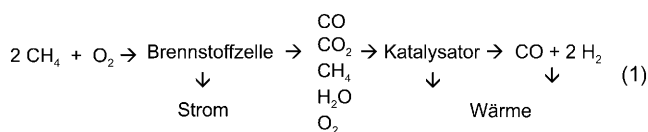


*Wilhelm F. Maier**

Brennstoffzellen · Energieumwandlung · Erdgas ·
Heterogene Katalyse · Synthesegas

Forschergruppen aus China, Australien und Korea gingen nun einen anderen Weg: Sie setzen eine stöchiometrische Mischung aus Methan und Sauerstoff elektrochemisch zu einem Gemisch aus H_2O , CO , H_2 , CH_4 , CO_2 und O_2 um, wobei Strom gewonnen wird.^[2] Die elektrochemische Umsetzung (electrochemical partial oxidation, EPOX) erfolgt hierbei in

einer Einkammer-SOFC (SC-SOFC) und verläuft ohne Verkokung. Die Produktgasmischung wird direkt über einen nachgeschalteten Synthesegaskatalysator geleitet, der diese Mischung zum thermodynamischen Gleichgewicht treibt, in dem nahezu reines CO und H₂ (1:2) vorliegen, und dabei Wärme erzeugt [Gl. (1)]. Das so erhaltene Synthesegas könnte beliebig weiterverarbeitet werden. Der Unterschied zur direkten Konvertierung von Methan und O₂ zu Synthesegas (POM-Prozess) bei hohen Temperaturen liegt in der zusätzlichen Stromgewinnung und erhöhten Reaktorsicherheit wegen verringerter Exothermie.



Was ist nun das Besondere an dieser Lösung? In konventionellen SOFCs werden die beiden Elektrodenreaktionsräume mithilfe einer O⁻-leitenden Keramik (elektrisch nichtleitend) getrennt und separat mit Sauerstoff (Kathode) oder Methan (Anode) versorgt. Ziel ist hierbei die Erzeugung von CO₂ und Wasser. Diese Technik hat besonders auf der Anodenseite den Nachteil, dass aufgrund der hohen Temperaturen thermodynamisch CO gebildet wird, das über die Boudouard-Reaktion zu Verkokung führt. Verkokung an der Nickelanode führt zu hoher Aktivierungspolarisation, was sich in einem schnellen Abfall der Zelleistung bemerkbar macht. Allerdings genügen Sauerstoffkonzentrationen von wenigen Prozent auf der Anodenseite, um diese unerwünschte Verkokung zu verhindern.^[3] Eine weiterer Nachteil ist die hohe Arbeitstemperatur der SOFC, die zuverlässige Kammerabdichtungen bei diesen Temperaturen voraussetzt. In einer Einkammerbrennstoffzelle (single chamber SOFC, SC-SOFC) strömt das Reaktionsgasgemisch dagegen auf beiden Seiten der Elektrodenanordnung, weshalb hier keine Abdichtungen nötig sind. Das Problem der Anodenverkokung bei der konventionellen Brennstoffzelle scheint bei der SC-SOFC wegen des relativ hohen Sauerstoffgehaltes und der internen Wasserbildung auf der Anodenseite weitgehend gelöst zu sein.^[4] Offensichtlich verhindern katalytische Oxidationsreaktionen bei den hohen Temperaturen den

[*] Prof. Dr. W. F. Maier
Lehrstuhl für Technische Chemie
Universität des Saarlandes
66123 Saarbrücken (Deutschland)
E-Mail: w.f.maier@mx.uni-saarland.de

Aufbau von Kohlenstoffschichten oder Fasern. Hibino et al. zeigten die Vorteile der SC-SOFC am Beispiel der selektiven elektrochemischen Oxidation von Methan, Ethan und Propan bei 350–500 °C (keine Edelmetalle, keine Katalysatorvergiftung durch CO, kein Hinweis auf Verkokung, verringerte Kosten).^[5] Dank der bemerkenswerten Entwicklung der SC-SOFC, von den Anfängen 1999 zum heutigen Stand der Technik, können die Energieausbeuten bei Einkammerbrennstoffzellen inzwischen durchaus mit denen traditioneller Zweikammerbrennstoffzellen konkurrieren.^[4]

Von entscheidender Bedeutung für SOFC-Anwendungen ist die Wahl geeigneter Elektroden- und Elektrolytmaterialien. In besonderem Maße gilt dies für die Einkammerbrennstoffzelle, in der beide Elektroden vom gleichen Reaktionsgasgemisch umströmt werden. Diese Tatsache bedeutet für die selektive Oxidation von Methan, dass an der Anode die Methanoxidation möglichst effektiv ablaufen muss, d.h. ohne Behinderung der Methanzersetzung durch den ebenfalls und in relativ hohen Konzentrationen vorhandenen Sauerstoff, während auf der Kathodenseite die Sauerstoffaktivierung möglichst ungehindert von dem im Überschuss vorhandenen Methan erfolgen muss. An der Anode sollte also möglichst keine Konkurrenzadsorption von Sauerstoff auftreten, während an der Kathode die Sauerstoffaktivierung nicht mit einer Methanadsorption konkurrieren sollte. Diesen Anforderungen trägt offenbar die vorgestellte SC-SOFC Rechnung.^[2]

Die SC-SOFC von Shao et al. beruht auf einer Ni-YSZ-Cermet-fixierten Brennstoffzelle (Cermet: keramisch-metallisches Verbundmaterial). Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ, meist mit 8 % Y) ist das am häufigsten verwendete Anodenmaterial in SOFC-Anwendungen. Die größten Nachteile von YSZ als Feststoffionenleiter in SOFCs sind seine hohe Betriebstemperatur, die Anwendungen unter 650 °C verhindert, und die fehlende katalytische Aktivität. Hier kommt Nickel ins Spiel, das verfügbar ist, eine hohe Temperaturbeständigkeit hat und über exzellente elektrokatalytische Aktivität für die H₂-, CO- und KW-Oxidation verfügt. Die Nachteile von Nickel bestehen hauptsächlich in seiner Neigung zur Verkokung im Sauerstoffunterschuss und in seinem thermischen Expansionskoeffizienten, der wesentlich höher als jener von YSZ ist. Wird allerdings Nickel mit YSZ vermischt (Ni-Cermet), entsteht ein Verbundmaterial, dessen thermischer Expansionskoeffizient mit dem von YSZ vergleichbar ist. Außerdem findet man bei solchen korrekt präparierten, porösen, Ni-Cermet-basierten Anoden eine signifikante Verringerung der unerwünschten Elektrodenpolarisation gegenüber der von reinem Nickel. Poröse Ni-YSZ-Schichten sind aus diesen Gründen seit vielen Jahren das erfolgreichste und kostengünstigste SOFC-Anodenmaterial.^[6]

Die Kathode in einer solchen Zelle muss vor allem Sauerstoff aktivieren, reduzieren und als Ion leiten. Ceroxid ist seit langem als exzellenter Katalysator für die Methanoxidation bekannt, allerdings zeigt es allein ungenügende Ionenleiteigenschaften. Dotierung mit Gd, Sm oder Y führt zu einer zehnfachen Erhöhung der Ionenleitfähigkeit gegenüber der von YSZ bei mittleren Temperaturen von 500 bis 800 °C, wobei Samarium-dotiertes Ceroxid (SDC) in oxidierender

Atmosphäre ein besonders vielversprechendes Verhalten zeigt.^[7]

SDC wird zunehmend als Elektrolyt (Sauerstoffionenleiter) bei SOFCs im mittleren Temperaturbereich eingesetzt. Frühe SC-SOFCs auf Cer-Basis hatten vor allem den Nachteil verringerter Ruhespannungen, verursacht durch die elektrische Leitung von Cer-basierten Ionenleitern bei höheren Temperaturen.^[8] Eine entscheidende Voraussetzung für die Kathode einer Einkammerbrennstoffzelle ist eine hohe Aktivität für die Sauerstoffreduktion in Kombination mit möglichst niedriger Aktivität für Brennstoffoxidation in der sauerstoffreichen Umgebung, d.h. eine möglichst selektive Aktivierung des Sauerstoffs in Gegenwart eines Methanüberschusses. Wegen ihrer guten Aktivität für Oxidationsreaktionen bei erhöhten Temperaturen ist SDC als reines Kathodenmaterial für die SC-SOFC eher ungeeignet. Unter anderem zeigt der Perowskit Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ (BSCF) solche Eigenschaften. Als vorteilhaft für Brennstoffzellen hat sich vor allem die Kombination von BSCF mit SDC in Form eines physikalisch gemischten Oxids herausgestellt, wobei sich eine Kalzinierungstemperatur von 1000 °C als optimal erwiesen hat.^[9] Solche BSFC-SDC-Kathoden zeigten wesentlich niedrigere Aktivitäten für die elektrokatalytische Oxidation von Propan als SSC (Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃) und LSCF (La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃).^[10] BSFC-SDC erwies sich als besonders vielversprechendes Kathodenmaterial für die SOFC bei mittleren Temperaturen, da es schon bei 650 °C über ausgezeichnete elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion verfügt.^[11]

Die von Shao et al. vorgestellte SC-SOFC mit nachgeschalteter Isomerisierung setzt sich wie folgt zusammen (Abbildung 1): Eine BSCF/SDC(7:3)-Schicht von 20 µm Dicke auf einer 5 µm dicken SDC-Schicht fungiert als Kathode, die über eine mindestens 5 µm dicke YSZ-Schicht von der Ni/YSZ-Cermet(6:4)-Anode (700 µm) getrennt ist. Durch die Trennung der BSCF-Schicht von der YSZ-Schicht sowie der SDC-Schicht von der Nickelschicht werden nicht nur bekannte chemische Feststoffreaktionen vermieden, die sehr leicht zu isolierenden Bereichen führen, sondern es wird auch wirkungsvoll die elektrische Leitung der SDC bei höheren Temperaturen durch die YSZ-Schicht unterbunden, wie die enorme Ruhespannung von 1.05 V zeigt. Bemerkenswert sind die erhaltenen Energiedichten von über 1500 mWcm⁻², die bisherige Energiedichten von bis zu 700 mWcm⁻² für die Propanoxidation an SC-SOFC überschreiten.^[4]

Zellspannung und Zelleistung dieser SOFC in konventioneller Zweikammerschaltung (Kathode: CH₄/O₂ = 2:1, Anode: Luft) werden in Abbildung 2 mit den Daten der Einkammerbrennstoffzelle (CH₄/O₂ = 2:1 an Kathode und Anode) verglichen; die SC-SOFC liefert hier sogar die besseren Ergebnisse. Wegen der eingeschränkten Aktivität der BSCF-SDC-Kathode für die POM bleibt der CH₄-Umsatz an der SOFC bei Temperaturen bis 850 °C begrenzt auf unter 50 %; als Produkte entstehen CO₂, CO, H₂ und H₂O. Die Äquilibrierung dieser Gasmischung erfolgt auf einem nachgeschalteten Gd-Ni-Katalysator auf Al₂O₃. Hier finden bei Temperaturen von 600 bis 850 °C Methanumsätze von > 95 % und eine selektive Synthesegasbildung (CO/H₂ = 1:2) statt.^[2] Leider ist außer seiner Zusammensetzung (5.6 Gew.-%

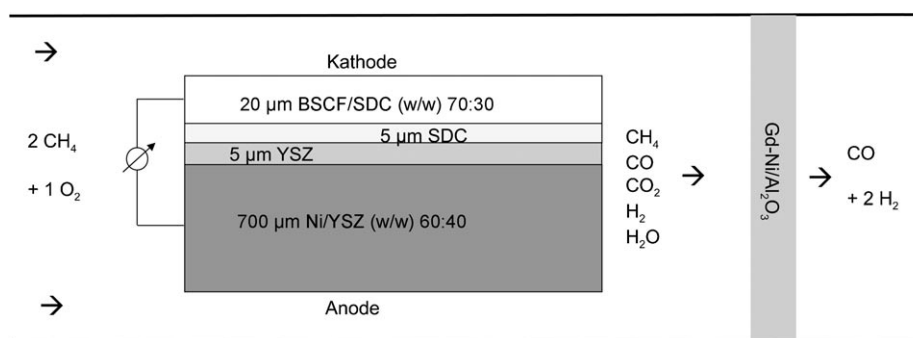


Abbildung 1. Aufbau der SC-SOFC-Brennstoffzelle mit nachgeschalteter Produktgasisomerisierung.^[2]

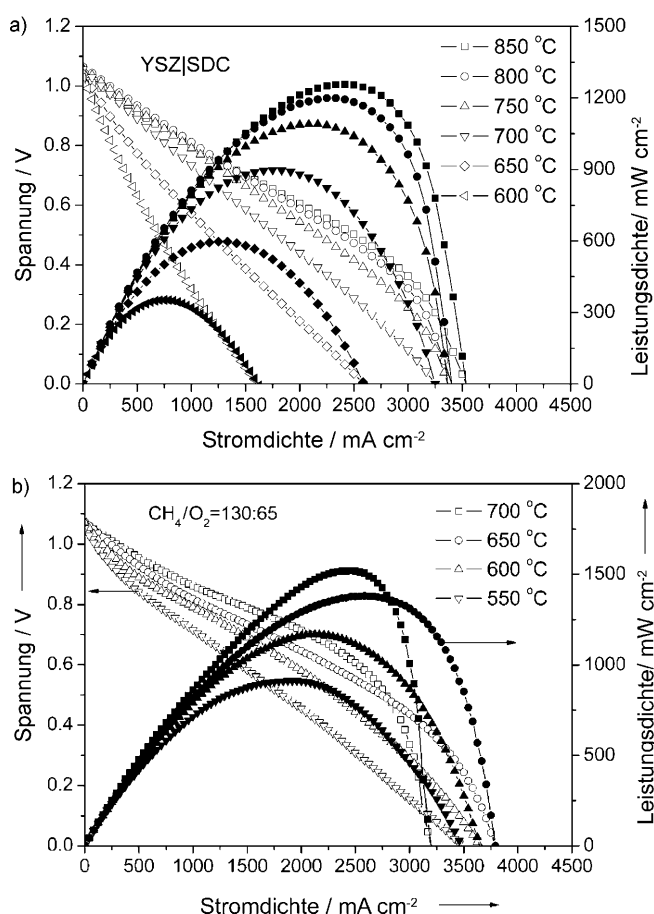


Abbildung 2. Vergleich der temperaturabhängigen Energieleistung der SOFC für die Oxidation von Methan in der konventionellen Zweikammeranordnung (a) und der Einkammeranordnung (b).^[2]

Gd₂O₃, 15 Gew.-% Ni, Rest Al₂O₃)^[2] sehr wenig über diesen Gd-Ni-Katalysator bekannt. Lediglich Branco et al. berichteten im Rahmen ihrer Untersuchungen zur partiellen Oxidation von Methan, dass sich Gd-Ni-Katalysatoren und Lu-Ni-Katalysatoren durch hohe Aktivitäten und keine Verkokungsneigung auszeichnen.^[12] Grundsätzlich kann man davon ausgehen, dass auch andere verkokungsstabile POM-Katalysatoren für diese Äquilibrierung geeignet sind.

Da die obere Explosionsgrenze von Methan bei unter 20 Vol.-% CH₄ liegt,^[4] ist diese SOFC mit einer unverdünnten Mischung von 66 Vol.-% CH₄ und 33 Vol.-% O₂ betreibbar, mit den entsprechenden Vorteilen für die Energiegewinnung. Die SC-SOFC liefert mit sehr guter Stromausbeute eine Teiläquilibrierung der selektiven Methanoxidation. Dadurch wird ein Teil der Reaktionswärme mit hohem Wirkungsgrad direkt verstromt, was die Gefährdung durch Explosion und „Runaway“-Szenarien bei der nachfolgenden Äquilibrierung verringert. Die Temperatur der Brennstoffzelle ist im kontinuierlichen Betrieb um 100–150 °C höher als die Ofentemperatur, was sich positiv auf die Ionenleitung und katalytische Aktivität auswirkt. Das Produktgas fällt nach der Äquilibrierung mit hoher Temperatur an und könnte unter effizienter Energiegewinnung auf Methanolsynthesetemperaturen oder Fischer-Tropsch-Temperaturen von 200–300 °C abgekühlt werden. Da das Synthesegas in nahezu idealer Zusammensetzung anfällt, muss es für die Methanol- oder Kohlenwasserstoffgewinnung nur noch auf 20–50 bar verdichtet werden, was bei diesen relativ niedrigen Temperaturen kein technisches Problem ist.

Falls sich die von Shao et al.^[2] entwickelte Kombination der SC-SOFC mit der nachgeschalteten katalytischen Isomerisierung in der praktischen Anwendung bewährt, kann man für die Einkammerbrennstoffzelle wegen ihres signifikant vereinfachten Aufbaus eine große Zukunft erwarten. Weitere Vorteile sind: frei von Edelmetallen, keine Verkokungsneigung, stabil gegen CO. Biogas, Erdgas und höhere Kohlenwasserstoffe könnten so mit hoher Effizienz unter Gewinn von Strom und Wärme in Methanol oder KW-Gemische (Fischer-Tropsch) umgewandelt werden. Nach wie vor gibt es jedoch noch Raum für Verbesserungen in Form alternativer Elektrolytschichten und Elektroden.

Eingegangen am 24. Januar 2011

Online veröffentlicht am 13. April 2011

- [1] B. C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A* **2008**, 346, 1–27.
- [2] Z. Shao, C. Zhang, W. Wang, C. Su, W. Zhou, Z. Zhu, H.-J. Park, C. Kwak, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1832–1837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1792–1797.
- [3] Y. Hao, D. G. Goodwin, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, B666–B674.

- [4] M. Kuhn, T. W. Napporn, *Energies* **2010**, 3, 57–134.
- [5] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano, *Science* **2000**, 288, 2031–2033.
- [6] S. P. Jiang, S. H. Chan, *Mater. Sci. Technol.* **2004**, 20, 1109–1118.
- [7] W. Z. Zhu, S. C. Deeve, *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, 362, 228–239.
- [8] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **2000**, 129, 95–110.
- [9] K. Wang, R. Ran, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, J. Ahn, *J. Power Sources* **2008**, 179, 60–68.
- [10] Z. Shao, S. M. Haile, *Nature* **2004**, 431, 170–173.
- [11] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *J. Power Sources* **2009**, 192, 231.
- [12] A. C. Ferreira, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, A. P. Gonçalves, M. Rosário Correia, T. A. Gasche, J. B. Branco, *J. Alloys Compd.* **2010**, 489, 316–323.



Neugierig?

Sachbücher
von
WILEY-VCH

www.wiley-vch.de/sachbuch