

Untersuchung metallgetragener Zellen für den Einsatz in der Hochtemperatur-Wasserelektrolyse

Dr. rer. nat. **G. Schiller, O. Patz**, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart

Kurzfassung

Im Rahmen des EU-Projekts „Highly Efficient High Temperature Hydrogen Production by Water Electrolysis (Hi2H2)“ wurde beim DLR Stuttgart die Möglichkeit der effizienten Herstellung von Wasserstoff als Energieträger durch Hochtemperatur-Wasserelektrolyse auf der Basis des metallgetragenen SOFC-Konzepts (MSC: Metal Supported Cell) untersucht. Es wurden dabei Standardzellen der planaren SOFC-Technologie (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) eingesetzt und unter den Bedingungen des Elektrolysebetriebs im Temperaturbereich 750 bis 850 °C getestet. Die Untersuchungen zeigten ein gutes Leistungsverhalten der plasmagespritzten, metallgetragenen Zelle im Elektrolysebetrieb mit einer Zellspannung von 1,28 V bei einer Stromdichte von 1 A/cm² und einer Betriebstemperatur von 850 °C. Die Degradationsrate in einem Langzeittest mit einem Wasserdampfgehalt von 43% und einer Stromdichte von 0,3 A/cm² über 2000 Stunden betrug 3,2%/1000 h. Wie bei der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) stellt auch bei der Hochtemperatur-Elektrolyse die geforderte Langzeitstabilität von 40 000 Stunden und mehr eine große Herausforderung dar, die weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten notwendig macht.

Abstract

In the frame of the EU project “Highly Efficient High Temperature Hydrogen Production by Water Electrolysis (Hi2H2)” DLR Stuttgart investigated the potential of efficient production of hydrogen as energy carrier through high temperature water electrolysis based on metal supported cells (MSC) which had been developed as solid oxide fuel cells (SOFC). Standard cells of planar SOFC technology were used and tested under the conditions of electrolysis operation in the temperature range of 750 to 850 °C. The tests showed good electrochemical performance of the plasma sprayed metal supported cell in electrolysis mode with a cell voltage of 1.28 V at a current density of 1.0 A/cm² and an operating temperature of 850 °C. During a long-term test over 2000 hours with a steam content of 43% and a current density of 0.3 A/cm² a degradation rate of 3.2%/1000 h was measured. Similar to solid oxide fuel

cells the required long-term stability of 40.000 hours or more represents a challenge for high temperature steam electrolysis requiring further R&D development.

1. Einleitung

Für eine stärkere Nutzung regenerativer Energiequellen, wie Windenergie, Photovoltaik, Solarthermie u.a. werden zur Erhaltung der hohen Versorgungssicherheit in der Energieinfrastruktur chemische Energieträger für die Energiespeicherung benötigt. Elektrolýsetechnologien sind für die Herstellung von Energieträgern auf Wasserstoffbasis hierzu hervorragend geeignet. Hochtemperatur-Wasserelektrolyseure, die im Temperaturbereich von 700-1000 °C betrieben werden, weisen gegenüber Niedertemperaturelektrolyseuren einige weitere Vorteile auf. Durch die hohe Betriebstemperatur wird die Reaktionskinetik beschleunigt, was sich in einer höheren Energieeffizienz auswirkt. Ein Teil des Energieaufwands für die endotherme Wasserspaltung kann durch die in der Zelle produzierte Wärme aufgebracht werden und kann weiter deutlich reduziert werden, wenn Hochtemperaturwärme aus regenerativen Energiequellen, wie Geothermie oder Solarthermie, oder aus Abwärme aus industriellen Prozessen in den Elektrolyseprozess eingekoppelt werden kann. Schließlich ist es auch möglich, bei der Hochtemperaturelektrolyse nicht nur Wasserdampf, sondern auch Kohlendioxid oder ein Gemisch aus beidem zu spalten, um Synthesegas oder durch nachfolgende katalytische Reaktion Energieträger wie Methan oder Methanol zu erhalten [1]. Bereits in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde im Projekt „Hot Elly“ über die Entwicklung der Hochtemperaturelektrolyse mit keramischen Festelektrolyten berichtet [2,3], die jedoch später wegen technischer Probleme eingestellt wurde. Durch die Fortschritte bei der Entwicklung der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC) in den letzten Jahren erwachte dieses Interesse in letzter Zeit wieder. Im Rahmen des EU-Projekts Hi2H2 (Highly Efficient High Temperature Hydrogen Production by Water Electrolysis) [4] wurden unterschiedliche SOFC-Zellkonzepte für ihren Einsatz als Elektrolysezellen untersucht und getestet. Ergebnisse aus diesem Projekt mit metallgetragenen Zellen, die beim DLR Stuttgart mit Hilfe des Plasmaspritzverfahrens entwickelt wurden, werden im Folgenden kurz vorgestellt.

2. Experimentelles

Die für die Hochtemperaturelektrolyse verwendeten metallgestützten Zellen bestehen aus einem etwa 1 mm dicken porösem metallischem Substrat (Fa. Plansee, Reutte, Österreich) als Trägerstruktur, auf das die Funktionsschichten der Wasserstoffelektrode (Ni/YSZ, ~50 µm), des Elektrolyts (YSZ, ~40 µm) und der Sauerstoffelektrode (LSCF, ~30 µm)

nacheinander mit Plasmaspritzen aufgebracht worden sind [5]. Zwischen Metallsubstrat und Wasserstoffelektrode befindet sich eine plasma- oder PVD-beschichtete Diffusionssperrschicht, die die gegenseitige Diffusion von Metallspezies aus dem Trägersubstrat und der Wasserstoffelektrode verhindert [6]. Die Rundzellen mit einer aktiven Fläche von $12,5 \text{ cm}^2$ wurden in einem SOFC-Teststand getestet, der für den Elektrolysebetrieb modifiziert worden war. Dies betraf vor allem die Implementierung eines Befeuchtungssystems für hohe Feuchte, eine Feuchtemessung mit kapazitiven Taupunktsensoren und eine automatische Befüllung der Befeuchtungseinheit für Langzeituntersuchungen. Die Zellen wurden sowohl im Elektrolyse- als auch im Brennstoffzellenmodus mit Strom-Spannungskennlinien und Impedanzspektroskopie (Zahner IM6) untersucht. Bei Langzeitmessungen wurden die Zellspannung, die Temperatur und der Wasserdampfpartialdruck als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Betriebstemperatur wurde bei den Kennlinienmessungen zwischen 750 °C und 850 °C variiert; bei den Langzeituntersuchungen wurde sie bei 800 °C konstant gehalten. Die Gasflüsse im Brennstoffzellenbetrieb betragen $40 \text{ ml/min cm}^2 \text{ H}_2$ und 160 ml/min cm^2 Luft, im Elektrolysebetrieb wurde der Wasserdampfanteil zwischen 30% und 92% variiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Kennlinien einer MSC-Zelle, aufgenommen sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysemodus im Temperaturbereich von 750 bis 850 °C , sind in Bild 1 dargestellt. 70% Wasserstoff und 30% Wasserdampf wurden der Wasserstoffelektrode zugeführt. Die positiven Stromdichten beziehen sich auf den Betrieb als Brennstoffzelle und die negativen Stromdichten auf den Elektrolysebetrieb. Bei 800 °C wurde im Elektrolysebetrieb bei einer Stromdichte von $-1,0 \text{ A/cm}^2$ eine Zellspannung von $1,4 \text{ V}$ gemessen; bei 850 °C lag die Zellspannung bei $1,28 \text{ V}$. Bei einer moderaten Stromdichte von $-0,3 \text{ A/cm}^2$, wie sie bei den Langzeittests angewandt wurde, betrug die Zellspannung lediglich $1,07 \text{ V}$ bei 800 °C bzw. $1,04 \text{ V}$ bei 850 °C . Die Variation des Wasserdampfgehalts zwischen 43% und 92%, die bei einer anderen Zelle durchgeführt wurde, zeigte eine Verbesserung der Zelleistung mit steigendem Dampfanteil insbesondere bei 800 °C und darunter, während bei 850 °C ein hoher Wasserdampfgehalt die Zelleistung nicht wesentlich positiv beeinflusste.

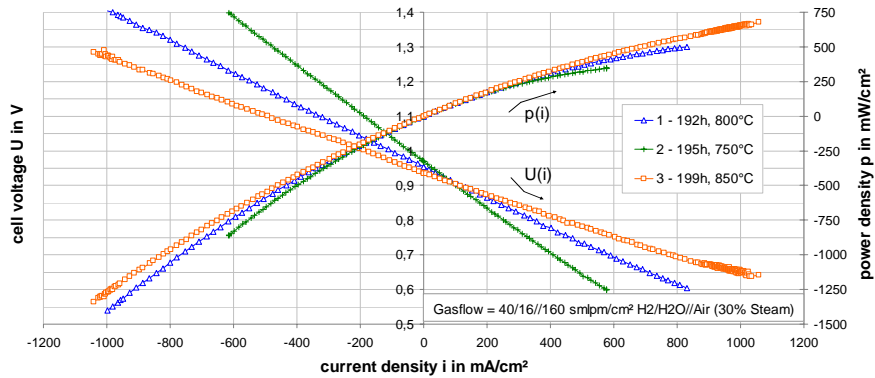


Bild 1: U-i- und p-i-Kennlinien einer MSC-Zelle im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb im Temperaturbereich 750-850 °C und einem Gasfluss von 40/16/160 smlpm/cm² H₂/H₂O/Luft (30% Wasserdampf)

Ein Langzeittest im Elektrolysebetrieb über mehr als 2000 Stunden mit einer konstanten Stromdichte von $-0,3 \text{ A/cm}^2$ und 800 °C wurde nach knapp 400 Betriebsstunden begonnen (Bild 2). Der Wasserdampfgehalt an der Wasserstoffelektrode wurde bei 43% über die gesamte Zeit konstant gehalten und die Zellspannung aufgezeichnet. Kennlinien- und Impedanzmessungen wurden alle 150 Stunden aufgenommen. Die Zellspannung erhöhte sich während der ersten 1000 Stunden um 26 mV und während des gesamten, 2027 Stunden dauernden Langzeittests um 72 mV; dies entspricht einer Degradationsrate von 3,2%/1000 h. Eine genauere Auflösung der Langzeitergebnisse zeigte eine geringe Degradation von 0,5%/1000 h während der ersten 500 Betriebsstunden und eine Degradationsrate von etwa 4%/1000 h für die letzten 1500 Betriebsstunden des Dauertests.

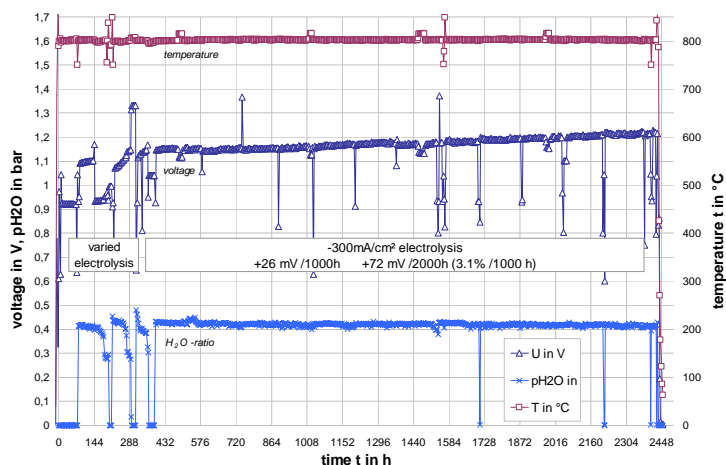


Bild 2: Langzeittest einer MSC-Zelle im Elektrolysebetrieb mit einer Strombelastung von $-0,3 \text{ A/cm}^2$ mit Aufzeichnung der Temperatur (oben), der Spannung (Mitte) und des Wasserdampfpartialdrucks (unten)

Um das Degradationsverhalten der Zelle genauer zu untersuchen, wurden in regelmäßigen zeitlichen Abständen Impedanzspektren aufgenommen. Diese zeigen im Elektrolysebetrieb eine Erhöhung insbesondere der Polarisationswiderstände mit der Zeit, die wesentlich höher liegen als beim Brennstoffzellenbetrieb und hauptsächlich der Wasserstoffelektrode zugeordnet werden. Auch der ohmsche Widerstand erhöht sich mit der Zeit, was auf die Oxidation des metallischen Trägersubstrats hinweist. In Nachuntersuchungen nach dem Langzeittest wurde mit REM/EDX eine Oxidation des metallischen Substrats beobachtet, wobei ein hoher Wasserdampfgehalt die Oxidation zu beschleunigen scheint. Die Anwendung der beim DLR entwickelten Diffusionssperrschicht zwischen Substrat und Wasserstoffelektrode, die die Interdiffusion von metallischen Spezies verhindert, trägt wesentlich zu der relativ moderaten Degradation der Zellen bei. Zusätzlich zu den Einzelzelltests wurden auch Langzeituntersuchungen einer sogenannten „Single repeating unit“ (SRU), also einer Zelle in Kombination mit einem metallischen Interkonnektor, über rund 1000 Stunden durchgeführt. Die aus der ferritischen Speziallegierung CroFer22APU bestehende Interkonnektorplatte war mit einer plasmagespritzten Schutzschicht aus MnCo_2O_4 versehen. Es stellte sich heraus, dass für eine gute Zelleistung eine gute Kontaktierung von Zelle und Interkonnektorplatte von höchster Bedeutung ist. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Kombination einer Kontaktpaste aus LSM und einem Platinnetz erzielt. Im Langzeitbetrieb über knapp 1000 Stunden mit einer Stromdichte von $-0,3 \text{ A/cm}^2$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine nur geringe Degradation von weniger als $1\%/1000 \text{ h}$ gemessen.

4. Literatur

- [1] Mogensen M., Bagger C.: SOFC: The Key to Make Renewable Energy Profitable? Proc. 1998 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA (USA) (1998) S.96-99
- [2] Dönitz W., Erdle E.: High-Temperature Electrolysis of Water Vapor - Status of Development and Perspectives of Application. Int. J. Hydrogen Energy 10(5) (1985) S.291-295
- [3] Erdle E., Dönitz W., Schamm R., Koch A.: Reversibility and Polarization Behaviour of High Temperature Solid Oxide Electrochemical Cells. Int. J. Hydrogen Energy 17(10) (1992) S.817-819
- [4] Brisse A., Mogensen M., Schiller G., Vogt U., Zahid M.: Highly Efficient High Temperature Hydrogen Production by Water Electrolysis. Submitted to World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2008) Brisbane, Australia (2008)
- [5] Ansar S.A., Ilhan Z., Richter W.: Synthesis and Properties of Nano-structured SOFC Anode Deposits. High Temp. Mater. Process. 11(1) (2007) S.83-94
- [6] Henne R., Franco T., Ruckdäschel R.: High Velocity DC-VPS for Diffusion and Protecting Barrier Layers in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs). J. Therm. Spray Technol.15(4) (2006) S.695-700