D liegt bei -250 mV und wächst erst signifikant, wenn das kathodische Umkehrpotential unterhalb -800 mV angesiedelt ist. Analog zu Fall des Antimons wäre eine Abscheidung metallischen Wismuts in der Matrix oder an der Anode zu erwarten, was den Einsatz als Mediator ausschließt.

Anstelle einer homogenen Redoxkatalyse (Mediation), die eine hinreichend hohe Löslichkeit des Mediators voraussetzt, können gering lösliche Metalloxide an der Elektrodenoberfläche durch einen leichten Wechsel der Oxidationsstufe als heterogene Redoxkatalysatoren dienen. Kupferoxid besitzt eine geringe Löslichkeit im Elektrolyten in der Größenordnung von Nickeloxid, kann jedoch leicht zwischen ein- und zweiwertiger Oxidationsstufe wechseln.

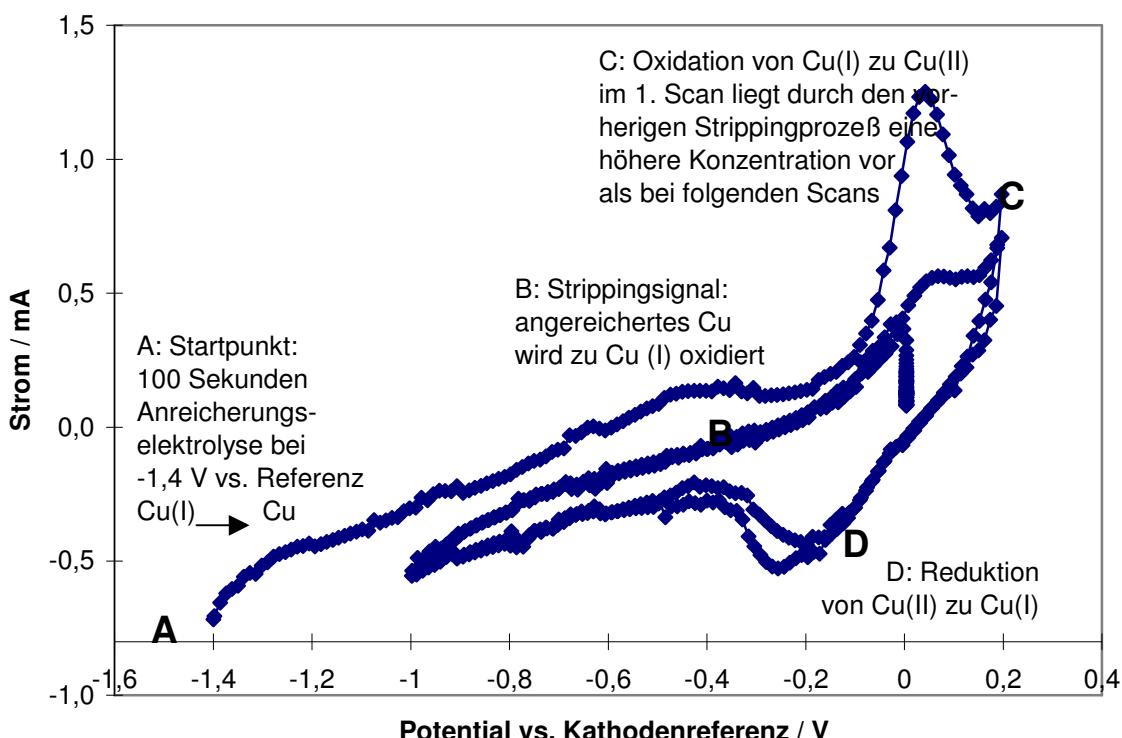


Abbildung 5.11 Stripping-Voltamogramm von Kupferoxid in einer Karbonatschmelze bei 700 °C und 1 mm^2 Goldelektrode, aufgenommen mit IM 5d nach 100 s Voranreicherungselektrolyse bei -1400 mV

Abbildung 5.11 zeigt ein Stripping-Voltamogramm von Kupferoxid in eutektischem Li,K-Karbonat. Um die Löslichkeit des Oxids und somit die Signalgröße zu erhöhen, wurde die Messung bei 700 °C durchgeführt. Die Peakpotentiale der Kupfer(I)-Oxidation (C) und der Kupfer(II)-Reduktion sind von der Scanrate unabhängig und haben einen Peakabstand von ca. 200 mV ($\ln 10 \cdot RT/F = 190$ mV). Diese Reaktion kann als 1-Elektronentransfer angesehen

werden. Die Reduktion von einwertigem zu metallischem Kupfer konnte nicht direkt beobachtet werden; aus diesem Grund wurde die Voranreicherung bei Potentialen von - 400 mV bis -1600 mV in 100 mV-Schritten durchgeführt. Als Indikator für die Menge abgeschiedenen Kupfers ist Peak B nicht geeignet; die Höhendifferenz des 1. C-Peakscans zum folgenden Scan gewählt, da diese Differenz proportional zur angereicherten Kupfermenge ist. Das Anreicherungspotential wurde zufällig ausgewählt, um zeitliche oder systematische Veränderungen auszuschließen. Abbildung 5.12 zeigt eine lineare und eine logarithmische Auftragung dieser Peakstromdifferenzen gegen das Anreicherungspotential A. Der Abzug des nicht durch die Anreicherungselektrolyse verursachten Oxidationsstromes ist für die logarithmische Auftragung erforderlich. Dieses Untergrundsignal wurde als Mittelwert der Peakströme von C bei 0 bis -400 mV berechnet.

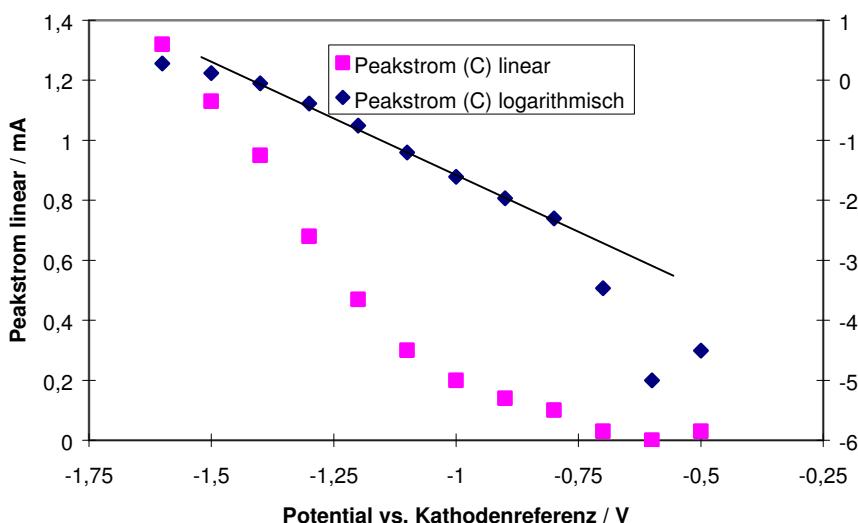


Abb. 5.12 Peakstromstrom der Kupfer(I)-Oxidation (Abb.6.11, Peak C, untergrundbereinigt) der Stripping-CV's linear und logarithmisch vs. Anreicherungspotential,

Der untergrundbereinigte Peakstrom C zeigt im Bereich zwischen -800 und - 1400 mV einen exponentiellen Verlauf (linearer Bereich der logarithmischen Darstellung). Somit folgt die Reduktion zu metallischem Kupfer dem Grenzfall hoher Überspannungen der Butler-Volmer-Gleichung für $\phi F/RT \gg 1$. Unterhalb minus 1400 mV besteht die Möglichkeit der Kohlenmonoxidentwicklung, was Abweichungen im Bereich der höchsten Überspannungen erklären kann. Die Anreicherung bei -700 mV kann bereits im Übergangsbereich zwischen den Grenzfällen der Butler-Volmer-Gleichung bezogen auf das Ruhepotential eines in die Schmelze eingetauchten Kupferdrahtes von -575 mV liegen. Kupferoxid wurde aufgrund dieser Resultate in Versuchen zur katalytischen Aktivierung von MCFC-Kathoden in Halbzellentests und Laborzellversuchen eingesetzt (siehe Abschnitt 8.2).

Kapitel 6

Impedanzspektroskopie an MCFC-Kathoden Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die impedanzspektroskopischen Untersuchungen zum Mechanismus der MCFC-Kathodenreaktion vorgestellt und diskutiert. Vorab werden die unterschiedlichen Herstellungsweisen von MCFC-Kathoden mit deren morphologischen Eigenschaften geschildert.

Abschnitt 6.1 zeigt Untersuchungen an zwei exemplarischen 250 cm^2 Labor-Monozellen. Abschnitt 6.2 stellt impedanzspektroskopische Messungen an 9 cm^2 Kathoden-Halbzellentestständen vor. Hierbei wurden die Abhängigkeiten der Impedanzspektren von Gaspartialdrücken, Stromdichte und Temperatur genutzt, um Rückschlüsse über die Natur der beobachteten Prozesse zu ziehen.

Abschließend wird in Abschnitt 6.3 versucht, aus den gewonnenen Informationen ein Modell für den Mechanismus der Kathodenreaktion einer MCFC zu entwickeln, welches auf den Zuordnungen einzelner Impedanzelemente zu konkreten Prozessen beruht. Ferner wird versucht, konkrete Maßnahmen für Modifikationen an MCFC-Kathoden abzuleiten, die eine höhere Leistungsdichte oder eine Absenkung der Betriebstemperatur ermöglichen. Letzteres würde sich günstig auf die Lebensdauer der Zellen auswirken.

Im Wesentlichen kommen zwei verschiedene Arten von MCFC-Kathoden zum Einsatz; Kathoden nach dem Foliengießverfahren (tapecasting) bzw. dem trockenen Schüttverfahren (dry-doctoring). Im Foliengießverfahren werden die Komponenten (Nickelpulver, Wasser, Bindemittel, Weichmacher) zu einem strukturviskosen Schlicker vermengt und durch einen Gießspalt auf eine Glasunterlage gegossen. Nach dem Trocknen wird das Bindemittel ausgebrannt und der lockere Nickelverbund unter reduzierender Atmosphäre zu einer stabilen mikroporösen Struktur versintert. Im dry-doctoring-Verfahren wird eine trockene Nickel-Pulverschüttung auf Graphitplatten aufgestreut und auf eine gleichmäßige Dicke abgerakelt. Nach einem Walz- oder Pressvorgang wird diese verdichtete Schüttung unter gleichen Sinterbedingungen wie bei tapecast-Kathoden gebrannt. Abbildung 6.1 zeigt eine Bruchfläche einer gesinterten, metallischen Tapecast-, Abbildung 6.2 die Bruchfläche einer dry-doctored-Kathode jeweils in 3000 und 10000-facher Vergrößerung ohne auffällige Unterschiede.

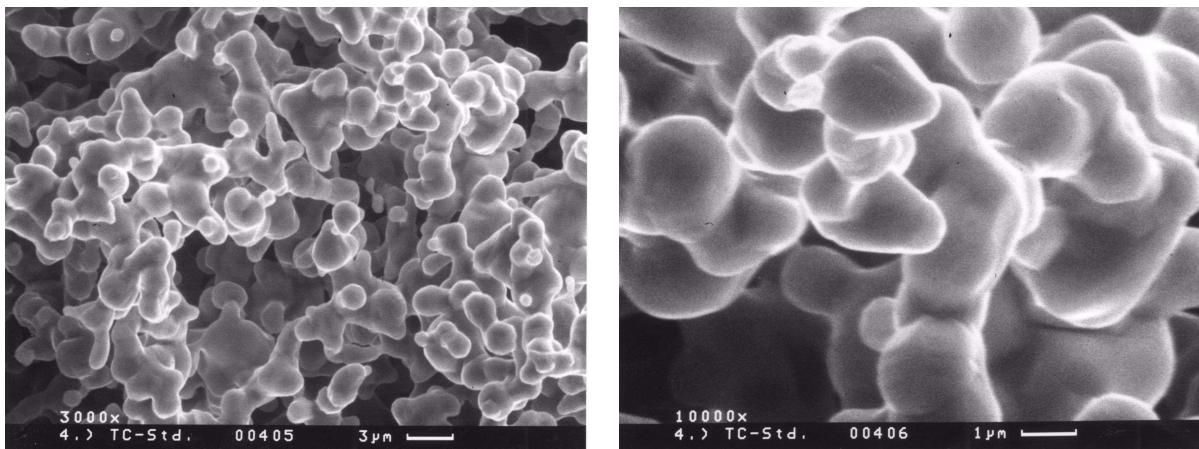


Abbildung 6.1 Bruchfläche einer tapecast-Kathode in 2 Vergrößerungen

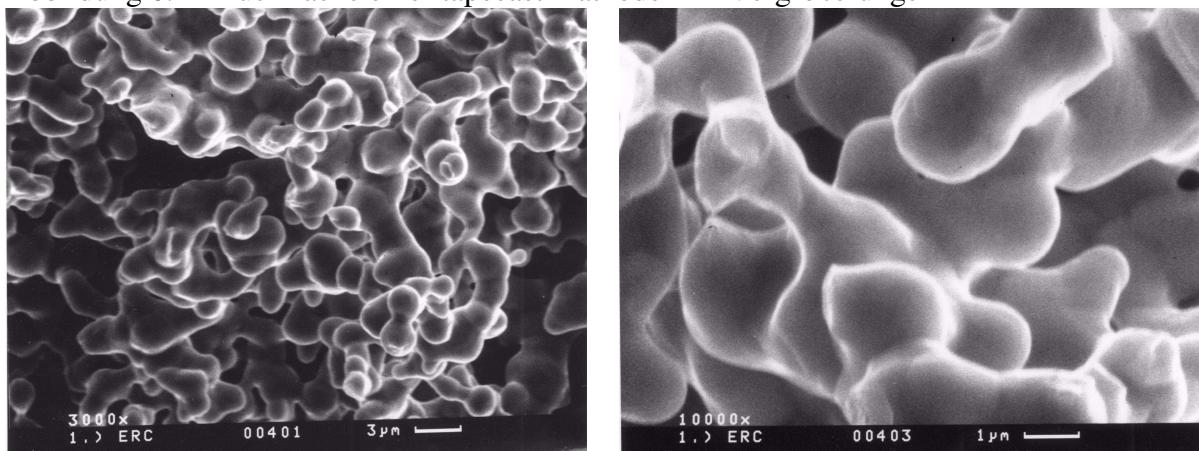


Abbildung 6.2 Bruchfläche einer dry-doctored-Kathode in 2 Vergrößerungen

6.1 Kathoden-Impedanzmessungen an 250 cm² Labor-Monozellen

Die an der 250 cm²-Monozelle EZ 160 (kupferaktivierte dry-doctoring-Kathode) gemessenen Impedanzspektren sind vom Verlauf mit denen nichtaktivierter Zellen identisch; der Versuch einer Aktivierung der Durchtrittsreaktion blieb ohne Einfluss (siehe Reaktionsmodell). Die nachfolgenden Spektren zur Diskussion des Mechanismus der Kathodenreaktion wurden an den Einzelzellen EZ 160 und EZ 167 (nichtaktivierte Tapecasting-Kathode) gemessen und an anderen Zellen mit (NiO:Li)-Kathoden reproduziert.

Die nachfolgenden Spektren zeigen Kathodenimpedanzen gemessen bei 625 °C gegen eine Gasreferenzelektrode, die mit Standard-Kathodengas umströmt wurde (3 % H₂O; 9,6 % O₂; 13,3 % CO₂; Rest N₂). Die Gasflüsse waren konstant und derart gewählt, dass bei einer Stromdichte von 160 mA/cm² eine Brenngasnutzung von 75 % und eine Oxidatorgasnutzung von 50 % vorlag. Der Frequenzbereich der Spektren reicht von 2 kHz bis 5 mHz mit einer Mittlung über 8 Messwellen im Bereich über 66 Hz und 5 Messwellen im niederfrequenten Teil. Die Frequenzauflösung der Anlage betrug 6 Punkte pro Frequenzdekade. Abbildung 6.3 zeigt die Stromdichteabhängigkeit der AC-Impedanz von Kathodenspektren nach einer Laufzeit von 500 h. Die Abweichung der 0 mA/cm²-Kurve im linken Bereich ist durch unterschiedliche Zuleitungsinduktivitäten begründet. Im Gegensatz zu den Lastmessungen wurde diese mit dem internen Potentiostaten der Impedanzanlage IM5d der Firma Zahner durchgeführt, während die restlichen Messungen mit einer passiven, externen Last EL 100 des gleichen Herstellers aufgenommen wurden.

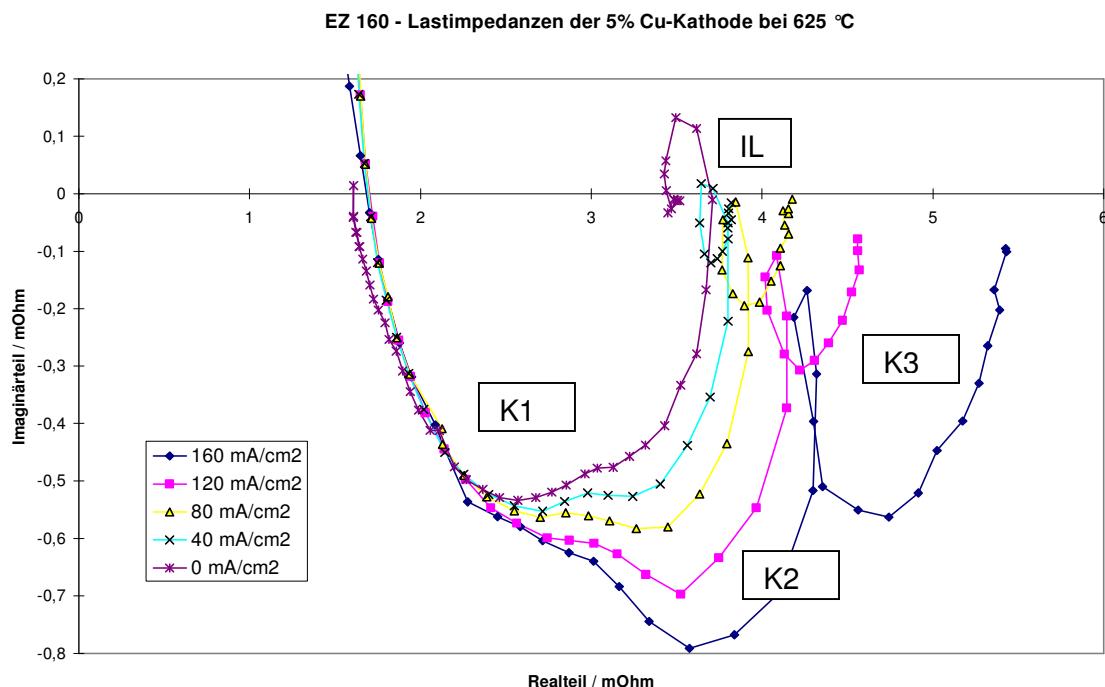


Abb. 6.3 Stromdichteabhängigkeit von Kathodenimpedanzspektren einer 250 cm² Einzelzelle EZ 160 bei Standardgasflüssen und 625 °C, Frequenzbereich 2 kHz bis 5 mHz, 8 bzw. 5 Messwellen pro Punkt, 6 Punkte pro Dekade, vs. Standard-Gasreferenzelektrode 9,5 % O₂, 13,5 % CO₂, 3 % H₂O, N₂ Keine Anpassung der Gasflüsse, sukzessive Gasnutzung von 0 bis 50 %

Der linke Abszissenschnittpunkt zeigt den durch Leitungsinduktivitäten leicht verzerrten Ohmschen Widerstand des Systems bei ca. 1,75 mOhm, der mit Ausnahme der stromlosen Messung (interner Potentiostat, s.o.) keine Abhängigkeit von der Stromdichte aufweist. Der nachfolgende Bereich der Spektren bis ca. 3 mOhm im Realteil zeigt einen unvollständig, aber erkennbar separierten kapazitiven Prozess (im folgenden K1). Dieser Prozess scheint keine eigene Abhängigkeit von der Stromdichte zu besitzen. Die Auffächerung ab ca. 2,3 mOhm auf der Realachse scheint durch Überlagerung mit dem angrenzenden kapazitiven Effekt (im folgenden K2) hervorgerufen zu werden.

EZ 160 Lastimpedanzen der Kathode bei 625 °C / Ausschnittsvergrößerung

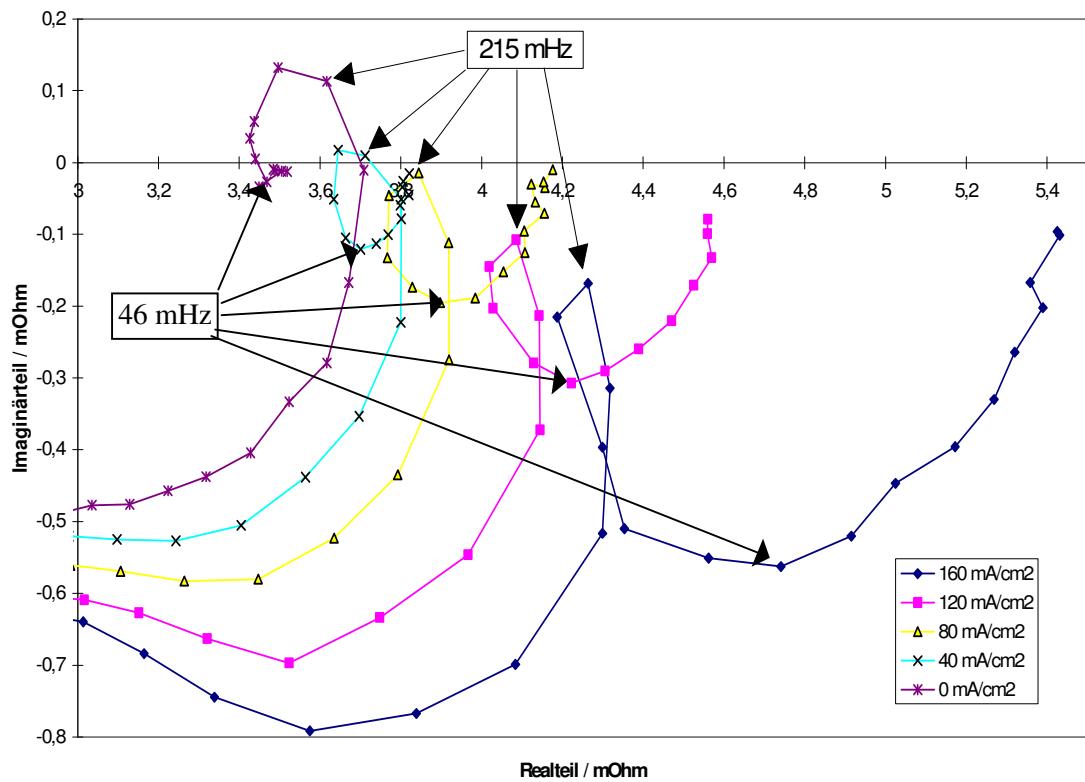


Abb. 6.4 Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 6.3 oberhalb 3 mOhm

Abbildung 6.4 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 6.3, der die Bereiche der Spektren oberhalb von 3 mOhm darstellt. Die Impedanz von Prozess K2 wächst mit steigender Stromdichte. Die Überlappung mit K1 erschwert eine genauere Beurteilung dieser Abhängigkeit. Auffällig ist ein nach K2 einsetzender, induktiver Prozess bei Frequenzen um 200 mHz (im Folgenden IL für „inductive loop“). Bei der stromlosen Messung äußert sich IL sowohl durch eine positive Phase als auch durch eine Abnahme der Impedanz mit abnehmenden Frequenzen. Bei Messungen mit Stromdichten von 40 bis 160 mA/cm² wird die positive Phase nicht mehr erreicht, doch die Abnahmen der Impedanzen und resultierende Kringel bleiben erhalten. Hierbei steht noch nicht fest, ob der Induktivität ein realer Effekt zugrunde liegt, oder ob es sich um einen Artefakt handelt, der durch die Referenzelektrode hervorgerufen wird. Die Phase in diesem Frequenzbereich wird anscheinend durch die Überlappung mit K2 und einem bei noch tieferen Frequenzen einsetzenden, weiteren kapazitiven Prozess (im folgenden K3) zu negativen Werten verzerrt. Ein Zusammenhang zwischen dem induktiven Loop IL und der Stromdichte ist nicht eindeutig abzuleiten, da diese Verzerrungen durch die Prozesse K2 und K3 ebenfalls die Breite der Schleife betreffen können. Während K3 im stromlosen Betrieb nur in der Vergrößerung zu erkennen ist, zeigen die Messungen mit eingestelltem Grundstrom ein überproportionales, bei den auftretenden Impedanzelementen am stärksten ausgeprägtes Wachstum mit der Stromdichte. Bei 160 mA/cm² liegt dieser Prozess mit einer Realbreite von > 1 mOhm in der Größenordnung von K1 und K2. Abbildung 6.5 zeigt eine Auftragung der Breite der K3-Bögen der EZ 160 gegen die Stromdichte. Besonders unter der Zielsetzung höherer Stromdichten ist dieser Prozess von hohem Interesse.

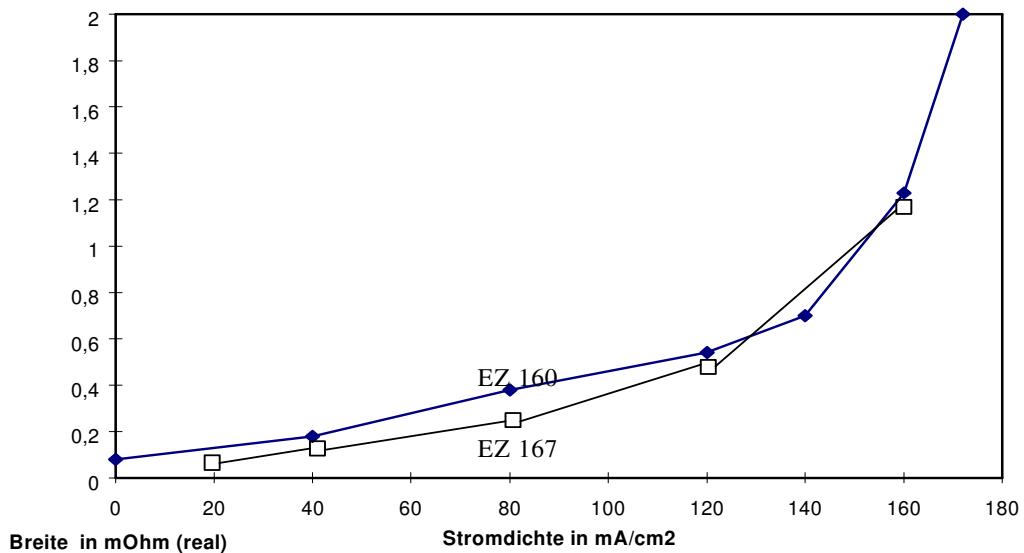


Abb. 6.5 Breite (Realteil) des K3-Tieffrequenzbogens der EZ 160 und EZ 167 (aus Abb. 6.9) in Abhängigkeit der Stromdichte.

Um nähere Informationen über die Natur der hinter den Impedanzelementen stehenden Prozesse zu gewinnen, wurden die Partialdrucke von Kohlendioxid und Sauerstoff variiert. Für diese Partialdruckabhängigkeit der EZ 160 wurde eine Stromdichte von 10 mA/cm^2 gewählt, um möglichst gleichmäßige Gasbedingungen entlang des Kathodengasweges sicherzustellen und gleichzeitig ein erkennbares Signal des K3-Tieffrequenzbogens zu erhalten. Die angegebenen Faktoren vor den Partialdrucken kennzeichnen die Änderung gegenüber dem Standardgas, wobei zum Ausgleich der an der Kathodenreaktion nicht beteiligte Stickstoffdruck diente. Da Karbonatschmelzen auf Änderungen des CO_2 -Partialdruckes auffallend langsam reagieren, wurden die Messungen frühestens 1 h nach der Umstellung der Gase vorgenommen.

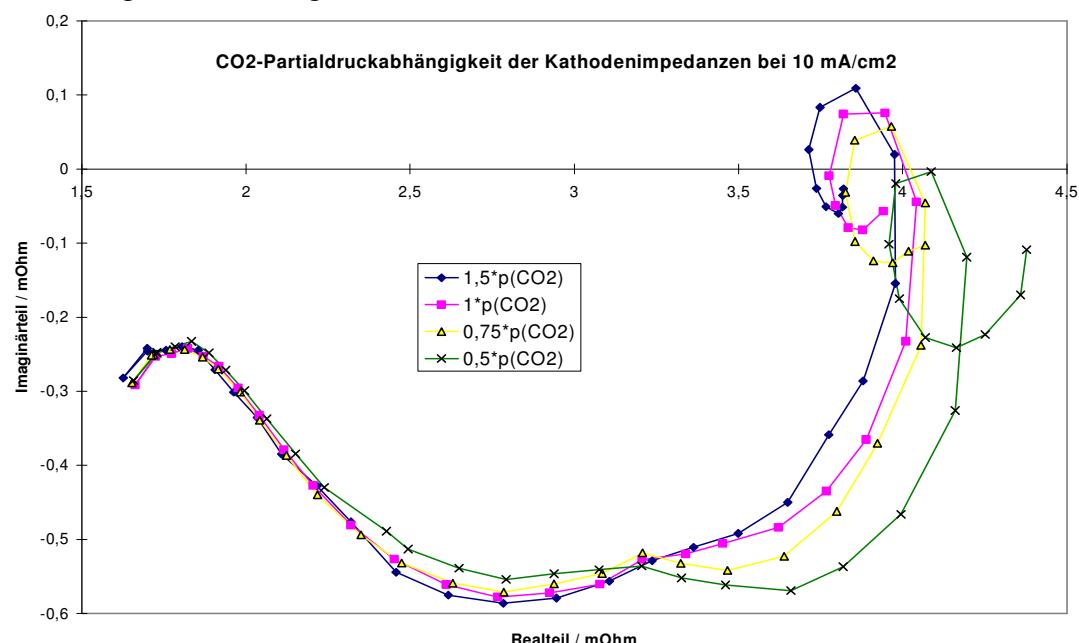


Abb. 6.6 CO_2 -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenspektren der EZ 160, die Faktoren beziehen sich auf das Standardgas (3 % H_2O ; 9,5 % O_2 ; 13,4 % CO_2 ; Rest N_2) Kathode vs. Standardgasreferenzelektrode bei 625°C und 10 mA/cm^2

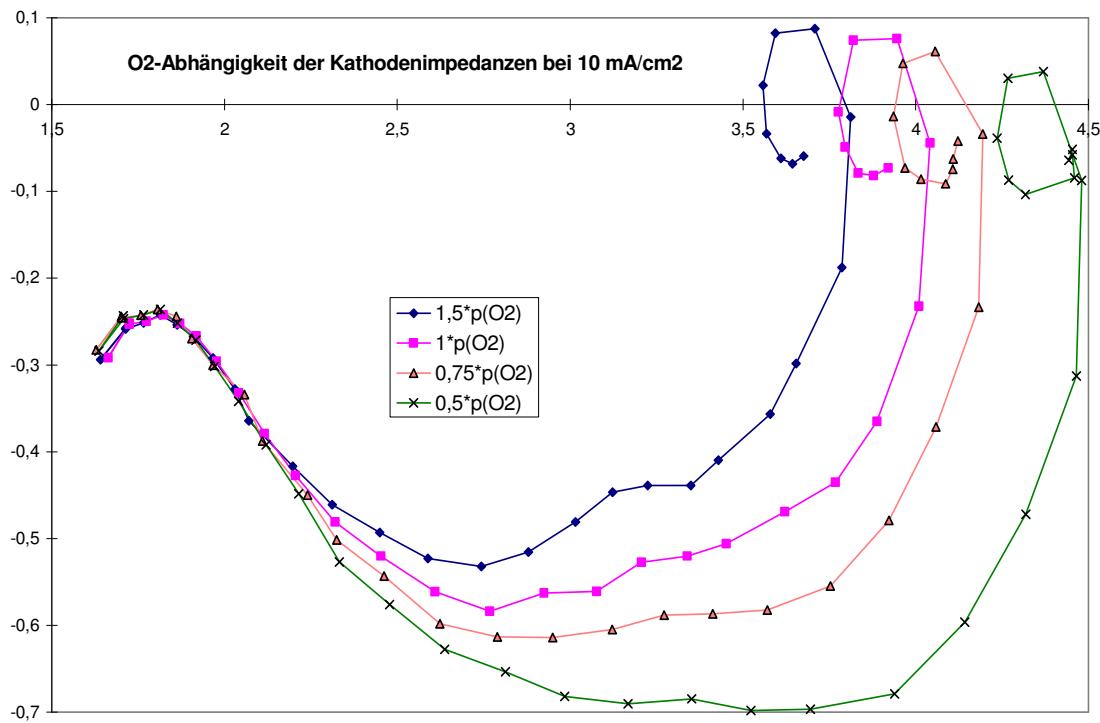


Abb. 6.7 O₂-Partialdruckabhängigkeit der Kathodenspektren der EZ 160, die Faktoren beziehen sich auf das Standardgas (3 % H₂O; 9,5 % O₂; 13,4 % CO₂; Rest N₂) Kathode vs. Standardgasreferenzelektrode bei 625 °C und 10 mA/cm²

Die Partialdruckabhängigkeiten der Impedanz für Kohlendioxid bzw. Sauerstoff zeigen Abbildung 6.6 und 6.7. Der Ohmsche Widerstand ist in dieser experimentellen Anordnung durch Leitungskapazitäten überdeckt, die die Phase zu negativen Werten verschieben bzw. eine Rückkehr auf die Abszisse im hochfrequenten linken Bereich verhindern. Dennoch ist zu erkennen, dass der Ohmsche Widerstand innerhalb der Messgenauigkeit nicht von den Gaspartialdrücken abhängt.

Zusammenfassende Beschreibung der Kathodenimpedanzen von EZ 160:

Im Bereich des hochfrequenten K1-Bogens ist zu erkennen, dass die korrespondierende Reaktion eine negative Reaktionsordnung für CO₂ und eine positive für O₂ aufweist. Die Abhängigkeit dieses Prozesses ist für Sauerstoff stärker ausgeprägt als für Kohlendioxid. Im Übergangsbereich zwischen den Prozessen K1 und K2 schneiden sich die Spektren der CO₂-Variation, während die Aufspaltung in der O₂-Abhängigkeit größer wird. Der Prozess K2 besitzt für beide Gase eine positive Reaktionsordnung. Eine Wichtung dieser Abhängigkeiten ist aufgrund des entgegengesetzten Einflusses des vorigen Prozesses nur schwer möglich, dennoch scheinen die Intensitäten der Einflüsse von O₂ und CO₂ nahezu gleich zu sein. Der induktive Prozess IL hat in der Breite keine erkennbare Abhängigkeit vom O₂- und CO₂-Partialdruck. Im Fall geringer CO₂-Drucke wird die Gesamtphase durch den nachfolgenden Prozess zu negativen Werten verschoben, was im analogen Fall des Sauerstoffs deutlich weniger ausgeprägt ist. Der Tieffrequenzprozess K3 besitzt für CO₂ eine positive Reaktionsordnung. Für Sauerstoff ist diese Abhängigkeit nicht eindeutig zu erkennen; der leichte Trend liegt bei der geringen Breite dieses Impedanzelementes unter geringen Stromdichten im Bereich des Messfehlers.

Die an der EZ 160 gemessenen Abhängigkeiten wurden an der EZ 167 (Tapecasting-Kathode NiO:Li) unter veränderten Umständen wiederholt; diese Zelle wurde bei 650 °C betrieben. Die Partialdruckvariationen wurden bei einer Stromdichte von 110 mA/cm² vorgenommen und zusätzlich die Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck sowie die Abhängigkeit der Kathodenspektren von der Stromdichte bei konstanter Gasnutzung betrachtet.

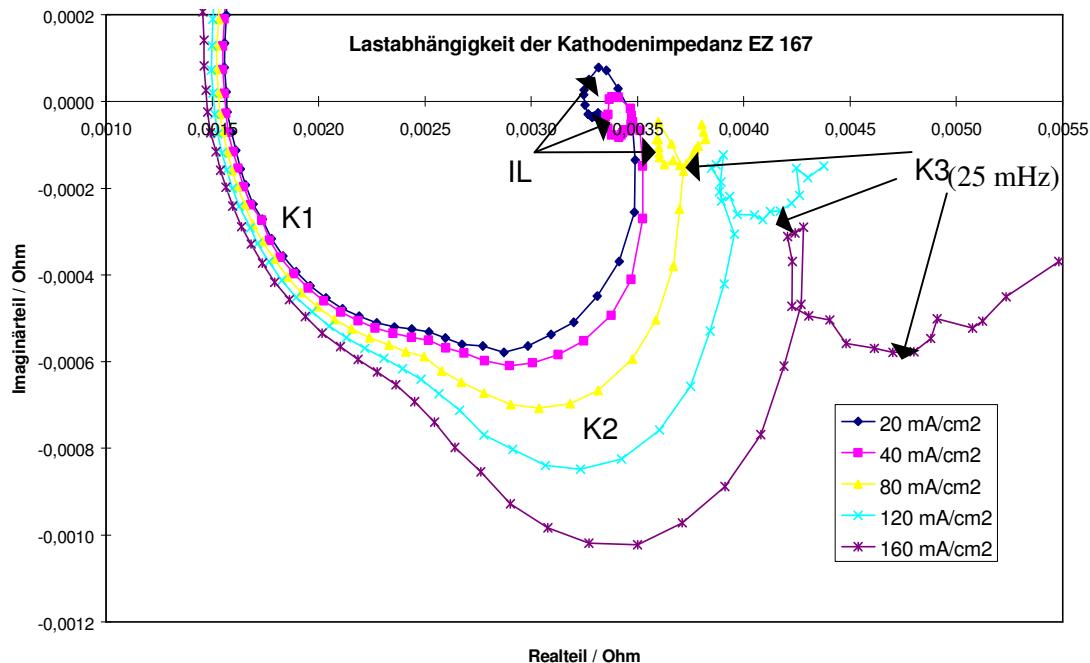


Abb. 6.8 Stromdichteabhängigkeit des Kathodenspektrums der EZ 167
bei 650 °C und Standardgas (3 % H₂O; 9,5 % O₂; 13,4 % CO₂; Rest N₂)
Kathode vs. Standardgasreferenzelektrode ohne Gasanpassung

Analog zu der Stromdichteabhängigkeit der EZ 160 sind die gleichen Impedanzelemente zu erkennen. Auffällig ist eine Abnahme des Ohmschen Widerstandes mit wachsender Stromdichte (hochfrequente Abszissenschnittpunkte links auf der Realachse), was im Fall der EZ 160 nicht zu erkennen war. Bei diesen Frequenzen um 300 Hz kann ein durch die Gasreferenzelektrode möglicher Artefakt ausgeschlossen werden, da weder die Anoden- noch die Kathodengase in ihrer Zusammensetzung mit einer hinreichend schnellen Zeitkonstante auf die Potentialänderung reagieren. Unter Berücksichtigung dieser Verschiebung weist das Impedanzelement K1 keine erkennbare Stromdichteabhängigkeit auf. Der niederfrequente, rechte Teil von K1 wird durch die Überlagerung des angrenzenden Impedanzelementes K2 aufgefächert. Der mit K2 verbundene Prozess weist die gleiche starke Zunahme mit wachsender Stromdichte auf, wie schon aus den Messungen der EZ 160 zu entnehmen war. Wiederum liegt ein direkt proportionaler Zusammenhang vor. Das induktive Impedanzelement IL ist nahezu gleich stark ausgeprägt wie im Fall der EZ 160 und erlaubt keine eindeutige Zuordnung einer Abhängigkeit. Die Frequenz, bei der die Impedanz zum ersten Mal rückläufig ist, liegt wie zuvor bei ca. 200 mHz. Der Tieffrequenzbogen K3, dessen Realprojektionen in Abb. 6.5 eingezeichnet sind, zeigt das bereits beobachtete überproportionale Wachstum mit der Stromdichte und liegt im Bereich des Messfehlers in guter Übereinstimmung mit dem der EZ 160. Die Frequenzen der Scheitelpunkte dieses Impedanzelementes liegen mit 25 mHz unter denen der EZ 160 mit 46 mHz.

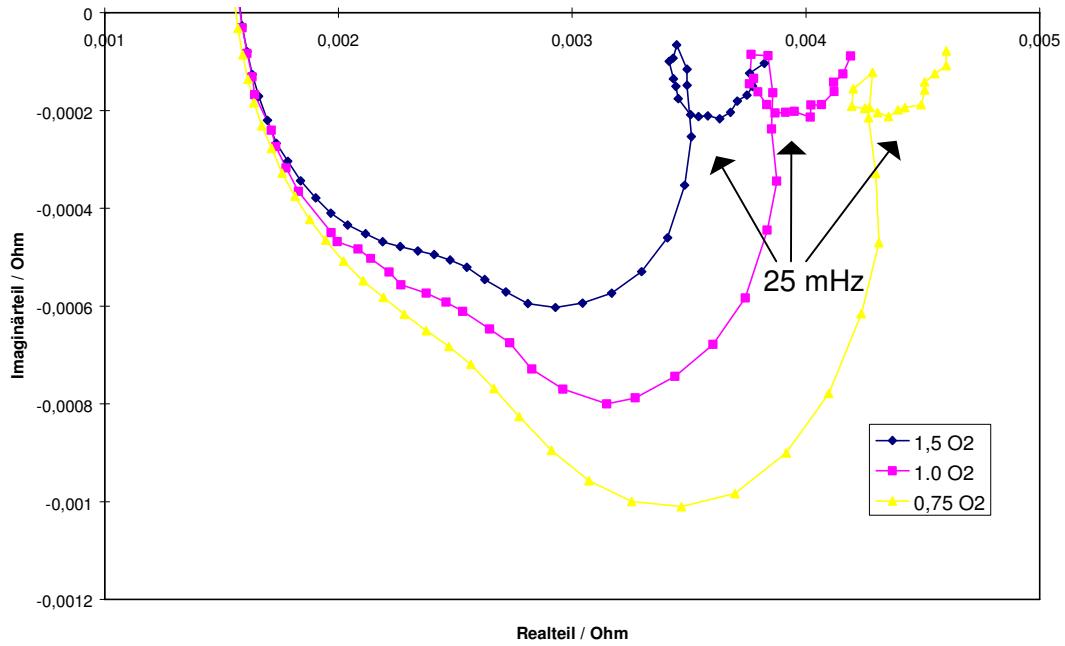


Abb. 6.9 O_2 -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenspektren der EZ 167, die Faktoren beziehen sich auf das Standardgas (3 % H_2O ; 9,5 % O_2 ; 13,4 % CO_2 ; Rest N_2) Kathode vs. Standardgasreferenz bei 650 °C, Stromdichte 110 mA/cm²

Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Kathodenimpedanzspektren der EZ 167 in Abbildung 6.9 zeigt wie im Fall der EZ 160 eine positive Reaktionsordnung der mit den Impedanzelementen K1 und K2 korrespondierenden Reaktionen, wobei die des Elementes K2 stärker ausgeprägt ist. Das Induktive Element zeigt wiederum keine erkennbare Abhängigkeit. Die höhere Stromdichte von 110 mA/cm² wurde gewählt, um einen hinreichend ausgeprägten K3-Bogen zu erhalten. Innerhalb der Messtoleranzen scheint dieser in Impedanz und Zeitkonstante keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck aufzuweisen.

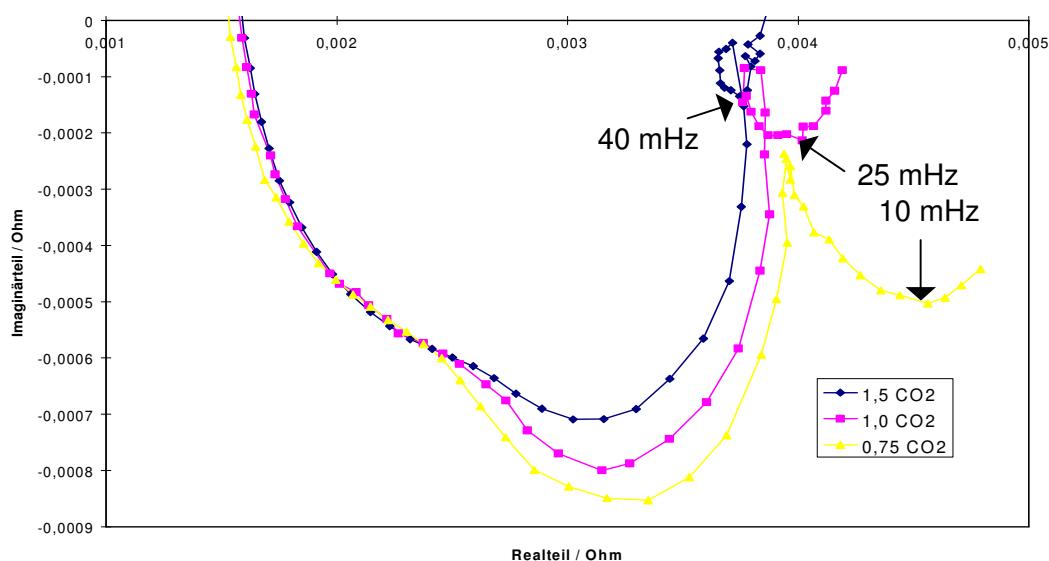


Abb. 6.10 CO_2 -Partialdruckabhängigkeit der Kathodenspektren der EZ 167, die Faktoren beziehen sich auf das Standardgas (3 % H_2O ; 9,5 % O_2 ; 13,4 % CO_2 ; Rest N_2) Kathode vs. Standardgasreferenz bei 650 °C, Stromdichte 110 mA/cm²

Die Kohlendioxidabhängigkeit der EZ 167-Kathodenspektren in Abbildung 6.10 zeigt einen geringeren Einfluss des Kohlendioxidpartialdruckes auf das Impedanzelement K1. Die an EZ 160 in Abbildung 6.6 und anderen Zellen beobachtete negative Reaktionsordnung des korrespondierenden Prozesses für CO_2 ist hier nicht zu erkennen. Der K2-zugehörige Prozess besitzt die bekannte positive Reaktionsordnung für CO_2 . Eine eindeutige Abhängigkeit für den induktiven Prozess ist abermals nicht abzuleiten. Der mit K3 verknüpfte Prozess besitzt eine positive Reaktionsordnung für CO_2 , die möglicherweise größer als 1 ist. Auffällig ist ferner, dass die Resonanzfrequenz dieses Elementes mit sinkendem CO_2 -Partialdruck abnimmt. Die entsprechenden Zeitkonstanten des Prozesses ändern sich hierbei in höherem Maß, als es für eine Reaktion erster Ordnung anhand der eingestellten CO_2 -Partialdrucke zu erwarten wäre.

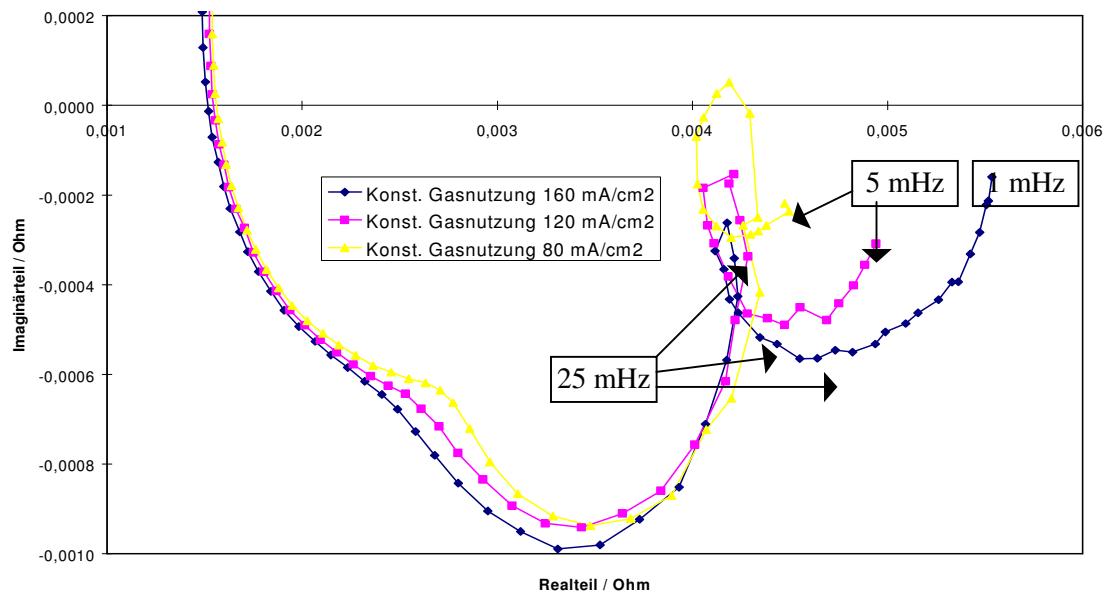


Abb. 6.11 Kathodenspektren der EZ 167 bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ und konstanter Gasnutzung (75% Brenngas, 50 % Oxidatorgas) bei varierter Stromdichte

Abbildung 6.11 zeigt Kathodenimpedanzspektren bei varierter Stromdichte unter konstanter Gasnutzung. Hiermit sollen die Partialdruckabhängigkeiten der beteiligten Reaktionen und Prozesse eliminiert werden, um ausschließlich die Stromdichte bzw. die Stoffumsatzrate als Einflussgröße betrachten zu können. Der Ohmsche Kathodenwiderstand und das Element K1 sind von der Stromdichte unabhängig. Im Übergangsbereich zum K2-Bogen ist eine leichte Aufspaltung zu erkennen; mit wachsender Stromdichte steigt die Frequenz, bei der sich das Impedanzelement K2 bemerkbar macht von $1,26\text{ mHz}$ bei einer Stromdichte von 80 mA/cm^2 , 2 mHz bei 120 mA/cm^2 und $3,16\text{ mHz}$ bei 160 mA/cm^2 . Die Verschiebung beträgt jeweils einen Faktor 1,6 und stellt eine signifikante Veränderung dar. Im weiteren Verlauf des K2-Bogens ist kein deutlicher Einfluss zu erkennen. Das induktive Glied IL scheint mit wachsender Stromdichte abzunehmen. Diese Änderung kann durch die Überlagerung mit dem stark wachsenden Tieffrequenzbogen K3 vorgetäuscht werden. Durch diese Überlagerung ist es ebenfalls schwierig, den vorliegenden Zusammenhang konkreter zu beschreiben. Eine Simulation mit einem an Frequenz und Impedanz angepassten Ersatzschaltbild für IL und K3 zeigte gute Übereinstimmung unter Konstanthaltung von IL und direkt proportionaler Erhöhung des Tieffrequenzbogens K3 mit einem Realfaktor von $12,5\text{ }\mu\text{Ohm/mA}$.

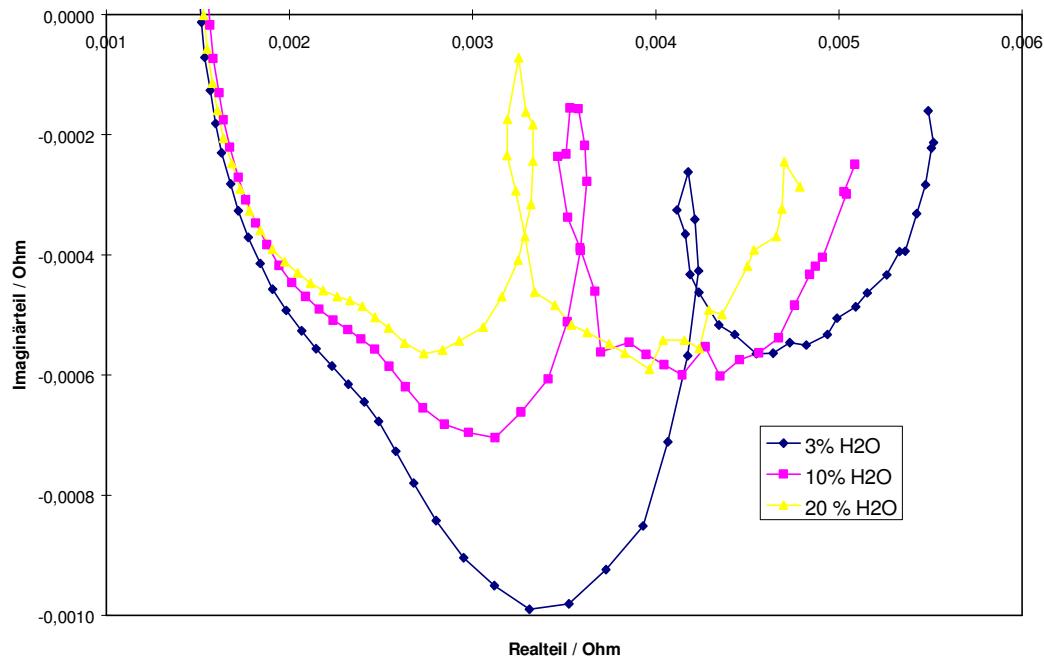


Abb. 6.12 Variation des Wasserdampfgehaltes im Kathodengas bei 650 °C und konstanten O₂ / CO₂-Partialdrucken, Balanzgas Stickstoff 160 mA/cm², Kathodenspektren vs. Standardgasreferenz

In der älteren Literatur wurde Wasserdampf häufig als Inertgas in der Kathodenatmosphäre betrachtet. Abbildung 6.12 zeigt den an der EZ 167 gemessenen Einfluss des Kathodengas-Wasserdampfgehaltes auf das Kathodenspektrum bei 650 °C und 160 mA/cm². Hierbei wurde ein nach der Dampfdrucktabelle von Wasser thermostatisiertes Bad mit trockenem Kathodengas perforiert und die Befeuchtung mittels eines kapazitiven Feuchtesensors kontrolliert. Nach Erreichen der Befeuchtertemperatur wurde ca. 12 Stunden bis zum Beginn der Messungen gewartet, um den Gleichgewichtszustand der CO₂-Löslichkeit im Wasserbad sicherzustellen. Die Gaspartialdrucke wurden nach jeder Umstellung gaschromatographisch überprüft und waren innerhalb der Messungen genügend konstant. Im Bereich des Ohmschen Widerstandes ist kein Einfluss der Gasfeuchte festzustellen. Der K1-Bogen nimmt mit steigender Feuchte leicht ab, was zum Teil durch Überlagerung mit dem Impedanzelement K2 verursacht sein kann, dessen partielle Impedanz mit wachsender Feuchte stark abnimmt. Das angrenzende induktive Element IL wird zum Teil ebenfalls von K2 überlagert, so dass nicht zwischen einer geringen Abhängigkeit und verfälschender Überlagerung unterschieden werden kann. Das Element K3 wird vom Wassergehalt nicht erkennbar beeinflusst.

Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Kathodenspektren kann bei der Zuordnung der beobachteten Impedanzelemente zu konkreten Prozessen neue Hinweise geben, da das Lösungsprodukt von Wasser in Karbonatschmelzen als Hydroxid-, Oxid- oder Hydrogenkarbonation in die Konzentrationsverhältnisse der elektroaktiven Spezies eingreifen sollte. Die Diskussion der erwarteten Einflüsse erfolgt in Abschnitt 6.3 während der Erörterung eines neuen Mechanismen- bzw. Ablaufvorschlages.

6.2 Messungen an 9 cm² Kathoden-Halbzellenstapeln

Zum Aufbau und theoretischen Hintergrund des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Halbzellenteststandes siehe Abschnitt 3.2. Im Aufbau einer Laborbrennstoffzelle mit einer integrierten Referenzelektrode können Artefakte bei der Messung der einzelnen Elektrodenspektren nicht ausgeschlossen werden. Speziell vor dem Hintergrund des Induktiven Elementes IL im Kathodenspektrum von Monozellen ist eine Betrachtung dieses Effektes unabhängig von Referenzelektroden oder möglicherweise störenden, chemisch verschiedenen Gegenelektrodenprozessen von besonderem Interesse.

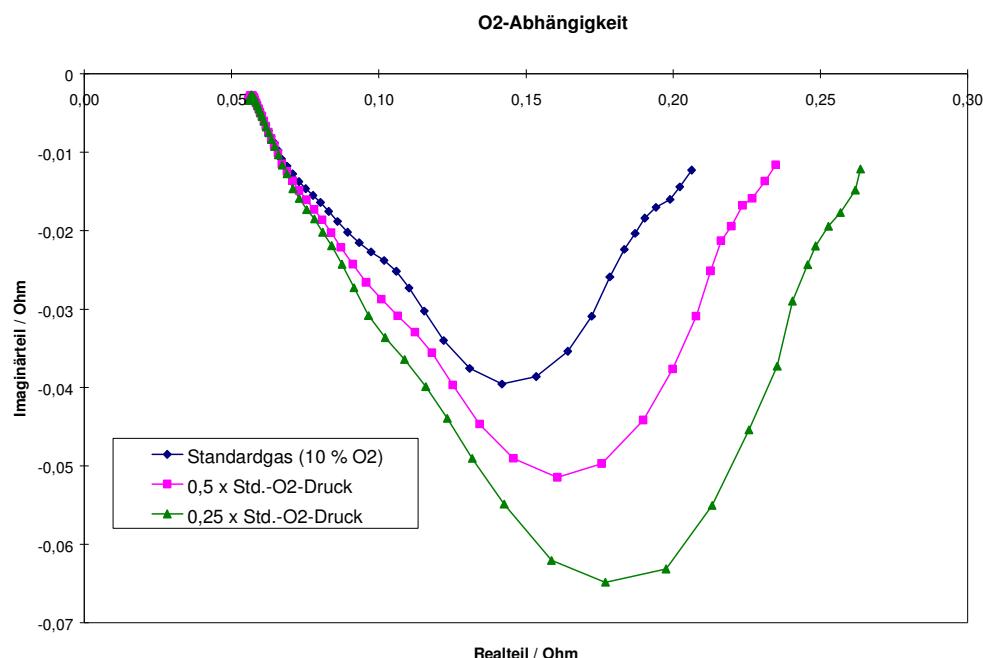


Abb. 6.13 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Impedanz eines 9 cm² Kathoden-Halbzellenstapels bei 650 °C, Standard-NiO-Kathode 50% Elektrolytfüllung, kein Grundstrom („OCV“), HZ-12

Da in die nicht weiter bearbeiteten Spektren die Polarisationsvorgänge beider Kathoden eingehen, ist der Anteil des Ohmschen Systemwiderstandes mit 58 mOhm am Gesamtwiderstand (ca. 210 mOhm bei Standardgas) geringer als der in Kathodenspektren einer Laborbrennstoffzelle. Weitere auffällige Unterschiede sind die Abwesenheit des Induktiven Loops IL sowie deutlich veränderte Größenverhältnisse der verbleibenden Impedanzelemente K1, K2 und K3. Der Ohmsche Widerstand ist nicht signifikant vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. K1 reicht bis ca. 110 mHz auf der Realachse (ca. 5 Hz) und weist die in Laborzellen beobachtete positive Reaktionsordnung für Sauerstoff auf. Der mit K2 korrespondierende Prozess ist relativ zu K1 stärker ausgeprägt als in Laborzellen und liegt im Frequenzbereich zwischen ca. 5 Hz bis 100 mHz. Die Sauerstoffabhängigkeit der K2-Impedanz ist wie in Laborzellen stärker als die von K1. Das Element K3 unterhalb 100 mHz ist, wie aus stromlosen Laborzellen-Kathodenmessungen bekannt, nur gering ausgeprägt und weist keine erkennbare Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf.

Abbildung 6.14 zeigt die an HZ-12 gemessene Abhängigkeit der Spektren vom Kohlendioxidpartialdruck der umgebenden Atmosphäre. Auf den Ohmschen Widerstand bleiben die Änderungen ohne signifikanten Einfluss. Im Bereich von 100 mOhm wird das Impedanzelement K1 aufgefächert, was wahrscheinlich durch Überlagerung mit Element K2 hervorgerufen wird. Der mit K2 verbundene Prozess ist stark vom Partialdruck des Kohlendioxids abhängig und zeigt eine positive Reaktionsordnung für CO₂. Der K3 zugehörige Teilschritt zeigt die stärkste Abhängigkeit vom CO₂-Partialdruck. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Beträge der imaginären K3-Maxima wurden auf den Wert des Standardgases (13 ± 2 mOhm) normiert und sind zur Überprüfung der Reaktionsordnung über den Kehrwert des auf Standardgas normierten CO₂-Partialdruckes aufgetragen. Die Reaktionsordnung von 1 ($0,99 \pm 0,1$) äußert sich in Abbildung 6.15 in Form einer Ursprungsgerade der Steigung 1 mit guter Korrelation.

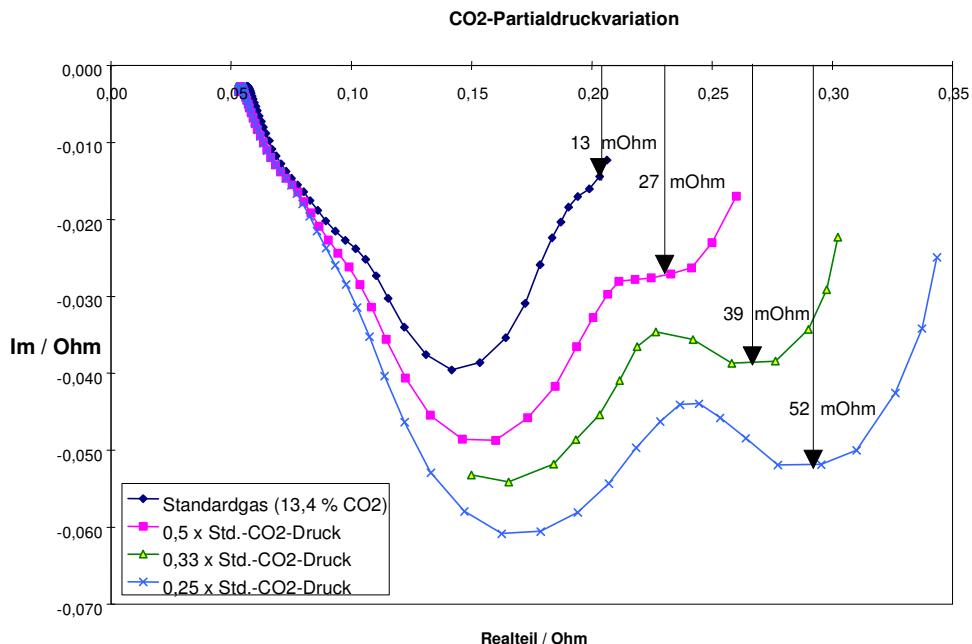


Abbildung 6.14 Abhängigkeit der Impedanz des HZ-12 vom Kohlendioxidpartialdruck bei 650°C, gleiche Bedingungen wie in Abb. 6.13

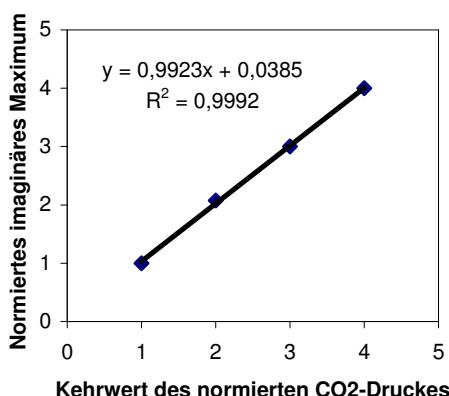


Abbildung 6.15

Bestimmung der Reaktionsordnung des mit K3 verbundenen Prozesses. Normierte Auftragung des imaginären Maximums über dem Kehrwert des normierten CO₂-

Eine Ermittlung der Reaktionsordnung der mit K2 korrespondierenden Prozesse für Sauerstoff und Kohlendioxid ist in Abbildung 6.16 wiedergegeben mit doppelt logarithmischer Auftragung der normierten Reaktionsgeschwindigkeit (Kehrwert der Impedanz) gegen den normierten Partialdruck. Wiederum wurde als Maß der partiellen Impedanz die imaginären Beträge der K2-Maxima herangezogen, da die Zuordnung einer Realbreite von K2 mit weit größerem Fehler behaftet wäre. Am Punkt des K2-Maximums sind die Überlagerungen mit K1 und K3 minimal.

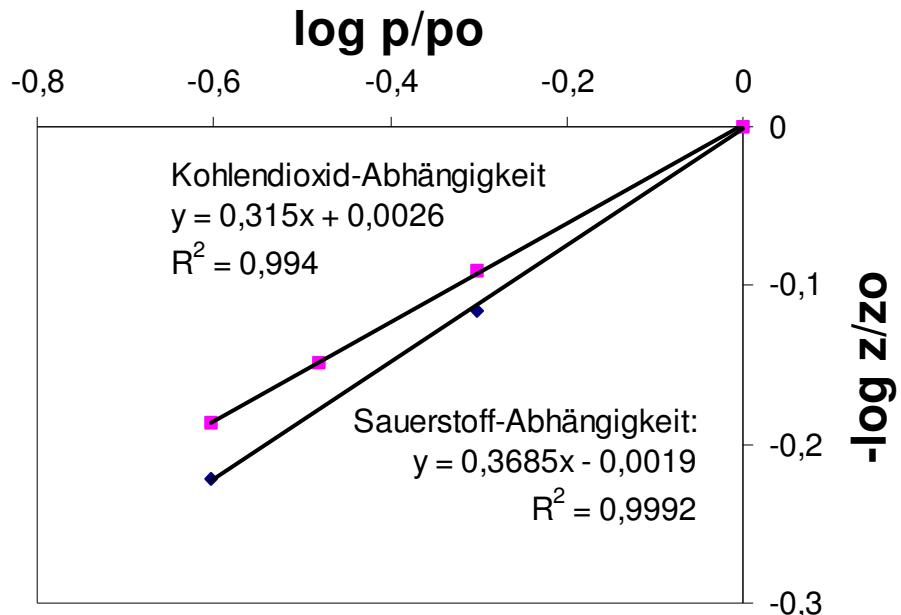


Abbildung 6.16 Ermittlung der Reaktionsordnung der K2 zugehörigen Prozesse für Sauerstoff und Kohlendioxid

Es ergibt sich eine Reaktionsordnung des K2-Prozesses von ca. 0,32 für Kohlendioxid und 0,37 für Sauerstoff. Somit ist anzunehmen, dass dem Impedanzelement K2 mehrere Prozesse ähnlicher Zeitkonstante zugrunde liegen. Keiner der im Frequenzbereich von 1 Hz zu erwartenden Teilschritte (Bildungsreaktionen von Super- und Peroxidionen, Nernst-Diffusion oder Gasdiffusion, s.u.) lässt allein derartige Reaktionsordnungen plausibel erscheinen. Im Fall der Sauerstoffvariation nimmt die partielle K2-Impedanz um einen konstanten Betrag zu, wenn der Partialdruck um den Faktor 2 verringert wird. Dies entspräche einer durch ein konstantes Untergrundsignal verschobenen Abhängigkeit mit einer Reaktionsordnung von 0,5. Für Kohlendioxid liegt keine äquidistante Verschiebung vor. Auf eine gleichartige Bestimmung der Reaktionsordnungen von K1 wurde verzichtet, da keine Position hinreichend geringer Überlagerung in HZ-12 vorlag.

Wie eingangs erwähnt, besitzt der Füllgrad von MCFC-Kathoden einen Einfluss auf das Verhältnis der Impedanzelemente K1, K2 und K3 sowie deren Frequenzlage. In HZ-10 wurden Halbzellenstapel mit 30, 45 und 60 % Elektrolytfüllung des freien Porenvolumens montiert (Standardbefüllung = 50 %) und bei 650 °C vermessen. Abbildung 6.17 zeigt den Einfluss des Elektrolytfüllgrades auf die Impedanzelemente der Stapel eines Halbzellentests.

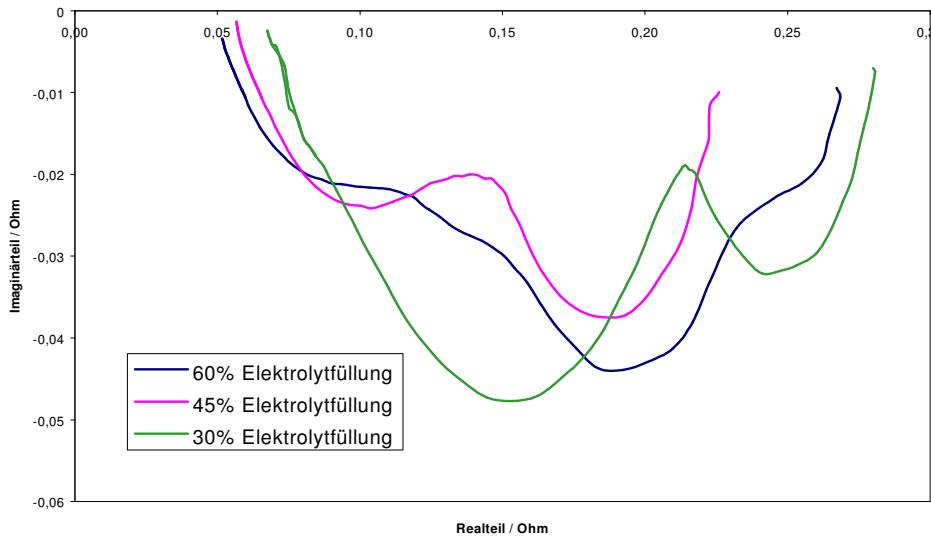


Abbildung 6.17 Einfluss des Elektrolytfüllgrades der Kathoden in einem 9 cm^2 Halbzellentest (HZ-10) bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ und Standardgas, 1 kHz bis 10 mHz

Der Ohmsche Widerstand nimmt erwartungsgemäß mit sinkendem Füllgrad zu. Unter Standardgas ist ausschließlich bei hoher Befüllung (60%) ein K3-Element zu erkennen. Das hochfrequente Polarisationselement K1 wächst mit abnehmendem Füllgrad an, während der mittelfrequente K2-Bereich mit abnehmendem Füllgrad schrumpft. Das Spektrum des zu 45% befüllten Staps kommt den oben gezeigten (50%) nahe. Die Gesamt-Polarisationswiderstände bei 30- und 60% Füllung (Breite der Spektren) sind nahezu gleich, während sich die Verhältnisse der einzelnen Impedanzelemente untereinander signifikant verändert haben. Für eine Temperaturabhängigkeit wurde eine Befüllung von 40 % gewählt, um von ähnlichen Größen der Impedanzelemente K1 und K2 auszugehen (Abbildung 6.18). K3 ist hierin nur ansatzweise im rechten auslaufenden Bereich des Spektrums bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ zu erkennen.

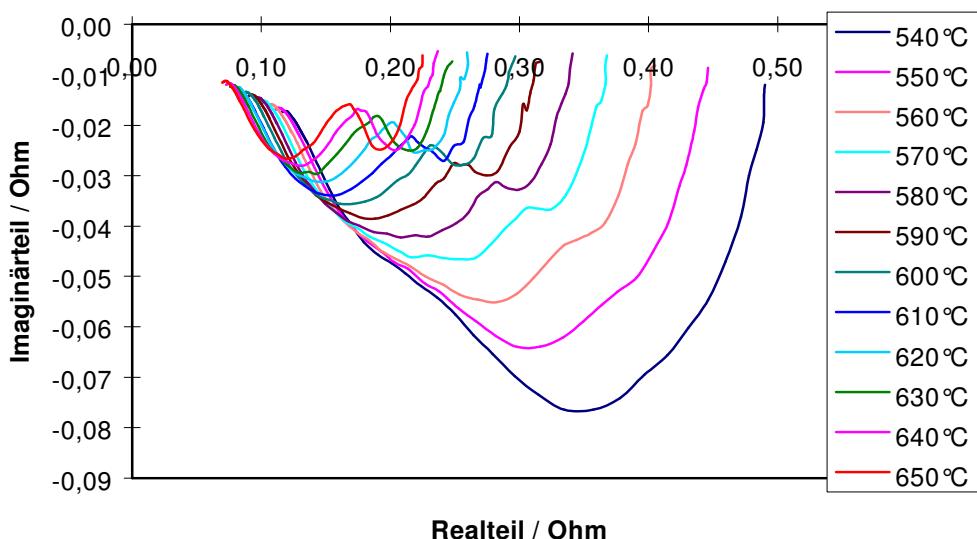


Abbildung 6.18 Temperaturabhängigkeit der Impedanz eines mit 40 % elektrolytbefüllten Halbzellenstapels unter Standardgas, Frequenzbereich 1 kHz bis 10 mHz

Der Ohmsche Widerstand erhöht sich in Abb. 6.18 nahezu linear um einen Realbetrag von 50 mOhm im Laufe der Temperaturabsenkung, während sich der Gesamtwiderstand des Kathodenstapels in nichtlinearem Temperaturgang von 220 mOhm auf 490 mOhm mehr als verdoppelt. Das rechte Impedanzelement nimmt nur in untergeordnetem Maß mit sinkender Temperatur zu und wird bei 550 °C von einem anderen, bei geringen Temperaturen dominierenden Vorgang überdeckt. Der linke Teil des Spektrums bei 650 °C erscheint als ein einzelner Prozess. Unterhalb einer Temperatur von 590 °C ist zu erkennen, dass sich dieser Teil des Spektrums in zwei Polarisationsvorgänge aufspaltet. Der höherfrequente, linke Unterprozess grenzt an das constant-phase-element an und scheint im Temperaturbereich zwischen 600 und 650 °C die dominierende Abhängigkeit aufzuweisen, während der sich bei geringerer Temperatur separierende, mittelfrequente Polarisationsvorgang im Bereich unterhalb 600 °C den maßgeblichen Anteil zur Temperaturabhängigkeit beiträgt. Prohaska [30], Kah [57] etc. beschreiben Bereiche unterschiedlicher Steigung in Arrhenius-Auftragungen von MCFC-Kathodenpolarisationen im Bereich von 580 bis 600 °C.

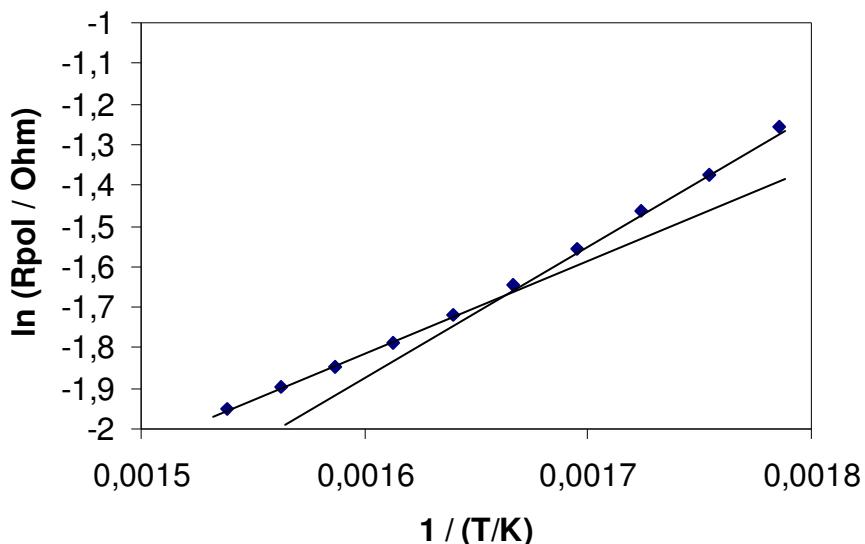


Abbildung 6.19 Arrheniusdiagramm der Polarisationswiderstände aus Abbildung 6.18

Zweck dieser Darstellung ist nicht, eine Aktivierungsenergie zu bestimmen, sondern zu demonstrieren, dass unterhalb einer Temperatur von 590 °C, bei der sich der höherfrequente Teil der Spektren in zwei Prozesse zu separieren beginnt, der Arrheniusplot einen Wechsel der Steigung (Aktivierungsenergie) zeigt. Vor diesem Hintergrund wurden Partialdruckabhängigkeiten dieses Zellstapels bei 650, 600 und 550 °C aufgenommen. Die Abhängigkeiten vom Kohlendioxidpartialdruck sind in den Abbildungen 6.20 bis 6.22 wiedergegeben und zeigen einen mit abnehmender Temperatur wachsenden Bereich, der eine negative Reaktionsordnung für Kohlendioxid aufweist (Impedanz sinkt mit abnehmendem Partialdruck). Bei 650 °C ist dieser Bereich gering ausgeprägt und trägt nur in geringem Maß zum linken Polarisationsbogen bei. In Abbildung 6.21 bei 600 °C ist dieser Bereich negativer CO₂-Ordnung bereits deutlich ausgeprägt und dominiert bei 550 °C bereits derart, dass der niederfrequente, rechte Teil des Spektrums mit positiver Reaktionsordnung für CO₂ teilweise kompensiert wird. Die Reaktionsordnung des niederfrequenten Polarisationsbogens um 0,5 Hz bei 650 und 600 °C liegt im Bereich von +1, ist jedoch durch einen Untergrund überlagert.

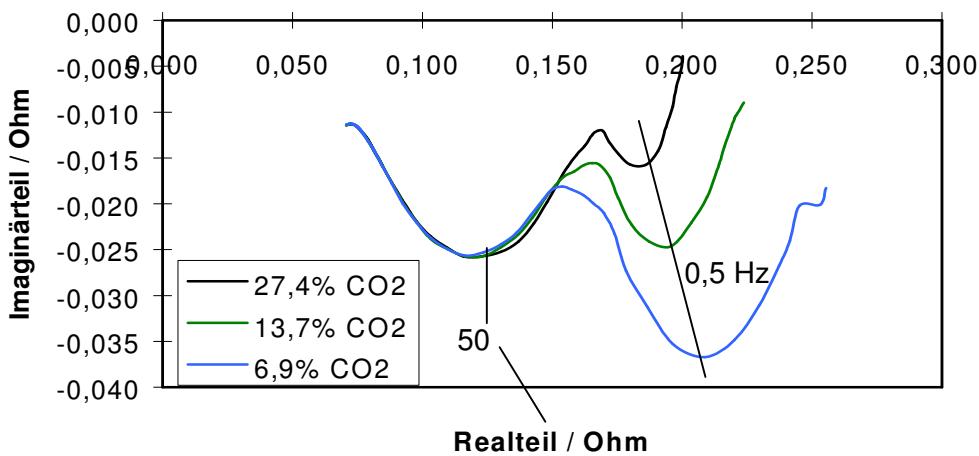


Abb. 6.20

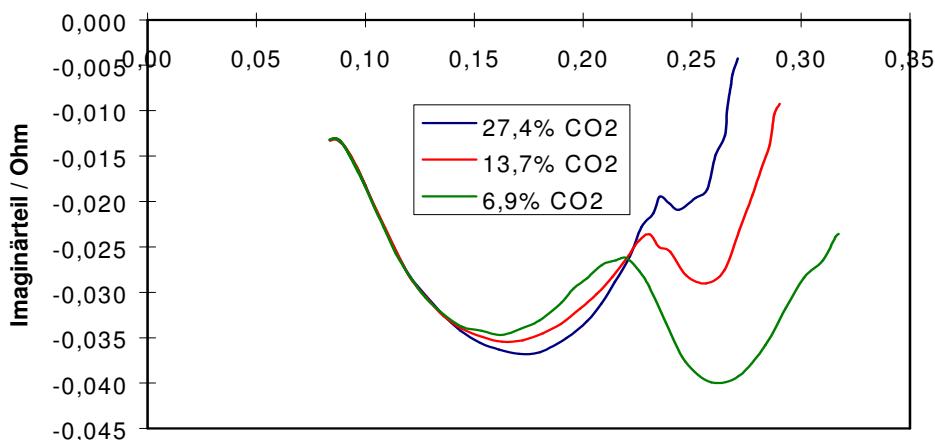


Abb. 6.21

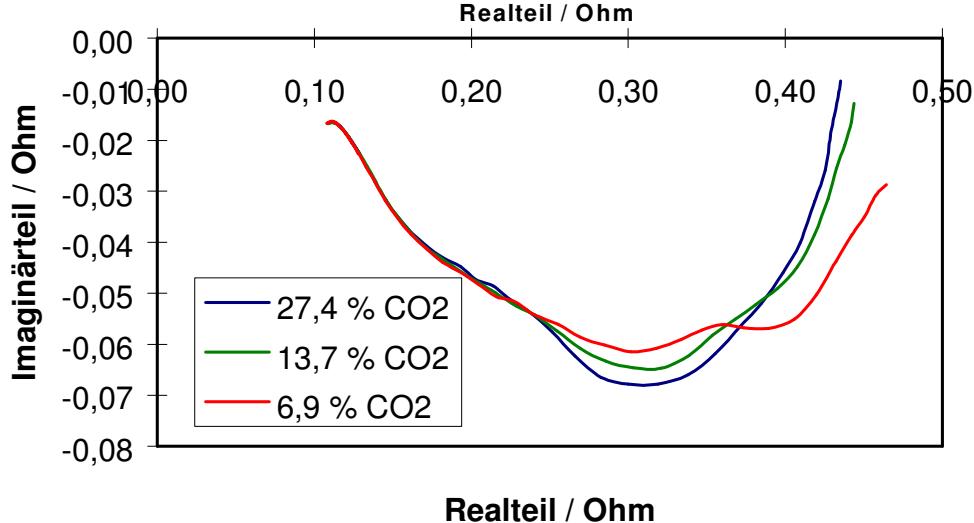


Abb. 6.22

Abbildung 6.20 CO₂-Partialdruckvariation bei 650 °C, 1 kHz bis 10 mHz, stromlos

Abbildung 6.21 CO₂-Partialdruckvariation bei 600 °C, 1 kHz bis 10 mHz, stromlos

Abbildung 6.22 CO₂-Partialdruckvariation bei 550 °C, 1 kHz bis 10 mHz, stromlos

Die Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeiten dieses Stapels sind in den Abbildungen 6.23 bis 6.25 dargestellt. Keine der Variationen zeigt einen Bereich negativer Reaktionsordnung für Sauerstoff. Bei 650 °C ist die Abhängigkeit des rechten, niederfrequenten Bogens stärker ausgeprägt als die des hochfrequenten, wobei die Partialdruckabhängigkeit des linken Bogens eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweist. In den Messungen bei 550 °C ist das Verhältnis der Abhängigkeiten umgekehrt. Auffällig ist in beiden 550 °C-Abhängigkeiten, dass der Bereich zwischen 0,1 und 0,21 Ohm keine Abhängigkeit von O₂ und CO₂ besitzt.

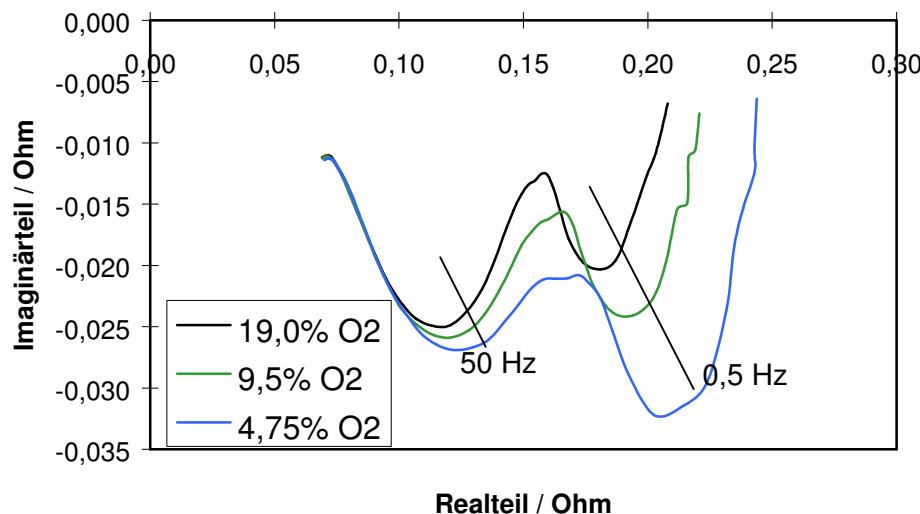


Abb. 6.23

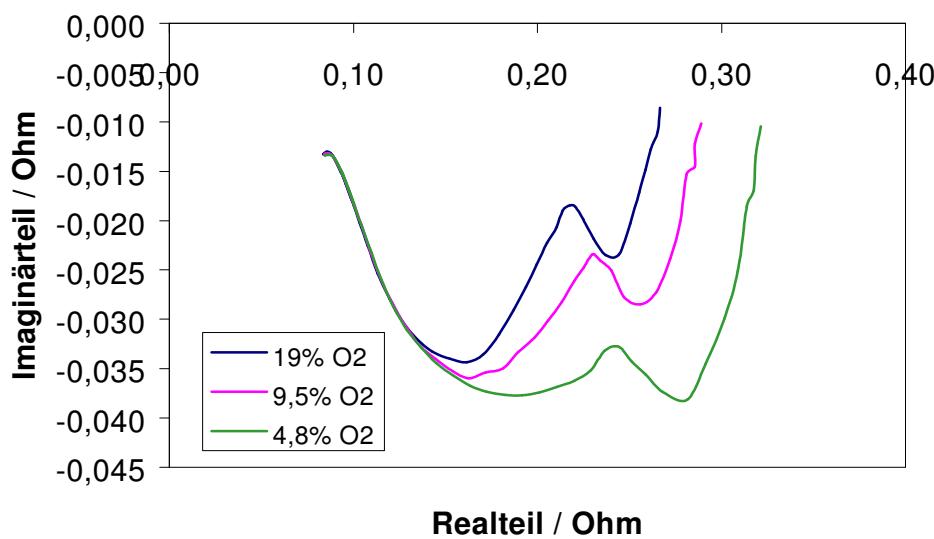


Abb. 6.24

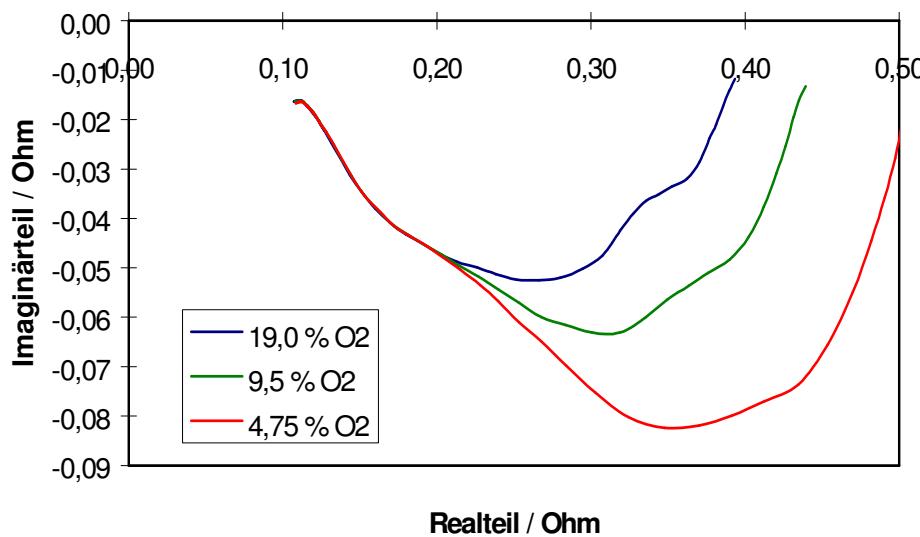


Abb. 6.25

Abbildung 6.23

O₂-Partialdruckvariation 650 °C, 1 kHz bis 10 mHz, stromlos

Abbildung 6.24

O₂-Partialdruckvariation 600 °C, 1 kHz bis 10 mHz, stromlos

Abbildung 6.25

O₂-Partialdruckvariation 550 °C, 1 kHz bis 10 mHz, stromlos

In den Bereichen negativer Reaktionsordnung für CO_2 ist die gleichzeitige positive Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck stärker ausgeprägt ($\text{RO}_{\text{O}_2} > -\text{RO}_{\text{CO}_2}$). Eine Quantifizierung wird nicht durchgeführt, da in der Temperaturabhängigkeit erkennbar ist, dass eine Überlagerung zweier Prozesse vorliegt. Zur Diskussion des bei tiefen Temperaturen deutlich erkennbaren Polarisationsvorganges im hohen Frequenzbereich, der weder vom Sauerstoff- noch vom Kohlendioxidpartialdruck abhängt, siehe Abschnitt 6.3. Der K3-Prozess, der bei höheren Füllgraden auftritt und nur vom Kohlendioxidpartialdruck abhängt, ist in keinem Fall zu erkennen. Somit sollte der bei 650 °C gut separierte rechte Polarisationsbogen, der von der Frequenzlage um 0,5 Hz dem o.g. K2-Prozess entspricht, für eine Bestimmung der Reaktionsordnung geeignet sein. Abbildung 6.26 zeigt die doppelt logarithmische Auftragung der normierten imaginären Impedanzbeträge über den normierten Partialdrucken. Normiert wurde in diesem Fall auf den jeweils geringsten Partialdruck, da dessen Impedanz zuverlässiger zu ermitteln ist.

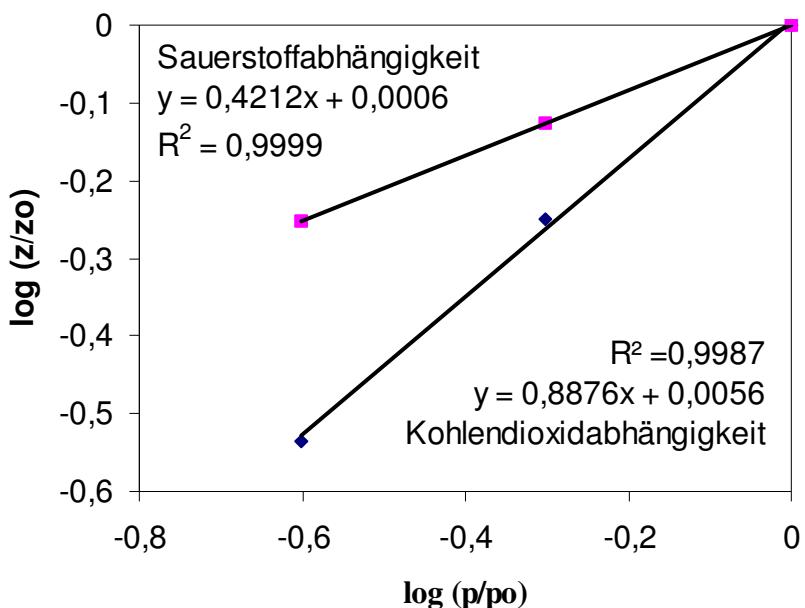


Abbildung 6.26 Bestimmung der Reaktionsordnungen des K2-Prozesses für Sauerstoff und Kohlendioxid aus Abb. 6.23 bzw. Abb. 6.20

Die Reaktionsordnung dieses Prozesses ist für Kohlendioxid mit 0,89 ca. doppelt so groß wie für Sauerstoff mit 0,42. Unter Berücksichtigung einer geringen Überlagerung mit dem vorausgehenden Prozess würden sich diese Werte leicht vergrößern; in den folgenden Überlegungen werden sie somit als +1 für Kohlendioxid und +0,5 für Sauerstoff angesehen. Der Prozess weist gleichzeitig nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Die Frequenzverhältnisse lassen sich bei 650 °C wie folgt beschreiben: Der linke Impedanzbogen besitzt bei ca. 50 Hz sein Maximum des Imaginärbetrages. Die Grenze zwischen den Bögen liegt um 2 Hz, während das Maximum des rechten Bogens bei 0,5 Hz auftritt. Der Bereich negativer CO_2 -Ordnung bei 550 °C (Abb. 6.22) befindet sich bei Frequenzen um 1 Hz.

Der Halbzellenteststand wurde für Messungen im stromlosen Zustand entwickelt, da der Gastransport in den CCCs (Stromsammler) über der Kathode ausschließlich durch Diffusion erfolgt. Für die folgende Messung wurde der verwendete Halbzellenstapel gezielt mit einem hohen Überschuss an Standard-Kathodengas angeströmt, um eine makroskopische Verarmung durch den erzwungenen Umsatz im Gasraum der Stromsammler zu vermeiden.

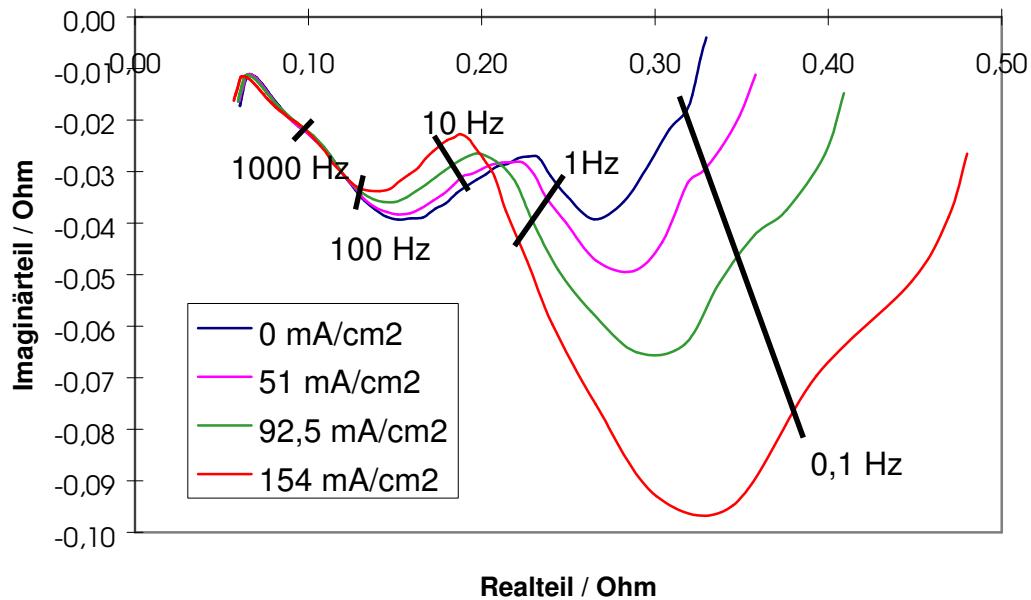


Abbildung 6.27 Spektren eines 9 cm^2 -Halbzellenstapels (Standard-NiO-Kathoden) bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Standardgas mit verschiedenen erzwungenen Stromdichten im Frequenzbereich zwischen 50 kHz und 10 mHz

Der Ohmsche Widerstand des Stapels ist nicht von der angelegten Stromdichte abhängig. Bis zu einer Frequenz von ca. 100 Hz liegen die Spektren direkt übereinander und zeigen bis zu 10 Hz eine mit steigender Stromdichte abnehmende Impedanz des K1-Bogens. Im Bereich zwischen 10 und 1 Hz kehrt sich das Verhältnis um und geht unterhalb 1 Hz in ein stark mit der Stromdichte wachsendes K2-Element über. Im Bereich unter 0,1 Hz ist ein mit der Stromdichte zunehmendes K3-Element zu erkennen. Änderungen der Gaskonzentrationen außerhalb der Kathode können aufgrund der hohen Durchströmung vernachlässigt und die Stromdichte bzw. Stoffumsatzrate als einzige Variable betrachtet werden. Zur Diskussion der Abhängigkeit, besonders der des K1-Elementes, siehe Abschnitt 6.3.

6.3 Entwicklung eines modifizierten Mechanismenvorschlags

Aufbauend auf die Resultate der Abschnitte 6.1 und 6.2 soll in diesem Abschnitt ein Modell für den Ablauf der Kathodenreaktion erarbeitet werden, welches die beobachteten Impedanzelemente konkreten Prozessen zuordnet. Zunächst erfolgt eine Aufstellung der notwendigen Schritte im Lauf der Kathodenreaktion aus der Sicht der Gasmoleküle. Mögliche weitere Vorgänge sind nicht ausgeschlossen und müssen aus Messdaten ermittelt werden.

Nr.:	Prozeß auf dem Weg der Kathodenreaktion:	Reaktionsordnung:	Bemerkung:
1.	Diffusion von CO_2 und O_2 in die mikroporöse Struktur der Kathode mit Oberflächen-, Knudsen- und Maxwell-Stefan-Diffusion (Dusty-Gas-Modell)	Für beide positiv, für CO_2 doppelt so groß wie für O_2 (aus Gesamtreaktion)	+ ¹ , beeinflusst nachfolgende Konzentrations-abhängigkeiten
2.	Entstehung von Hyperoxid- bzw. Peroxidionen (H&P) an der Grenzfläche Elektrolyt / Gas	Negativ für CO_2 , positiv für O_2	nur sehr geringe Gleichgewichtskonzentrationen +
3.	Nernst-Diffusion von H&P durch den Elektrolytfilm zur Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt	Positiv für O_2 , über Konzentrationseffekt negativ für CO_2	Je nach Annahme in Plausibilitätsabschätzung o/-
4.	Durchtrittsreaktion zu H&P (wahrscheinlich mehrstufig) Bildung von Oxidionen als Endprodukt	Positiv für O_2 , über Konzentrationseffekt negativ für CO_2	Abhängig vom Elektrodenotyp / Morphologie o/+
5.	Nernst-Diffusion von Oxidionen ins Innere des Elektrolyten bzw. zur Grenzfläche Elektrolyt / Gas	positiv für CO_2 über Rekombination, unabhängig von O_2	Gewichtung wie in 3., o/-
6.	Übertritt von Kohlendioxid vom Gas in den Elektrolyten nach Henry bzw. Grenzflächenrekombination (siehe 7.)	positiv für CO_2 , unabhängig von O_2	+ langsam nach [58]
7.	Rekombination von Oxidionen und CO_2 zu Karbonationen (im Elektrolytinneren und an der Grenzfläche Gas / Elektrolyt)	positiv für CO_2 , unabhängig von O_2	Unterschied zu bestehenden Modellvorst. +
8.	Diffusionstransport von Karbonationen in Richtung Matrix bzw. Anode (Elektrolytwiderstand)	unabhängig von beiden Partialdrücken	beeinflusst poröse Elektrode und R_Ω , +

Tabelle 6.1 Notwendige Teilschritte im Verlauf der Kathodenreaktion in der MCFC

+: starker Einfluss; o: mittlerer Einfluss; -: eher geringer Einfluss

Wie aus Tabelle 6.1 und den vorigen Abschnitten zu entnehmen ist, handelt es sich bei der MCFC-Kathodenreaktion um einen komplexen Vorgang mit einer Reihe von Abhängigkeiten und Interaktionen zwischen verschiedenen Parametern des Zellbetriebes. Aus diesem Grund können Plausibilitätsabschätzungen und Überschlagsrechnungen ein hilfreiches Mittel sein, Einfluss und Relevanz einzelner Effekte zu beurteilen. Anhand der impedanzspektroskopischen Untersuchungen verschiedener Abhängigkeiten wird versucht, die oben genannten Prozesse mit einem Impedanzelement zu verbinden. Ein geeignetes Modell und Ersatzschaltbild daraus abzuleiten, welches die Impedanzmessungen unter Variation sinnvoller Parameter qualitativ beschreibt und konkrete Anhaltspunkte zur Leistungssteigerung hervorbringt, ist ein Hauptziel dieser Arbeit.

¹ Persönliche Mitteilung von Sundmacher, MPI für komplexe Systeme, Magdeburg

Ohmscher Widerstand:

Der Ohmsche Widerstand von Labor- und Halbzellen ist weitgehend von den Partialdrucken unabhängig und wird nur vom Elektrolytfüllgrad, der Komponentendicke und der Temperatur beeinflusst. Die Komponenten der Anodenseite bestehen aus metallischem Nickel bzw. Edelstahl und sollten einen vernachlässigbaren Anteil zum Ohmschen Widerstand der Zelle beitragen. Der spezifische Widerstand der eutektischen Li,K-Karbonatschmelze liegt bei 650 °C eine Größenordnung über dem des Kathodenmaterials (NiO :Li) von 1 bis 3 Ωcm [59]. Der Einsatz einer dünneren Matrix würde durch Verringerung des Ohmschen Zellwiderstandes zur Steigerung der Leistung beitragen, ist aus Gründen der Lebensdauer nur mit weiteren Maßnahmen zur Unterdrückung der Nickelabscheidung in der Matrix möglich [60].

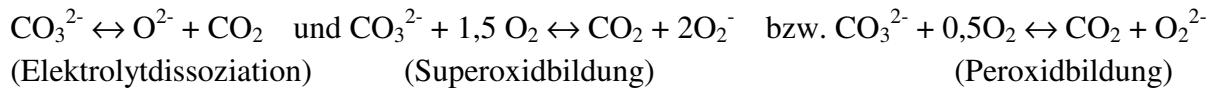
Impedanzelement der porösen Elektrode:

Das Impedanzelement der porösen Elektrode macht sich besonders dann bemerkbar, wenn sich die Widerstände der stromführenden Phasen stark unterscheiden. Im Fall der MCFC-Kathode ist der Widerstand des elektronenleitenden Kathodenmaterials geringer als der des ionenleitenden Elektrolyten. Aus diesem Grund verläuft der Strompfad im hochfrequenten Teil dieses Impedanzelementes bis zur Grenzfläche Kathode/Matrix innerhalb des lithiierten Nickeloxids. Mit abnehmender Frequenz und zunehmender Aufladung der Doppelschichtkapazität verschiebt sich der Verlauf des Strompfades derart, dass ein längerer Weg durch die geringer leitfähige Elektrolytphase führt, sofern Durchtritts- und folgende Polarisationswiderstände nicht vernachlässigt werden können. Die Anwesenheit dieses Impedanzelementes ist vorwiegend in den Messungen an Halbzellentestständen ersichtlich, da sich hier störende Leitungsinduktivitäten aufgrund der geringeren Ströme weniger bemerkbar machen.

Impedanzelement K1:

In den an 9 cm^2 -Kathoden-Halbzellentests durchgeführten Untersuchungen zu Temperatur-, Partialdruck- und Füllgradabhängigen wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, dass das Element K1 durch die Überlagerung mindestens zweier Prozesse hervorgerufen wird. Diese werden zusätzlich durch das Impedanzelement der porösen Elektrode an ihrem hochfrequenten Zweig verbreitert. Ein augenscheinlicher Hinweis auf die Überlagerung zweier Prozesse ähnlicher Zeitkonstante ist das Verhältnis zwischen Höhe und Breite von K1; in den meisten Fällen beträgt dieses Verhältnis 1:4 im Gegensatz zu 1:2 bei einem reinen Durchtrittsprozess. Weitere Hinweise sind in der Temperaturabhängigkeit der K1-Impedanz enthalten, bei der sich unterhalb 590 °C eine beginnende Aufspaltung in zwei Bögen bemerkbar macht. Die Natur der hierin enthaltenen Vorgänge kann durch die Betrachtung der Partialdruckabhängigen bei unterschiedlichen Temperaturen abgeleitet werden. Ein im Frequenzbereich von K1 zu erwartender Vorgang in einem System mit sehr geringer Konzentration elektroaktiver Spezies ist die Durchtrittspolarisation. Die Durchtrittsimpedanz ist über die Austauschstromdichte von der Konzentration der elektroaktiven Spezies abhängig.

Die Austauschstromdichte j_0 ist nach $j_0 = zFk_0c_{ox}^\alpha c_{red}^{1-\alpha}$ von den Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Form der elektroaktiven Spezies abhängig. Für $\alpha=0,5$ und $c_{ox} = c_{red}$ ist diese direkt proportional zur Konzentration. Der Kohlendioxidpartialdruck beeinflusst nach



sowohl die Konzentration der reduzierten Form (O^{2-}) als auch die der oxidierten, ionischen Spezies (O_2^- und O_2^{2-}) mit negativer Reaktionsordnung. Der Sauerstoffpartialdruck beeinflusst nur die Konzentration der oxidierten Spezies (O_2^- und O_2^{2-}) mit positiver Ordnung. In keiner der Abhängigkeiten aus Abbildung 6.25 bis 6.30 liegt der erwartete Zusammenhang vor; die Abhängigkeiten bei 550 °C zeigen sogar einen ansatzweise separierten Bereich im hochfrequenten Zweig, der in keiner Weise von der Konzentration elektroaktiver Spezies abhängt. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist eine spezifische Adsorption von Oxid-, Karbonat- oder Nickelionen. Karbonationen liegen in der höchsten Aktivität vor, während Nickel- und Oxidionen Teil des Elektrodenmaterials sind. Unabhängig von der Art der adsorbierten Spezies kann der Impedanzbeitrag dieses Teilschrittes als Sättigung von Oberflächenzuständen betrachtet werden. Gerischer [61] behandelte den Effekt der spezifischen Adsorption als eine dem Durchtritt vorgelagerte, heterogene Reaktion, die sich als Parallelschaltung eines Reaktionswiderstandes R zu einer Adsorptionskapazität C_{Ad} in Serie zum Durchtrittswiderstand R_{CT} beschreiben lässt.

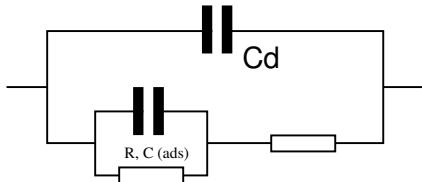


Abbildung 6.28 Ersatzschaltbild einer durchtrittskontrollierten Reaktion mit spezifischer Adsorption einer Spezies

Die Betrachtung der Frequenzlage von K_1 ergibt weitere Anhaltspunkte zu den plausiblen enthaltenen Prozessen. In 250 cm²-Laborzellen liegt das K_1 -Maximum bei 30 bis 50 Hz, bei 9 cm²-Halbzellentests in Abhängigkeit des Elektrolytfüllgrades zwischen 20 und 90 Hz, wobei ein höherer Füllgrad eine Verschiebung zu tieferen Frequenzen bewirkt. Die Kapazität der in der Elektrolytphase vorliegenden elektroaktiven Spezies ist aufgrund deren kleiner Gleichgewichtskonzentrationen im Bereich von $3 \cdot 10^{-8}$ mol/cm³ sehr gering und gegenüber der Doppelschichtkapazität von ca. 180 mF/cm² vernachlässigbar. Exemplarisch für die Reduktion betrachtet gewinnt die Nachlieferung von reduzierbaren Spezies an Bedeutung. In Abschnitt 4.3 wurde die Ausbreitung von Konzentrationswellen im Elektrolyten im Zusammenhang der Warburg-Diffusion betrachtet; der Abstand der Wellenfront von der Elektrodenoberfläche x ist nach $x = (2D/\omega)^{1/2}$ mit $D = 10^{-5}$ cm²/s bei 50 Hz bereits 6 µm, bei 10 Hz bereits 14 µm von der Elektrode entfernt. Der Elektrolytfilm auf den Nickeloxidpartikeln der Kathode besitzt in nicht vollständig gefluteten Poren eine Dicke zwischen 0,1 und 4 µm. Somit muss die Bildungsreaktion der reduzierbaren Spezies Superoxid und Peroxid (Startreaktionen) ebenfalls in dem Impedanzelement K_1 enthalten sein, kann sich mit steigendem Füllgrad der Kathode mit Elektrolyt jedoch zu geringeren Frequenzen verschieben. Der Bereich negativer Reaktionsordnung für CO₂ wird in diesem Frequenzbereich beobachtet und kann durch eine Überlagerung des Durchtrittsprozesses und

der Startreaktionen verursacht werden. Die Stromdichtevariation an einem Halbzellenstapel in Abbildung 6.32 zeigt eine mit der Stromdichte abnehmende Impedanz des K1-Elementes im Frequenzbereich zwischen 100 und 10 Hz. Eine Ursache hierfür kann die steigende Überspannung sein, die den Gültigkeitsbereich der Grenzform kleiner Überspannungen der Butler-Volmer-Gleichung übersteigt und zu einer überproportionalen Beziehung zwischen Überspannung und Stromdichte führt. Eine weitere Ursache kann (für das negativ polarisierte Kathodenstück) die erhöhte Freisetzungsraten der Oxidionen sein. Deren erhöhte Aktivität greift in die Bildungsreaktion der reduzierbaren Spezies ein und erhöht deren Bildungsrate. Ein Argument für diesen Effekt ist das Auftreten der K3-Impedanz mit steigender Stromdichte, die der Rekombination von Oxidionen mit Kohlendioxid zu Karbonationen (Neutralisation) zugeschrieben wird (s.u.).

Impedanz- und voltametrische Messungen an glatten Elektroden in tiefen Schmelzen (Tiegelversuche) zeigen für Nickeloxid eine Austauschstromdichte von ca. $0,6 \text{ mA/cm}^2$ (bei den Gleichgewichtskonzentrationen unter 33 % O_2 und 67 % CO_2 bei 650°C), korrespondierend mit ca. $0,1 \text{ mA/cm}^2$ unter dem verwendeten Standard-Kathodengas [62]. Bei einem Verhältnis von innerer zu geometrischer Oberfläche bei Nickeloxid-Kathoden von 1000:1 ergibt sich ein Durchtrittswiderstand von $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bezogen auf die geometrische Fläche der Kathode. Aus [28] geht hervor, dass nur eine schmale Reaktionszone in der MCFC-Kathode zum Umsatz beiträgt. Tabelle 6.2 zeigt den berechneten Durchtrittswiderstand für 250 cm^2 -Laborzellen und 9 cm^2 -Halbzellenstapel in Abhängigkeit des Nutzungsgrades.

Nutzungsgrad der inneren Oberfläche einer Kathode	Anteil des Durchtrittswiderstandes im 9 cm^2 Stapel in $\text{m}\Omega$	Anteil des Durchtrittswiderstandes im 250 cm^2 Zelltest in $\text{m}\Omega$
100%	2,2	0,040
90%	2,5	0,044
80%	2,8	0,050
70%	3,2	0,057
60%	3,7	0,067
50%	4,4	0,080
40%	5,6	0,100
30%	7,4	0,133
20%	11,1	0,200
10%	22,2	0,400

Tabelle 6.2 Aus j_0 berechnete Anteile der Durchtrittswiderstände für 9 cm^2 -Halbzellentests und 250 cm^2 NiO:Li -Kathoden bei 650°C und Standardgas

Erst unterhalb eines Nutzungsgrades der inneren Kathodenoberfläche von 20 % wäre der Anteil der Durchtrittspolarisation am hochfrequenten Impedanzelement K1 nicht mehr zu vernachlässigen. Unter 10% Flächennutzung besäße der Durchtrittsprozess eine dominierende Rolle. Das zeitliche Verhalten des K1-Elementes, welches in den ersten 500 Betriebsstunden die stärkste Abnahme innerer Oberfläche durch Oswaldreifung beinhaltet, zeigt innerhalb dieses Zeitraumes keine Zunahme der partiellen K1-Impedanz. Die Oberfläche der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt und folglich auch der Durchtrittsvorgang scheint nicht der wesentliche Hemmungsprozess im K1-Element zu sein.

Der Bereich negativer Reaktionsordnung für CO_2 kann ferner durch den von der Gleichgewichtskonzentration der elektroaktiven Spezies abhängigen Diffusionsvorgang im Elektrolytfilm und deren Bildungsrate (Geschwindigkeit der Startreaktionen) hervorgerufen werden. Zur Abschätzung der Größenordnung einer Diffusionshemmung im Film wurden folgende Werte genutzt [63]:

$$c(\text{O}_2^{2-}) = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/ml} \quad c(\text{O}_2^-) = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/ml} \quad D_{(\text{H&P})} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$d_{\text{Film}} = 0,1 \text{ bis } 4 \mu\text{m} \quad A_{\text{innen}} = 1000 \text{ cm}^2/\text{cm}^2 \quad F = 96485 \text{ C/mol}$$

Nach dem 1. Fickschen Gesetz wurden die maximalen Diffusionsgrenzströme in Abhängigkeit der Elektrolytfilmdicke unter der Annahme vollständiger Reduktion berechnet. Die variierte Filmdicke trägt hierbei den zu erwartenden Inhomogenitäten innerhalb der porösen Struktur und der Variation des Elektrolytfüllgrades Rechnung.

Dicke des Elektrolytfilms in μm	Maximaler Diffusionsgrenzstrom in A/cm^2 äußerer Kathodenfläche
0,1	162,5
0,2	81,3
0,5	32,5
1	16,3
2	8,1
4	4,1

Tabelle 6.3

Berechnung der maximalen Diffusionsgrenzströme für 1 cm^2 Kathode bei varierter Dicke des Elektrolytfilmes

Die Bereiche mit sehr dünnem Elektrolytfilm würden den größten Diffusionsgrenzstrom ermöglichen. Der ionische Ladungstransport im Elektrolyten ist hingegen aufgrund des geringen Querschnittes stark behindert, weshalb die Grenzströme bei $0,1$ und $0,2 \mu\text{m}$ Dicke nicht relevant erscheinen. Die Bereiche höherer Filmdicken von 2 bis $4 \mu\text{m}$ wären gegenüber denen um $0,5$ bis $1 \mu\text{m}$ in ihrem Beitrag zum Gesamtumsatz vernachlässigbar und lägen in nahezu vollständig gefüllten Poren, in denen eine Versorgung mit den gasförmigen Reaktanden Sauerstoff und Kohlendioxid nicht gewährleistet ist. Plausibel hinsichtlich ihres Umsatzbeitrages erscheinen Kathodenbereiche mit Filmdicken um $0,5$ bis $1 \mu\text{m}$. Die maximalen Grenzströme in diesen Bereichen liegen zwei Größenordnungen über der Arbeitsstromdichte von $0,16 \text{ A}/\text{cm}^2$. Auch unter der Annahme einer inneren Flächennutzung von 10% wäre nicht mit einer maßgeblichen Nernst-Diffusionsimpedanz im Elektrolytfilm als Beitrag zum K1-Element zu rechnen.

Der verbleibende, zu erwartende Teilschritt im Verlauf des K1-Impedanzelementes ist die Bildung von ionischen, reduzierbaren Sauerstoffspezies. Dieser Prozess macht einen Bereich negativer Reaktionsordnung für CO_2 plausibel und lässt die starke Temperaturabhängigkeit bzw. Aktivierungsenergie dieses Bereiches in Abbildung 6.24 sinnvoll erscheinen. Dessen Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit ist vom Betrag größer als die für Kohlendioxid, was dafür spricht, dass Superoxidionen die dominierende reduzierbare Sauerstoffspezies im Zuge der Kathodenreaktion sind. Molekular nach Henry gelöster Sauerstoff sollte vom Betrag gleiche Reaktionsordnungen von $+1$ für Sauerstoff und -1 für Kohlendioxid zur Folge haben bzw. gleiche Abhängigkeiten entgegengesetzten Vorzeichens verursachen.

Die Superoxid-These wird dadurch gestützt, dass bei cyclovoltametrischen Untersuchungen des potentialbildenden Redoxvorganges nur ein Elektron im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgetauscht wird. Peroxidionen sollten in diesem Fall thermodynamisch weniger stabil sein als Superoxidionen bzw. nach ihrer Bildung ($1/2 \text{ O}_2 + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{O}_2^{2-} + \text{CO}_2$) spontan zu Superoxidionen weiter reagieren gemäß ($\text{O}_2 + \text{O}_2^{2-} \leftrightarrow 2\text{O}_2^-$). Die Frequenz, unterhalb derer sich die Bildungsreaktion im Impedanzspektrum bemerkbar macht, muss von der Dicke des Elektrolytfilmes abhängig sein und mit steigendem Füllgrad der Kathode zu tieferen Frequenzen in Richtung des K2-Elementes verschoben werden. Die Variation des Füllgrades in Abbildung 6.22 zeigte eine abnehmende Separierung der hoch- und niederfrequenten Impedanzelemente mit steigendem Füllgrad.

Impedanzelement K2

In den Messungen an 9 cm^2 -Kathoden-Halbzellenstapeln mit 40% Elektrolytfüllung konnte eine weitgehende Separierung zwischen dem hochfrequenten K1-Element und dem niederfrequenten K2-Element erzielt werden. Die Reaktionsordnung des korrespondierenden Vorgangs wurde in Abbildung 6.31 als ca. **+0,5** für Sauerstoff und ca. **+1** für Kohlendioxid ermittelt. Dies entspricht den stöchiometrischen Koeffizienten innerhalb der Gesamtreaktion $2\text{e}^- + \text{0,5 O}_2 + \text{1 CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$. Das K2-Element wächst mit der Stromdichte bzw. dem Umsatz auch in Kathodenspektren aus 250 cm^2 -Laborzellen. Der Frequenzbereich von ca. 0,5 Hz, in dem dieser Prozess abläuft, macht eine signifikante Änderung der Gaszusammensetzung in der porösen Kathodenstruktur innerhalb einer Halbwelle der Impedanzmessung plausibel. Die Aktivierungsenergie bzw. Temperaturabhängigkeit dieses Teilschrittes ist deutlich geringer als die des K1-Elementes. Aus diesen Gründen wird der K2-Vorgang der Gasdiffusion innerhalb der mikroporösen Kathodenstruktur zugeordnet. In mikroporösen Systemen wird die Diffusion nicht mehr durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben. Eine Berechnung nach dem Dusty-Gas-Modell, einer Verknüpfung von Oberflächen-, Knudsen- und Maxwell-Stefan-Diffusion, wurde nicht durchgeführt. Nach Sundmacher [64] ist in einem System wie der MCFC-Kathode mit dem Auftreten einer Gastransporthemmung zu rechnen.

Sowohl die charakteristische Frequenz als auch der Impedanzbeitrag der Gasdiffusion in der Kathodenstruktur sollten mit steigendem Elektrolytfüllgrad zunehmen. Die fortschreitende Überlappung mit dem als Startreaktion identifizierten Prozess wurden im Halbzellenteststand (Abbildung 6.24) gezeigt; im Fall von Kathoden-Impedanzmessungen in 250 cm^2 -Laborzellen mit Grundstrom liegen entlang des Kathodengasweges zusätzlich Bereiche verschiedener Partialdrucke und Stromdichte vor. Dies und der weniger definierte Kathodenfüllgrad führen zu einer stärkeren Überschneidung der Impedanzelemente K1 und K2 in Laborzellen. Der durch die Startreaktion hervorgerufene Impedanzbeitrag kann in Laborzellen in den Frequenzbereich des K2-Elementes verschoben werden. Der in Abbildung 6.22 gezeigte Zusammenhang zwischen Wasserdampfpartialdruck und K2-Impedanz wird vorwiegend dem Feuchteeinfluss auf die Startreaktion zugeschrieben. In Laborzellen ist das Element K2 durch das angrenzende Impedanzelement IL überlagert und wird nicht für eine weitere Auswertung herangezogen.

Impedanzelement IL

Das induktive Impedanzelement IL wurde ausschließlich bei Kathoden-Impedanzmessungen an Laborzellen unter Verwendung von Standard-Referenzelektroden beobachtet. Untersuchungen in Halbzellentests zeigten, dass die Störung im Frequenzbereich zwischen 0,5 und 0,08 Hz das K2-Element maßgeblich verfälscht und in Laborzellen kleiner als real erscheinen lässt. Messungen ergaben eine frequenzabhängige Potentialverschiebung des Standard-Referenzelektrodenpotentials gegen eine neuartige Referenz außerhalb der aktiven Zellfläche. Im Laborzellversuch EZ-186 konnte IL als Artefakt nachgewiesen und gleichzeitig der gestörte Frequenzbereich eingegrenzt werden. Innerhalb des Ersatzschaltbildes für MCFC-Kathodenspektren in Laborzellen wird ein induktives Störglied eingeführt.

Impedanzelement K3

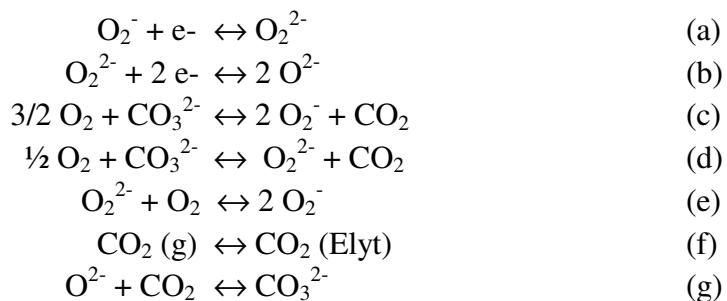
Das Impedanzelement K3 wurde sowohl in 250 cm^2 -Laborzellen und 9 cm^2 -Halbzellentests im Frequenzbereich unterhalb 0,1 Hz nachgewiesen. In Laborzellen konnte eine starke, überproportionale Abhängigkeit vom Grundstrom beobachtet werden (Abb. 6.14 und 6.18). Die reine Stromdichteabhängigkeit unter konstanter Gasnutzung in Abb. 6.21 und die Kohlendioxidpartialdruckabhängigkeit bei konstantem Strom in Abb. 6.20 sind in der Variation des Grundstromes kombiniert und erklären das o.g. überproportionale Wachstum des K3-Bogens in Abb. 6.15. Eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck konnte in Laborzellen nicht beobachtet werden. In 9 cm^2 -Halbzellenuntersuchungen konnten mehrere Zusammenhänge und Abhängigkeiten ohne den störenden Einfluss von IL beobachtet werden. Das tieffrequente K3-Element tritt im stromlosen Betrieb erst bei hohen Elektrolytfüllgraden ab 50 % als erkennbares Signal auf (Abb. 6.22). Der korrespondierende Prozess weist für Kohlendioxid eine Reaktionsordnung von +1 auf (Abb. 3.20) und ist vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig (Abb. 6.16). Die Abhängigkeit von der Stromdichte bei vernachlässigbarem Gasumsatz scheint einem linearen Zusammenhang zu unterliegen.

Der K3 zugrundeliegende Prozess wird der Rekombinationsreaktion von Oxidionen mit Kohlendioxid zu Karbonationen $\text{O}^{2-} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$ zugeordnet. Dieser im Laufe der Kathodenreaktion notwendige Teilschritt besitzt die Erwartungswerte der für K3 beobachteten Reaktionsordnungen von 0 für Sauerstoff und +1 für Kohlendioxid. Peelen und Hemmes [65] zeigten, dass entgegen den bisherigen Annahmen die Geschwindigkeitskonstante des Kohlendioxid-Lösungsvorganges in eutektischem Li,K-Karbonat klein ist gegenüber der Rekombinationsrate. Daraus folgt, dass der Ort der Rekombination entgegen der in Abschnitt 3.1 genannten Modelle nicht an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt oder im Inneren der Elektrolytphase liegt. Besonders bei hohen Stromdichten bzw. großen Oxidationsraten herrscht eine Grenzflächenreaktion an der Phasengrenze Elektrolyt / Gas vor. Die Frequenz, unterhalb derer sich während einer Halbwelle die Veränderung des Elektrolyten durch signifikante Erhöhung der Oxidionenkonzentration bemerkbar macht, errechnet sich nach dem Faradayschen Gesetz zu 0,05 Hz und unterstützt ebenfalls die getroffene Zuordnung.

Modellvorschlag und Ersatzschaltbild

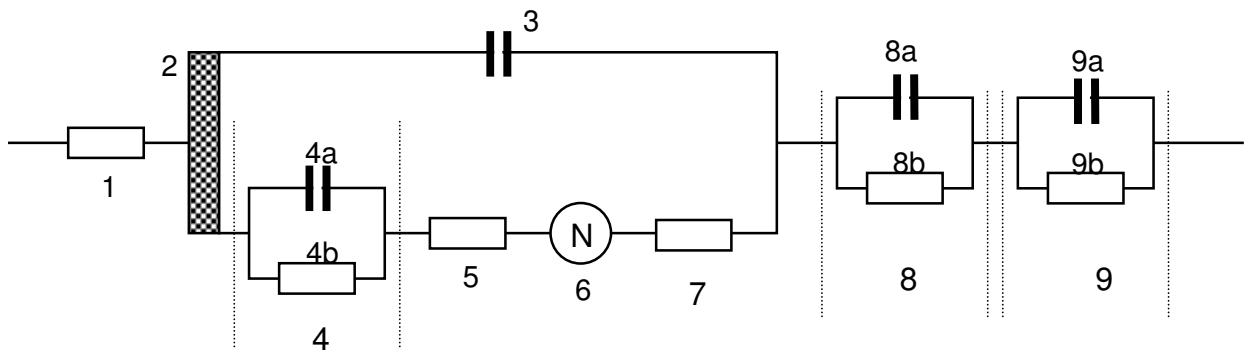
Zusammenfassend lassen sich die oben zugeordneten Impedanzelemente durch das nachfolgende Ablaufschema beschreiben. Die Erläuterungen zur Einschätzung der einzelnen Vorgänge liegen in der vorangegangenen Diskussion der Impedanzelemente vor.

Die Elektronen werden über das Elektrodenmaterial ins Innere der Kathode geleitet, in der sich durch die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes der Transport- und Reaktionsraten eine dominierende Reaktionszone in der porösen Elektrode ausbildet. An der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt müssen die Elektronen vor der eigentlichen Durchtrittsreaktion nicht näher spezifizierte Oberflächenzustände überwinden. Dieser Vorgang besitzt eine Zeitkonstante von ca. 2 ms. Der elektrochemische Ladungsdurchtritt erfolgt als mehrstufiger Elektronentransfer auf Hyperoxidionen als dominierende reduzierbare Spezies mit einer Zeitkonstante um 20 bis 50 ms. Hierbei wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Durchtrittsreaktion als ein-Elektronen-Transfer bei der Reduktion des Hyperoxidions zum Peroxidion (a) betrachtet, gefolgt von einem schnellen zwei-Elektronen-Transfer bei der Reduktion von Peroxid zu Oxidionen (b). Die Hyperoxidionen werden als die stabilere reduzierbare, ionische Sauerstoffspezies angesehen, die sich direkt nach (c) oder über eine zweistufige Reaktion über Peroxidionen (d) und Komproportionierung (e) mit Sauerstoff bilden. Die Zeitkonstante der Startreaktion liegt im System der MCFC-Kathode im gleichen Bereich der Durchtrittsreaktion zwischen 20 bis 100 ms. Diese Reaktionen werden als Grenzflächenreaktionen an der Phasengrenze Elektrolyt / Gas und als langsam gegenüber der Durchtrittsreaktion angesehen. Der Transport von elektroaktiven Spezies im Elektrolytfilm stellt keinen hemmenden Vorgang dar. Mit einer Zeitkonstante um 1 Hz schließt sich der Diffusionstransport der gasförmigen Reaktanden innerhalb der porösen Kathodenstruktur an. Die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges von Kohlendioxid im Elektrolyten (f) ist klein gegenüber der Rate der Rekombinationsreaktion (g), wodurch letztere bei höheren Stromdichten ebenfalls an der Phasengrenze Elektrolyt / Gas abläuft. Die Zeitkonstante des Rekombinationsprozesses beträgt 20 bis 50 s.



- (a), (b) Grenzflächenreaktionen am Phasenübergang Elektrode / Elektrolyt
- (c) - (f) Grenzflächenreaktionen am Phasenübergang Elektrolyt / Gas
- (g) bei hohen Stromdichten Grenzflächenreaktionen am Phasenübergang Elektrolyt / Gas

Das genannte Ablaufschema der MCFC-Kathodenreaktion an Nickeloxidkathoden wurde in ein plausibles Ersatzschaltbild umgesetzt, welches einen Ausgangspunkt für nachfolgende Arbeiten zur mathematischen Beschreibung und Modellierung von MCFCs bilden soll [66].



- 1 Ohmscher Systemwiderstand , 2 Ersatzschaltelement der porösen Elektrode
 3 Doppelschichtkapazität , 4 Adsorptionsimpedanz bzw. Oberflächenzustände mit
 4a Kapazität der Adsorption bzw. Oberflächenzustände, 4b Adsorptionswiderstand
 5 Durchtrittswiderstand, 6 Nernstsche Diffusionsimpedanz im Elektrolytfilm
 7 Reaktionswiderstand der Startreaktion (Hyperoxidbildung)
 8 Nernstähnliche Diffusionsimpedanz der Gase im mikroporösen Elektrodensystem mit
 8a Gaskapazität des freien Kathodenvolumens, 8b Diffusionswiderstand der Gase
 9 Rekombinationsimpedanz mit
 9a Kapazität des Elektrolyten für Oxidionen, 9b Rekombinationswiderstand

Abbildung 6.29 Vollständiges Ersatzschaltbild der MCFC-Kathode ohne induktives Störglied

Das vollständige Ersatzschaltbild ist für eine Simulation oder Modelfitting aufgrund der großen Zahl von Elementen wenig geeignet. Anhand der oben genannten Gewichtungen lässt sich die Zahl der Impedanzelemente verringern. Die Nernstsche Diffusionsimpedanz 6 wird aufgrund von Überschlagsrechnungen vernachlässigt. Es ist analytisch nicht möglich, zwischen Durchtrittswiderstand 5 und Startreaktionswiderstand 7 zu unterscheiden, zumal beide Prozesse ähnlich auf Konzentrations- bzw. Partialdruckänderungen reagieren. Aufgrund des Langzeitverhaltens von MCFC-Kathoden und Hochrechnungen zum Durchtrittsprozess wird der Durchtrittswiderstand gegenüber dem der Startreaktion vernachlässigt ($R_5 \ll R_7$). Der Impedanzbeitrag der porösen Elektrode wird zur Vereinfachung in das partialdruck-unabhängige Glied der Adsorptionsimpedanz einbezogen. Das vereinfachte Ersatzschaltbild in Abbildung 6.30 besteht aus sechs Impedanzelementen, welche sich in ihren Zeitkonstanten hinreichend weit unterscheiden, um eine sinnvolle Anpassung der Parameter zu erlauben.

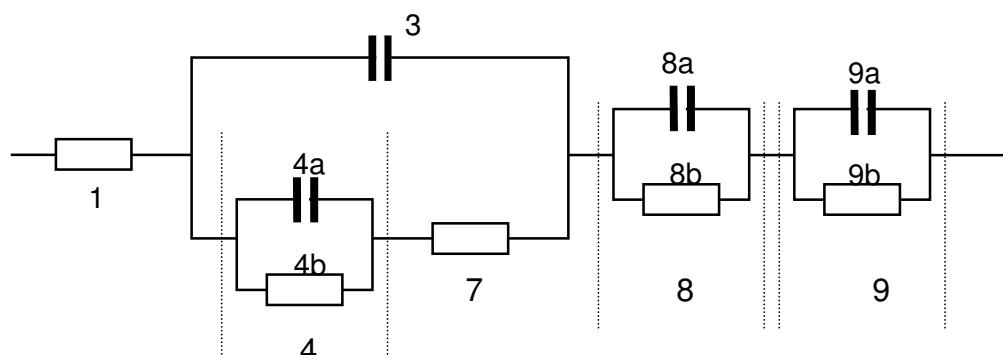


Abbildung 6.30 Vereinfachtes Ersatzschaltbild der MCFC-Kathodenreaktion
 Nomenklatur wie in Abbildung 6.29

Kapitel 7

Simulation der MCFC-Kathodenimpedanz

7.1 Modellierung der Impedanzelemente

Die Modellierung der MCFC-Kathodenreaktion anhand des vereinfachten Ersatzschaltbildes aus Abbildung 6.30 wird für einen 9 cm² Kathoden-Halbzellenstapel durchgeführt. Die Anpassungen der Parameter wurden für gesinterte Tapecast-Kathoden mit einem Elektrolytfüllgrad von 40 % vorgenommen. Die Modellierung des Verhaltens anderer Kathodentypen, wie Dry-Doctored-Kathoden, bedürfte einer Anpassung der Simulation. Sie erwähnt die qualitativen Eifnlüsse des Elektrolytfüllgrades, soll jedoch nur bei unveränderter Befüllung überprüft werden. Die Partialdruckabhängigkeiten und Abhängigkeit von der Stromdichte werden entsprechend den Erwartungswerten für die zugeordneten Prozesse umgesetzt. Die nur in Laborzellen untersuchte Abhängigkeit von der Feuchte wird nicht in die abschließende Simulation einbezogen. Die Simulation der Spektren aus den modellierten Schaltelementfunktionen erfolgt mit dem Softwaremodul SIM / Amos / Andi der Firma Zahner Messtechnik.

Modellierung des Ohmschen Widerstandes 1

Die Temperaturabhängigkeit des Ohmschen Widerstandes wurde empirisch ermittelt. Die Füllgradabhängigkeit wurde vernachlässigt, da dieser Effekt gering ist und das Hauptinteresse der Modellierung des Polarisationswiderstandes gilt. Die Gaspartialdrucke sind ohne Einfluss.

$$R_\Omega (T) = -0,231 \Omega + 265 \Omega K / T \quad (7-1)$$

Modellierung der Adsorptionsimpedanz / Oberflächenzustände 4

Dieses Impedanzelement wurde in das Modell einbezogen, da ein hochfrequenter Bereich beobachtet wurde, dessen Impedanz von der Gaszusammensetzung unabhängig ist; folglich ist die Adsorptionsimpedanz keine Funktion der Partialdrucke. Aussagen über die Abhängigkeit vom Füllgrad können nicht getroffen werden. Die Temperaturabhängigkeit wird empirisch ermittelt bzw. invers zwischen den Werten bei 650 und 550 °C interpoliert, da dieses Element auch den Temperaturgang des Schaltbildes der porösen Elektrode wiedergeben soll.

Resonanzfrequenz: ca. 200 Hz, bei 650 °C; ca. 100 Hz bei 550 °C

Widerstand 4b: 0,090 Ohm (s.u, 7) bei 650 °C; 0,120 Ohm bei 550 °C

$$R_{4b} = -0,157 \Omega + 228 \Omega K / T \quad (7-2)$$

Kapazität 4a: aus der Resonanzbedingung $C = 1/\omega R$

$$C_{4a} (\text{temperaturunabhängig}) = 10 \text{ mF} \quad (7-3)$$

Modellierung des Startreaktionswiderstandes 7 und Doppelschichtkapazität C_D

Innerhalb dieses Modells wird das Superoxidion als dominierende, reduzierbare Sauerstoffspezies betrachtet. Unter der Annahme der formalen Reaktionsordnungen (0,75 für Sauerstoff, -0,5 für Kohlendioxid) wurde der hochfrequente Bogen unterteilt. Die beobachteten Änderungen der K1-Impedanz bei einer Verdopplung / Halbierung des Sauerstoffpartialdruckes hätten um einen Faktor 5,5 größer ausfallen müssen, wenn nur die Startreaktion vorläge. Folglich wurde die Realbreite des K1-Bogens bei Standardgas und 650 °C von 0,110 Ω durch 5,5 geteilt, um den Widerstand der Startreaktion unter diesen Bedingungen zu ermitteln. Es ergeben sich 0,02 Ω für R_7 und 0,09 Ω für R_{4b} (s.o.). Für die Temperaturabhängigkeit wird eine bei chemischen Reaktionen typische Aktivierungsenergie von $E_A = 125$ kJ/mol veranschlagt. Der präexponentielle Faktor A der Arrheniusgleichung wird zunächst für Standardgas aus dem Betrag von 0,02 Ω bestimmt.

$$\frac{1}{R_7} = k_7 = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{mit } A = 5,8 \cdot 10^8 \Omega^{-1} \quad (7-4)$$

Die Partialdruckabhängigkeit wird anhand der Erwartungswerte für die Reaktionsordnungen gemäß der stöchiometrischen Koeffizienten von Sauerstoff und Kohlendioxid bei der Bildung von Superoxid modelliert. Hierzu wird der präexponentielle Faktor A mit den auf Standardgas normierten Partialdrucken entsprechend ihrer Reaktionsordnung verknüpft. Die Simulation des Startreaktionswiderstandes R_7 ergibt sich zu:

$$R_7(p_{CO_2}, p_{O_2}, T) = \frac{\left(\frac{p_{CO_2}}{0,135 \text{ bar}} \right)^{0,5}}{5,8 \cdot 10^8 \frac{1}{\Omega} e^{-15034 K/T} \left(\frac{p_{O_2}}{0,095 \text{ bar}} \right)^{0,75}} \quad (7-5)$$

Die Stromdichteabhängigkeit des Startreaktionswiderstandes ist in der beobachteten Breite der Parameter geringer ausgeprägt als die der nachfolgenden Impedanzelemente und wird somit an dieser Stelle vernachlässigt. Die Kapazität der Doppelschicht wird als konstant betrachtet und beträgt nach experimentellem Fitting unter Standardbedingungen:

$$C_D(\text{konst.}) = 50 \text{ mF} \quad (7-6)$$

Modellierung der Gasdiffusionsimpedanz 8

Die Gasdiffusion macht sich innerhalb der mikroporösen Kathodenstruktur bemerkbar und besitzt eine begrenzte Diffusionsstrecke, die Dicke der Kathode. Somit wird die Gasdiffusionsimpedanz analog einer Nernst-Diffusion als paralleles RC-Glied angenähert. Die Kapazität 8a symbolisiert den im freien Porenvolumen der Kathode befindlichen Gasvorrat, während der Diffusionswiderstand 8b die Transporthemmung darstellt. 8b sowie seine Stromdichteabhängigkeit werden den Messungen entnommen (Tabelle 7.4), wohingegen die Aktivierungsenergie eines Diffusionsprozesses mit 20 kJ/mol genähert und die Abhängigkeit von Partialdrucken anhand der theoretischen Erwartung umgekehrt proportional zum Partialdruck gesetzt wird.

Stromdichte in mA/cm ²	Realbreite von K2 aus Abb. 6... in Ω
0	0,04
51	0,07
92,5	0,10
154	0,13

Tabelle 7.1 Stromdichteabhängigkeit des Gasdiffusionswiderstandes 8b, nach Abschätzungen aus Abbildung 6.27

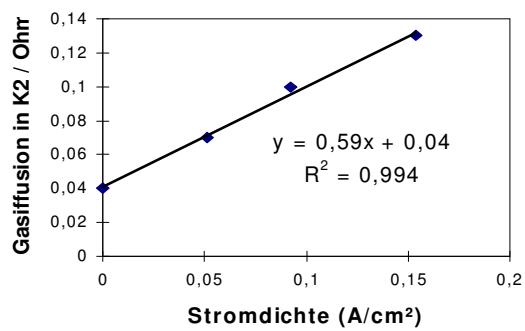


Abbildung 7.1 Auftragung nach Tab. 7.1

$$R_{8b}(p_{CO_2}, p_{O_2}, T, j) = \frac{1}{338,5 \frac{1}{\Omega} e^{-2405K/T} \left(\frac{p_{O_2}}{0,095bar} \right)^{0,5} \left(\frac{p_{CO_2}}{0,135bar} \right)} + j \cdot 0,59 \Omega cm^2 / A \quad (7-7)$$

Die Kapazität wird im stromlosen Zustand bei Standardgas und 650 °C anhand der Resonanzfrequenz bestimmt und deren Abhängigkeiten mit bekannten Zusammenhängen modelliert. Bei 650 °C und Standardgas hat sie nach der Resonanzbedingung $C = 1/\square R$ einen Wert um 2,5 F. Unter Vernachlässigung der Stromdichte- und Temperaturabhängigkeit der Kapazität ergibt sich Gleichung (7-8):

$$C_8(p_{CO_2}, p_{O_2}) = 2,5F \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{0,095bar} \right) \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{0,135bar} \right) \quad (7-8)$$

Die Ladungsmenge, die bei vollständiger Reduktion des unter Standardgas im freien Volumen eines 9 cm²-Kathodenstück enthaltenen Sauerstoffs umgesetzt wird, beträgt 2,3 C und steht in plausibler Übereinstimmung mit der Kapazität von 2,5 C/V.

Modellierung der Neutralisationsimpedanz 9

Die Neutralisationsreaktion besitzt Abhängigkeiten vom Elektrolytfüllgrad, der Stromdichte, der Temperatur und dem Kohlendioxidpartialdruck. Mit steigendem Füllgrad der Kathode wächst dieses Impedanzelement. Für die Modellierung wird eine direkte Proportionalität der Impedanz zur Stromdichte und eine inverse Proportionalität zum Kohlendioxidpartialdruck erwartet. Messtechnisch konnte die Temperaturabhängigkeit der Neutralisationsgeschwindigkeit aufgrund ungenügend separierter Zeitkonstanten nicht ermittelt werden, sie scheint nach Abbildung 6.23 jedoch vernachlässigbar. Theoretisch ist diese Abhängigkeit nur schwer voraussagbar, da nicht geklärt ist, ob die homogene Rekombination oder der Phasenübergang von Kohlendioxid aus der Gasphase in den Elektrolytfilm der limitierende Faktor dieses Teilschrittes ist. Es wird folglich keine Temperaturabhängigkeit modelliert.

Aus der Stromdichteabhängigkeit in Abbildung 6.32 lässt sich entnehmen, dass die Realbreite dieses Impedanzelementes bei 151 mA/cm^2 und 40 % Elektrolytfüllgrad ca. $0,1 \Omega$, entsprechend $0,65 \Omega \text{cm}^2/\text{A}$ beträgt. Auch bei Impedanzmessungen ohne Grundstrom macht sich aufgrund des Wechselstromes ein Widerstand in R_9 bemerkbar, der als additives Glied von $0,02 \Omega$ eingefügt wird. Mit einer Resonanzfrequenz von ca. $0,05 \text{ Hz}$ resultiert nach der Resonanzbedingung $C = 1/\omega R$ eine als konstant betrachtete Kapazität von ca. 30 F .

$$R_9(j, p_{CO_2}) = (0,65 \frac{\Omega \text{cm}^2}{A} \cdot j + 0,02 \Omega) \cdot \frac{0,135 \text{ bar}}{p_{CO_2}} \quad (7-9)$$

$$C_9 = \text{konst.} = 30 \text{ F} \quad (7-10)$$

Die Überprüfung des Reaktionsmodells aus Abschnitt 6.3 geschieht anhand der Simulation verschiedener Abhängigkeiten. Die von Prohaska, Kah etc [30], [57] beschriebenen und in Abbildung 6.24 dargestellten Bereiche unterschiedlicher Steigung im Arrhenius-Plot der Kathodenpolarisationen sollten durch das Modell wiedergegeben werden. Hierzu wurde die Temperaturabhängigkeit des Polarisationswiderstandes einer gleichstromdurchflossenen Kathode unter Standardbedingungen simuliert. Der Widerstand des Gleichstrompfades im vereinfachten Ersatzschaltbild aus Abbildung 6.30 ergibt sich nach den Gleichungen (7-1) bis (7-9) bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ und Standardgasen zu:

$$R_{pol}(T) = R_{4b}(T) + R_7(T) + R_8(T) + R_9 \quad (7-11)$$

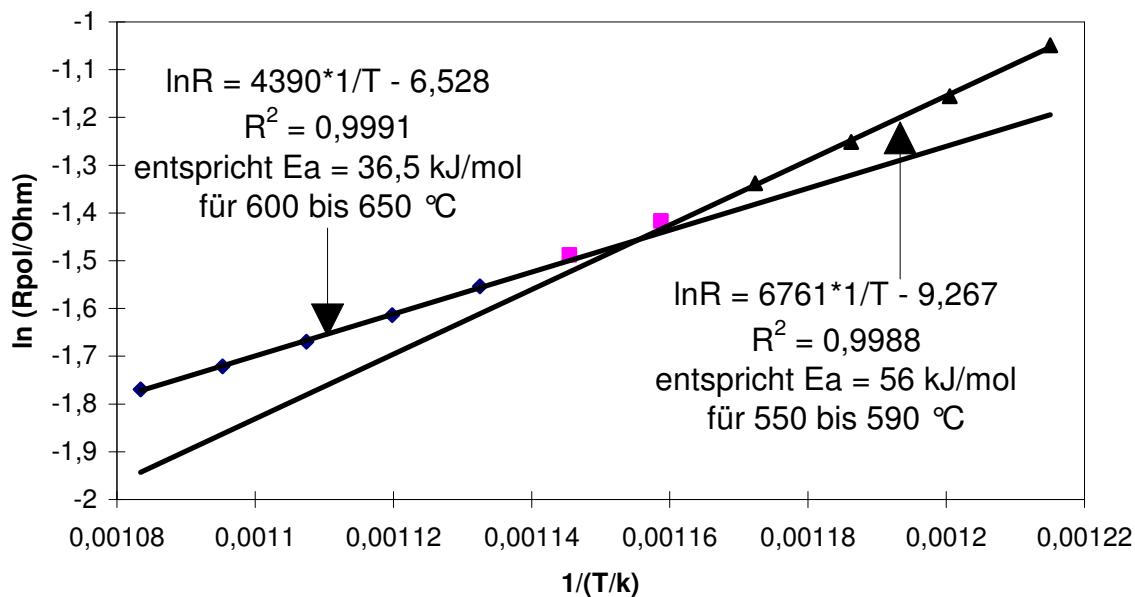


Abbildung 7.2 Arrheniusdiagramm der simulierten Polarisationswiderstände einer mit 40% Elektrolyt befüllten MCFC-Kathode unter Standardgas und 100 mA/cm^2

Die Arrheniusauftragung der simulierten Polarisationswiderstände in Abbildung 7.1 zeigt eine Aktivierungsenergie von ca. 36 kJ/mol im Temperaturbereich zwischen 600 und $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie eine Aktivierungsenergie von 56 kJ/mol im Bereich zwischen 550 und $590 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Übergang zwischen den Steigungen liegt mit ca. 590 bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ im experimentell beobachteten Bereich und kann ohne den häufig erwähnten Wechsel des

Reaktionsmechanismus [67] erklärt werden. Der Knick ist durch die oben genannten Überlagerungen mehrerer Polarisationsvorgänge verschiedenen Temperaturganges verursacht. Der Temperaturbereich des Steigungswechsels sowie die umgebenden Aktivierungsenergien können durch Variationen der Gleichungen (7-1) bis (7-9) verändert werden, indem man die Auswirkungen realer Größen wie Porespektrum, Elektrolytfüllgrad und Kathodengeometrie impliziert. Zur weiteren Überprüfung der Aussagen des erarbeiteten Reaktionsschemas und der Simulation werden je drei vollständige Spektren in den wesentlichen Variablen des Zellbetriebes simuliert: der Temperatur, der Stromdichte und des Kohlendioxid- bzw. Sauerstoffpartialdruckes.

7.2 Simulation von Impedanzspektren

Simulation der Temperaturabhängigkeit

Als Parameter der Simulation wurde der stromlose Betrieb unter Standard-Kathodengas bei 550, 600 und 650 °C in die Gleichungen (7-1) bis (7-10) eingesetzt und die ermittelten Werte in das Ersatzschaltbild aus Abbildung 6.30 zur Berechnung der Spektren integriert. Die mit 50 mF als konstant angesehene Doppelschichtkapazität wird nicht gesondert aufgeführt.

Temperatur	R_Ω	R_4, C_4	R_7	R_8, C_8	R_9, C_9
650 °C	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	20 mΩ	40 mΩ und 2,5 F	20 mΩ und 30 F
600 °C	72 mΩ	104 mΩ und 10 mF	52 mΩ	50 mΩ und 2,5 F	20 mΩ und 30 F
550 °C	91 mΩ	120 mΩ und 10 mF	148 mΩ	62 mΩ und 2,5 F	20 mΩ und 30 F

Tabelle 7.2 Berechnete Schaltelemente bei variierter Temperatur

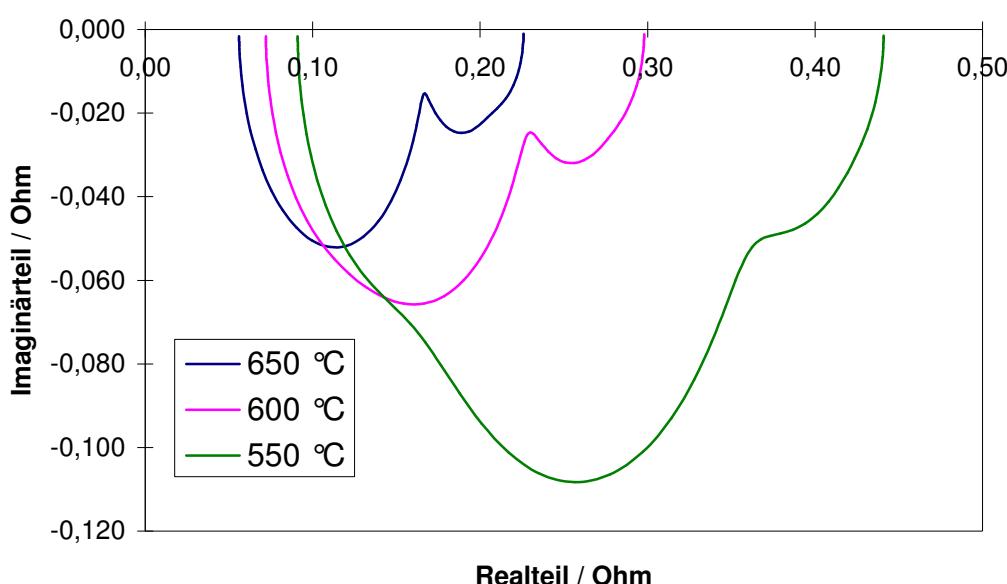


Abbildung 7.3 Simulierte 9 cm²-Kathodenspektren bei 650, 600 und 550 °C nach Tab. 7.2

Die simulierten Spektren in Abbildung 7.3 zeichnen die Tendenzen des gemessenen Temperaturganges aus Abbildung 6.18 in guter Übereinstimmung nach.

Simulation der Stromdichteabhängigkeit

In der Modellierung ist die aus der gemessenen Stromdichtevariation in Abbildung 6.27 bekannte Abhängigkeit des hochfrequenten Polarisationsvorganges nicht enthalten, zumal diese nur einen geringen Beitrag negativer Ordnung leistet und ausschließlich empirisch zu ermitteln wäre. Die Auswirkung einer erhöhten Oxidaktivität im Zuge steigender Sauerstoffreduktionsraten auf die Bildung der elektroaktiven Spezies unterliege willkürlichen Annahmen. Abbildung 7.4 zeigt die anhand Tabelle 7.3 simulierte Stromdichteabhängigkeit bei 650 °C und Standardgas, wobei die impedanzerhöhenden Effekte im rechten, niederfrequenten Teil der Spektren entsprechend der gemessenen Abhängigkeit zunehmen.

Stromdichte	R_Ω	R_4, C_4	R_7	R_8, C_8	R_9, C_9
0 A/cm ²	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	20 mΩ	40 mΩ und 2,5 F	20 mΩ und 30 F
0,08 A/cm ³	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	20 mΩ	87 mΩ und 2,5 F	72 mΩ und 30 F
0,16 A/cm ²	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	20 mΩ	134 mΩ und 2,5 F	124 mΩ und 30 F

Tabelle 7.3 Berechnete Schaltelemente bei variierter Stromdichte

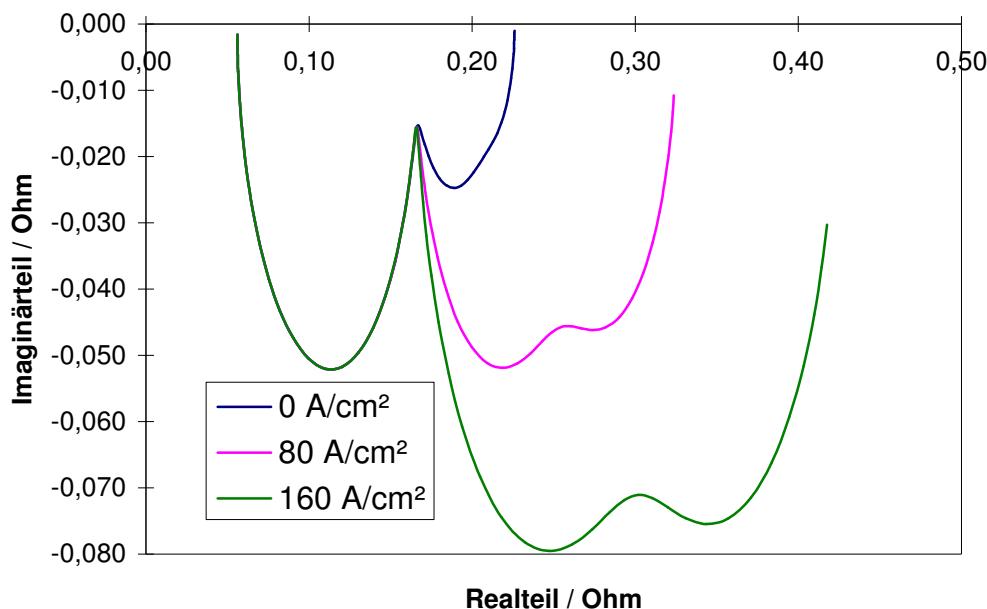


Abbildung 7.4 Simulierte Spektren bei verschiedenen Stromdichten, 650 °C und Standardgas

Simulation der Sauerstoff-Partialdruckabhängigkeit

Der Sauerstoffpartialdruck wirkt sich innerhalb des Modells auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Startreaktion (R_7) und auf die Gasdiffusionsimpedanz (R_8, C_8) in Tabelle 7.4 aus, wobei die anderen Elemente unberührt bleiben.

O ₂ -Druck	R _Ω	R _{4, C₄}	R ₇	R _{8, C₈}	R _{9, C₉}
0,190 bar	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	12 mΩ	28 mΩ und 5 F	20 mΩ und 30 F
0,095 bar	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	20 mΩ	40 mΩ und 2,5 F	20 mΩ und 30 F
0,048 bar	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	33,6 mΩ	56 mΩ und 1,25 F	20 mΩ und 30 F

Tabelle 7.4 Berechnete Schaltelemente bei variiertem Sauerstoffpartialdruck

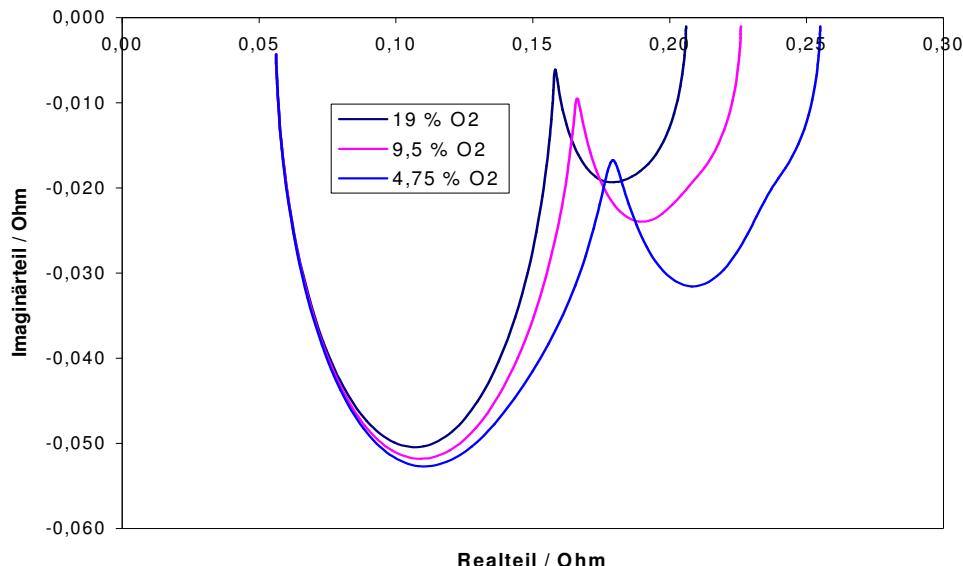


Abbildung 7.5 Simulierte Spektren bei variiertem Sauerstoffpartialdruck, stromlos bei 650 °C

Die Simulation beschreibt die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Abhängigkeit. Im linken Teil ist der partialdruckunabhängige Bereich zu erkennen gefolgt von dem überlagerten Bereich der Superoxidbildung mit einer Sauerstoffreaktionsordnung von + 0,75. Die positive Abhängigkeit von Sauerstoff ist stärker ausgeprägt als die negative vom Kohlendioxid in Abb. 7.6. Das Wachstum der Gasdiffusionsimpedanz beschreibt die Tendenz ebenfalls richtig, wenngleich das absolute Verhältnis zwischen hoch- und niederfrequentem Teil verzerrt ist.

Simulation der Kohlendioxid-Partialdruckabhängigkeit

Die innerhalb dieser Simulation beeinflussten Größen sind die Geschwindigkeit der Startreaktion in R_7 , die Gasdiffusions- und die Neutralisationsimpedanz (R_8, C_8, R_9, C_9). Letztere äußert sich in dem rechts anwachsenden, tiefstfrequenten Bogen, welcher sich normalerweise erst bei höheren Elektrolytfüllgraden (z.B. Abbildung 6.17) bemerkbar macht.

CO ₂ -Druck	R_Ω	R_4, C_4	R_7	R_8, C_8	R_9, C_9
0,270 bar	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	28 mΩ	20 mΩ und 5 F	10 mΩ und 30 F
0,135 bar	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	20 mΩ	40 mΩ und 2,5 F	20 mΩ und 30 F
0,067 bar	56 mΩ	90 mΩ und 10 mF	14 mΩ	80 mΩ und 1,25 F	40 mΩ und 30 F

Tabelle 7.5 Berechnete Schaltelemente bei variiertem Kohlendioxidpartialdruck

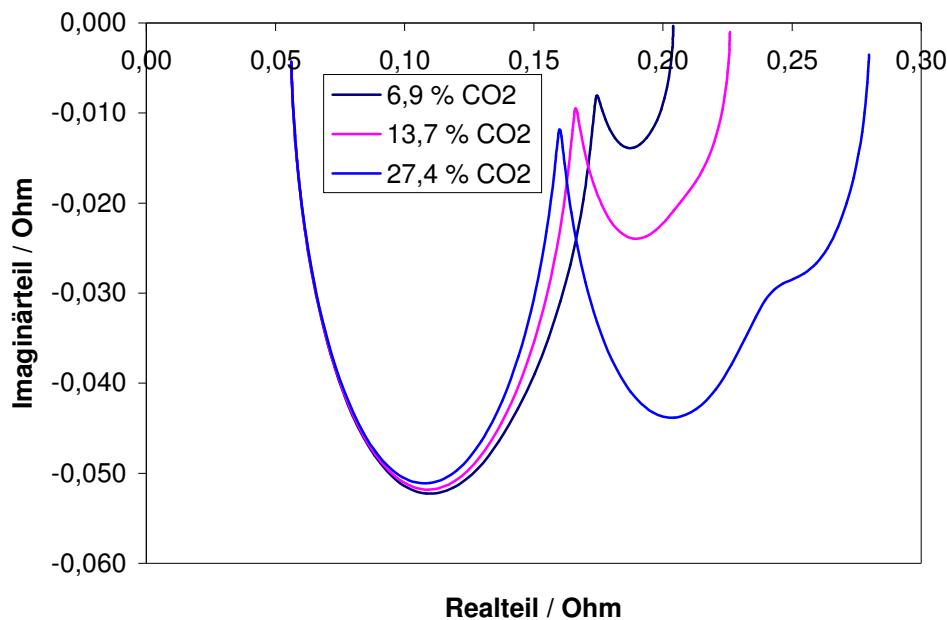


Abbildung 7.6

Simulierte Spektren bei variiertem Kohlendioxidpartialdruck

Die simulierte Abhängigkeit der Kathodenimpedanz vom Kohlendioxidpartialdruck liegt in guter Korrelation mit dem Experiment. Die konzentrationsunabhängige linke Zone wird von einem Bereich negativer Reaktionsordnung von - 0,5 gefolgt, bevor die Spektren in den niederfrequenten Gasdiffusionsbereich positiver Reaktionsordnung übergehen. Die Partialdruckabhängigkeit des Diffusionselementes ist mit einer Reaktionsordnung von + 1 stärker ausgeprägt als im Fall des Sauerstoffs in Abb. 7.5. Die tiefstfrequente Rekombinationsimpedanz wird bei kleinem CO₂-Partialdruck erkennbar.

7.3 Bewertung und Folgerungen

Die simulierten Impedanzspektren und deren Abhängigkeiten liegen in guter Übereinstimmung mit realen Messungen. Da hierbei halbempirisch vorgegangen wurde und gerade die treffend beschriebenen Abhängigkeiten in Form von prozessrelevanten Erwartungswerten modelliert wurden, kann das in Abschnitt 6.3 entwickelte Reaktionsmodell als plausibel betrachtet werden. Folgende Beobachtungen können als Folgerungen für das betrachtete System (Tapecast-Kathoden und 40 % Elektrolytfüllgrad) festgehalten werden:

- Ein konsistenter Reaktionsmechanismus aus einer Kombination notwendiger und plausibler Reaktionsschritte reicht aus, das Verhalten einer MCFC-Kathode zu beschreiben; der häufig postulierte Wechsel zwischen zwei Mechanismen scheint nicht vorzuliegen
- Durch Änderung elementarer Größen des Kathodenbetriebes, wie dem Elektrolytfüllgrad, können die Größenverhältnisse der einzelnen prozessbedingten Impedanzen zueinander beeinflusst werden. Dies bedeutet ebenso eine Einflussnahme auf die Temperaturabhängigkeit des Gesamtwiderstandes
- Eine MCFC-Kathode sollte der speziellen Zielsetzung entsprechend konzipiert werden; eine Kathode mit erhöhter Leistungsdichte bei 650 °C stellt andere Anforderungen als eine Tieftemperaturkathode bei Standardstromdichte
- Eine bisher in der MCFC-Literatur nicht erwähnte Art Adsorptionsimpedanz ist ein wahrscheinlicher Prozess, die sich bei den angestrebten Betriebstemperaturen unterhalb 600 °C besonders bemerkbar macht
- Als dominierende reduzierbare Sauerstoffspezies in eutektischem Li,K-Karbonat ist das Superoxidion am wahrscheinlichsten
- Die elektrochemische Durchtrittsreaktion scheint gegenüber der (nur) chemischen Bildungsreaktion von Superoxidionen vernachlässigbar zu sein, womit gerade bei Temperaturen unter 600 °C der Phasengrenze Elektrolyt / Gas eine höhere Bedeutung zukommt als der zwischen Elektrode und Elektrolyt
- Die Gasdiffusion als stromdichte- und partialdruckabhängiger Prozess ist im Bereich über 600 °C unter elektrischer Last einer von zwei langsamem Effekten
- Der zweite stark stromdichte- und (CO₂)-partialdruckabhängige, langsame Effekt ist die Rekombination von Oxidionen und CO₂ zu Karbonationen

Nach diesem Verständnis lassen sich die Spektren der üblicheren dry-doctoring-Kathoden bewerten, bei denen durch eine kleinere mittlere Porenweite die Grenzfläche Elektrolyt-Gas größer und somit die Impedanz der Startreaktion geringer ist. Die wenig separierten Spektren dieser Kathoden in den Abbildungen 6.13 und 6.14 können beurteilt und Schlüsse auch für diesen Kathodentyp gezogen werden. Ein weiteres Ziel dieser eher prinzipiellen Simulation sollte sein, die Grundlagen für ein differenziertes, ortsaufgelöstes Modell für große MCFC-Zellstapel zu legen. Hierzu ist zunächst eine Anpassung der Modellierung auf dry-doctoring-Kathoden mit 50 % Elektrolytfüllgrad erforderlich, was nicht Teil dieser Arbeit sein soll.

Zur Betrachtung der aus dem Reaktionsmodell ableitbaren Maßnahmen werden zwei Fälle behandelt; die Erhöhung der Leistungsdichte bei unveränderter Temperatur von 650 °C sowie eine Kathode, die bei einer Temperatur von ≤ 600 °C eine möglichst große Leistung aufweisen soll. Diese Empfehlungen werden als Tendenzen der weiteren Kathodenentwicklung angesehen.

Maßnahmen zur Erhöhung der Leistungsdichte bei 650 °C

Der wesentliche Impedanzbeitrag in den Spektren üblicher dry-doctoring-Kathoden (Abb. 6.13 und 6.14) scheint bereits bei stromlosem Betrieb im Wesentlichen durch eine Gasdiffusionshemmung zu bestehen. Ein geringerer Elektrolytfüllgrad sowie der Einsatz von faserigen Porenbildnern könnten geeignet sein, die Gasdiffusionshemmung zu verringern. Eine Unterteilung der Kathode in zwei funktionsgetrennte Schichten könnte geeignet sein, die Diffusionshemmung herabzusetzen. Der matrixabgewandte Teil wäre für den Gatransport auszulegen während die dickenreduzierte mikroporöse Schicht für die elektrochemische Reaktion optimiert werden kann. Zur Umsetzung / Kontrolle siehe Abschnitt 8.4.

Maßnahmen zur Absenkung der Betriebstemperatur auf ≤ 600 °C

Aus der Temperaturabhängigkeit in Abbildung 6.16 ist zu erkennen, dass der mittelfrequente, der Bildungsreaktion von Superoxidionen zugeschriebene Prozess den größten Impedanzbeitrag leistet. Eine Erhöhung der Bildungsrate sollte durch eine Vergrößerung der Grenzfläche Elektrolyt / Gas erreicht werden, was durch ein feinporigeres Elektrodensystem bzw. durch Einsatz eines kleineren Nickelpulvers möglich ist. Des weiteren kann ein erhöhter Elektrolytfüllgrad dazu beitragen, die Relation zwischen der stark temperaturabhängigen Startreaktionsimpedanz und der wenig temperaturabhängigen Diffusionsimpedanz für einen Niedertemperaturbetrieb günstiger zu gestalten. Die Überprüfung dieser Hypothese wurde in EZ-193, Abschnitt 8.4 durchgeführt.

Kapitel 8

Resultate der Labor-Monozellversuche

8.1 EZ-186 / Neue Referenzelektrode

Ziel dieses Versuches war, den Ursprung des induktiven Impedanzelementes um 0,2 Hz in Kathodenspektren aus Labor-Monozellen zu untersuchen. Dieser induktive Effekt war in referenzelektrodenfreien Halbzellenversuchen nicht zu beobachten, was auf einen Artefakt des Monozellenaufbaus bzw. der bisherigen Referenzelektroden schließen ließ.

Der Aufbau der alternativen Referenzelektrode entspricht denen mit separater Gasversorgung, die in Tiegelversuchen zum Einsatz kamen (Abschnitt 3.3). Der Durchmesser des einseitig geschlossenen Korundrohres (runder Abschluss) betrug 9 mm und die Laserbohrung war senkrecht am untersten Punkt der Elektrode angebracht. Diese elektrolytgefüllte Bohrung stellte den Kontakt zur Elektrolytmatrix der EZ-186 dar. Der Ort dieses Kontaktes war der Randdichtungsbereich (wet-seal) außerhalb der aktiven Zellfläche an der Zellecke höchster Stromdichte (Anodengaseingang / Kathodengaseingang im Kreuzflussbetrieb).

Abbildung 8.1 zeigt die Impedanzspektren (Nyquistdarstellung) eines (kapazitiven) RC- und eines (induktiven) RL-Gliedes sowie deren mögliche Überlagerungen. Diese Überlagerungen verdeutlichen, dass ein Bereich rückläufiger Impedanz (Induktiver Loop, IL) resultieren kann und dass ferner bei geringfügig verschiedenen Zeitkonstanten die Erscheinung beider Impedanzelemente in ihrer Größe verfälscht werden. Dieser Umstand kann zur Erklärung des Effektes herangezogen werden, dass das Verhältnis der Impedanzelemente K2 zu K1 in Kathodenspektren aus Laborzellen geringer ist als in Halbzellentests, da das K2-Element durch Überlagerung mit dem induktiven Anteil verkleinert erscheint.

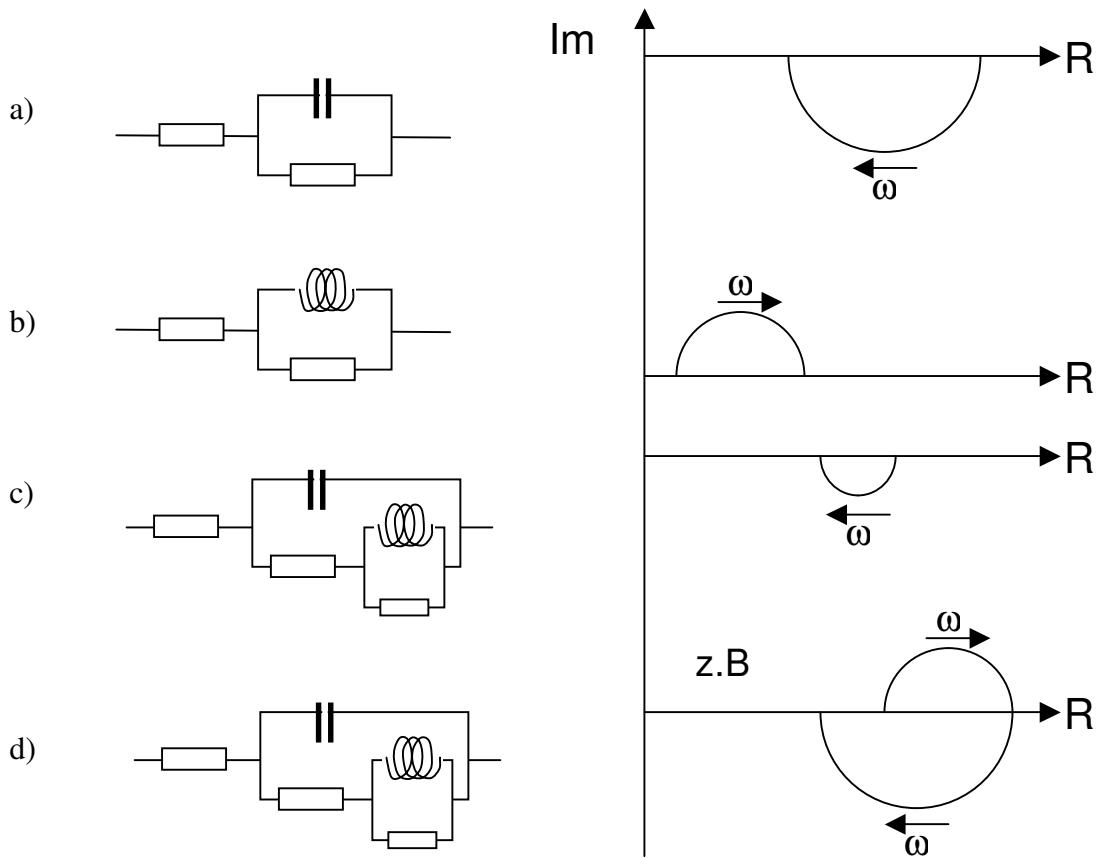


Abbildung 8.1 a) RC-Glied der Zeitkonstante τ_R mit Ortskurve
b) LC-Glied der Zeitkonstante τ_L mit Ortskurve
c) Kombination mit gleichen Zeitkonstanten $\tau_R = \tau_L$
d) Kombination mit verschiedenen Zeitkonstanten z.B. $\tau_L \gg \tau_R$

Im Monozellversuch EZ-186 [68] mit herkömmlicher und modifizierter Referenzelektrode konnte gezeigt werden, dass bei Kathodenimpedanzmessungen das induktive Element IL nur auftrat, wenn die Referenzelektrode innerhalb der aktiven Zellfläche positioniert war. Abbildung 8.2 zeigt zwei Kathodenspektren dieser Monozelle mit Bezug zu den verschiedenen Referenzelektroden. Bei Nutzung der zellinternen Referenz resultierte die aus Kapitel 6.1 vertraute Form der Kathodenspektren. Ferner war zu beobachten, dass die Realbreite des Induktiven Loops IL vom Wasserstoffpartialdruck auf der Anodenseite abhing.

Die Referenzelektrode mit separater Gasversorgung und Elektrolytkontakt im äußeren (wet-seal) Bereich zeigt kein induktives Element. Neben einem erhöhten Ohmschen Widerstand fällt ein vergrößertes K2-Element sowie ein erhöhter Polarisationswiderstand auf. Die Zunahme des Polarisationswiderstandes gegenüber dem herkömmlichen Spektrum beträgt ca. $1,5 \text{ m}\Omega$.

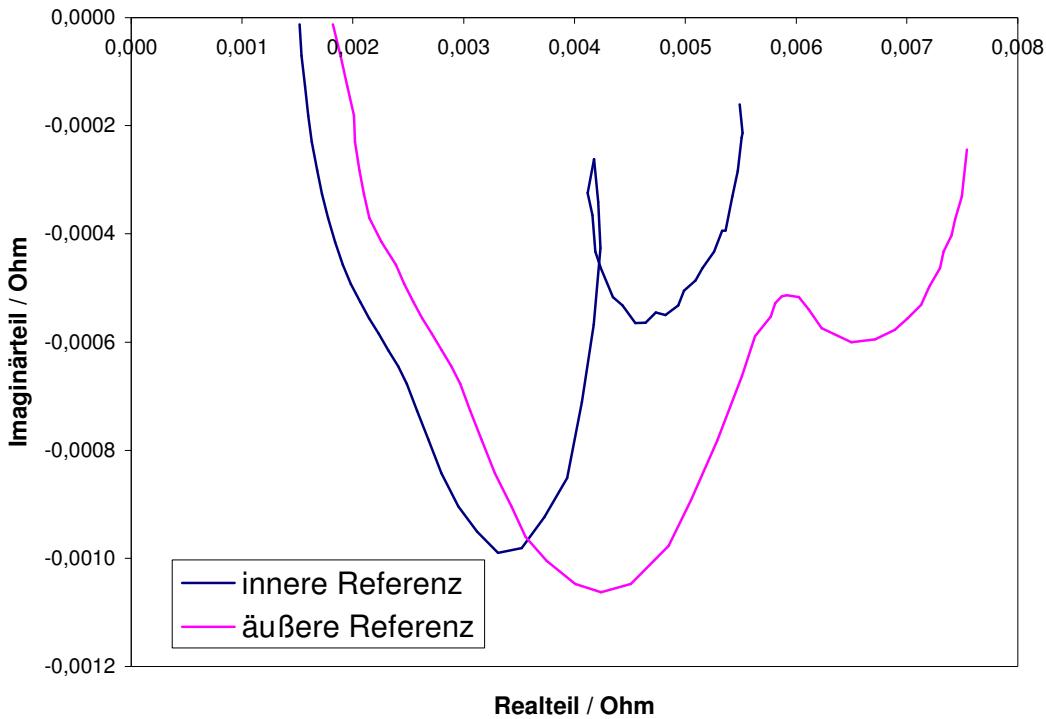


Abbildung 8.2 Kathoden-Impedanzspektren der EZ-186 im Standardbetrieb ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$, Standardgas und 160 mA/cm^2) gegen eine herkömmliche und eine neue Referenzelektrodenkonstruktion.

Der Grund, aus dem die Störung nur unterhalb einer charakteristischen Frequenz auftritt, ist durch den Umsatz während einer Halbwelle des Spektrums bedingt. Der differentielle Umsatz, der durch den Ladungstransfer einer Halbwelle entsteht, reicht bei hohen Frequenzen nicht aus, um die Gaskonzentrationen merklich zu beeinflussen. Unterhalb dieser Frequenz wird während einer Halbwelle das Gas in der Anodenhalbzelle in ein neues Gleichgewicht entsprechend des vorgegebenen sinusförmigen Potential-Zeit-Programmes gebracht und verändert das Potential der Referenzelektrode derart, dass es dem Kathodenpotential in gewissem Umfang folgt.

Diese Potentialbewegung der herkömmlichen (in der Zellfläche positionierten) Referenzelektrode gegenüber der im Randbereich angebrachten konnte durch einen Sonderversuch gezeigt werden (Abb. 8.4): An der Laborzelle EZ-186 wurde ein Kathoden-Impedanzspektrum gegen die innere Referenz gefahren und gleichzeitig die (sinusförmige) Potentialdifferenz zwischen innerer und äußerer Referenzelektrode mit einem Oszilloskop gemessen, wobei deren Amplitude über der jeweiligen Frequenz des Spektrums aufgetragen wurde (Abbildung 8.3). Unter 500 mHz erschien die postulierte Potentialdifferenz und lief unterhalb 80 mHz einem Grenzwert von ca. $1,6\text{ mV}$ entgegen. Durch das „Nachlaufen“ des Referenzpotentials in Richtung des Kathodenpotentials erscheint das dU/dI unterhalb dieser Frequenzgrenze geringer als real und macht sich in Form der abnehmenden Kathodenimpedanz (Scheininduktivität, IL-Artefakt) bemerkbar.

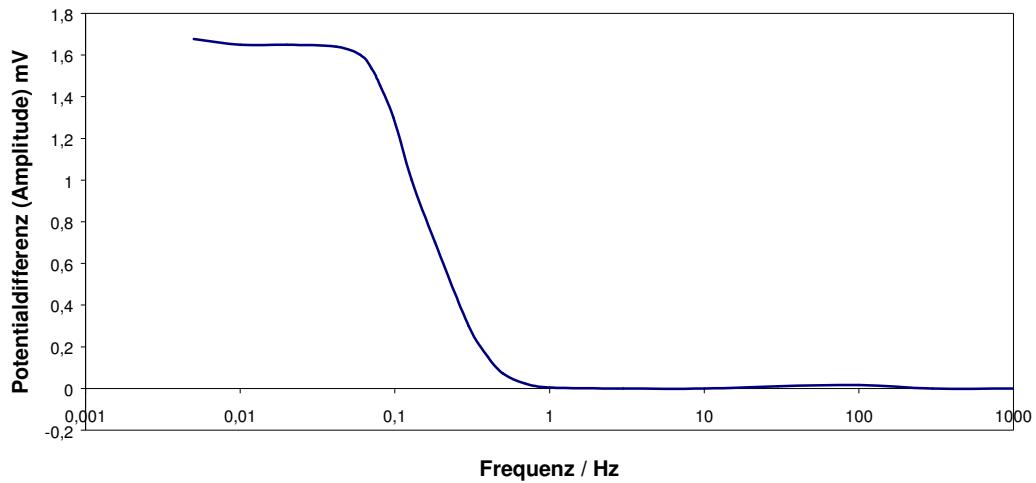


Abbildung 8.3 Amplitude der sinusförmigen Potentialdifferenz zwischen innerer und äußerer Referenzelektrode über der Frequenz eines gleichzeitig aufgenommenen Kathoden-Impedanzspektrums zur Erklärung von IL

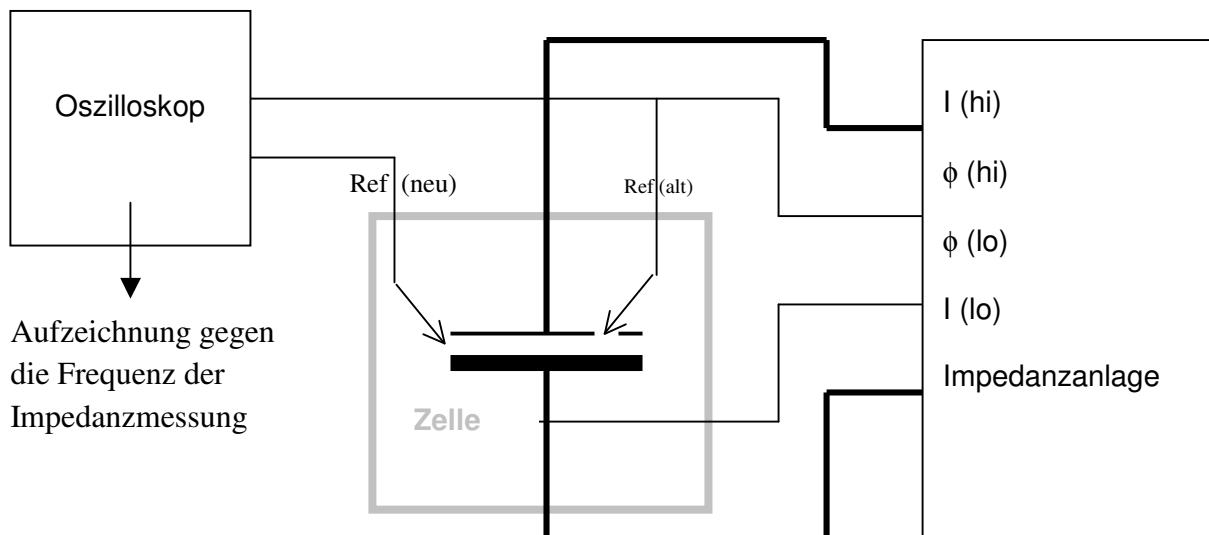


Abbildung 8.4 Experimenteller Aufbau zur Erfassung der Messkurve aus Abb. 8.3

Obwohl dieser Artefakt der Referenzelektrode Verfälschungen in den Kathodenspektren von Laborzellen hervorruft, sind die Messungen unter konstanten Bedingungen auf der Anodenseite vergleichbar und zur Interpretation geeignet. Das Impedanzelement K1 oberhalb 2 Hz sollte gänzlich unberührt bleiben, während K3 (unterhalb 100 mHz) im Nyquist-Diagramm lediglich entlang der Realachse verschoben erscheint.

8.2 EZ-160 / Kupferoxidbeschichtete NiO-Kathode

Aufgrund des in Abschnitt 5.2 untersuchten elektrochemischen Verhaltens von Kupferoxid in Karbonatschmelzen wurde der Versuch unternommen, die in der Literatur als geschwindigkeitsbegrenzenden Schritt beschriebene elektrochemische Durchtrittsreaktion katalytisch zu beschleunigen. Kupferionen besitzen die Fähigkeit, im Bereich des Kathodenpotentials einen schnellen Wechsel der Oxidationsstufe eingehen zu können. Aus den cyclovoltametrischen Messungen ging nicht hervor, ob dieser Wertigkeitswechsel vornehmlich von gelösten Kupferionen vollzogen wird (→ homogene Redoxkatalyse, Mediation), oder ob der Wechsel an Oberflächenzuständen der Kupferoxidschicht (→ heterogene Redoxkatalyse) stattfindet.

Die Beschichtung der Kathode mit Kupfer(oxid) wurde im metallischen Stadium des gesinterten Nickel-Kathodenvorläufers durchgeführt. Hierzu wurde diese mikroporöse Nickelplatte (21 % Ni-Feststoffanteil, mittlerer Porenradius nach Hg-Porosimetrie 2-3 μm) mit der Menge 2-molarer Kupfer(II)nitratlösung durch Aufpipettieren getränkt, so dass eine 5% (w/w) Beschichtung mit Kupfer resultierte. Die Abscheidung erfolgte durch eine direkte Redoxreaktion zwischen metallischem Nickel und Kupfer(II)ionen zu Nickelionen und metallischem Kupfer. Nach dem Trocknen der Lösung wurde die verbleibende Salzmenge an Kupfernitrat / Nickelnitrat thermisch (400 °C unter Luft) in die Oxide zersetzt. Abbildung 8.5 zeigt die Kathodenseite der EZ-160 aus dem kupferbeschichteten Nickel-Kathodenvorläufer mit Referenzelektrode, dem Kathodenstromkollektor, der Kathodenblechwanne und dem Kathodenzellrahmen (von oben nach unten).

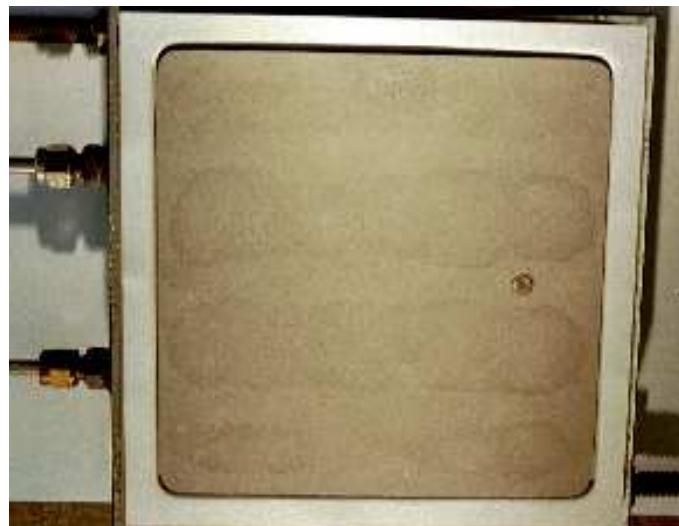


Abbildung 8.5 Kathodenseitiger Aufbau der EZ-160 mit beschichteter Kathode

Die Kennlinie der EZ-160 unter den Standardbedingungen in Hinsicht auf Gasnutzungen und Partialdrücken ist in Abbildung 8.6 für Betriebstemperaturen von 650, 625 und 600 °C wiedergegeben. Die über den Standardwerten liegende Zellspannung von 750 mV bei 650 °C und 160 mA/cm² ist vorwiegend auf einen geringen Ohmschen Widerstand zurückzuführen. Der ohmsche Zellwiderstand der EZ-160 betrug ca. 1,5 mΩ im Gegensatz zu 2,0 mΩ bei Standardzellen. Diese Differenz entspricht einem Gewinn an Zellspannung von 20 mV.

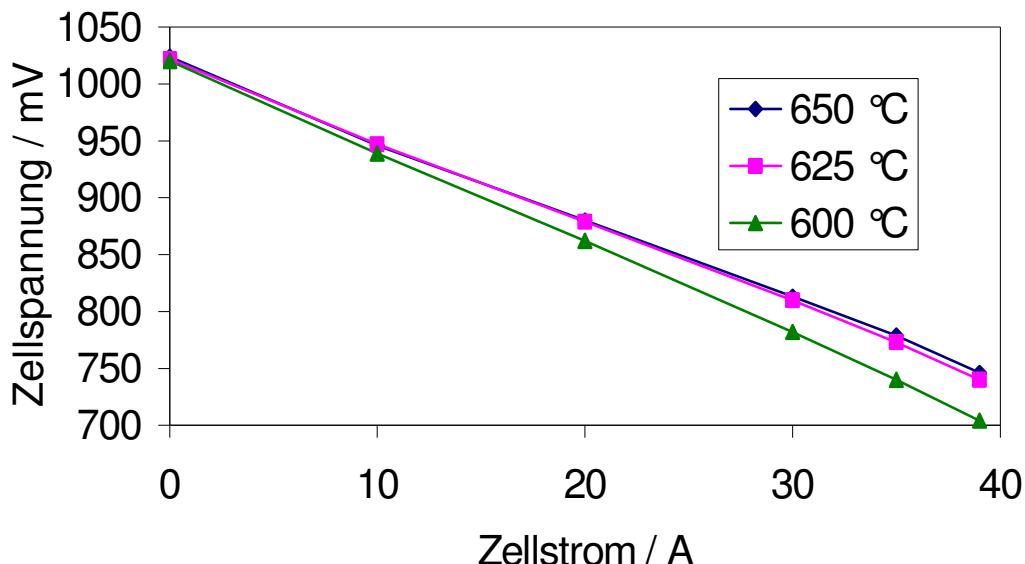


Abb. 8.6 Kennlinien der EZ-160 bei 650, 625 und 600 °C, Bedingungen siehe Text

Auffällig ist die geringe Spannungsabnahme bei dem Temperaturschritt von 650 auf 625°C. Beim anschließendem Aufheizen der Zelle von 600 auf 650 °C konnte dieser Effekt tendenziell reproduziert werden. Die Kathodenspektren dieser Zelle in Abschnitt 6.1 zeigten im Vergleich zu Standardkathoden keine auffälligen Veränderungen, weshalb nicht von einer maßgeblichen Reaktionsbeschleunigung durch Katalyse der Durchtrittsreaktion ausgegangen werden kann. Dieser Umstand ist anhand des in Abschnitt 6.3 entwickelten Reaktionsmodells nicht verwunderlich, da der hemmende Beitrag des Durchtrittsprozesses zur Gesamt-Reaktionshemmung vernachlässigbar erscheint und auch eine erfolgreiche Durchtrittskatalyse nicht zu erhöhten Zellleistungen führen sollte.

In Abbildung 8.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung der EZ-160 bei einer Stromdichte von 160 mA/cm² im Vergleich zu anderen Zellen dargestellt. EZ-153 enthielt eine Kathode, bei der die Durchtrittsreaktion durch Zusatz von Cerdioxidteilchen katalysiert werden sollte. EZ-167 beinhaltete eine unveränderte Nickeloxidkathode aus neuerer Fertigung und EZ-80 stellt die Leistung einer älteren Referenzzelle dar. Die mittlere Temperaturabhängigkeit der Zellleistung von EZ-160 und EZ-153 sollte bei signifikanter katalytischer Beschleunigung der Kathodenreaktion geringer ausfallen als bei der nicht katalysierten EZ-167 bzw. die absoluten Leistungswerte deutlich höher liegen. Innerhalb der Toleranzen der Reproduzierbarkeit von Leistung und Temperaturgang ist kein Unterschied zwischen den aktivierten und der neueren, nichtaktivierten Zelle festzustellen.

8.3 EZ-167 / Einflüsse von Wasserdampf im Kathodengas

Die Laborzelle EZ-167 wurde zur Untersuchung des Einflusses der Kathodengasfeuchte auf Zelleistung und ausgewählte lebensdauerbegrenzende Effekte (Korrosion, Kurzschlussbildung durch Nickelabscheidung) mit Standard-Zellkomponenten betrieben. Wasserdampf wurde in der Literatur zumeist als Inertgas im Kathodenraum einer MCFC beschrieben. Aus diesem Grund werden MCFC-Laborzellversuche in der Regel mit einer weitgehend trockenen Gasmischung betrieben, in dem ein Großteil des Wasserdampfes des System-Kathodengases durch Stickstoff ersetzt wurde. Im Fall der 167 wurde die Feuchte des Kathodengases von 3% (Labor-Standard) über 10% auf 20% gesteigert (Systemgas), wobei die Partialdrücke von Sauerstoff und Kohlendioxid konstant gehalten wurden und Stickstoff als Balanzgas diente. Abbildung 8.7 zeigt die Kennlinien der EZ-167 bei verschiedenen Kathodengasfeuchten.

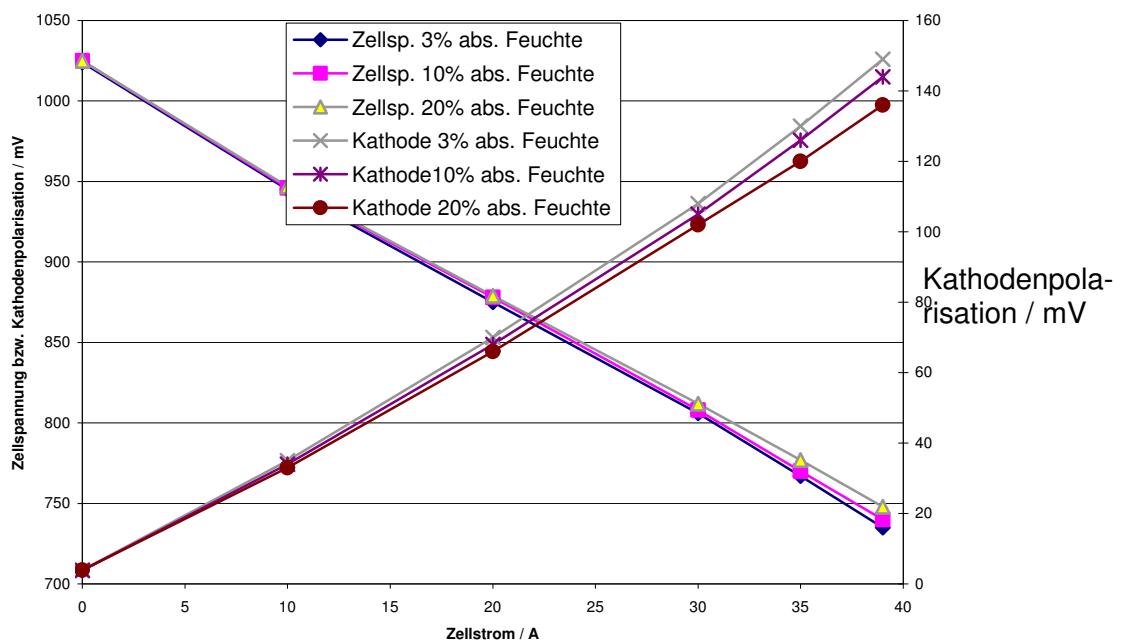


Abb. 8.7 Kennlinien und Kathodenpolarisationen der EZ-167, verschiedene Feuchten

Erwartungsgemäß besitzt die Kathodengasfeuchte keinerlei Einfluss auf die stromlose Zellspannung oder die stromlose Kathodenpolarisierung. Die Zellspannung unter Volllast (160 mA/cm² entspr. 39 A Zellstrom) nimmt nahezu proportional zur Kathodengasfeuchte zu. Dieser Gewinn an Zellspannung findet sich vollständig in einer Verringerung der Kathoden-Polarisationsverluste wieder. Die Abnahme des Kathodenpolarisationswiderstandes mit zunehmender Feuchte des Kathodengases war ebenfalls in den Kathoden-Impedanzspektren aus Abbildung 6.12 zu entnehmen. Der Mechanismus, nach dem Wasserdampf in die Kathodenreaktion beschleunigend eingreift, ist noch ungeklärt [69]. Als mögliche Ursachen kommen eine Beeinflussung des Benetzungsverhaltens mit Konsequenzen für Elektrolytfilmverteilung und Gasleitfähigkeit in Frage sowie ein Eingreifen in die Bildungsreaktion(en) der reduzierbaren ionischen Sauerstoffspezies. Der letztere Einfluss ließe sich über eine Gleichgewichtsreaktion von Wasser mit Karbonat zu Hydrogenkarbonationen formulieren, die ihrerseits mit Hydroxid- und Oxidionen in Beziehung stehen, deren Aktivität in die Bildungsrate von Per- und Superoxidionen eingehen. Abbildung 8.8 zeigt die Temperatur-

abhängigkeit der EZ-167-Zellspannung bei verschiedenen Zellströmen. Auffällig ist die starke Spreizung der Kurven gleicher Ströme von 0 bis 30 A, während die 30, 35 und 39A-Kurven nahezu nur parallelverschoben sind.

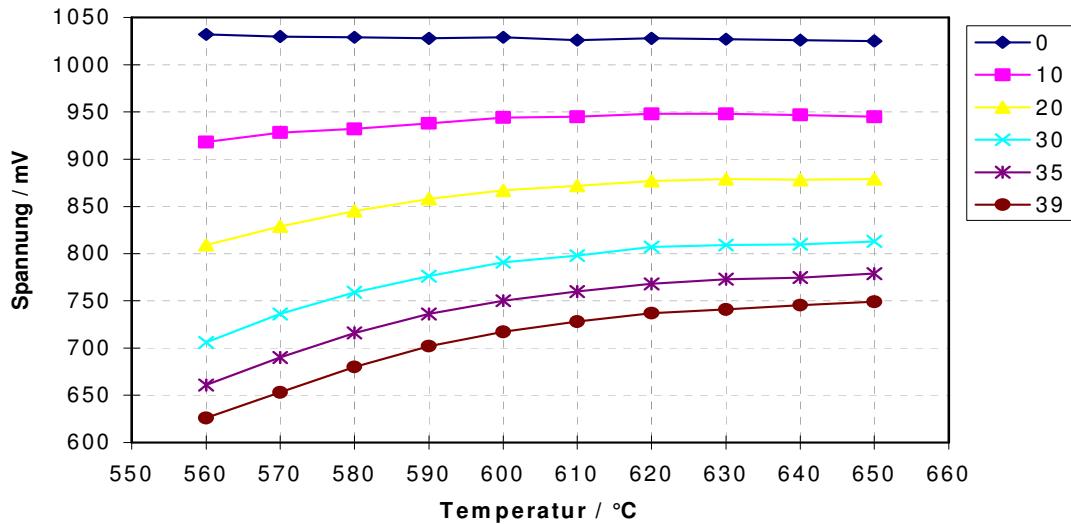


Abbildung 8.8 Temperaturabhängigkeit der EZ-167-Zellspannungen bei verschiedenen Strömen unter feuchtem Kathodengas (20% abs.)

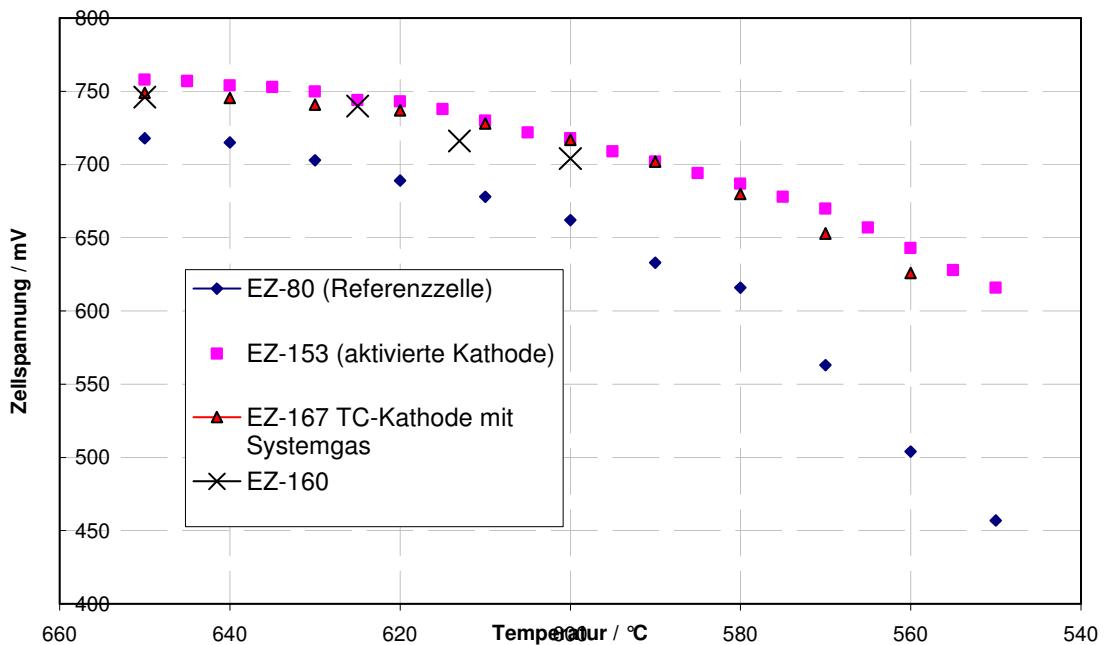


Abbildung 8.9 Gegenüberstellung von Temperaturabhängigenzen der Zellleistungen der im Text beschriebenen Zellen EZ-160, 167 und Vergleichszellen

Der Vergleich der neueren Zellen (153, 160, 167) untereinander zeigt keine signifikanten Unterschiede der Zellleistungen innerhalb der Grenzen der Reproduzierbarkeit, wobei die Kathode aus reinem Nickeloxid mit den kupfer- bzw. ceraktivierten Zellen [70] gleichzieht.

Unter Berücksichtigung des möglichen Einflusses von Wasserdampf auf die Basizität des Elektrolyten blieb zu überprüfen, inwieweit die Gleichgewichtslöslichkeit von Nickeloxid und die damit verbundene in der Matrix abgeschiedene Nickelmenge betroffen ist. Diese Menge ist ein Maß für die zu erwartende Lebensdauer einer Zelle bis zum Eintreten des internen Kurzschlusses über ein die Elektroden verbindendes Nickelband. Abbildung 8.10 zeigt die flächenbezogenen Nickelmengen in der Matrix einer Standardzelle nach 1000 Stunden in Abhängigkeit der Zellposition. Abbildung 8.11 enthält die analogen Werte der EZ-167 nach 1000 Stunden Betrieb unter feuchtem Kathoden-Systemgas. Die erhöhte Gasfeuchte scheint die Nickelmenge nicht zu beeinflussen und weist folglich keinen Einfluss auf den Zeitpunkt des Kurzschlusses auf.

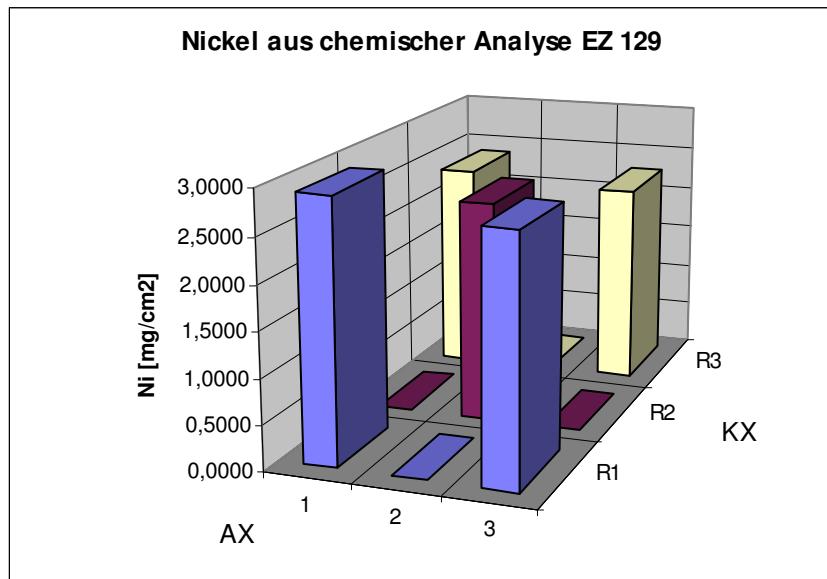


Abbildung 8.10 Nickelabscheidung in der Elektrolytmatrix einer Standardzelle nach 1000 h Betriebsdauer unter Standard-Kathodengas mit 3 % abs. Feuchte

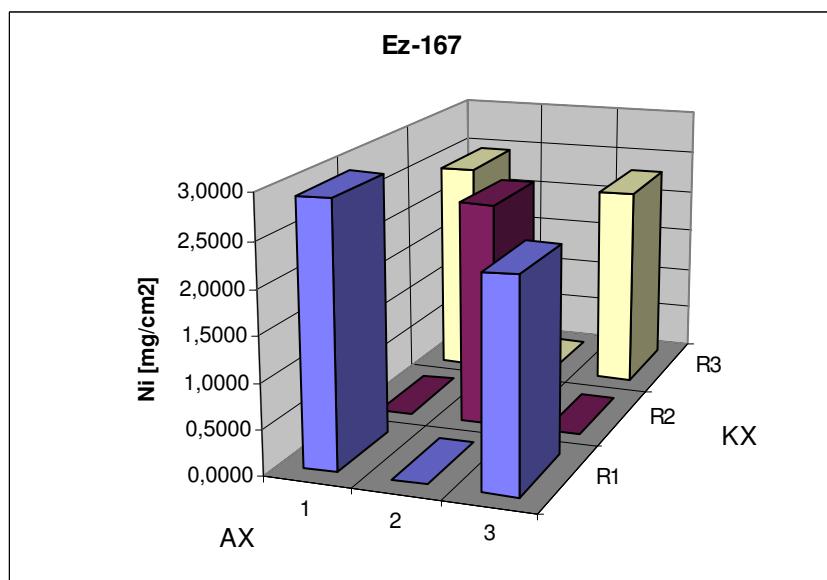


Abbildung 8.11 Nickelabscheidung in der Elektrolytmatrix der EZ-167 nach 1000 h Betriebsdauer unter Kathoden-Systemgas mit 20 % absoluter Feuchte

8.4 EZ 193 / Umsetzung der Folgerungen in der EUROZelle

Die Ergebnisse der innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zusammen mit den Resultaten anderer im Hause der MTU durchgeführten Promotionen zu einem grundsätzlich neuen Zellkonzept für MCFCs umgesetzt. Die von M. Bednarz und M. Steinfort konzipierte EUROZelle kombiniert ein vereinfachtes mechanisches MCFC-Design mit neuartigen Elektrodensystemen und wurde entworfen, um eine Verringerung der Arbeitstemperatur auf 600 °C realisieren zu können. Als ein wesentlicher Impedanzbeitrag in MCFC-Kathoden wurde die Gasdiffusionshemmung innerhalb der mikroporösen Struktur identifiziert, der über die Diffusionsimpedanz hinaus zur Ausbildung abgeschatteter Kathodenbereiche führt.

Für die neuartige Kathode wurde eine Funktionstrennung in zwei verschiedene Schichten durchgeführt. Die der Matrix zugewandte Seite besteht aus einer dünnen foliengegossenen Schicht analog zu tapecast-Kathoden, die durch ihre mikroporöse Struktur die elektrochemische Funktion gewährleistet. Die dem Stromkollektor zugewandte Seite besteht aus einer groben, makroporösen Sinterstruktur, welche die elektronische Leitfähigkeit, mechanische Stabilität und den Gastransport zur mikroporösen Schicht sicherstellt. Abbildung 8.12 zeigt einen Vergleich zwischen konventionellen tapecast-, dry-doctoring und einer neuartigen EUROZell-Kathoden mit Funktionstrennung.

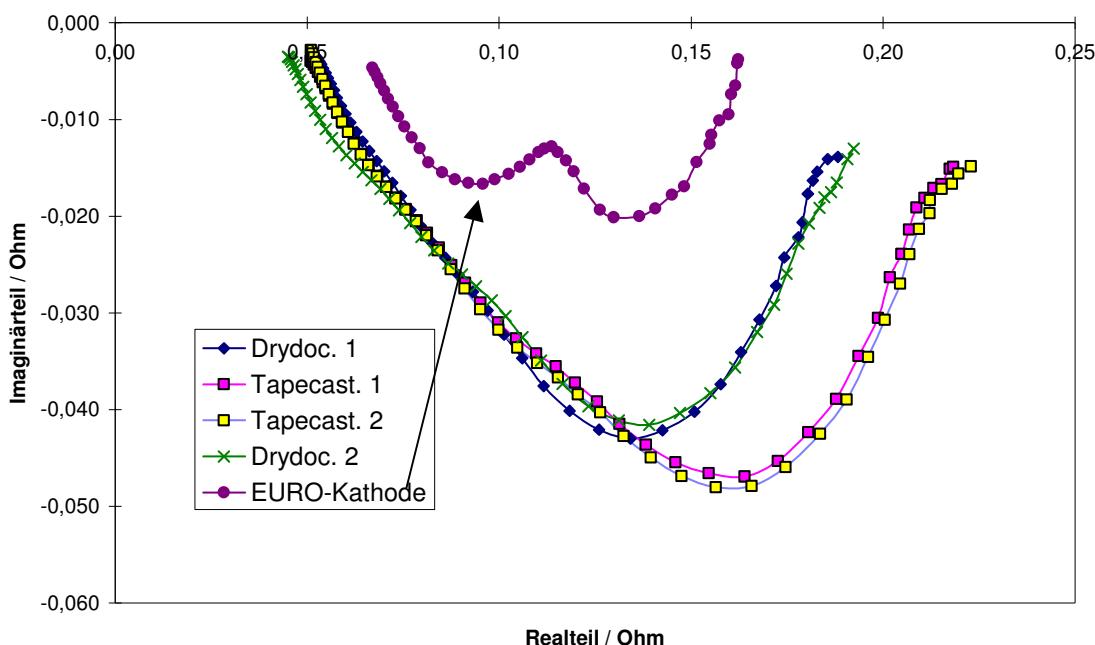


Abbildung 8.12

Vergleich der EUROZell-Kathode zu konventionellen dry-doctored- und tapecast-Kathoden im 9 cm²-Halbzellenteststand

Der Gesamtwiderstand der EUROZell-Kathode ist mit 160 mOhm signifikant geringer als die der konventionellen Kathodentypen, obwohl noch ein erhöhter ohmscher Widerstand vorliegt. Der auffälligste Unterschied ist ein deutlich geringer ausgeprägter Gasdiffusionswiderstand; dem Effekt, der durch die Funktionstrennung beabsichtigt war.

Ein wesentlicher Vorteil für die Verringerung dieses Impedanzbeitrages ist dessen starke Stromdichte- und Partialdruckabhängigkeit, was im Betriebszustand unter elektrischer Last und Gasumsatz von besonderer Bedeutung ist (nicht im Halbzellenteststand messbar). Eine wichtige Konsequenz aus der verbesserten Leistungscharakteristik der EUROZell-Kathoden ist die Möglichkeit, die Betriebstemperatur der MCFC abzusenken und zu erhöhten Lebensdauern zu gelangen. Die im Halbzellenteststand gemessene Temperaturabhängigkeit in Abbildung 8.13 lässt erwarten, dass die Leistung einer EUROZelle bei 600°C im Bereich der Leistung von Standardzellen bei 650°C liegt.

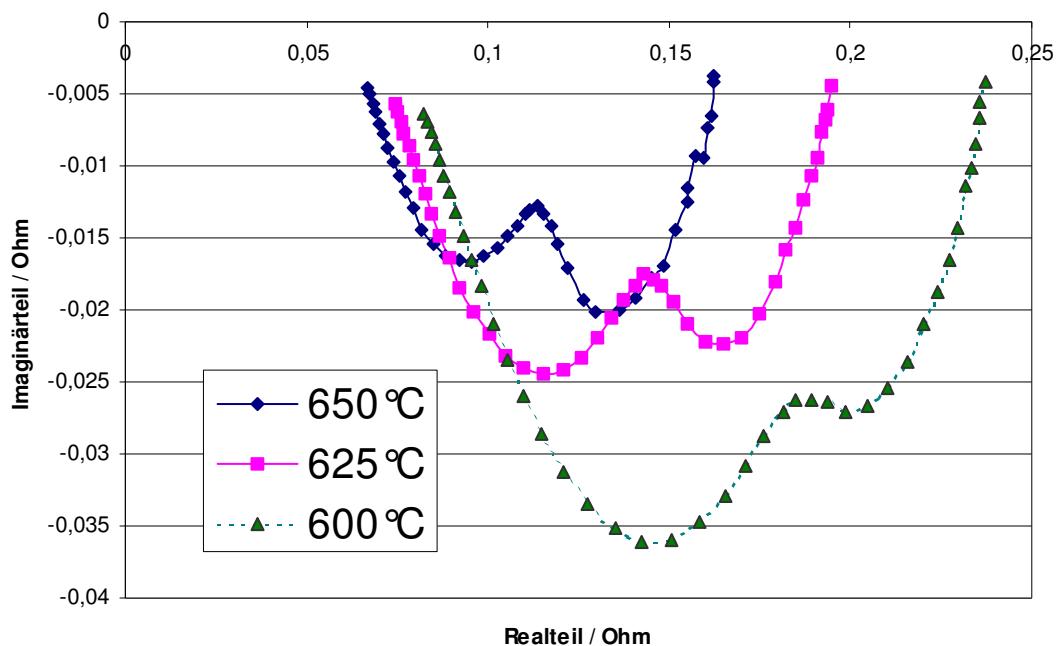


Abbildung 8.13

Impedanzspektren eines 9 cm² EUROZell-Kathodenstapels bei variierter Betriebstemperatur unter Standard-Kathodengas

Die Aktivierungsenergie der Gesamt-Kathodenreaktion beträgt nach Abbildung 8.14 für diesen Kathodentyp ca. 50 kJ/mol im Temperaturbereich zwischen 650 und 600 °C.

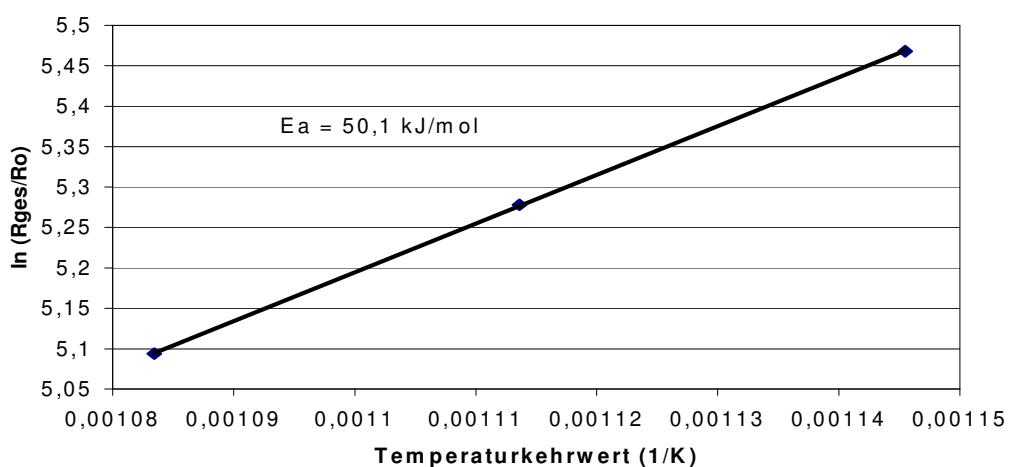


Abbildung 8.14

Arrheniusauftragung des Gesamtwiderstandes aus Abb. 8.13

Innerhalb des mit einer gleichartigen Kathode ausgestatteten 250 cm^2 Laborzellentests EZ-193 wurde die Temperaturabhängigkeit des Zellleistung bzw. der Zellspannung bei einer Stromdichte von 160 mA/cm^2 bei verschiedenen Elektrolytfüllgraden der Kathode untersucht. Die erste Variation der Betriebstemperatur wurde bei einem Füllgrad von 40 % aufgenommen. Bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden 2 g Elektrolyt nachgefüllt und die Messung der Temperaturabhängigkeit wiederholt. In Abschnitt 6.2 wurde der Einfluss der Elektrolytbefüllung auf die Relationen der einzelnen Impedanzelemente aufgezeigt. Da die mit den einzelnen Impedanzelementen korrespondierenden Prozesse unterschiedliche Aktivierungsenergien besitzen, wurde ein Einfluss des Füllgrades auf den Leistungs-Temperaturgang vorhergesagt. Abbildung 8.14 zeigt den Temperaturgang der Zellleistung bei 40 und 60 % (v/v) Elektrolytbefüllung des freien Kathoden-Porenvolumens. Der postulierte Effekt wird besonders in der Auftragung der Spannungsänderung pro Temperatureinheit in mV/K auf der Sekundärachse deutlich. Eine weitere Zugabe von Elektrolyt war nicht möglich, da das primäre Versuchsziel gefährdet würde.

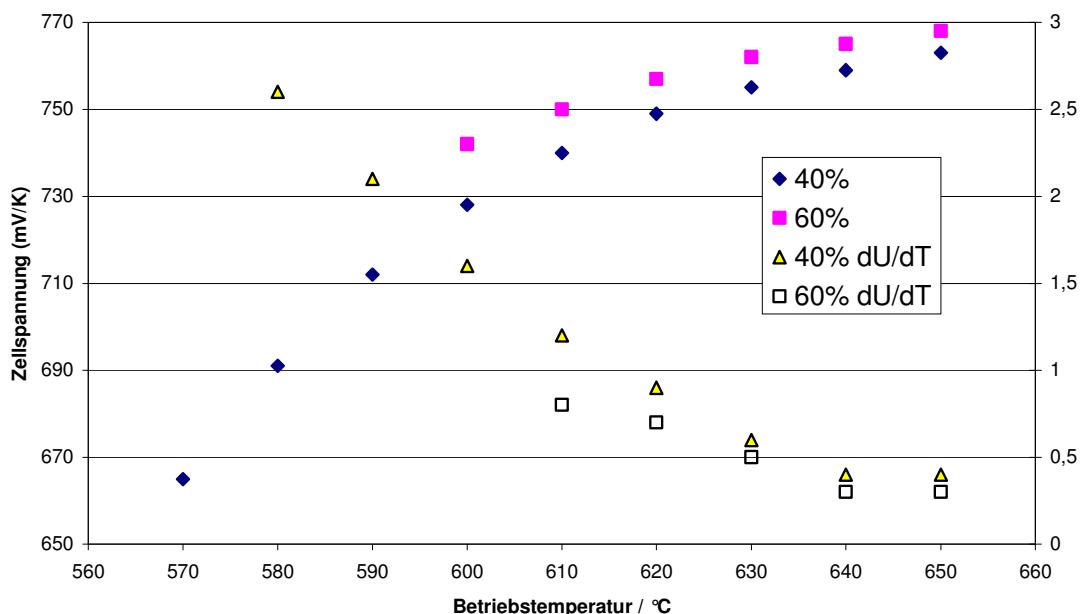


Abbildung 8.14 Einfluss des Füllgrades auf die Temperaturabhängigkeit der Zellleistung der EZ-193 im Systemgasbetrieb bei 160 mA/cm^2

Es ist zu erkennen, dass die Zelle im Zustand der höheren Elektrolytbefüllung von 60 % eine erhöhte absolute Leistung bzw. Zellspannung aufweist als vor der Elektrolytzugabe. Auch die Abnahme der Vollast-Zellspannung mit sinkender Arbeitstemperatur ist geringer ausgeprägt als im Fall der 40 % Befüllung.

Kapitel 9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Mechanismus der Kathodenreaktion von Karbonatbrennstoffzellen untersucht und mögliche Wege beleuchtet, diese Reaktion zu beschleunigen. Die Aufklärung des seit 40 Jahren untersuchten mechanistischen Ablaufs dieser Reaktion ist von grundsätzlichem wissenschaftlichen Interesse. Ferner kann den Erkenntnissen und abgeleiteten Folgerungen zur Absenkung der Betriebstemperatur eine maßgebliche Rolle bei der Überführung von Karbonatbrennstoffzellen in ein kommerzielles System für effiziente Energiewandlung zukommen. Innerhalb der EUROZelle, einem neuen Konzept für Karbonatbrennstoffzellen, wurden u.a. die elektrochemischen Erkenntnisse und Folgerungen in Form einer funktionsgetrennten Kathode umgesetzt. Die hohe Leistung der neu entworfenen Kathode lag signifikant über der von Elektroden nach dem Stand der Technik und ließ sich anhand von impedanzspektrometrischen Untersuchungen der Beschleunigung jener Prozesse zuordnen, die durch die Veränderungen beeinflusst werden sollten.

Die Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen in Karbonatschmelzen gestaltet sich aufgrund deren Aggressivität und hoher Schmelzpunkte schwierig, was hohe Anforderungen an den apparativen Aufbau stellt. Insbesondere Experimente zur Sauerstoffreduktion, einem Teilschritt der Kathodenreaktion von Karbonatbrennstoffzellen, leiden unter geringen Konzentrationen elektroaktiver Spezies und thermisch stark verbreiterten Redoxsignalen. Es besteht in der Literatur bislang weder Einigkeit hinsichtlich der Art der reduzierbaren Sauerstoffspezies in Karbonatschmelzen noch des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Aus diesem Anlass wurden grundlegende, eigene Tiegelversuche unter den Bedingungen eines atmosphärischen MCFC-Systems durchgeführt. Die Untersuchungen der Sauerstoffreduktion an der reinen Schmelze aus eutektischem $\text{Li}_{0,62}\text{K}_{0,38}$ -Karbonat erfolgte mit Hilfe schneller Cyclovoltammetrie, um trotz der geringen Konzentrationen verwertbare Signale zu erhalten. Die Scanraten wurden zwischen 1 V/s und 10.000 V/s variiert, wobei bei hohen Scanraten zu hinterfragen ist, ob die Versuchseinstellungen zum Verlassen reversibler Bedingungen geführt haben.

Durch Variation der elektrochemischen Versuchsbedingungen wie Scanraten und Umkehrpotentialen konnte ein Redoxsignal in reinem Li,K-Karbonat unter atmosphärischen Kathodengasbedingungen hergestellt und beobachtet werden. Bei der zur Beobachtung minimal notwendigen Scanrate von 100 V/s wurde die homogene Geschwindigkeitskonstante bereits überschritten (keine reversiblen Bedingungen), so dass kein direkter Vergleich mit den durch Zusatz von Per- und Superoxidionen hervorgerufenen Signalen vorgenommen werden konnte. Eine Gegenüberstellung der Redoxsignale von Schmelzen nach Zugabe von Per- und Superoxidionen zeigte, dass diese sich elektrochemisch gleich verhalten; Potentiallage und Signalbreite waren identisch. In beiden Fällen wurde ein Elektron im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragen. Als Arbeitshypothese wurde dieser Schritt der Reduktion von Superoxidionen zu Peroxidionen zugeschrieben.

Verschiedene Metalloxide (Antimon-, Chrom-, Wismut- und Kupferoxid) wurden auf ihre elektrochemischen Eigenschaften in Karbonatschmelzen mit der Absicht untersucht, geeignete Kandidaten für eine homogene Redoxkatalyse der Durchtrittsreaktion zu finden. Cyclovoltammetrische Versuche zeigten, dass der Wechsel der Oxidationsstufen 1 und 2 von Kupferionen im Potentialbereich der MCFC-Kathodenreaktion liegt und somit die wichtigste Mediationsbedingung erfüllt. Sowohl im Fall des Kupfers als auch bei anderen Metallionen liegt das Reduktionspotential zur metallischen Form innerhalb des Potentialbereiches einer MCFC, was zu einer Ansammlung dieses Metalls an der Anode bzw. innerhalb der Elektrolytmatrix führen würde. Ein Versuch mit einer kupferoxidaktivierten NiO-Kathode in einer Laborzelle resultierte nicht in einer signifikanten Beschleunigung der Kathodenreaktion bzw. deutlich erhöhter Zellspannung.

Innerhalb impedanzspektrometrischer Untersuchungen der Kathodenreaktion in kompletten 250 cm²-Labor-Brennstoffzellen wurde eine Artefakt der zellinternen Referenzelektroden gefunden, der eine zuverlässige Auswertung erschwert bzw. verhindert. Aus diesem Anlass wurde ein symmetrischer Kathoden-Halbzellenteststand entwickelt, der mechanistische Studien und Untersuchungen unabhängig von Referenzelektroden erlaubt. In diesem Teststand wurden Kathoden mit einer breiten Variationsmöglichkeit in Abhängigkeit elementarer Kathodenparameter betrachtet, wie der Temperatur, Partialdrücke, Stromdichte, Materialien sowie verschiedenen Elektrolytfüllgraden und Morphologien. Durch Variation des Elektrolytfüllgrades gelang eine weitgehende Separierung der Polarisationsvorgänge im Impedanzspektrum nach deren Zeitkonstanten. Die so unterscheidbar gestalteten Prozesse wurden auf ihre Reaktionsordnungen sowie Temperatur- und Stromdichteabhängigkeiten untersucht. Die Zuordnung der in Messungen zugänglichen Impedanzelementen zu physikalisch-chemischen Prozessen der MCFC-Kathodenreaktion erfolgte anhand der Übereinstimmung der gemessenen Abhängigkeiten zu plausiblen Erwartungswerten hinsichtlich Signifikanz, Reaktionsordnungen, Aktivierungsenergien, Langzeitbeobachtungen sowie Zeitkonstanten. Das so erarbeitete Reaktionsmodell beinhaltet im Unterschied zu den bisherigen keinen signifikanten Beitrag des Durchtrittswiderstands, hingegen eine wesentliche Gasdiffusionshemmung, eine langsame Bildungsreaktion der reduzierbaren elektrochemisch aktiven Sauerstoffspezies sowie eine Reaktionshemmung bei der Bildung von Karbonationen aus Oxidionen und Kohlendioxid. In Übereinstimmung zu Literaturmodellen ergibt sich bei Temperaturen um 650 °C eine vorwiegend transportgehemmte Reaktion, während im Bereich

um 550 °C überwiegend eine kinetische Hemmung vorliegt. Dieses Reaktionsmodell wurde unter konkreter Zuordnung der Teilschritte zu Schaltelementen in ein Ersatzschaltbild umgesetzt. Ausgehend von den berücksichtigten Prozessen wurde anhand von Erwartungswerten eine mathematische Formulierung zur Berechnung der korrespondierenden Impedanzelementen erstellt. Der Vergleich der vollständig anhand der Modells simulierten Spektren und Abhängigkeiten mit realen Messungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das erarbeitete Reaktionsmodell für MCFC-Kathoden bzw. die oben genannte Simulation lieferte Hinweise auf sinnvolle Modifikationen an MCFC-Kathoden. In einer EUROZell-Kathode wurde versucht, die bei hohen Temperaturen dominierende Gasdiffusionshemmung durch eine Zweiteilung der Elektrode in funktionsgetrennte Bereiche zu verringern. Die Gestaltung der matrixabgewandten Kathodenseite als makroporöse, transportfreundliche Struktur bewirkte eine deutliche Verkleinerung des als Diffusion identifizierten Impedanzelementes. Die mit dieser Komponente betriebene Laborzelle ermöglichte aufgrund der stark verringerten Kathodenpolarisation eine Absenkung der Betriebstemperatur auf 600°C und einer gleichzeitigen Steigerung der Leistungsdichte.

Bisher sind wichtige Effekte wie thermochemische Interaktionen, Temperaturgradienten und Anodeneffekte nicht in das Modell einbezogen. Wasserdampf wird in der älteren Literatur zumeist als Inertgas im Verlauf der Kathodenreaktion beschrieben. Ein Labor-Brennstoffzellenversuch mit einer Kathodengasfeuchte, die dem Systemgas einer MCFC entspricht, zeigte einen signifikanten Einfluss des Wasserpartialdruckes auf die Zelleistung bzw. Kathodenpolarisation. Der mechanistische Hintergrund dieses Einflusses ist bislang nicht geklärt. Im Zuge der weiteren MCFC-Forschung kann sich dieser Effekt als einer der weiteren Schritte erweisen, die Leistungsdichte von Karbonatbrennstoffzellen zu steigern. Neben einer direkten Überarbeitung bzw. Optimierung der Komponenten und Fertigungsprozesse besitzt die Steigerung der Leistungsdichte eine Schlüsselrolle für die kommerzielle Einführung von Karbonatbrennstoffzellensystemen als Energiewandler für eine effiziente dezentrale Energieversorgung.

Abstract

Within this thesis the reaction mechanism of the MCFC cathode reaction was examined and searched for a way for its acceleration. This mechanism has been a subject of research activities since 40 years. Exceeding the pure scientifical interest the knowledge about this mechanism and conclusions for lowering the MCFC operation temperature can play a key role in commercialisation of an efficient heat&power cogeneration system. Conclusion of this thesis findings were included in the EUROCcell design, a new concept for MCFC electrodes, cells and stack components. The performance of the EUROCcell cathode significantly exceeded those of state of the art cathodes. AC impedance studies confirmed that the design change resulted in the acceleration of that process, that should be influenced by the variations.

Due to the aggressive carbonate melts and high melting points electrochemical examinations turned out to have high requirements to the experimental setup. Particularly investigations on oxygen reduction suffered from low concentrations of the electroactive species and thermal signal broadening. Still there is no consensus in literature about the nature of dissolved reducible oxygen species inside the electrolyte melt. For reasons of this experiments were performed under atmospheric MCFC gas conditions using fast cyclic voltammetry for obtaining acceptable signals in spite of low concentrations inside the eutectic lithium-potassium carbonate melt. The scanrate was varied between 1 V/s and 10.000 V/s whereas the higher scanrates may have led to irreversible conditions, so a direct comparison to signals obtained by adding per- or superoxide was not possible. The signals of added per- and superoxide ions appeared to be identical with a one electron transfer during the rate limiting step. As a hypothesis this step was attributed to the reduction of superoxide to peroxide ions.

The electrochemical behaviour of various metal oxides (Sb, Cr, Bi, Cu) was examined during a screening for a homogeneous redox catalyst (mediator) for the charge transfer reaction. By using cyclic voltammetry copper ions were found to show a change from oxidation state I to II in the potential range of a MCFC cathode, fulfilling a necessary requirement on a mediator. Each of the tested metal compounds is converted to the metallic or an insoluble state within the potential range of a MCFC so that a solid deposition inside the matrix or anode would occur during long term operation. Surprisingly there was no effect on the cell performance observed within a labscale cell test using a copper oxide redox catalyst activated cathode though a meditative action for the charge transfer should take place.

During impedance investigations on the cathode reaction in a 250 cm² laboratory cell an artefact of the cell internal reference electrode was found which makes a reliable evaluation of the spectra more difficult or even prevents it. To undergo this artefact a symmetrical cathode half cell testbed was developed which allowed mechanistic studies and tests independent of reference electrodes. In this testbed a large range of cathodes were examined with changes of the significant cathode parameters such as temperature, partial pressures, current density, materials, morphologies and different degrees of electrolyte fillings.

Through variation of the electrolyte filling level it was possible to separate the polarisation processes by their time constants. The different processes were examined with regard to reaction orders as well as dependencies of temperature and current density. These impedance elements were assigned to physical and chemical processes by use of plausible values of expectation, significance, reaction orders, activation energies and long term observations. The reaction model so obtained does not show any significant impedance contribution of the charge transfer resistance but an important role of gas transportation limitations, a slow start reaction (formation of reduceable electrolyte-soluble oxygen species) as well as a slow recombination of oxide ions and carbon dioxide.

In accordance with models found in literature the cathode reaction is mainly limited by transport processes in the high temperature range of about 650°C whereas in the range of 550°C a cinetical limitation is dominant. This reaction model was transferred to a complete equivalent circuit of the MCFC cathode by assigning the obtained processes to adequate partial equivalent circuits. Combining the examined processes and with their predicted dependencies based on values of expectation for basic operation parameters a mathematical formulation of the corresponding impedance elements / cathode behaviour was obtained. The simulated cathode impedance spectra and dependencies based on these results are in good accordance with experimental results.

The reaction model leads to some conclusions how MCFC cathodes could be improved. These conclusions were taken into consideration during the design of a new cathode type for the Eurocell concept. The cathode showing high impedance due to poor gas transport was divided into two functional separated layers, one optimised for the electrochemical reaction and the other one improved for gas transport properties using a macroporous structure. Laboratory cell tests using this cathode type allowed to lower the operation temperature to 600 °C and improved power density.

Until now there are some important effects not included in the model such as thermochemical effects on electrolyte distribution, moisture influences and effects of the anode side. In earlier literature steam is considered as an inert gas in the cathode reaction. A lab cell test with cathode gas humidity corresponded to system conditions showed a significant influence of the water partial pressure on the overall power output and cathode polarisation. The mechanism behind this interaction still is unclear; it is considered to a different electrolyte basicity and / or different electrolyte contact angles in dry and humid atmosphere. In the further development this effect could prove to be valuable for improved power density of a MCFC. An increased power density and lifetime are the key parameters in commercialisation of MCFC systems as an clean and efficient heat and power co-generation technology.

Kapitel 10

Abkürzungsverzeichnis

C	Kapazität, F
c	Konzentration
C_D	Doppelschichtkapazität, F
CV	Cyclovoltammetrie
D	Diffusionskoeffizient
dd	Dry doctered
δ_N	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht, m
ΔG	freie Reaktionsenthalpie, kJ/mol
ΔH	Reaktionsenthalpie, kJ/mol
ΔS	Reaktionsenthalpie, J mol-1 K-1
E_A	Aktivierungsenergie, kJ/mol
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EZ X	Labor-Einzelzellversuch X
Φ	Potential, V
f	Frequenz, Hz
F	Faradaykonstante
HZ X	Halbzellenversuch X
I	Stromfluss, A
IL	Induktiver Loop
Im	Imaginärteil der Impedanz, Ohm
j	Stromdichte, A/m ²
j_0	Austauschstromdichte, A/m ²
K1	1., hochfrequentes kapazitives Impedanzelement

K2	2., mittelfrequentes kapazitives Impedanzelement
K3	3., tieffrequentes Impedanzelement
L	Induktivität, H
n	Elektrodenreaktionswertigkeit, 1
η	Wirkungsgrad
η_{ct}	Durchtrittsüberspannung, V
η_d	Diffusionsüberspannung, V
OCV	Open Circuit Voltage, V
P	Potential-Stromdichtefunktion
p_i	Partialdruck des Gases i, bar
R	Allgemeine Gaskonstante
R_{ct}	Durchtrittswiderstand, Ohm
R_d	Diffusionswiderstand, Ohm
Re	Realteil der Impedanz, Ohm
R_{ges}	Gesamtwiderstand, Ohm
R_N	Realteil der Nernst-Impedanz, Ohm
R_{Ohm}	Ohmscher Widerstand, Ohm
R_{pol}	Polarisationswiderstand, Ohm
T	Temperatur in °C oder K
tc	Tape casted
U	Betriebsspannung, V
U_z	Zellspannung, V
U_0	theoretische Gleichgewichtsspannung, V
U_{pol}	Polarisationsspannung, V
ω	Kreisfrequenz, Hz
W	Warburg-Impedanz, Ohm
z	Durchtrittswetigkeit, 1
Z	Impedanz, Ohm
Z_D	Diffusionsimpedanz, Ohm
Z_N	Nernst-Impedanz, Ohm
Z_W	Warburg-Impedanz, Ohm

Literaturverzeichnis

Kapitel 11

- 1 Wie funktionieren Brennstoffzellen
Wendt, Götz; Chemie in unserer Zeit, 31/6 1997 S301
- 2 Fuel Cells: Their Electrochemistry
J.O.M. Bockris, S. Srinivasan; McGraw-Hill, New York (1967)
- 3 Fuel Cell Handbook
A.J. Appleby, F.R. Foulkes; Van Nostrand Reinhold, New York (1989)
- 4 Wasserstofftechnik III, Ergebnisse und Optionen
VDI-Gesellschaft Energietechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- 5 Die Brennstoffzelle; herausgegeben vom Dt. Brennstoffzellenforum e.V.
Juli 1997, Ausgabe 1,4
- 6 Proton Exchange Fuel Cell
T.R. Ralph, Platinum Metals Rev. 41/3 1997 S102
- 7 Molten Carbonate Fuel Cell Development
Final Report for U.S. Department of Energy, Morgantown DE-AC21-76ET11304
- 8 Temperature Sensitivity of MCFC using Li/Na Electrolyte
Sishtls C., Donaldo R., Ong E.T., Remick R. Proc. 4th Int. Symp. on MCFC
PV97-4 191st Montreal 1997, S315
- 9 Reaction Mechanism of MCFC Cathodes
S. Sato, T. Matsuyama, T. Morita, Y. Masuda; IHI Eng. Review 26/2, 1993, S39-46
- 10 Kinetic and Mechanism of Oxygen Electroreduction at Oxide Electrodes in
Carbonate Melts, M. Konopelko, N. Batalov; Molten Salt Forum 5, 1998, S.263
- 11 Electrode Kinetics of Oxygen Reduction in Molten Carbonates
I. Uchida, C.G. Lee, T. Nishina;
Proc. 5th Int. Symp on MCFC Technology in Honolulu, 1999, PV99-20, S.77
- 12 Charakterisierung neuartiger MCFC-Kathoden mittels Impedanzspektroskopie
Robert Luksic, Diplomarbeit, FH München, FB Physikalische Technik 2001
- 13 Elektrochemische Stromerzeugung
F. von Sturm, W. Grünwald; Verlag Chemie, Weinheim 1969

- 14 Elektrochemie I
C.H. Hamann, W. Vielstich; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weilheim 1985
- 15 The derivation of electrochemical potential models for MCFC cathodes
J.D. Fehribach, J.A. Prins-Jansen, K. Hemmes, F.W. Call; WPI Report MS 01-98-3
- 16 Solubilities of oxygen in fused Li/K Carbonate
S.W. Smith, W.M. Vogel, S. Kapelner,
J. Electrochem. Soc. Vol 129 No.6 (1982) S.3152
- 17 Diffusion-Reaction-Conduction Processes in Porous Electrodes
Joseph D. Fehribach; WPI Technical Report MS-06-00-01 (2000) Worcester
- 18 Polarization of the MCFC anode and cathode
C.Y. Yuh, J.R. Selman; J. Electrochem. Soc. 131 (1994) 2062-2069
- 19 Comparison of MCFC cathode materials by porous electrode performance modelling
G.L. Lee, J.R. Selman, L. Plomp; J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 390-396
- 20 Cathodes in MCFCs, mathematical modelling and experimental characterization
Ph.D. Thesis J.A. Prins-Jansen; TU Delft, Netherlands, 1996
- 21 Proof of the relatively slow CO₂-dissolution compared to the O₂ recombination
W. Peelen, K. Hemmes; Intermediate Report TU Delft, Netherlands 1998
- 22 A comparative study of NiO, LiFeO₂ and LiCoO₂ porous cathodes for MCFC
R.C. Makkus, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 3429
- 23 Mechanism of Low-CO₂ Performance of the MCFC Cathode
Y.H. Kim, J.R. Selman; Molten Salts; Proc. Electrochem. Soc, Vol. 94-13, S781
- 24 G.B. Dunks, D. Selman; Inorganic Chemistry 22 (1983) 2168
- 25 Electrode Reaction Mechanism in MCFC Cathode, kinetic, analysis
J.R. Selman, E.B. Yeager, D.A. Tyrk; 1st Annual FC Contractors Meeting 1989 S.202
- 26 P. Tomczyk, J. Electroanalytical Chem. 379 (1994) 353
- 27 Estimates for Polarization Losses in MCFC Cathodes
J.D. Fehribach, K. Hemmes; J. Electrochem. Soc. 148 (7) A783-787 (2001)

- 28 J. Vossen, Models for Porous Electrodes, PhD-Thesis TU Delft, 1988
- 29 An extensive treatment of the agglomerate model for porous electrodes in MCFCs
J.A. Prins-Jansen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit ; *Electrochimica Acta* 42 (1997) S3601
- 30 Entwicklung katalytisch aktivierter Sauerstoffelektroden für Energiewandler
A. Prohaska, Doktorarbeit ZSW Ulm 1999, ISBN 3-8265-6847-8
- 31 Characterization of SOFC`s by use of an intenal Pt Voltage Probe
D. Reed, H. Anderson, W. Huebner; *J. Electrochem. Soc.* Vol. 143 (1996) S.1558
- 32 Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz,
H. Göhr; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* Vol. 85 (1981)
- 33 Gas Electrode Reactions in Molten Catbonate Media
T. Nishina, I. Uchida, J.R. Selman; *J. Electrochem. Soc.* Vol. 141, No. 5, May 1994
- 34 Electrochemical Studies on the Oxygen Reduction and NiO Dissolution in MCFC
R.Ch. Makkus; Ph.D.-Thesis, TU Delft (Niederlande) 1991
- 35 G.L. Lee, Ph.D. Dissertation, IIT, Chicago IL (1992)
- 36 Modelling of MCFC and PAFC
K. Janowitz, H. Wendt; *Inst. of Chem. Eng. Symp. Series* No. 127 (1992) S.225
- 37 Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms
D.K. Gosser Jr.; VCH Verlag Weilheim 1994, ISBN1-56081-026-2
- 38 Manual zum IM6 Impedanzmessplatz
C.A. Schiller, Zahner-Elektrik GmbH&Co. KG, D-Kronach, 1995
- 39 General Equivalent Circuits for Faradaic Electrode Processes under Electrochemical Reaction Control; W. Xiaojuan, M. Houyi, C. Shenhao, X. Zhiyuan, S. Aifen; *J. Electrochem. Soc.* Vol. 146 (5) 1847-1854 (1999)
- 40 Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes
R. Varma, J.R.Selman; Wiley Interscience Publications 1991 ISBN 0-471-82449-2
- 41 H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. NF*, 1954, 1, S378
- 42 M. Cassir, G. Moutiers, J. Devynick ; *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3114-3123

- 43 Electrical Impedance of a pore wall for the flooded agglomerate model of porous gas diffusion electrodes, T.E. Springer, I.D. Raistrick; *J. Electroan. Chem.* Vol 38, 13-18
- 44 Mulder, *et. al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **285**, 103-115 (1990)
- 45 Investigations on the rate determining step of the oxygen reduction at MCFC cathodes Jantsch, Rohland, Prohaska; Proc. 5th Int Symp. on MCFC, 1999, PV 99-20 S. 238
- 46 Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications Bard, Faulkner; John Wiley & Sons; 2000 ISBN: 0471043729
- 47 Manual zu Quantimet 970 Cambridge Instruments, Band 1 und 2
- 48 Spectroscopic Determination of Superoxide and Peroxide in Quenched Carbonate Melts; D.A. Tyrk, E.B. Yeager, Proc. Electrochem. Soc. PV 90-16, S.395-404
- 49 Porous Electrode Modeling of the MCFC Electrodes C.Y. Yuh, J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) S.1373
- 50 Identification and electrochemical characterisation of in situ produced And added oxygen species in molten Li/K Carbonate M. Cassir, B. Malinowska, W. Peelen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit *journal of Electroanalytical Chemistry* 433 (1997) 195-205
- 51 A Study of Oxygen Reduction and related Electrochemistry at MCFC Cathodes R.W. Reeve, Thesis U. of Sussex (UK) 1994
- 52 Hybridelektroden für die MCFC Mahlendorf Consulting, Freiburg, interne Studie 1994
- 53 Voltammetry of Nitrite and Nitrate Ions in Molten Carbonate Electrolyte P. Tomczyk, *B. Electrochem.* Vol 4(4) 1998 S. 327
- 54 Molten Carbonate fuel Cells: Contribution to the study of cathode behaviour and oxygen reduction in molten Li/K carbonate at 650 °C M. Cassir, B. Malinowska, C. Canevet, J. Devynck, *J. Power sources* 61 (1996) 149
- 55 H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.* 1951, 198, S 286
- 56 Korrosion metallischer Werkstoffe durch Karbonatschmelzen Doktorarbeit P. Biedenkopf 1997, VDI-Verlag ISBN 3-18-349905-3

- 57 Dissertation Michael Kah, TU Darmstadt, 2000
- 58 CO₂ Dissolution in a Li/Na Carbonate Melt and the MCFC Cathode
W.H.A. Peelen, K. Hemmes, G. Lindbergh; J. Elchem. Soc. 147 (6) 2212 (2000)
- 59 Experimental determination of effective conductivities in porous MCFC electrodes
C. Lagergren, G. Lindbergh; Electrochimica Acta 44 (1998) S503
- 60 MCFC Technology Development, lifetime, electrolyte, creep, nickel
Urushibata,H., Sato,K., Murahashi,T., Nishiyama,F.
1988 FC Seminar, Program and Abstracts, S.399-402
- 61 Advances in Electrochemistry and electrochemical engineering Vol. 12
H. Gerischer and C.W. Tobias (Ed), Wiley-Interscience, NY 1981
- 62 I. Uchida, Y. Muugikura, T. Nishina, K. Itaya
Jornal of Electroanalytical Chemistry 206 (1986) S241
- 63 Polarization of the MCFC Anode and Cathode
C.Y. Yuh, J.R. Selman; J. Electrochem. Soc. 131 (9) (1984) 2062-2069
- 64 Influence of gas phase mass transfer limitations on MCFC cathodes
E. Fontes, C. Lagergran, G. Lindbergh, D. Simonsson;
J. Appl. Electrochem. (27) 1997, S1149
- 65 Study of the (electro)chemical equilibria in molten carbonate under MCFC cathode
gas conditions; Peelen, W.; van Driel, M.; Hemmes, K.; de Wit, J.H.W.
Electrochimica Acta, 43; 21-22; 1998; p. 2025 - 2031 u. 3313-3331
- 66 Simulation von Zellen und Zellstapeln der MCFC, Dissertation M. Woski (unveröff.)
- 67 Konetics of the oxygen electrode reaction in molten Li/Na carbonate eutectic
P. Tomczyk, J. Electroanal. Chem 379 (1994) S 353
- 68 Elektrochemische Untersuchungen an Salzschmelzen
Diplomarbeit Ch. Sonntag, Hochschule Anhalt / MTU Friedrichshafen GmbH (2001)
- 69 Water effect on oxygen reduction in molten carbonates
I.Uchida, T. Nishina, S. Ohuchi, K. Yamada
Proceedings of the 5th int. Symposiom on molten Salts Vol. 86-1 S788
- 70 Verfahren zur Herstellung einer porösen Kathode für die Karbonatbrennstoffzelle
J. Hoffman, (1995) Patent DE 19731772 A1 MTU Friedrichshafen GmbH

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1996 bis zum Juni 1999 im Hause der MTU Friedrichshafen GmbH, Abteilung Neue Technologien / Brennstoffzelle in Ottobrunn durchgeführt. Die universitäre Betreuung erfolgte durch Prof. Dr. Horst Weller, Geschäftsführender Direktor des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Hamburg und die fachliche Betreuung vor Ort durch Dr. Manfred Bischoff, Leiter der Zelltechnologie.

Meinen Betreuern danke ich für das interessante Thema und die Unterstützung, die mir zuteil wurde. Das hohe Maß der mir gewährten Freiheiten ermöglichte es mir, neue Wege der Untersuchungstechniken und der Komponentenentwicklung zu beschreiten. Insbesondere für die Unterstützung, die die von Dr. Marc Steinfert und mir entwickelte Eurozelle während und nach dieser Arbeit durch die Abteilung erfuhr, möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt dem anderen „Vater“ der Eurozelle, Dr. Marc Steinfert, für die vielen gemeinsamen Diskussionen und Entwicklungsprozesse, die uns über das thematische hinaus auch persönlich stark verbunden haben.

Last but not least möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in dieser Zeit persönlich begleitet und somit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Eine besondere Rolle hierbei kommt meiner Frau zu, Thao Bui-Bednarz sowie meinen Eltern.

Lebenslauf

Name: Marc Bednarz

Anschrift: Walleitnerweg 18
82024 Taufkirchen

Geboren: 11. Oktober 1967
in Lüneburg

Nationalität: Deutsch

Ausbildung: 1974 - 1978 Grundschule Vögelsen

1978 - 1985 Herdergymnasium Lüneburg

1985 - 1987 Raabe-Gymnasium Lüneburg
Leistungskurse: Chemie, Mathematik

10/88 - 03/92 Studium der Chemie / Uni Wuppertal

04/92 - 09/96 Studium der Chemie / Uni Hamburg
Diplomarbeit: Institut für Physikalische Chemie
Thema: Thermoelektrische Untersuchungen an
transparenten Halbleiterdünnschichten

10/96 - 06/99 Promotion bei der MTU Friedrichshafen GmbH
Neue Technologien / Brennstoffzelle
Thema: Mechanistische Untersuchung und Simulation
der MCFC-Kathodenreaktion

Berufsrefahrung: Seit 07/99 MTU Friedrichshafen GmbH, Neue Technologien
Entwicklung von Brennstoffzellenkomponenten

Ottobrunn, den 5.12.2002