

## **Effiziente und umweltfreundliche Nutzung von Kohlenstoff zur Elektrizitätserzeugung (vorgetragen von U. Stimming)**

S. Nürnberger<sup>1</sup>, R. Bußar<sup>1,2</sup>, B. Franke<sup>1</sup> und U. Stimming<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ZAE Bayern, Abteilung 1: Technik für Energiesysteme und Erneuerbare Energien, Walther-Meißner-Straße 6, 85748 Garching

<sup>2</sup> Technische Universität München, Physik Department E19, Grenzflächen und Energieumwandlung, James-Franck-Straße 1, 85748 Garching

### **1. Einleitung**

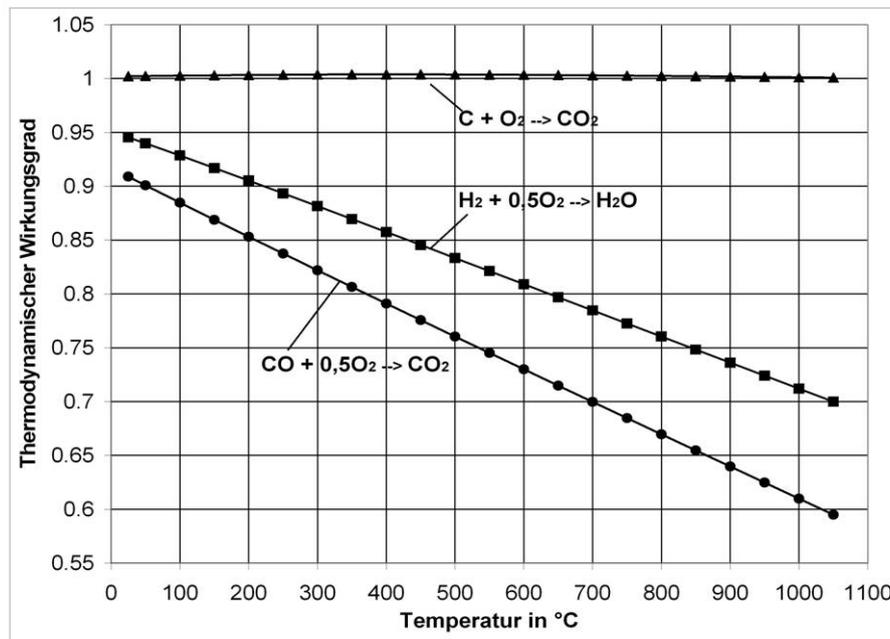
Eine wichtige Voraussetzung einer stabilen Ökonomie ist die langfristig gesicherte Bereitstellung elektrischer Energie. Die Bedeutung der elektrischen Energie als Nutzenergie wird zukünftig weltweit weiter steigen, wobei bis 2030 in etwa eine Verdopplung zu erwarten ist. Mittelfristig (~20-30 Jahre) zeichnet sich bisher kein technologischer Ansatz ab, der fossile Energieträger in der Stromerzeugung vollständig ersetzen könnte. Die Schonung der limitierten fossilen Energieträger und die Reduzierung der damit verbundenen Kohlenstoffdioxidemissionen (CO<sub>2</sub> pro Kilowattstunde) muss ein entscheidendes Ziel der Energietechnik sein. Hieraus ergibt sich ein klarer Auftrag zur Ressourcenschonung der nicht regenerativen Energieträger, etwa durch Vermeidung mehrstufiger Umwandlung fossiler Primärenergieträger in unterschiedliche Sekundärenergieträger. Brennstoffzellen haben das Potential einer hocheffizienten Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Brennstoffzellen basieren jedoch bisher nur auf Sekundärenergieträgern wie Wasserstoff oder Methanol. Innovativ erscheinen deshalb insbesondere Brennstoffzellen die eine direkte Verstromung eines Primärenergieträgers ermöglichen. Eine solche Direktverstromung von Kohlenstoff, gewonnen etwa aus Kohle oder Biomasse, in geeigneten Brennstoffzellen könnte einen wichtigen Beitrag zur Ressourcenschonung und mittelfristiger Energiesicherheit liefern.

### **2. Beitrag einer direkten Elektrifizierung von Kohlenstoff in Brennstoffzellen**

Unsere derzeitige energiepolitische Situation ist gekennzeichnet durch ein zweifaches Problem: (i) Nur begrenzt verfügbare fossile Energieträger (siehe Tabelle 1) mit gleichzeitig noch hohem Anteil derselben am jährlichen Primärenergieeinsatz. (ii) Notwendigkeit die CO<sub>2</sub>-Emissionen deutlich zu begrenzen.

Eine signifikante Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Energieumwandlung ist auch mit kohlenstoffhaltigen Energieträgern möglich, wenn geeignete Energieträger in Brennstoffzellen mit hoher Effizienz in elektrische Energie umgewandelt werden. Brennstoffzellen erreichen potentiell hohe Wirkungsgrade, die u.a. durch Betriebstemperatur  $T$  und das Verhältnis der Verbrennungsenthalpie  $dH$  und -entropie  $dS$  des

Brennstoffes bestimmt werden. Die Reaktionsentropie und –enthalpie sind abhängig von der chemischen Identität des Brennstoffs und bestimmen den thermodynamischen Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  der Brennstoffzelle. Letzterer ist stark temperaturabhängig für alle Reaktionen mit großer Reaktionsentropie  $dS$ , aufgrund der Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ( $dG = dH - TdS$ ) bedingt durch den Beitrag der Reaktionsentropie  $dS$ .



**Abb. 1:** Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Wirkungsgrades  $\eta_{th}$  verschiedener Brennstoffe (Kohlenstoff, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid)

Hohe thermodynamische Wirkungsgrade  $\eta_{th}$  führen zu potentiell hohen Gesamtwirkungsgraden  $\eta_{ges}$ , wenn u.a. die Kinetik der elektrochemischen Oxidation keine zu hohen Überspannungen an der Anode für hinreichende Leistungsdichten erfordert und so der Spannungswirkungsgrad  $\eta_v$  möglichst hoch ist. Insbesondere die elektrokatalytische Verbrennung von Kohlenstoff (Kurve mit Dreiecken in Abb. 1) in einer Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle (engl. Direct Carbon Fuel Cell, DCFC) weist bei höheren Temperaturen hohe thermodynamische Wirkungsgrade  $\eta_{th}$  auf ( $\eta_{th} \sim 1,0$ , nahezu unabhängig von  $T$ , da die Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S^\circ = +2,9 \text{ J}/(\text{Kmol})$  sehr gering ist) und ist somit ein attraktiver Umwandlungsprozess. Ein Vorteil von Kohle ist, dass sie ohne vorgeschaltete Synthese als Primärenergieträger zur Verfügung steht und damit energieaufwendige Umwandlungsprozesse nicht erforderlich sind. Eine Aufreinigung der Kohle erscheint aber erforderlich, da u.a. Silikate, Alkalien und andere elektrochemisch inerte Beimengungen zu Problemen bei der Umsetzung führen. Die zu erwartenden Vorteile einer Verstromung von Kohlenstoff in einer DCFC sind:

- Hoher thermodynamischer Wirkungsgrad ( $\sim 100\%$ ), der in der Praxis zu deutlich besseren Wirkungsgraden (80% demonstriert in Ref.<sup>[1]</sup>) als bei Wärmekraftprozessen und anderen Brennstoffzellenkonzepten führen kann. Potentiell könnte bei der Elektrizitätserzeugung basierend auf Kohlenstoff die  $CO_2$ -Erzeugung pro kWh auf die Hälfte im Vergleich zu Wärmekraft-Prozessen reduziert werden.

- Eine Direktverstromung von Kohlenstoff in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle erfordert keine neuartige Brennstoffzellentechnologie, sondern kann in existierenden modifizierten Brennstoffzellensystemen erfolgen.
- Die hohe weltweite Verfügbarkeit an Kohle erlaubt eine längerfristige Nutzung dieses Primärenergieträgers.
- CO<sub>2</sub> wird in reiner Form erhalten und kann einfacher als bei Verbrennungskraftwerken mit noch erheblichen N<sub>2</sub>-Anteilen im Abgas (ohne Oxyfuel-Prozess) direkt eingelagert werden.
- Biomasse kann nach Pyrolyse bzw. hydrothormaler Karbonisierung genutzt werden, wodurch sogar eine negative CO<sub>2</sub>-Bilanz möglich ist; CO<sub>2</sub> wird aus der Atmosphäre entfernt, sofern das entstandene CO<sub>2</sub> anschließend sequestriert wird.

Energieträger	Reserven /EJ = 10 <sup>18</sup> J	Ressourcen /EJ	Gesamt /EJ
Erdöl	6.755	3.430	10.185
Erdgas	5.676	6.555	12.231
Kohle	20.408	114.757	135.165
Uran	799 <sup>a</sup>	2.180 <sup>b</sup> ; (3.091) <sup>c</sup>	2.979

**Tabelle 1:** Verfügbarkeit der wichtigsten Energieträger (Stand Dez. 2005). Quelle: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Rohstoffen (Kurzstudie), Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2005; (1 t Uran entspricht 410 bis 674 TJ, Tabellenwerte wurde aus dem unteren Wert berechnet) (a) RAR (hinreichend gesicherte Vorräte) gewinnbar bis 40 \$/kg U; (b) Summe aus RAR gewinnbar bis 130 \$/kg U und EAR (estimated additional resources); (c) Spekulative Ressourcen

Wichtig für die Beurteilung einer neuen Technologie ist neben den Rohstoffpreisen der verwendeten Energieträger auch deren nachhaltige Verfügbarkeit. Eine heute zu entwickelnde Technologie muss auf hinreichende Reserven und Ressourcen zurückgreifen können, um umsetzbar und längerfristig wirtschaftlich attraktiv zu sein. In Tabelle 1 findet sich eine Gegenüberstellung der wichtigsten Energieträger. Bei der zum Vergleich aufgeführten Gesamtverfügbarkeit von Uran wurden nur die hinreichend gesicherten und vermuteten Vorräte berücksichtigt. Die Gesamtverfügbarkeit, die Summe aus Reserven und Ressourcen von Kohle ist im Vergleich zu anderen fossilen Energieträgern, wie etwa Erdöl und Erdgas, deutlich größer. Insbesondere stehen in Europa deutlich größere Kohle- als Erdöl- oder Erdgasreserven zur Verfügung.

### 3. Bisher realisierte Konzepte von Kohlenstoff-Brennstoffzellen

Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über bereits realisierte Konzepte und einige wichtige Ansätze zur Verstromung von Kohlenstoff gegeben. Die verschiedenen Ansätze lassen sich anhand der Art der verwendeten Elektrolyte unterscheiden: (i) geschmolzene Hydroxide mit Betriebstemperaturen von 400-700 °C, (ii) geschmolzene Karbonate (700-800 °C) und (iii) oxidkeramische Elektrolyte (800-1000 °C).

Die bisher am weitesten entwickelte Hochtemperaturbrennstoffzelle die Kohlenstoff als Brennstoff verwendet basiert auf Schmelzkarbonaten. Von John F. Cooper (Lawrence Livermore National Laboratory) wurde der Ansatz einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle bisher mit unterschiedlichen kohlenstoffreichen Brennstoffen erfolgreich getestet.<sup>[3]</sup> Es wurden Leistungsdichten von bis zu 125 mW/cm<sup>2</sup> bei 0,8 V Zellspannung und 800 °C erreicht. Ein Betrieb über 30 h mit etwa 27 mW/cm<sup>2</sup> bei 1 V Zellspannung (800 °C) konnte demonstriert werden. Dieses Konzept scheint vorteilhaft für eine Systemgestaltung, da der Brennstoff von oben periodisch zugeführt wird und noch einer evtl. nötigen Konditionierung unterworfen werden kann. Zudem kann die an der Anode evtl. gebildete Schlacke aus Beimengungen des Brennstoffs separiert werden. U.a. Korrosions- und Materialprobleme sind jedoch noch zu überwinden, weshalb eine weitere systematische Erforschung notwendig erscheint.<sup>[2-4]</sup>

Von Zecevic et al. bei Scientific Application and Research Associates (SARA) wurde ein DCFC-Konzept basierend auf einer Hydroxidschmelze entwickelt.<sup>[5, 6]</sup> Es wurden kurzfristige Leistungsdichten (wenige Sekunden) von bis zu 140 mW/cm<sup>2</sup> erreicht und Leistungsdichten von etwa 40 mW/cm<sup>2</sup> und einer Zellspannung von 0,3 V bei  $T = 630$  °C über längere Zeiten (540 h) gehalten.

Von der Clean Coal Energy (CCE) ist ein Konzept beschrieben, bei dem Kohlestaub in einem CO<sub>2</sub>-Trägerstrom in einer oxidkeramischen Brennstoffzelle der Anode zugeführt wird.<sup>[2]</sup> Dieser Ansatz kombiniert eine SOFC mit der ‚fluidized-bed‘-Technik welche von der Stanford University entwickelt wurde. In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichten R. E. Mitchell et al. und T. M. Gür et al. (Direct Carbon Technologies, DCT) über eine Verstromung von Kohlenstoff in einer derartig modifizierten SOFC.<sup>[7, 8]</sup> Bei 900 °C liegt das Boudouard-Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid nahezu vollständig auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids. Letzteres ist der eigentliche an der Anode umgesetzte Brennstoff und es wurden bisher maximale Leistungsdichten von etwa 140 mW/cm<sup>2</sup> bei 0,5 V Zellspannung detektiert.<sup>[8]</sup> Des Weiteren existieren bereits realisierte Kombinationen zwischen Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen und oxidkeramischen Brennstoffzellen, berichtet z.B. von Balachov (SRI International)<sup>[1]</sup> mit Leistungsdichten von 10-100 mW/cm<sup>2</sup> (bei 0,7 V und 700-950 °C) und von John Irvine und Mitarbeitern.<sup>[9-11]</sup> Von Irvine et al. sind für die ‚Hybrid direct carbon fuel cell‘ (HDCFC) Leistungsdichten von etwa 10 mW/cm<sup>2</sup> (bei 0,5 V und 700 °C) berichtet.

### 4. Entwicklung einer SOFC-basierten Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle

Zu den wichtigsten Herausforderungen bei der Verwendung einer oxidkeramischen Brennstoffzelle als Konzept zählt ein möglichst inniger Kontakt zwischen dem festen Brennstoff und der Anodenschicht, um technisch relevante Leistungsdichten erreichen zu können. Es sei kurz darauf hingewiesen, dass auch bei einem Kontakt zwischen zwei festen Phasen, dem Brennstoff und der Anodenoberfläche, eine zu typischen gasförmigen Brennstoffen vergleichbare Kontaktfläche bzw. Umsatzrate möglich sein sollte. Die Teilchendichte des Kohlenstoffs ist um etwa vier Größenordnungen höher als für gasförmigen Wasserstoff bei  $p = 1$  atm. Hierdurch wird die für gasförmige Brennstoffe

typischerweise große, da poröse Anodenoberfläche von bis zu drei Größenordnungen über der geometrischen Oberfläche der Anodenschicht vollständig kompensiert. Weiterhin ist der Haftkoeffizient für Wasserstoff auf Nickel in typischen Nickelanoden bei höheren Temperaturen und typischen Drücken einer SOFC sicher kleiner. Wichtig ist in diesem Zusammenhang eine auf den verwendeten festen Brennstoff angepasste Anodenoberfläche.

Eine weitere Herausforderung für die DCFC ergibt sich aus dem Boudouard-Gleichgewicht zwischen  $\text{CO}_2$  und Kohlenstoff, welches bei höheren Betriebstemperaturen zur störenden Bildung von Kohlenstoffmonoxid (CO) führt. Gemäß Abb.1 führt die Vergasung von Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxid zu einer deutlichen Absenkung des thermodynamischen Wirkungsgrades der Brennstoffzelle. Eine Senkung der Betriebstemperatur auf ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , etwa durch optimierte oxidkeramische Elektrolyte sollte zu einem geringeren Anteil von CO führen. Bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und 1 bar beträgt der Partialdruck von CO weniger als 10%, wohingegen bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und 1 bar etwa 90% CO im Gleichgewicht vorliegen.

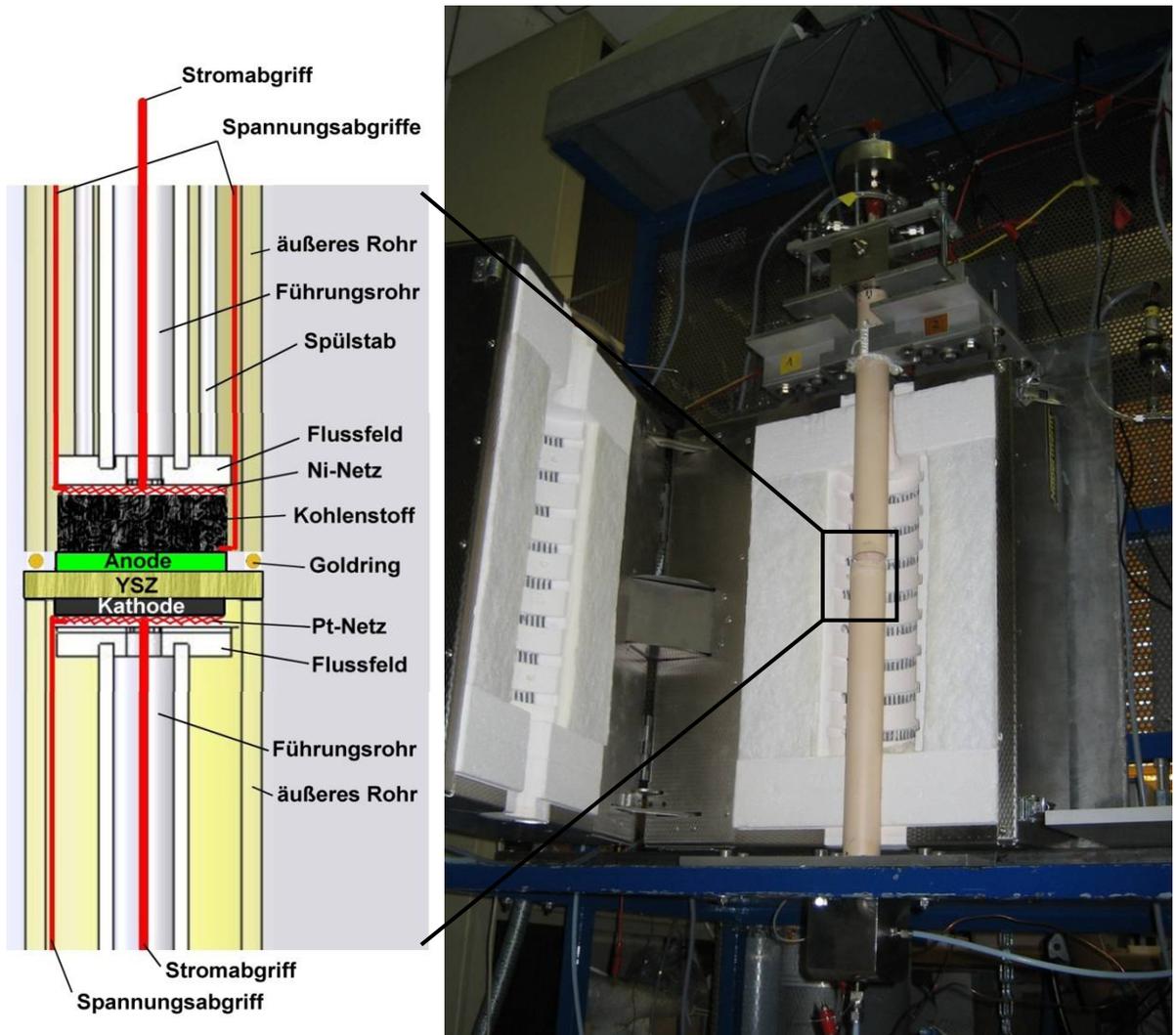
## 5. Experimentelles

Am ZAE finden z.Z. Untersuchungen zum Funktionsprinzip einer Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle auf der Basis einer modifizierten oxidkeramischen Brennstoffzelle statt. Der SOFC-Teststand ist mit Sensoren und Komponenten ausgestattet um relevante Parameter wie Temperatur, Druck, Volumenströme und Gaszusammensetzung des Anodenauslasses zu ermitteln. Die Gaszusammensetzung wird mit einem Gaschromatograph MicroGC M200 der Firma Agilent Technologies ermittelt. Als Potentiostat wird ein Autolab PGSTAT 302 N mit FRM 2 Impedanzmodul für Impedanzspektroskopie sowie für potentiostatische und galvanostatische Messungen verwendet. Die elektronische Last ist vom Typ NTL 1500M-30, (FuG Elektronik GmbH) und dient zur Aufzeichnung von Strom-Spannungs-Kennlinien (*U-I*-Kennlinien) mit automatisierter Datenerfassung.

Der Aufbau der oxidkeramischen Zelle zur Umsetzung von Kohlenstoff als Brennstoff ist in Abbildung 2a schematisch dargestellt. Das Zellgehäuse besteht im Wesentlichen aus zwei konzentrisch übereinander angeordneten Aluminiumoxidrohren. In der Anodenkammer führen dünne Spülstäbe sehr nahe an die Zelle, über welche Stickstoff als Inertgas in den Anodenraum geleitet werden kann, um Sauerstoff und Produktgase herauszuspülen. Zur elektrischen Kontaktierung sind auf Anode und Kathode Stromabnehmernetze angebracht (siehe Abbildung 2a, links).

Mit einem Röhrenofen (Nabatherm) wird das ganze System auf die gewünschte Betriebstemperatur ( $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) gebracht.

Bei der Verwendung von Kohlenstoff als Brennstoff wurde dieser in Form von porösen Presslingen (3 cm Durchmesser mit etwa 1 cm Höhe) zwischen Anodenschicht und Ni-Netz in das System eingebracht (siehe Abbildung 2b). Der elektrisch leitende Kohlenstoff dient dabei als Stromabnehmer und Brennstoff. Die elektronische Leitfähigkeit ist bei dieser Art der Kontaktierung bedeutend. Graphit erreicht eine Leitfähigkeit von etwa  $1,25 \times 10^5\text{ S/m}$ . Als hochreine Modelbrennstoffe wurden in dieser Arbeit Vulcan XC72 GP3868 von CABOT als amorphes Material und kristallines ECOPHIT GFG 50M Pulver von SGL Carbon verwendet.



**Abb. 2a:** Bild des SOFC-Teststandes und schematische Darstellung der Kontaktierung der DCFC im Querschnitt



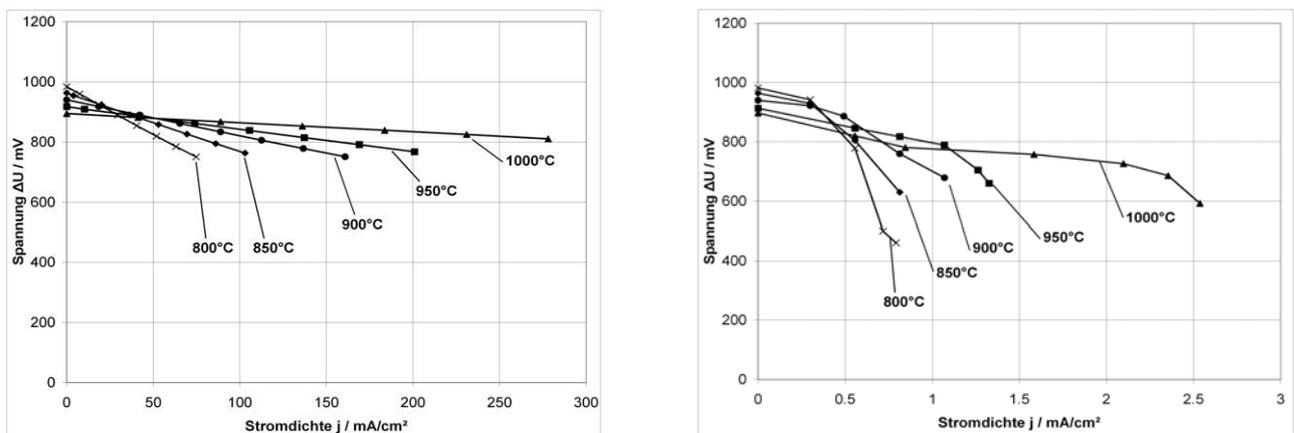
**Abb. 2b:** Detail der Anode der DCFC mit Kohlenstoffpressling auf einer Standardanode aus NiO/CGO und Detail der Kontaktierung mittels eines Nickelnetzes (rechts)

## 6. Experimentelle Ergebnisse zur Kohlenstoff-Elektrooxidation

Zunächst wurde der Aufbau mit Wasserstoff unter Standardbedingungen an einer kommerziellen SOFC getestet. Bei der SOFC handelt es sich um eine elektrolyt-getragerte Vollzelle aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) mit einer NiO/CGO-Anode und LSM-Kathode ((La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3+δ</sub>). Hierbei wurde die Funktionalität des neuen Aufbaus geprüft und Referenzwerte eines Standardbrennstoffes gewonnen.

Um die wichtigsten Parameter, die eine effektive Umsetzung von Kohlenstoff beeinflussen, besser zu verstehen, wurden folgende systematische Variationen durchgeführt: (i) Es wurden zwei verschiedene hochreine Kohlenstoffmaterialien untersucht: Als Material wurden GFG50 als ein kristallines Material mit einer BET-Oberfläche von ~20 m<sup>2</sup>/g (Korngröße 40-60 µm) und Vulcan XC 72 als amorphes Material mit einer BET-Oberfläche von etwa 250 m<sup>2</sup>/g (Korngröße 5-20 µm) ausgewählt. Ziel dieser Variation des Brennstoffs ist es den Einfluss der Kristallinität des Kohlenstoffs auf die Reaktivität bezüglich der anodischen Oxidation zu verstehen. (ii) Variation der Struktur und chemischen Zusammensetzung der Anodenschicht, um den Einfluss der Anodenzusammensetzung auf die Kinetik der Kohlenstoffoxidation besser zu verstehen.

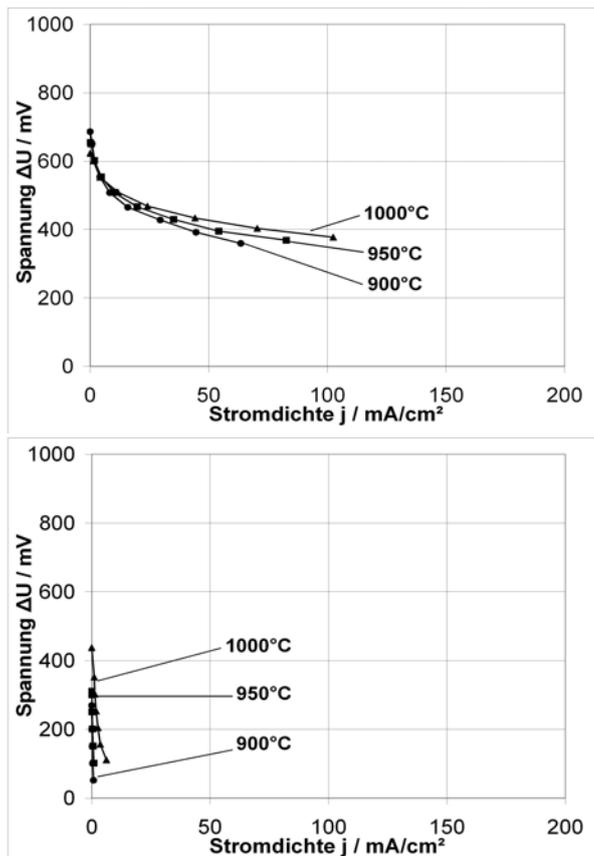
Wie in Punkt 4 beschrieben, ist für den Kontakt von Kohlenstoffdioxid mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen die Bildung von signifikanten Anteilen von CO aus der Boudouard-Reaktion zu erwarten. Um den Einfluss des Kohlenstoffmonoxids auf die Leistungsdichten für die Modelbrennstoffe besser einschätzen zu können, wurde zunächst die Umsetzung von CO an einer kommerziellen SOFC und im Vergleich hierzu an einer anodenseitig unbeschichteten SOFC untersucht. Im letzteren Fall sollte keine Adsorption von CO auf dem reinen YSZ-Elektrolyten möglich sein. In Abbildung 3 sind im linken Graphen die an einer Standardanode mit einem Gasmisch bestehend aus 68% CO und 32% CO<sub>2</sub> erreichten Stromdichten für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Die beobachteten Stromdichten erreichen Werte von bis zu 250 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Zellspannung von 0,8 V. In Experimenten ohne Anodenschicht, dargestellt in Abbildung 3 rechts, konnten nur deutlich geringere Stromdichten von etwa 1-2 mA/cm<sup>2</sup> bei identischen Bedingungen (0,8 V, T = 1000°C) erreicht werden. Folglich sind insbesondere unbeschichtete Zellen interessant, um die direkte Verstromung von Kohlenstoff ohne Störung durch CO aus der Boudouard-Reaktion untersuchen zu können.



**Abb. 3:** Vergleich der *U-I*-Kennlinie für ein CO/CO<sub>2</sub>-Gasmisch an einer Standardanode (*links*) und einer anodenseitig unbeschichteten SOFC (*rechts*) bei unterschiedlichen Temperaturen (800-1000 °C)

Um den Einfluss der Struktur und Kristallinität des Kohlenstoffs auf seine Reaktivität bezüglich der anodischen Oxidation zu untersuchen wurden zunächst die beiden Modellbrennstoffe GFG50 und Vulcan an einer anodisch unbeschichteten SOFC untersucht. Die  $U$ - $I$ -Kennlinien von GFG50 und Vulcan an einer anodenseitig unbeschichteten Zelle ist in Abbildung 4 gezeigt. Erkennbar ist, dass für beide Kohlenstoffmaterialien, anders als für CO, auch ohne Anodenschicht signifikante Stromdichten erreicht werden. Der linke Graph in Abbildung 4 zeigt die Umsetzung des amorphen Materials (Vulcan) für verschiedene Temperaturen. Es werden mit etwa  $100 \text{ mA/cm}^2$  für eine Zellspannung von  $0,4 \text{ V}$  deutlich höhere Stromdichten für Vulcan als für GFG50 (rechts) unter identischen Bedingungen erreicht.

Eine Analyse der Strom-Spannungskennlinie durch Arrheniusanalytik erlaubt die Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_a$  der Oxidationsreaktion beider Brennstoffe. Für Vulcan wurde eine Aktivierungsenergie von  $100 \text{ kJ/mol}$  und für GFG50 eine fast dreifach höhere Aktivierungsenergie von  $290 \text{ kJ/mol}$  bestimmt. Für Wasserstoff als Referenzbrennstoff wurde eine Aktivierungsenergie von etwa  $57 \text{ kJ/mol}$  an einer kommerziellen SOFC ermittelt.

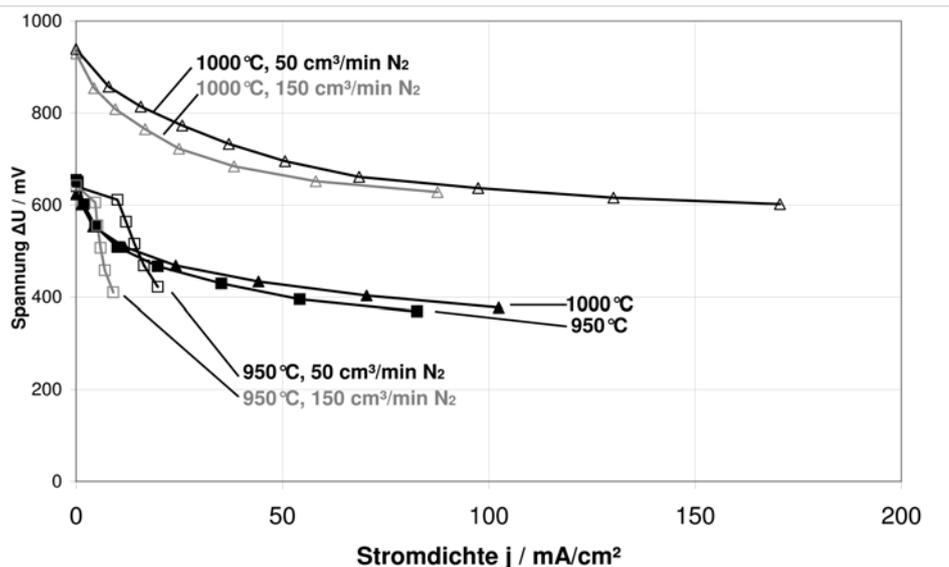


**Abb. 4:** Vergleich der Oxidation von Vulcan (*links*) und GFG50 (*rechts*) an einer anodenseitig unbeschichteten SOFC bei unterschiedlichen Temperaturen (900-1000°C)

An einer Standardanode wurde Vulcan im Vergleich zu einer anodenseitig unbeschichteten Zelle unter ansonsten identischen Bedingungen untersucht (siehe Abbildung 5). Es ist erkennbar, dass die Leerlaufspannung für Vulcan mit etwa  $0,9 \text{ V}$  an der Standardanode im Vergleich zur anodenseitig unbeschichteten Zelle mit etwa  $0,6 \text{ V}$  bei

1000 °C deutlich höher ist. Die  $U$ - $I$ -Kennlinie zeigt anders als im Experiment ohne Standardanode eine erkennbare Abhängigkeit von der Spülrate mit Stickstoff. Die Stromdichte sinkt mit steigender Spülrate des Inertgases.

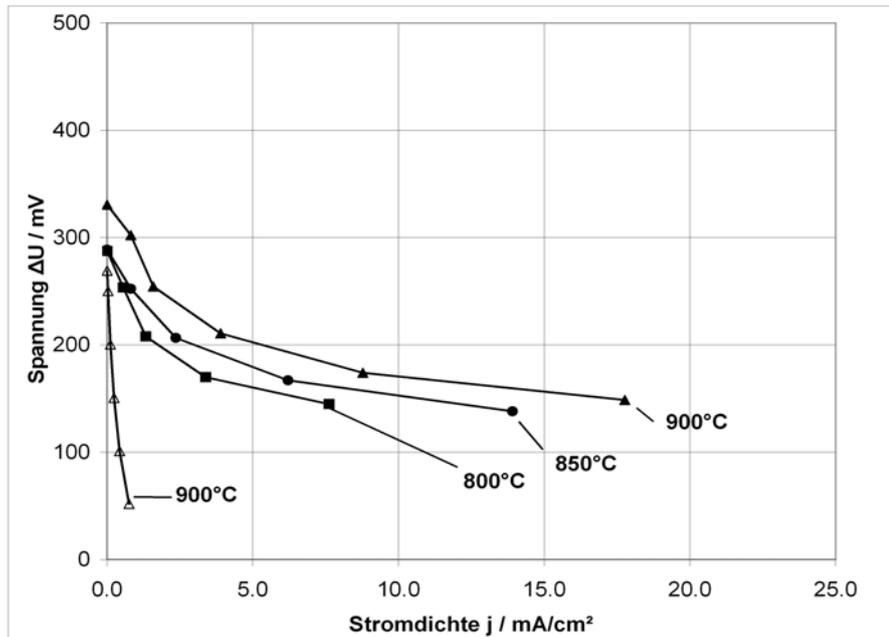
In Abbildung 5 ist zudem erkennbar, dass bei Betriebstemperaturen von 950 °C die Leerlaufspannung für Vulcan an der Standardanode auf den Wert der unbeschichteten Zelle absinkt. Insgesamt ist die Leistungsdichte für Vulcan an der Standardanode bei 1000 °C höher aber bereits bei 950 °C geringer als an der unbeschichteten Zelle.



**Abb. 5:** Vergleich der Oxidation von Vulcan an einer anodenseitig unbeschichteten Zelle (Linien mit geschlossenen Symbolen) mit der an einer Standardanode (offene Symbole) bei Temperaturen von 950 und 1000 °C. Die Spülrate mit Stickstoff als Inertgas wurde für beide Temperaturen zwischen 50 cm<sup>3</sup>/min (graue Linie) und 150 cm<sup>3</sup>/min (schwarze Linie) variiert, um den Beitrag von Kohlenstoffmonoxid (CO) auf die Stromdichte abschätzen zu können.

Um den Einfluss von Ceroxid, über das als Katalysatormaterial für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen berichtet wurde <sup>[12-14]</sup>, für die Kohlenstoffoxidation untersuchen zu können, wurde eine anodenseitig unbeschichtete SOFC mit Cer-Gadolinium-Oxid (CGO) und Kupferoxid als Anodenmaterial modifiziert. Das Kupferoxid gewährleistet dabei die elektrische Querleitfähigkeit. Auf Nickel wurde wegen dessen Fähigkeit zur Karbidbildung zunächst verzichtet. In Abbildung 6 ist der Einfluss dieser modifizierten Anodenschicht auf die elektrochemische Umsetzung von GFG50 gezeigt. Der kristalline Brennstoff wurde hier gewählt, da die erreichten Stromdichten an anodenseitig unbeschichteten Zellen deutlich geringer waren als für Vulcan und somit hier ein höheres Optimierungspotential zu erwarten ist. Zum besseren Vergleich ist die  $U$ - $I$ -Kennlinie der unbeschichteten Zelle mit GFG50 als Brennstoff (offene Symbole) ebenfalls dargestellt. Eine signifikant höhere Stromdichte ist an der Zelle mit CGO/CuO-Anodenschicht im Vergleich zur unbeschichteten Zelle erkennbar, wenngleich auch die Stromdichten von etwa 10-15 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,2 V immer noch deutlich geringer sind als für Vulcan an anodenseitig unbeschichteten Zellen.

Durch Arrheniusanalyse wird die Aktivierungsenergie für die Oxidation von GFG50 an einer CGO/CuO-Anode auf etwa 120 kJ/mol im Vergleich zu 280 kJ/mol an einer unbeschichteten Zelle bestimmt.



**Abb. 6:** Vergleich der Oxidation von GFG50 an einer anodenseitig unbeschichteten Zelle (offene Symbole) mit der an einer selbstentwickelten CGO/CuO-Anode bei verschiedenen Temperaturen (geschlossene Symbole).

## 7. Diskussion der Ergebnisse zur Kohlenstoff-Elektrooxidation

Es wurde beobachtet, dass die Modellbrennstoffe aus hochreinem Kohlenstoff auch ohne Anodenschicht elektrochemisch umsetzbar sind (Abbildung 4). In diesen Experimenten wurde Kohlenstoff als Pressling direkt auf den oxidkeramischen Elektrolyten aus YSZ angepresst. Der Kohlenstoff selbst dient dann als elektrischer Leiter und der Kontakt zum Elektrolyten reicht offenbar aus eine Dreiphasengrenze (Brennstoff/elektrischer-/ionischer Leiter) auszubilden. Durch Erhöhung der Spülrate werden gasförmige Komponenten, wie CO, prinzipiell verstärkt ausgespült und der Anteil der CO-Oxidation sollte daher sinken. Durch Variation der Stickstoffspülrate konnte aufgrund der dabei unveränderten  $U$ - $I$ -Kennlinie verifiziert werden, dass an anodenseitig unbeschichteten Zellen primär eine direkte Oxidation des Kohlenstoffs erfolgt. Die Vergleichsmessungen mit CO an Standardzellen und an anodenseitig unbeschichteten Zellen bestätigen, dass ohne Anodenschicht kaum CO anodisch oxidiert wird. Der Strom in Abbildung 3 (rechts) ist im Vergleich zur Standardzelle insignifikant. In Abbildung 4 ist erkennbar, dass Vulcan als Brennstoff (links) deutlich besser umgesetzt werden kann als das kristalline Material GFG50 (rechts). Der Unterschied ist sicherlich nicht allein auf den Unterschied der BET-Oberfläche zurückführbar, da auch die Leerlaufspannungen für GFG50 mit 0,45 V deutlich geringer sind. Es wurde bereits darüber berichtet, dass amorphe Materialien eine höhere Reaktivität aufweisen.<sup>[15]</sup> In diesem Zusammenhang erscheint es interessant welchen Einfluss eine chemische Modifizierung der Oberfläche des Brennstoffs haben könnte. Durch Vorbehandlung mit Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat könnte bspw. die Oberfläche präoxidiert werden, um zu klären ob hierdurch die Verstromung verbessert werden kann.

Messungen an Standardanoden (Abbildung 5) zeigen deutlich höhere Leerlaufspannungen von etwa 0,9 V im Vergleich zu etwa 0,6-0,65 V für Messungen ohne Anodenschicht. Gleichzeitig wurde bei hohen Temperaturen von 1000 °C eine erhebliche höhere Stromdichte von 160 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,6 V beobachtet, die deutlich von der Spülrate mit Stickstoff abhängt. Durch Absenkung der Temperatur auf 950 °C bricht die *U-I*-Kennlinie jedoch ein und die Leerlaufspannung sinkt auf den Wert vergleichbar der Messung ohne Anodenschicht. Die starke Abhängigkeit von der Spülrate und die Temperaturabhängigkeit der Leerlaufspannung deuten darauf hin, dass die elektrochemische Oxidation im Wesentlichen von Kohlenstoffmonoxid aus der Boudouard-Reaktion getragen wird. Im anodenseitigen Abgasstrom wurde neben Kohlenstoffdioxid auch Kohlenstoffmonoxid mittels des Gaschromatographen nachgewiesen. Bei höheren Spülraten von 150 cm<sup>2</sup>/min wird CO verstärkt aus dem Anodenraum ausgetragen und durch Absenkung der Temperatur die Bildungsrate des CO gesenkt. Folglich deutet die stark abfallende *U-I*-Kennlinie bei 950 °C darauf hin, dass Kohlenstoff an einer Standardanode im Gegensatz zur anodenseitig unbeschichteten Zelle extrem schlecht umgesetzt werden kann. Wahrscheinlichste Ursache ist die Struktur der Standardanode, da die oberste Schicht nur aus Nickeloxid, bzw. nach Reduktion aus Nickel besteht, und keinen direkten Zugang zum Ionenleiter für den festen Brennstoff bietet. Eine Standardanode mit poröser Struktur erscheint ungeeignet für eine direkte Umsetzung des Kohlenstoffs und es erfolgt bei hohen Temperaturen primär eine Umsetzung der vergasteten Anteile des Brennstoffs.

Messungen an modifizierten Anodenschichten bei Temperaturen 800-900 °C deuten auf eine elektrokatalytische Aktivität von CGO bei der Oxidation von Kohlenstoff. Die Stromdichte konnte auf etwa 18 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,15 V Zellspannung erhöht werden. Jedoch ist keine Verbesserung der Leerlaufspannung erkennbar. Für das kristalline Kohlenstoffmaterial GFG50 konnte die Aktivierungsenergie an CuO/CGO-Anoden um ca. 170 kJ/mol, d.h. etwa 40% im Vergleich zur anodenseitig unbeschichteten Zelle minimiert werden. Insgesamt erscheint die Integration von CGO in die Anode aussichtsreich, da dieses Material eine erkennbare Verbesserung der *U-I*-Kennlinie für das kristalline Material erwirkt hat. Vergleichsmessungen mit CO an CGO (nicht gezeigt) lassen darauf schließen, dass keine nennenswerte Verstromung von CO an dieser Anode erfolgt und folglich die höhere Stromdichte auf eine höhere direkte Umsetzung des Kohlenstoffs zurückführbar ist.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeiten zur Verstromung von Kohlenstoff in einer oxidkeramischen Hochtemperatur-Brennstoffzelle konnte gezeigt werden, dass: (i) Basierend auf dem Konzept einer SOFC eine direkte Verstromung von Kohlenstoff mit relevanten Stromdichten möglich ist. An einer anodenseitig unbeschichteten Zelle konnten für Vulcan XC72 100 mA/cm<sup>2</sup> bei ~0,4 V (~40 mW/cm<sup>2</sup>) erreicht werden. (ii) Amorpher Kohlenstoff in Vulcan XC72 wird deutlich leichter und mit höheren Stromdichten umgesetzt als kristallines Material wie GFG50. (iii) CGO hat einen elektrokatalytischen Effekt auf die Oxidation von Kohlenstoff und führte zu einer Erhöhung der Stromdichte bei gleicher Zellspannung und Betriebstemperatur für das schwer umsetzbare GFG50.

Ein wichtiger Aspekt der geplanten weiteren Entwicklung einer Direktkohlenstoff-Brennstoffzelle ist die Optimierung der Anode in Bezug auf chemische Zusammensetzung und Struktur. Kohlenstoff kommt nur mit der Oberfläche der Anodenschicht in Kontakt und kann als Feststoff nicht tiefer in die Anodenschichten einer porösen Anode eindringen. Deshalb sollen modifizierte, glatte Anodenschichten entwickelt werden. Eine wenige  $\mu\text{m}$

dicke Schicht aus CGO, mit evtl. weiteren Komponenten wird im weiteren Verlauf untersucht werden.

Aufgrund des geringeren thermodynamischen Wirkungsgrades der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid ( $\eta_{th} = 0,67$  bei  $T = 800$  °C) im Vergleich zur Direktoxidation von Kohlenstoff ( $\eta_{th} \sim 1,0$  nahezu unabhängig von  $T$ ) ist trotz der höheren Leistungsdichte mit Kohlenstoffmonoxid eine Absenkung des CO-Anteils sinnvoll. Für Kohlenstoff ist zudem eine höhere Brennstoffausnutzung möglich als mit gasförmigem Kohlenstoffmonoxid. Für weitere Untersuchungen der elektrochemischen Oxidation von Kohlenstoff soll eine niedrigere Betriebstemperatur ermöglicht werden, um den Einfluss der Boudouard-Reaktion zu minimieren. Als Elektrolytmaterial wird die Verwendung von CGO angestrebt, da dieses schon bei rund 600 °C eine hinreichende ionische Leitfähigkeit erreicht.

## Danksagung

Wir möchten unseren Kolleginnen und Kollegen am ZAE Bayern in Erlangen für die gute Zusammenarbeit bei der Optimierung der Anodenschichten danken.

## Literatur

- [1] I. Balachov, in Fuel Cell Seminar SRI International, Palm Springs, CA, USA, 2005.
- [2] B. Heydorn, S. Crouch-baker, The Fuel Cell Review 2006.
- [3] N. J. Cherepy, R. Krueger, K. J. Fiet, A. F. Jankowski, J. F. Cooper, Journal of the Electrochemical Society 2005, 152, A80.
- [4] J. R. Selman, Journal of Power Sources 2006, 160, 852.
- [5] S. Zecevic, E. M. Patton, P. Parhami, Carbon 2004, 42, 1983.
- [6] S. Zecevic, E. M. Patton, P. Parhami, Chemical Engineering Communications 2005, 192, 1655.
- [7] S. Li, A. Lee, R. E. Mitchell, T. M. Gür, Solid State Ionics 2008, online available.
- [8] A. C. Lee, S. Li, R. E. Mitchell, T. M. Gür, Electrochemical and Solid-State Letters 2008, 11, B20.
- [9] K. Pointon, B. Lakeman, J. Irvine, J. Bradley, S. Jain, Journal of Power Sources 2006, 162, 750.
- [10] S. L. Jain, J. B. Lakeman, K. D. Pointon, J. T. S. Irvine, Journal of Fuel Cell Science and Technology 2007, 4, 280.
- [11] Y. Nabae, K. D. Pointon, J. T. S. Irvine, Energy & Environmental Science 2008, 1, 148.
- [12] H. Tu, H. Apfel, U. Stimming, Fuel Cells 2006, 6, 303.
- [13] R. J. Gorte, H. Kim, J. M. Vohs, Journal of Power Sources 2002, 106, 10.
- [14] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, Nature 1999, 400, 649.
- [15] D. Cao, Y. Sun, G. Wang, Journal of Power Sources 2007, 167, 250.