



ENERGIE

IN-SITU-CHARAKTERISIERUNG VON MCFC-KATHODEN MITTELS IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Dipl.-Ing. Christoph Baumgärtner, Dr. Mihails Kusnezoff, Dr. Mykola Vinnichenko

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) zählt zu den ausgereiftesten und effizientesten Brennstoffzellentechnologien für die stationäre, dezentrale Energieversorgung. Sowohl Effizienz als auch Laufzeit werden dabei maßgeblich durch Spannungsverluste an den elektrochemisch aktiven Elektroden beeinflusst. Im Vergleich zur Anodenreaktion weist die Kathodenseite höhere Verluste auf und birgt somit ein großes Optimierungspotenzial. Der grundlegende Mechanismus der Sauerstoffreduktion in Karbonatschmelzen wurde bereits ausführlich untersucht, jedoch häufig unter Einsatz modellhafter und vereinfachter Versuchsanordnungen, welche die Vorgänge an realen porösen Kathoden unter betriebsnahen Bedingungen nur unzureichend beschreiben. Tiefere Einblicke in den Mechanismus der Kathodenreaktion liefert die In-situ-Impedanzanalyse unter betriebsnahen Bedingungen (600–700 °C; in $O_2/CO_2/N_2/H_2O$ -Atmosphäre). Am Fraunhofer IKTS wurden Impedanzmessungen an Kathodenhalbzellen (KHZ) durchgeführt, bei denen sowohl Arbeits- als auch Gegenelektrode aus Kathodenmaterialien bestehen. Vorteil der Methode im Vergleich zur Charakterisierung kompletter Zellen ist die Vermeidung überlagerter Prozesse durch anodenseitige Reaktionen. Die Anregung in einem breiten Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 kHz macht es möglich, elektrochemische Vorgänge mit unterschiedlichen Zeitkonstanten, wie Ladungstransfer an Grenzflächen und Diffusionsprozesse (Massetransfer), getrennt darzustellen und auszuwerten. Hierdurch kann der Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter, wie Temperatur, Gaszusammensetzung und Laufzeit, auf einzelne Reaktionsschritte untersucht und aufbauend darauf die Kathode zielgerichtet optimiert werden. Für MCFC-Kathoden können in der Regel drei Prozesse – Ladungstransfer, Massetransfer im Elektrolyten sowie Massetransfer in der Gasphase – mit unterschiedlichen Geschwindig-

keiten identifiziert werden. Im Nyquist-Diagramm (Bild 1) sind diese Prozesse näherungsweise als Halbkreise dargestellt. Bei ähnlichen Zeitkonstanten kommt es teilweise zu einer starken Überlagerung der Prozesse. Untersuchungen an Kathoden mit unterschiedlichen Füllgraden poröser Nickeloxid-Strukturen zeigen, dass der durch Massetransfer verursachte Spannungsverlust durch eine Reduzierung des Elektrolytgehalts stark verringert werden kann. Der Elektrolytgehalt ist jedoch nicht beliebig reduzierbar, da ein hoher Elektrolytverlust oder zu geringe Füllgrade die Degradation der Elektrode verstärken. Dies hätte wiederum einen starken Anstieg des Spannungsverlusts durch die elektrochemischen Reaktionen zur Folge – sichtbar im hochfrequenten Anteil des Impedanz-Spektrums. Die Versuche demonstrierten, dass die Impedanzspektroskopie eine optimale Methode ist, um komplexe elektrochemische Systeme wie MCFC-Brennstoffzellen zu charakterisieren und hinsichtlich unterschiedlicher Parameter zielgerichtet zu optimieren. Das Verfahren eignet sich zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse bei hohen Temperaturen und unter verschiedensten Umgebungsbedingungen und kann auch auf andere Anwendungsfälle, wie Hochtemperaturbatterien, übertragen werden.

- 1 Impedanz-Spektren (Nyquist-Diagramm) von Kathodenhalbzellen mit unterschiedlichen Elektrolytfüllgraden.
- 2 Schematische Darstellung des Impedanz-Messaufbaus (a) und Aufbau eines Stacks, bestehend aus zwei Halbzellen (b).