

"KOMponentenEntwicklung für Hochtemperaturbrennstoffzellen für den Stationären und mobilen Bereich"

Werner SITTE¹, Edith BUCHER¹, Wolfgang PREIS¹

Abstract

Hochtemperaturbrennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs) ermöglichen die direkte Umwandlung von chemischen Brennstoffen (Wasserstoff, Ethanol, Kohlenwasserstoffe, Biomasse/Biogas etc.) in elektrische Energie mit hohem Wirkungsgrad bei gleichzeitig sehr geringen Schadstoffemissionen (insbesondere NO_x). Die Hindernisse für die Markteinführung der SOFC liegen in den vergleichsweise hohen Kosten und der noch nicht befriedigenden Langzeitstabilität der Komponenten, insbesondere der Kathode und des Festelektrolyten. Um eine effiziente Anwendung im mobilen bzw. stationären Bereich zu gewährleisten werden Lebensdauern von mindestens 5.000 bzw. 40.000 Betriebsstunden angestrebt. Am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben werden Kathoden- und Elektrolytmaterialien für die SOFC hinsichtlich der Sauerstoffaustausch-, der Masse- und Ladungstransporteigenschaften sowie der Defektchemie untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt ist dabei die Verbesserung der Langzeitstabilität der Materialien.

Die Sauerstoffaustauschkinetik der Kathodenmaterialien vom Perowskit- bzw. K₂NiF₄-Typ wird anhand von in-situ Leitfähigkeitsrelaxationsexperimenten im anwendungsrelevanten Temperaturbereich von 600-800°C untersucht. Der Einfluss von typischen Verunreinigungen wie Chrom oder Silizium, welche die Oberflächenaustauschaktivität bzw. die Langzeitstabilität der Kathode verringern, werden durch in-situ Messungen des chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten k_{chem} und des chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff D_{chem} in trockenen und feuchten Atmosphären im Zeitbereich von über 1000 h bestimmt. Prä- und Post-test Analysen der Kathoden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) geben Aufschluss über die der Degradation zugrunde liegenden Mechanismen. Basierend auf experimentellen sowie thermodynamischen Daten kann Feuchtigkeit in der Kathodenatmosphäre als kritischer Faktor für die Oberflächenvergiftung identifiziert werden. Sowohl Cr als auch Si bilden mit H₂O(g) flüchtige gasförmige Spezies, welche mit der Kathodenoberfläche reagieren. Obwohl die Degradation auf eine dünne Oberflächenschicht von wenigen nm beschränkt ist, kann sie eine starke Abnahme der Sauerstoffaustauschaktivität der Kathodenmaterialien bewirken.

Im Temperaturbereich zwischen 600 und 800°C zeigen Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC) und Scandium-stabilisiertes Zirkonoxid (ScSZ) ausreichend hohe ionische Leitfähigkeiten. Die elektrischen Eigenschaften von Bulk und Korngrenzen der Elektrolytmaterialien werden als Funktion von Temperatur (300 – 700°C) und Sauerstoffpartialdruck ($1 - 10^{-24}$ bar) durch Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Temperaturvariation gestattet die Bestimmung der Aktivierungsenergien für den Ionentransport. Die Sauerstoffpartialdruckvariation gibt Aufschluss über die Art der Ladungsträger (ionisch bzw. elektronisch). GDC zeigt in reduzierenden Atmosphären eine deutliche Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit. ScSZ ist im gesamten relevanten Sauerstoffpartialdruckbereich überwiegend ionisch leitend. „State-of-the-art“-Materialien sind zur Erhöhung der Phasenstabilität mit 1% CeO₂ dotiert. Die Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit dieser Materialien wird bei 700°C in einem Zeitraum von über 5000 h untersucht. Die signifikante Degradation des Ionentransports unter reduzierenden Bedingungen ist auf die Assoziation der Sauerstoffleerstellen zurückzuführen.

¹ Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben, Tel. +43 3842 402 4801, Fax +43 3842 402 4802, E-Mail: sitte@unileoben.ac.at, www.unileoben.ac.at/physchem