

SEBASTIAN DIERICKX

Charakterisierung, Modellentwicklung
und Simulation von mehrschichtigen
Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen



Sebastian Dierickx

**Charakterisierung, Modellentwicklung
und Simulation von mehrschichtigen
Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen**

Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie

Band 38

Eine Übersicht aller bisher in dieser Schriftenreihe
erschienenen Bände finden Sie am Ende des Buchs.

Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen

von
Sebastian Dierickx

Karlsruher Institut für Technologie
Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik

Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen
Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) genehmigte Dissertation

von Sebastian Dierickx, M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 2019
Hauptreferentin: Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2019 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISSN 2365-8029

ISBN 978-3-7315-0960-8

DOI 10.5445/KSP/1000097490

Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Sebastian Dierickx, M.Sc.
geb. in Hasselt (Belgien)

Tag der mündlichen Prüfung:	05.07.2019
Hauptreferentin:	Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist das Ergebnis meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am *Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffe der Elektrotechnik* (IAM-WET). Zum Gelingen dieser Arbeit haben eine Vielzahl an Menschen beigetragen, die mich während meiner unvergesslichen Zeit am Institut persönlich und fachlich begleitet, unterstützt und inspiriert haben und bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

An aller erster Stelle gilt mein aufrichtiger Dank Frau Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée für die Möglichkeit, diese Arbeit an diesem einzigartigen Institut abzulegen, in dem sie durch ihre charismatische und engagierte Führungsweise ein motivierendes, kollegiales und beflügelndes Arbeitsumfeld geschaffen hat. Mit ihrer stetigen fachlichen Führung und dem mir entgegenbrachten Vertrauen hat sie maßgeblich zu meiner persönlichen und fachlichen Entwicklung sowie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus hat sie mir die Promotionszeit durch eine Vielzahl an kulinarischen, interkulturellen und interdisziplinären Erfahrungen bereichert.

Auch bei Herrn Prof. Dr. Uli Lemmer möchte ich mich herzlich für die Übernahme meines Korreferats bedanken. Die Bewertung dieser Arbeit aus der Perspektive einer anderen Fachrichtung sowie das interessante Vorgespräch mit vielen kritischen Fragen und Diskussionen waren sehr hilfreich für die Vorbereitung auf die mündliche Prüfung.

Ein ganz besonderer Dank gilt außerdem meinem Gruppenleiter Dr. André Weber für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die kreativen Ideen sowie dem ständigen und unersättlichen Wissensdurst, mit denen er auf eine herzliche und ermunternde Art den Fortschritt dieser Arbeit vorangetrieben hat.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Alexander Kromp dafür bedanken, dass er mit seiner offenen, positiven und motivierenden Persönlichkeit im Jahr 2014 mein Interesse an diesem Fachgebiet geweckt hat und mich während den ersten Jahren am Institut betreut, unterstützt und gefördert hat.

Ebenso möchte ich mich bei allen Kollegen, Studenten und ehemaligen Institutsmitgliedern (unabhängig von der Arbeitsgruppe) für die angenehme Arbeitsatmosphäre, all die unvergesslichen Momente und die gemeinsamen Lacher bedanken. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle meine Kollegen Florian Wankmüller und Niklas Russner, die mich vor allem in der Endphase meiner Promotion tatkräftig unterstützt haben, aber auch abseits des Instituts eine Bereicherung für mein Leben darstellen. Weitere wichtige Mitglieder der Brennstoffzellengruppe, die mich

und meine Arbeit über die Jahre bereitwillig mit ihrem Fachwissen unterstützt haben, sind Dr. Dino Klotz, Dr. Helge Geisler, Dr. Jochen Joos und Dr. Julian Szász. Auch bedanke ich mich bei Dr. Michael Weiss und Michael Dippon für das Vergnügen, das ihr mir mit eurer kooperativen und unterhaltsamen Art während unserer gemeinsamen langjährigen Vorlesungsbetreuung bereitet habt.

Ein spezieller Dank gilt all meinen ehemaligen Studenten und studentischen Hilfskräften, von denen ich besonders Florian Kins und Timo Mundloch hervorheben will, für den Einsatz, die Begeisterung und die Leidenschaft, mit denen ihr einen wertvollen Beitrag zu dieser Arbeit geliefert habt. Die Betreuung unterschiedlichster Charaktere war zudem eine sehr lehrreiche Erfahrung, die viel zu meiner persönlichen Entwicklung beigetragen hat.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für den persönlichen Rückhalt und die wichtige Ablenkung außerhalb des Arbeitsalltags. Ein weiterer Dank gebührt allen Menschen aus dem Kollegium und dem (fachfremden) Freundeskreis, die ihre wertvolle Zeit geopfert haben, um diese Dissertation gegenzulesen und mit ihren zielführenden Ratschlägen und Korrekturen entscheidend zur Qualität der Arbeit beigetragen haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich von ganzen Herzen bei meiner wundervollen Frau Nadine und meiner bezaubernden Tochter Thea, die mir mit ihrer Unterstützung, Liebe und guten Laune die Energie gespendet haben, jede Herausforderung dieser Promotion zu meistern und jede Phase der Lustlosigkeit zu überwinden. Obwohl ihr vor allem in der Endphase meiner Promotion häufig mental aber auch physisch auf mich verzichten musstet, hattet ihr immer größtes Verständnis für mich und ward für mich da. Ich freue mich auf jede zukünftige Herausforderung, die wir gemeinsam als Familie erleben und bewältigen werden. *Ich liebe euch!*

SEBASTIAN DIERICKX

Karlsruhe, im Juli 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Funktionsprinzip der SOFC	5
2.2	Materialien und Zellaufbau	8
2.3	Reaktions- und Transportprozesse	10
2.3.1	Ladungstransport	12
2.3.2	Gastransport	17
2.3.3	Ladungstransfer	23
2.4	Schwefelvergiftung	25
2.4.1	Auswirkungen auf Ni/YSZ-Cermet-Anoden	25
2.4.2	Gegenmaßnahmen	26
2.4.3	Vergiftungsmechanismus	27
2.4.4	Vergiftung in porösen Ni/YSZ-Cermet-Anoden	29
2.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	30
2.5.1	Messprinzip	31
2.5.2	Elektrochemisches Ersatzschaltbildmodellierung	33
2.5.2.1	Ohmscher Widerstand	34
2.5.2.2	Kapazität	35
2.5.2.3	RC-Element	35
2.5.2.4	CPE-Element	37
2.5.2.5	RQ-Element	37
2.5.2.6	Warburg-Element	39
2.5.2.7	Gerischer-Element	41
2.6	Verteilung der Relaxationszeiten	43
2.7	Ersatzschaltbildfit	47
3	Experimentelle Methoden	53
3.1	Zellaufbau und -herstellung	53
3.2	Messaufbau	55
3.3	Zellmessungen	56
3.4	Messdatenqualität	59

4	Modellierung	61
4.1	Motivation	61
4.2	Ersatzschaltbild einer ASC	63
4.3	Transmission Line Modell Ansatz	66
4.3.1	Zweikanaliges TLM + Warburg	68
4.3.2	Dreikanaliges TLM	70
4.3.3	Parametrierung	77
4.3.3.1	Modellparameter	77
4.3.3.2	Leitfähigkeitsmessung	84
4.3.3.3	Modellanoden	88
4.3.3.4	3D-Rekonstruktion	91
4.3.4	Räumliche Ausdehnung der Reaktionszone	97
4.3.4.1	Einschichtige Elektrode	97
4.3.4.2	Zweischichtige Elektrode	100
5	Ergebnisse und Diskussion	103
5.1	Vergleich der Modellansätze	104
5.1.1	Validierung des TLM-Ansatzes	104
5.1.2	Physikalische Interpretierbarkeit	108
5.1.2.1	Quantifizierung der Reaktions- und Transportprozesse	108
5.1.2.2	Schwierigkeit der TLM-Modellierung	110
5.1.3	Gültigkeitsbereiche der TLM-Ansätze	113
5.2	Modellgestützte Elektrodenoptimierung	119
5.2.1	Optimierung der Anodenfunktionsschicht	120
5.2.1.1	Wahl des Elektrolytmaterials	120
5.2.1.2	Mikrostrukturelle Eigenschaften	124
5.2.1.3	Schichtdicke der AFL	136
5.2.1.4	Ergebnis der AFL-Optimierung	140
5.2.2	Optimierung des Anodensubstrats	141
5.2.2.1	Optimierung des Gastransports	141
5.2.2.2	Stabilitätsproblematik	143
5.2.2.3	Wahl des Elektrolytmaterials	145
5.3	Analyse der Schwefelvergiftung	147
5.3.1	Vergiftung der elektrochemischen Prozesse	147
5.3.2	Quantifizierung der Reaktionshemmung	150
5.3.2.1	Einfluss der Schwefelkonzentration	150
5.3.2.2	Einfluss der Temperatur	152
5.3.2.3	Einfluss der Oberflächenbedeckung	154
5.3.3	Einfluss der AFL-Dicke auf die Schwefeltoleranz	156
5.3.3.1	Experimentelle Untersuchung der Schwefeltoleranz	156
5.3.3.2	Simulative Untersuchung der Schwefeltoleranz	159

6 Zusammenfassung	163
A Appendix	171
A.1 Parameter zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten	171
A.2 Messdatenauswertetool FITME	172
A.3 Simulink-Modell für eine zweischichtige Anode	175
A.4 MATLAB-Code zur numerischen Berechnung der Impedanz eines 3CTLMs	176
A.5 Wertetabelle der effektiven Leitfähigkeiten	179
A.6 MATLAB-Code zur Abbildung des orts aufgelösten Stromdichteverlaufs	181
A.7 Validierung des 2CTLMs	183
A.8 Einfluss einzelner Mikrostrukturgrößen bei 600 °C	184
A.9 Probenliste	185
A.10 Betreute studentische Arbeiten	186
A.11 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge	186
Abkürzungsverzeichnis	191
Symbolverzeichnis	195
Literaturverzeichnis	201

1 Einleitung

Im modernen Zeitalter ist eine zuverlässige Energieversorgung die Voraussetzung für eine funktionierende Gesellschaft. Vor dem Hintergrund des weltweit wachsenden Energiebedarfs aufgrund des Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstums ergeben sich jedoch für die Energiewirtschaft ökonomische, ökologische und soziale Problemstellungen. Von der Internationalen Energieagentur (engl. *International Energy Agency*, IEA) wird bis 2040 ein Anstieg des weltweiten Energiebedarfs um ein Viertel prognostiziert, wobei der größte Zuwachs in den asiatischen Ländern erwartet wird [IEA10]. Im Jahr 2017 bilden fossile Energieträger mit 82 % das Fundament der globalen Energieversorgung [And19]. Auch in Deutschland wird (trotz bereits eingeläuteter Energiewende) mit 67 % ein Großteil des Energiebedarfs durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe (Mineralöl, Erdgas, Stein-/Braunkohle) gedeckt [And19]. In Anbetracht der zunehmenden Verknappung der fossilen Ressourcen und der fortschreitenden Erderwärmung als Folge des Treibhauseffekts steigt die Wichtigkeit einer nachhaltigen und effizienten Ressourcennutzung.

Eine bedeutsame Rolle im Zeichen der Energiewende wird der Brennstoffzelle zugewiesen. Aufgrund direkter Umwandlung der im Brennstoff gespeicherten Energie in nutzbare Elektrizität stellt die Brennstoffzelle eine vielversprechende Technologie zur effizienten und schadstoffarmen Energieumwandlung mit elektrischen Wirkungsgraden von bis zu 60 % dar. Bei zusätzlicher Auskopplung und Nutzung der produzierten Wärme durch Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) erhöht sich der Gesamtwirkungsgrad auf bis zu 90 % [Mit17]. Während Niedertemperatur-Brennstoffzellen wie die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC) nur mit reinem Wasserstoff betrieben werden können, ermöglichen die hohen Betriebstemperaturen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, die auch Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) genannt wird, ebenso die Nutzung konventioneller fossiler Brennstoffe. Die vielfältigen Einsatzgebiete der SOFC reichen über die dezentrale Hausenergieversorgung mit Leistungen von bis zu 1.5 kW_{El} über Blockheizkraftwerke mit mehreren 10 kW_{El} bis hin zu industriellen Großanwendungen im Megawatt-Bereich [Mit17].

Im vergangenen Jahr startete das Technologie-Unternehmen Robert BOSCH GmbH durch die strategische Kooperation mit dem britischen Zellspezialisten Ceres Power eine Großoffensive, um diese Technologie am Standort Deutschland zur Marktreife zu führen.¹ Mit Fokus auf

¹ Bosch Pressemitteilung vom 21.08.2018: <https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/bosch-vereinbart-strategische-kooperation-mit-brennstoffzellen-experten-ceres-power-168320.html> (19.01.2019).

die Etablierung am Markt ergeben sich für die SOFC jedoch noch Entwicklungsziele im Hinblick auf (i) die Leistungsfähigkeit, (ii) die begrenzte Lebensdauer und (iii) die sehr hohen Systemkosten. Erhebliches Optimierungspotential zeigen in diesem Zusammenhang die in der SOFC verwendeten Komponenten und Materialien.

Zielsetzung der Arbeit

Die wesentliche Voraussetzung um das Entwicklungspotential der SOFC auszuschöpfen, liegt im Verständnis der Funktionsweise aller SOFC-Komponenten. Die bisherigen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der SOFC haben aufgezeigt, dass insbesondere die Brenngaselektrode (Anode) der SOFC maßgeblich die Leistungsfähigkeit, Lebensdauer und Herstellungskosten auf Zellebene definiert [Atk04, Leo08a, End10]. In gegenwärtigen Anwendungen wird aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit primär auf anodengestützte Zellkonzepte (engl. *anode supported cell*, ASC) gesetzt², in denen sich die Anode aus zwei Schichten mit unterschiedlichen Mikrostrukturen zusammensetzt.

Das primäre Forschungsziel dieser Arbeit liegt darin, ein grundlegendes Verständnis über die verlustbehafteten Mechanismen in einer zweischichtigen Anode zu entwickeln. Dieses beinhaltet eine umfangreiche Identifizierung, Charakterisierung und Quantifizierung aller in den Anodenschichten stattfindenden elektrischen, physikalischen und elektrochemischen Prozesse. Außerdem soll erforscht werden, inwiefern (i) die Betriebsbedingungen, (ii) die verwendeten Materialien, (iii) die Elektrodenstruktur und (iv) Degradationsmechanismen den Verlustbeitrag der einzelnen Prozesse beeinflussen.

In den letzten Jahren hat sich die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) als hilfreiches Werkzeug etabliert, um die Verlustprozesse in einer SOFC messtechnisch zu erfassen [Leo10, Klo12, Kro13a, Szá19]. Die Größe und Form der aufgenommenen Impedanzspektren ist charakteristisch für die darin enthaltenen Verlustbeiträge. Basierend auf dem charakteristischen Impedanzverhalten der zweischichtigen Anode soll ein Modell entwickelt werden, das (i) physikalisch korrekt das elektrochemische Verhalten der in den Anodenschichten ablaufenden Reaktions- und Transportprozesse abbildet und (ii) diese mit den Material- und Mikrostruktureigenschaften der jeweiligen Schicht korreliert.

Die Impedanzmodellierung soll mit Hilfe eines elektrischen Schaltnetzwerks basierend auf sogenannten Kettenleitermodellstrukturen (engl. *transmission line model*, TLM) erfolgen, das durch geeignete Kombination von (i) Impedanzelementen, (ii) Modellgleichungen und (iii) elektroden-spezifischen Parametern die Verknüpfung zwischen Impedanzverhalten und den zugrunde liegenden Mechanismen herstellt. Im Hinblick auf die Modellierung anodengestützter Zellkonzepte stellt die Kopplung mehrerer Elektroden-schichten eine besondere Herausforderung

² Als alternatives Zellkonzept kommen elektrolytgestützte Zellen (engl. *electrolyte supported cell*, ESC) zum Einsatz, die jedoch eine geringere Leistungsfähigkeit aufweisen. Den Kern der ESC bildet der dicke Elektrolyt, der zum einen für die mechanische Stabilität der Zelle verantwortlich ist, zum anderen aber auch zu hohen Verlusten führt.

dar. Außerdem sind aufgrund der hohen Modellkomplexität eine Vielzahl von material- und mikrostrukturspezifischen Parametern erforderlich, deren Bestimmung mit einem erheblichen methodischen sowie experimentellen Aufwand einhergeht. Aus diesem Grund ist die Umsetzung der Zielsetzung dieser Arbeit nur dank der umfangreichen Vorarbeiten auf dem Gebiet der Charakterisierung von SOFC-Anoden möglich, die in den letzten 10 Jahren am IAM-WET durchgeführt wurden [Leo10, Utz11a, Joo17]. Die Realisierung eines solchen physikalisch basierten Modells ist der Schlüssel zu einem tiefgreifenden Verständnis des Anodenverhaltens.

Aufbau der Arbeit

Im folgendem Kapitel 2 (*Grundlagen*) wird eine Einführung in die Grundlagen gegeben, die zum Verständnis dieser Arbeit von zentraler Bedeutung sind. Diese beinhalten das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle sowie Mess- und Auswertemethoden zur elektrochemischen Charakterisierung der SOFC.

Kapitel 3 (*Experimentelle Methoden*) beschreibt die technische Umsetzung der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Dazu wird (i) auf die Herstellung und die Materialzusammensetzung der analysierten ASC-Einzelzellen, (ii) der zur elektrochemischen Charakterisierung genutzte Messaufbau und (iii) der Ablauf der Zellmessungen eingegangen.

In Kapitel 4 (*Modellierung*) wird zunächst der aktuelle Stand der Wissenschaft im Hinblick auf die Impedanzmodellierung der SOFC diskutiert. Anschließend behandelt dieses Kapitel ausführlich (i) den Aufbau, (ii) die Implementierung und (iii) die Parametrierung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modellierungsansätze.

Es folgt der Ergebnisteil in Kapitel 5 (*Ergebnisse und Diskussion*), der sich in drei Themengebiete unterteilt. Kapitel 5.1 (*Vergleich der Modellansätze*) beinhaltet eine Evaluation (i) der etablierten und (ii) der neu entwickelten Modellansätze. In Kapitel 5.2 (*Modellgestützte Elektrodenoptimierung*) erfolgt eine modell-gestützte Optimierung der einzelnen Anodenschichten durch Anpassung der (i) Materialeigenschaften, (ii) Mikrostruktur und (iii) Schichtdicken. In Kapitel 5.3 (*Analyse der Schwefelvergiftung*) wird das neue Anodenmodell angewendet, um die Auswirkungen der Schwefelvergiftung auf die einzelnen Reaktions- und Transportprozesse in der Anode zu untersuchen.

Abschließend werden in Kapitel 6 (*Zusammenfassung und Ausblick*) die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Im Anhang finden sich zudem ergänzende Materialien, die zur Umsetzung der vorgestellten Modellierungsansätze hilfreich sind.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel führt den Leser in die Thematik dieser Arbeit ein. Dazu wird zunächst das Funktionsprinzip und das Materialsystem der Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) erläutert. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei dem Verständnis der Reaktions- und Transportprozesse in einer SOFC und der elektrochemischen Charakterisierung dieser Prozesse. Beide Themengebiete sind für das Verständnis der vorliegenden Arbeit unerlässlich.

2.1 Funktionsprinzip der SOFC

Brennstoffzellen sind ebenso wie Batterien elektrochemische Energiewandler auf dem Prinzip einer galvanischen Zelle¹. Im Gegensatz zu Batterien sind Brennstoffzellen jedoch nicht durch eine begrenzte elektrische Kapazität limitiert, sondern in der Lage durch kontinuierliche Zufuhr von Brennstoffen unbegrenzt Energie bereit zu stellen. Dabei wird die in den Brenngasen gespeicherte chemische Energie direkt in elektrisch nutzbare Energie umgewandelt, wodurch Brennstoffzellen emissionsarme Energieerzeugung bei hohen Wirkungsgraden bieten.

Die Festoxid-Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) ist aufgrund der hohen Betriebstemperaturen oberhalb von 500 °C ein spezieller Brennstoffzellentyp, der neben Wasserstoff auch konventionelle Brennstoffe wie Erdgas in elektrische Energie umwandeln kann. Der Aufbau und das Funktionsprinzip einer SOFC im Wasserstoff-Betrieb (und Luft bzw. O₂ als Oxidationsmittel) sind in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Die SOFC, auch Festelektrolyt-Brennstoffzelle genannt, entspricht einer dreischichtigen keramischen Verbundstruktur, die sich aus einem gasdichten Festelektrolyten und zwei porösen Elektroden zusammensetzt. Der gasdichte Elektrolyt gewährleistet die räumliche Trennung des Brenngases (H₂) an der Brenngaselektrode (Anode) und des Oxidationsmittels (O₂) an der Lufterlektrode (Kathode) und verhindert somit die direkte chemische Verbrennung des Wasserstoffs, bei der keine elektrische Energie freigesetzt wird:



Die hohen Betriebstemperaturen der SOFC ermöglichen den Transport von Sauerstoffionen (O²⁻) durch den Elektrolyten. Die auf beiden Seiten des Elektrolyten aufgebrachten porösen

¹ Eine galvanische Zelle wandelt in einer räumlich getrennt ablaufenden Redoxreaktion chemische in elektrische Energie um.

und katalytisch aktiven Elektroden unterstützen den Ein- und Ausbau der Sauerstoffionen in den Elektrolyten. Dies führt dazu, dass die in Gleichung 2.1 beschriebene Reaktion in zwei räumlich getrennten Teilreaktionen abläuft (Redoxreaktion).

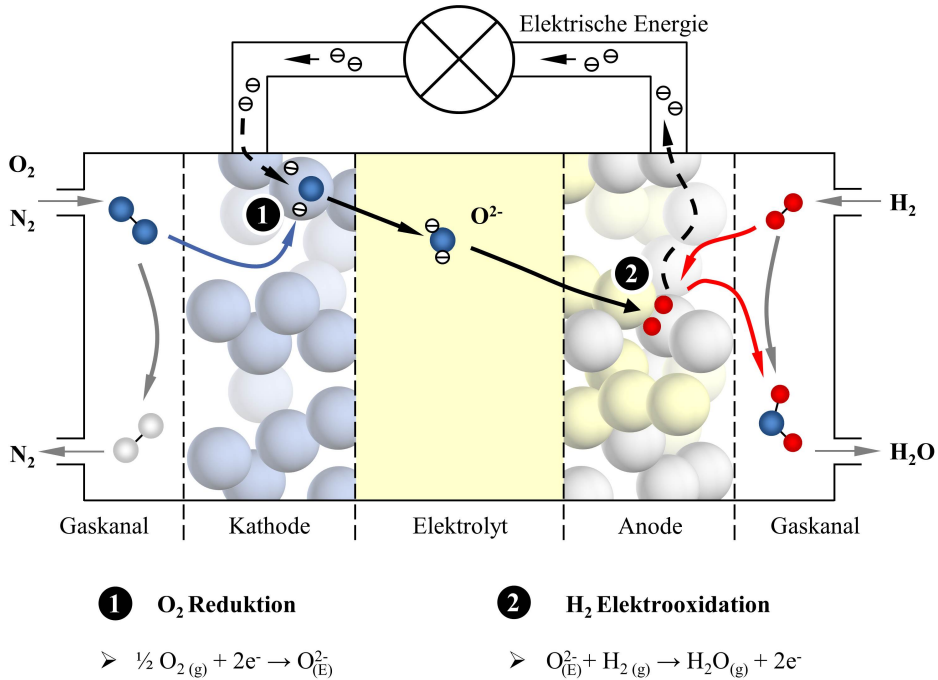
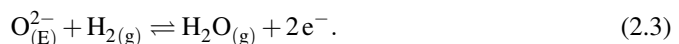


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Festoxid-Brennstoffzelle im Betrieb mit Wasserstoff (H₂) als Brenngas und Sauerstoff (O₂) als Oxidationsmittel (angelehnt an [Hen06]). (g = gasförmig, E = Elektrolyt)

An der **Kathode** wird der molekulare Sauerstoff aus der Gasphase dissoziiert und unter Aufnahme von zwei Elektronen in den Elektrolyten (e⁻) eingebaut:



Aufgrund des Sauerstoffgradienten zwischen Brennstoff und Oxidationsmittels diffundieren die Sauerstoffionen durch den **Elektrolyten** zur **Anode**, wo sie mit H₂ zu Wasserdampf (H₂O) reagieren. Bei der elektrochemischen Oxidation werden zwei Elektronen freigesetzt, die über einen äußeren Stromkreis elektrische Energie an einen Verbraucher abgeben können:



Im unbelasteten Fall (Leerlaufspannung, engl. *open circuit voltage*, OCV) führt der Ladungstransport der O²⁻-Ionen durch den Elektrolyten zu einer Potentialdifferenz zwischen den Elektroden. Mit zunehmender Potentialdifferenz kommt der Diffusionsstrom zum Erliegen und ein Gleichgewichtszustand stellt sich ein. Die resultierende Zellspannung U_{th} im Gleichge-

wicht lässt sich im Allgemeinen aus der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ der Gesamtreaktion (Gleichung 2.1) berechnen:

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta_R G}{z \cdot F}, \quad (2.4)$$

wobei z die Ladungszahl, bzw. die Ladung der an der Reaktion beteiligten Ladungsträger (*hier*: O^{2-} mit $z = 2$), und F die Faraday-Konstante beschreibt.

Der Einfluss des Sauerstoffgradienten zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel auf die Zellspannung kann durch die Nernstgleichung² ausgedrückt werden [Ner89]. Die konzentrationsabhängige Spannung, auch, **Nernstspannung** U_{Nernst} genannt, ergibt sich aus der universellen Gaskonstante R_g , der absoluten Temperatur T und den Sauerstoffpartialdrücken $p_{\text{O}_2, \text{El}}$ der zugeführten Gase an Anode und Kathode:

$$U_{\text{Nernst}} = U_{\text{th}} = \frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{p_{\text{O}_2, \text{Kat}}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2, \text{An}}}} \right). \quad (2.5)$$

Unter Beachtung des Massenwirkungsgesetzes lässt sich Gleichung 2.5 umformen [IT17]:

$$U_{\text{Nernst}} = -\frac{\Delta_R G_0}{2 \cdot F} + \frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{p_{\text{O}_2, \text{Kat}} \cdot p_{\text{H}_2, \text{OAn}}}}{\sqrt{p_{\text{H}_2\text{OAn}}}} \right), \quad (2.6)$$

sodass die Zellspannung in Abhängigkeit der tatsächlich zugeführten Gaskomponenten berechnet werden kann. Bei $\Delta_R G_0$ handelt es sich um die freie Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen ($T = 298.15 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$).

Im belasteten Fall sinkt die von der Zelle gelieferte Spannung unter die thermodynamisch vorhergesagte Nernstspannung³, da sämtliche in der Zelle ablaufenden Reaktions- und Transportprozesse verlustbehaftet sind. Als Maß für die zellinternen Verluste dient der flächenspezifische Widerstand (engl. *area specific resistance*) ASR (in $\Omega \text{ cm}^2$). Die verringerte Zellspannung lässt sich aus dem Produkt der angelegten Stromdichte j und des ASR berechnen:

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Nernst}} - j \cdot ASR_{\text{Zelle}} = U_{\text{Nernst}} - j \cdot \sum ASR_n. \quad (2.7)$$

Der Zellwiderstand ASR_{Zelle} lässt sich mit Hilfe der Impedanzspektroskopie (Abschnitt 2.5) messtechnisch erfassen. Durch Auswertung der Messdaten mit geeigneten Auswerteverfahren (Abschnitt 2.6 und 2.7) und geeigneter Modellierungsansätze (Kapitel 4) können sämtliche Verlustbeiträge ASR_n quantifiziert und ihrem physikalischen Ursprung i zugeordnet werden. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei insbesondere in der physikalisch korrekten Beschreibung aller in der Brenngaselektrode (Anode) auftretenden Reaktions- und Transportprozesse. Eine detail-

² Benannt nach dem deutschen Physiker und Chemiker Walther Nernst (*25. Juni 1864 – †18. November 1941) [Sau00].

³ Aufgrund von Undichtigkeiten im Messaufbau liegt die messbare Leerlaufspannung geringfügig unterhalb der thermodynamisch vorhergesagten Nernstspannung.

lierte Betrachtung aller relevanten Verlustmechanismen, die zu Erstellung eines physikalisch motivierten Modell berücksichtigt werden müssen, erfolgt in Abschnitt 2.3.

2.2 Materialien und Zellaufbau

Die Festoxid-Brennstoffzelle ist eine keramische Verbundstruktur, bestehend aus den drei Komponenten Kathode, Elektrolyt und Anode (Abbildung 2.1). Für die Funktionalität und Zuverlässigkeit der Zelle ist es wichtig, dass (i) die Elektrodenreaktionen (Gleichung 2.2 und 2.3), (ii) der Ladungstransport (O^{2-} und e^-) und (iii) die Versorgung der Reaktionszone mit Reaktanten (H_2 und O_2) bzw. der Abtransport der Produkte (H_2O) aus der Reaktionszone schnell und effizient ablaufen. Dazu ist es von entscheidender Bedeutung, dass jede Zellkomponente material- und strukturspezifische Anforderungen erfüllt. Diesbezüglich ergibt sich für die Elektroden die Forderung nach einer hohen katalytischen Aktivität sowie hohen elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten bei gleichzeitig hoher Porosität. Der Elektrolyt hingegen sollte rein ionisch leitfähig und gasdicht sein. Darüber hinaus ist der dauerhafte Betrieb bei den extremen Betriebsbedingungen nur gewährleistet, wenn jede Zellkomponente (i) Stabilität bei hohen Temperaturen, (ii) Stabilität in reduzierenden und/oder oxidierenden Atmosphären, (iii) chemische Kompatibilität mit benachbarten Komponenten sowie (iv) komparable thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Eine Übersicht der komplexen Anforderungen an die einzelnen Zellkomponenten ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Tabelle 2.1: Übersicht der material- und strukturspezifische Anforderungen an die Komponenten der Festoxid-Brennstoffzelle [Web02].

Kathode	Elektrolyt	Anode
<ul style="list-style-type: none"> • $\sigma_{ion} + \sigma_{el}$ • Porosität • Katalytische Aktivität • Chemische Stabilität in oxidierender Atmosphäre 	<ul style="list-style-type: none"> • $\sigma_{ion} (\sigma_{ion} \gg \sigma_{el})$ • Gasdichtigkeit • Mechanische Festigkeit • Chemische Stabilität in oxidierender und reduzierender Atmosphäre 	<ul style="list-style-type: none"> • $\sigma_{ion} + \sigma_{el}$ • Porosität • Katalytische Aktivität • Chemische Stabilität in reduzierender Atmosphäre
<p>← Chemische Kompatibilität der Komponenten →</p> <p>← Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten →</p>		

Kathodenwerkstoffe

Als Kathodenwerkstoff werden aufgrund der hohen Betriebstemperaturen und der oxidierenden Atmosphäre hauptsächlich Metalloxide in der ABO_3 -Perowskit-Struktur eingesetzt. Je nach Konfiguration der Gitterplätze ($A = \text{La, Sr, Ca}$; $B = \text{Mn, Co, Fe}$) können Eigenschaften wie beispielsweise die elektronische/ionische Leitfähigkeit, die chemische Stabilität oder die katalytische Aktivität des Kathodenmaterials beeinflusst werden [Tie08, Rüg09, Ric09].

Heutzutage wird in leistungsfähigen Zellen primär **LSCF** ($\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) verwendet, das sowohl eine hohe elektronische als auch eine hohe ionische Leitfähigkeit im relevanten Betriebsfenster aufweist (mischleitend, engl. *mixed ionic electronic conducting*, MIEC). Dieses Materialsystem wurde bereits ausführlich auf seine Leistungsfähigkeit [Tie06, Tie08] und Langzeitstabilität [Tie06, Mai06a, End10, ES11] untersucht.

Bei der Verwendung von LSCF als Kathodenmaterial ist jedoch zu beachten, dass sich beim direkten Kontakt mit zirkonbasierten Elektrolytmaterialien (z. B. 8YSZ) isolierende SrZrO_3 -Fremdphasen ausbilden können, die zu einer verminderten Leistungsfähigkeit führen [Yam87, Min93, Mai05, Szá18]. Daher muss zwischen der LSCF-Kathode und dem Elektrolyten eine Schutzschicht aus Gadolinium-dotierten Ceroxid (GDC) aufgebracht werden [Mai06b, Uhl07]. Der Einfluss der Herstellungsbedingungen dieses Schichtverbunds auf die Effektivität der Schutzschicht wurde ausführlich in [Szá18, Szá19] untersucht.

Elektrolytwerkstoffe

Standardmäßig wird in der SOFC der keramische Werkstoff Zirkoniumdioxid (ZrO_2) verwendet. Das Festoxid bildet in der Elementarzelle eine kubische Kristallstruktur aus und besitzt aufgrund der überwiegend ionischen Bindungen im Kristallgitter eine hervorragende chemische Stabilität in den angrenzenden oxidierenden und reduzierenden Atmosphären. Durch die Zugabe von Dotierungen wird nicht nur die Stabilität der kubischen Struktur verbessert, sondern auch die geforderte hohe Ionenleitfähigkeit erzeugt. Dazu werden anteilig die vierwertigen Zirkon-Kationen durch dreiwertige Kationen aus der Gruppe der Übergangsmetalle substituiert (z. B. Yttrium, Scandium), sodass Sauerstoffleerstellen im Gitter entstehen (Abschnitt 2.3.1) [Bad92].

Das am häufigsten eingesetzte Elektrolytmaterial ist **8YSZ**⁴ [Min93, Ste90, Bad92]. Neben dem weit verbreiteten 8YSZ, wurde in der Vergangenheit auch **3YSZ**⁵ als Elektrolytmaterial umfangreich untersucht [Fra12, Kle14, Boc18]. Durch die geringere Dotierung wird eine deutlich höhere mechanische Festigkeit (Bruchfestigkeit) auf Kosten einer niedrigeren ionischen Leitfähigkeit erzielt [Bad92, Atk00]. Die höchste ionische Leitfähigkeit wird mit **10Sc1CeSZ**⁶

⁴ 8 Mol-% Yttrium(Y_2O_3)-stabilisiertes ZrO_2

⁵ 3 Mol-% Yttrium(Y_2O_3)-stabilisiertes ZrO_2

⁶ 10 Mol-% Scandium(Sc_2O_3)- und 1 Mol-% Cer(CeO_2)-stabilisiertes ZrO_2

erzielt [Bad92, Fer06]. Der deutlich kleinere Ionenradius von Sc^{3+} im Vergleich zu Y^{3+} führt zu einer geringeren Gitterverzerrung und begünstigt somit den Sauerstoffionentransport [Bad92, Ara99, Yam00].

Anodenwerkstoffe

In der stark reduzierenden Atmosphäre des Anodenraums haben sich Metalle als Elektrodenmaterial bewährt. Besonders favorisiert als Anodenmaterial ist Nickel (Ni) aufgrund der vergleichsweise geringen Rohstoffkosten⁷, der hohen elektronischen Leitfähigkeit und der guten katalytischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen (600-1000 °C). Ein Nachteil von Nickel ist der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient. Daher findet in technischen Anwendungen Nickel nur in Form eines keramisch-metallischen Verbunds (engl. *ceramic and metal*, Cermet) Verwendung. Durch die Kombination von hoher elektronischer und ionischer Leitfähigkeit in der Komposit-Struktur wird zudem die Reaktionszone der Elektrooxidation von Wasserstoff vergrößert.

Die Komposit-Elektrode mit der größten Verbreitung ist der **Ni/8YSZ-Cermet** [Min93, Atk04]. Alternativ werden zur Herstellung von Ni-basierten Cermet-Anoden auch andere Elektrolytwerkstoffe beigemischt, um entsprechende Eigenschaften (z. B. ionische Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit) des Komposits zu begünstigen. So führt die Mischung mit 3YSZ auch innerhalb des Cermet-Verbunds zu einer mechanischen Stabilisierung der Elektrode [Fra12, Kle14, Boc18]. Die Beimischung von 10Sc1CeSZ erhöht nicht nur die ionische Leitfähigkeit der keramischen Phase [Kis10, Som11, Mat12], sondern reduziert auch die Anfälligkeit gegenüber Aufkohlung durch kohlenstoffhaltige Brenngase [Egu09]. Im Rahmen dieser Arbeit soll das mögliche Optimierungspotential der unterschiedlichen Materialkombination simulativ abgeschätzt werden (Kapitel 5).

2.3 Reaktions- und Transportprozesse

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, stehen die Funktionalität und somit auch die Leistungsfähigkeit der Zelle direkt mit den zellinternen Reaktions- und Transportprozessen im Zusammenhang. Zur vollständigen physikochemischen⁸ Beschreibung der Zelle müssen in jeder Zellkomponente alle intern ablaufenden Mechanismen berücksichtigt werden. Während der Elektrolyt als reiner Ionenleiter realisiert ist, müssen innerhalb der Elektrode je nach Typ auch andere Transportprozesse sowie die elektrochemischen Ladungstransferreaktionen berücksichtigt werden.

⁷ Nickelpreis: 11.615 USD kg^{-1} , Quelle: www.finanzen.net/rohstoffe/nickelpreis, Stand 19.01.2019

⁸ Physikochemie – physikalische Chemie

Grundsätzlich wird zwischen drei Elektrodentypen unterschieden (siehe Abbildung 2.2):

- (a) **Reiner Elektronenleiter** Nickel, Platin, LSM⁹
- (b) **Komposit-Elektrode** Ni/YSZ-Cermet, LSM/YSZ-Cermet
- (c) **Mischleitende Elektrode** LSCF

Bei Verwendung einer rein elektronenleitenden Elektrode ist, wie in in Abbildung 2.2 (a) zu erkennen, der Ladungstransfer auf die direkte Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt limitiert. Nur an dieser Grenzschicht stehen alle für die Ladungstransferreaktionen benötigten Reaktanten und Ladungsträger zur Verfügung. Da hier Gasphase, elektronische und ionische Phase zusammentreffen, nennt man den elektrochemisch aktiven Bereich auch **Dreiphasengrenze** (engl. *triple phase boundary*, TPB). Um die Aktivität und somit die Leistungsfähigkeit der Zelle zu erhöhen, mischt man der Elektrode zusätzlich noch Elektrolytmaterial hinzu (siehe Abbildung 2.2 (b)). In der Komposit-Elektrode erreicht man somit eine Ausdehnung der aktiven Dreiphasengrenze in das gesamte Elektrodenvolumen. Zusätzlich lässt sich durch das Mischen verschiedener Materialien auch der thermische Ausdehnungskoeffizient anpassen. Bei einem mischleitendem Material ist sogar die gesamte Elektrodenoberfläche elektrochemisch aktiv.

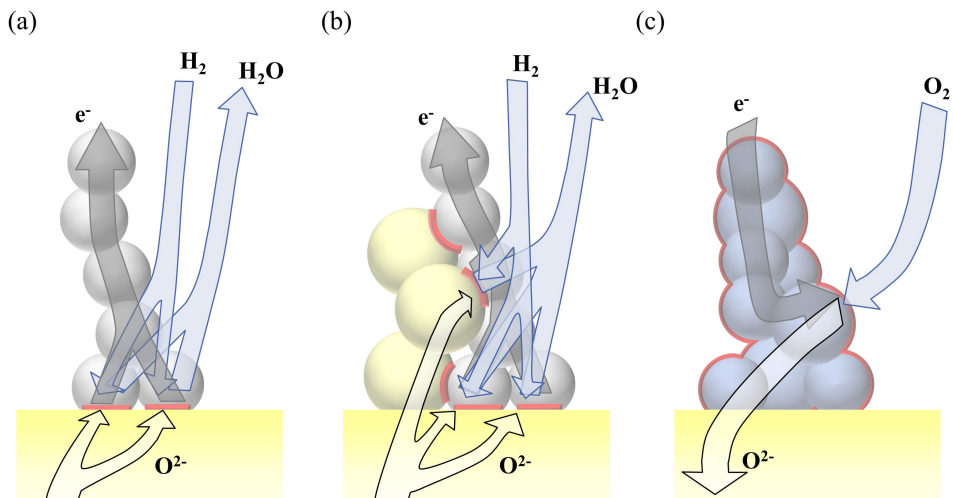


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Transport- und Reaktionsprozesse für verschiedene Elektrodentypen. (a) elektronenleitend einphasig (Metallische Anode), (b) mischleitend zweiphasig (Cermet-Anode) und (c) mischleitend einphasig (MIEC-Kathode) (angelehnt an [Kro13a]).

Aufgrund der höheren Leistungsfähigkeit werden in heutigen Anwendungen nur Komposit- und mischleitende Elektroden verwendet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Zelltypen, ist die Anoden als Komposit-Elektrode (Ni/8YSZ-Cermet) und die Kathode als mischleitende Elektrode (LSCF) realisiert.

⁹ Lanthan-Strontium-Manganit (La,Sr)MnO_{3-δ}, kurz LSM

Der verwendete Elektrodentyp definiert, welche verlustbehafteten Prozesse in der Elektrode auftreten und in welcher Materialphase diese auftreten (Anode/Kathode):

- **Elektronentransport** Nickel / LSCF
- **Ionentransport** 8YSZ / LSCF
- **Gastransport** Porenraum / Porenraum
- **Ladungstransfer** Dreiphasengrenze / Oberfläche

Um die Auswirkungen der einzelnen Verlustmechanismen auf die Leistungsfähigkeit der Zelle und deren Abhängigkeiten von den Betriebsparametern (z. B. Temperatur, Gaszusammensetzung) zu verstehen, wird im Folgenden auf den physikalischen Ursprung der einzelnen Mechanismen eingegangen.

2.3.1 Ladungstransport

Beim Transport von Ladungsträgern (Elektronen und Ionen) innerhalb eines elektrochemischen Systems entstehen ohmsche Verluste¹⁰ aufgrund der endlichen Leitfähigkeit jeder Komponente. Das ohmsche Gesetz beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen der Stromdichte im Material j und dem angelegten elektrischen Feld E mit der temperaturabhängigen Leitfähigkeit σ als Proportionalitätsfaktor:

$$j = \sigma_{\text{el/ion}}(T) \cdot E. \quad (2.8)$$

Der resultierende **ohmsche Widerstand** der Komponenten lässt sich basierend auf der Geometrie und der materialspezifischen Leitfähigkeit der Komponente berechnen:

$$R = \frac{1}{\sigma_{\text{el/ion}}(T)} \cdot \frac{L}{A}, \quad (2.9)$$

wobei L die Länge und A die Querschnittsfläche des Leiters ist. Aufgrund der generell niedrigeren ionischen Leitfähigkeit entsteht der Großteil der ohmschen Verluste einer SOFC durch den Transport der Sauerstoffionen im Elektrolyten (Abschnitt 2.1). Jedoch kann je nach Elektrodenzusammensetzung und -mikrostruktur auch der Ladungstransport in den Elektroden zu zusätzlichen ohmschen Verlusten führen. Innerhalb einer Brenngaselektrode ist es daher wichtig, zum einen den Transport von Elektronen durch die metallische Phase (Nickel) sowie den Ladungstransport von Sauerstoffionen durch die keramische Phase (8YSZ) zu berücksichtigen. Eine ausführliche Beschreibung der Ladungstransportprozesse in mischleitenden LSCF-Kathoden ist in [Sz19] zu finden.

¹⁰ Benannt nach dem deutschen Physiker Georg Simon Ohm (*16. März 1798 – +06. Juli 1854) [Sau00].

Metallische Leiter

In metallischen Leitern ist die intrinsische Leitfähigkeit über die Ladungsträgerdichte n_e , der Elementarladung eines Elektrons e und der Beweglichkeit der Elektronen im Metallgitter μ_e definiert:

$$\sigma_{el}(T) = n_e \cdot e \cdot \mu_e(T). \quad (2.10)$$

Der Mechanismus der Elektronenleitung in Metallen lässt sich auf der Grundlage des Drude-Modells¹¹ erklären [Dru00]. Im Drude-Modell wird das metallische Gitter als Ionenkristall betrachtet, der aus positiv geladenen starren Atomrümpfen besteht. Die zur Leitfähigkeit beitragenden Elektroden sind nicht an die Gitterplätze der einzelnen Atome gebunden, sondern sind innerhalb des Kristallgitters stochastisch verteilt und können sich weitgehend frei bewegen. In Analogie zur kinetischen Gastheorie beschreibt man die freien Elektronen in Metallen daher in der Literatur als Elektronengas. Die freie Beweglichkeit der Elektronen im Kristallgitter gilt als Ursache für die hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit von Metallen. Durch ein äußeres elektrisches Feld werden die freien Elektronen beschleunigt und bewegen sich gerichtet durch das Kristallgitter bis sie mit einem Gitterion zusammenstoßen und gestreut werden (siehe Abbildung 2.3 (a)). Dabei stellt sich unmittelbar ein Gleichgewicht ein bei dem die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen und somit die Stromdichte im Leiter proportional zum angelegten Feld ist (Gleichung 2.8). Die Zeit zwischen zwei Stößen wird über die mittlere Stoßzeit beschrieben, die mit steigender Temperatur sinkt. In Bezug auf Gleichung 2.10 sinkt folglich mit steigender Temperatur die Beweglichkeit der Elektronen μ_e und somit auch die elektrische Leitfähigkeit.

In der quantenmechanischen Erweiterung des Drude-Modells nach Sommerfeld¹² wird das Kristallgitter nicht mehr als starr angenommen, sondern die Atome befinden sich in thermischen Bewegungen. Diese Schwingungen verhalten sich quantenmechanisch wie Quasiteilchen und werden als Phononen bezeichnet. Die Wechselwirkung zwischen den Phononen und den Elektronen beeinflusst maßgeblich das Temperaturverhalten der metallischen Leitfähigkeit und lässt sich im stationären Zustand über das Bloch-Grüneisen-Gesetz¹³ quantitativ beschreiben [Blo30, Grü33]:

$$\rho_{el}(T) = \frac{1}{\sigma_{el}(T)} = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{k_F^2 \cdot E_F \cdot \Omega_0}{e^2 \cdot k_B \cdot \theta \cdot v_F^2 \cdot M} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \cdot \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 \cdot dx}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})}. \quad (2.11)$$

Dabei wird der metallische Leiter über den Radius der Fermi-Fläche¹⁴ k_F , der Fermi-Energie E_F , der Elektronengeschwindigkeit auf der Fermi-Fläche v_F , dem Volumen des Elementargitters Ω_0 ,

¹¹ Benannt nach dem deutschen Physiker Paul Karl Ludwig Drude (*12. Juli 1863 – †05. Juli 1906) [Sau00].

¹² Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld: deutscher Mathematiker und theoretischer Physiker (*5. Dezember 1868 – †26. April 1951) [Sau00].

¹³ Benannt nach dem österreichisch-schweizerisch-US-amerikanischen Physiker Felix Bloch (*23. Oktober 1905 – †10. September 1983) und dem deutschen Physiker Eduard August Grüneisen (*26. Mai 1877 – †5. April 1949) [Sau00].

¹⁴ Benannt nach dem italienischen Kernphysiker Enrico Fermi (*29. September 1901 – †28. November 1954) [Sau00].

der Masse eines Metallatoms M und der Debye-Temperatur¹⁵ Θ_D charakterisiert. Zusätzlich fließt in das Temperaturverhalten eines metallischen Leiters die Elektronenladung e , die Temperatur T sowie die Boltzmann-Konstante k_B ein. Die materialspezifische Debye-Temperatur definiert die Grenztemperatur, ab der alle Schwingungsmoden im Kristall angeregt werden [Kit13]. Sie berechnet sich aus dem reduzierten plankschen Wirkungsquantum $\hbar = h/(2 \cdot \pi)$, der Boltzmannkonstante k_B und der Debye-Grenzfrequenz ω_D :

$$\Theta_D = \frac{\hbar \cdot \omega_D}{k_B}. \quad (2.12)$$

Aus Gleichung 2.11 lässt sich für tiefe Temperaturen ($T < \Theta_D$) eine T^5 -Abhängigkeit der Leitfähigkeit ableiten ($\sigma \propto T^{-5}$). Für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur ($T > \Theta_D$) zeigt das Temperaturverhalten eine lineare Abhängigkeit ($\sigma \propto T^{-1}$). Als metallische Phase wird in Anoden primär Nickel eingesetzt, das eine Debye-Temperatur von 450 K ($\sim 177^\circ\text{C}$) aufweist [Kit13] und sich für betriebsrelevante Temperaturen im linearen Bereich befindet.

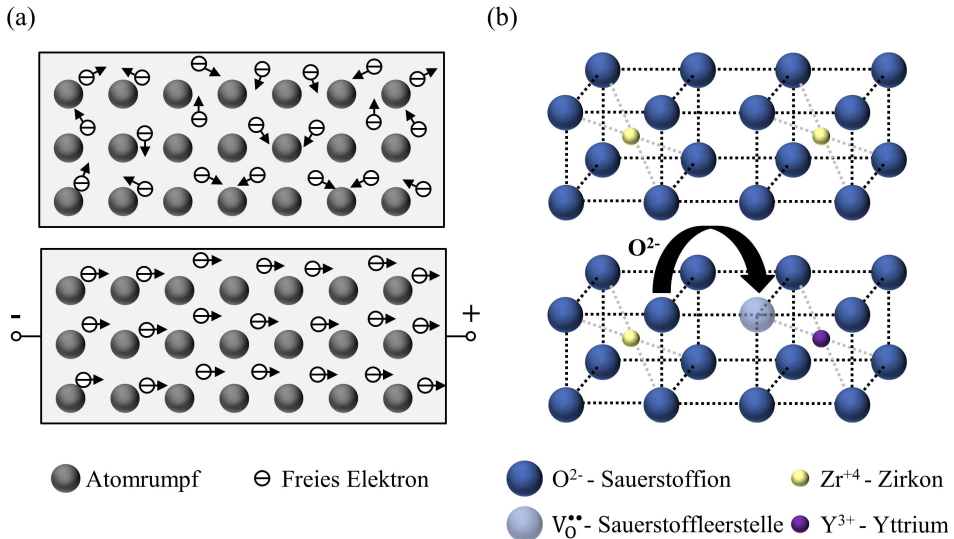
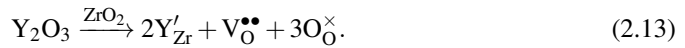


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Ladungstransports von (a) Elektronen innerhalb eines metallischen Leiters und (b) von Sauerstoffionen in Yttrium-dotiertem Zirkonoxid.

¹⁵ Benannt nach dem niederländischen Physiker und theoretischen Chemiker Peter Debye (*24. März 1884 – †2. November 1966) [Sau00].

Keramische Ionenleiter

In der SOFC-Technologie werden als Elektrolytmaterialien standardmäßig Oxidkeramiken auf Basis von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) eingesetzt. ZrO_2 bildet eine chemisch stabile Fluoritstruktur mit überwiegend ionischen Bindungen aus. Die Sauerstoffionen (O^{2-}) bilden das Elementargitter der Kristallstruktur, wobei in jedem zweiten Gitterwürfel ein Zr^{4+} eingebaut ist (siehe Abbildung 2.3 (b)). Die elektronische Leitfähigkeit der Oxidkeramik ist vernachlässigbar, da die Elektronen an den Gitterstörstellen lokalisiert sind und daher nur eine sehr geringe Beweglichkeit aufweisen [Ets70, Kha01]. Damit sich Sauerstoffionen durch das Gitter bewegen können, ist es notwendig, mittels Dotierung Sauerstoffleerstellen in das Gitter einzubauen (extrinsische Leitfähigkeit). Bei der Dotierung von ZrO_2 mit Y_2O_3 entsteht aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit von Zr^{4+} und Y^{3+} eine Leerstelle ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) für je zwei Substitutionen:



Die Platzwechsel zwischen Sauerstoffionen und -leerstellen im Kristallgitter (siehe Abbildung 2.3 (b)) wird als **Hopping-Mechanismus** bezeichnet [Kil00]. Neben der Anzahl der freien Ladungsträger, die aus der Anzahl der eingebrachten Sauerstoffleerstellen im ZrO_2 resultiert, hängt die Ionenleitung auch von der Beweglichkeit der Sauerstoffionen im Gitter ab. Analog zur elektronischen Leitfähigkeit in Metallen lässt sich die ionische Leitfähigkeit über die Ladungsträgerdichte der freien Sauerstoffionen n_{ion} , die Ladung eines Sauerstoffions q_{ion} und der Beweglichkeit der Sauerstoffionen μ_{ion} definieren:

$$\sigma_{\text{ion}} = n_{\text{ion}} \cdot q_{\text{ion}} \cdot \mu_{\text{ion}}(T). \quad (2.14)$$

Die Beweglichkeit der Sauerstoffionen lässt sich aus der Nernst-Einstein-Beziehung¹⁶ ableiten, die einen Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und dem temperaturabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten $D(T)$ beschreibt [Kil00]:

$$\mu_{\text{ion}}(T) = \frac{q_{\text{ion}} \cdot D(T)}{k_{\text{B}} \cdot T}. \quad (2.15)$$

Der Hopping-Mechanismus ist ein temperaturaktivierter Prozess mit der Aktivierungsenergie E_{Akt} , die beim Platzwechsel überwunden werden muss und lässt sich mit folgendem Arrhenius-Verhalten¹⁷ beschreiben [Kil00, Pet08]:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Akt}}}{k_{\text{B}} \cdot T}\right), \quad (2.16)$$

¹⁶ Benannt nach dem deutschen Physiker und Chemiker Walther Nernst (*25. Juni 1864 – †18. November 1941) und dem deutschen theoretischen Physiker Albert Einstein (*14. März 1879 – †18. April 1955) [Sau00].

¹⁷ Benannt nach dem schwedischen Physiker und Chemiker Svante August Arrhenius (*19. Februar 1859 – †2. Oktober 1927) [Sau00].

wobei D_0 eine materialspezifische Konstante ist, die sich aus den Gittereigenschaften des dotierten ZrO_2 zusammensetzt. Fasst man die Gleichungen 2.14 bis 2.16 zusammen, erhält man den temperaturabhängigen Ausdruck für die ionische Leitfähigkeit [Kil00]:

$$\sigma_{\text{ion}}(T) = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Akt}}}{k_{\text{B}} \cdot T}\right). \quad (2.17)$$

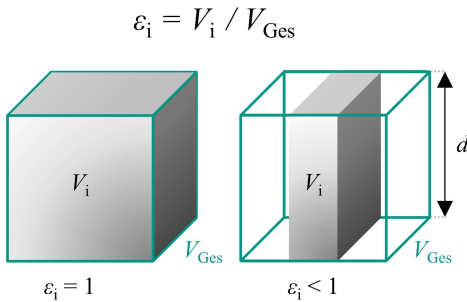
Ladungstransport in porösen Medien

In porösen Elektroden wird die Leitfähigkeit der verwendeten Materialien im Vergleich zum Vollmaterial aufgrund der Mikrostruktureigenschaften um den Faktor ψ vermindert:

$$\sigma_{\text{eff},i} = \psi_i \cdot \sigma_i. \quad (2.18)$$

Einerseits verringert sich die Leitfähigkeit einer porösen Matrix aufgrund des geringeren Volumens, in dem der Ladungstransport stattfinden kann (siehe Abbildung 2.4 (a)). Andererseits kommt es in der porösen Matrix zu verlängerten Transportpfaden für die Ladungsträger, die sich mit der Tortuosität τ , auch Umwegfaktor genannt, beschreiben lassen (siehe Abbildung 2.4 (b)).

(a) Porosität



(b) Tortuosität

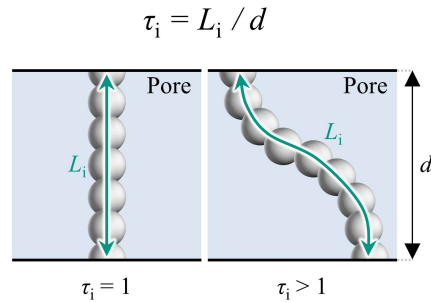


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung (a) der Volumenanteile und (b) der Tortuosität in porösen Medien.

Der Mikrostrukturfaktor ist daher definiert als der Quotient aus dem Volumenanteil ε_i des Materials i und der Tortuosität τ_i , die sich aus Mikrostrukturanalysen der Elektroden mittels FIB/REM-Tomographie bestimmen lassen (Abschnitt 4.3.3.4):

$$\psi_i = \frac{\varepsilon_i}{\tau_i}. \quad (2.19)$$

2.3.2 Gastransport

Im Allgemeinen existieren zwei unterschiedliche Stofftransportmechanismen für Gasmoleküle. Dabei wird die Stoffübertragung in **Konvektion** (Strömung) und **Diffusion** unterschieden:

- **Konvektion** Viskose Fluidströmung als Folge eines Druckgradienten
- **Diffusion** Stoffstrom zum Ausgleich eines Konzentrationsgradienten

Die konvektive Strömung kann durch externe Krafteinwirkung wie z. B. das Aufprägen eines Druckgradienten verursacht werden. Bei SOFC erfolgt die Bereitstellung der Brenn- und Oxidationsgase durch Anlegen eines Druckgradienten zwischen Gaseinlass und -auslass, so dass vor allem im Gasraum primär konvektive Strömung auftritt. Innerhalb des Porenraums der Elektroden sind die Druckgradienten und somit die Strömungsgeschwindigkeiten jedoch vernachlässigbar.

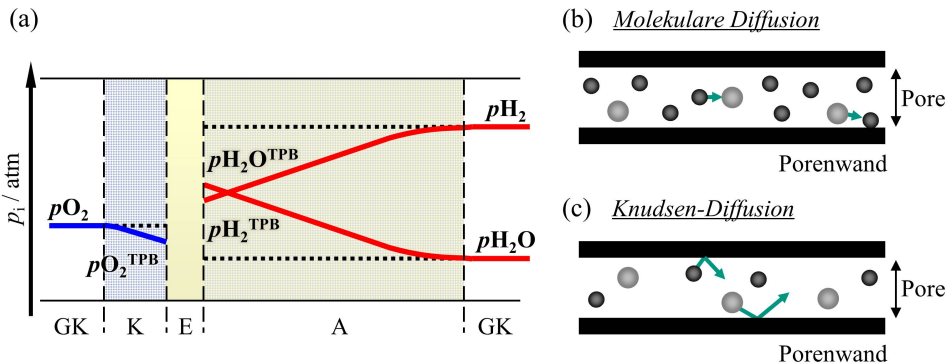


Abbildung 2.5: (a) Schematische Darstellung der Gasverteilung innerhalb der Brenngas- und Lufterlektrode einer belasteten ASC. Die gestrichelte Linie entspricht der Gasverteilung im Leerlauf (angelehnt an [Kim99, Kro13a]). (b) zeigt schematisch die Mechanismen der molekularen Diffusion und (c) der Knudsen-Diffusion. (GK = Gaskanal, K = Kathode, E = Elektrolyt, A = Anode)

Der diffusive Stoffstrom hingegen beruht auf dem Ausgleich von Konzentrationsunterschieden ohne Einwirkungen von externen Kräften. Im Betrieb einer SOFC werden aufgrund der angelegten Stromlast in den elektrochemisch aktiven Bereichen die Reaktanden aus Brenn- und Oxidationsgas verbraucht, sodass sich Konzentrationsgradienten innerhalb der Elektroden ausbilden (siehe Abbildung 2.5). Der Ausgleich dieser Gradienten, also die Versorgung der Reaktionszonen mit den benötigten Gaskomponenten (H_2 und O_2) und der Abtransport der bei der Reaktion entstandenen Produkte (H_2O), erfolgt über diffusiven Stofftransport. Die kinetische Hemmung des Stofftransports kann typischerweise in die beiden in Abbildung 2.5 (b) und (c) schematisch dargestellten Diffusionsmechanismen unterschieden werden. Neben der **molekularen Diffusion**, die über Stöße der Gasteilchen untereinander hervorgerufen wird,

muss innerhalb der engen Porenräume auch die **Knudsen-Diffusion**¹⁸ berücksichtigt werden. Der Porendurchmesser innerhalb der Elektroden beträgt zwischen 400 und 600 nm [Joo17] und liegt somit in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen [Pri99]. Infolgedessen wird der Stofftransport zusätzlich von Stößen mit der Porenwand gehemmt.

- **Molekulare Diffusion** Stöße zwischen Gasteilchen und Gasteilchen
- **Knudsen-Diffusion** Stöße zwischen Gasteilchen und Porenwand

Adolph Fick¹⁹ formulierte mit dem ersten Fick'schen Gesetz den inhärenten Zusammenhang zwischen diffusivem Stoffstrom und Konzentrationsgradienten [Pri99, Cus09]. Dieses Gesetz besagt, dass Komponenten in einem Gasgemisch aus Bereichen höherer Konzentration in solche mit geringerer Konzentration diffundieren. Die Ausbreitung der Gase bzw. der diffusive Stoffstrom J_i der Gaskomponente i ist proportional zur Konzentrationsänderung ∂c_i auf einer Strecke ∂x , wobei die Proportionalitätskonstante der Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff},i}$ ist:

$$J_i = -D_{\text{eff},i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}. \quad (2.20)$$

Der Konzentrationsgradient innerhalb der Elektroden kann als linear angenommen werden, wenn (i) der Porenraum innerhalb der Elektroden homogen verteilt ist (homogene Mikrostruktur) und (ii) das System sich in einem stationären Zustand befindet. In diesem Fall lässt sich Gleichung 2.20 linearisieren zu [Pri99, Cus09]:

$$J_i = D_{\text{eff},i} \cdot \frac{c_i - c_i^{TPB}}{d_{\text{El}}}. \quad (2.21)$$

Hierbei ist c_i^{TPB} die Konzentration der Gaskomponente i in der elektrochemisch aktiven Zone und d_{El} die Elektrodendicke. Mithilfe der idealen Gasgleichung:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{R_g \cdot T}, \quad (2.22)$$

lässt sich das linearisierte Fick'sche Gesetz umformen in:

$$J_i = D_{\text{eff},i} \cdot \frac{p_i - p_i^{TPB}}{R_g \cdot T \cdot d_{\text{El}}}, \quad (2.23)$$

wobei R_g die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und p_i der Partialdruck der Komponente i ist.

¹⁸ Benannt nach dem dänischen Physiker Martin Hans Christian Knudsen (*15. Februar 1871 – †27. Mai 1949) [Sau00].

¹⁹ Adolph Fick: deutscher Physiologe (*03. September 1829 – †21. August 1901) [Sau00].

Gastransport in der Anode

An der Anode wird H_2 in die elektrochemisch aktiven Zonen transportiert, wo es unter Abgabe von zwei Elektronen ($z = 2$) in H_2O umgewandelt wird (Gleichung 2.3), das wiederum in Richtung Gaskanal abtransportiert werden muss. Der Verbrauch von H_2 und somit die Produktion von H_2O korreliert nach dem Faradayschen Gesetz linear mit der aufgeprägten Stromdichte:

$$J_{\text{H}_2} = -J_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{j}{2 \cdot F}. \quad (2.24)$$

Die Verarmung und Anreicherung der Gaskomponenten in der Reaktionszone führen zu einer Veränderung des Elektrodenpotentials. Die resultierende Diffusionsüberspannung $\eta_{\text{diff,An}}$ in Abhängigkeit der veränderten Gaszusammensetzung in Gasraum und Reaktionszone kann basierend auf der Nernstgleichung (Gleichung 2.5) berechnet werden [Pri99]:

$$\eta_{\text{diff,An}} = \frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}^{\text{TPB}} \cdot p_{\text{H}_2, \text{Anode}}}{p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}} \cdot p_{\text{H}_2, \text{An}}^{\text{TPB}}} \right). \quad (2.25)$$

Für ausreichend hohe Brenngasflüsse kann der Partialdruck im Gasraum p_i als konstant angenommen werden. Die Partialdrücke in der Reaktionszone p_i^{TPB} sind über die Ausgangszusammensetzung im Gasraum und deren linearer Veränderung aufgrund der aufgeprägten Stromdichte bestimmt und lassen sich aus Gleichung 2.23 und 2.24 ableiten:

$$p_{\text{H}_2, \text{An}}^{\text{TPB}} = p_{\text{H}_2, \text{An}} + \Delta p_{\text{H}_2, \text{An}} = p_{\text{H}_2, \text{An}} - \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{An}}}{2 \cdot F \cdot D_{\text{eff, H}_2}} \cdot j. \quad (2.26)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}^{\text{TPB}} = p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}} + \Delta p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}} = p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}} + \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{An}}}{2 \cdot F \cdot D_{\text{eff, H}_2\text{O}}} \cdot j. \quad (2.27)$$

Setzt man Gleichung 2.26 und 2.27 in Gleichung 2.25 ein, erhält man die Diffusionsüberspannung in Abhängigkeit definierter Eingangsgrößen wie Temperatur, Stromdichte und Gaszusammensetzung:

$$\eta_{\text{diff,An}} = \frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{1 + \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{An}}}{2 \cdot F \cdot D_{\text{eff, H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}} \cdot j}{1 - \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{An}}}{2 \cdot F \cdot D_{\text{eff, H}_2} \cdot p_{\text{H}_2, \text{An}}}} \cdot j \right). \quad (2.28)$$

Durch Anwendung der logarithmischen Quotientenregel²⁰, lässt sich die Diffusionsüberspannung als Funktion des Partialdrucks im Gaskanal $p_{i, \text{An}}$ und der Änderung $\Delta p_{i, \text{An}}$ umformen in [Pri99]:

$$\eta_{\text{diff,An}} = \frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \left(\ln \left(1 + \frac{\Delta p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}}{p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}} \right) - \ln \left(1 + \frac{\Delta p_{\text{H}_2, \text{An}}}{p_{\text{H}_2, \text{An}}} \right) \right). \quad (2.29)$$

²⁰ Logarithmische Quotientenregel [Bro12]: $\ln_a \frac{u}{v} = \ln_a v - \ln_a u$.

Im Leerlauf ($j = 0$) kann dieser Ausdruck linearisiert²¹ werden, wenn (i) die Veränderung der Gaszusammensetzung innerhalb der Elektrode gering im Vergleich zur Ursprungszusammensetzung ist ($\Delta p_i \ll p_i$) und (ii) alle Gaskomponenten einen positiven Partialdruck aufweisen ($\forall p_i > 0$) [Pri99]:

$$\eta_{\text{diff,An}} = \frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \left(\frac{\Delta p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}}{p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}} - \frac{\Delta p_{\text{H}_2, \text{An}}}{p_{\text{H}_2, \text{An}}} \right). \quad (2.30)$$

Aus dem ohmschen Gesetz folgt schließlich der Ausdruck für den **Anoden-Diffusionswiderstand** $R_{\text{diff,An}}$ im Leerlauf [Pri99]:

$$R_{\text{diff,An}} = \left. \frac{\partial \eta_{\text{diff,An}}}{\partial j} \right|_{j=0} = \left(\frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \right)^2 \cdot d_{\text{An}} \cdot \left(\frac{1}{D_{\text{eff,H}_2} \cdot p_{\text{H}_2, \text{An}}} + \frac{1}{D_{\text{eff,H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}} \right). \quad (2.31)$$

Die charakteristische Zeitkonstante $\tau_{\text{diff,An}}$ des Stofftransports entlang des Diffusionswegs d_{An} ergibt sich aus dem zweiten Fick'schen Gesetz zu [Mac05]:

$$\tau_{\text{diff,An}} = \frac{d_{\text{An}}^2}{D_{\text{eff,An}}}. \quad (2.32)$$

Der zur Berechnung benötigte effektive Diffusionskoeffizient des Gasgemischs lässt sich aus der ambipolaren Diffusionstheorie ableiten [Str18] und hängt ab von den Partialdrücken p_i sowie den effektiven Diffusionskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten $D_{\text{eff},i}$:

$$D_{\text{eff,An}} = \frac{p_{\text{H}_2, \text{An}} \cdot D_{\text{eff,H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}} \cdot D_{\text{eff,H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2, \text{An}} + p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}}. \quad (2.33)$$

Gastransport in der Kathode

An der Kathode wird O_2 in die elektrochemische aktive Zone transportiert, wo es unter Aufnahme von Elektronen in den Elektrolyten eingebaut und somit verbraucht wird (Gleichung 2.2). Aus jedem Sauerstoffmolekül entstehen unter Aufnahme von vier Elektronen ($z = 4$) zwei Sauerstoffionen. Die Abhängigkeit von der Stromdichte ergibt sich daher zu:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{j}{4 \cdot F}. \quad (2.34)$$

Die Berechnung der durch die Sauerstoffverarmung in der Reaktionszone verursachte Diffusionsüberspannung $\eta_{\text{diff,Kat}}$ vereinfacht sich im Vergleich zur Anode, da bei der Sauerstoffreduktion kein Reaktionsprodukt entsteht:

$$\eta_{\text{diff,Kat}} = \frac{R_g \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{Kat}}}{p_{\text{O}_2, \text{Kat}}^{\text{TPB}}} \right). \quad (2.35)$$

²¹ Taylor-Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Glied [Bro12]: $\ln(1+x) = x$.

Der Verbrauch von Sauerstoff ohne gasförmiges Reaktionsprodukt führt zu einem diffusiven Nettofluss des Gasmischs in Richtung der Reaktionszone. Somit muss für die Kathodendiffusion das Fick'sche Gesetz um einen zusätzlichen Term²² erweitert werden, der den Nettofluss ($J = J_{N_2} + J_{O_2}$) auf die jeweilige Gaskomponente aufteilt [Kim99, Mas83]:

$$J_{O_2} = -D_{\text{eff},O_2} \cdot \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} + x_{O_2} \cdot J \stackrel{J_{N_2}=0}{=} -D_{\text{eff},O_2} \cdot \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} + x_{O_2} \cdot J_{O_2}, \quad (2.36)$$

Die Gewichtung erfolgt über den Stoffmengenanteil x_{O_2} , der auch als Verhältnis des Sauerstoffpartialdrucks zum Gesamtdruck der Atmosphäre ausgedrückt werden kann ($p_{O_2,\text{Kat}}/p$). Analog zur Anodenseite resultiert der Sauerstoffpartialdruck in der Reaktionszone aus der Gaszusammensetzung im Gasraum und der durch den Strom induzierten Veränderung:

$$p_{O_2,\text{Kat}}^{\text{TPB}} = p_{O_2,\text{Kat}} + \Delta p_{O_2,\text{Kat}} = p_{O_2,\text{Kat}} - \left(\frac{p - p_{O_2,\text{Kat}}}{p} \right) \cdot \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{Kat}}}{4 \cdot F \cdot D_{\text{eff},O_2}} \cdot j. \quad (2.37)$$

Aus den Gleichungen 2.35 und 2.37 folgt die Diffusionsüberspannung in Abhängigkeit der Temperatur, Stromdichte und Gaszusammensetzung:

$$\eta_{\text{diff,Kat}} = \frac{R_g \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{Kat}} \cdot (1 - p_{O_2,\text{Kat}}/p)}{4 \cdot F \cdot D_{\text{eff},O_2} \cdot p_{O_2,\text{Kat}}} \cdot j} \right), \quad (2.38)$$

die sich durch logarithmische Umformung²³ vereinfachen lässt zu [Sch03]:

$$\eta_{\text{diff,Kat}} = -\frac{R_g \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{R_g \cdot T \cdot d_{\text{Kat}} \cdot (1 - p_{O_2,\text{Kat}}/p)}{4 \cdot F \cdot D_{\text{eff},O_2} \cdot p_{O_2,\text{Kat}}} \cdot j \right). \quad (2.39)$$

Alternativ kann die Überspannung auch über den Gasraumdruck $p_{O_2,\text{Kat}}$ und dessen Änderung innerhalb der Kathode $\Delta p_{O_2,\text{Kat}}$ ausgedrückt werden:

$$\eta_{\text{diff,Kat}} = -\frac{R_g \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{\Delta p_{O_2,\text{Kat}}}{p_{O_2,\text{Kat}}} \right). \quad (2.40)$$

Entsprechend der Anode lässt sich auch die Kathodendiffusionsüberspannung im Leerlauf ($j = 0$) linearisieren²⁴ (wenn $\Delta p_i \ll p_i$ und $\forall p_i > 0$ gilt):

$$\eta_{\text{diff,Kat}} = \frac{R_g \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \left(\frac{\Delta p_{O_2,\text{Kat}}}{p_{O_2,\text{Kat}}} \right). \quad (2.41)$$

²² An der Anode ist der Zusatzterm vernachlässigbar, da der Nettofluss $J = J_{H_2} + J_{H_2O} = 0$ ist.

²³ Logarithmische Quotientenregel [Bro12]: $\ln \frac{u}{v} = \ln_a v - \ln_a u$, wobei $\ln 1 = 0$.

²⁴ Taylor-Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Glied [Bro12]: $\ln(1-x) = -x$.

Der resultierende **Kathoden-Diffusionswiderstand** $R_{\text{diff,Kat}}$ im Leerlauf ergibt sich aus dem ohmschen Gesetz:

$$R_{\text{diff,Kat}} = \frac{\partial \eta_{\text{diff,Kat}}}{\partial j} \Big|_{j=0} = \left(\frac{R_g \cdot T}{4 \cdot F} \right)^2 \cdot \frac{d_{\text{Kat}}}{D_{\text{eff,O}_2} \cdot p} \cdot \left(\frac{1}{p_{\text{O}_2,\text{Kat}}} - 1 \right). \quad (2.42)$$

Analog zur Anode, ist die charakteristische Zeitkonstante $\tau_{\text{diff,Kat}}$ über die Schichtdicke der Kathode d_{Kat} und dem effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{\text{eff,Kat}}$ des Gasgemischs definiert. Da an der Kathode jedoch lediglich der Sauerstoff elektrochemisch aktiv (und Stickstoff inert) ist, entspricht letzterer dem effektiven Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff ($D_{\text{eff,Kat}} = D_{\text{eff,O}_2}$).

$$\tau_{\text{diff,Kat}} = \frac{d_{\text{Kat}}^2}{D_{\text{eff,Kat}}} = \frac{d_{\text{Kat}}^2}{D_{\text{eff,O}_2}}. \quad (2.43)$$

Diffusionskoeffizienten

In (sehr) kleinen Poren bestimmen die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Porenwand den Stofftransport (Knudsen-Diffusion), wohingegen im freien Gasraum die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen (Molekulare Diffusion) dominant sind. In jedem dieser Randbereiche dominiert ein spezifischer Diffusionskoeffizient (Molekular $D_{\text{mol,i}}$ oder Knudsen $D_{\text{Kn,i}}$). Aufgrund der Porendimensionen der Elektroden befindet sich das betrachtete Stofftransportsystem im Übergangsbereich zwischen beiden Diffusionsmechanismen, in dem sich der resultierende Diffusionskoeffizient D_i jeder Gaskomponente i nach dem Bosanquet-Ansatz²⁵ aus der reziproken Summe der Koeffizienten beider Diffusionsmechanismen berechnet [Vel95]:

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{\text{mol,i}}} + \frac{1}{D_{\text{Kn,i}}}. \quad (2.44)$$

Ausgehend von einem binären Gasgemisch (Anode: $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; Kathode: O_2/N_2), also einem System mit reinen bimolekularen Kollisionen, ergibt sich der molekulare Diffusionskoeffizient aus der Chapman-Enskog-Theorie²⁶ [Cha90]:

$$D_{\text{mol,ij}} = \frac{A \cdot T^{1.5} \cdot \sqrt{M_i^{-1} + M_j^{-1}}}{p \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_D}, \quad \text{mit } A = 1.86 \cdot 10^{-3} \frac{\text{atm} \cdot \text{\AA}^2 \cdot \text{cm}^2 \cdot \sqrt{\frac{\text{g}}{\text{mol}}}}{\text{K}^{1.5} \cdot \text{s}}. \quad (2.45)$$

Hier beschreibt T die Temperatur, M_i die molare Masse²⁷ der Gaskomponente i und p den Gesamtdruck des Systems (*hier*: $p_0 = 1$ bar). Die Berechnung der weiteren charakteristischen Größen, Stoßintegral Ω_D und Lennard-Jones-Länge ϵ_{ij} , ist in Anhang A.1 erklärt.

²⁵ Benannt nach dem britischen Mathematiker Lancelot Stephen Bosanquet (*26. Dezember 1903 – +10. Januar 1984) [Sau00].

²⁶ Benannt nach dem britischen Physiker, Astronom und Geophysiker Sydney Chapman (*29. Januar 1888 – +16. Juni 1970) und dem schwedischen theoretischen Physiker David Enskog (*22. April 1884 – +1. Juni 1947) [Sau00].

²⁷ Die Molare Masse ist im Periodensystem für jedes Element aufgeführt und kann entsprechend der chemischen Formel der Gasmoleküle addiert werden (z. B. $M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot M_{\text{H}} + M_{\text{O}}$).

In einem Gasgemisch aus zwei Komponenten erfahren beide Gaskomponenten den gleichen binären Diffusionskoeffizienten ($D_{\text{mol},ij} = D_{\text{mol},ji}$). Für Gasgemische mit mehr als zwei Komponenten (z. B. zusätzliches Stickstoff im Brenngas) ergibt sich der molekulare Diffusionskoeffizient jeder Gaskomponente i $D_{\text{mol},i}$ gemäß dem Wilke-Ansatz [Fai50]:

$$D_{\text{mol},i} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j \neq i} (X_j / D_{\text{mol},ij})}. \quad (2.46)$$

Der Einfluss der Hemmung durch Knudsen-Diffusion auf den Stofftransport hängt stark von den Porendimensionen der Elektrode ab. Unter der Annahme von zylindrischen Poren berechnet sich der Knudsen-Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Kn},i}$ zu [Vel95]:

$$D_{\text{Kn},i} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R_g \cdot T}{\pi \cdot M_i}}. \quad (2.47)$$

Dabei fließt der mittlere Porendurchmesser d_{Pore} , die Temperatur T , die molare Masse M_i und die universelle Gaskonstante R_g in die Berechnung ein.

Genau wie der Ladungstransport (Abschnitt 2.3.1) wird auch der Stofftransport durch die poröse Struktur der Elektroden beeinflusst. Der Einfluss der Mikrostruktur wird analog zur Leitfähigkeit durch die Anwendung eines elektrodenspezifischen Mikrostrukturfaktors $\psi_{\text{El,Pore}}$ berücksichtigt:

$$D_{\text{eff},i} = \psi_{\text{El,Pore}} \cdot D_i, \quad (2.48)$$

der sich aus dem Quotienten der Porosität $\varepsilon_{\text{Pore}}$ und der Tortuosität der Poren τ_{Pore} zusammensetzt:

$$\psi_{\text{El,Pore}} = \frac{\varepsilon_{\text{Pore}}}{\tau_{\text{Pore}}}. \quad (2.49)$$

Die charakteristischen Strukturgrößen des Porenraums lassen sich aus Mikrostrukturanalysen der Elektroden mittels FIB/REM-Tomographie bestimmen (Abschnitt 4.3.3.4).

2.3.3 Ladungstransfer

An den Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt werden Sauerstoffionen durch die elektrochemischen Teilreaktion in den Elektrolyten eingebaut oder aus dem Elektrolyten ausgebaut. Je nach Elektrodentyp sind die Reaktionen an der Dreiphasengrenze (Komposit-Elektrode) oder der Oberfläche der Partikel (Mischleitende Elektrode) lokalisiert. Der Ein- und Ausbau der Ionen ist verbunden mit einer Aufnahme bzw. Freisetzung von Elektronen, weswegen man die Reaktion auch Ladungstransfer- oder Durchtrittsreaktion nennt. Damit der Ladungstransfer stattfinden kann, muss eine Energiebarriere überwunden werden, deren Höhe abhängig von den Betriebsbedingungen ist. Die Ursache für den gehemmten Ein- und Ausbau sind die Helmholtz-Doppelschichten, die sich im Gleichgewicht durch Ansammlung von Ladungsträgern an den

Grenzflächen ausbilden. Durch Aufprägen eines Laststroms werden die angesammelten Ladungsträger abgezogen, die Helmholtz-Doppelschichten abgebaut und somit die Energiebarriere gesenkt. Der Zusammenhang zwischen aufgeprägter Stromdichte und der Aktivierungsüberspannung $\eta_{\text{Akt,El}}$ ist stark nicht-linear und wird üblicherweise mit dem **Butler-Volmer-Ansatz**²⁸ modelliert [Mac05, Ham07, Ora08, Leo10]:

$$j = j_{0,\text{El}} \cdot \left(\exp \left(\alpha_{\text{El}} \cdot \frac{z \cdot F}{R_{\text{g}} \cdot T} \cdot \eta_{\text{Akt,El}} \right) - \exp \left(-(1 - \alpha_{\text{El}}) \cdot \frac{z \cdot F}{R_{\text{g}} \cdot T} \cdot \eta_{\text{Akt,El}} \right) \right). \quad (2.50)$$

Dabei ist $\eta_{\text{Akt,El}}$ die Aktivierungsüberspannung, F die Faraday-Konstante, R_{g} die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und z die Anzahl der an der Reaktion beteiligter Elektronen (Anode: $z = 2$; Kathode: $z = 4$). Der Durchtrittsfaktor $\alpha_{\text{El}} \in (0, 1)$ beschreibt die Symmetrie der Energiebarriere für die Hin- und Rückreaktion, wenn die Elektrode eine positive oder negative Polarisierung erfährt. Die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von den Betriebsbedingungen fließt über die semi-empirisch für beide Elektroden ermittelten Gleichungen für die Austauschstromdichte $j_{0,\text{El}}$ in den Butler-Volmer-Ansatz ein [Wen99, Leo10]:

$$j_{0,\text{An}} = \gamma_{\text{An}} \cdot (p_{\text{H}_2,\text{An}})^a \cdot (p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}})^b \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{Akt,An}}}{R_{\text{g}} \cdot T} \right), \quad (2.51)$$

$$j_{0,\text{Kat}} = \gamma_{\text{Kat}} \cdot (p_{\text{O}_2,\text{Kat}})^m \cdot \exp \left(\frac{-E_{\text{Akt,Kat}}}{R_{\text{g}} \cdot T} \right). \quad (2.52)$$

Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die katalytische Aktivität der Elektrode. Sie beinhaltet die Abhängigkeit von der thermischen Aktivierung (Arrhenius-Verhalten) über die Aktivierungsenergie $E_{\text{Akt,El}}$ sowie von den Partialdrücken p_i der für die Ladungstransferreaktionen relevanten Gaskomponenten. Die Vorfaktoren γ_{El} , die Exponenten a , b und m sowie die Aktivierungsenergien $E_{\text{Akt,El}}$ sind elektrodenspezifisch und hängen von den verwendeten Materialien und den Herstellungsbedingungen der Elektrode ab. Daher müssen sie für jeden neuen Elektrodentyp experimentell bestimmt werden (Abschnitt 4.3.3.3) [Leo10].

Die Butler-Volmer-Gleichung lässt sich im Leerlauf ($j = 0$) linearisiert²⁹ darstellen:

$$j = j_{0,\text{El}} \cdot \left(1 + \alpha_{\text{El}} \cdot \frac{z \cdot F}{R_{\text{g}} \cdot T} \cdot \eta_{\text{Akt,El}} - (1 - \alpha_{\text{El}}) \cdot \frac{z \cdot F}{R_{\text{g}} \cdot T} \cdot \eta_{\text{Akt,El}} \right). \quad (2.53)$$

Durch Umformung erhält man den **Durchtritts-Widerstand** $R_{\text{Akt,El}}$ im Leerlauf, der antiproportional zur Ausgangsstromdichte $j_{0,\text{El}}$ ist:

$$R_{\text{Akt,El}} = \left. \frac{\partial \eta_{\text{Akt,El}}}{\partial j} \right|_{j=0} = \frac{1}{j_{0,\text{El}}} \cdot \frac{R_{\text{g}} \cdot T}{z \cdot F}. \quad (2.54)$$

²⁸ Benannt nach dem britischen Chemiker John Alfred Valentine Butler (*14. Februar 1899 – †16. Juli 1977) und dem deutschen Chemiker Max Volmer (*3. Mai 1885 – †3. Juni 1965) [Sau00].

²⁹ Taylor-Reihenentwicklung und Abbruch nach dem ersten Glied [Bro12]: $e^x = 1 + x$.

2.4 Schwefelvergiftung

Die hohen Betriebstemperaturen und die guten katalytischen Eigenschaften der Brenngaselektrode ermöglichen den flexiblen Betrieb der SOFC mit einer Vielzahl konventionell erhältlicher Brenngase (Erdgas, Biogas, Diesel-Reformat, uvm.). Ein Nachteil der Verwendung konventioneller Brennstoffe ist das Vorhandensein von schwefelhaltiger Verunreinigungen, die sich negativ auf die Leistung und die Langzeitstabilität der Zelle auswirken. Die Schwefelverbindungen fungieren als Katalysatorgift und senken massiv die katalytische Aktivität der Brenngaselektrode.

2.4.1 Auswirkungen auf Ni/YSZ-Cermet-Anoden

Zahlreiche Studien haben bereits den Einfluss des Schwefels auf die Leistungsfähigkeit der SOFC im Betrieb mit Wasserstoff [Mat00, Sas06, Zha07, Lus08, Han08, Ras09, Yan10b], Methan/Wasserdampf-Gemisch [Smi09, Ras10], Reformat [Kro11, Web13], Synthesegas [Hag12, Li14] und Biogas [Shi10b] experimentell untersucht. In diesen Studien wurde zudem der Einfluss verschiedener Betriebsparameter (wie z. B. Temperatur, Stromdichte, Gaszusammensetzung, etc.) auf das Ausmaß der Schwefelvergiftung systematisch erfasst. Eine detaillierte Zusammenfassung sämtlicher Abhängigkeiten ist in [Kro13a] aufgeführt.

Unabhängig vom verwendeten Brenngas wurde in allen Studien bereits bei Schwefelkonzentrationen im ppm-Bereich ein schneller Leistungsabfall in Kombination mit einem starken Anstieg des Anodenwiderstands beobachtet. Als Ursache für den Leistungsabfall gilt die **Chemisorption**³⁰ von Schwefel auf der katalytisch aktiven Nickeloberfläche in der Anode. Der chemisorbierte Schwefel blockiert die Nickeloberfläche für die Adsorption sowie den Oberflächentransport von Reaktanten und hemmt somit sämtliche katalysiert ablaufenden Reformierungs- und elektrochemischen Reaktionen in der Anode [Bar82, Hun90, Bar01]:

- **Dampf-Reformierung** $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{H}_2 + \text{CO}$
- **Wassergas-Shift-Reaktion** $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$
- **Elektrooxidation** $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

In mehreren experimentellen Studien konnte gezeigt werden, dass die Reformierungsreaktionen (Dampf-Reformierung und Wassergas-Shift-Reaktion) deutlich stärker von der Schwefelvergiftung beeinflusst werden als die Elektrooxidation [He08, Han10, Kro12b, Web13, Hag12]. Rasmussen und Hagen haben gezeigt, dass im Betrieb mit Erdgas bereits geringe Schwefelkonzentrationen unterhalb von 4 ppm ausreichen, um die Reformierungsaktivität um mehr als 50 % zu senken [Ras10, Hag11]. Gezielte Untersuchungen mit Modell-Reformaten haben ergeben, dass die Aktivität der Wassergas-Shift-Reaktion und der damit verbundene CO-

³⁰ Chemisorption – Oberflächenbedeckung mit starker chemischer (meist kovalenter) Bindung [Atk99].

Umsatz drastisch gesenkt werden [He08, Han10, Kro12b, Web13, Hag12]. Der geringere CO-Umsatz wiederum führt zu einer Unterversorgung der elektrochemisch aktiven Zone mit H_2 [He08, Han10, Kro12b, Web13, Hag12]. Die Hemmung der Reaktionskinetik korreliert direkt mit dem Bedeckungsgrad der blockierten Nickeloberfläche Θ_S und lässt sich nach Rostrup-Nielsen über $(1 - \Theta_S)^3$ quantitativ beschreiben [RN84, Han10].

Im reinen Wasserstoffbetrieb bewirkt die gehemmte Elektrooxidation unmittelbar einen Leistungseinbruch aufgrund des daraus resultierenden erhöhten Anodenwiderstands [Mat00, Sas06, Zha07, Han08, Lus08, Ras09, Yan10b]. Hansen formulierte einen empirischen Zusammenhang zwischen dem Anstieg des Anodenwiderstands und der Oberflächenbedeckung mit $k \cdot (\Theta_S - \Theta_{\min})$, wobei der Schwellwert der vergifteten Oberfläche, der die Zelleistung beeinflusst, Θ_{\min} bei etwa 50 % liegt [Han08]. Dieser Ansatz betrachtet jedoch lediglich die Gesamtheit aller Verluste innerhalb der Anode und nicht den tatsächlichen Einfluss auf die relevante Ladungstransferreaktion. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, findet in Ni/YSZ-Cermet-Anoden der Ladungstransfer nicht isoliert statt, sondern ist mit dem Transport der an der Reaktion beteiligten Spezies räumlich gekoppelt. Um aus diesem gekoppelten System den Einfluss der Schwefelvergiftung auf einen einzelnen Prozess zu extrahieren, sind komplexe Modelle notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden solche Modelle entwickelt (Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2) und mit diesen erstmals der direkte Einfluss der Schwefelvergiftung auf die Ladungstransferreaktion quantitativ erfasst (Abschnitt 5.3.1) und prädictiert (Abschnitt 5.3.2).

2.4.2 Gegenmaßnahmen

Zur Lösung der Schwefel-Problematik werden in der Literatur zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

1.) Die trivialste Lösung stellt die direkte **Entschwefelung** des Brenngases dar. Bei der Aufbereitung fossiler Brenngase wird der Schwefelgehalt durch Hydrodesulfurierung gesenkt [Bra17]. Dazu wird das Brenngas unter hohem Druck in Wasserstoffatmosphäre katalytisch reduziert und anschließend das Reaktionsprodukt in einer Strippkolonne entfernt [Pri06]. Eine vollständige Entschwefelung des Brenngases ist jedoch sehr kostenintensiv, wodurch in Konsequenz die Wirtschaftlichkeit der technischen Anwendung nicht mehr gegeben ist. Deshalb enthalten die gefilterten Brenngase einen Restschwefelanteil im Bereich zwischen 0.1 und 10 ppm [Bri11]. Ein weit verbreiteter Ansatz um den Restschwefelgehalt weiter zu senken, ist der Einsatz einer Entschwefelungsanlage. Dazu werden dem SOFC-Stack zusätzlich großflächige Katalysatoren aus Schwefel-adsorbierenden Materialien wie beispielsweise Zinkoxid oder Aktivkohle vorgeschaltet [Kur13, Bra17]. Ist der Katalysator vollständig vergiftet, muss dieser ausgetauscht werden. Die zusätzliche Systemkomponente führt somit zu einer drastischen Erhöhung der Komplexität, der Systemkosten und des Wartungsaufwandes.

2.) Eine andere Möglichkeit der Schwefel-Problematik entgegenzuwirken, ist die Entwicklung **schwefeltoleranter Elektroden** [Gon07, Che11]. In der Literatur findet man drei verschiedene

Ansätze eine schwefeltolerante Elektrode zu realisieren [Che11]. Diese sind (i) die Erhöhung der Katalysatoroberfläche durch Infiltrieren zusätzlicher Katalysatorpartikel in die Elektrode (z. B. CeO_2 , TiO_2 , Ru, etc.) [Sin86, Sas06], (ii) der Austausch des Katalysatormaterials (Ni durch z. B. Co, Pt, Cu, Au, etc.) [Sin86, Kir93, Li09] oder (iii) den Austausch des Ionenleiters (YSZ durch z. B. ScSZ, GDC) [Kir93, Sas06, Ouw06, Mar07, Ara08, Li09, Zha10, Rie18]. Mit diesen Ansätzen konnten zwar Elektroden mit erhöhter Schwefeltoleranz nachgewiesen werden, jedoch zeigt keine der Elektroden eine vollständige Toleranz [Che11]. Zudem sind die alternativen Elektrodenkonfigurationen nachteilig im Hinblick auf die Materialkosten und den Herstellungsaufwand. Einen ausführlichen Vergleich der verschiedenen Ansätze in Bezug auf Leistungsfähigkeit und Schwefeltoleranz findet man in [Che11].

Nach wie vor werden in technischen Anwendungen standardmäßig Ni/YSZ-Anoden, aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Herstellungskosten, der hohen Leistung und Langzeitstabilität, den vermeintlich schwefeltolerante Elektroden vorgezogen. Des Weiteren ist in technischen Anwendungen keine vollständige Entschwefelung des Brenngases möglich. Daher ist ein umfangreiches Verständnis über den Vergiftungsmechanismus in Ni/YSZ-Anoden durch Schwefelverunreinigungen essentiell, um weiterführende Lösungsmaßnahmen zu entwickeln.

2.4.3 Vergiftungsmechanismus

In der reduzierenden Atmosphäre der Anode, werden alle Schwefelverbindungen des Brenngases in Schwefelwasserstoff (H_2S) umgewandelt, weswegen im Folgenden lediglich diese Verbindung diskutiert wird. Der Schwefelwasserstoff dissoziiert an der Nickeloberfläche in Wasserstoff und atomaren Schwefel, der auf der katalytisch aktiven Nickeloberfläche chemisorbiert [RN84, Han10]:



wodurch die katalytische Aktivität des Nickels drastisch gesenkt wird. Für eine Schwefelkonzentration zwischen 1 bis 1000 ppm ist die Chemisorption der dominierende Vergiftungsmechanismus. Liegt Schwefel in Konzentrationen oberhalb von 1000 ppm vor, bilden sich stabile Kristallverbindungen zwischen Nickel und Schwefel (z. B. Ni_3S_2) aus, die zusätzlich die elektronische Leitfähigkeit der Nickelphase senken [Loh08, Han10]. Welche Verbindungen Nickel und Schwefel miteinander bilden, hängt stark von der Betriebstemperatur ab und kann thermodynamisch vorhergesagt werden [Loh08].

Post-Test-Analysen vergifteter Proben mit dem Rastertunnelmikroskop haben gezeigt, dass der Schwefel nicht zufällig auf der Nickeloberfläche verteilt ist, sondern eine periodische $p(2 \times 2)$ -Monoschicht ausbildet [Rua92, Bes92, Lau06, Gal09]. Berechnungen mit der Diskreten Fourier-Transformation haben ergeben, dass die Adsorption auf der Ni(111)-Oberfläche an den Gitterplätzen mit kubisch-flächenzentrierter (engl. *face centered cubic*, fcc) und hexagonal-dichter (engl. *hexagonal closed packed*, hcp) Anordnung am energetisch günstigsten sind

[Gal07, Gal09]. Der Anteil der Nickeloberfläche, auf dem sich diese blockierende Monoschicht im Gleichgewicht ausbildet, lässt sich mit der von Alstrup formulierten Temkin-artigen Isotherme beschreiben. Die Temkin-Isotherme ist eine Adsorptionsisotherme, welche die lineare Abnahme der Adsorptionenthalpie mit zunehmender Oberflächenbedeckung berücksichtigt. Basierend auf Vergiftungsexperimenten hat Alstrup folgenden Zusammenhang zwischen dem Verhältnis $p_{\text{H}_2\text{S}_{\text{An}}}/p_{\text{H}_2,\text{An}}$, der gesättigten Oberflächenbedeckung θ_{S} und der Temperatur T empirisch ermittelt [Als81]:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{S}_{\text{An}}}}{p_{\text{H}_2,\text{An}}} = \exp\left(\frac{\Delta H_0^0 \cdot (1 - \alpha \cdot \theta_{\text{S}})}{R_{\text{g}} \cdot T} - \frac{\Delta S^0}{R_{\text{g}}}\right), \quad (2.56)$$

wobei $\Delta H_0^0 = 289 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^0 = 19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha = 0.69$ gilt. Ausgehend von dieser Temkin-artigen Isotherme hat Hansen eine Bestimmungsgleichung für die Vorhersage des Bedeckungsgrads von Nickel θ_{S} in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen abgeleitet:

$$\theta_{\text{S}} = 1.45 - 9.53 \cdot 10^{-5} \cdot T + 4.17 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{S}_{\text{An}}}}{p_{\text{H}_2,\text{An}}}\right). \quad (2.57)$$

In Abbildung 2.6 ist beispielhaft die Oberflächenbedeckung für zwei Szenarien dargestellt ((a) konstante Temperatur und variierende H_2S -Konzentration; (b) konstante H_2S -Konzentration und variierende Temperatur). Bei gleichbleibender Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Bedeckung mit zunehmendem Schwefelgehalt, wobei für die betrachtete Gaszusammensetzung bereits sehr niedrige Konzentrationen von 0.5 ppm zu einer Schwefelbedeckung von 80% der Oberfläche führen (siehe Abbildung 2.6 (a)). Mit zunehmender Temperatur sinkt die Oberflächenbedeckung linear aufgrund der Tatsache, dass die Chemisorption von Schwefel eine exothermer Prozess ist und somit erhöhte Temperaturen das Adsorptionsgleichgewicht in Richtung der Desorption verschieben (siehe Abbildung 2.6 (b)) [Atk99, Han10].

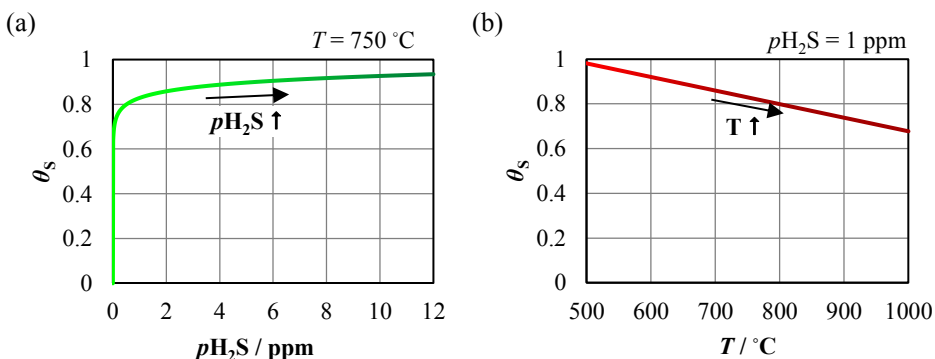


Abbildung 2.6: Oberflächenbedeckung des Nickels nach Hansen [Han08] in Abhängigkeit (a) der Konzentration von H_2S im Brenngas und $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie (b) der Temperatur bei konstantem H_2S -Anteil. $21.4\% \text{ H}_2$, $24.1\% \text{ H}_2\text{O}$ und $54.5\% \text{ N}_2$.

2.4.4 Vergiftung in porösen Ni/YSZ-Cermet-Anoden

In porösen Ni/YSZ-Cermet-Anoden ist die katalytisch aktive Nickeloberfläche und somit auch der chemisorbierte Schwefel in der Anode räumlich verteilt. Wie in Abbildung 2.7 (a) dargestellt, findet die Elektrooxidation von Wasserstoff jedoch lediglich an der Dreiphasengrenze statt, an der ionische, metallische und Gasphase zusammentreffen. Dort ist die Ladungstransferreaktion gekoppelt mit dem Ladungstransport der Elektronen und Sauerstoffionen sowie dem Transport der gasförmigen Edukte und Produkte. Die räumliche Verteilung der Dreiphasengrenze innerhalb der porösen Elektrode wird über die Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} ausgedrückt und beeinflusst direkt die räumliche Ausdehnung der Reaktionszone. Für den in dieser Arbeit untersuchten Zelltyp wurde experimentell nachgewiesen, dass die Ausdehnung der Reaktionszone unterhalb von $7 \mu\text{m}$ liegt [Leo10].

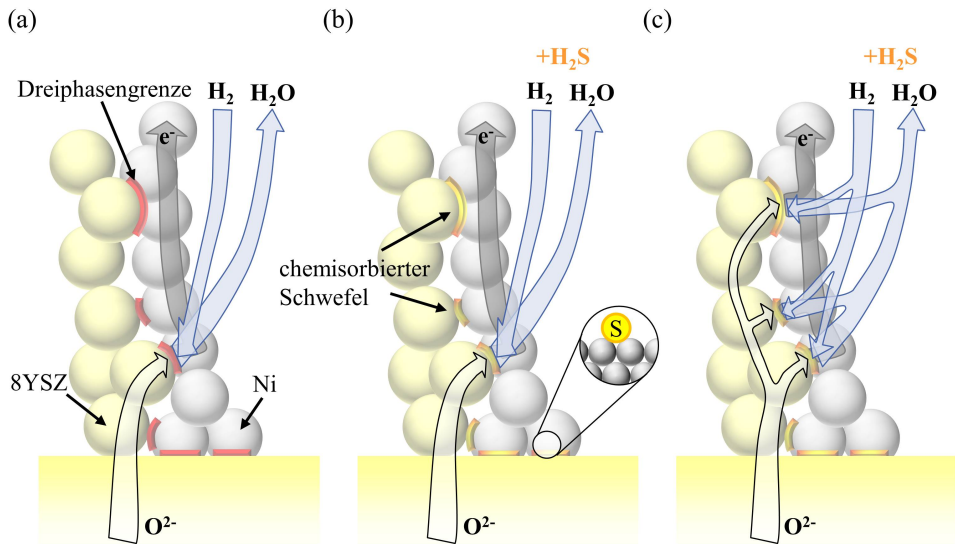


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Transport- und Reaktionsprozesse einer Ni/8YSZ-Cermet-Anode (a) im Wasserstoffbetrieb. (b) zeigt schematisch die Vergiftung der katalytisch aktiven Dreiphasengrenze mit dem im Brenngas enthaltenen H₂S und (c) die daraus resultierende Ausdehnung der Reaktionszone ins Anodenvolumen.

In Gegenwart von Schwefelwasserstoff erwartet man, wie in Abbildung 2.7 (b) zu sehen, nicht nur eine Vergiftung der Nickeloberfläche, sondern auch der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenze [Han08, Han10, Kro11, Rie15]. Durch den an der Dreiphasengrenze chemisorbierten Schwefel wird diese teilweise für die Elektrooxidation geblockt, wodurch die effektive elektrochemisch aktive Dreiphasengrenze vermindert wird. In [Rie15] wurde die effektive Verminderung der Dreiphasengrenzlänge mit der vergifteten Nickeloberfläche korreliert und mit $l_{TPB,S} = l_{TPB} \cdot \exp(-\tau_{H_2S}/3600 \text{ h}) \cdot (1 - 0.12 \cdot \theta_S)$ ein empirischer Zusammenhang aufgestellt. In Folge der gehemmten Reaktionskinetik wird erwartet, dass sich die Reaktionszone

ausdehnt, wodurch sich, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, die ionischen Transportpfade verlängern [Kro13a]. Somit lässt sich der dramatische Anstieg des Anodenwiderstands auf die erhöhten Verluste durch die gehemmte Elektrooxidation und die zusätzlichen ionischen Transportverluste aufgrund der längeren Transportpfade zurückführen.

Zusammengefasst erfolgt die Schwefelvergiftung von porösen Ni/YSZ-Anoden in mehreren Schritten:

- **Chemisorption** von Schwefel auf der Nickeloberfläche (Abbildung 2.7 (b))
- **Deaktivierung** der aktiven Dreiphasengrenzen (Abbildung 2.7 (b))
- **Hemmung** der Reaktionskinetik der Elektrooxidation (Abbildung 2.7 (b))
- **Ausdehnung** der Reaktionszone in das Anodenvolumen (Abbildung 2.7 (c))
- **Verlängerung** der Transportpfade der Sauerstoffionen (Abbildung 2.7 (c))

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modellansatz ist es erstmals möglich den Einfluss der Reaktionshemmung und der räumlichen Ausdehnung getrennt voneinander zu betrachten und zu quantifizieren (Abschnitt 5.3.1).

2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie lässt sich das dynamische Verhalten von elektrischen, physikalischen und elektrochemischen Systemen charakterisieren. Der Grundstein für die Impedanzspektroskopie wurde Ende des 19. Jahrhunderts gelegt, als Oliver Heaviside³¹ mit seinen Überlegungen über elektrische Schaltkreiselemente und deren Wechselstromverhalten die Grundlage für die spätere Impedanzspektroskopie geschaffen hat [Hea11a, Hea11b]. 1894 wurde die Impedanzspektroskopie von Walther Nernst³² erstmals auf ein physikalisches System angewendet, um die Dielektrizitätskonstanten von flüssigen Elektrolyten zu bestimmen [Ner94]. Die erste Anwendung der Impedanzspektroskopie auf elektrochemische Systeme lieferte Emil Warburg³³ 1899 [War99]. Dank dem technologischen Fortschritt der Messtechnik und Auswertesoftware innerhalb des letzten Jahrhunderts hat sich die Impedanzspektroskopie als wertvolle Charakterisierungsmethodik etabliert. Eine historische Rückblick über die Entwicklung der Impedanzspektroskopie ist in [Mac06, Ora08] gegeben. Einen tiefgründigen Einblick in die Theorie der Impedanzspektroskopie liefern [Mac05, Ora08, Las14].

Innerhalb eines elektrochemischen Systems laufen eine Vielzahl von stark gekoppelten Prozessen ab, die zusammen das Gesamtverhalten des Systems bestimmen. Das Grundprinzip der

³¹ Oliver Heaviside: britischer Physiker und Mathematiker (*18. Mai 1850 – †3. Februar 1925) [Sau00].

³² Walther Nernst: deutscher Physiker und Chemiker (*25. Juni 1864 – †18. November 1941) [Sau00].

³³ Emil Gabriel Warburg: deutscher Physiker (*9. März 1846 – †28. Juli 1931) [Sau00].

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) beruht auf der Tatsache, dass jeder dieser Prozesse mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abläuft, bzw. jeder Prozess über eine individuelle **Zeitkonstante** charakterisiert werden kann. In Abbildung 2.8 sind die Zeitkonstanten aller elektrochemischen Prozesse aufgeführt, die das Leistungsverhalten der SOFC definieren. Das Ziel der EIS ist das elektrochemische System derart anzuregen, dass nur bestimmte Prozesse stimuliert werden, um so deren Einfluss auf das Leistungsverhalten zu analysieren. Die messtechnische Umsetzung der EIS zur Charakterisierung von SOFC wird im folgenden Abschnitt erläutert.

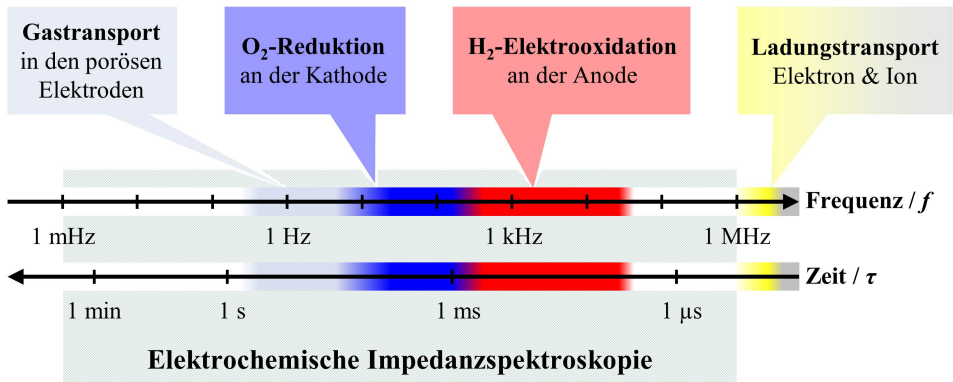


Abbildung 2.8: Charakteristische Relaxationsfrequenzen f und Zeitkonstanten τ der Transport- und Reaktionsprozesse einer anodengestützten SOFC.

2.5.1 Messprinzip

Bei der EIS wird das elektrochemische System mit einem sinusförmigen Strom- (galvanostatisch) oder Spannungssignal (potentiostatisch) mit einer festen Frequenz angeregt und das Antwortsignal des Systems gemessen. Im Falle einer galvanostatischen Anregung wird das sinusoidale Anregungssignal über die Signalamplitude \hat{i} und die Anregungsfrequenz $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ beschrieben:

$$i(t) = \hat{i} \cdot \sin(\omega \cdot t). \quad (2.58)$$

In Abhängigkeit der Anregungsfrequenz bzw. der angeregten Prozesse im System ergibt sich für die Spannungsantwort eine Phasenverschiebung $\varphi(\omega)$ und eine Veränderung der Spannungsamplitude $\hat{u}(\omega)$:

$$u(t) = \hat{u}(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi(\omega)). \quad (2.59)$$

Aus dem Quotienten des Anregungs- und Antwortsignal lässt sich die komplexe Impedanz $Z(\omega)$ für die gemessene Frequenz berechnen:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{\hat{u}(\omega)}{\hat{i}} \cdot e^{j\varphi(\omega)} = |Z(\omega)| \cdot e^{j\varphi(\omega)} = Z'(\omega) + j Z''(\omega), \quad (2.60)$$

Der Betrag und die Phasenverschiebung der Impedanz sind über das Verhältnis zwischen den Amplituden des Anregungs- und Antwortsignal bzw. der Phasenverschiebung zwischen Anregungs- und Antwortsignal definiert. Wiederholt man die Messung für eine Variation der Anregungsfrequenz im Bereich $\omega_{\min} \leq \omega \leq \omega_{\max}$ erhält man ein komplettes Impedanzspektrum (siehe Abbildung 2.9 (a)), in dem der Beitrag aller elektrochemischen Prozesse enthalten ist. In der technischen Anwendung wird die Anregung, Messung und Berechnung der Impedanz mit einem externen Frequenzgenerators (engl. *frequency response analyzer*, FRA) durchgeführt. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten FRA ist es möglich einen Frequenzbereich von $\omega_{\min} = 1$ mHz bis $\omega_{\max} = 1$ MHz messtechnisch zu erfassen.

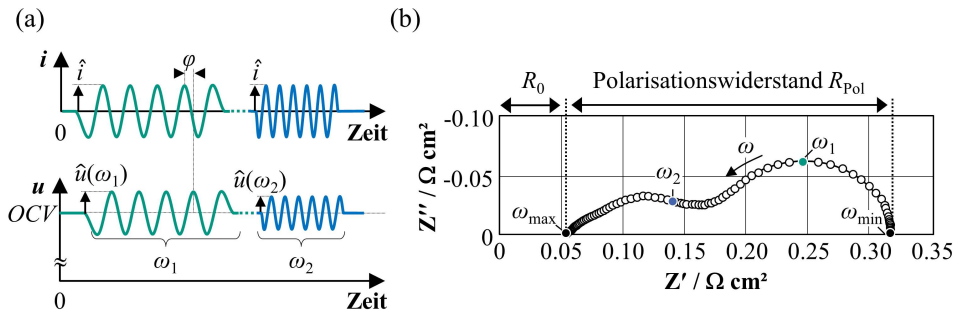


Abbildung 2.9: (a) Zeitlicher Ablauf einer EIS-Messung anhand der sinusförmigen Stromanregung und Spannungsantwort bei zwei Frequenzen ω_1 und ω_2 . (b) Nyquistplot eines typischen Impedanzspektrums gemessen an einer anodengestützten SOFC.

Die Visualisierung der Impedanz erfolgt typischerweise im Nyquistdiagramm. In dieser Darstellung wird der Imaginärteil (Z'') der Impedanz über dem Realteil (Z') der Impedanz aufgetragen (siehe Abbildung 2.9 (b)). Die Z'' -Achse des Nyquistdiagramms wird invers aufgetragen, da die Prozesse in (nicht oszillierenden) elektrochemischen Systemen rein kapazitives Verhalten aufweisen [Sch17]. Anhand des Frequenzverlaufs des Impedanzspektrums, lässt sich dieses in einen **Ohmschen Widerstand** R_0 und einen **Polarisationswiderstand** R_{Pol} auftrennen, die jeweils über die nieder- und hochfrequenten Schnittpunkte der Impedanzkurve mit der reellen Achse definiert sind:

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{Pol}}(\omega). \quad (2.61)$$

Während der ohmsche Widerstand einzig durch die Ladungstransportverluste (hauptsächlich im Elektrolyten) bestimmt ist, enthält der Polarisationswiderstand die Beiträge sämtlicher Elektrodenverluste. Die Identifikation, Separation und Quantifizierung der einzelnen Beiträge erfolgt über die Auswertung mit elektrochemischen Ersatzschaltbildern und wird im folgenden

Abschnitt beschrieben. Für eine sinnvolle Auswertung der Impedanzspektren, muss zunächst sichergestellt werden, dass das zu charakterisierende System folgende Anforderungen erfüllt [Bou93, Mac05, Sch14]:

- **Kausalität:** Ein Antwortsignal entsteht ausschließlich als Folge der Anregung des Systems und wird nicht durch Störquellen hervorgerufen.
- **Linearität:** Zwischen Antwort- und Anregungssignal besteht ein linearer Zusammenhang, der unabhängig von der Anregungsamplitude ist.
- **Zeitinvarianz:** Das System darf sich während der Messung nicht verändern. Nach Abschalten des Anregungssignal muss das System in den Ursprungszustand zurückkehren.
- **Finitheit:** Der Impedanzverlauf muss stetig und für die Grenzwerte $\omega \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow \infty$ endlich sein.

Sind alle Kriterien erfüllt, ist das gemessene Impedanzspektrum valide und physikalisch interpretierbar. Ein etabliertes Testverfahren, um die Validität von Impedanzspektren zu überprüfen, ist der **Kramers-Kronig-Validitätstest** (KKT) [Bou94, Bou95, Mac05, Ora08, Sch14] (Abschnitt 3.4).

2.5.2 Elektrochemisches Ersatzschaltbildmodellierung

Das Ziel der Ersatzschaltbildmodellierung ist die Nachbildung der Impedanzantwort des Systems mit einer Kombination aus Elementen der analogen Schaltungstheorie. Die simple Aneinanderreihung der elektrischen Grundelemente (Widerstand, Kapazität und Induktivität) ist nicht ausreichend den komplexe Impedanzverlauf eines elektrochemischen Systems wiederzugeben. Deshalb ist es notwendig, spezielle Impedanzelemente einzuführen, die entweder aus direkter Verschaltung der Grundelementen oder zumindest von diesen abgeleitet werden können [Mac05, Ora08, Las14]. Eine physikalische Interpretierbarkeit des Elektrochemischen Ersatzschaltbilds (ESB) ist nur dann gegeben, wenn jeder Prozess des elektrochemischen Systems mit einem Impedanzelement abgebildet wird, das den jeweiligen physikalischen Ursprung widerspiegelt. Der Impedanzverlauf des Gesamtsystems setzt sich dann als Summe der Teilimpedanzen der einzelnen Prozesse zusammen. Die eindeutige Parametrierung jedes Impedanzelements enthält prozessspezifische Informationen:

- **Der Widerstand R** definiert den Verlustbeitrag des Prozesses an den Gesamtverlusten.
- **Die Zeitkonstante τ** enthält die Information über die Geschwindigkeit des Prozesses und ist charakteristisch für den physikalischen Ursprung.
- **Die Impedanzform** ist charakteristisch für den physikalischen Ursprung des Prozesses.

Eine physikalisch korrekte Modellierung des Gesamtsystems setzt ein fundiertes Verständnis über das dynamische Verhalten und den physikalischen Ursprung der einzelnen Impedanzelemente voraus. Daher werden im Folgenden die standardmäßig verwendeten Impedanzelemente zur Modellierung der Reaktions- und Transportprozesse in SOFC eingeführt. Die Ausführung der einzelnen Impedanzelemente erfolgt sehr detailliert, um die grundlegenden Zusammenhänge für Leser aller Fachrichtungen greifbar zu machen.

2.5.2.1 Ohmscher Widerstand

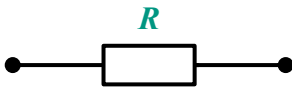
Der ohmsche Widerstand (engl. *resistance*, R) ist das einfachste Grundelement der Schaltungstheorie und besitzt nur eine frequenzunabhängige reale Komponente:

$$Z_R(\omega) = R. \quad (2.62)$$

Der resultierende Impedanzverlauf im Nyquistdiagramm entspricht einem Punkt auf der reellen Achse mit dem Abstand R zum Ursprung (siehe Abbildung 2.10).

(a)

Ohmscher Widerstand



(b)

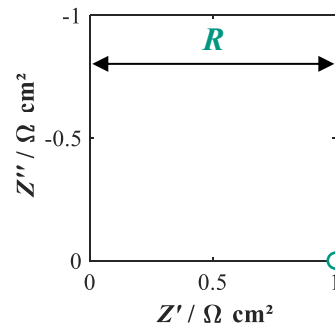


Abbildung 2.10: (a) Schaltzeichen eines ohmschen Widerstands. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums eines ohmschen Widerstands.

Mit einem reinen ohmschen Widerstand werden primär die Ladungstransportverluste in einem elektronischen oder ionischen Leiter entsprechend Gleichung 2.9 beschrieben. Grundsätzlich lässt sich jedoch mit einem Widerstand in Kombination mit anderen Schaltelementen jeder verlustbehaftete Reaktions- und Transportprozess modellieren, wobei der Widerstand R ein Maß für die durch den Prozess verursachten Verluste ist [Mac05, Las14]:

- **Ladungstransportwiderstand** als reiner ohmscher Widerstand
- **Ladungsdurchtrittswiderstand** in einem RC/RQ-Element
- **Diffusionswiderstand** in einem Warburg-Element

2.5.2.2 Kapazität

Im Gegensatz zum ohmschen Widerstand, weist die Kapazität³⁴ (engl. *capacitance*, C) als weiteres Grundelement nur einen negativen, frequenzabhängigen Imaginärteil auf, der für anwachsende Frequenzen gegen null konvergiert:

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j \omega \cdot C}. \quad (2.63)$$

Die Impedanz einer Kapazität hat keinen Realteil und ist daher verlustfrei. Die Spannungsantwort einer Kapazität folgt immer der Stromanregung mit einer Phasenverschiebung von 90° , sodass der Impedanzverlauf auf der imaginären Achse liegt.

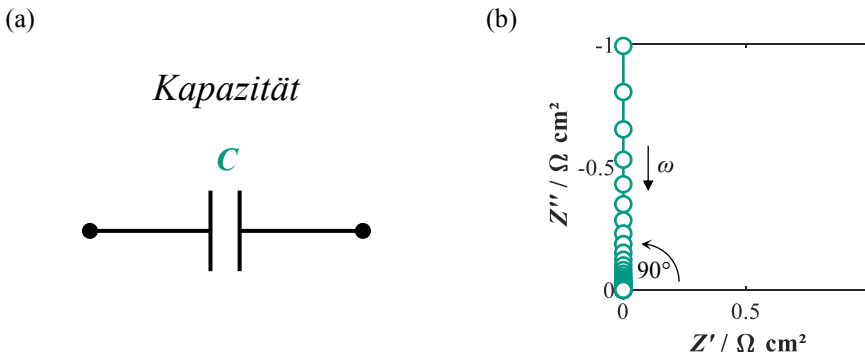


Abbildung 2.11: (a) Schaltzeichen einer Kapazität. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums einer Kapazität.

Mit einer Kapazität beschreibt man die Anhäufung von Ladungsträgern oder Gasmolekülen, die elektrochemisch aktiv sind [Mac05, Las14]:

- **Helmholtz-Doppelschicht** in einem RC/RQ-Element
- **Kapazitives Porenvolumen** in einem Warburg-Element

2.5.2.3 RC-Element

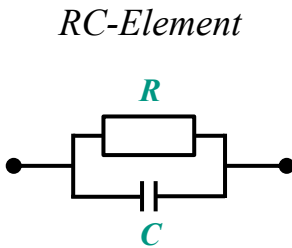
Eine RC-Element (RC-Glied) ist eine Parallelschaltung eines Widerstandes und einer idealen Kapazität (siehe Abbildung 2.12 (a)) und berechnet sich zu:

$$Z_{RC}(\omega) = Z_R || Z_C = \frac{R}{1 + j \omega \cdot \tau_{RC}}. \quad (2.64)$$

³⁴ lat. *capacitas* – Fassungsvermögen.

Der Impedanzverlauf eines RC-Glieds ist in Abbildung 2.12 (b) dargestellt. Der Verlauf zeigt die charakteristische Form eines idealen Halbkreises mit dem Durchmesser entsprechend dem Widerstand R . Für sehr hohe Frequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) konvergiert die Impedanz gegen 0, für sehr niedrige Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) gegen R .

(a)



(b)

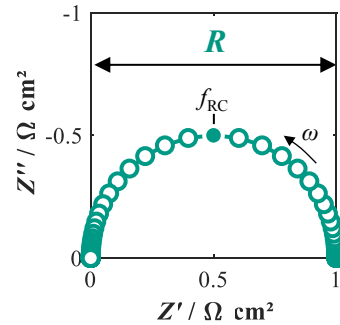


Abbildung 2.12: (a) Schaltzeichen eines RC-Elements. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums eines RC-Elements.

Das Maximum des Halbkreises liegt bei der charakteristischen Zeitkonstante, die sich aus dem Produkt des Widerstands und der Kapazität berechnet:

$$\tau_{RC} = \frac{1}{\omega_{RC}} = R \cdot C. \quad (2.65)$$

Die charakteristische Frequenz $f_{0,RC}$ erhält man aus dem Kehrwert der Zeitkonstante mit dem Vorfaktor $2 \cdot \pi$:

$$f_{0,RC} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{RC}}. \quad (2.66)$$

Das RC-Glied ist das fundamentale Impedanzelement der elektrochemischen Ersatzschaltbildmodellierung. Rein mathematisch ist es möglich, das dynamische Verhalten jedes elektrochemischen System mit einer Serienschaltung von RC-Gliedern zu approximieren. Mit anwachsender Anzahl an RC-Gliedern steigt auch die Übereinstimmung zwischen gemessener und approximierter Impedanz [Sch15].

Physikalisch motiviert hingegen ist die Modellierung von **idealen** Ladungstransferreaktionen an Doppelschichten. Die physikalischen Bedeutungen der Modellparameter des RC-Glieds sind:

- **Widerstand R** Durchtrittswiderstand des Ein- und Ausbaus der Ionen
- **Kapazität C** Doppelschichtkapazität an der Dreiphasengrenze
- **Zeitkonstante τ_{RC}** Charakteristische Zeitkonstante der Ladungstransferreaktion

2.5.2.4 CPE-Element

Den Einfluss der inhomogenen Verteilung von lokalen (i) Betriebsbedingungen und (ii) Materialeigenschaften sowie (iii) der inhomogenen Elektrodenmikrostruktur innerhalb eines realen elektrochemischen Systems, wird durch Verwendung eines Konstantphasenelements (engl. *constant phase element*, CPE), auch als Q-Element bezeichnet, berücksichtigt. Der von einer Kapazität abgeleitete Impedanzausdruck lautet [Sch03, Mac05, Las14]:

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^p \cdot Y_0}, \quad \text{mit } 0 \leq p \leq 1, \quad (2.67)$$

mit der verallgemeinerten Admittanz Y_0 und dem Homogenitätsfaktor p . Für $p = 1$ (ideale Homogenität) entspricht das CPE-Element einer idealen Kapazität und es gilt $Y_0 = C$.

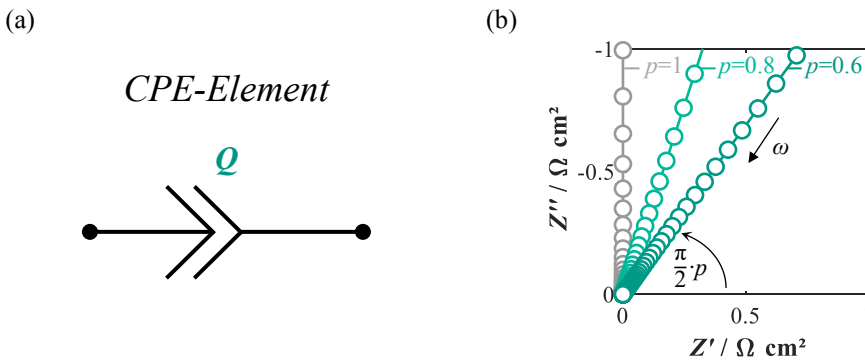


Abbildung 2.13: (a) Schaltzeichen eines CPE-Elements. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums eines CPE-Elements für $p = 1$ (ideal), $p = 0.8$ und $p = 0.6$.

Je inhomogener die Bedingungen innerhalb der Elektrode sind, desto niedriger ist der Wert von p zu wählen. Der Impedanzverlauf für drei unterschiedliche p -Werte ist in Abbildung 2.13 (b) gezeigt. Die durch das CPE-Element induzierte Phasenverschiebung zwischen Stromanregung und Spannungsantwort ist für alle Frequenzen identisch ($\hat{=}$ konstante Phase) und beträgt $(\frac{\pi}{2} \cdot p)$ [Sch03].

2.5.2.5 RQ-Element

Aufgrund der aufgeführten lokalen Inhomogenitäten der (i) Betriebsbedingungen, (ii) Materialeigenschaften und (iii) Mikrostruktur innerhalb der dreidimensionalen Elektrode ist die Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Ladungstransferreaktion innerhalb einer realen Elektrode mit einem RC-Element nicht möglich. An den räumlich verteilten Grenzflächen innerhalb der Elektrode existieren verschiedene Werte für R und C , wodurch die Ladungstransferreaktion nicht mehr nur eine charakteristische Zeitkonstante aufweist, sondern eine

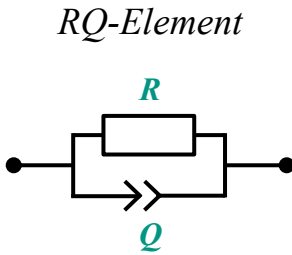
Verteilung von Zeitkonstanten. Im gemessenen Impedanzspektrum spiegelt sich die räumliche Verteilung von R , C und τ in einer Abflachung des Halbkreises wider.

Zur Beschreibung der **realen** (nicht idealen) Impedanzverläufe wird dem Widerstand R ein CPE-Element parallelgeschaltet (siehe Abbildung 2.14 (a)) [Sch03, Mac05, Las14]:

$$Z_{RQ}(\omega) = Z_R || Z_{CPE} = \frac{R}{(1 + j \omega \cdot \tau_{RQ})^p}, \quad \text{mit } 0 \leq p \leq 1, \quad (2.68)$$

der Exponent p ist der Homogenitätsfaktor. In Abbildung 2.14 (b) sind die Impedanzkurven für verschiedene Werte für p dargestellt. Für $p = 1$ entspricht der Verlauf dem eines RC-Elements.

(a)



(b)

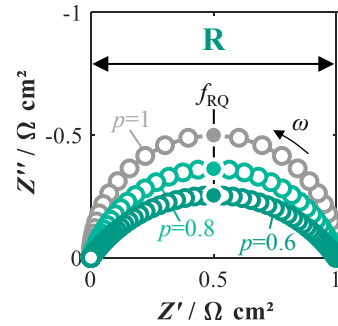


Abbildung 2.14: (a) Schaltzeichen eines RQ-Elements. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums eines RQ-Elements für $p = 1$ (ideal), $p = 0.8$ und $p = 0.6$.

Die charakteristische Zeitkonstante des RQ-Prozesses bzw. der Mittelwert der verteilten Zeitkonstanten und die charakteristische Frequenz berechnen sich zu [Sch03, Mac05, Las14]:

$$\tau_{RQ} = \sqrt[p]{R \cdot Y_0}, \quad (2.69)$$

und

$$f_{RQ} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{RQ}}. \quad (2.70)$$

Für das RQ-Element kann eine effektive Kapazität C_{RQ} berechnet werden, sodass die charakteristische Zeitkonstante von RQ- und RC-Element identisch sind [Bru84, Hir10]:

$$C_{RQ} = \sqrt[p]{R^{1-p} \cdot Y_0}. \quad (2.71)$$

Durch Umformung und Einsetzen in Gleichung 2.67 erhält man den Impedanzausdruck des CPE-Elements innerhalb einer RQ-Verschaltung in Abhängigkeit der äquivalenten Kapazität:

$$Z_{CPE,RQ}(\omega) = \frac{1}{(j \omega)^p \cdot Y_0} = \frac{R}{(j \omega \cdot R \cdot C_{RQ})^p}. \quad (2.72)$$

Die physikalischen Bedeutungen der Modellparameter des RQ-Glieds bei Modellierung des dynamischen Ladungstransferverhaltens sind:

- **Widerstand** R Durchtrittswiderstand des Ein- und Ausbaus der Ionen
- **Admittanz** Y_0 keine physikalische Bedeutung
- **Kapazität** C_{RQ} Doppelschichtkapazität an der Dreiphasengrenze
- **Zeitkonstante** τ_{RQ} Charakteristische Zeitkonstante der Ladungstransferreaktion
- **Exponent** p Homogenitätsfaktor der Elektrode

2.5.2.6 Warburg-Element

Im Fall eines **eindimensionalen Diffusionsprozesses** einer elektrochemisch aktiven Spezies entlang einer endlichen Diffusionslänge L (engl. *finite-length*), kann das dynamische Diffusionsverhalten mit dem Finite-Length Warburg-Element (FLW) beschrieben werden [Daw80, Pri99, Bis02, Mac05, Las14]. Dieses Verhalten wurde erstmals 1988 von Warburg entdeckt [War99] und lässt sich aus den Fick'schen Gesetzen ableiten [Bis02, Mac05, Las14].

Die Diffusion in idealen Elektroden berechnet sich aus folgendem Impedanzausdruck [Mac05, Las14]:

$$Z_{\text{Warburg,ideal}}(\omega) = R \cdot \frac{\tanh(\sqrt{j} \omega \cdot \tau_{\text{Warburg,ideal}})}{(\sqrt{j} \omega \cdot \tau_{\text{Warburg,ideal}})}. \quad (2.73)$$

Die resultierende Impedanz im Nyquistdiagramm (Abbildung 2.15 (b), $n = 0.5$) weist einen charakteristischen Maus-ähnlichen Verlauf auf. Für hohe Frequenzen ($\omega \rightarrow \infty$) zeigt der Impedanzverlauf lineares Verhalten mit einer konstanten Phasenverschiebung von 45° ($\pi/4$). Mit sinkender Frequenz nähert sich die Impedanzform dem idealen Halbkreisverlauf eines RC-Glieds an.

Schematisch lässt sich die Idee hinter dem Warburg-Element anhand des Kettenleiters in Abbildung 2.15 (c) verdeutlichen [Bis02, Mac05]. In dieser Darstellung repräsentiert der differentielle Widerstand $r = R/L$ den Diffusionswiderstand pro Volumeneinheit, entsprechend Gleichung 2.31 bzw. 2.42, und die differentielle Kapazität $c = C/L$ das kapazitive Volumen des Porenraums pro Volumeneinheit. Die Verknüpfung zwischen den differentiellen Größen in der Kettenleiterdarstellung und dem Impedanzausdruck in Gleichung 2.73 ist gegeben über die Zeitkonstante gemäß:

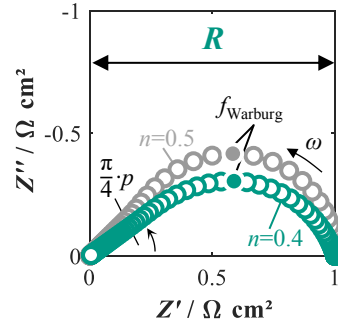
$$\tau_{\text{Warburg,ideal}} = R \cdot C = r \cdot c \cdot L^2 \stackrel{\text{Gl. 2.32}}{=} \frac{L^2}{D_{\text{eff}}}. \quad (2.74)$$

(a)

Warburg-Element



(b)



(c)

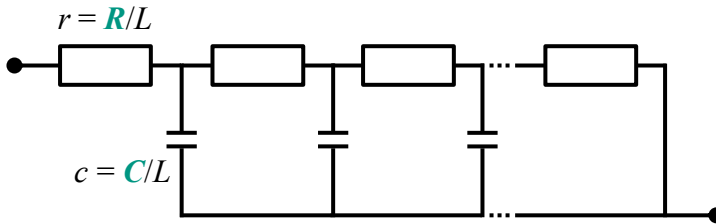


Abbildung 2.15: (a) Schaltzeichen eines GFLW-Elements. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums eines GFLW-Elements für $n = 0.5$ (ideal) und $n = 0.4$. (c) Kettenleiterdarstellung eines FLW-Elements bestehend aus Widerständen $r = R/L$ und Kapazitäten $c = C/L$.

Die Berücksichtigung der realen Elektrodenstruktur erfolgt mit dem verallgemeinerten FLW (engl. *generalized finite-length Warburg-element*, GFLW) [Mac05, Las14]:

$$Z_{\text{Warburg}}(\omega) = R \cdot \frac{\tanh(j\omega \cdot \tau_{\text{Warburg}})^n}{(j\omega \cdot \tau_{\text{Warburg}})^n}, \quad \text{mit } 0 \leq n \leq 0.5. \quad (2.75)$$

Der Homogenitätsfaktor $n = p/2$ verursacht, wie im Fall eines RQ-Elements, eine Stauchung des Impedanzverlaufs (siehe Abbildung 2.15 (b), $n = 0.4$). Für $n = 0.5$ entspricht der Impedanzausdruck dem des idealen FLWs.

In der Kettenleiterdarstellung entspricht der Übergang von FLW zu GFLW einer Substitution der Kapazitäten mit CPE-Elementen. Mit $p = 2 \cdot n$ ergibt sich die resultierende Zeitkonstante zu:

$$\tau_{\text{Warburg}} = \sqrt[p]{R \cdot Y_0}. \quad (2.76)$$

Die effektive Kapazität berechnet sich analog zu Gleichung 2.72 aus:

$$C_{\text{Warburg}} = \sqrt[p]{R^{1-p} \cdot Y_0}. \quad (2.77)$$

In [Mac05] wird die charakteristische Frequenz der Warburg-Impedanz mit folgender Gleichung angenähert:

$$f_{\text{Warburg}} = \frac{2.53}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{\text{Warburg}}}. \quad (2.78)$$

Modelliert man den Stofftransport in porösen Elektroden mit dem Warburg-Element, so gilt für die physikalische Bedeutungen der Modellparameter:

- **Widerstand** R Hemmung entlang des Diffusionsweges
- **Admittanz** Y_0 keine physikalische Bedeutung
- **Kapazität** C_{Warburg} Kapazitives Porenvolumen
- **Zeitkonstante** τ_{Warburg} Prozessgeschwindigkeit der Diffusion
- **Exponenten** n bzw. p Homogenitätsfaktor der Elektrode

2.5.2.7 Gerischer-Element

In **mischleitenden Elektroden** ist die gesamte Elektrodenoberfläche elektrochemisch aktiv, sodass sich ausgehend von der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche die Reaktionszone über einige Mikrometer in das Elektrodenvolumen erstreckt (z. B. LSCF: 5 – 8 μm [Häf13b]). Innerhalb dieser Reaktionszone muss sowohl der Ladungstransport, als auch der Oberflächenaustausch berücksichtigt werden. Adler hat 1996 einen analytischen Ausdruck hergeleitet, der diese Kopplung in mischleitenden Elektroden beschreibt³⁵ [Adl96, Adl98]:

$$Z_{\text{Gerischer}}(\omega) = \frac{R}{\sqrt{1 + j \omega \cdot \tau_{\text{Gerischer}}}}. \quad (2.79)$$

Mathematisch entspricht der Impedanzausdruck dem von Gerischer³⁶ 1951 eingeführten Gerischer-Element [Ger51]. Die charakteristischen Größen R und $\tau_{\text{Gerischer}}$ lassen sich nach dem Adler-Lane-Steele (ALS) Modell aus thermodynamischen, mikrostrukturellen und materialspezifischen Größen berechnen [Adl96, Adl98]:

$$R = \left(\frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F^2} \right) \cdot \sqrt{\frac{\tau_{\text{MIEC}} \cdot \gamma_{\text{TD}}^2}{(1 - \varepsilon) \cdot a_{\text{MIEC}} \cdot c_{\text{mc}}^2 \cdot k^\delta \cdot D^\delta}}, \quad (2.80)$$

und

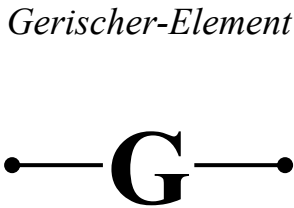
$$\tau_{\text{Gerischer}} = \frac{\varepsilon_{\text{MIEC}}}{a_{\text{MIEC}}} \cdot \frac{c_{\text{O}^{2-}}}{c_{\text{mc}}} \cdot \frac{1}{k^\delta}, \quad \text{mit } \frac{c_{\text{O}^{2-}}}{c_{\text{mc}}} = \frac{3 - \delta}{\delta}. \quad (2.81)$$

³⁵ Die Herleitung basiert auf einen unendlich langem Kettenleiteransatz mit vernachlässigbaren elektronischem Pfad. Eine weitere Annahme die getroffen wird ist, dass die Schichtdicke der Elektrode d_{E} mehr als drei mal größer ist als die Eindringtiefe der Elektrochemie λ [Adl96, Adl98, Bis02, Bou03].

³⁶ Benannt nach dem deutschen Chemiker Heinz Gerischer (*31. März 1919 – †14. September 1994) [Sau00].

ϵ_{MIEC} , τ_{MIEC} bzw. a_{MIEC} sind der Volumenanteil, die Tortuosität bzw. die elektrochemisch aktive Oberfläche (Grenzfläche Elektrode/Pore) der mischleitenden Phase. $c_{\text{O}_2^-}$ ist die Konzentration der Sauerstoffionen, c_{mc} die Konzentration der verfügbaren Gitterplätze und δ die Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Gitter. Die thermodynamische Konstante γ_{TD} beschreibt die unterschiedlichen Veränderungen in der Sauerstoffstöchiometrie im Kristallgitter bei einer Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks $\gamma_{\text{TD}} = \frac{1}{2} \cdot \partial \ln p_{\text{O}_2} / \partial \ln c_{\text{O}_2^-}$. Die Oberflächenkinetik und Transporteigenschaften des Mischleiters sind über den Oberflächenaustauschkoeffizienten k^δ und dem Festkörperdiffusionskoeffizienten D^δ definiert. Durch Umformung der Gleichungen 2.80 und 2.81 können die Materialeigenschaften direkt aus Impedanzmessungen ermittelt werden. In [ES15] wurde für das in dieser Arbeit als Kathodenmaterial untersuchte LSCF die zeitliche Veränderung innerhalb der ersten 1000 Betriebsstunden in Luft bei Temperaturen von 600 – 900 °C demonstriert.

(a)



(b)

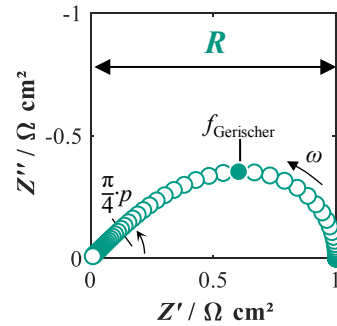


Abbildung 2.16: (a) Schaltzeichen eines Gerischer-Elements. (b) Nyquistplot des Impedanzspektrums eines Gerischer-Elements.

Die Eindringtiefe der Elektrochemie λ in das Elektrodenvolumen, berechnet sich aus:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{MIEC}}}{\tau_{\text{MIEC}}} \cdot \frac{1}{a_{\text{MIEC}}} \cdot \frac{D^\delta}{k^\delta}}. \quad (2.82)$$

Der Impedanzverlauf des Gerischer-Elements ist in Abbildung 2.16 (b) visualisiert. Für hohe Frequenzen $\omega \rightarrow \infty$ konvergiert die Impedanzkurve mit einem Winkel von 45° ($\pi/4$) linear im Ursprung. Dieses lineare Verhalten, das auch das ideale FLW zeigt, ist charakteristisch für einen Diffusionsprozess und kann daher der Festkörperdiffusion im Mischleiter zugeordnet werden. Bei niedrigen Frequenzen entspricht der Verlauf dem eines gestauchten RC-Glieds.

In den vergangenen Jahren konnte das Gerischer-Verhalten in einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen an LSCF-Kathoden messtechnisch erfasst und mit dem Gerischer-Element nachgebildet werden [Adl98, Adl00, ES09, Leo10, Hay12, Kro13a, Kro13a, Szá19]. Die physikalische Interpretationen der Parameter des Gerischer-Elements sind:

- **Widerstand** R Reaktionskinetik der Elektrochemie
- **Zeitkonstante** $\tau_{\text{Gerischer}}$ Prozessgeschwindigkeit der Elektrochemie
- **Oberflächenaustauschkoeffizient** k^δ Elektrochem. Aktivität der Elektrodenoberfläche
- **Festkörperdiffusionskoeffizient** D^δ Hemmung des O^{2-} -Transports im Mischleiter

2.6 Verteilung der Relaxationszeiten

Die Auswertung von Impedanzmessdaten erfolgt im Allgemeinen mit einem elektrochemischen Ersatzschaltbild, das sich aus den im vorigen Abschnitt beschriebenen Impedanzelementen zusammensetzt. Die Erstellung eines solchen Ersatzschaltbildes für ein elektrochemisches System birgt jedoch gewisse Herausforderungen [Sch03, Klo12]. Ein generelles Problem stellt (i) die benötigte **A-Priori-Informationen** über ein eigentlich unbekanntes System dar, ohne die kein physikalisch sinnvolles System zusammengestellt werden kann. Selbst wenn ein Ersatzschaltbild für das entsprechende System definiert ist, so bietet dieses (ii) aus mathematischer Sicht keine **Eindeutigkeit**. So können unterschiedliche Ersatzschaltbilder in einem identischen Gesamtimpedanzverlauf resultieren.

Alternativ kann auf ein vordefiniertes Ersatzschaltbild verzichtet werden, wenn die Messdatenauswertung mit einer allgemeingültigen Funktion durchgeführt wird. Eine mathematische Methode, die das Anforderungsprofil zur universellen Auswertbarkeit von Impedanzmessungen erfüllt, ist die Verteilung der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT). Die Grundlage für das DRT-Verfahren ist die Approximierbarkeit jedes beliebigen kapazitiven Systems mit einer Reihenschaltung von RC-Gliedern und einem zusätzlichen in Serie geschalteten Widerstand [Sch15]. Die Verteilung der Widerstandswerte der RC-Glieder auf die zugehörigen Zeitkonstanten der RC-Glieder ergibt die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten ($\tau = R \cdot C$), die das Impedanzspektrum ohne Vorwissen hochaufgelöst in den Frequenzraum transformiert [Sch02, Sch03].

Erstmals wurde das theoretische Konzept der Relaxationszeiten 1907 von Schweidler³⁷ zur Beschreibung der Lade- und Entladevorgänge in Dielektrika und Kondensatoren eingeführt [Sch07]. Um jedoch die Vorgänge in realen System korrekt wiedergeben zu können, wurde dieser Ansatz 1913 von Wagner³⁸ zu einer Summe (bzw. Verteilung) von Relaxationszeiten erweitert [Wag13]. Im Jahr 2002 veröffentlichte Schichlein eine Methodik zur direkten Berechnung der DRT aus an einer SOFC gemessenen Impedanzspektren [Sch02, Sch03]. Im Vergleich zur standardmäßigen Visualisierung von Impedanzdaten im Nyquistdiagramm ermöglicht die DRT eine Identifizierung der einzelnen Verlustprozesse mit deutlich höherer Frequenzauflösung [Sch02, Sch03]. Auf Basis der von Schichlein eingeführten DRT-Methode war es fortan

³⁷ Egon (Ritter von) Schweidler: österreichischer Physiker (*10. Februar 1873 – †10. Februar 1948) [Sau00].

³⁸ Karl Willy Wagner: deutscher Nachrichtentechniker (*22. Februar 1883 – †04. September 1953) [Sau00].

möglich hochaufgelöst die Verlustmechanismen in SOFC und deren Parameterabhängigkeiten zu untersuchen [Son08b, ES09, Leo10, Klo12, Kro13a, Szál19]. Diese Erkenntnisse dienen auch als Grundlage für den Entwurf des etablierten physikalisch motivierten Ersatzschaltbildes für anodengestützte SOFC [Leo08b, Leo10] (Abschnitt 4.2).

Mathematischer Ansatz

Aufgrund der Approximierbarkeit von Impedanzspektren mit RC-Gliedern [Sch15], kann die gemessene Impedanz $Z(\omega)$ mit einer kontinuierlichen Verteilungsfunktion $\gamma(\tau)$ der Relaxationszeiten τ wiedergegeben werden als [Sch02, Sch03]:

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{Pol}} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j \omega \cdot \tau} d\tau, \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1, \quad (2.83)$$

wobei R_0 und R_{Pol} der ohmsche und der Polarisationswiderstand gemäß Gleichung 2.61 sind. Die Integration des Ausdrucks $\gamma(\tau)/(1 + j \omega \cdot \tau) d\tau$ zwischen τ bis $\tau + d\tau$ liefert den Anteil der Gesamtpolarisation R_{Pol} , den dieses Intervall von Relaxationszeiten verursacht. In der praktischen Umsetzung wird die kontinuierliche Funktion $\gamma(\tau)$ durch eine diskrete Funktion approximiert [Sch02, Sch03]:

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{Pol}} \cdot \sum_{n=1}^N \frac{\gamma_n}{1 + j \omega \cdot \tau_n}, \quad \text{mit} \quad \sum_{n=1}^N \gamma_n = 1. \quad (2.84)$$

Diese Darstellung entspricht einer Approximierung des Impedanzspektrums mit N seriellen RC-Gliedern mit logarithmisch verteilten Relaxationszeiten τ_n . Der Wert γ_n gewichtet den Beitrag des n -ten RC-Glieds (mit der Relaxationszeit τ_n) zur Gesamtpolarisation. Die Auflösung nach γ_n erfordert die Inversion einer Integralgleichung bzw. Summengleichung, deren Lösung ein mathematisch schlecht gestelltes Problem darstellt [Eng00, Sch02]. Das inverse Problem wird daher numerisch gelöst und durch Anwendung der Tichonov-Regularisierung stabilisiert [Tik95]. Um die numerische approximierte Verteilungsfunktion von der analytisch bestimmten zu unterscheiden, wird diese in der Literatur üblicherweise als $g(\tau)$ anstatt $\gamma(\tau)$ bezeichnet [Sch02, Sch03, Klo12]. Die Regularisierung beinhaltet die Glättung der Verteilungsfunktion gewichtet über den Regularisierungsparameter λ_{DRT} . Der optimale Wert für λ_{DRT} ist empirisch für das betrachtete elektrochemische System und den Messaufbau zu ermitteln. Er sollte (i) so groß wie nötig gewählt werden, damit Artefakte und Messrauschen unterdrückt werden, jedoch (ii) so klein wie möglich, um keine Information durch Überglättung zu verlieren.

Der Algorithmus zur Berechnung der DRT aus Impedanzmessdaten wurde am IAM-WET in Mathworks MATLABTM mit der benutzerfreundlichen MATLAB-Funktion `TIKLAB_calcDRT`³⁹ realisiert. Die Parametrierung der Funktion erlaubt eine beliebige Wahl des Relaxationsbereichs

³⁹ Programmiert und optimiert von Dipl.-Phys. Volker Sonn, Dr.-Ing. Moses Ender und Dr.-Ing. Michael Schönleber.

(τ_{\min} und τ_{\max}), der Auflösung im Zeitbereich N (pro Frequenzdekade) und des Regularisierungsparameters λ_{DRT} .

Visualisierung

Die Darstellung der Verteilungsfunktion erfolgt typischerweise (i) aufgetragen über der Frequenz und (ii) nicht als einheitenlose Verteilungsfunktion, sondern multipliziert mit dem Polarisationswiderstand ($g(f) \cdot R_{\text{Pol}}$)⁴⁰, sodass die Größe der DRT ein Maß für die Dimension der Impedanz ist.

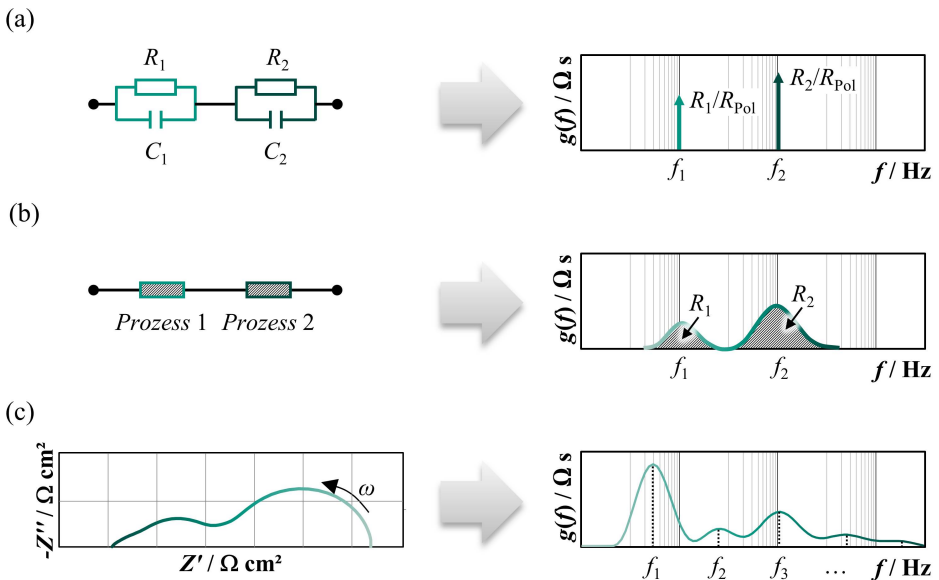


Abbildung 2.17: Berechnete DRTs auf Basis: (a) eines Ersatzschaltbilds, bestehend aus zwei idealen Prozessen (RC-Elemente), (b) eines Ersatzschaltbilds, bestehend aus zwei realen Prozessen (RQ-Elemente) und (c) eines gemessenen Impedanzspektrums. Ideale RC-Prozesse werden in der DRT durch Dirac-Impulse zur entsprechenden Relaxationszeit bzw. Relaxationsfrequenz $\delta(f - f_n)$ dargestellt. Reale Prozesse werden als Peaks dargestellt, die um eine Hauptrelaxationsfrequenz f_n verteilt sind. Im Falle einer realen Messung überlagern sich die Peaks aller in der Zelle ablaufenden Prozesse.

Der Zusammenhang zwischen Impedanzspektrum und DRT-Spektrum wird im Folgenden anhand von drei Beispielen verdeutlicht. Abbildung 2.17 zeigt berechnete DRTs für (a) ideale Prozesse, (b) reale Prozesse und (c) eine reale Impedanzmessung einer SOFC:

⁴⁰ Das Produkt $g(f) \cdot R_{\text{Pol}}$ wird in der Literatur und in dieser Arbeit, auch wenn mathematisch inkonsistent, ebenfalls mit $g(f)$ bezeichnet. Anhand der Einheit der Y-Achse lässt sich jedoch erkennen, welche Verteilungsfunktion aufgetragen ist. Im Fall von $g(f) \cdot R_{\text{Pol}}$ aufgetragen über der Frequenz f lautet die Einheit $\Omega \text{ s}$.

- (a) **Ideale Prozesse:** Das Impedanzspektrum eines idealen Prozesses entspricht einem idealen Halbkreis und kann mit einfachen RC-Gliedern modelliert werden. Für ein System, das sich mit zwei einfachen seriellen RC-Gliedern modellieren lässt, resultiert die DRT-Berechnung theoretisch in zwei **Dirac-Impulsen**⁴¹ bei den charakteristischen Frequenzen der RC-Glieder $\delta(f - f_n)$. Die Höhe der Dirac-Impulse ist anteilig über die Größe der Widerstandswerte der RC-Glieder definiert. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass aufgrund der im Algorithmus hinterlegten Regularisierung das DRT-Verfahren nach Schichlein, keine Dirac-Impulse, sondern zwei sehr schmale Peaks in der DRT aufweist [Sch03].
- (b) **Reale Prozesse:** Die Inhomogenitäten in realen Systemen bewirken, dass reale Prozesse nicht über eine Relaxationsfrequenz, sondern über eine Verteilung von Relaxationsfrequenzen definiert sind. Im Nyquistdiagramm zeigen reale Prozesse charakteristisch abgeflachte Halbkreise, deren Verhalten mit RQ-Gliedern modelliert wird. In der dazugehörigen DRT ergeben sich für zwei serielle reale Prozesse charakteristische **Peaks**, die an den Hauptrelaxationsfrequenzen f_n zentriert sind [Sch02, Sch03]. Die Peaks repräsentieren die Verteilung der Relaxationsfrequenzen um die Hauptrelaxationsfrequenz f_n . Die Größe des Peaks korreliert mit dem Widerstandswert der RQ-Glieder und die Breite der DRT-Peaks mit dem Homogenitätsfaktor p .
- (c) **Reale Messung:** In einem realen elektrochemischen System laufen eine Vielzahl von Prozessen ab, deren Zeitkonstanten bzw. deren Verteilung sich teilweise überlagern. In der DRT spiegelt sich dies in einer Überlappung der einzelnen Peaks wider. Nichtsdestotrotz ist die Frequenzauflösung der DRT deutlich höher als im Nyquistdiagramm. Während aus der Impedanzdarstellung nur zwei Prozesse eindeutig identifizierbar sind, löst die DRT mindestens vier Prozesse über den gleichen Frequenzbereich auf [Sch02, Sch03].

Zusammengefasst liefert das universell anwendbare Relaxationsverfahren eine Vielzahl an nützlichen Informationen, die eine modellbasierte Auswertung der Impedanzdaten maßgeblich unterstützen. Die hohe Auflösung der physikalischen Prozesse in der DRT ermöglicht die genaue Identifizierung der einzelnen Polarisationsprozesse anhand folgender Informationen:

- **Anzahl der Prozesse:** Anzahl der Peaks in der DRT
- **Prozessgeschwindigkeit:** Scheitelfrequenz der Peaks
- **Homogenität:** Breite/Steilheit der Peaks
- **Prozesszuordnung:** Charakteristische Form der Peaks⁴²

⁴¹ Benannt nach dem britischen Physiker Paul Adrien Maurice Dirac (*08. August 1902 – †20. Oktober 1984) [Sau00].

⁴² Erweiterte Impedanzelemente wie das Warburg- oder das Gerischer-Element zeigen einen unsymmetrischen Impedanz- und somit auch einen unsymmetrischen DRT-Verlauf.

2.7 Ersatzschaltbildfit

Kombiniert man die DRT mit einer Sensitivitätsanalyse, d. h. mit einer systematischen Variation aller Betriebsparameter, so lässt sich basierend auf den Abhängigkeiten der einzelnen Prozesse ein physikalisch motiviertes Ersatzschaltbild für das untersuchte System erstellen [Leo10]. Das Ersatzschaltbildmodell (ESB) kann anschließend angewendet werden, um die Verlustbeiträge der zugrundeliegenden Verlustmechanismen aufzuschlüsseln und zu quantifizieren.

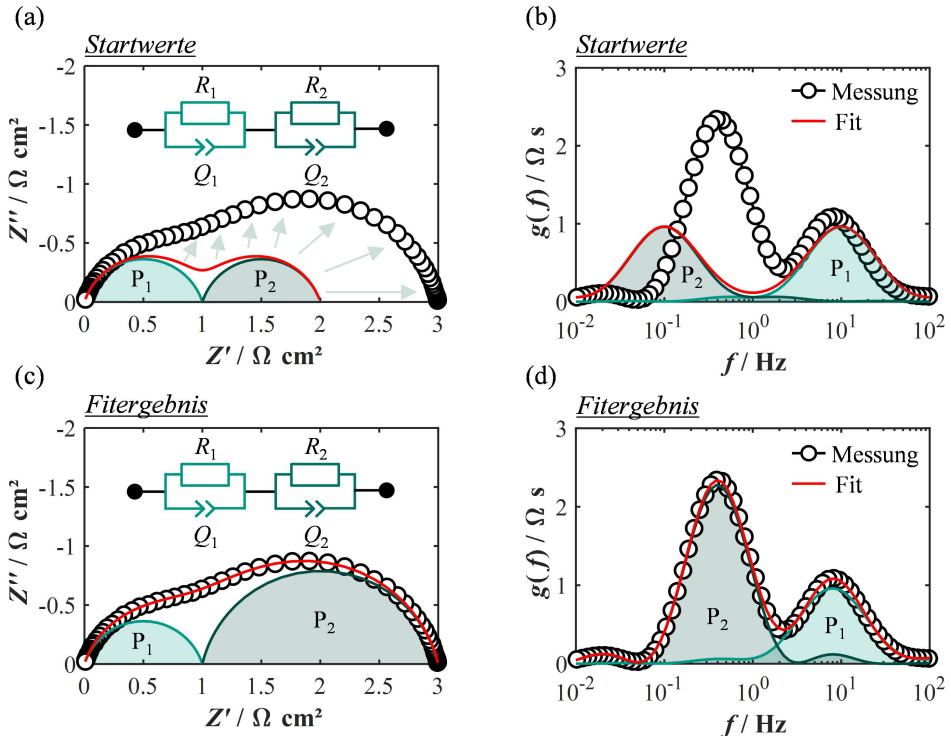


Abbildung 2.18: Initialisierung und Ergebnis eines Ersatzschaltbildfits (CNLS-Fit) anhand einer synthetisch generierten Messung: Die Messdaten wurden durch Simulation des Impedanzspektrums zweier RQ-Elemente und Überlagerung mit weißem Rauschen ($SNR = 50$) erzeugt. Der Fit wurde mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei RQ-Elementen durchgeführt. (a) zeigt den Nyquistplot der Messung und des mit Startwerten initialisierten Ersatzschaltbildes sowie die Impedanzkurven der einzelnen Prozesse. (b) zeigt die DRTs der Messung, des Initialspektrums und der Prozesse. In (c) und (d) sind die Spektren für das Fitergebnis im Nyquist- und DRT-Plot zu sehen.

Bei der Auswertung von Impedanzmessungen mit einem ESB werden die Parameter der einzelnen Impedanzelemente (z. B. R , τ und p bei einem RQ-Element) solange angepasst bis das simulierte und das gemessene Impedanzspektrum übereinstimmen. Effizienter und mathematisch exakter ist die Umsetzung des Anpassungsalgorithmus mit einem CNLS-Fit (engl. *complex non-linear square*) realisiert. Das Ziel des CNLS-Verfahrens ist, den Parametersatz $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots)$ zu identifizieren, dessen Parametrisierung zu der bestmöglichen Übereinstim-

mung der komplexen Impedanz aus Messung und nicht-linearer Modellfunktion führt. Dazu werden die einzelnen Parameter x_i iterativ solange verändert, bis ein definiertes Gütekriterium in das globale Minimum konvergiert. Eine schematische Darstellung des Fitverfahrens anhand synthetisch erstellter Messdaten und einem ESB bestehend aus zwei RQ-Elementen ist in Abbildung 2.18 gegeben.

Nach (i) der Wahl eines geeigneten ESBs, wird (ii) das Modell mit sinnvollen Anfangsparametern initialisiert (siehe Abbildung 2.18 (a-b)) und dann (iii) die Fitprozedur ausgeführt (siehe Abbildung 2.18 (c-d)). Im Anschluss muss (iv) das Fitresultat anhand der dazugehörigen Fehler auf seine Konsistenz überprüft werden.

- (i) **ESB-Erstellung:** Erstellung eines physikalisch motivierten ESBs auf Basis der Sensitivitäts-Analyse und den zugrunde liegenden physikalischen Prozessen.
- (ii) **Initialparametrierung:** Wahl der Anfangsparameter ($R_{i,0}$, $\tau_{i,0}$, $p_{i,0}$, etc.) anhand der Peakverteilung in der DRT.
- (iii) **CNLS-Fit:** Iterative Anpassung aller Modellparameter (R_i , τ_i , p_i , etc.) bis das globale Minimum des Gütekriterium (oder eine festgelegte Grenze an Iterationen) erreicht wird.
- (iv) **Fehlerbewertung:** Bewertung des Fitergebnis anhand der frequenzabhängigen Fehler.

Mathematischer Ansatz

Das in dieser Arbeit verwendete Gütekriterium setzt sich aus dem Fehlerquadrat (i) des **Realteils** Z' , (ii) des **Imaginärteils** Z'' und (iii) der **DRT** zusammen [Klo12]:

$$S = \sum_{m=1}^M [w_{Z'} \cdot r_{Z',m}^2 + w_{Z''} \cdot r_{Z'',m}^2 + w_{\text{DRT}} \cdot r_{\text{DRT},m}^2] \rightarrow \text{Min.}, \quad (2.85)$$

mit den wählbaren Gewichtungsfaktoren w_i und den entsprechenden Fehlerquadraten r_i^2 . Die Einführung des DRT-Fehlers als zusätzliches Gütekriterium verringert signifikant den Einfluss von Messartefakten auf die Lösung [Klo12]. Die relative Abweichungen bzw. der Fehler zwischen den Modell- und Messgrößen r_i wird in jedem gemessenen/simulierten Frequenzwert ω_m ausgewertet und auf die Amplitude der Messgröße i normiert [Klo12, III14]:

$$r_{Z',m} = \frac{Z'_{\text{Mess}}(\omega_m) - Z'_{\text{Mod}}(\omega_m, \vec{x})}{|Z_{\text{Mess}}(\omega_m)|}, \quad (2.86)$$

und

$$r_{Z'',m} = \frac{Z''_{\text{Mess}}(\omega_m) - Z''_{\text{Mod}}(\omega_m, \vec{x})}{|Z_{\text{Mess}}(\omega_m)|}, \quad (2.87)$$

und

$$r_{\text{DRT},m} = \frac{\gamma_{\text{Mess}}(\omega_m) - \gamma_{\text{Mod}}(\omega_m, \vec{x})}{|\gamma_{\text{Mess}}(\omega_m)|}, \quad (2.88)$$

wobei der Vektor $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3, \dots)$ die Parameter aller im ESB verwendeten Impedanzelemente beinhaltet.

Die Qualität des Fitergebnisses hängt maßgeblich von (i) den Anfangswerten des ESBs und (ii) dem hinterlegten Optimierungsalgorithmus des CNLS-Fits ab. Ersteres ist insbesondere bei der Anwendung sehr umfangreicher und komplexer Modelle, wie sie im Rahmen dieser Arbeit eingeführt werden (Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2), von entscheidender Bedeutung. Die umfangreiche Bestimmung der Anfangsparameter für die erweiterten Modellansätze wird in Abschnitt 4.3.3 behandelt. Bei Verwendung des konventionellen ESBs beinhaltet die DRT ausreichend Informationen, um geeignete Anfangswerte zu bestimmen. In [Klo12] werden verschiedene Optimierungsverfahren vorgestellt und ihre Eignung im Hinblick auf die Lösbarkeit des CNLS-Problems diskutiert.

In der Vergangenheit wurde am IAM-WET primär die kommerzielle Software ZVIEW[®] von Scribner Associates zur Auswertung von Impedanzmessdaten eingesetzt, die jedoch lediglich den Real- und Imaginärteil der Impedanz als Gütekriterium berücksichtigen kann [ES09, Leo10, Kor12, Hay12, Kro13a]. Die Einbindung des erweiterten Gütekriteriums nach Gleichung 2.85 erfolgt in eigens für diese Arbeit entwickelter MATLAB-basierter Software⁴³:

- **Vollzellmodell nach [Leo10]:** Die Auswertung von Impedanzdaten mit dem Vollzellmodell (Abschnitt 4.2) erfolgt mit dem selbst-programmierten und inzwischen am IAM-WET etablierten Auswertetool FITME, das neben einer grafischer Benutzeroberfläche noch viele weitere hilfreiche Erweiterung im Vergleich zu ZVIEW beinhaltet. Eine Übersicht aller in der Software implementierten Funktionen ist in Anhang A.2 gegeben.
- **Erweiterte Modelle:** Aufgrund der aufwendigen Vorparametrierung und Implementierung erfolgt die Messdatenauswertung mit den erweiterten Modellansätzen (Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2) rein Skript-basiert in Mathworks MATLAB[™]. Die verwendeten MATLAB-Skripte basieren auf den gleichen Berechnungsfunktionen, die auch in FITME implementiert sind.

In den Auswertetools ist der CNLS-Fit über die MATLAB-Funktion FMINCON realisiert, die gegenüber der Fitprozedur in ZVIEW den zusätzlichen Vorteil bietet, obere und untere Grenzwerte für die Modellparameter einstellen zu können. Diese Funktion ist vor allem bei automatisierter Auswertung aufeinanderfolgender Messungen (engl. *batch-fitting*) sehr hilfreich. Als Optimierungsalgorithmus wird die in FMINCON integrierte Innere-Punkt-Methode (engl. *interior-point method*) verwendet. Die Anzahl der maximalen Iterationen $n_{\text{Iteration}}$ und die Gewichtung der einzelnen Teilkriterien w_i können manuell auf jedes individuelle Fitproblem

⁴³ Bei der Erstellung der Auswerte-Tools in Mathworks MATLAB[™] wurde teilweise auf Vorgängerarbeiten von Herrn Dr.-Ing. Klotz zurückgegriffen.

angepasst werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass mit der Anzahl an Iterationen zwar die Fitqualität zunimmt, aber auch die Rechenzeit steigt. Einen guten Kompromiss ohne merklichen Qualitätsverlust liefert ein $n_{\text{Iteration}} = 50$. Die Gewichtung $Z':Z'':DRT$ erfolgt standardmäßig nach dem Schema 2:1:1, sodass der Realteil der Impedanz als wichtigstes Gütekriterium berücksichtigt wird.

Visualisierung

Zur Evaluation der Fitergebnisse werden die relativen Fehler, im Folgenden Residuen genannt, (i) des Realteils Z' , (ii) des Imaginärteils Z'' und (iii) der DRT berechnet und über den gesamten Frequenzbereich dargestellt [Klo12]:

$$\Delta_{\text{rel},Z'}(\omega) = \frac{Z'_{\text{Mod}}(\omega) - Z'_{\text{Mess}}(\omega)}{Z'_{\text{Mess}}(\omega)} \cdot 100 \%, \quad (2.89)$$

und

$$\Delta_{\text{rel},Z''}(\omega) = \frac{Z''_{\text{Mod}}(\omega) - Z''_{\text{Mess}}(\omega)}{Z''_{\text{Mess}}(\omega)} \cdot 100 \%, \quad (2.90)$$

und

$$\Delta_{\text{rel},DRT}(\omega) = \frac{\gamma_{\text{Mod}}(\omega) - \gamma_{\text{Mess}}(\omega)}{\gamma_{\text{Mess}}(\omega)} \cdot 100 \%. \quad (2.91)$$

Abbildung 2.19 zeigt die berechneten Residuen des in Abbildung 2.18 dargestellten Fitvorgangs für die Initialparametrisierung (a,b) und das Endergebnis (c,d).

Grundsätzlich lassen sich die Frequenzverläufe der Residuen nach ihren Charakteristika in zwei Gruppen aufteilen [III14]:

- **Zufällige Fehler:** Bei zufälligen Fehlern oszillieren die Residuen mittelwertfrei um die X-Achse. In diesem Fall liegt eine optimale Übereinstimmung zwischen Modellfunktion und Impedanzmessung vor. Der restliche Fehler resultiert einzig aus dem unvermeidbaren Messrauschen. Zu beachten ist jedoch, dass das Auftreten eines rein-oszillierenden Fehlers lediglich die mathematische Korrektheit des Impedanzmodells, jedoch nicht dessen physikalische Eignung, beweist. Die Residuen der Fitergebnisse in Abbildung 2.19 (c,d) zeigen rein-oszillierendes Verhalten. Ein zu starkes Rauschen wiederum deutet auf unzureichende Messdatenqualität hin.
- **Systematische Fehler:** Ein systematischer Fehler ist definiert als eine nicht-oszillierende Abweichung über einen gewissen Frequenzbereich. Das Auftreten eines solchen Fehlers ist ein Indiz für (i) ein fehlerhaftes/unvollständiges ESB oder (ii) eine schlechte Parametrierung des ESBs. Die Residuen der Initialparametrierung (vor der Fitprozedur) in Abbildung 2.19 (a,b) weisen systematische Fehler auf.

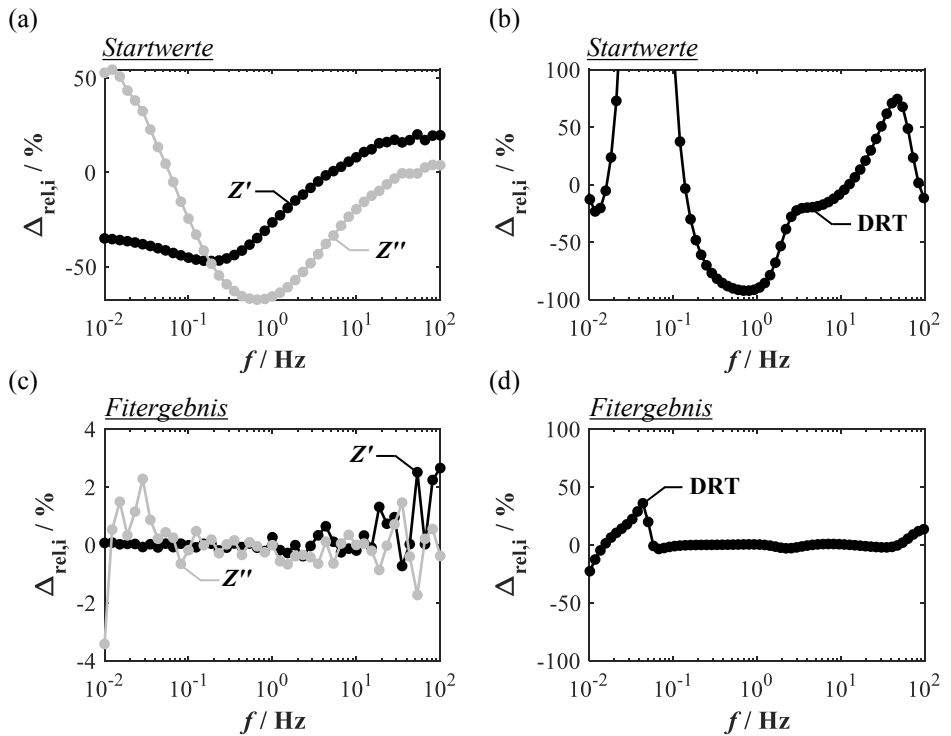


Abbildung 2.19: Übersicht der relativen Fehler zwischen simuliertem Ersatzschaltbild und der generierten Messung. (a) und (b) zeigen die relativen Fehler des Imaginär- (Z'') und Realteils (Z') des Impedanzspektrums sowie der DRT basierend auf der Initialsimulation. (c) und (d) zeigen die relativen Fehler nach erfolgreicher Fitprozedur.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird die technische Umsetzung der durchgeführten Experimente beschrieben. Dies beinhaltet neben einer detaillierten Betrachtung der untersuchten Zelle auch eine Vorstellung des für die elektrochemische Charakterisierung der Zellen verwendeten Messaufbaus und -ablaufs. Abschließend wird die Qualität der messtechnisch erfassten Impedanzdaten mit Hilfe des Kramers-Kronig-Validitätstest bewertet.

3.1 Zellaufbau und -herstellung

Alle Experimente wurden an *state-of-the-art* anodengestützten Zellen (engl. *anode supported cell*, ASC) durchgeführt, die am Forschungszentrum Jülich (FZJ) hergestellt wurden. Diese Zellen zeichnen sich durch ihre Leistungsfähigkeit, Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit aus [Bec06]. Die Zellgeometrie ist in Abbildung 4.1 (a) dargestellt und setzt sich aus fünf Komponenten zusammen, deren Herstellung und Zusammensetzung im Folgenden erläutert werden.

Die Einzelzellen basieren auf einem Anodensubstrat (Ni/8YSZ: 8 Mol-% Y-dotiertes ZrO₂) mit einer Fläche von 5 x 5 cm² und einer durchschnittlichen Dicke von 1000 µm, das maßgeblich für die mechanische Stabilität der ASC sorgt. Zur Herstellung des Substrats wird das am FZJ entwickelte Coat-Mix® Verfahren [Luh97] angewendet. In diesem Verfahren wird eine Pulvermischung aus 56 % NiO (J.T. Baker, USA) und 44 % 8YSZ (Unitec Ltd., UK) mit einem organischen Bindemittel (Novolak-Harz; Bakelite, DEU) überzogen. Die durchschnittliche Korngröße der Pulvermischung liegt im Mikrometerbereich (1 – 5 µm). Die hohe Porosität im Substrat wird in zwei Schritten erzeugt. Zunächst wird bei der Herstellungsprozedur das Coat-Mix® Pulver verpresst und bei 1285 °C gesintert, wodurch der organische Binder verbrennt und durchgehende Poren hinterlässt. Zusätzlich wird die Porosität bei Inbetriebnahme der Zelle durch Reduktion von NiO zu Ni, die zu einem Volumenverlust von 42 % führt, weiter erhöht. Auf das Anodensubstrat wird die standardmäßig 7 µm dicke Anodenfunktionsschicht (Ni/8YSZ) und der 10 µm dicke Elektrolyt per Siebdruckverfahren aufgetragen. Beim Siebdruckverfahren wird mittels Gummirakel eine Siebdruckpaste durch die durchlässigen Bereiche eines feinmaschigen Siebs gedrückt und gleichmäßig auf den darunter befindlichem Träger verteilt [Ban16]. Das Pulver zur Herstellung der Anodenfunktionsschicht (engl. *anode functional layer*, AFL) weist das gleiche Mischungsverhältnis des Anodensubstrats (engl. *anode substrate*, AS) auf,

jedoch liegen die Korngrößen unter einem halben Mikrometer. AFL und Elektrolyt werden zusammen bei 1400 °C kogesintert¹. Um die chemische Interaktionen zwischen der LSCF-Kathode und dem 8YSZ-Elektrolyten und somit die Bildung einer isolierenden SrZrO₃-Schicht zu verhindern, wird zunächst eine 7 µm dicke Zwischenschicht aus Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} (GDC) mit der Fläche von 12×30 mm² auf den Elektrolyten siebgedruckt und bei 1300 °C dicht gesintert. Auf die GDC-Zwischenschicht wird abschließend die 45 µm dicke La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF) Kathode aufgedruckt und bei 1080 °C gesintert. Die aktive Elektrodenfläche der Kathode und somit der Zelle beträgt 1 x 1 cm². Die geringe aktive Zellfläche garantiert, dass die Zelle unter homogenen und somit eindeutig definierten Betriebsbedingungen charakterisiert werden kann. In Gasrichtung vor und nach der Kathode befinden sich zusätzliche Referenzelektroden um die Nernstspannung entlang der Zelle zu messen. Weitere Informationen zu den Herstellungsverfahren können aus [Stö02, Stö03] entnommen werden.

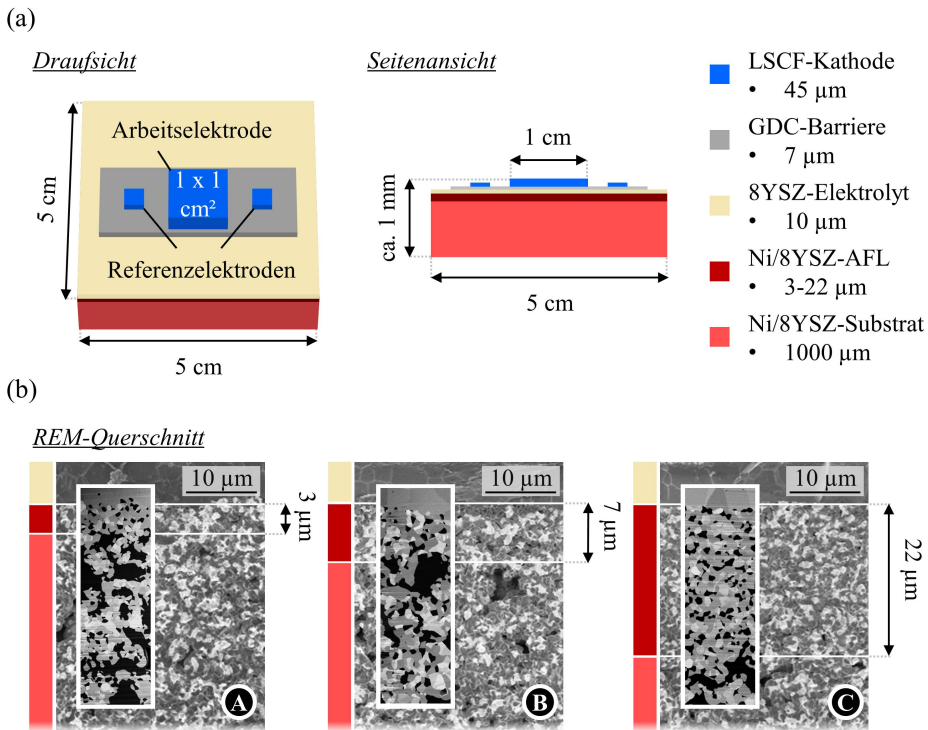


Abbildung 3.1: (a) Probedesign der untersuchten anodengestützten SOFC in Drauf- und Seitenansicht. Vor und hinter der Arbeitskathode sind Referenzelektroden aufgebracht um den Gasumsatz entlang der Zelle messen zu können. (b) REM-Aufnahmen von Bruchkanten und FIB-poliereten Kanten aus drei vermessenen Zellen mit unterschiedlichen AFL-Dicken (3, 7 und 22 µm). [A, B, C: Zell# Z7_212, Z7_210, Z7_211]

¹ Kosintern (lat. *co-* – zusammen): Gleichzeitiges Sintern mehrerer Schichten.

Zur Validierung der Modellierungsansätze wurden auf Basis der oben beschriebene Herstellungsprozedur Zellen mit variierender AFL-Dicke zwischen 3 und 22 μm hergestellt. Abbildung 4.1 (b) zeigt exemplarisch Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen der Bruchfläche von drei Zellen mit unterschiedlicher AFL-Dicke (Zelle A: 3 μm ; Zelle B: 7 μm ; Zelle C: 22 μm). Obwohl die AFL-Dicken um mehr als eine Größenordnung variieren, ist die AFL-Mikrostruktur aller drei Zellen vergleichbar. Eine Übersicht der mikrostrukturellen Eigenschaften der AFL und der AS wird in Abschnitt 4.3.3.4 gegeben.

3.2 Messaufbau

Die elektrochemische Charakterisierung der Einzelzellen wurde mit der in Abbildung 3.2 dargestellten Messplatzkonfiguration durchgeführt. Die zu messende Probe wird in ein Testgehäuse aus gasdichtem und elektrisch isolierendem Aluminiumoxid (Al_2O_3) eingebaut, das sowohl in oxidierender (Kathode) als auch reduzierender (Anode) Atmosphäre chemisch stabil ist. Der gesamte Messaufbau ist in einem elektrisch beheizbaren Ofen integriert, mit dem sich die Zelltemperatur auf bis zu 1000 $^\circ\text{C}$ präzise einstellen lässt. Zur Temperaturüberwachung dienen direkt an den Elektroden-Kontaktklötzen angebrachte Thermoelemente (Typ S) aus Platin (Pt) und Platin mit 10 % Rhodium (PtRh). Die Gasversorgung der Elektroden mit Brenngas und Oxidationsmittel erfolgt über eine interne Gasmischbatterie, die variable Gasmischungen zulässt. Dazu wird mittels Magnetventilen das gewünschte Gas aufgeschaltet und über Massenflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) die benötigte Gasmenge (Volumenfluss) der jeweiligen Gaskomponente exakt geregelt. Die anodenseitige Brenngasbefeuchtung mit H_2O entsteht durch katalysierte Verbrennung von H_2 mit O_2 in einer Al_2O_3 -Brennkammer, wodurch im Gegensatz zum weit verbreiteten Einsatz von Bubbler-Systemen² eine hohe Genauigkeit über einen großen Wertebereich erzielt werden kann. Um den Einfluss von Schwefel im Brenngas auf das Zellverhalten zu untersuchen, wurde zusätzlich eine externe Gasmischbatterie mit H_2S an den Messplatz angeschlossen. Zur räumlichen Trennung des anoden- und kathodenseitigen Gasraums, wird kathodenseitig ein Goldrahmen auf dem Elektrolyten aufgebracht. In der Fügephase (Abschnitt 3.3) wird der Goldrahmen bis knapp unter die Schmelztemperatur ($T_{\text{Fgen}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{Schmelz}} = 1064 \text{ }^\circ\text{C}$) aufgeheizt, sodass dieser weich wird und sich perfekt zwischen Gehäuse und Zelle anschmiegt.

Die elektrische Kontaktierung erfolgt über feinmaschige $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Kontaktnetze (Anode: Nickel-Netz; Kathode: Gold-Netz). Um den Kontaktwiderstand und die Restundichtigkeit weiter zu senken, werden die Kontaktklötze zusätzlich mit Gewichten von etwa 150 g beschwert. Die Spannung zwischen den Arbeits- und Referenzelektroden wird mit einem Digitalmultimeter (DMM) erfasst. Eine regelbare elektronische Last, die einen elektrischen Verbraucher simuliert, ermöglicht zudem das Anfahren beliebiger Arbeitspunkte. Die Elektrochemische

² Bubbler: Brenngas wird durch ein temperaturreguliertes Wasserbad geleitet und nimmt abhängig von Temperatur und Druck eine geringe Menge Wasserdampf auf.

Impedanzspektroskopie wird mit Hilfe des Frequenzgenerators (engl. *frequency response analyzer*, FRA) Solartron 1260 (Solartron Analytical, UK) durchgeführt, der die messtechnische Erfassung des komplexen Innenwiderstands für einen Frequenzbereich von 10 mHz bis 1 MHz ermöglicht. Um parasitäre Effekte auf die Impedanzmessung zu reduzieren, sind strom- und spannungsführende Leiter räumlich getrennt, verdreht und durch Al_2O_3 magnetisch isoliert.

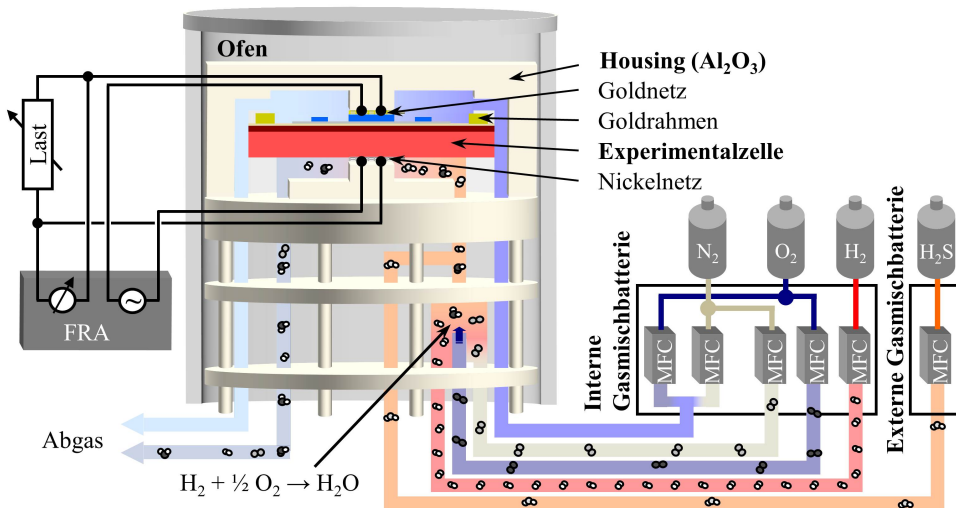


Abbildung 3.2: Skizze der elektrischen Kontaktierung und Gasversorgung des zur elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Messaufbaus (FRA = *frequency response analyzer*, MFC = *mass flow controller*)

Der gesamte Messplatz samt Peripherie und der Messablauf werden über die Software AKSOFC³ gesteuert. Diese ermöglicht die skriptbasierte Kontrolle sämtlicher angeschlossener Geräte (Gasmischbatterie, DMM, elektronische Last, FRA) sowie die automatisierte Überwachung aller zellrelevanten Betriebsparameter (Spannungen, Stromdichten, Gasflüsse, Temperaturen). Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden an den Messplätzen SOFC1, SOFC6 und SOFC7 durchgeführt. Weitere Informationen über die Einzelzellmessplätze können den detaillierten Beschreibungen in [Bec06], [Kor12] und [Klo17] entnommen werden.

3.3 Zellmessungen

Das elektrochemische Verhalten der Brenngaselektrode (Anode) wurde mittels des in Abschnitt 3.2 eingeführten Einzelzellmessplatzes durchgeführt. Da der Fokus dieser Arbeit auf der

³ Programmiert von Prof. Dr.-Ing. Albert Krügel, HS Karlsruhe.

Untersuchung der Anodenseite liegt, wurde als Oxidationsmittel für alle Untersuchungen synthetische Luft gewählt. Dadurch wird verhindert, dass negative Einflüsse durch Verunreinigungen (SO_2 , H_2O , CO_2) der Luft zu einem erhöhten Polarisationsanteil der Kathode (Überlagert mit der Anodenpolarisation) führen [Sak04, Ebb10, Ben99, Yok17]. Neben der geringen aktiven Elektrodenfläche gewährleisteten Gesamtflussraten von 250 ml min^{-1} , (sehr hoch im Vergleich zur Elektrodenoberfläche) an den Elektroden homogene und definierte Betriebsbedingungen. Alle Impedanzspektren wurden unter Leerlaufbedingungen (engl. *open circuit voltage*, OCV) mit einem Solartron 1260 in einem Frequenzbereich von 100 MHz bis 1 MHz aufgenommen. Die Amplitude der Stromanregung wurde so gewählt, dass die Spannungsantwort 12 mV nicht überschreitet [Klo17]. Die Datenqualität der Impedanzmessungen wird durch Anwendung des Kramers-Kronig-Validitätstest sichergestellt (Abschnitt 3.4).

Der Ablauf der Zellmessungen setzt sich aus drei Phasen zusammen, die im Folgenden beschrieben werden:

- (i) **Einfahrprozedur:** Aufheizen, Fügen, Reduzieren, Aktivieren
- (ii) **Messphase:** Zellcharakterisierung
- (iii) **Schlussphase:** Abkühlen

Einfahrprozedur

Um die Vergleichbarkeit der Zellmessungen zu gewährleisten, wurde für alle Experimente die identische Einfahrprozedur gewählt. Dazu wurde in einem ersten Schritt der Messaufbau im Ofen mit einer Rate von 3 K min^{-1} auf die Fügetemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Während einer Haltezeit von 2 h sorgte der Goldrahmen für eine ideale Abdichtung zwischen dem anoden- und kathodenseitigen Brenngases. Im Anschluss wurde das NiO in der Anode bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durch stufenweises Aufschalten von H_2 kontrolliert zu metallischem Nickel reduziert. Abschließend wurde die Zelle durch eine 24-stündige elektrische Belastung aktiviert. Dabei fand eine Formierung der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt statt.

Messphase

Im Laufe der Messphase wird die Zelle mit vier verschiedenen Gaszusammensetzungen betrieben, die wie folgt in dieser Arbeit definiert sind:

- **Wasserstoffbetrieb:** Mischung aus H_2 und H_2O
- **CO/CO₂-Betrieb:** 50 % CO und 50 % CO_2
- **Modellreformat:** 21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O und 54.5 % N_2
- **Modellreformat+H₂S:** 21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O und 54.5 % $\text{N}_2 + x \text{ ppm H}_2\text{S}$

Nach erfolgreicher Einfahrprozedur der Zelle, wurde zunächst die Leistungsfähigkeit der Zellkonfiguration durch Referenzmessungen in definierten Arbeitspunkten im Wasserstoffbetrieb erfasst. Anschließend dienten eine ausgiebige Variation der Brenngasbefuchtung (5.5 – 60 %) und Temperatur (600 – 900 °C) zur eindeutigen Prozessidentifikation. Eine sinnvolle Trennung und Quantifizierung der überlappenden Kathodenpolarisation wurde durch zusätzliche EIS-Messungen mit einem konstanten CO/CO₂-Gasgemisch auf der Anode erreicht [End10]. Aufgrund der höheren molaren Masse der kohlenstoffhaltigen Gaskomponenten, ergibt sich ein geringerer binärer Diffusionskoeffizient und somit auch eine niedrigere Zeitkonstante als im Wasserstoffbetrieb (Gleichung 2.32).

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde die Stabilität der Anodenpolarisation unter Verwendung eines Modellreformats mit und ohne Schwefelanteil betrachtet, das auf der Zusammensetzung des technisch-relevanten Dieselreformats basiert, bei dem die kohlenstoffhaltigen Gaskomponenten durch äquivalente wasserstoffhaltige Komponenten ersetzt wurden (CO→H₂ und CO₂→H₂O). Die Einflussfaktoren der Schwefelvergiftung wurden entsprechend der in Tabelle 3.1 dargestellten Versuchsabläufe durchgeführt.

Tabelle 3.1: Versuchsablauf der durchgeführten Experimente zur Schwefelvergiftung an einer ASC. In allen Experimenten wurden synthetische Luft als Oxidationsmittel und das Modellreformat als Brenngas verwendet.

Experiment-Typ 1: Einfluss der AFL-Dicke auf die Schwefeltoleranz			
AFL-Dicke / μm	Stabilität	Schwefelvergiftung	Regeneration
3, 5, 7, 13, 18, 22	750 °C	1 ppm H ₂ S und 750 °C	750 °C

Experiment-Typ 2: Einfluss der H ₂ S-Konzentration auf die Schwefelvergiftung			
AFL-Dicke / μm	Stabilität	Schwefelvergiftung	Regeneration
13	750 °C	0.5, 1, 2, 5, 10 ppm H ₂ S und 750 °C	750 °C

Experiment-Typ 3: Einfluss der Temperatur auf die Schwefelvergiftung			
AFL-Dicke / μm	Stabilität	Schwefelvergiftung	Regeneration
13	900 °C	1 ppm H ₂ S und 900 → 600 °C	600 °C

Schlussphase

Nach erfolgreichem Experiment gilt es die Zelle wieder kontrolliert auf Raumtemperatur abzukühlen, ohne dass das metallische Nickel reoxidiert. Eine Reoxidation des Nickels würde zu irreversiblen Veränderungen der Mikrostruktur sowie makroskopischer Ausdehnung der Anodenschichten führen [Fae09], wodurch eine Nachuntersuchung der Zellstruktur mit bildgebenden Verfahren nicht mehr durchführbar wäre. Um die Reoxidation zu verhindern,

wurde vor dem Abkühlen durch Spülen mit N_2 sichergestellt, dass sich kein Sauerstoff mehr in den Gasleitungen befand. Der Abkühlvorgang erfolgte bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ in Schutzgas mit einem Mischverhältnis $H_2:N_2$ von 5:1 und ab 500°C von 1:4.

3.4 Messdatenqualität

Die Konsistenz und Qualität der aufgenommenen Impedanzspektren ist von entscheidender Bedeutung für eine aussagekräftige Analyse der Messdaten mit DRT und Ersatzschaltbildern. Die Berechnung der Impedanz aus dem Anregungs- und Antwortsignal ist nur dann erlaubt, wenn die in Abschnitt 2.5 eingeführten Voraussetzungen der Kausalität, Linearität und Zeitinvarianz erfüllt sind. Damit die aufgenommenen Impedanzspektren über den gesamten Frequenzbereich fehlerfrei und in hoher Qualität vorliegen, ist zudem ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) notwendig.

Eine etablierte Methode zur Beurteilung der Konsistenz und Qualität von gemessenen Impedanzspektren ist der Kramers-Kronig-Validitätstest [Bou94, Bou95, Mac05, Ora08, Sch14]. Bei dieser Methode wird die Kramers-Kronig Beziehung überprüft, die einen Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil eines Impedanzspektrums beschreibt. Die Kramers-Kronig-Beziehung beruht auf Transformationen im Frequenzbereich, die erstmals 1926 von Kronig⁴ [Kro26] und 1929 von Kramers⁵ [Kra29] eingeführt wurden.

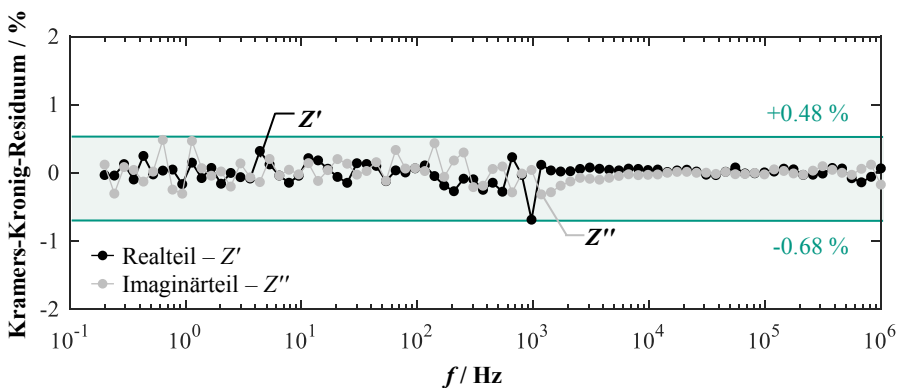


Abbildung 3.3: Frequenzabhängige Kramers-Kronig-Residuen des Real- und Imaginärteils eines typischen Impedanzspektrums des untersuchten Zelltyps.

⁴ Ralph de Laer Kronig: deutsch-US-amerikanischer theoretischer Physiker (*10. März 1904 – †16. November 1995) [Sau00].

⁵ Hendrik Anthony Kramers: niederländischer Physiker (*17. Dezember 1894 – †24. April 1952) [Sau00].

Sind die Voraussetzungen Kausalität, Linearität und Zeitinvarianz erfüllt, lässt sich über Integralgleichungen der Real- aus dem Imaginärteil berechnen und umgekehrt. Die Überprüfung der Gültigkeit dieser Beziehung erfolgt basierend auf dem Verfahren nach [Bou95] und [Sch14]. Die Anwendbarkeit der Beziehung wird über die Kramers-Kronig Residuen zwischen berechneten und gemessenen Real- bzw. Imaginärteil quantitativ beschrieben.

Abbildung 3.3 zeigt die Residuen⁶ für ein typisches im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Impedanzspektrum. Im gesamten Frequenzbereich liegt der relative Fehler unter 0.7 % und oszilliert um 0.

⁶ Berechnet mit dem von M. Schönleber am IAM-WET entwickelten LIN-KKT Tool, downloadbar unter: <https://www.iam.kit.edu/wet/4740.php> (Stand 19.01.2019)

4 Modellierung

Der Fokus dieses Kapitels liegt in der Vervollständigung einer physikalisch bedeutsamen Modellierung aller im SOFC-Betrieb auftretenden physikalischen und elektrochemischen Prozesse. Zunächst wird die Beschreibung der Prozesse innerhalb des bereits etablierten Vollzellmodells für ASC nach [Leo10] beleuchtet. Während die Abläufe an der Kathodenseite bereits vollständig physikalisch beschrieben werden können, greift man bisher anodenseitig auf semiempirische Modellansätze zurück. Die Schwierigkeit in der Modellierung der Anode liegt (i) im zweischichtigen Aufbau, (ii) in der Ausdehnung der Reaktionszone und (iii) in der Kopplung verschiedener Reaktions- und Transportprozesse innerhalb der Reaktionszone. Die Umsetzung einer vollständigen physikalischen Beschreibung des Anodenverhaltens erfolgt in dieser Arbeit durch die Einführung von sogenannten Kettenleitermodellen (engl. *transmission line model*, TLM). Im ersten Schritt wird der klassische TLM-Ansatz aus der Literatur vorgestellt, der im Rahmen dieser Arbeit zu einem allgemeingültigen Ansatz weiterentwickelt wurde. Neben (i) der Theorie der einzelnen Modellansätze, liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels auf (ii) der Implementierung und (iii) der komplexen Parametrierung der Modelle. Zudem wird ein Einblick in (iv) die durch den TLM-Ansatz zugängliche Quantifizierung der ausgedehnten Reaktionszone gegeben.

4.1 Motivation

Die Modellierung elektrochemischer Systeme ist fundamental für deren kontinuierliche Weiterentwicklung. Eine Übersicht aller Modellierungsaktivitäten auf dem Forschungsfeld der SOFC ist in [Bov08] gegeben. Grundsätzlich lassen sich die möglichen Modellierungsarten in die Kategorien der (I) empirischen (engl. *black box*), (II) physikalischen (engl. *white box*) und (III) semi-empirischen (engl. *grey box*) Modelle unterteilen [Klo12]:

- (I) **Empirische Modelle** sind reine Verhaltensmodelle ohne jegliche physikalische Bedeutung, die lediglich einen mathematischen Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangsvariablen eines Systems beinhalten. So gibt die simple Aneinanderreihung von beliebigen RC- oder RQ-Elementen zwar das Zellverhalten detailliert wieder, jedoch ist die Wahl der Impedanzelemente (Anzahl und Typ) willkürlich. Die in Abschnitt 2.6 eingeführte DRT ist beispielsweise ein rein empirisches Modell.

- (II) **Physikalische Modelle** berücksichtigen die grundlegenden physikalischen Beziehungen der tatsächlich im System auftretenden Prozesse (Abschnitt 2.3) und realisieren so einen sinnvollen Zusammenhang zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen des Modells. In der Literatur existieren diverse Ansätze zur physikalischen Beschreibung des Zellverhaltens von SOFC basierend auf (i) elementar-kinetischen Ansätze [Bes07], (ii) Mikrostrukturmodelle [Rüg09, Häf13a] oder Ansätzen der (iii) numerischen Strömungsmechanik [Aut04, And08]. Ein Einblick in die Unterschiede der verschiedenen Modellierungsansätze ist in [Klo12] gegeben. Die Herausforderung in der Ersatzschaltbildmodellierung ist für jeden physikalischen Prozess ein passendes Impedanzelement zu identifizieren und diesen mit den zugrundeliegenden Mechanismen und Modellgleichungen zu verknüpfen.
- (III) **Semi-empirische Modelle** bezeichnen die Mischform der Kategorien (I) und (II). Zwar beruhen Teile der Modelle auf den physikalischen Zusammenhängen des Systems, jedoch kann das Zellverhalten nur durch zusätzliche empirische Elemente vollständig wiedergegeben werden. In der Regel sind Ersatzschaltbildmodelle aufgrund der sehr komplexen Wechselwirkungen in elektrochemischen Systemen wie der SOFC dieser Kategorie einzuordnen.

Hierbei ist zu erwähnen, dass ein rein physikalisches Modell zwar die aussagekräftigste Interpretierbarkeit aufweist, aber die Erstellung eines derart komplexen Modells prinzipiell sehr aufwendig ist und theoretische Kenntnis über das System voraussetzt. Dahingegen ist die Erstellung eines rein empirischen Modells vergleichsweise simpel und benötigt auch kein A-priori-Wissen.

Neben der unterschiedlichen Komplexität der Modellierungsansätze ergeben sich je nach Wahl des Modells andere potentielle Anwendungsfelder:

- **Charakterisierung:** Modell-Kategorie (II)-(III) – Der Abgleich des Modellverhaltens und der Messung, evaluiert das Messobjekt in Hinblick auf den Verlustbeitrag der einzelnen Reaktions- und Transportprozesse (Abschnitt 5.1.1).
- **Verständniszuwachs:** Modell-Kategorie (II)-(III)¹ – Mit Hilfe der im Modell hinterlegten physikalischen Zusammenhänge, kann ein fundiertes Verständnis über die im System ablaufenden Prozesse entwickelt werden (Abschnitt 5.1.2). Durch gezielte Experimente lässt sich auch das Alterungsverhalten bzw. die zugrundeliegenden Degradationsmechanismen aufschlüsseln (Abschnitt 5.3).
- **Optimierung:** Modell-Kategorie (II)-(III)¹ – Die physikalische Abbildung aller physikalischen und elektrochemischen Wechselwirkungen innerhalb des Systems ermöglicht modellgestützte Parameterstudien mit Variation der (i) Material-, (ii) Mikrostruktur- und (iii) Geometrieigenschaften sowie der (iv) Betriebsbedingungen (Abschnitt 5.2). Basie-

¹ Bei der Verwendung von semi-empirischen Modellen (Modell-Kategorie (III)) beschränkt sich der Verständniszuwachs und das Optimierungspotential auf die Modellaspekte mit physikalischer Bedeutung.

rend auf diesen Studien lassen sich Empfehlungen an die Zellhersteller formulieren, um die zellinternen Verluste zu minimieren und somit die Effizienz des Systems zu steigern.

- **Systemmodellierung:** Modell-Typ (I)-(III) – Erweiterung des mikroskopischen Zellmodells auf makroskopische Ebenen wie dem SOFC-Stack oder dem gesamten SOFC-System ermöglichen die Konzeption von Diagnose- und Regelungsstrategien.

Der große Vorteil von Ersatzschaltbildmodellen besteht darin, dass diese das Potential haben eine geringe Komplexität mit ausreichender physikalischer Bedeutung zu kombinieren. Durch simple Verschaltung elektronischer Schaltelemente können komplexe physikalische und elektrochemische Zusammenhänge wiedergegeben werden. Dabei definieren die Wahl der Elemente und deren Parametrierung den Grad der geforderten physikalischen Bedeutsamkeit.

4.2 Ersatzschaltbild einer ASC

Mit dem am IAM-WET entwickelten und von Leonide eingeführten elektrochemischen Ersatzschaltbilds war es erstmals möglich, das Zellverhalten einer anodengestützten SOFC (ASC) unter Berücksichtigung der relevanten Reaktions- und Transportprozesse wiederzugeben [Leo08b, Leo10]. Umgekehrt erlaubt das Modell erstmals die Separation und Quantifikation der Verlustbeiträge der zellinternen Prozesse durch eine modellgestützte Impedanzauswertung. Das Modell wurde an einem Zelltyp entwickelt und validiert, der am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurde. Die Materialzusammensetzung und Mikrostruktur ist identisch mit dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Zelltyp (Abschnitt 3.1). Seit der Einführung des Ersatzschaltbilds 2008 hat sich dieses zur Charakterisierung von vergleichbaren Zellkonzepten in vielen Folgearbeiten bewährt [Klo12, ES09, Leo10, Klo12, Kro13a, Szá19]. Eine Übersicht der identifizierten Verlustprozesse in einer ASC und der Aufbau des etablierten elektrochemischen Ersatzschaltbilds nach [Leo10] wird im Folgenden gegeben.

Prozessidentifikation

Mit Hilfe des hochauflösenden DRT-Verfahrens und einer umfangreichen Sensitivitäts-Analyse² war es Leonide möglich, in einer ASC fünf verschiedene Polarisationsprozesse (die zusammen die Gesamtpolarisation der Zelle ergeben) zu identifizieren und ihrem physikalischen Ursprung zuzuordnen [Leo08b, Leo10]:

- Gasdiffusion von Sauerstoff durch die poröse Kathode bei sehr niedrigen Frequenzen (0.3 – 10 Hz) (*nur für* $p_{\text{O}_2, \text{Kat}} \ll 0.21 \text{ atm}$)

² Die durchgeführte Sensitivitäts-Analyse in [Leo08b, Leo10] beschreibt die Charakterisierung der Zelle mittels EIS unter Variationen der Betriebsbedingungen: (i) Temperatur, (ii) Brenngaszusammensetzung, (ii) Oxidationsgaszusammensetzung und (iv) Polarisierung der Zelle.

- (ii) Gasdiffusion von Wasserstoff und Wasserdampf durch das poröse Anodensubstrat bei niedrigen Frequenzen (4 – 20 Hz)
- (iii) Kathodenseitige Elektrochemie im mittleren Frequenzbereich (10 – 500 Hz)
- (iv) Zwei weitere Prozesse bei hohen Frequenzen (2 – 8 kHz, 12 – 25 kHz), die der gekoppelten Anodenelektrochemie zugeordnet werden

Ersatzschaltbild

Aufbauend auf der Prozessidentifikation wurden den einzelnen Prozessen physikalisch adäquate Impedanzelemente zugewiesen, mit deren Hilfe alle Verlustbeiträge quantifiziert werden konnten. Das Ergebnis der Impedanzstudie war ein serielles Ersatzschaltbild für eine ASC mit zweischichtiger Cermet-Anode und mischleitender Kathode. Dieses ESB besteht (je nach Betriebsbedingung) aus fünf bis sechs Elementen, die in Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1 (a) aufgeführt sind. Zur Besserung Unterscheidbarkeit aller in dieser Arbeit untersuchten Ersatzschaltbildmodelle wird dieses ESB im Folgenden entsprechend der Modellierung der Anodenelektrochemie als **ESB(2RQ)** bezeichnet. Wie in Abbildung 4.1 (b) und (c) zu erkennen, kann das elektrochemische Verhalten der Zelle mit dem ESB(2RQ) korrekt wiedergegeben werden.

Tabelle 4.1: Liste der physikalischen und elektrochemischen Prozesse, die im Betrieb einer ASC mit LSCF-Kathode und zweischichtiger Ni/8YSZ-Anode ablaufen, zusammen mit den entsprechenden Impedanzelementen des etablierten Ersatzschaltbildmodells ESB(2RQ) nach [Leo10].

Prozess	Physikalischer Ursprung	Impedanzelement	Bedeutung
P_{1C}	Gasdiffusion in der Kathode (nur für $p_{\text{O}_2, \text{Kat}} \ll 0.21 \text{ atm}$)	RQ-Element	ALS-Modell
P_{2C}	Sauerstoffeinbau und Ionentransport im Festkörper der LSCF-Kathode	Gerischer-Element	ALS-Modell
R₀	Ionentransport im Elektrolyten	Widerstand	Ohmsches Gesetz
P_{1A}	Gasdiffusion im Anodensubstrat	GFLW-Element	Fick'sche Gesetz
P_{2A}+P_{3A}	Ladungstransferreaktion, Ladungstransport und Gasdiffusion in der Ni/8YSZ-Anodenfunktionsschicht	2 RQ-Elemente	Keine

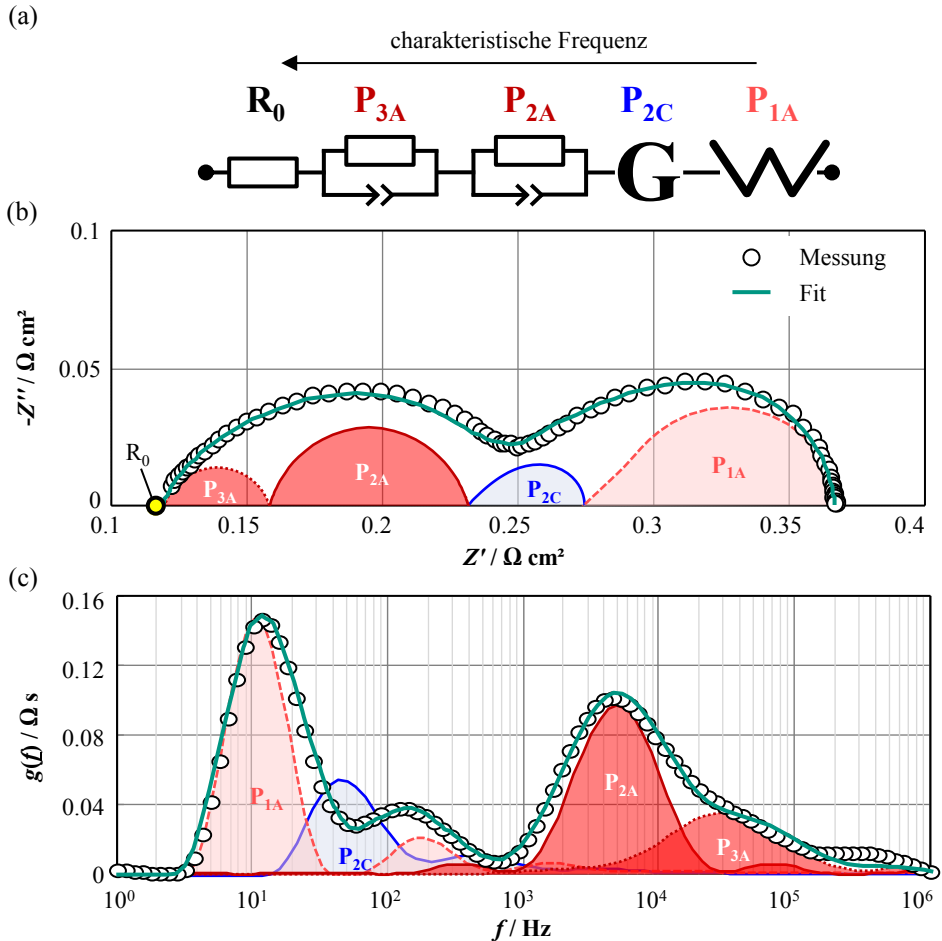


Abbildung 4.1: (a) Serielles Ersatzschaltbild ESB(2RQ) einer ASC mit LSCF-Kathode und zweischichtiger Ni/8YSZ-Anode zur Auswertung von Impedanzmessungen mittels CNLS-Fit nach [Leo10]. Die Impedanzelemente sind nach sinkender Relaxationsfrequenz angeordnet. (b) Vergleich zwischen einem gemessenen Impedanzspektrum und dem CNLS-Fit Ergebnis inklusive der Teilimpedanzen aller Verlustprozesse. Durch Aufsummierung aller Teilimpedanzen ergibt sich das Impedanzspektrum der Vollzelle. Die Teilimpedanzen sind farblich der jeweiligen Elektrode zugeordnet (rot = Anode; blau = Kathode). (c) zeigt die DRT der Teilimpedanzen, der Messung und des Simulationsergebnisses. Die Impedanzmessung wurde bei 720 °C, 20 % Brenngasbefuchtung und OCV durchgeführt. [Zell# Z1_188]

Nichtsdestotrotz ist eine vollständige physikalische Bedeutung des Modells nicht gegeben, sodass dieses ESB der Kategorie der semi-empirischen Modelle zuzuordnen ist:

- **Kathode:** Kathodenseitig beruht das ESB auf dem physikalisch motivierten ALS-Modell, das sich aus einem Gerischer-Element für die elektrochemischen Vorgänge und einem seriellen RQ-Element für die Gasdiffusion in der Kathode zusammensetzt [Ad196, Ad198, Leo08b, Leo10]. Die Parametrierung des Gerischer-Elements korreliert, wie in Ab-

schnitt 2.5.2 zeigt, mit den materialspezifischen Eigenschaften der mischleitenden Elektrode.

- **Elektrolyt:** Der Ionentransport im Elektrolyten wird entsprechend dem ohmschen Gesetz mit einem reinen ohmschen Widerstand modelliert. Dieser berechnet sich nach Gleichung 2.9 aus der Leitfähigkeit und Schichtdicke des Elektrolyten. Zu beachten ist hier jedoch, dass in den tatsächlichen Modellwiderstand auch die ohmschen Verluste der GDC-Schutzschicht einfließen. [Leo08b, Leo10].
- **Anode:** Die Verluste in der zweischichtigen Anode, werden im bisherigen Modell mit einem Warburg-Element und zwei seriellen RQ-Elementen modelliert [Leo08b, Leo10]. Das Warburg-Element wird aus dem Fick'schen-Gesetz hergeleitet und ist somit spezifisch für Gastransportprozesse in porösen Elektroden (Abschnitt 2.5.2) [Bis02, Mac05, Las14]. Der Diffusionswiderstand lässt sich anhand Gleichung 2.31 in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung und der Mikrostruktur ermitteln. Dahingegen ist die Verwendung von zwei RQ-Elementen zur Modellierung der gekoppelten Reaktion- und Transportprozesse in der AFL nicht physikalisch motiviert, sondern rein empirischer Natur. Eine Parametrierung der Elemente basierend auf den Materialeigenschaften und der Mikrostruktur der AFL ist daher nicht möglich. Aus dieser Schwäche formuliert sich das Ziel dieser Arbeit, das ESB um eine physikalisch motivierte Modellierung der Anodenelektrochemie zu erweitern.

4.3 Transmission Line Modell Ansatz

In porösen Elektroden sind die Grenzflächen bzw. Dreiphasengrenzen räumlich im Elektrodenvolumen verteilt, sodass die elektrochemischen Mechanismen innerhalb einer im Elektrodenvolumen ausgedehnten Reaktionszone ablaufen. Innerhalb dieser Reaktionszone findet eine Kopplung des (i) **Elektronen-**, (ii) **Sauerstoffionen-** und (iii) **Gastransports** über die (iv) **Ladungstransferreaktion** (Sauerstoffionenein- und -ausbau) statt. Die Modellierung der Reaktions- und Transportprozesse in einer solchen Elektrodenkonfiguration erfolgt typischer Weise mit Kettenleitermodellen (engl. *transmission line model*, TLM) [Eul60, Mac05, Las14]. Die Holme der Leiter repräsentieren die Transportpfade, die über die Sprossen der Leiter verbunden sind. Im Modell ist die Sprosse stellvertretend für die Kopplungsreaktion zwischen den Transportpfade.

In den letzten Jahrzehnten wurden bereits eine Reihe von SOFC-Elektrodenmodellen entwickelt, die auf eine solcher Leiterstruktur basieren. Der berühmteste Vertreter der TLMs mit physikalischer Bedeutung ist das von Adler eingeführte Gerischer-Element für poröse, einphasig mischleitende Kathodenmaterialien [Adl96, Adl98]. In seinem Ansatz wurde eine Kopplung des diffusiven Ionentransports im Festkörper und des Oberflächenaustauschs von Sauerstoff als verlustdominierende Prozesse betrachtet, während die elektronische Leitung im Festkör-

per und die Gasdiffusion in den Poren als vernachlässigbar angesehen wurden. Erfolgreiche Anwendungen eines TLM auf poröse, zweiphasige Verbundelektroden wurden bereits von verschiedenen Forschungsgruppen erfolgreich demonstriert, wie beispielsweise von Nielsen et al. für Ni/GDC-infiltrierte Cermet-Anoden [Nie14], von Shin et al. für LSM/YSZ-Kathoden und Ni/SZ-Anoden [Shi15, Shi16], Mohammadi et al. für Ni/ScSZ-Anoden [Moh14] und von Sonn et al. für Ni/YSZ-Anoden [Son08b].

Die zentrale Herausforderung an ein physikalisch sinnvolles TLM ist jedoch eine zweifelsfrei korrekte Parametrierung der Transport- und Reaktionsprozesse, die in keiner der bisher demonstrierten Anwendungen gegeben ist. Eine weitere Herausforderung stellt die Implementierung der komplexen Impedanzmodelle dar, die grundsätzlich auf verschiedene Weisen erfolgen kann:

- **Differentialgleichungen:** Anwendung der Kirchhoff'schen Knoten- und Maschenregeln für Strom und Spannung auf das Schaltungsnetzwerk des TLMs liefert ein umfangreiches und komplexes System aus gewöhnlichen Differentialgleichungen (engl. *ordinary differential equation*, ODE). Da sowohl die Erstellung, als auch die Lösung eines solchen ODE-Systems sehr zeitaufwendig und rechenintensiv sind, wird im Rahmen dieser Arbeit auf diese Möglichkeit verzichtet.
- **Analog:** Eine direkte Simulation der elektrischen Schaltung lässt sich vergleichsweise einfach mit Hilfe von entsprechenden Softwarepaketen realisieren, die über eine grafische Programmierumgebung verfügen (z. B. OrCAD® PSpice® Designer oder MathWorks MATLAB™ Simulink). Vor der Simulation muss jedes Impedanzelement der TLM-Schaltung definiert und verschaltet werden. Die Grundlage der Simulationen beruht ebenso auf der Lösung eines ODE-Systems, ist aber in die Software eingebettet. Zwar gestaltet sich die Erstellung des Schaltungsnetzwerks einfacher als die direkte Erstellung eines ODE-Systems, jedoch verursacht auch diese Variante einen hohen Zeit- und Rechenaufwand. Nichtsdestotrotz wird diese Variante genutzt, um im komplexen dreikanaligen TLM die Ausdehnung der Reaktionszone zu untersuchen (Abschnitt 4.3.4 und Anhang A.3).
- **Analytisch:** Optimal für die Integration der TLM-Beschreibung in effiziente Auswertee- oder Simulationsalgorithmen wäre ein analytischer Ausdruck. Während für zweikanalige TLMs eine analytische Lösung für das ODE-System ermittelt werden kann [Bis00, Mac06], ist eine analytische Beschreibung beliebig komplexer TLM mit dieser Variante nicht möglich.
- **Numerisch:** Das numerische Verfahren zur Beschreibung eines TLM ist in dieser Form noch nicht dagewesen und wird erstmals in dieser Arbeit eingeführt (Abschnitt 4.3.2). Ziel der numerischen Beschreibung ist die iterative Vereinfachung einer komplexen Schaltung durch Rechenschritte aus der analogen Schaltungstheorie. Nachdem die iterative Rechenvorschrift einmalig für das jeweilige TLM-Netzwerk erstellt ist, bietet diese Variante eine schnelle und effiziente Berechnung des TLM.

4.3.1 Zweikanaliges TLM + Warburg

Im Allgemeinen setzt sich die Anode in leistungsstarken ASC aus zwei Schichten zusammen, die sich in ihrer Mikrostruktur und Materialzusammensetzung unterscheiden: (i) ein hochporöses Anodensubstrat (AS) mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich und (ii) eine wesentlich dichtere und feiner strukturierte Anodenfunktionsschicht (AFL). Die Elektrooxidation von Wasserstoff (Gleichung 2.3) findet an der Dreiphasengrenze statt, an der die elektronischen, ionischen und gasförmigen Transportwege aufeinandertreffen (skizziert als rote Linie in Abbildung 4.2 (a)).

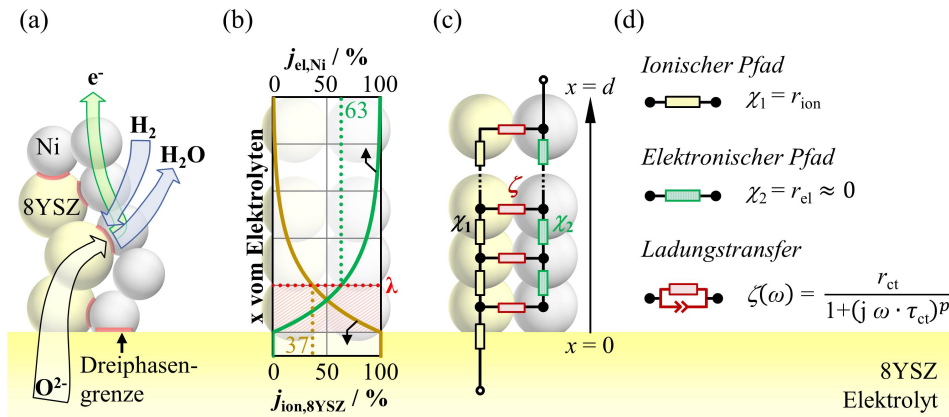


Abbildung 4.2: (a) Darstellung der Reaktions- (Elektrooxidation von Wasserstoff) und Transportprozesse (Ionen-transport, elektronischer Transport und Gasdiffusion) in Ni/8YSZ-Cermet-Anoden. (b) Ionische und elektronische Stromdichten in Abhängigkeit der Distanz von der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche. (c) Zweikanaliges Transmission Line Model (TLM) zur Modellierung einer einschichtigen porösen Ni/8YSZ-Anode. Das TLM betrachtet den ionischen Transport in der 8YSZ-Matrix (χ_1), den elektronischen Transport in der Ni-Matrix (χ_2) und die Kopplung beider Transportpfade über die Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze (ζ). (d) Impedanzelemente zur Modellierung der einzelnen elektrochemischen Verlustprozesse.

Aufgrund der räumlichen Verteilung der Dreiphasengrenze innerhalb der Anodenschichten dehnt sich die elektrochemisch aktive Reaktionszone in das Anodenvolumen aus. Abbildung 4.2 (b) zeigt den orts aufgelösten Verlauf der ionischen und elektronischen Stromdichten als Funktionen der Distanz x ausgehend von der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche:

$$j_{ion,8YSZ}(x) = j_0 \cdot \exp(-x/d_{AFL}), \quad (4.1)$$

$$j_{el,Ni}(x) = j_0 \cdot (1 - \exp(-x/d_{AFL})), \quad (4.2)$$

wobei j_0 der aufgeprägten Stromdichte entspricht. Die Eindringtiefe λ definiert die Position innerhalb der Elektrode, an der 63 % des Stromaustausches vom ionischen in den elektronischen Pfad abgelaufen ist. Solange λ kleiner ist als die AFL-Dicke, begrenzt sich die gekoppelte Elektrochemie auf die AFL. Ist diese Bedingung erfüllt, erfolgt in der benachbarten AS-Schicht lediglich der Transport der Elektronen aus der Reaktionszone zum Stromableiter innerhalb

der hochleitfähigen Nickelphase sowie der Zu- und Abtransport der Reaktionsgase durch die Porenphase. Der Gastransport im Anodensubstrat und die elektrochemischen Vorgänge in der AFL lassen sich unter diesen Bedingungen separat modellieren. Unter Vernachlässigung des diffusiven Transportpfads kann die AFL mit einem konventionellen, zweikanaligen TLM (engl. *two-channeled TLM*, **2CTLM**) modelliert werden (siehe Abbildung 4.2 (c)).

Das elektrochemische Verhalten einer homogenen, porösen Elektrode (mit der Schichtdicke d) kann durch folgende Impedanzfunktion **analytisch** beschrieben werden [Eul60, Bis00, Mac06, Son08b]:

$$Z_{\text{TLM}}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(d + \frac{2 \cdot \kappa}{\sinh(d/\kappa)} \right) + \kappa \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth\left(\frac{d}{\kappa}\right). \quad (4.3)$$

Die Variable κ ist das Verhältnis des Ladungstransferwiderstands und der Summe der Widerstände des ionischen und elektronischen Pfads:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2}}. \quad (4.4)$$

Die Schaltelemente χ_1 und χ_2 beschreiben den ionischen und elektronischen Widerstand pro Längeneinheit ($\Omega \text{ m}^{-1}$) und ζ den Ladungstransferwiderstand zwischen beiden Pfaden ($\Omega \text{ m}$) (siehe Abbildung 4.2 (c)). Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Nickel ($\sigma_{\text{el,Ni}} > 10^5 \cdot \sigma_{\text{ion,8YSZ}}$ [Pow65, Son08b]; siehe Abschnitt 4.3.3.2) können die Verluste im elektronischen Pfad (χ_2) vernachlässigt werden ($\chi_1 \gg \chi_2$), was wiederum einen vereinfachten Ausdruck für die Gesamtimpedanz der Anodenelektrochemie ermöglicht [Eul60, Bis00, Mac06, Son08b]:

$$\bar{Z}_{\text{TLM}}(\omega) = \lambda \cdot \chi_1 \cdot \coth\left(\frac{d}{\kappa}\right). \quad (4.5)$$

In diesem Fall bestimmt das Verhältnis zwischen den Widerständen der Ladungstransferreaktion und dem Ionentransport die Eindringtiefe λ (in m) der Elektrochemie ins Anodenvolumen:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\zeta}{\chi_1}}. \quad (4.6)$$

Die Anwendung des vorgestellten TLM-Ansatzes und die Simulationsergebnisse sind nur gültig, wenn die Eindringtiefe λ (i) die Abmessungen der modellierten Schicht nicht überschreitet, aber (ii) stets größer ist als die Partikelgröße (engl. *particle size*) ps der porösen Mikrostruktur ($ps < \lambda < d$) und (iii) der Beitrag des Diffusionspfads vernachlässigbar ist. Eine Überschreitung von λ tritt nur bei unzureichender AFL-Dicke oder gehemmter Ladungstransferreaktion auf, während ein λ kleiner als ps nur bei sehr großen Partikeln oder gehemmttem Ionentransport relevant wird.

2CTLM+GFLW

Bei Verwendung des 2CTLM zur Modellierung der AFL wird die Gasdiffusion im Anoden-substrat, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, durch ein separates GFLW-Element modelliert. Die unterschiedlichen mikrostrukturellen Eigenschaften der Anodenschichten werden bei der Parametrierung der beiden Elemente berücksichtigt (GFLW: Gleichung 2.31; 2CTLM: Gleichung 4.5). Im Folgenden wird die in diesem Abschnitt eingeführte Modellierung einer zweischichtigen Anode mit der Serienschaltung eines 2CTLMs und eines GFLW-Elements mit **2CTLM+GFLW** bezeichnet.

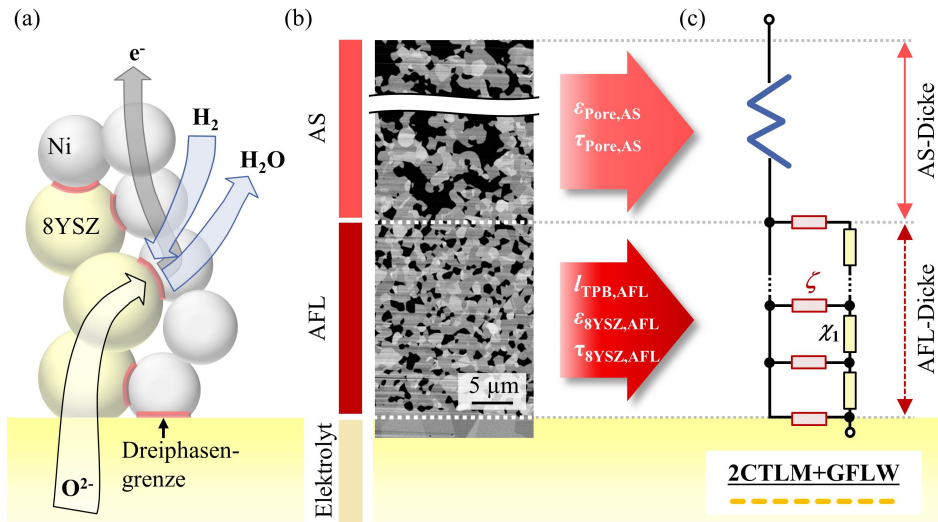


Abbildung 4.3: (a) Darstellung der Reaktions- (Elektrooxidation von Wasserstoff) und Transportprozesse (Ionen-transport, elektronischer Transport und Gasdiffusion) in Ni/8YSZ-Cermet-Anoden. (b) REM-Bruchbild einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Anode (Anodenfunktionsschicht und -substrat). (c) Ersatzschaltbild (2CTLM+GFLW) einer zweischichtigen porösen Ni/8YSZ-Anode. Das Ersatzschaltbild berücksichtigt die Reaktions- und Transportprozesse in der AFL mit einem zweikanaligen TLM (2CTLM). Das Anoden-substrat wird als reine Gastransportschicht mit einem Warburg-Element (GFLW) modelliert. Die unterschiedliche Mikrostruktur der Anodenschichten wird durch die für die Impedanzelemente relevanten Mikrostrukturgrößen berücksichtigt (AFL: I_{TPB} – Dreiphasengrenzlänge, ϵ_{8YSZ} – Volumenanteil 8YSZ, τ_{8YSZ} – Tortuosität 8YSZ; AS: ϵ_{Pore} – Porosität, τ_{Pore} – Tortuosität Pore, d_{Pore} – Porendurchmesser).

4.3.2 Dreikanaliges TLM

Im Vollzellmodell nach [Leo08a, Leo10] (zwei RQ-Elemente + GFLW-Element) und im oben eingeführten Modell 2CTLM+GFLW wird angenommen, dass die Elektrooxidation des Brenngases auf die Ausdehnung der dünnen AFL nahe dem Elektrolyten limitiert ist, während das Anoden-substrat als reine Diffusionsschicht dient. Diese Annahme ist jedoch nicht für alle möglichen Szenarien einer ASC erfüllt, sodass die Modellierung der Anode mit etablierten seriellen Modellansätzen fehlerhaft ist.

Wie im vorigen Abschnitt eingeführt, ist die Eindringtiefe λ eine mathematische Größe mit der sich die Ausdehnung der Reaktionszone ausgehend vom Elektrolyten quantifizieren lässt. Es ist jedoch zu beachten, dass λ lediglich die Position innerhalb der Elektrode definiert, an der 63 % des Stromaustauschs zwischen den Transportpfaden stattgefunden hat. Die tatsächliche Ausdehnung der elektrochemischen Reaktionszone, in der alle Sauerstoffionen in Elektronen und Wasserdampf umgewandelt werden, ist also per Definition immer größer als λ . So erfolgt beispielsweise die 90 %-ige Umwandlung erst nach einem Abstand von der Elektrolytgrenzfläche, der dem zwei- bis dreifachen von λ entspricht. Die Umwandlung von 97 % erfolgt erst nach dem 3.5-fachen von λ . Abbildung 4.4 (a) zeigt den ortsaufgelösten Verlauf der Ionenstromdichte $j_{\text{ion},8\text{YSZ}}$ und der äquivalenten Gasstromdichte³ $j_{\text{diff,Pore}}$ in der Elektrolyt- bzw. Porenmatrix einer zweischichtigen Anode.

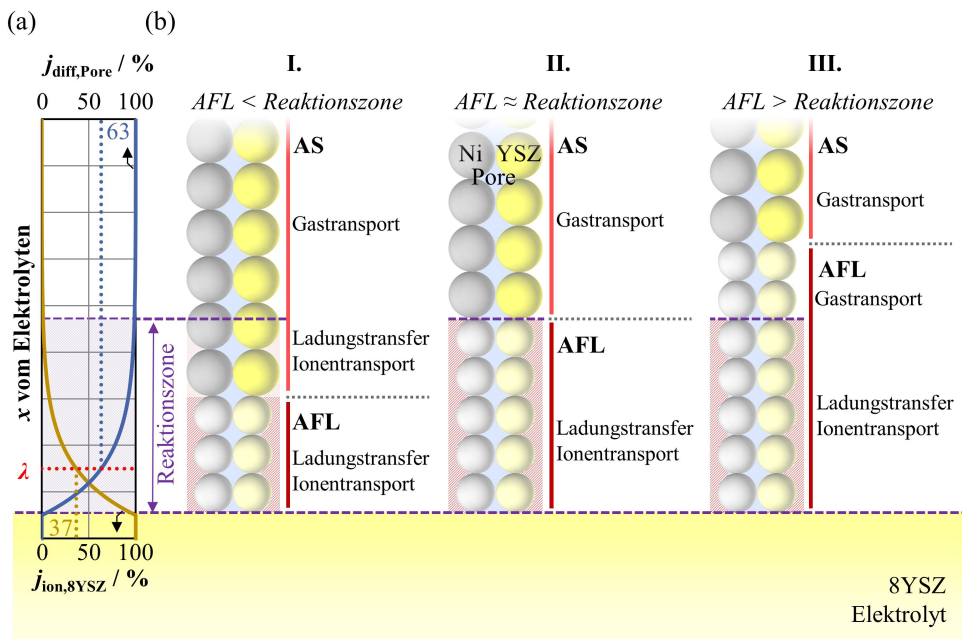


Abbildung 4.4: (a) Ortsaufgelöster Verlauf der Stromdichten im ionischen ($j_{\text{ion},8\text{YSZ}}$) und Diffusionspfad ($j_{\text{diff,Pore}}$) simuliert mit 2CTLN und einer homogenen Anodenschicht mit $d \gg \lambda$. (b) Schemata für drei Szenarien mit unterschiedlichem Größenverhältnis zwischen der geometrisch definierten AFL-Dicke und der Ausdehnung der aktiven Reaktionszone.

³ Der Verlauf der Stromdichte von Elektronen und Gasmolekülen lässt sich mit der identischen Gleichung berechnen, da beide Spezies über die Ladungstransferreaktion mit den Sauerstoffionen im ionischen Pfad gekoppelt sind.

Für die Berechnung der Stromdichteverläufe im ionischen und Diffusionspfad gemäß Gleichung 4.1 und 4.2 wurde angenommen, dass die Anode standardmäßig mit einem 2CTLM modelliert werden kann⁴. Diese Annahme ist zwar fehlerbehaftet, dient an dieser Stelle jedoch nur zur schematischen Verdeutlichung der potentiellen Szenarien in zweischichtigen Anoden. Eine korrekte mathematische Beschreibung der orts aufgelösten Stromdichten in realen, mehrschichtigen Elektroden erfolgt in Abschnitt 4.3.4.

In Abbildung 4.4 (b) sind schematisch drei mögliche Szenarien für zweischichtige Anoden mit unterschiedlicher AFL-Dicke dargestellt. Alternativ gelten diese Überlegungen auch für eine feste AFL-Dicke und variierende Reaktionszone:

- **Szenario I:** ($AFL < \text{Reaktionszone}$) zeigt eine AFL-Dicke, die dünner ist als die räumliche Ausdehnung der aktiven Reaktionszone. In diesem Fall erstrecken sich die elektrochemischen Reaktionen von der AFL bis in das AS. Aufgrund unterschiedlicher Mikrostruktur und Materialzusammensetzung beider Schichten [Joo14] ist das 2CTLM nicht mehr gültig und führt daher zu falschen Ergebnissen. Der Fehler nimmt mit wachsender Reaktionszone bzw. kleiner werdenden AFL-Dicke weiter zu.
- **Szenario II:** ($AFL \approx \text{Reaktionszone}$) zeigt eine AFL-Dicke, die in der gleichen Größenordnung liegt wie die Ausdehnung der aktiven Reaktionszone. In diesem Fall kann das 2CTLM die Polarisation in der AFL beschreiben, solange der Widerstand des Gasdiffusionspfads r_{diff} in dieser Schicht deutlich unterhalb des ionischen Widerstands r_{ion} liegt. Unter diesen Umständen muss die Gasdiffusionspolarisation nur in der AS berücksichtigt werden, sodass, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, ein serielles GFLW-Element ausreichend ist.
- **Szenario III:** ($AFL > \text{Reaktionszone}$) zeigt eine AFL-Dicke, die größer ist als die Ausdehnung der aktiven Reaktionszone. In diesem Fall müssen die gasförmigen Spezies nicht nur durch die AS, sondern auch durch Teile der dichteren AFL [Joo14] diffundieren, was zu zusätzlichen Gasdiffusionsverlusten führt. In diesem Fall ist prinzipiell das 2CTLM anwendbar, aber das Modell muss um ein zweites GFLW-Element erweitert werden, das die Gasdiffusion im nicht aktiven Teil der AFL darstellt. Hier steigt der Fehler mit zunehmender AFL-Dicke bzw. kleinerer Reaktionszone.

Die Anwendung des im vorigen Abschnitt vorgestellten Modellierungsansatz, bestehend aus einem 2CTLM für die AFL und einem seriellen GFLW-Element für die AS, ist somit nicht für alle in Abbildung 4.4 (b) vorgestellten Szenarien möglich. Während für Szenario I der Ansatz 2CTLM+GFLW grundsätzlich fehlerbehaftet ist, können die Szenarien II oder III, die beide die Anforderung $AFL \geq \text{Reaktionszone}$ erfüllen, prinzipiell mit dem bestehenden bzw. einer erweiterten Variante des Modells beschrieben werden, aber nicht mit einem einheitlichen

⁴ Bei Anwendung des 2CTLMs wird eine homogene, einschichtige Anode angenommen mit $d \gg \lambda$ und vernachlässigbarer Gasdiffusion. Diese Bedingungen sind jedoch nicht für alle Szenarien in Abbildung 4.4 erfüllt. In Szenario III ist der Gasdiffusionswiderstand in der AFL zu berücksichtigen und in Szenario I erfolgt der Ladungstransfer in zwei Schichten mit unterschiedlichen mikrostrukturellen Eigenschaften.

Modell. Ein weiteres Defizit des 2CTLM+GFLW-Ansatz ist die Vernachlässigung der Gasdiffusionspolarisation in den elektrochemisch aktiven Bereichen von AFL und AS in allen Szenarien, was bei einer AFL mit geringer Porosität und hoher Tortuosität zu erheblichen Fehlern führen kann.

3CTLM

Je nach Wahl der Betriebsbedingungen oder des Alterungszustands der Zelle können alle Szenarien in einer Zelle auftreten, sodass ein einheitlicher Modellierungsansatz für alle Szenarien wünschenswert wäre. Ein universell gültiger Modellierungsansatz muss somit (i) alle relevanten Reaktions- und Transportprozesse in AFL und AS berücksichtigen und die (ii) mikrostrukturellen Spezifikationen beider Schichten abbilden. In Abbildung 4.5 (d) wird mit dem dreikanaligen TLM-Modell (engl. *three-channeled TLM*, **3CTLM**) erstmals ein derartiger Modellansatz vorgestellt. Dieses Modell betrachtet die Kopplung aller relevanten Prozesse (Ionen-transport in der Elektrolytphase, Ladungstransfer an der TPB und Gastransport in der Porenphase) innerhalb von AFL und AS. Die Länge jedes Kettenleiters entspricht dabei der Dicke der zu modellierenden Schicht. Die Parametrierung jeder Schicht erfolgt über seine Mikrostrukturparameter.

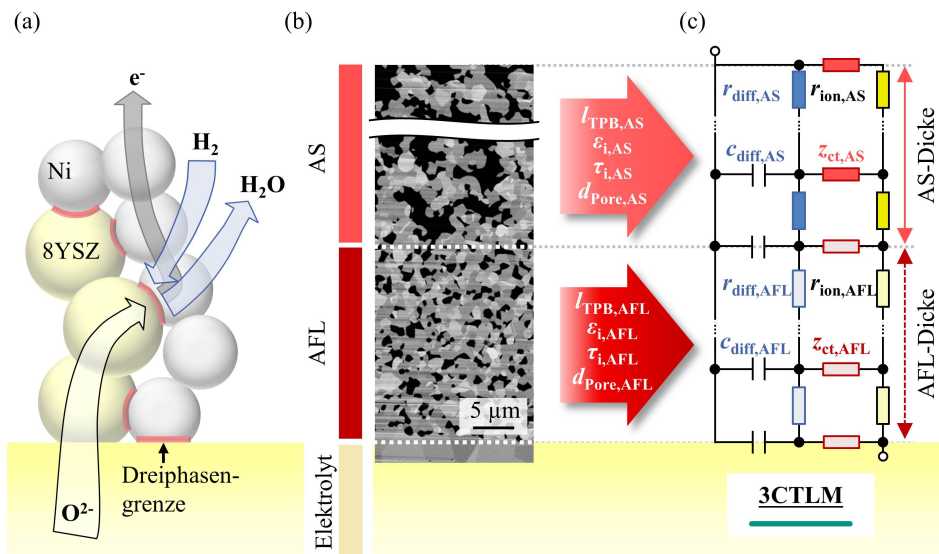


Abbildung 4.5: (a) Darstellung der Reaktions- (Elektrooxidation von Wasserstoff) und Transportprozesse (Ionen-transport, elektronischer Transport und Gasdiffusion) in Ni/8YSZ-Cermet-Anoden. (b) REM-Bruchbild einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Anode (Anodenfunktionsschicht und -substrat). (c) Erweitertes Ersatzschaltbild (3CTLM) einer zweischichtigen porösen Ni/8YSZ-Anode. Das Ersatzschaltbild berücksichtigt alle Reaktions- und Transportprozesse in AFL und Substrat durch Kopplung zweier dreikanaliger TLMs. Die unterschiedliche Mikrostruktur der Anodenschichten wird durch die Mikrostrukturgrößen berücksichtigt (l_{TPB} – Dreiphasengrenzlänge, ϵ_{8YSZ} – Volumenanteil 8YSZ, τ_{8YSZ} – Tortuosität 8YSZ, ϵ_{pore} – Porosität, τ_{pore} – Tortuosität Pore, d_{pore} – Porendurchmesser).

Implementierung

Aufgrund der Kopplung der Reaktions- und Transportprozesse in zwei Schichten und der daraus resultierenden komplexen Verschaltung des 3CTL existiert kein einfacher analytischer Ausdruck für das Modell. Die mathematische Berechnung der Impedanz mit Differentialgleichungen wären prinzipiell möglich. So hat beispielsweise Bisquert ein ODE-System zur Beschreibung der Impedanz einer mesoskopischen Oxid-Elektrode abgeleitet, die mit einem dreikanaligen TLM modelliert wurde [Bis06], jedoch nur für eine einzelne Schicht. Ebenso lässt sich die Impedanz durch direkte Simulation der analogen Schaltung ermitteln. Die Nachteile beider Lösungsansätze liegen jedoch, wie bereits erwähnt, im zeitaufwändigen Aufstellen und Lösen des Rechenproblems sowie der mangelnden Variabilität des Ansatzes.

Um jedoch das Modell sinnvoll nutzen zu können, wurde ein neuer Lösungsansatz entwickelt, um die Impedanz des 3CTL in **MathWorks MATLAB™ numerisch** zu beschreiben. Mit dieser Methode können niedrige Rechenkosten und -zeiten gewährleistet werden⁵. Dies ist unerlässlich, um umfangreiche Parameterstudien oder die Integration des Modells in bestehende CNLS-Fitting-Algorithmen zu ermöglichen. Ziel des numerischen Verfahrens ist es, die in Abbildung 4.5 (d) dargestellte komplexe Schaltungsstruktur auf ein einzelnes Impedanzelement zu vereinfachen, indem grundlegende mathematische Rechenschritte aus der Netzwerkanalyse angewendet werden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass zur Bestimmung der Eindringtiefe bzw. um auf den orts aufgelösten Stromdichteverlauf innerhalb der Modellstruktur zuzugreifen, eine zusätzliche Simulation der **Analogschaltung** in **MathWorks MATLAB™ Simulink**⁶ erforderlich ist (Anhang A.3).

Der folgende Abschnitt fasst die wichtigsten mathematischen Techniken aus der Netzwerkanalyse zusammen [Res66, Ken99, Cur98], die zur numerischen Berechnung der Impedanz des 3CTLs notwendig sind. Die grundlegendsten Berechnungsschritte sind die serielle und parallele Verschaltung von zwei Widerständen oder Impedanzen. Die **Reihenschaltung** von zwei Impedanzelementen, Z_1 und Z_2 , kann aus der Summe der beiden Impedanzen berechnet werden [Res66]:

$$Z_{\text{seriell},1,2} = Z_1 + Z_2. \quad (4.7)$$

Die Gesamtimpedanz von zwei **parallel** geschalteten Impedanzelementen, Z_1 und Z_2 , ist definiert als [Res66]:

$$Z_{\text{parallel},1,2} = Z_1 || Z_2 = \frac{Z_1 \cdot Z_2}{Z_1 + Z_2}. \quad (4.8)$$

⁵ Die Rechenzeit zur Simulation einer Impedanz im Frequenzbereich von 1 mHz bis 1 MHz auf einem Desktop-Computer mit i7 2.40 Hz CPU und 16 GB RAM liegt unterhalb von 0.1 s.

⁶ Die Berechnung der orts aufgelösten Stromdichteverläufe hängt stark von der Auflösung des Kettenleiters ab und liegt bei einem Desktop-Computer mit i7 2.40 Hz CPU und 16 GB RAM zwischen 30 und 60 s.

Aufgrund der komplexen Struktur von TLMs erfordert die Vereinfachung auch fortgeschrittene Umformungstechniken (siehe Abbildung 4.6), wie die **Dreieck-Stern-Transformation** (engl. Δ -Y-transformation) [Ken99, Cur98]:

$$\begin{aligned} Z_a &= \frac{Z_{ac} \cdot Z_{ab}}{Z_{ac} + Z_{ab} + Z_{bc}}, \\ Z_b &= \frac{Z_{ab} \cdot Z_{bc}}{Z_{ac} + Z_{ab} + Z_{bc}}, \\ Z_c &= \frac{Z_{ac} \cdot Z_{bc}}{Z_{ac} + Z_{ab} + Z_{bc}}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

und die **Stern-Dreieck-Transformation** (engl. Y- Δ -transformation) [Ken99, Cur98]:

$$\begin{aligned} Z_{ac} &= \frac{Z_a \cdot Z_b + Z_b \cdot Z_c + Z_c \cdot Z_a}{Z_b}, \\ Z_{ab} &= \frac{Z_a \cdot Z_b + Z_b \cdot Z_c + Z_c \cdot Z_a}{Z_c}, \\ Z_{bc} &= \frac{Z_a \cdot Z_b + Z_b \cdot Z_c + Z_c \cdot Z_a}{Z_a}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

wobei die Indizes a, b und c die Impedanz jedes Terminals in der Stern-(Y)-Schaltung und ac, ab und bc die Impedanz zwischen zwei Terminals in der Dreieck-(Δ)-Schaltung bezeichnen.

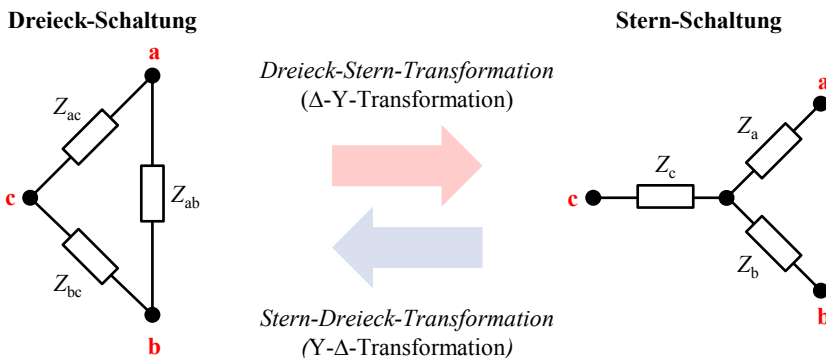
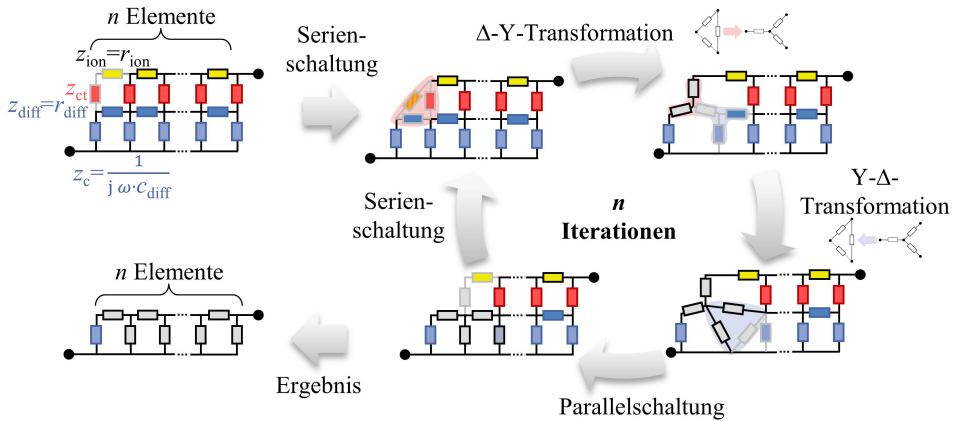


Abbildung 4.6: Darstellung der Stern-Y- und Dreiecks- Δ -schaltung bestehend aus drei Teilimpedanzen, die sich schaltungstechnisch mittels Stern-Dreieck-Transformation (engl. Y- Δ -transformation) und Dreieck-Stern-Transformation (engl. Δ -Y-transformation) ineinander umwandeln lassen.

Die Vereinfachung eines 3CTLMs bestehend aus n Elementen erfolgt in einer Schleife mit n Iterationen, die sich aus zwei wesentlichen Iterationsschritten (Schritt I und II) zusammensetzt. Eine grafische Darstellung des numerischen Algorithmus zur Vereinfachung eines einschichtigen dreikanaligen Schaltnetzwerks durch sukzessive Anwendung der eingeführten Rechenoperatoren ist in Abbildung 4.7 gegeben.

(a) **Schritt I: Vereinfachen des Schaltnetzwerks**



(b) **Schritt II: Zusammenfassen des vereinfachten Schaltnetzwerks**

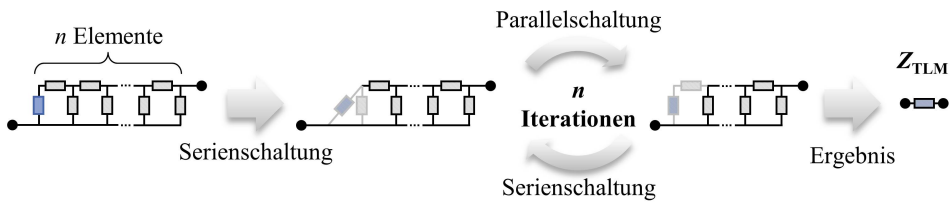


Abbildung 4.7: Schematisches Ablaufdiagramm des Algorithmus zur numerischen Vereinfachung eines komplexen Schaltungsnetzwerks mittels Rechenregeln aus der analogen Schaltungstheorie. In der Implementierung werden innerhalb jeder Iteration die folgenden Schritte (I und II) nacheinander ausgeführt: (a) Im Berechnungsschritt I wird das dreikanalige TLM durch Netzwerkanalyse zu einem zweikanaligen TLM vereinfacht (Serien-, Parallelschaltung, Δ -Y- und Y- Δ -Transformation). (b) der zweite Berechnungsschritt fasst das aus Schritt I resultierende Netzwerk durch Parallel- und Serienschaltung elementweise zusammen.

Innerhalb jeder Iterationen werden beide Iterationsschritte nacheinander durchgeführt:

- (a) **Schritt I:** Im ersten Berechnungsschritt wird aus der dreikanaligen TLM-Struktur eine vereinfachte zweikanalige TLM-Struktur abgeleitet, indem aufeinanderfolgend Δ -Y-Transformationen (Gleichung 4.9), Y- Δ -Transformationen (Gleichung 4.10), die Zusammenfassung einer Parallelschaltung (Gleichung 4.8) und anschließend einer Reihenschaltung (Gleichung 4.7) angewendet werden.
- (b) **Schritt II:** Die resultierende zweikanalige TLM-Struktur kann durch die anschließende Anwendung der Rechenregeln für eine Parallelschaltungen (Gleichung 4.8) und eine Reihenschaltung (Gleichung 4.7) stückweise zusammengefasst werden.

Die Kopplung von zwei oder mehr Schichten mit unterschiedlichen Mikrostruktureigenschaften wird erreicht, indem die Parametrierung der TLM-Elemente nach einer bestimmten Anzahl

von Iterationsschritten basierend auf den Material- und Mikrostrukturparametern der aktuellen Schicht geändert wird. Die Anzahl der Iterationen pro Schicht resultiert aus dem Verhältnis der Schichtdicken. Bei zwei Schichten mit Dicken von je 10 μm und 1000 μm und einem Kettenleiter aus $n = 1010$ Elementen (ein Element pro μm) wird die Parametrierung beispielsweise nach den ersten zehn Elementen geändert. Durch die Möglichkeit der individuellen Parametrierung jedes einzelnen Modellwiderstandes können auch asymmetrische oder graduelle Mikrostrukturen dargestellt werden, sofern eine ausreichende Perkolation aller Phasen gegeben ist. Diese Variabilität ermöglicht zudem die Anwendung des Modells auf Elektroden, die mit verschiedene Herstellungsverfahren wie z. B. *freeze casting* [Gan09] oder Phaseninversion [Yan10a] hergestellt werden.

Um Rechenzeit zu sparen, ist es grundsätzlich sinnvoll, für den oben genannten Fall die ersten 10 μm (d. h. den aktiven Teil der Anode, in dem der Großteil der elektrochemischen Reaktionen stattfindet) durch eine höhere Anzahl von Elementen pro Mikrometer darzustellen, während die weiter vom Elektrolyten entfernten Bereiche mit einer wesentlich geringeren räumlichen Auflösung modelliert werden können ohne Information zu verlieren. Aufgrund der geringen Rechenzeit des numerischen Algorithmus ist diese Vereinfachung nur bei der Bestimmung der Eindringtiefe und des orts aufgelösten Stromdichteverlaufs durch Simulation der Anodenschaltung in MathWorks MATLAB™ Simulink notwendig.

Der hier vorgestellte simple, aber mächtige numerische Ansatz aus der Netzwerkanalyse kann - mit kleinen Anpassungen - auf jede Art von TLM angewendet werden und in jeder Programmiersprache implementiert werden. Die Korrektheit des numerischen Ansatzes für beliebig viele gekoppelte Elektrodenschichten wurde durch den Vergleich der numerischen Simulationsergebnisse mit direkten Simulationen der dazugehörigen analogen Schaltung überprüft. Ein Beispielcode zur Berechnung der Impedanz einer zweischichtige Elektrode in MathWorks MATLAB™ ist in Anhang A.4 aufgeführt.

4.3.3 Parametrierung

Aufgrund der komplexen Schaltungsstrukturen der TLM-Ansätze mit verschiedenen Modellelementen ist für eine physikalisch sinnvolle Anwendung eine zweifelsfrei korrekte Parametrierung der Transport- und Reaktionsprozesse essentiell. Die umfangreiche Berechnung aller Modellgrößen und die Bestimmung der dafür notwendigen Parameter wird daher im Folgenden ausführlich beschrieben.

4.3.3.1 Modellparameter

Ein Überblick über alle relevanten Reaktions- und Transportprozesse in Ni/8YSZ-Anoden, deren Modellierung innerhalb der TLM-Ansätze und die dazugehörigen Parameterabhängigkeiten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Übersicht aller Modellgrößen zur Abbildung der Reaktions- und Transportprozesse in Ni/8YSZ-Anoden innerhalb der Modellansätze 2CTLm und 3CTLm.

Prozess	Modellgröße	Gleichung
Ionentransport im 8YSZ	ionischer Widerstand	$r_{\text{ion}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion},8\text{YSZ}}(T) \cdot \psi_{8\text{YSZ}} \cdot A_{\text{Aktiv}}}$
Elektronen-transport im Ni	elektronischer Widerstand	$r_{\text{el}} = \frac{1}{\sigma_{\text{el},\text{Ni}}(T) \cdot \psi_{\text{Ni}} \cdot A_{\text{Aktiv}}} \approx 0$
Ladungstransfer an der TPB	Ladungstransferwiderstand	$r_{\text{ct}} = \frac{L S R_{\text{ct}}(T, p\text{H}_2, p\text{H}_2\text{O})}{l_{\text{TPB}} \cdot A_{\text{Aktiv}}}$
$z_{\text{ct}}(\omega) = \frac{r_{\text{ct}}}{1 + (j \omega \cdot \tau_{\text{ct}})^p}$	Grenzflächenkapazität	$c = L S C_{\text{ct}}(T, p\text{H}_2, p\text{H}_2\text{O}) \cdot l_{\text{TPB}} \cdot A_{\text{Aktiv}} + A S C_{\text{dl}}(T, p\text{H}_2, p\text{H}_2\text{O}) \cdot A_{\text{Ni}/8\text{YSZ}} \cdot A_{\text{Aktiv}}$
Gasdiffusion in den Poren	Gasdiffusionswiderstand	$r_{\text{diff}} = \left(\frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \right)^2 \cdot \frac{1}{\psi_{\text{Pore}}} \cdot \left(\frac{1}{D_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2, \text{An}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}, \text{An}}} \right)$
	Gasdiffusionskapazität	$c_{\text{diff}} = \frac{d^2}{D_{\text{eff}} \cdot r_{\text{diff}}} \quad \text{oder} \quad q_{\text{diff}} = \frac{d^p}{D_{\text{eff}}^p \cdot r_{\text{diff}}}$

Ionischer Transportpfad

Der differentielle Widerstand im ionischen Transportpfad des Kettenleiters (χ_1 im 2CTLm; r_{ion} im 3CTLm) wird mit einem rein ohmschen Transportwiderstand r_{ion} (in $\Omega \text{ m}^{-1}$) modelliert, der sich nach Gleichung 2.9 und 2.18 aus der effektiven Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ion,eff}}$ und der aktiven Elektrodenfläche A_{Aktiv} berechnen lässt (Abschnitt 2.3.1):

$$(\chi_1) \quad r_{\text{ion}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion,eff},8\text{YSZ}}(T) \cdot A_{\text{Aktiv}}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion},8\text{YSZ}}(T) \cdot \psi_{8\text{YSZ}} \cdot A_{\text{Aktiv}}}. \quad (4.11)$$

Elektronischer Transportpfad

Der Transportwiderstand χ_1 im elektronischen Pfad des 2CTLm berechnet sich analog zu Gleichung 4.11 mit einem rein ohmschen Transportwiderstand r_{el} (in $\Omega \text{ m}^{-1}$), kann jedoch wegen der deutlich höheren elektronischen Leitfähigkeit des Nickels im Vergleich zum Ionentransport vernachlässigt werden (Abschnitt 4.3.3.2):

$$(\chi_2) \quad r_{\text{el}} = \frac{1}{\sigma_{\text{el,eff},\text{Ni}}(T) \cdot A_{\text{Aktiv}}} = \frac{1}{\sigma_{\text{el},\text{Ni}}(T) \cdot \psi_{\text{Ni}} \cdot A_{\text{Aktiv}}} \approx 0. \quad (4.12)$$

Ladungstransferreaktion

Die Ladungstransferreaktion an einer idealen zweidimensionalen Grenzschicht kann mit einem RC-Glied modelliert werden (Abschnitt 2.5.2). Die als makroskopisch homogen angenommene poröse Mikrostruktur in realen Elektroden weist jedoch mikroskopische Unterschiede je nach Position innerhalb der Elektrode auf. Daher führt die komplexe Mikrostruktur zu einer räumlichen Verteilung der r - und c -Werte um einen Mittelwert. Um dies zu berücksichtigen, wird der Ladungstransfer (ζ im 2CTL; z_{ct} im 3CTL) durch ein RQ-Element mit dem Exponenten p ($0 < p < 1$) dargestellt (Abschnitt 2.5.2.3 und 2.5.2.5) [Sch03, Mac05, Las14]:

$$(\zeta(\omega) =) z_{ct}(\omega) = \frac{r_{ct}}{1 + (j\omega \cdot \tau_{ct})^p} = \frac{LSR_{ct}(T, pH_2, pH_2O)}{l_{TPB} \cdot A_{Aktiv} \cdot (1 + (j\omega \cdot \tau_{ct})^p)}. \quad (4.13)$$

Der differentielle Ladungstransferwiderstand r_{ct} (in Ω m) errechnet sich aus dem linienspezifischen Widerstand (engl. *line specific resistance*) LSR_{ct} (in Ω m) der TPB, der Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} (in μm^2) und der aktiven Elektrodenfläche A_{Aktiv} . Die Zeitkonstante τ_{ct} des Ladungstransfers kann über $\tau_{ct} = r_{ct} \cdot c$ aus der dazugehörigen Grenzflächenkapazität c (in F m^{-1}) abgeleitet werden. Diese setzt sich zusammen aus der Ladungstransferkapazität c_{ct} , verursacht durch den kapazitiven Effekt der TPB, und der Doppelschichtkapazität c_{dl} der Grenzfläche zwischen Ni und 8YSZ $A_{Ni/8YSZ}$ [Utz11a]:

$$\begin{aligned} c &= c_{ct} + c_{dl} \\ &= LSC_{ct}(T, pH_2, pH_2O) \cdot l_{TPB} \cdot A_{Aktiv} + ASC_{dl}(T, pH_2, pH_2O) \cdot A_{Ni/8YSZ} \cdot A_{Aktiv}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die spezifischen Kapazitäten des Ladungstransferbeitrags (engl. *line specific capacitance*) LSC_{ct} (in F m^{-1}) und des Doppelschichtbeitrags (engl. *area specific capacitance*) ASC_{dl} (in F m^{-2}) werden mit den entsprechenden charakteristischen Größen (l_{TPB} für LSC_{ct} bzw. $A_{Ni/8YSZ}$ für ASC_{dl}) multipliziert und anschließend mit der aktiven Elektrodenfläche A_{Aktiv} multipliziert.

Diffusiver Transportpfad

Die Gasdiffusionsverluste lassen sich nach Gleichung 2.31 aus dem Fick'schen Gesetz ableiten (Abschnitt 2.3.2) und (unter Berücksichtigung des Kleinsignalverhaltens) für jeden Längenabschnitt mit einem ohmschen Widerstand und einer chemischen Kapazität modellieren (Abschnitt 2.5.2.6) [Bis02, Mac05, Las14]. Der differentielle Diffusionswiderstand r_{diff} (in $\Omega \text{ m}^{-1}$):

$$r_{diff} = \left(\frac{R_g \cdot T}{2 \cdot F} \right)^2 \cdot \frac{1}{\psi_{\text{Pore}}} \cdot \left(\frac{1}{D_{H_2} \cdot pH_{2,An}} + \frac{1}{D_{H_2O} \cdot pH_{2O,An}} \right), \quad (4.15)$$

kann basierend auf den Diffusionskoeffizienten D_i (in $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) der Gaskomponente i , den Betriebsbedingungen (Temperatur T und Gaszusammensetzung p_i) und den Strukturfaktor ψ_{Pore}

berechnet werden. Der Diffusionskoeffizient jeder Komponente i berücksichtigt über die Kehrsomme nach Gleichung 2.46 sowohl die binäre Diffusion $D_{\text{mol},ij}$ (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) als auch die Knudsen-Diffusion $D_{\text{Kn},i}$ (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). R_g beschreibt die universelle Gaskonstante (in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) und F die Faraday-Konstante (in C mol^{-1}).

Die Kapazität im Diffusionspfad c_{diff} (in F m):

$$c_{\text{diff}} = \frac{\tau_{\text{diff}}}{r_{\text{diff}} \cdot d^2} = \frac{d^2}{D_{\text{eff}} \cdot r_{\text{diff}}}, \quad (4.16)$$

stellt das kapazitive Porenvolumen dar [Bis02, Mac05, Las14] und kann aus dem Diffusionswiderstand r_{diff} und dem effektiven Diffusionskoeffizienten des Gasgemisches D_{eff} (in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) berechnet werden. Ein optimiertes Anpassungsergebnis zwischen TLM und Impedanzmessung kann erzielt werden, indem die Kapazitäten im Kettenleiter durch CPE-Elementen mit Exponent p ($0 < p < 1$) substituiert werden [Mac06]:

$$q_{\text{diff}} = \frac{\tau_{\text{diff}}^p}{r_{\text{diff}} \cdot d} = \frac{d^p}{D_{\text{eff}}^p \cdot r_{\text{diff}}}. \quad (4.17)$$

Es ist zu beachten, dass die reine Betrachtung der chemischen Kapazität der Gasphase im Porenvolumen nicht ausreicht, um die gemessene Impedanz exakt zu beschreiben. Die reale chemische Kapazität einer Zelle wird durch zusätzliche kapazitive Effekte wie der Adsorption und Desorption von Spezies an den Ni- und 8YSZ-Oberflächen [Zhu12, Kro13b] und einer veränderten Gaszusammensetzung im Gaskanal entlang der Zelle durch Gasverbrauch beeinflusst [Pri98]. Letzteres wird im Experiment durch ausreichend hohe Gasdurchflussraten vermieden, wohingegen ersteres in der DRT zu einer leichten Verschiebung des Gasdiffusionspeaks hin zu höheren Frequenzen führt.

Parametrierung der Modellelemente

Vor mehr als 10 Jahren wurde erstmals ein auf einem Kettenleiter basierendes Modell am IAM-WET angewendet. Damals charakterisierte Sonn et al. siebgedruckte Ni/8YSZ-Cermet-Anoden mit einem zweikanaligen Kettenleiter [Son08b]. Eine physikalisch sinnvolle Parametrierung war zum damaligen Zeitpunkt jedoch noch nicht möglich, sodass alle Modellparameter nur durch Anpassung der Modellgleichungen an die Impedanzmessungen bestimmt wurden. Aufgrund noch nicht verfügbarer Methoden der FIB/REM-Tomographie war auch keine Korrelation mit den mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektroden möglich. Seit den Anfängen der TLM-Überlegungen wurden in der Forschungsgruppe des IAM-WET eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt, um alle erforderlichen Modellparameter experimentell bestimmen zu können. Alle am IAM-WET durchgeführten Studien zur Modellierung und Identifizierung der Material- und Mikrostruktureigenschaften von Ni/8YSZ-Cermet-Anoden sind in Tabelle 4.3 und Abbildung 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung aller Studien am IAM-WET zur Modellierung und Identifizierung der Material- und Mikrostruktureigenschaften von Ni/8YSZ-Cermet-Anoden.

Autoren	Jahr	Literatur	Inhalt
<i>Sonn et al.</i>	2008	[Son08b]	Zweikanaliges TLM für Ni/8YSZ-Cermet-Anoden <ul style="list-style-type: none"> • Ionischer Transport & Ladungstransfer • T-Abhängigkeit der Eindringtiefe
<i>Leonide et al.</i>	2008	[Leo08b]	ESB für anodengestützte SOFC
<i>Kromp et al.</i>	2011	[Kro11]	<ul style="list-style-type: none"> • Ni/8YSZ-AFL: zwei RQ-Elemente • Ni/8YSZ-AS: Warburg-Element
<i>Utz et al.</i>	2010 2011	[Utz10] [Utz11c]	Bestimmung des LSR_{ct} an mikrostrukturierten Modellanoden im H_2/H_2O - und CO/CO_2 -Betrieb <ul style="list-style-type: none"> • Temperaturabhängigkeit • Abhängigkeit von pH_2, pH_2O, pCO, pCO_2 Bestimmung des LSC_{ct} und ASC_{dl} an mikrostrukturierten Modellanoden im H_2/H_2O - und CO/CO_2 -Betrieb <ul style="list-style-type: none"> • Temperaturabhängigkeit • Abhängigkeit von pH_2, pH_2O, pCO, pCO_2
<i>Joos et al.</i>	2011 2012 2014	[Joo11] [Joo12] [Joo14]	Entwicklung eines Bildverarbeitungsalgorithmus zur Berechnung einer 3D-Rekonstruktion Komplette Rekonstruktion einer porösen Ni/8YSZ-Anode aus zwei Schichten
<i>Unveröffentlicht</i>			Bestimmung der Leitfähigkeit von dichten und porösen Elektrolytmaterialien durch Vierpunkt-DC-Leitfähigkeitsmessungen <ul style="list-style-type: none"> • 10Sc1CeSZ, 6ScSZ, 8YSZ, 4ScSZ, 3YSZ • Temperaturabhängigkeit

Eine Übersicht über alle benötigten materialspezifischen, mikrostrukturellen und thermodynamischen Eigenschaften zur Parametrierung der vorgestellten TLM-Ansätze erfolgt in Tabelle 4.4. Die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der elektronischen und ionischen Transportpfade ($\sigma_{el/ion,i}$) wurden mittels Vierpunkt-DC-Leitfähigkeitsmessungen ermittelt (Abschnitt 4.3.3.2). Des Weiteren konnte Sonn et al. demonstrieren und quantifizieren, inwiefern das im Ni/8YSZ-Cermet eingebrachte Nickel die ionische Leitfähigkeit von 8YSZ senkt [Son08a]. Als Ursache für die drastisch reduzierte Leitfähigkeit wurde der Effekt identifiziert, dass Nickel während des Sinterprozesses in das 8YSZ eindiffundiert und im anschließenden Reduktionsschritt das 8YSZ-Kristallgitter verzerrt [Son08a, Shi12, But12]. Utz et al. charakterisierten die Ladungstransferreaktion an lithographisch strukturierten Modellanoden mit definierten

Mikrostruktureigenschaften (Abschnitt 4.3.3.3). An den Modellproben wurde mittels Impedanzmessungen die Abhängigkeiten von Gaszusammensetzung, Temperatur und Polarisationsspannung auf den linienspezifischen Widerstand der Ladungstransferreaktion (LSR_{ct}) bestimmt [Utz10, Utz11c, Utz11a]. Darüber hinaus wurden anhand dieser Experimente auch die charakteristischen Kapazitäten, die linienspezifische Kapazität (LSC_{ct}) durch den Ladungstransfer und die flächenspezifische Kapazität (ASC_{dl}) durch die Doppelschicht, und ihre Parameterabhängigkeiten bestimmt [Utz11a]. Einen weiteren wichtig Beitrag zur Charakterisierung und Modellierung von porösen Elektroden lieferten die Forschungsarbeiten von Joos et al. [Joo11, Joo12, Joo14, Joo17]. Durch Anwendung der FIB/REM-Tomographie und der Entwicklung von leistungsstarken Bildverarbeitungsalgorithmen war es im Rahmen dieser Forschungsarbeiten erstmals möglich, eine hochauflösende 3D-Rekonstruktion einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Anoden zu realisieren [Joo14], aus der mit entsprechenden Algorithmen die spezifischen Mikrostrukturgrößen extrahiert werden können (Abschnitt 4.3.3.4). Der gesamte Parametrierungsprozess ist in Abbildung 4.8 grafisch zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Übersicht aller benötigten materialspezifischen, mikrostrukturellen und thermodynamischen Eigenschaften zur Parametrierung von 2CTL und 3CTL.

Prozess	Material- & thermodyn. Parameter	Mikrostrukturparameter	
Ladungstransport in der Phase i $i \in \{\text{Ni}, 8\text{YSZ}\}$	$\sigma_{el/ion,i}$	elektronische oder ionische Leitfähigkeit der Phase i	ϵ_i Volumenanteil der Phase i
			τ_i Tortuosität der Phase i
Ladungstransfer an der TPB	LSR_{ct}	linienspezifischer Ladungs- transferwiderstand	l_{TPB} Dreiphasen- grenzlänge
	LSC_{ct}	linienspezifische Ladungs- transferkapazität	$A_{\text{Ni}/8\text{YSZ}}$ Grenzfläche Ni zu 8YSZ
	ASC_{dl}	flächenspezifische Doppel- schichtkapazität	
Gasdiffusion in den Poren	D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i (Molekular & Knudsen)	d_{Pore} Porendurch- messer
			ϵ_{Pore} Porosität
	$D_{\text{eff},ij}$	effektiver Diffusionskoeffizient des Gasgemischs	τ_{Pore} Tortuosität der Poren

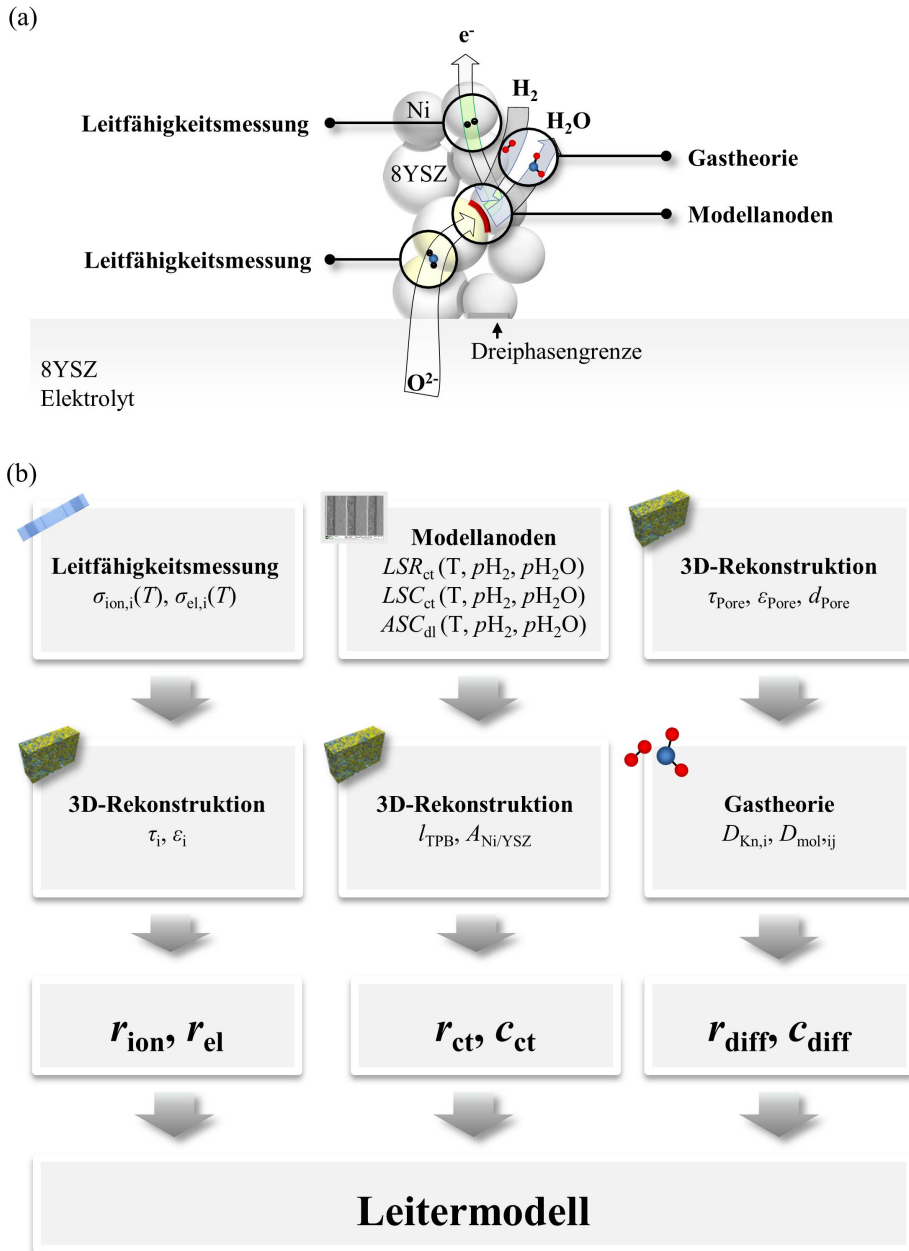


Abbildung 4.8: (a) Übersicht der Grundlagen/Experimente zur Parametrierung der Reaktions- und Transportprozesse (Ladungstransfer – *Modellanoden*; Ionentransport und, elektronischer Transport – *Leitfähigkeitsmessung*; Gasdiffusion – *Kinetische Gastheorie*) in Ni/8YSZ-Cermet-Anoden. (b) Ablaufdiagramm zur Parametrierung der TLM-Elemente.

4.3.3.2 Leitfähigkeitsmessung

Methodik

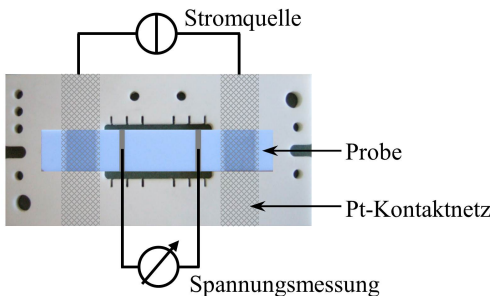
Die elektrische Leitfähigkeit σ eines Materials beschreibt die physikalische Fähigkeit Ladungsträger zu transportieren. Eine direkte Messung der Leitfähigkeit ist zwar nicht möglich, jedoch kann diese aus dem Widerstand der Messprobe berechnet werden. Dieser wiederum lässt sich basierend auf dem ohmschen Gesetz (Gleichung 2.8) durch Anregung einer Probe mit einem konstanten **Gleichstrom** und Messung des Spannungsverlusts entlang der Probe ermitteln. Unter Berücksichtigung der Probengeometrie, lässt sich anschließend nach Gleichung 2.9 die elektronische/ionische Leitfähigkeit der Probe berechnen:

$$\sigma_{\text{el/ion}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{L_{\text{Probe}}}{A_{\text{Probe}}} = \frac{I}{U} \cdot \frac{L_{\text{Probe}}}{A_{\text{Probe}}}, \quad (4.18)$$

wobei L_{Probe} und A_{Probe} die bekannte Länge bzw. Querschnittsfläche der Probe sind.

Um den Einfluss der Probenkontaktierung und Zuleitungen zu verhindern, wird die Stromspeisung und Spannungsmessung durch eine **Vierpunktkontaktierung** räumlich voneinander getrennt (siehe Abbildung 4.9 (a)).

(a) Messkopf



(b) Elektrolytprobe

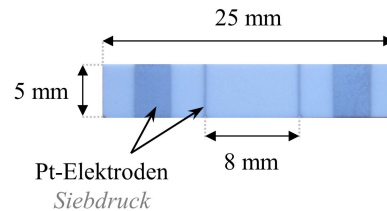


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Leitfähigkeit mittels Vierpunkt-DC-Messung. (a) Probenträger und Kontaktierung und (b) Probendimensionen.

Zur Charakterisierung von ionisch-leitenden Materialien (Elektrolytmaterialien) werden an den Schneisen der Stromeinprägung und des Spannungsabgriffs poröse Platin-Elektroden via Siebdruckverfahren aufgebracht, die den Ladungstransfer von Elektronen in der Messleitung zu Ionen in der Messprobe ermöglichen (siehe Abbildung 4.9 (b)). Die Elektrolytproben haben eine Kantenlänge von 25 mm, eine Breite von 5 mm und eine Höhe von 2 mm. Die Breite der Elektroden beträgt 0.1 mm am Spannungsabgriff und 3 mm für die Stromeinprägung. Zwischen den innenliegenden Elektroden beträgt der Abstand 8 mm. Die Proben befinden sich auf einem Probenträger aus Al_2O_3 , der sich innerhalb eines gasdichten, von einem keramischen

Heizelement umgebenen Keramikrohr befindet. Der Versuchsaufbau, der im Wesentlichen einer vereinfachten Variante des Impedanzmessplatzes aus Abschnitt 3.2 entspricht, ermöglicht das Vermessen von Proben bei definierten Temperaturen und Gaszusammensetzungen. Alle in dieser Arbeit verwendeten Leitfähigkeiten wurden am Messplatz LF2 bestimmt. Neben dem standardmäßig in Cermet-Anoden verwendeten 8YSZ wurden auch andere Scandium-, Yttrium- und Cer-dotierte Elektrolyte (10Sc1CeSZ, 6ScSZ, 4ScSZ, 3YSZ) vermessen.

Ergebnisse

In Abbildung 4.10 sind die Festkörper-Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolytmaterialien in einem Arrhenius-Diagramm für einen Temperaturbereich von ca. 650 bis 950 °C (gemessen von 450 bis 950 °C)⁷ dargestellt. Alle Leitfähigkeiten zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit und nehmen für steigende Temperaturen zu. Erwartungsgemäß zeigt 10Sc1CeSZ die höchste Leitfähigkeit und das teilstabilisierte 3YSZ die niedrigsten Leitfähigkeitswerte.

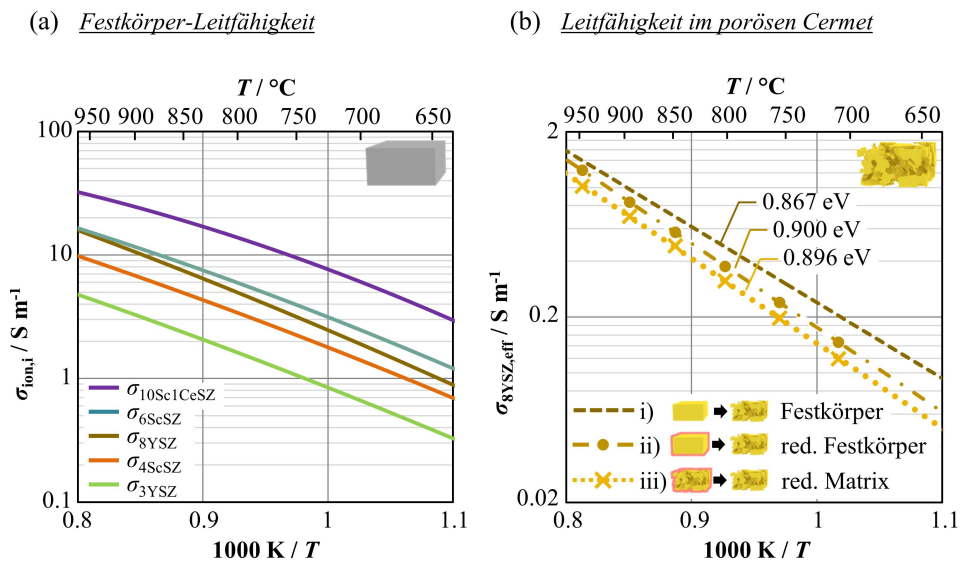


Abbildung 4.10: (a) Temperaturabhängige ionische Festkörper-Leitfähigkeit verschiedener Elektrolytmaterialien. Bei den Elektrolytmaterialien handelt es sich um Scandium-, Yttrium- und Cer-dotiertem Zirkonoxid (10Sc1CeSZ, 6ScSZ, 8YSZ, 4ScSZ, 3YSZ) [Sim06]. (b) Effektive Leitfähigkeit der 8YSZ-Matrix im Ni/8YSZ-Cermet. Die effektive Leitfähigkeit wurde auf drei verschiedene Arten bestimmt: (i) Festkörper-Leitfähigkeit von 8YSZ (Ni-frei) umgerechnet mit den Mikrostrukturparametern der AFL (bestimmt aus der FIB/REM-Tomographie [Joo14]), (ii) Festkörper-Leitfähigkeit von 8YSZ (mit Ni reduziert) umgerechnet mit den Mikrostrukturparametern der AFL und (iii) an einem 8YSZ-Skelett des AS (mit Ni reduziert) gemessen und auf die Mikrostrukturmerkmale der AFL kalibriert [Son08a].

⁷ Die Gültigkeit der Leitfähigkeitswerte nach [Sim06] für aktuelle hergestellte Elektrolytproben wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Herrn Dipl.-Ing Florian Kins für den gesamten relevanten Temperaturbereich überprüft.

Nach [Sim06] ist der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeiten mit folgender empirischen Formel extrapolierbar:

$$\sigma_{\text{ion},i} = \frac{1}{T} \cdot \exp \left(a_{\sigma} \cdot \frac{1000}{T} + b_{\sigma} \cdot \left(\frac{1000}{T} \right)^2 + c_{\sigma} \right), \quad (4.19)$$

mit den materialspezifischen Koeffizienten a_{σ} , b_{σ} und c_{σ} (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Koeffizienten a_{σ} , b_{σ} und c_{σ} zur Extrapolation der temperaturabhängigen Festkörper-Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolytmaterialien mit Hilfe von Gleichung 4.19 [Sim06].

Koeffizient	10Sc1CeSZ	8YSZ	6ScSZ	4ScSZ	3YSZ
a_{σ}	-7.09299	-2.45868	-3.75878	-2.50166	-2.19756
b_{σ}	4.45428	-5.99502	-2.6317	-5.12911	-5.81861
c_{σ}	11.58255	16.26406	14.44431	15.12001	14.75658

Aufgrund der porösen Struktur von Cermet-Anoden, wird die Leitfähigkeit der porösen Matrix der ionischen Phase im Vergleich zu Festkörper-Leitfähigkeit gesenkt. Um den Einfluss der Mikrostruktur zu berücksichtigen, werden bei der Parametrierung der Modelle effektive Leitfähigkeiten verwendet (Abschnitt 2.3.1). Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze die effektiven Leitfähigkeiten des Nickels und der 8YSZ-Matrizen in einer Cermet-Anode zu bestimmen.

Die einfachste Möglichkeit besteht darin, die Volumenleitfähigkeit des entsprechenden Materials zu messen und diese mit den mikrostrukturellen Parameter aus der FIB/REM-Tomographie anzupassen (Gleichung 2.18). Dieser Ansatz ist jedoch nur dann sinnvoll anwendbar, wenn die Leitfähigkeit der zugehörigen Phase nicht durch den Herstellungsprozess der Cermet-Anode beeinflusst wird. Dieser Ansatz ist für die 8YSZ-Matrix nicht geeignet, da die Interdiffusion von Ni in 8YSZ während des Sintervorgangs bei hohen Temperaturen (1200 – 1400 °C) die Festkörper-Leitfähigkeit der 8YSZ-Phase in der Cermet-Anode beeinflusst [Son08a, Shi12, But12]. Um diesen Degradationseffekt exakt zu quantifizieren, wäre eine direkte Messung der effektiven Leitfähigkeit der 8YSZ-Matrix in der AFL wünschenswert. Da diese jedoch bei der Herstellung einer ASC nur als Zwischenschicht zwischen Substrat und Elektrolyt während des gemeinsamen Sinterns entsteht, müsste eine selbsttragende AFL mit identischen mikrostrukturellen Eigenschaften hergestellt werden. Dies ist jedoch nicht möglich, sodass alternativ die Messung an Anodensubstraten durchgeführt wurde, die vergleichbar wie im Schichtverbund der ASC hergestellt und reduziert wurden. Nach der Reduktion des Substrats wurde das metallische Ni durch einen 60-minütigen Ätzprozess bei Raumtemperatur mit 100 ml destilliertem Wasser und 10 ml HNO₃ entfernt. Anschließend wurden die Proben gereinigt und getrocknet. Auf die zurückbleibenden 8YSZ-Skelette wurden die Platin-Elektroden aufgebracht und 30 Minuten bei 1030 °C luftgesintert, was zu einer Reoxidation des im 8YSZ-Gitter gelösten Nickels führte. Danach wurde die Leitfähigkeit zuerst in Luft (oxidierend) und anschließend in befeuchtetem

Wasserstoff (reduzierend) gemessen. Die Kalibrierung der Leitfähigkeiten basierend auf den Mikrostruktureigenschaften von AFL und AS liefert dann die gesuchte effektive Leitfähigkeit der 8YSZ-Matrix in der AFL. Es ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen und Korngrenzanordnungen geringfügige Fehler auftreten können.

Abbildung 4.10 (b) zeigt die resultierenden temperaturabhängigen, effektiven Leitfähigkeiten, die mit den vorgestellten Ansätzen bestimmt wurden.⁸ Die Leitfähigkeit des 8YSZ-Festkörpers in Luft wurde kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich gemessen, während die Leitfähigkeit des 8YSZ-Festkörpers und -Skeletts in Wasserstoffatmosphäre (rot-leuchtender Festkörper und rot-leuchtendes Skelett) nur bei diskreten Temperaturen gemessen und später interpoliert wurde. In Anhang A.5 finden sich Wertetabellen mit den effektiven Leitfähigkeiten für AFL und AS aller untersuchter Elektrolytmaterialien.

Die elektronische Leitfähigkeit des metallischen Nickels ist der Literatur entnommen und in Abbildung 4.11 zu sehen [Pow65]. Wie für Metalle üblich sinkt die elektronische Leitfähigkeit aufgrund der zunehmenden Teilchenkollisionen mit dem metallischen Gitter (Abschnitt 2.3.1).

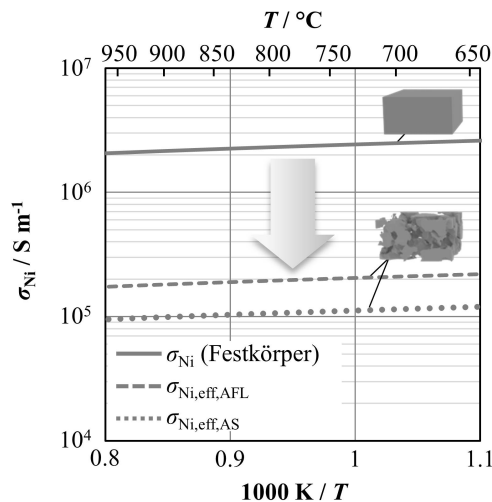


Abbildung 4.11: Temperaturabhängige elektronische Leitfähigkeit von metallischem Nickel [Pow65]. Zur Bestimmung der effektiven Leitfähigkeiten für den porösen Cermet in AFL und AS wurde die Festkörper-Leitfähigkeit mit den Mikrostrukturdaten von AFL und AS kalibriert [Joo14].

Der temperaturabhängige Verlauf lässt sich mit folgender empirischen Formel wiedergeben:

$$\sigma_{el,Ni} = 3,9 \cdot 10^8 \cdot T^{-0,735} \quad (> 10^5 \cdot \sigma_{ion,i}). \quad (4.20)$$

Die effektiven Leitfähigkeiten der Ni-Matrix in AFL und AS wurden durch Kalibrierung mit den entsprechenden Mikrostrukturdaten ermittelt und liegen für den gesamten Temperaturbereich

⁸ Die Verminderung der Leitfähigkeit von 8YSZ durch Nickelinterdiffusion entspricht in etwa dem Faktor 0.78264 [Son08b].

über fünf Größenordnungen oberhalb der ionischen Leitfähigkeiten aller untersuchter Elektrolytmaterialien. Der Einfluss des elektronischen Transportpfads auf die Elektrodenpolarisation kann somit in allen Modellansätzen vernachlässigt werden.

4.3.3.3 Modellanoden

Methodik

Eine gezielte Untersuchung der Ladungstransferreaktion bzw. der Elektrooxidation von H_2 an der TPB ist in porösen Cermet-Anoden aufgrund der Überlagerung mit gekoppelten Transportprozessen nicht möglich. Um die Ladungstransferreaktion zu isolieren, wurden in den Forschungsarbeiten von Utz spezielle Modellanoden, nur aus Nickel, hergestellt, die mittels EIS umfangreich charakterisiert wurden [Utz11a]. Durch Anwendung lithographischer Herstellungsverfahren weist die Nickelstruktur der Modellanode eine **definierte Dreiphasengrenzlänge** l_{TPB} und eine **definierte Grenzfläche** zwischen Ni und 8YSZ $A_{Ni/8YSZ}$ auf, wodurch eine direkte Korrelation des aus der EIS bestimmten Polarisationswiderstands der Modellanode und der geometrischen Größe l_{TPB} möglich ist. Aus dieser Korrelation lassen sich mikrostrukturunabhängige Größen wie der linienspezifische Widerstand LSR_{ct} , die linienspezifische Kapazität LSC_{ct} und die flächenspezifische Kapazität ASC_{ct} für den Ladungstransfer bestimmen. Kinetische Modelle zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von derartige Modellanoden werden in [Yur12, Bes10] vorgestellt.

Die Untersuchungen wurden an symmetrischen Zellen basierend auf einem 200 μm dicken 8YSZ-Elektrolyten durchgeführt (siehe Abbildung 4.12 (a)). Als Gegenelektrode wurde eine 25 μm dicke und bereits ausgiebige charakterisierte Ni/8YSZ-Cermet-Anode anstatt einer zweiten Modellanode aufgebracht, da bei unpräziser Ausrichtung der im Nanometerbereich strukturierten Modellanoden parasitäre Störeffekte das Messergebnis verfälschen würden. Durch gezielte Vorgabe (i) der Streifenanzahl, (ii) der Streifenbreite und (iii) des Streifenabstands wurden verschiedene l_{TPB} zwischen 1.3 und 10.4 μm^2 realisiert (siehe Abbildung 4.12 (b)). Zur Charakterisierung des kapazitiven Verhaltens nach Gleichung 4.14 werden Zellen mit unterschiedlichen Verhältnissen von l_{TPB} zu $A_{Ni/8YSZ}$ benötigt. Eine detaillierte Beschreibung der Probenherstellung sowie der experimentellen Durchführung ist in [Utz10, Utz11b, Utz11d, Utz11a, Utz11c, Web11] gegeben. Das elektrochemische Verhalten der Modellanode wurde für Variationen (i) der Temperatur [Utz10, Utz11c], (ii) der Gaszusammensetzung (H_2/H_2O [Utz10] und CO/CO_2 [Utz11c]) und (iii) der Polarisation [Utz10] untersucht. Bei der Evaluation der experimentellen Messergebnisse ist es unerlässlich die (i) mikrostrukturelle Stabilität der erzeugten Ni-Strukturen [Utz11d] und (ii) die Auswirkung von Verunreinigungen, die während der Herstellung und/oder der Messung in die Probe eingebracht werden [Utz11b], zu berücksichtigen.

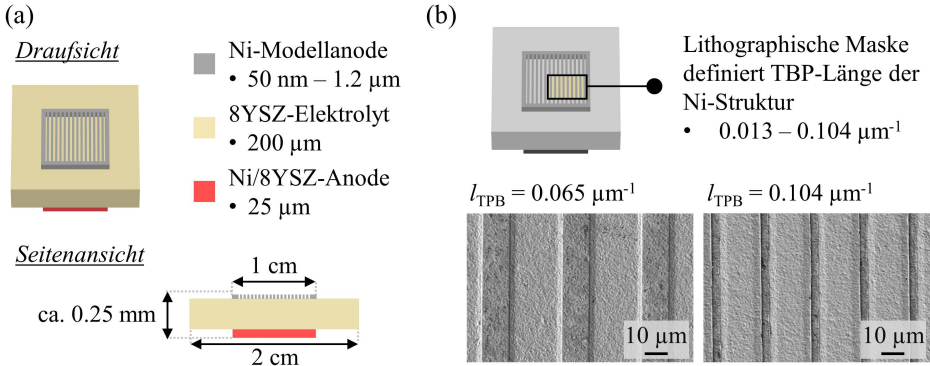


Abbildung 4.12: (a) Probendesign der Modellanoden zur Bestimmung des linienspezifischen Widerstands LSR_{ct} , der linienspezifischen Kapazität LSC_{ct} und der flächenspezifischen Kapazität ASC_{ct} der Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze. Die Struktur der Modellanode und somit die Dreiphasengrenzlänge wird durch lithografische Verfahren definiert und anschließend mittel EIS-Messung charakterisiert. Als Referenzelektrode dient die standardmäßig verwendete und ausgiebig charakterisierte Ni/8YSZ-Anode von FZJ. (b) REM-Aufnahmen der Draufsicht von zwei Modellanoden mit unterschiedlicher Mikrostruktur. Die lithografische Maske definiert dabei die Anzahl der Stege, die Stegbreite, den Stegabstand und somit die in der Struktur resultierende Dreiphasengrenzlänge [Utz11a].

Ergebnisse

Im Folgenden werden die zur Parametrierung benötigten Größen LSR_{ct} (Gleichung 4.13), LSC_{ct} (Gleichung 4.14) und ASC_{ct} (Gleichung 4.14) und deren Parameterabhängigkeiten in H_2/H_2O -Atmosphäre eingeführt (siehe Abbildung 4.13) [Utz10, Utz11a]:

- Der **linienspezifische Widerstand** LSR_{ct} (in $\Omega \text{ m}$) ist ein Maß für die Verluste, die beim Sauerstoffeinbau an der TPB auftreten. Durch Normierung auf die l_{TPB} ergibt sich eine Größe, die unabhängig von der Größe und Verteilung der TPB innerhalb der Elektrode ist und somit vergleichbar mit einer Widerstandsdichte pro Längeneinheit der TPB. Der LSR_{ct} berechnet sich direkt aus dem Polarisationswiderstand der Modellanode ($LSR_{ct} = R_{ct} \cdot l_{TPB} \cdot A_{Aktiv}$). Aus Gleichung 2.54 folgt eine inverse Proportionalität des LSR_{ct} zur Austauschstromdichte ($LSR_{ct} \propto \frac{1}{j_0}$, Gleichung 2.51). Aus diesem Zusammenhang lassen sich die Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen ableiten, die durch die Exponenten a_{LSR} , b_{LSR} und der Aktivierungsenergie $E_{Akt,LSR}$ vollständig beschrieben werden (siehe Abbildung 4.13 (a)):

$$LSR_{ct} \propto (p_{H_2,An})^{-a_{LSR}} \cdot (p_{H_2O,An})^{-b_{LSR}} \cdot \exp\left(\frac{E_{Akt,LSR}}{R \cdot T}\right). \quad (4.21)$$

- Die **linienspezifische Kapazität** LSC_{ct} (in $F \text{ m}^{-1}$) bezeichnet den kapazitiven Effekt des Ladungsdurchtritts an der TPB. Die Berechnung erfolgt analog zum LSR_{ct} durch Normierung auf die l_{TPB} ($LSC_{ct} = C_{ct}/l_{TPB}$). LSC_{ct} variiert je nach Gaszusammensetzung

und Temperatur (siehe Abbildung 4.13 (a)). Die Abhängigkeiten werden durch den Exponenten b_{LSC} und die Aktivierungsenergie $E_{Akt,LSC}$ abgebildet:

$$A_{Ni/8YSZ} \propto (pH_2O_{An})^{b_{LSC}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{Akt,LSC}}{R \cdot T}\right). \quad (4.22)$$

- Die **flächenspezifische Kapazität** ASC_{dl} (in $F m^{-2}$) beschreibt die Doppelschicht der Kontaktfläche zwischen Ni- und 8YSZ-Phase, die sich durch den Ein- und Ausbau von Ladungsträgern aufbaut. Im Gegensatz zu den linienspezifischen Größen skaliert der kapazitive Doppelschichteffekt mit der Grenzfläche Ni/8YSZ ($ASC_{dl} = C_{dl}/A_{Ni/8YSZ}$). Analog zu LSC_{ct} ergeben sich die Parameterabhängigkeiten nach:

$$ASC_{dl} \propto (pH_2O_{An})^{b_{ASC}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{Akt,ASC}}{R \cdot T}\right). \quad (4.23)$$

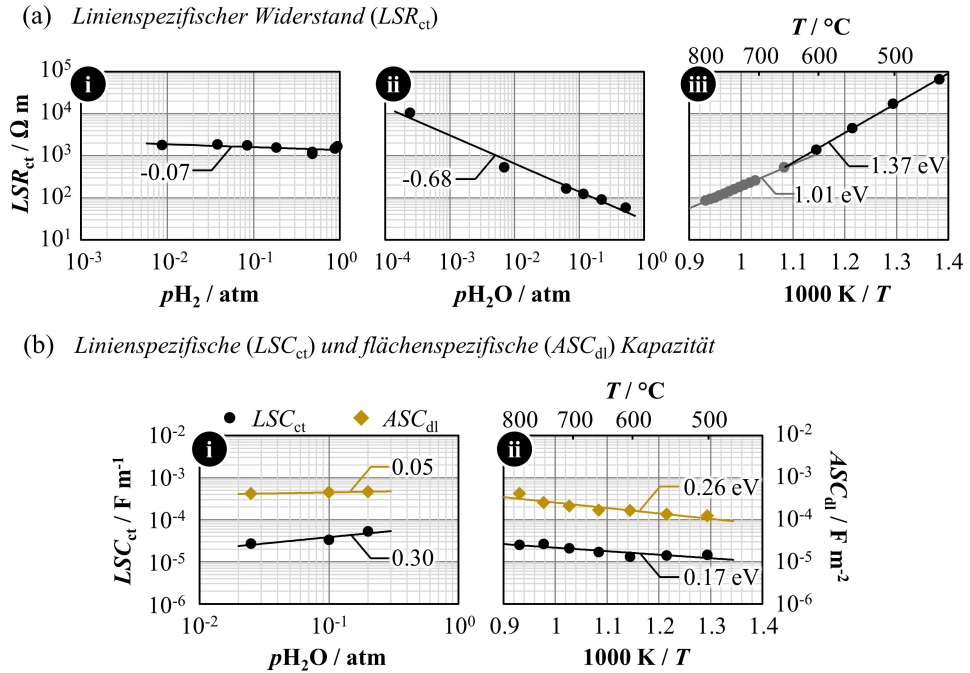


Abbildung 4.13: (a) LSR_{ct} berechnet aus dem Polarisationswiderstand von Proben mit unterschiedlicher l_{TPB} für: (i) Variation des Wasserstoffanteils im Brenngas bei konstanter Brenngasbefeuchtung von 6 % (gebalanced mit Stickstoff) und konstanter Temperatur von 800 °C (ii) Variation der Brenngasbefeuchtung bei konstanter Temperatur von 800 °C und (iii) Variation der Temperatur bei konstanter Brenngasbefeuchtung von 10 % [Utz10]. (b) LSC_{ct} und ASC_{dl} berechnet aus der Kapazität von Proben mit unterschiedlichem $A_{Ni/8YSZ}/l_{TPB}$ -Verhältnis für: (i) Variation der Brenngasbefeuchtung bei konstanter Temperatur von 800 °C und (ii) Variation der Temperatur bei konstanter Brenngasbefeuchtung von 2.5 % [Utz11a].

Die Koeffizienten zur Beschreibung der Parameterabhängigkeiten der linien- bzw. flächenspezifischen Größen LSR_{ct} , LSC_{ct} und ASC_{ct} sind basierend auf dem umfassenden Datensatz, der in den Forschungsarbeiten in [Utz10, Utz11a] erarbeitet wurde (siehe Abbildung 4.13), ermittelt und in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Übersicht der Koeffizienten zur Beschreibung der Parameterabhängigkeiten von LSR_{ct} , LSC_{ct} und ASC_{ct} in H_2/H_2O -Atmosphäre [Utz10, Utz11a].

Symbol	Größe	Einheit	a_i	b_i	$E_{Akt,i} / eV$
LSR_{ct}	Linienpezifischer Widerstand	$\Omega \text{ m}$	-0.07	-0.68	1.01 ($T > 650 \text{ }^\circ\text{C}$) 1.37 ($T < 650 \text{ }^\circ\text{C}$)
LSC_{ct}	Linienpezifische Kapazität	$F \text{ m}^{-1}$	-	0.3	0.17
ASC_{dl}	Flächenspezifische Kapazität	$F \text{ m}^{-2}$	-	0.05	0.26

4.3.3.4 3D-Rekonstruktion

Methodik

Die Analyse der mikrostrukturellen Eigenschaften einer porösen Elektrode erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit der destruktiven FIB/REM-Tomographie, bei der das bildgebende Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit dem Schichtabtrag eines fokussierten Ionenstrahls (engl. *focused ion beam*, FIB) kombiniert wird, um eine dreidimensionale Rekonstruktion der Elektrode zu realisieren (siehe Abbildung 4.14). Eine Übersicht der bei der FIB/REM-Tomographie involvierten bildgebenden Komponenten und Verfahren sowie der wichtigsten Bildverarbeitungsschritte wird im Folgenden gegeben:

Rasterelektronenmikroskop (REM): Bei der Rasterelektronenmikroskopie befindet sich die Probe in einer vakuumierten Kammer und wird mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl (Primär-Elektronen) abgerastert. Aufgrund von Wechselwirkungen der beschleunigten Primär-Elektronen und den Atomen der Probe kommt es zur Streuung von Elektronen innerhalb eines Interaktionsvolumens nahe der Probenoberfläche. Bei der Streuung werden Elektronen aus der Probe ausgelöst (Sekundär-Elektronen) und ein Teil der Primär-Elektronen zurückgestreut (Rückstreu-Elektronen), die jeweils von entsprechenden Detektoren registriert werden können. Die Intensität der detektierten Signale enthält Informationen über die Topographie und Zusammensetzung der Probe. Die Darstellung erfolgt in einem Graustufenbild, das durch computergestützte Auswertung aus den Signalen der Detektoren berechnet wird. Durch geeignete Wahl der Beschleunigungsspannung und des Detektors, ist im Graustufenbild jede Materialphase der Probe durch einen anderen Graustufenwertebereich definiert. Wegen der sehr

viel kürzeren Wellenlänge der Elektronenstrahlen (3 – 12 pm) im Vergleich zu sichtbarem Licht (380 – 780 nm) können mit diesem Verfahren Strukturen mit einer Auflösung von bis zu 0.1 nm betrachtet werden [Joo17]. Die REM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem ZEISS 1540 XB-REM der Firma Carl Zeiss NTS GmbH erzeugt. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise eines REM können [Joo17, Szá19] entnommen werden.

Fokussierter Ionenstrahl (FIB): Ebenfalls im ZEISS 1540 XB integriert ist eine Ga^+ -Ionenquelle, die einen schichtweisen Abtrag der Probe ermöglicht. Dazu werden die Ga^+ -Ionen beschleunigt und im Raster auf die Probe fokussiert. Beim Aufprall des Ionenstrahls verdampft lokal das Material der Probe. Die Abtragungsrate lässt sich präzise über die Energie der Ionen steuern. Je höher die Beschleunigungsspannung ist, desto mehr Material wird abgetragen [End14, Joo17].

FIB/REM-Tomographie: Bei der FIB/REM-Tomographie werden die Strahlengänge der Elektronen und Ga^+ -Ionen kombiniert und in einem Winkel von 54° zueinander angeordnet (siehe Abbildung 4.14 (a)). Dadurch ist es möglich, abwechselnd zweidimensionale Bildaufnahmen mit dem REM und präzise Materialabtragungen mit der FIB durchzuführen. Der Schichtabtrag, der typischerweise in der Größenordnung der lateralen Auflösung (20 – 50 nm) gewählt wird, ist nicht reversibel, weswegen die FIB/REM-Tomographie auch als destruktives Verfahren bezeichnet wird⁹ [Mun09, End14, Joo17]. Um sicherzustellen, dass bei der Bildaufnahme die Bildinformation nicht durch den Porenraum verfälscht wird und die Schnittfläche klar definiert ist, bettet man die Probe in nicht leitendes Epoxydharz ein [Joo17]. Das Ergebnis der FIB/REM-Tomographie ist ein serieller Bilderstapel von mehreren hundert Bildern, aus dem sich ein dreidimensionaler Datensatz berechnen lässt. Für weitere Informationen über dieses Verfahren sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Wil06, Mun09, She10, End14, Joo17].

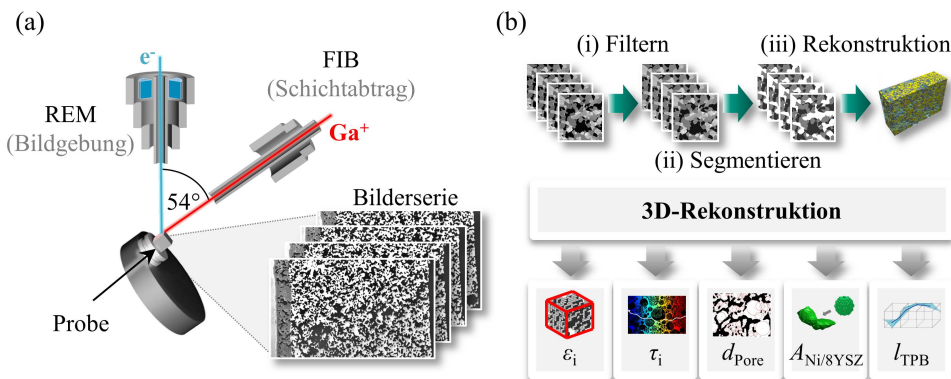


Abbildung 4.14: (a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Durchführung der FIB/REM-Tomographie. (b) Arbeitsablauf der FIB/REM-Tomographie zur Bestimmung von Mikrostrukturparametern.

⁹ Ein Beispiel für ein nicht destruktives Verfahren liefert die Röntgentomographie, die jedoch aufgrund der deutlich geringeren Auflösung für die in dieser Arbeit untersuchten Elektroden ungeeignet ist [End14, Joo17].

Vorverarbeitung: Um eine eindeutige Zuordnung der Graustufen zu vorhandenen Materialphasen zu erhalten, ist die Optimierung der einzelnen REM-Aufnahmen unerlässlich. Die grafische Bearbeitung und Korrektur der Rohdaten umfasst (i) die Ausrichtung der Bilder, (ii) das Herausfiltern von Rauschen und Artefakten und (iii) den Ausgleich von Helligkeits- und Abschattungseffekten (siehe Abbildung 4.14 (b)).

- (i) Während des Tomographie-Verfahrens tritt üblicherweise eine geringfügige, aber kontinuierliche Verschiebung des Sichtfelds auf, wodurch die Ausrichtung der Aufnahmen jeder Stapelebene zueinander leicht versetzt sind. Verursacht wird diese Verschiebung durch Abweichungen (i) der Mechanik und (ii) der Temperaturverteilung sowie durch (iii) lokale Aufladungen der Probe. Daher werden alle Aufnahmen mit der Java-basierten Software ImageJ von Wayne Rasband zunächst grob zugeschnitten, um sie dann durch Vergleich der Elektrodenstrukturen wieder zueinander auszurichten. Anschließend wird der gemeinsame Bildbereich aller Aufnahmen identifiziert und ausgeschnitten [Joo14, Joo17].
- (ii) Die Kompensation von unterschiedlichen Helligkeitswerten innerhalb des Bilderstapels erfolgt mit der Gradienten-Methode nach [End14]. Diese berechnet zunächst den mittleren Graustufenwert jedes zweidimensionalen Bildes und vergleicht diesen mit dem mittleren Graustufenwert des gesamten Datensatzes. Durch Addition der Differenz aus beiden, wird sichergestellt, dass alle Aufnahmen im Bilderstapel den identischen mittleren Grauwert aufweisen.
- (iii) Nach dem Ausschneiden und Ausrichten des relevanten Bildbereichs folgt die Anwendung von anisotropischen Diffusionsfiltern, um das Rauschen der Rohdaten zu reduzieren [Wei98, Joo17]. Bei diesem Verfahren wird die Diffusion der Pixel imitiert, um hochfrequentes Rauschen effektiv herauszufiltern. Der Diffusionskoeffizient jedes Pixel wird über die Graustufenwerte der acht benachbarten Pixel definiert. Eine zusätzliche Glättung der Graustufenwerte und Korrektur von vereinzelt auftretenden Artefakten wird mit dem Median-Filter erzielt [Joo17]. Dieser ersetzt den Mittelpunkt einer jeden Pixelgruppe mit dem Median-Graustufenwert.

Segmentierung: Das Ziel der Segmentierung ist die Zuordnung jedes Bildpunkts zu den in der Probe enthaltenen Materialphasen (siehe Abbildung 4.14 (b): Pore/schwarz, Nickel/weiß und 8YSZ/grau). Als Kriterium für die Klassifizierung dient der Graustufenwert jedes im Bild enthaltenen Pixels. Die Verteilung der Graustufenwerte aller Bildpixel lässt sich in einem Histogramm darstellen, das für jede Materialphase lokale Maxima aufweist. Die Schwierigkeit der Segmentierung liegt in der Eingrenzung der Graustufenwertebereiche jeder Materialphase.

- **Thresholding:** Die einfachste Möglichkeit, das Histogramm zu unterteilen, bietet das Setzen von einem oder mehreren Schwellwerten (engl. *threshold*) in den Übergangsbereichen zwischen zwei Maximas. Anschließend kann jedem Pixel basierend auf seinem Graustufenwert eine der Materialphasen zugeordnet werden. Die Wahl des Schwellwerts kann (i) global für den gesamten Datensatz oder (ii) lokal für jedes Bild der Serie erfolgen. Die Qualität der Segmentierung wird maßgeblich von der Qualität der gefilter-

ten Bilddaten und der Wahl des Schwellwerts vorgegeben. Ein Nachteil eines globalen Schwellwerts ist die potentielle Fehlsegmentierung aufgrund von eventuell auftretenden (und durch die Filter nicht vollständig kompensierten) Helligkeitsgradienten innerhalb des Bilderstapels. Alternativ kann durch die Wahl von lokalen Schwellwerten diesem Effekt entgegengewirkt werden, indem die Schwellwerte jedes Bildes an die Verschiebung der Histogramme angepasst werden [End14, Joo17].

- **Region Growing:** Insbesondere bei Betrachtung von mehrphasigen Materialsystemen führen schlechte Bildkontraste zu einer starken Überlappung des Graustufenwertebereichs, weswegen das Setzen eines Schwellwerts fehlerbehaftet sein würde. Um diesem Problem entgegenzuwirken wurde am IAM-WET ein *Region Grow*-Algorithmus entwickelt [Joo14, Joo17], der auf den Vorarbeiten von Jørgensen et al. aufbaut [Jør10]. Das Prinzip des Algorithmus liegt im Ausweiten (engl. *growing*) eindeutig zuweisbarer Bildbereiche. Dazu berücksichtigt der Algorithmus bei der Klassifizierung jedes Pixels die Graustufenwerte der benachbarten Pixel. Zunächst wird der Übergangsbereich zwischen zwei lokalen Maxima mit zwei Schwellwerten eingegrenzt. In einem ersten Schritt werden dann basierend auf diesen Schwellwerten nur die Bildpixel klassifiziert, die eindeutig einer Materialphasen zugeordnet werden können. Durch iterative Anwendung von Dilatationsoperatoren werden anschließend die Bereiche der eindeutig zugeordneten Pixel ausgeweitet, sodass die angrenzenden und nicht zugewiesenen Pixel sukzessive ausgefüllt werden. Als Wachstumskriterien dienen (i) der Unterschied der Graustufenwerte zweier benachbarter Pixel und (ii) die Materialphasenzuordnung der benachbarten Pixel. Auf diese Weise werden speziell Fehlsegmentierungen kleiner Pixelbereiche an den Rändern der Partikel verhindert, die ansonsten die bestimmten Mikrostrukturparameter verfälschen würden.

Ergebnisse

Abbildung 4.15 zeigt die aus der FIB/REM-Tomographie berechnete 3D-Rekonstruktion einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Cermet-Anode [Joo14]. Das rekonstruierte Volumen hat eine Größe von $39 \times 12 \times 27 \mu\text{m}^3$ und eine Auflösung von $30 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$ [Joo14, Joo17].

Durch Anwendung komplexer Bildverarbeitungs-Algorithmen, die von Ender und Joos am IAM-WET entwickelt wurden, lassen sich aus der 3D-Rekonstruktion eine Vielzahl von Mikrostrukturparametern extrahieren (siehe Abbildung 4.14 (b)) [End11, End12, Joo14, Joo17]:

- **Volumenanteil ε_i :** Der Volumenanteil jeder Phase i definiert die Zusammensetzung der Kompositelektrode (Gasphase, Nickelphase, 8YSZ-Phase). ε_i berechnet sich aus der **Anzahl der Voxel** N_i , die der spezifischen Phase i zugeordnet sind, dividiert durch die Gesamtzahl aller Voxel N im rekonstruierten Volumen [End11, End12, Joo14, Joo17]:

$$\varepsilon_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j} = \frac{N_i}{N}. \quad (4.24)$$

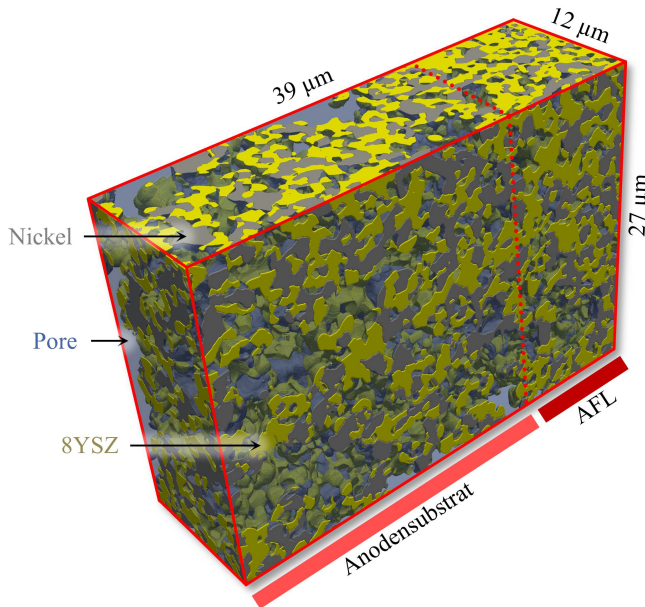


Abbildung 4.15: Dreidimensionale Mikrostrukturerekonstruktion der untersuchten Ni/8YSZ-Cermet-Anode (AFL und AS) auf Basis der FIB/REM-Tomographie [Joo14].

- **Tortuosität τ_i :** Wie in Abschnitt 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben, ist die Tortuosität eine charakteristische Eigenschaft poröser Mikrostrukturen, die ein Maß für die Umwege der Transportpfade in den einzelnen Phasen einer poröser Elektrode ist (elektronischer/ionischer Transport in den Materialphasen und Gastransport im Porenraum). Grundsätzlich existieren verschiedene Methoden zur Bestimmung/Berechnung von τ_i [End11]. Als zuverlässigste Methode hat sich die **Finite-Elemente-Berechnung** einer effektiven Leitfähigkeit (analog zu Gleichung 2.18) bewährt [End11, Joo11, End12, Joo12, Joo17]. Hierzu wird in MathWorks MATLAB™ ein Berechnungsnetz aus der Matrix jeder einzelnen Phase i generiert und der Phase eine feste Festkörper-Leitfähigkeit σ_i zugewiesen. Anschließend wird zwischen Ober- und Unterseite ein elektrisches Feld angelegt (Φ_{IV} und Φ_{GND}) und die Stromdichte j durch das Volumen simuliert. Anwendung von Gleichung 2.8 und 2.9 liefert die Tortuosität der Phase i :

$$\tau_i = \varepsilon_i \cdot \sigma_i \cdot \frac{\Phi_{IV} - \Phi_{GND}}{j}. \quad (4.25)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass die Definition der Tortuosität in der Literatur nicht einheitlich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Tortuosität, wie z. B. in [Joo12, Ebn15] beschrieben, verwendet. Dieser Wert entspricht der tatsächlichen Verlängerung des Strompfades in der zugehörigen Phase und ist somit für die Modellierung effektiver Transportpfade relevant. In der Literatur wird die hier verwendete Größe auch teilweise

als Tortuositätsfaktor bezeichnet und die Quadratwurzel dieser Größe als Tortuosität [Eps89].

- **Partikelgröße ps_i** (in μm): (bzw. Partikeldurchmesser d_i) Das Verfahren zur Berechnung der Partikelgröße basiert auf der **Euklidischen Distanztransformation** (engl. *euclidian distance transformation*) [Mün06]. Dazu wird für jede Phase i ein binäres 3D-Bild erstellt, in dem jedem Voxel der Phase i der Wert 1 und jedem nicht der Phase i zugehörigem Voxel der Wert 0 zugewiesen. In einem nächsten Schritt wird für jeden Voxel mit dem Wert 1 der euklidische Abstand zum nächsten Voxel mit dem Wert 0 berechnet ($d_{\text{direkt}} = 1$ und $d_{\text{diagonal}} = \sqrt{2}$). Dies führt zu einer Entfernungskarte, bei der jeder Voxel die Information über die Entfernung zum nächsten Voxel außerhalb seines Partikels hat. Die Zentren der Partikel sind durch die maximale euklidische Distanz definiert, die wiederum ein Maß für den Partikeldurchmesser d_i ist [End12, Joo17].
- **Oberfläche A_i** (in μm^{-1}): (bzw. Grenzfläche $A_{i/j}$) Die direkte Ermittlung der volumenspezifischen Oberfläche jeder Phase i basierend auf den Oberflächen bzw. Grenzflächen eines Voxelgitters führt zu einer deutlichen Überschätzung der Oberfläche um bis zu 50 % (bei kugelförmigen Partikeln) [Joo17]. Durch Anwendung des **Marching Cubes-Algorithmus** [Lor87] kann die Überschätzung auf ein Maximum von 7 % gesenkt werden [Joo17]. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche jedes Partikels mittels Triangulation approximiert, dessen Lage innerhalb eines Voxels durch die Phase aller acht benachbarten Voxel definiert wird [Lor87, Joo17]. Um die Oberflächen unabhängig von der Größe des rekonstruierten Volumens anzugeben, wird die totale Oberfläche $A_{i,\text{tot}}$ auf das entsprechende Volumen normiert ($A_i = A_{i,\text{tot}}/V_{\text{tot}}$).
- **Dreiphasengrenzlänge l_{TPB}** (in μm^{-2}): Analog zur Oberfläche überschätzt die simple Aufsummierung der Voxelkanten, die alle drei Phasen verbinden, die Dreiphasengrenzlänge ebenfalls um bis zu 50 % (bei kugelförmigen Partikeln) [Joo17]. Realistischer kann die Dreiphasengrenzlänge mit der **Centroid-Methode** nach [Shi10a] bestimmt werden (Fehler $< 5\%$). Dazu werden entlang der Voxelkanten, an denen alle drei Materialphasen angrenzen, die Mittelpunkte der Voxelkanten mit Dreiecken verbunden und anschließend die Schwerpunkte der Dreiecke verbunden [Shi10a, Joo17]. Analog zur Oberfläche wird die TPB-Länge in Form einer TPB-Dichte ausgedrückt, um einen Vergleich von Strukturen mit unterschiedlichen Volumen zu ermöglichen ($l_{\text{TPB}} = l_{\text{TPB,tot}}/V_{\text{tot}}$).

Die mikrostrukturellen Eigenschaften der beiden Anodenschichten (AFL und AS) wurden getrennt analysiert, indem jeweils ein repräsentatives Teilvolumen [Joo12] aus der Gesamtrekonstruktion betrachtet wurde. Die aus der 3D-Rekonstruktion extrahierten Mikrostrukturparameter der untersuchten Experimentalzelle (Abschnitt 3.1) sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Übersicht aller für die TLM-Modellierung relevanten Mikrostrukturgrößen einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Cermet-Anode [Joo14].

Symbol	Größe	Einheit	Anodensubstrat			Anodenfunktionsschicht		
			8YSZ	Ni	Pore	8YSZ	Ni	Pore
ε_i	Volumenanteil	1	0.347	0.238	0.415	0.493	0.302	0.205
τ_i	Tortuosität	1	3.493	5.183	3.034	1.920	3.589	19.239
d_i	Partikelgröße	μm	0.614	0.560	0.820	0.605	0.569	0.450
$A_{i/j}$	Grenzfläche	$\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$	0.68			1.20		
l_{TPB}	Dreiphasen-grenzlänge	$\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$	1.610			2.061		

4.3.4 Räumliche Ausdehnung der Reaktionszone

Neben der Unterscheidung zwischen den Verlustbeiträgen der Reaktions- und Transportprozesse in der Anode liefert der TLM-Ansatz auch Informationen über die räumliche Ausdehnung der elektrochemischen Prozesse. Als Maß für die Ausdehnung wird, wie in Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 eingeführt, üblicherweise die Eindringtiefe λ verwendet, die jedoch lediglich die Position innerhalb der Elektrode definiert, an der 63 % des Ladungstransfers stattgefunden haben. Die Eindringtiefe steht in direkter Abhängigkeit zu der Verteilung der Widerstände innerhalb des TLMs bzw. den Verlustbeiträgen der Reaktions- und Transportprozesse. Neben der räumlichen Ausdehnung unterscheiden sich je nach Elektrodenkonfiguration auch die Verläufe der Stromdichten in den einzelnen Transportpfaden der Elektrode. Im Folgenden werden dazu mögliche Szenarien für ein- und zweischichtige Anoden vorgestellt und erläutert.

4.3.4.1 Einschichtige Elektrode

Im Fall einer einschichtigen Elektrode, kann die Eindringtiefe analytisch mit Gleichung 4.4 für zwei verlustbehaftete Transportpfade oder mit Gleichung 4.6 für einen verlustbehafteten Transportpfad berechnet werden. Die ortsaufgelösten Verläufe der Stromdichten ergeben sich dann aus den Exponentialfunktionen in Gleichung 4.1 bzw. 4.2 für den Fall, dass einer der Transportpfad die Verluste dominiert. Um jedoch alle potentiellen Szenarien wiedergeben zu können, wurden die Stromdichteverläufe mit einem einschichtigen 3CTLM in MathWorks MATLAB™ Simulink simuliert (Anhang A.3) und mit entsprechenden Exponentialfunktionen angefitet (Anhang A.6). In Abbildung 4.16 sind die Stromdichteverläufe für drei Widerstandskonfigurationen einer einschichtigen Anode dargestellt, bei denen jeweils einer der Widerstände im TLM deutlich größer ist als die restlichen.

Je nachdem welcher Widerstand im TLM dominierend ist, ergibt sich ein anderer charakteristischer Verlauf:

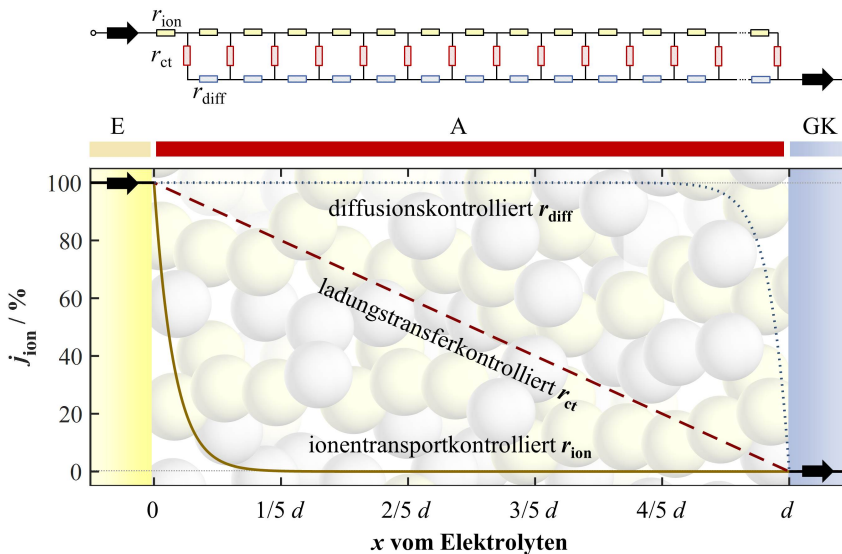


Abbildung 4.16: Ortsaufgelöster Verlauf der ionischen Stromdichte innerhalb des ionischen Pfades einer einschichtigen Anode (modelliert mit einem einschichtigen 3CTLM). Jede Kurve stellt ein Szenario dar, in dem ein Reaktions- oder Transportprozess dominant ist (größter Widerstand) und somit den Verlauf der Stromdichte definiert. (E = Elektrolyt, A = Anode, GK = Gaskanal)

- (i) **Ionentransport:** Ist der Ionentransport der limitierende Prozess so findet der Großteil des Ladungstransfers nahe dem Elektrolyten statt und λ beschreibt die Eindringtiefe ausgehend von der Grenzfläche Anode/Elektrolyt in das Anodenvolumen.
- (ii) **Diffusionstransport:** Wenn jedoch die Diffusionswiderstände dominieren, findet physikalisch bedingt der Großteil des Ladungstransfers erst in der Nähe des Gaskanals statt, sodass die Verluste durch Gasdiffusion minimiert werden. In diesem Fall entspricht λ der Eindringtiefe ausgehend von der Grenzfläche Anode/Gaskanal.
- (iii) **Ladungstransport:** Zuletzt ist auch ein Szenario denkbar, in dem der Ladungstransfer der limitierende Prozess ist. Analog zu einer Parallelschaltung verteilt sich der Strom zu gleichen Teilen über alle Sprossen des TLMs bzw. über das gesamte Elektrodenvolumen, sodass der Verlauf einem linearen Abfall des Stroms im Ionentransportpfad entspricht.

Diese Überlegungen können hilfreich sein, um ein Verständnis zu entwickeln, in welchem Bereich die Elektrode elektrochemisch aktiv ist. In einem nächsten Schritt kann gezielt dieser Bereich hinsichtlich Minimierung der dort auftretenden Verluste optimiert werden. Außerdem kann der Einfluss lokaler Alterungsphänomene auf die Elektrochemie abgeschätzt werden. Die aufgeführten Szenarien können gleichermaßen auf eine Elektrodenkonfiguration übertragen werden, bei denen die elektronischen Verluste die Gasdiffusionsverluste deutlich überwiegen.

In diesem Fall ersetzt der elektronische Transportwiderstand r_{el} den Diffusionswiderstand r_{diff} im TLM.

Zusätzlich zu den extremen Widerstandskonfigurationen aus Abbildung 4.16 ergeben sich auch für die Übergangsbereiche charakteristische Stromverläufe, die in Abbildung 4.17 gezeigt sind und sich in drei Kategorien einordnen lassen.

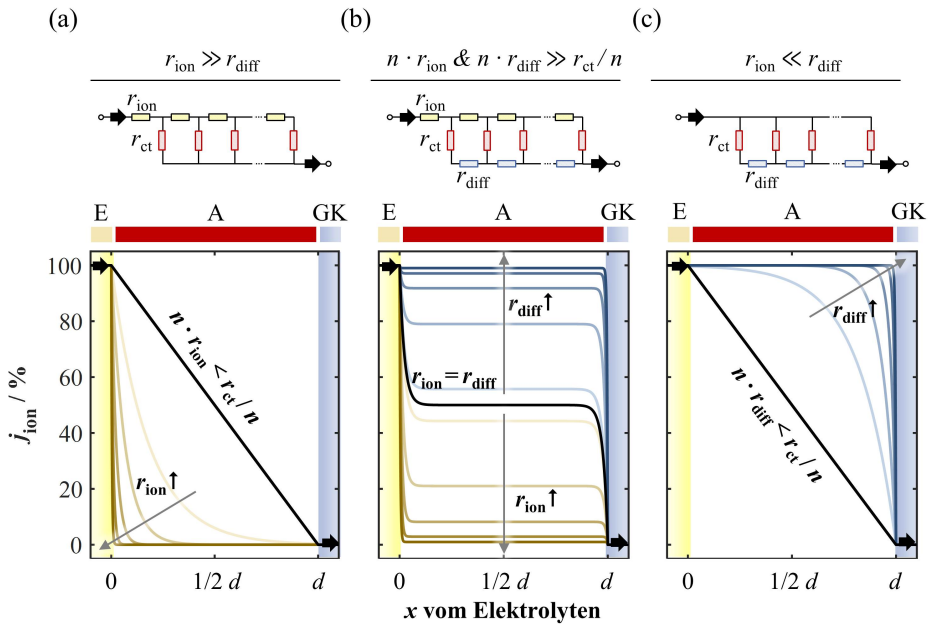


Abbildung 4.17: Ortsaufgelöster Verlauf der ionischen Stromdichte innerhalb einer einschichtigen Anode für unterschiedliche Verhältnisse zwischen den TLM-Widerständen: (a) Einfluss des ionischen Pfades bei vernachlässigbaren Diffusionsverlusten. (b) Einfluss des ionischen und Gastransportpfades bei vernachlässigbaren Ladungstransferverlusten. (c) Einfluss des Gastransportpfades bei vernachlässigbaren ionischen Verlusten. (E = Elektrolyt, A = Anode, GK = Gaskanal)

- (a) $r_{ion} \ll r_{diff}$: Sind die Verluste durch den Gastransport vernachlässigbar, ergibt sich die Ausdehnung der Reaktionszone direkt aus dem Verhältnis zwischen ionischem und dem Ladungstransfer-Widerstand. Steigt der ionische Widerstand, verkleinert sich die Reaktionszone und umgekehrt.
- (b) $n \cdot r_{ion} \ \& \ n \cdot r_{diff} \gg r_{ct}/n$: Für den Fall, dass der Ladungstransfer vernachlässigbar ist und die Widerstände im ionischen und diffusiven Transportpfad gleich groß sind, setzt sich der Stromdichteverlauf aus einer Exponentialfunktion mit positiven (Gleichung 4.1) und einer Exponentialfunktion mit negativen Exponenten (Gleichung 4.2) zusammen. Gleichen sich die Widerstände in beiden Transportpfaden, befindet sich in der Mitte der Anode ein Reststrom von 50 % im ionischen Pfad und der Ladungstransfer beschränkt sich auf die Randbereiche. Falls der Widerstand in einem der Transportpfade den anderen

übertagt, verschiebt sich der Verlauf vertikal in Richtung des Transportpfads mit dem geringeren Widerstand.

- (c) $r_{\text{ion}} \gg r_{\text{diff}}$: Bei einem vernachlässigbaren Ionentransport gelten die gleichen Überlegungen wie in Fall (a). Lediglich verschiebt sich die Reaktionszone, wie bereits erwähnt, an die Grenzfläche zum Gaskanal.

4.3.4.2 Zweischichtige Elektrode

Für eine Elektrode aus zwei oder mehr Schichten kann die Eindringtiefe nicht mehr analytisch berechnet werden, sondern muss direkt aus dem orts aufgelösten Stromverlauf bestimmt werden. Mit dem in Anhang A.6 eingeführten Simulink-Modell lässt sich der Stromverlauf entlang einer zweischichtigen Anode für verschiedene Widerstandskonfigurationen simulieren. Über vordefinierte Auslesestellen kann der Strom im ionischen Pfad für diskrete Abstände zum Elektrolyten extrahiert werden (höhere Auflösung in der AFL). Den kontinuierlichen Verlauf des Stroms entlang der gesamten Anode erhält man durch Approximation der diskreten Stützstellen mit einer Superposition der Exponentialfunktionen in Gleichung 4.1 und 4.2. Grundsätzlich unterscheiden sich die Widerstandsverteilungen der beiden Schichten (*hier*: AFL und AS) aufgrund unterschiedlicher Materialien oder Mikrostrukturen. Dadurch ergibt sich für jede der Schichten ein anderer charakteristischer Verlauf. Betrachtet man den Verlauf der kombinierten Schicht, so setzt sich dieser aus den Einzelverläufen der beiden separaten Schichten zusammen, die im Übergangsbereich verzerrt werden (siehe Abbildung 4.18):

$$j_{\text{ion}}(x) = j_{\text{ion,AFL}}(x) + j_{\text{ion,AS}}(x). \quad (4.26)$$

Der verzerrte Stromverlauf innerhalb der elektrolytnahen Schicht (*hier*: AFL) ergibt sich aus:

$$j_{\text{ion,AFL}}(x) = j_0 \cdot \left(c_1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{\text{AFL}}}\right) + c_2 \cdot \left(1 - c_3 \cdot \exp\left(\frac{x - (d_{\text{AFL}} - c_4)}{\lambda_{\text{AFL}}}\right)\right) \right), \quad (4.27)$$

mit der im Simulink-Modell angelegten Stromdichte j_0 . Im Vergleich zur Einzelschicht folgt der verzerrte Stromverlauf in der gaskanalnahen Schicht (*hier*: AS) unter Berücksichtigung des Abstands d_{AFL} zum Elektrolyten aus:

$$j_{\text{ion,AS}}(x) = j_0 \cdot \left(c_5 \cdot \exp\left(-\frac{x - (d_{\text{AFL}} - c_4)}{\lambda_{\text{AS}}}\right) + c_6 \cdot \left(1 - c_7 \cdot \exp\left(\frac{x - (d_{\text{AFL}} + c_4)}{\lambda_{\text{AS}}}\right)\right) \right). \quad (4.28)$$

Somit kann für alle möglichen Widerstandskonfigurationen in beiden Schichten der orts aufgelöste Verlaufs des ionischen Stroms in einer zweischichtigen Elektrode mit vier Exponentialfunktionen und einem Satz von sieben Fit-Parametern c_1 bis c_7 eindeutig beschrieben werden. Unter der Annahme, dass die Verluste in den Transportpfaden dominieren ($n \cdot r_{\text{ion}} \& n \cdot r_{\text{diff}} \gg r_{\text{ion}}/n$),

entspricht die Gewichtung der Exponentialfunktionen dem Verhältnis der Transportwiderstände und die Anzahl der Fit-Parameter reduziert sich zu einem (c_{Fit}):

$$j_{\text{ion,AFL}}(x) = j_0 \cdot \left(a_{\text{ion,AFL}} \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{\text{AFL}}}\right) + a_{\text{diff,AFL}} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{x - (d_{\text{AFL}} - c_{\text{Fit}})}{\lambda_{\text{AFL}}}\right)\right) \right), \quad (4.29)$$

und

$$j_{\text{ion,AS}}(x) = j_0 \cdot \left(a_{\text{ion,AS}} \cdot \exp\left(-\frac{x - (d_{\text{AFL}} - c_{\text{Fit}})}{\lambda_{\text{AS}}}\right) + a_{\text{diff,AS}} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{x - (d_{\text{AFL}} + d_{\text{AS}})}{\lambda_{\text{AS}}}\right)\right) \right), \quad (4.30)$$

wobei $a_{\text{ion},i} = r_{\text{ion},i}/(r_{\text{ion},i} + r_{\text{diff},i})$ und $a_{\text{diff},i} = r_{\text{diff},i}/(r_{\text{ion},i} + r_{\text{diff},i})$ ist.

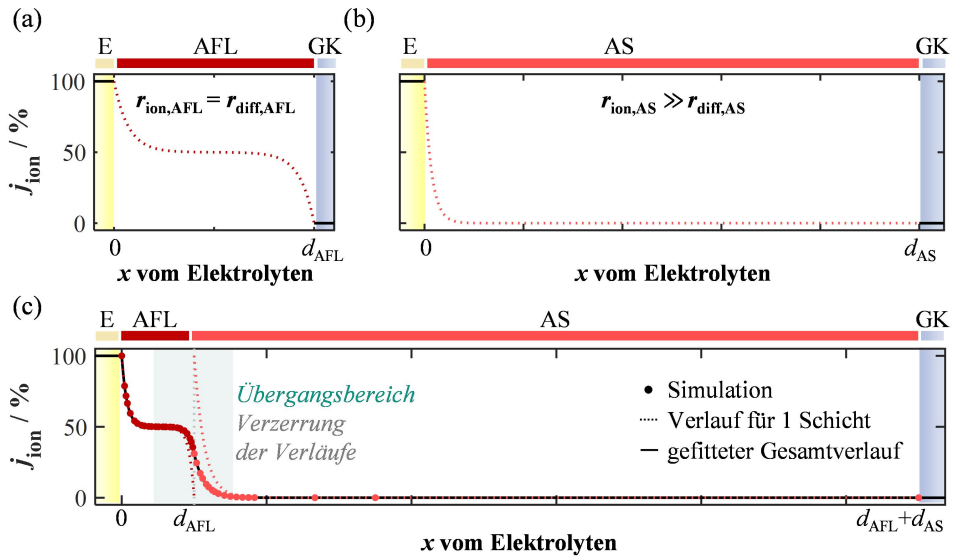


Abbildung 4.18: Ortsaufgelöster Verlauf der ionischen Stromdichte innerhalb einer zweischichtigen Anode. (a,b) zeigen die theoretischen Verläufe der ortsaufgelösten Stromdichten bei separater Betrachtung von AFL und AS als einzelne Schicht. In der simulierten AFL sind die Transportverluste durch ionischen und Gastransport gleich groß. Im stark porösen AS sind die Gastransportverluste vernachlässigbar. (c) Verlauf der Stromdichte für eine aus AFL und AS zusammengesetzte Anodenschicht. Im Übergangsbereich ($x = d_{\text{AFL}}$) zwischen den gekoppelten Schichten werden die theoretischen Verläufe der einzelnen Schichten verzerrt. (E = Elektrolyt, GK = Gaskanal)

Die Auswertung und Approximation der Stromverläufe erfolgt skriptbasiert in MathWorks MATLAB™ mit dem in Anhang A.6 aufgeführten Algorithmus. Die mathematische Funktion zur Beschreibung des Stromverlaufs kann systematisch für Elektroden aus mehr als zwei Schichten erweitert werden, indem man zu Gleichung 4.26 für jede weitere Schicht um zwei ver-

zerzte, und um die Schichtdicken der vorherigen Schichten verschobene, Exponentialfunktionen hinzufügt.

Zur Bewertung der räumlichen Ausdehnung einschichtiger Elektroden wird in der Literatur üblicherweise die bereits eingeführte Eindringtiefe λ verwendet [Eul60, Bis00, Mac06, Son08b]. Eine vergleichbare Größe lässt sich auch aus dem Verlauf der Stromdichte in mehr als einer Schicht bestimmen, indem man aus dem kontinuierlichen Verlauf die Position identifiziert, in der bereits 63 % des ionischen Stroms umgewandelt sind.

5 Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebniskapitel ist in drei Abschnitte unterteilt, die jeweils verschiedene Aspekte und Möglichkeiten der TLM-Modellierung beleuchten:

5.1. Modellvergleich: Zunächst wird überprüft, inwiefern die in Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 eingeführten TLM-Ansätze geeignet sind, die Reaktions- und Transportprozesse in zweischichtigen Anoden wiederzugeben. Dazu wird die Anwendbarkeit der TLM-Modelle auf EIS-Messungen an ASCs untereinander und mit dem bereits etablierten Modell mit zwei RQ-Gliedern (Abschnitt 4.2) verglichen. Die Validierung erfolgt für eine große Bandbreite von Betriebsbedingungen sowie für verschiedene Zellgeometrien. Zudem wird aufgezeigt, welche Vorteile die Modellierung mit physikalisch motivierten TLM-Modellen bei geeigneter Parametrierung bietet.

5.2. Elektrodenoptimierung: Im zweiten Abschnitt werden die physikalischen Zusammenhänge der TLM-Ansätze genutzt, um eine modellgestützte Optimierung von zweischichtigen Cermet-Anoden durchzuführen. Ziel der Optimierung ist es, die Polarisationsverluste, die durch die Reaktions- und Transportprozesse in den beiden Anodenschichten (AFL und AS) verursacht werden, zu minimieren. Dazu wird sukzessive für jede Anodenschicht eine optimale Auslegung (i) der Materialzusammensetzung, (ii) der Mikrostruktur und (iii) der Schichtdicke bestimmt, die sich je nach Wahl des angestrebten Betriebsfensters erheblich unterscheiden kann.

5.3. Schwefelvergiftung: Im letzten Abschnitt wird die Vergiftung der Anodenelektrochemie im Betrieb mit schwefelhaltigen Brenngasen mit Hilfe der EIS messtechnisch untersucht. Durch Auswertung der Impedanzspektren mit den TLMs kann erstmals die resultierende Hemmung der Ladungstransferreaktion und die damit verbundene Ausdehnung der Reaktionszone quantifiziert werden. Auf Basis von experimentellen Ergebnissen wird das TLM parametrierung, um die Schwefelvergiftung der Anode zu präzisieren. Abschließend werden experimentell und simulativ Empfehlungen formuliert, um die Schwefeltoleranz der ASC zu erhöhen.

5.1 Vergleich der Modellansätze

5.1.1 Validierung des TLM-Ansatzes

Um die verschiedenen Modellierungsansätze der Elektrochemie in zweischichtigen Anoden zu bewerten, werden in diesem Abschnitt der in Abschnitt 4.3.1 eingeführte Modellansatz 2CTLM und der etablierte Ansatz der Modellierung mit zwei RQ-Gliedern (Abschnitt 4.2) parametrisiert und bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf Messungen einer realen Zelle verglichen. Die Ersatzschaltbilder für die Vollzelle werden im Folgenden mit ESB(2CTLM) und ESB(2RQ) bezeichnet. Die Validierung der Modellierungsansätze erfolgt durch den Vergleich von gemessenen und simulierten Spektren für Variationen der Temperatur und der Brenngaszusammensetzung.

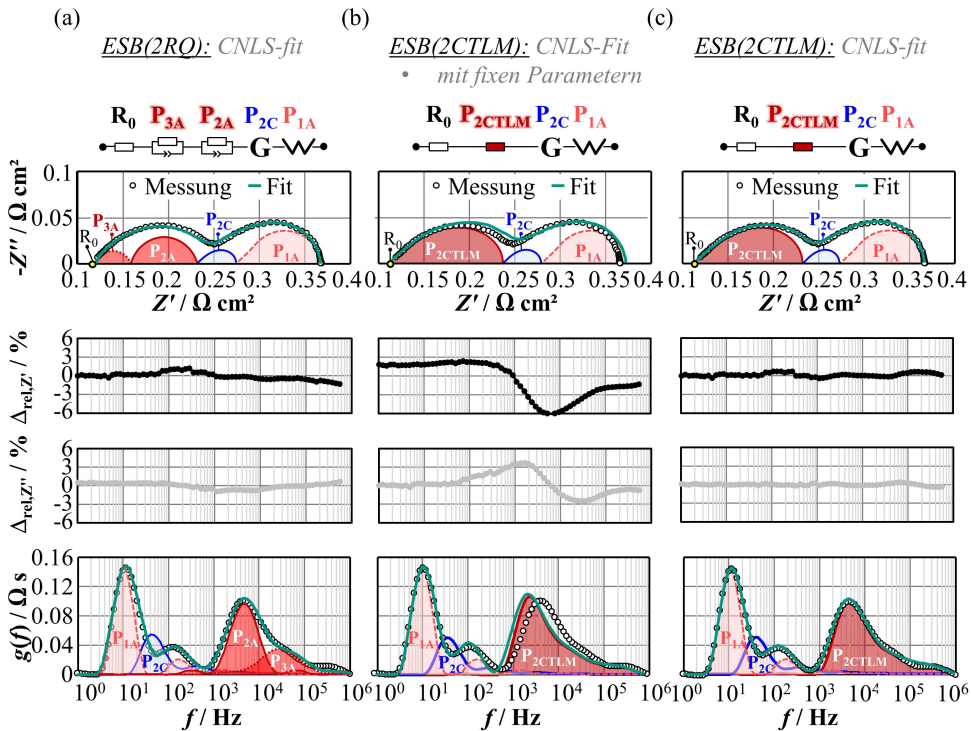


Abbildung 5.1: Gemessene und simulierte Impedanzspektren, relative Fehler für Real- ($\Delta_{rel,Z'}$) und Imaginärteile ($\Delta_{rel,Z''}$) sowie DRT der gemessenen und simulierten Spektren für: (a) Das etablierte ESB mit zwei RQ-Elementen. (b) Das 2CTLM parametrisiert mit Material- und Mikrostruktureigenschaften bestimmt aus individuellen Experimenten. (c) Das an den gemessenen Spektren angefitete 2CTLM bei Verwendung der Parametrierung aus (b) zur Initialisierung des CNLS-Fits. Die Übereinstimmung zwischen den Fitergebnissen und dem gemessenen Impedanzspektrum (hier dargestellt für 720 °C, 20 % befeuchteter Wasserstoff als Brenngas und Umgebungsluft als Oxidationsmittel, OCV-Bedingung) ist repräsentativ für alle durchgeführten Messungen. [Zell# Z1_188]

Da es sich beim ESB(2RQ) lediglich um ein semi-empirisches Modell handelt, das keine vollständige physikalisch Bedeutung hat, können die benötigten Parameter nur durch Anpassung des ESBs an Impedanzmessungen mittels CNLS-Fit bestimmt werden. Zur Optimierung des Anpassungsalgorithmus wurde in dieser Arbeit ein erweitertes Qualitätskriterium angewandt, das neben Real- und Imaginärteil der Impedanz auch die Übereinstimmung mit der DRT berücksichtigt (Abschnitt 2.7). Mit der Vorgabe geeigneter Startparameter und den aus der DRT ermittelten Grenzen kann mit dem ESB(2RQ) eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden (siehe Abbildung 5.1 (a)). Über dem gesamten Frequenzbereich liegt der Anpassungsfehler des etablierten Modells unter 2 %. Eine sinnvolle Trennung und Quantifizierung des überlappenden Gasdiffusionsprozesses P_{1A} und der kathodischen Polarisation P_{2C} wurde durch zusätzliche EIS-Messungen mit einem definierten CO/CO_2 -Gasgemisch auf der Brenngasseite erreicht [Leo08b, End10].¹

Die Parametrierung des ESBs(2CTLm) kann auf zwei verschiedene Varianten erfolgen. Analog zum Modell ESB(2RQ) ist eine Parametrierung durch (i) Anpassung des Modells an die Messung möglich, wodurch der Mehrwert des Modellansatzes jedoch verloren geht. Die physikochemisch sinnvollen Modellgleichungen des 2CTLms ermöglichen zudem eine (ii) Parametrierung des Modells mit Hilfe von Mikrostruktur- und Materialeigenschaften aus individuellen Experimenten (Modellanoden, Leitfähigkeitsmessungen und FIB/REM-Tomographie; Abschnitt 4.3.3). Bei dieser Variante der Parametrierung ist es nicht notwendig, das Modell an die Messung anzupassen und die gemessenen Spektren dienen einzig zur unabhängigen Validierung des Modells und der hinterlegten Modellgleichungen.

Zunächst wurde die Anwendbarkeit eines vollständig parametrisierten 2CTLms im Ersatzschaltbild der Vollzelle untersucht (siehe Abbildung 5.1 (b)). Dazu wurden sämtliche TLM-Parameter während des CNLS-Fits festgehalten. Lediglich die Parameter P_{1A} (Gasdiffusionsprozess im Substrat) und P_{2C} (Sauerstoffreduktionsreaktion in der MIEC-Kathode) wurden mit den gleichen Ausgangsparametern und Grenzen wie im Fall des ESB(2RQ) angepasst. Bei Anwendung des 2CTLms mit festen Parametern, ergibt sich bereits eine recht gute Übereinstimmung für das Impedanzverhalten der AFL ($P_{2\text{CTLm}}$). Die Diskrepanz zwischen Messung und Modell liegt marginal über dem Fehler des ESB(2RQ)s. Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei diesem Ansatz sämtliche Parameter aus individuellen Experimenten stammen und an unterschiedlichen Proben bestimmt wurden, die mit mikrostrukturellen Parametern aus der FIB/REM-Rekonstruktionen auf die Elektrodenstruktur der realen Zelle kalibriert wurden. Abweichungen der Modellproben und der Elektrodenstruktur (z. B. klar strukturierte Modellanode im Vergleich zu der als homogen angenommenen TPB-Verteilung in einer gesinterten Cermet-Anode) beeinflussen direkt das Anpassungsergebnis. In Anbetracht der Tatsache, dass alle angewandten Methoden als nicht fehlerfrei anzunehmen sind, ist ein Modellfehler unter 3 % (Z') bzw. 6 % (Z'') äußerst akzeptabel.

¹ Aufgrund der größeren molaren Maße von CO/CO_2 im Vergleich zu $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ verschiebt sich der Gasdiffusionsprozess P_{1A} zu niedrigeren Frequenzen, wodurch der darunterliegende Kathodenprozess P_{2C} freigelegt wird.

Ein wesentliche Verbesserung der Übereinstimmung kann erzielt werden, indem die oben genannten TLM-Parameter als Startwerte für den CNLS-Fit verwendet werden. Die Modifikation dieser Parameter in der Anpassungsroutine (innerhalb angemessener Grenzen) ermöglicht eine noch geeignetere Modellparametrierung (siehe Abbildung 5.1 (c)). Die relativen Fehler zwischen EIS-Messung und CNLS-Fit für Real- und Imaginärteil liegen über dem gesamten relevanten Frequenzbereich unter 1 %.

Die berechneten DRTs der beiden Modellansätze (ESB(2RQ) und ESB(2CTLM)) stimmen sehr gut mit den aus den erfassten EIS-Daten berechneten DRTs überein. Nur innerhalb der höchsten Frequenzdekade (100 kHz bis 0.5 MHz) ist ein leichter Unterschied zwischen den DRTs beider Modelle und den gemessenen Spektren zu beobachten.²

Abbildung 5.2 vergleicht die ausgewerteten Impedanzspektren und die zugehörigen DRTs der Anodenelektrochemie ($P_{2A}+P_{3A}$ bzw. P_{2CTLM}). Der Vergleich zeigt eindeutig, dass bei sinnvoller Anwendung der beiden Modellansätze die Unterschiede vernachlässigbar sind. Einzig die Simulation des 2CTLMs mit fixen Parametern zeigt eine etwas höhere Polarisation und eine geringere Prozessfrequenz aufgrund der bereits erwähnten Abweichung in der Zellherstellung.

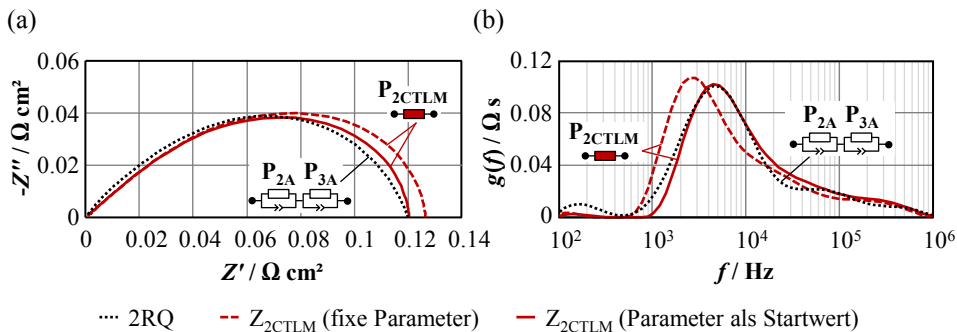


Abbildung 5.2: Vergleich der (a) angefitzten und simulierten Teilimpedanzen der anodenseitigen Elektrochemie ($P_{2A} + P_{3A}$ bzw. P_{2CTLM}) und (b) der aus den Teilimpedanzen berechneten DRTs (siehe Abbildung 5.1).

Um die Anwendbarkeit beider Modellansätze für den gesamten relevanten Betriebsbereich zu bestätigen, wurden die Anpassungsergebnisse des etablierten ESBs(2RQ) und des ESBs(2CTLM) für Variationen von Temperatur und Gaszusammensetzung verglichen (siehe Tabelle 5.1). Abbildung 5.3 (a) zeigt einen Vergleich der CNLS-Fitergebnisse beider Modelle für unterschiedliche Brenngasbefeuchtungen von 5.5 bis 59.7 % bei 800 °C. In Abbildung 5.3 (b) werden die Modelle bei einer konstanten Brenngasbefeuchtung von 20 % für verschiedene Temperaturen verglichen. Die dargestellte elektrochemische Polarisation der Anoden $ASR_{\text{Echem,Anode}}$ ent-

² Beim Vergleich der Teilspektren in der DRT mit dem Gesamtverlauf der DRT ist zu beachten, dass aufgrund der Regularisierung das Prinzip der Superposition auf den DRT-Verlauf nicht anwendbar ist. Daher unterschieden sich im Allgemeinen die Formen der Summierung der Prozess-DRTs von der direkten Berechnung der DRT aus dem gemessenen Impedanzspektrum (grüne Linie), wobei die Flächen unterhalb beider Kurven per Definition gleich sein müssen.

spricht dem Gesamtwiderstand des 2CTLMs ($R_{2\text{CTLM}}$; Kreis) bzw. der Summe des ASRs der beiden seriellen RQ-Elemente ($R_{2A}+R_{3A}$; Quadrat). Die gemessenen und simulierten Impedanzspektren sowie DRTs der Variationen sind in Anhang A.7 aufgeführt.

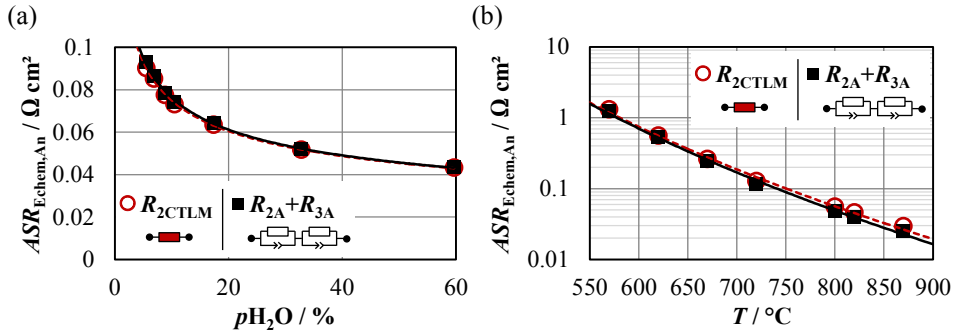


Abbildung 5.3: CNLS-Fitergebnisse beider Modellierungsansätze (2 RQ-Elemente bzw. 2CTLM) für a) eine H_2O -Variation von 5,5 bis 59,7 % bei 800 °C und b) eine Temperaturvariation von 570 bis 870 °C bei einer Brenngasbefeuchtung von 20 %.

Tabelle 5.1: Betriebsbedingungen der EIS-Messungen. Die Zusammensetzung des Brenngases und die Temperatur wurden unabhängig voneinander variiert. Alle Messungen wurden unter OCV-Bedingung mit einem anodischen und kathodischen Durchfluss von 250 sccm aufgenommen.

Temperatur °C	$p\text{H}_2$,Anode %	$p\text{H}_2\text{O}$,Anode %	$p\text{O}_2$,Kathode %	$p\text{N}_2$,Kathode %	
800	↑	94.5	5.5	↑	
		93.1	6.9	↑	
		91.2	8.8	↑	
		89.5	10.5	21	79
	↓	82.6	17.4	↓	↓
570 620 670 720 800 820 870		67.1	32.9	↓	↓
		40.3	59.7	↓	↓
	↑	↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	↑
	↑	80	20	21	79
	↓	↓	↓	↓	↓

Über den gesamten untersuchten Betriebsbereich ist die Abweichung der Anpassungsergebnisse beider Modellierungsansätze sehr gering und liegt unterhalb von 6 %. Diese Ergebnisse zeigen, dass beide Modellierungsansätze die gemessenen Spektren mit hoher Genauigkeit wiedergeben können und somit geeignet sind um das elektrochemische Verhalten der Anode in Bezug auf die Gesamtpolarisation zu beschreiben.

5.1.2 Physikalische Interpretierbarkeit

5.1.2.1 Quantifizierung der Reaktions- und Transportprozesse

Während das etablierte ESB(2RQ) einfacher zu implementieren ist und direkt aus der DRT parametrisiert werden kann, bietet der TLM-Modellierungsansatz den Vorteil, alle relevanten Reaktions- und Transportprozesse in der Ni/8YSZ-Cermet-Anode einzeln zu berücksichtigen. So ermöglicht das eingeführte 2CTLM, die Verlustbeiträge der Ladungstransferreaktion an der TPB und des ionischen Transports innerhalb der 8YSZ-Matrix aufzutrennen und zu quantifizieren. Die Verlustbeiträge dieser beiden Prozesse korrelieren direkt mit den Material- und Mikrostruktureigenschaften. Über die Zusammenhänge aus Gleichung 4.11 und 4.13 ist es möglich, den Einfluss dieser Eigenschaften auf das elektrochemische Verhalten der Anode gezielt zu untersuchen.

Abbildung 5.4 (a) veranschaulicht die Abhängigkeit der materialspezifischen Parameter σ_{ion} (Kreise) und LSR_{ct} (Quadrate) von der Brenngasbefuchtung. Die Parameter wurden durch Anwendung der Gleichungen 4.11 und 4.13 auf die aus dem CNLS-Fit bestimmten TLM-Widerstände r_{ion} und r_{ct} unter Berücksichtigung der Mikrostruktur aus Tabelle 4.7 [Joo14] berechnet. Die Temperaturabhängigkeiten der materialspezifischen Parameter sind in Abbildung 5.5 (a) dargestellt.

Wie zu erwarten ist, nimmt der berechnete LSR_{ct} mit zunehmender Befuchtung und Temperatur ab. Die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} zeigt keine Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung, aber steigt mit höheren Temperaturen an. Im Gegensatz zu den materialspezifischen Parametern zeigen die beiden RQ-Elemente im ESB(2RQ) (R_{2A} und R_{3A}) keine physikalisch sinnvolle Abhängigkeit von der Brenngasbefuchtung (siehe Abbildung 5.4 (b)). Die Auswertung des CNLS-Fits für die Temperaturvariation ergibt für beide RQ-Elemente eine ähnliche Temperaturabhängigkeit.

Um die physikalische Sinnhaftigkeit der aus dem CNLS-Fit berechneten materialspezifischen Parameter zu bewerten, werden die in Abbildung 5.4 (a) und 5.5 (a) mit experimentellen Daten aus Leitfähigkeitsmessungen (Abschnitt 4.3.3.2) und EIS-Messungen an Modellanoden (Abschnitt 4.3.3.3) [Utz10, Utz11a] verglichen. Die experimentellen Ergebnisse wurden interpoliert, um alle gemessenen Brenngaszusammensetzungen abzudecken (gestrichelte Linie).

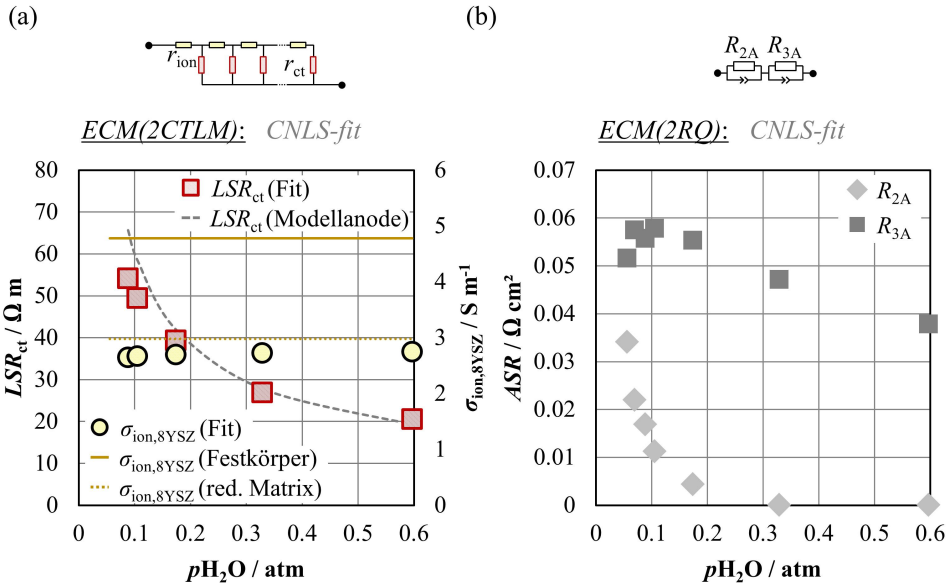


Abbildung 5.4: Die CNLS-Fitergebnisse für variierende Brenngasbefeuchtung bei 800 °C. (a) zeigt den materialspezifischen Ladungstransferwiderstand LSR_{ct} und die Leitfähigkeit $\sigma_{ion,8YSZ}$ im Vergleich mit experimentellen Daten [Utz10, Utz11a]. Beide Größen wurden unter Berücksichtigung der Mikrostruktureigenschaften direkt aus den TLM-Parametern r_{ct} und r_{ion} berechnet. (b) zeigt die individuellen Verlustanteile der beiden RQ-Elemente (R_{2A} und R_{3A}) im ESB(2RQ).

Für alle untersuchten Betriebsbedingungen liegt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem aus dem CNLS-Fit berechneten und dem aus EIS-Messungen an Modellanoden ermittelten LSR_{ct} . Die Temperaturabhängigkeiten der Materialparameter sind durch ihre Aktivierungsenergien festgelegt. Sowohl für LSR_{ct} als auch für σ_{ion} stimmen die Aktivierungsenergien von CNLS-Fit und Experiment sehr gut überein ($E_{Akt,LSR,Fit} = 1.028$ eV zu $E_{Akt,LSR,Exp} = 1.01$ eV und $E_{Akt,\sigma,Fit} = 0.887$ eV zu $E_{Akt,\sigma,Exp} = 0.867$ eV). Dahingegen erlauben die Aktivierungsenergien der beiden RQ-Elemente ($E_{Akt,R2A} = 1.073$ eV und $E_{Akt,R3A} = 1.108$ eV) keine sinnvolle Korrelation zu den zugrunde liegenden physikalischen Prozessen. Der Absolutwert der bestimmten Leitfähigkeit σ_{ion} aus dem CNLS-Fit liegt deutliche 40 % unterhalb der Festkörperleitfähigkeit von Ni-freiem 8YSZ und 10 bis 20 % unterhalb der am (mit Nickel reduzierten) 8YSZ-Skelett gemessenen Leitfähigkeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der durchgeführte Vergleich zwischen aus dem CNLS-Fit berechneten und experimentell bestimmten Materialparametern eine sehr gute Übereinstimmung, sowohl der Absolutwerte als auch der Parameterabhängigkeiten, aufzeigt. Trotz der Tatsache, dass unterschiedliche Modellsysteme und Charakterisierungsansätze zur Bestimmung der TLM-Parameter angewendet wurden, sind die Abweichungen sehr gering (3 bis 20 %). Somit ist nachgewiesen, dass Materialparameter, die an Modellsystemen ausgewertet wurden,

durch Kalibrierung mit entsprechenden Mikrostrukturparametern, auf reale Elektrodenstrukturen transferiert werden können.

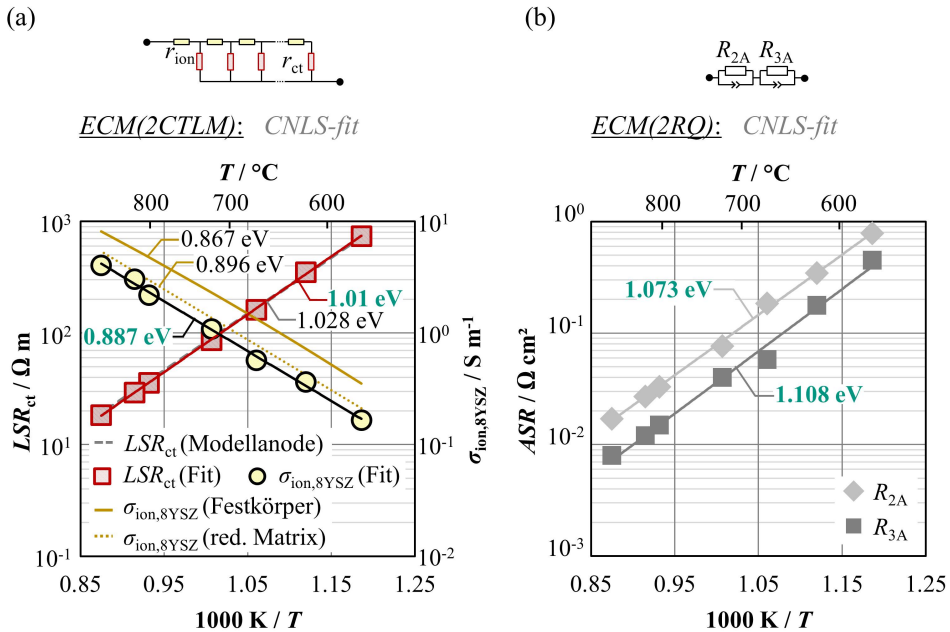


Abbildung 5.5: Die CNLS-Fitergebnisse für variierende Temperaturen und einer Brenngasbefeuchtung von 20 %. (a) zeigt den material-spezifischen Ladungstransferwiderstand LSR_{ct} und die Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ion},8\text{YSZ}}$ im Vergleich mit experimentellen Daten [Utz10, Utz11a]. Beide Größen wurden unter Berücksichtigung der Mikrostruktureigenschaften direkt aus den TLM-Parametern r_{ct} und r_{ion} berechnet. (b) zeigt die individuellen Verlustanteile der beiden RQ-Elemente (R_{2A} und R_{3A}) im ESB(2RQ).

5.1.2.2 Schwierigkeit der TLM-Modellierung

Eine sinnvolle Auswertung von Messdaten mit Hilfe eines TLMs ist nur dann gegeben, wenn die Startwerte für den CNLS-Fit mit großer Sorgfalt gewählt werden. Neben der komplexeren Implementierung, ist die Parametrierung eine der bedeutenden Herausforderungen der TLM-Modellierung. Im Folgenden wird beispielhaft demonstriert, inwiefern eine nicht eindeutige Parametrierung des 2CTLMs zu falschen Interpretation führen kann.

In Abbildung 5.6 sind die CNLS-Fitergebnisse für verschiedene Kombinationen der TLM-Widerstände r_{ct} und r_{ion} dargestellt. Ausgehend von der physikalisch korrekten Parametrierung (Abschnitt 4.3.3) wurde dazu der aus dem CNLS-Fitergebnis in Abbildung 5.1 resultierende Ladungstransferwiderstand r_{ct} (0.31 $\Omega \mu\text{m}$; ii, grüne Linie) um eine (0.031 $\Omega \mu\text{m}$; iii, gelbe Linie) und zwei (0.0031 $\Omega \mu\text{m}$; iv, rote Linie) Größenordnungen reduziert. Obwohl die Werte für r_{ct} über zwei Größenordnungen variieren, ergeben alle drei CNLS-Fits das gleiche Impedanzspektrum sowie DRT und ASR-Werte.

Die Ursache für die nicht eindeutige Lösung (bzw. Werte der TLM-Parameter) des CNLS-Fits hängt mit den zugrunde liegenden Modellgleichungen zusammen. Vergleicht man die Wertepaare von r_{ct} und r_{ion} in Abbildung 5.6, erkennt man, dass die Verkleinerung von r_{ct} durch eine umgekehrt proportionale Erhöhung von r_{ion} kompensiert wird. Der Zusammenhang zwischen den Widerstandswerten ist mathematisch über den Vorfaktor der 2CTLM-Impedanz (Gleichung 4.5) $y = \lambda \cdot \chi_1$ begründet, der sich mit Gleichung 4.6 vereinfachen lässt zu $y = \sqrt{\zeta \cdot \chi_1} = \sqrt{a \cdot \zeta \cdot 1/a \cdot \chi_1}$. Die coth-Funktion in Gleichung 4.5 ist ungefähr 1 solange $\lambda < d$ gilt, was für alle gezeigten r_{ct} -Werte (ii bis iv) der Fall ist.

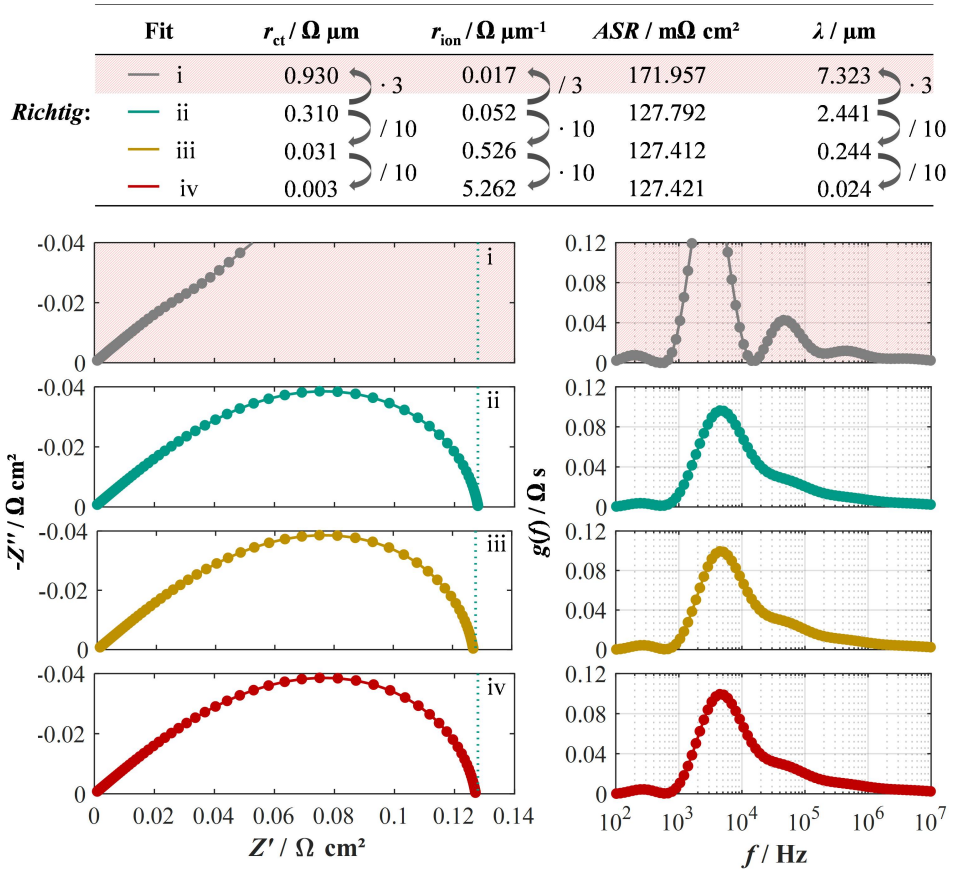


Abbildung 5.6: Simulierte 2CTLM-Impedanzspektren und die aus der Impedanz berechnete DRT für verschiedene Kombinationen von Ladungstransfer- (r_{ct}) und Ionenwiderstand (r_{ion}).

Neben der Auftrennung der zugrunde liegenden Reaktions- und Transportprozesse liefert das TLM auch Informationen über die räumliche Ausdehnung der Reaktionszone in das Anodenvolumen, die über die Eindringtiefe λ quantifiziert wird. Um die Verluste der Anodenelektrochemie minimal zu halten, sollte λ die Dicke der AFL nicht überschreiten. Über Gleichung 4.6 korreliert die aus dem CNLS-Fit ermittelte Eindringtiefe direkt mit den TLM-Widerständen

und hängt somit stark von der Vorparametrierung des TLMs ab (siehe Abbildung 5.6). Dadurch liegen nicht nur die Widerstände der Reaktions- und Transportprozesse bis zu zwei Größenordnungen auseinander, sondern auch die Eindringtiefe variiert je nach Widerstandskombination von 0.024 bis 2.4 μm (siehe Abbildung 5.7). Erst bei einer erheblichen Erhöhung von r_{ct} (0.93 $\Omega \mu\text{m}$; i, graue Linie) kann keine Übereinstimmung mehr zwischen den gemessenen und simulierten Impedanzspektren mehr erreicht werden. In diesem Fall würde zudem λ die Dicke der AFL überschreiten, sodass der 2CTL-M-Ansatz seine Gültigkeit verlieren würde.

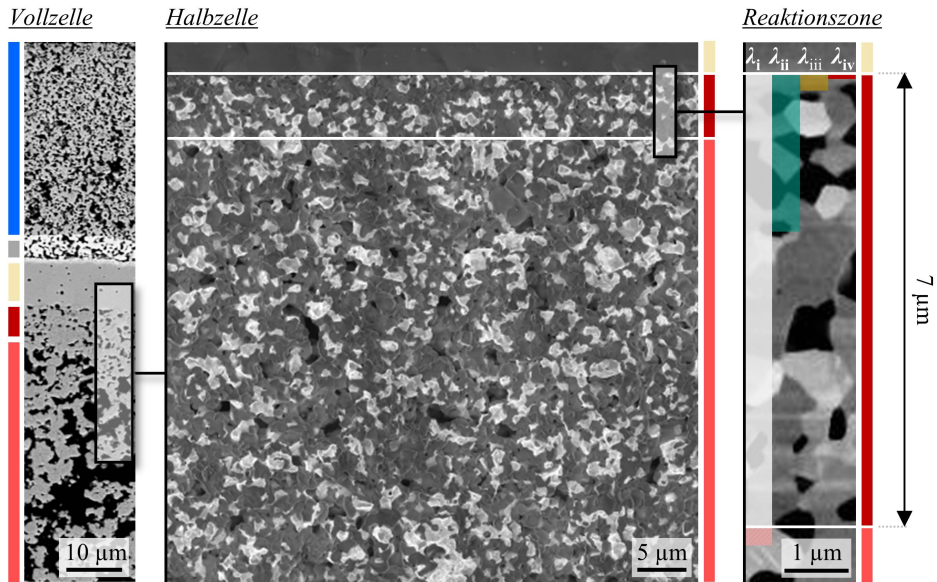


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Eindringtiefe λ (berechnet mit Gleichung 4.6) für die in Abbildung 5.6 gezeigten Variation der 2CTL-M-Parameter.

Die am Beispiel des 2CTL-Ms demonstrierte Problematik veranschaulicht, dass eine sorgfältige Vorparametrierung des TLM unerlässlich ist, um eine sinnvolle Interpretation der CNLS-Fitergebnisse zu gewährleisten. Analog ist die Notwendigkeit der physikalisch sinnvollen Parametrierung auch auf die Anwendung des 3CTL-Ms (Abschnitt 4.3.2), das eine noch umfassenderen Parametersatz benötigt, übertragbar. Wie jedoch anhand der Ergebnisse in den Abbildungen 5.4 bis 5.7 demonstriert wurde, erfüllt die in dieser Arbeit eingeführte Vorgehensweise der Modellierung und Parametrierung der TLM-Ansätze vollumfänglich diese Anforderung.

5.1.3 Gültigkeitsbereiche der TLM-Ansätze

Ausgehend von den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 4.3.2 sind in einer zweischichtigen Anode (AFL + AS) verschiedene Szenarien möglich: (i) $d_{\text{AFL}} < \lambda$, (ii) $d_{\text{AFL}} \approx \lambda$ und (iii) $d_{\text{AFL}} > \lambda$. Je nach Szenario verändert sich die Anzahl der Reaktions- und Transportprozesse in AFL und AS, womit serielle Modellierungsansätze wie die Serienschaltung eines 2CTLM und einem GFLW-Element (2CTLM+GFLW) für die zweischichtige Anode gegebenenfalls ihre Gültigkeit verlieren. Gleiches gilt prinzipiell auch für die Modellierung mit zwei RQ-Elementen und einem seriellen GFLW-Element, da hier jedoch sowieso keine detaillierten Informationen über die zugrundeliegenden Prozesse und deren Ausdehnung extrahiert werden, ist eine Verwendung trotzdem möglich.³

Dieser Abschnitt konzentriert sich daher auf den Vergleich der beiden TLM-Modellierungsansätze 2CTLM+GFLW und 3CTLM, wobei letzterer die Kopplung des ionischen und Gas-transportpfads in beiden Anodenschichten berücksichtigt. Dazu werden Simulationen beider Ansätze mit EIS-Messungen an ASCs mit variierender AFL-Dicke (3 – 22 μm) verglichen.

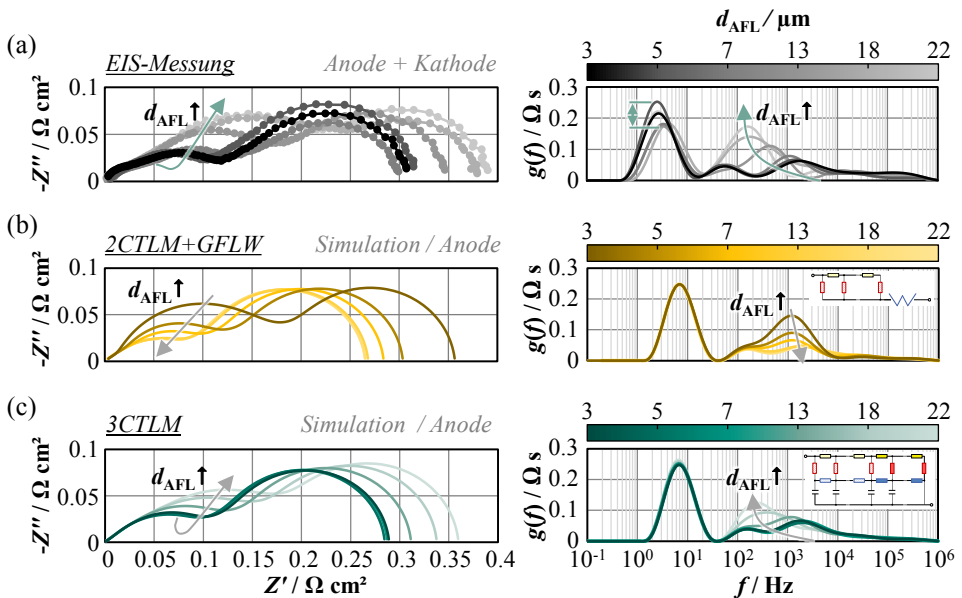


Abbildung 5.8: Gemessene und simulierte Impedanzspektren mit den dazugehörigen DRTs für unterschiedliche AFL-Dicken zwischen 3 und 22 μm . (a) zeigt EIS-Messungen an anodengestützten Vollzellen, normiert auf den jeweiligen ohmschen Widerstand der Messung. (b) zeigt die mit dem zweikanaligen TLM und einem seriellen Warburg-Element (2CTLM+GFLW) simulierte Impedanzspektren und (c) die Simulation des gekoppelten dreikanaligen TLMs für beide Anodenschichten (3CTLM). Alle Messungen und Simulationen wurden bei 800 °C durchgeführt, mit 5.5 % befeuchtetem Wasserstoff als Brenngas und unter OCV-Bedingungen. [A, B, C: Zell# Z7_212, Z7_210, Z7_211]

³ Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die unterschiedlichen Widerstandswerte des GFLW-Elements nicht auf den Mikrostrukturfaktor, sondern auf die verändernde effektive Diffusionslänge innerhalb der Anode zurückzuführen ist.

Die Graphen in Abbildung 5.8 zeigen die simulierten und gemessenen Impedanzspektren sowie die berechneten DRTs. Vergrößerte DRTs für ausgewählte AFL-Dicken (3, 7 und 22 μm) werden in Abbildung 5.9 (a)-(c) verglichen. Hierbei ist zu beachten, dass die Simulationen lediglich die anodenseitigen Verlustbeiträge darstellen, die Messung hingegen aber auch einen kleinen Beitrag der Kathodenelektrochemie beinhaltet (ca. 18 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$; in Abbildung 5.8 nicht subtrahiert). Da jedoch, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, alle Zellen mit der gleichen LSCF-Kathode versehen wurden, kann der Kathodenbeitrag für alle Zellen als identisch angenommen werden, so dass sich nur der Anodenbeitrag der untersuchten Zellen unterscheidet. Um die Sichtbarkeit der Polarisationsprozesse in den Spektren zu verbessern, wurde der ohmsche Widerstand (verursacht durch die ohmschen Verluste im Elektrolyten) von 47.7 bis 58.7 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$ subtrahiert.

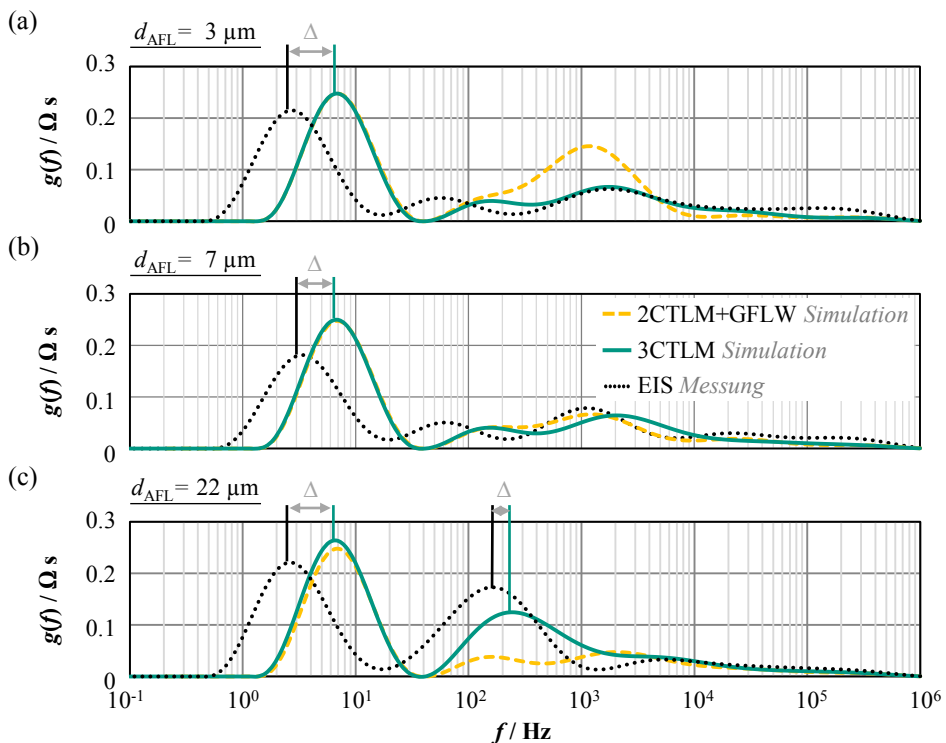


Abbildung 5.9: Berechnete DRTs der gemessenen und simulierten Impedanzspektren aus Abbildung 5.8 für (a) 3 μm , (b) 7 μm und (c) 22 μm . Alle Messungen und Simulationen wurden bei 800 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, mit 5.5 % befeuchtetem Wasserstoff als Brenngas und unter OCV-Bedingungen. [A, B, C: Zell# Z7_212, Z7_210, Z7_211]

Die Simulationen des 3CTL M zeigen für alle AFL-Dicken d_{AFL} eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Impedanzspektren. Beide zeigen mit zunehmender d_{AFL} einen Anstieg der Gesamtpolarisation, wohingegen das 2CTL M+GFL W einen gegensätzlichen Trend aufweist (Abfall mit zunehmender d_{AFL}).

Die DRTs der beiden TLM-Modelle und der Messungen beinhalten den gleichen niederfrequenten Peak im Bereich 1 – 100 Hz, der in früheren Studien [Leo08b, Kro12a] auf die Gasdiffusionsverluste innerhalb der AS zurückgeführt wurde. Während beim 2CTLTM+GFLW dieser Teil durch das GFLW-Element repräsentiert wird und damit für alle d_{AFL} identisch ist, zeigen die Simulationen des 3CTLTM einen geringen Anstieg mit zunehmender AFL-Dicke. Dieser Anstieg steht im Zusammenhang mit der Ausweitung der Reaktionszone über die Dimensionen der AFL hinaus (über mehrere Mikrometer). Bei dickeren AFLs und gleichbleibender AS-Dicke schrumpft der elektrochemisch aktive Bereich in der AS (also außerhalb der AFL), wodurch der Bereich reiner Gasdiffusion (= effektive Diffusionslänge) in der AS anwächst. Nichtsdestotrotz belegt die Ähnlichkeit der DRT-Spektren bei niedrigen Frequenzen die Gleichheit zwischen einer GFLW-Impedanz und der äquivalenten Modellierung mit einer Schaltung aus gekoppelten Widerständen und Kapazitäten. Die geringe Abweichung der Peakform und -frequenz zwischen Simulation und Messung resultiert aus zusätzlichen chemischen Kapazitäten der Oberflächen (Adsorption und Desorption von Gasspezies) sowie inhomogenen Beiträgen der Gasdiffusion im AS und Versuchsaufbau (schmaler Peak = homogene Gasdiffusion; breiter Peak = inhomogene Gasdiffusion). Der Absolutbetrag der Gasdiffusionsverluste im AS ($172 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$), der durch den Bereich unterhalb der DRT-Kurve definiert ist, stimmt sehr gut mit den aus der Messung ermittelten Werten ($155 - 210 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$) überein.

Der verbleibende Teil der DRT bei Frequenzen oberhalb von 300 Hz unterscheidet sich grundlegend für beide TLM-Ansätze. Während beim 2CTLTM+GFLW mit zunehmender AFL-Dicke der hochfrequente Peak (1 – 10 kHz) abnimmt und zu höheren Frequenz wandert, entsteht beim 3CTLTM ein zusätzlicher Peak im mittleren Frequenzbereich (0.1 – 1 kHz). Die aus den Messdaten berechneten DRTs zeigen im mittleren Frequenzbereich das gleiche Verhalten (siehe Abbildung 5.8). In Anbetracht der in den jeweiligen TLM-Ansätzen berücksichtigten Reaktions- und Transportprozesse (2CTLTM: ionischer Transport und Ladungstransfer in der AFL + GFLW; Gastransport im AS; 3CTLTM: ionischer Transport, Ladungstransfer und Gasdiffusion in AFL und AS) kann der **Peak im mittleren Frequenzbereich**, der eine starke Abhängigkeit von der AFL-Dicke aufweist, den **Diffusionsverlusten in der AFL** zugeordnet werden. Diese Prozessidentifikation wird gestärkt durch die Abhängigkeiten des Peaks von Temperatur und Brenngaszusammensetzung (nicht grafisch dargestellt).

Subtrahiert man (zusätzlich zum ohmschen Widerstand) den Verlustbeitrag der Kathodenelektrochemie (ca. $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$; Gerischer-Impedanz) von den Gesamtpolarisationswiderständen der gemessenen Impedanzen, erhält man den anodenseitigen (AFL+AS) Widerstand, der direkt mit den simulierten ASRs vergleichbar ist. Eine sinnvolle Trennung und Quantifizierung der überlappenden kathodenseitigen Polarisation wurde auch in diesem Fall durch zusätzliche EIS-Messungen im CO/CO₂-Betrieb erreicht [Leo08b, End10]. In Abbildung 5.10 (a) ist der Anodenwiderstand ASR_{Anode} für alle gemessenen Zellen (graue Kreise) sowie die kontinuierlichen Simulationsergebnisse für das 2CTLTM+GFLW (gelb gestrichelte Linie) und das 3CTLTM (grüne Linie) dargestellt.

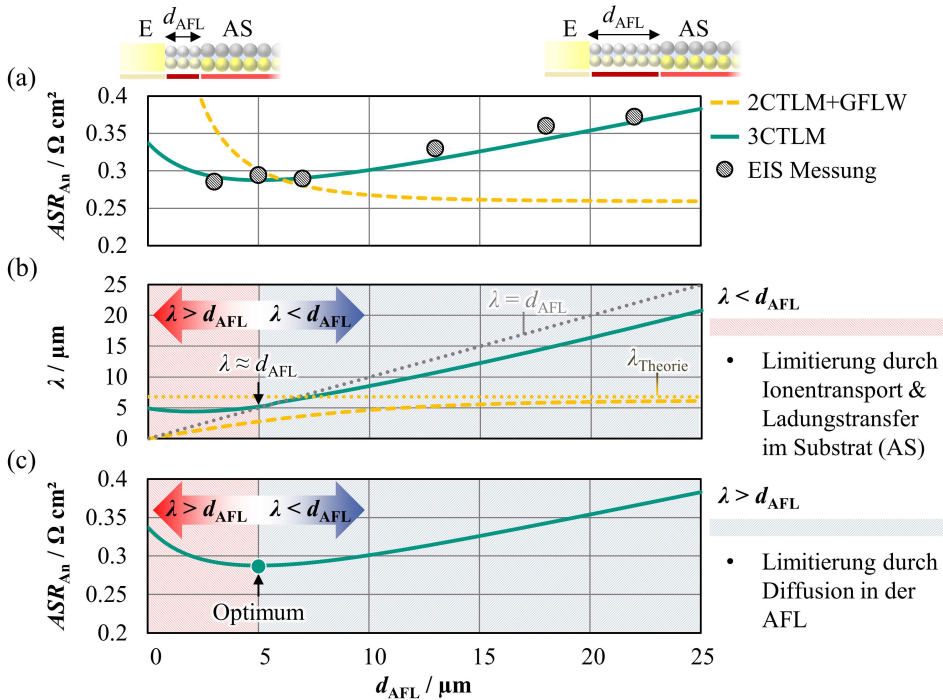


Abbildung 5.10: (a) Vergleich der Polarisationswiderstände ASR_{Anode} bestimmt aus den gemessenen Impedanzspektren (Der Kathodenbeitrag P_{2C} wird aus jeder Messung entfernt) mit den Simulationen der beiden TLM-Ansätze: 2CTLM+GFLW und 3CTLM. Alle Messungen und Simulationen wurden bei 800 °C durchgeführt, mit 5.5 % befeuchtetem Wasserstoff als Brenngas und unter OCV-Bedingungen. (b) veranschaulicht die Korrelation der AFL-Dicke mit den Eindringtiefe λ , von der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche in das Anodenvolumen, der jeweiligen TLM-Ansätze. (c) teilt den Verlauf des simulierten ASR_{Anode} von 3CTLM in zwei Domänen unterschiedlicher Limitierungen auf: (i) Limitierung durch Ionentransport und Ladungstransfer im Anodensubstrat für kurze AFLs und (ii) Diffusionslimitierung in der AFL für überdimensionierte AFL-Schichtdicken. [3 – 22 μm : Zell# Z7_212, Z7_213, Z6_217, Z7_209, Z6_215, Z7_211]

Basierend auf dem Vergleich der ASR -Verläufe ergeben sich analog zu den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 4.3.2 drei Bereiche, in denen unterschiedliche physikalische Zusammenhänge die Gültigkeit der TLM-Ansätze ergeben:

- (i) **$d_{AFL} < 7 \mu\text{m}$:** AFLs, die dünner als 7 μm sind, führen in beiden Simulationen zu einem Anstieg des ASR . Dieser resultiert aus der Reduzierung der absoluten TPB innerhalb der (kleiner werdenden) AFL, was mit Szenario I in Abbildung 4.4 (b) korreliert. Der Anstieg für die Simulation des 2CTLM+GFLW ist jedoch steiler, da im 3CTLM eine Ausweitung der Reaktionszone in die AS möglich ist. In den Messungen tritt eine geringfügige Streuung der ASR -Werte für geringe AFL-Dicken auf, sodass der erwartete Trend nicht eindeutig erkennbar ist. Eine mögliche Ursache für diese Streuung sind die Schwierigkeiten bei der Herstellung homogener, dünner, planarer und poröser Schichten (siehe Abbildung 3.1).

- (ii) $d_{\text{AFL}} \approx 7 \mu\text{m}$: In der Nähe der AFL-Dicke von $7 \mu\text{m}$ (die im Forschungszentrum Jülich der Standard-AFL-Dicke entspricht) ergeben beide Modelle und die EIS-Messung den gleichen *ASR*-Wert ($\Delta_{\text{rel}}(2\text{CTLM} + \text{GFLW}) < \pm 3.5 \%$ und $\Delta_{\text{rel}}(3\text{CTLM}) < \pm 0.5 \%$). Der Größenbereich dieser AFL-Dicke, kann also dem Szenario II in Abbildung 4.4 (b) zugeordnet werden, indem (für die untersuchten Betriebsbedingungen) beide Modelle die Anodenpolarisation valide wiedergeben.
- (iii) $d_{\text{AFL}} > 7 \mu\text{m}$: Für AFLs dicker als $7 \mu\text{m}$ nimmt sowohl der *ASR* der Messung, als auch der *ASR* des 3CTLMs mit identischer Steigung zu, was, wie oben erwähnt, auf die zusätzlichen Diffusionsverluste innerhalb der AFL zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigt der *ASR* des 2CTLM+GFLW eine fehlerhafte Sättigung, da in diesem Ansatz die zusätzliche Diffusion innerhalb der AFL nicht berücksichtigt wird. Dieses Szenario entspricht dem Szenario III aus Abbildung 4.4 (b).

In allen drei Bereichen, die repräsentativ für alle möglichen Szenarien in Abbildung 4.4 sind, erzielen die Simulationsergebnisse des erweiterten Modells 3CTLM eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen ($\Delta_{\text{rel}}(3\text{CTLM}) < \pm 4.5 \%$). Daraus ergibt sich, dass das 3CTLM ein **allgemein gültiges Impedanzmodell** darstellt, das unabhängig von der Geometrie das Anodenverhalten einer zweischichtigen Ni/8YSZ-Cermet-Anode akkurat wiedergeben kann. Wird die ASC in einem moderaten Betriebsbereich betrieben, sodass die AFL optimal von den elektrochemischen Prozessen genutzt wird, und zeigt die ASC keine signifikanten Degradationseffekte, genügt jedoch das einfachere 2CTLM+GFLW zur Auswertung der Messdaten. Dadurch würde der erforderliche Parametersatz reduziert und eine einfache analytische Implementierung des Modells ermöglicht. Obwohl die Validität im Rahmen dieser Arbeit nur für Elektrodenkonfigurationen mit bis zu zwei Schichten experimentell nachgewiesen wurde, kann aus logischen Überlegungen davon ausgegangen werden, dass der Ansatz seriell verschalteter dreikanaligen TLMs auch für eine beliebige Anzahl (größer als zwei) von gestapelten Elektrodenschichten gültig sein muss.

Abbildung 5.10 (b) zeigt die Eindringtiefe λ ausgehend von der Grenzfläche Elektrolyt/AFL in das Anodenvolumen als Funktion der AFL-Dicke für beide TLM-Modelle. Damit die Verläufe für λ vergleichbar sind und den tatsächlichen Eindringtiefen der jeweiligen Elektrodenkonfiguration entsprechen, wurden sie für beide Modelle aus analogen Schaltungssimulationen in MathWorks MATLABTM Simulink bestimmt. λ_{Theorie} (gelbe gepunktete Linie) bezeichnet die theoretische Eindringtiefe eines zweikanaligen TLMs, berechnet mit Gleichung 4.6 (für eine unendliche dicke Schicht). Zwar wachsen die simulierten Eindringtiefen beider Modelle mit zunehmender AFL-Dicke an, jedoch unterscheiden sich die Verläufe deutlich:

- (i) **2CTLM+GFLW**: Die Eindringtiefe des seriellen Modells 2CTLM+GFLW ist nur über das 2CTLM definiert und konvergiert mit zunehmender AFL-Dicke gegen den theoretischen Wert λ_{Theorie} . Wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt, ist die Ausdehnung der gesamten Reaktionszone immer größer als λ . Übertragt die Ausdehnung der Reaktionszone die Dimensionen der AFL, wandern die Ladungstransferreaktion und der ionische Transport

in das benachbarte AS. Diese Ausweitung ist jedoch im 2CTLM nicht möglich, da in diesem Ansatz die Elektrochemie auf die AFL beschränkt ist. Somit läuft zwanghaft die gesamte elektrochemische Umsetzung in der AFL ab, was in der Simulation zu niedrigeren Werten für λ und erhöhten *ASR*-Werten führt. Steigt die AFL-Dicke, erhöht sich die absolute TPB und die Elektrochemie verteilt sich auf die größer werdende AFL (ähnlich einer Parallelschaltung), wodurch λ größer wird und der *ASR* sinkt. Ab einer bestimmten AFL-Dicke ist für λ und den *ASR* ein Sättigungsverhalten zu beobachten, da der Großteil des Stroms bereits vom ionischen in den kurzgeschlossenen elektronischen Transportpfad des TLMs ausgetauscht wurde, in dem unabhängig von der Länge des Transportweges im elektronischen Pfad keine zusätzlichen Verluste mehr verursacht werden ($r_{el,AFL} \approx 0$).

- (ii) **3CTLM:** Aus den Simulationen des gekoppelten dreikanaligen TLMs ergibt sich ein Verlauf der Eindringtiefe λ , der für $\lambda < d_{AFL}$ sinkt und für $\lambda > d_{AFL}$ ansteigt. Dieses Verhalten beruht aus den unterschiedlichen Mikrostrukturen von AFL und AS (Abschnitt 4.3.3.4). Diese Unterschiede führen dazu, dass die Widerstände des Ladungstransfers und Ionentransports in der AFL geringer sind als im AS ($l_{TPB,AFL} > l_{TPB,AS}$ und $\tau_{8YSZ,AFL} < \tau_{8YSZ,AS}$) und daher die Anodenelektrochemie bevorzugt in der AFL stattfindet. In der ersten Domäne ($d_{AFL} < \lambda$) ist die AFL-Dicke für die Anodenelektrochemie unzureichend, weswegen zusätzlicher Ladungstransfer und Ionentransport innerhalb der AS stattfindet, was zu einem Anstieg von λ und den *ASR* führt. Für AFL-Dicken, die deutlich größer sind als λ ($d_{AFL} > \lambda$) ist die AFL überdimensioniert und verursacht zusätzliche Diffusionsverluste innerhalb des inaktiven Teils der AFL. Wie in Abschnitt 4.3.4.1 demonstriert hängt λ vom Verhältnis der differentiellen Widerstände von Ionen- und Gastdiffusionspfad ab, und verschiebt sich, je nachdem welcher Widerstand größer ist, zum Ein- bzw. Ausgang des jeweiligen Transportpfads ($r_{ion,AFL} > r_{diff,AFL}$: Eingang ionischer Pfad bzw. Grenzfläche Elektrolyt/AFL; $r_{ion,AFL} < r_{diff,AFL}$: Ausgang Gastransportpfad bzw. Grenzfläche AFL/AS). Für die simulierten Betriebsbedingungen ($T = 750$ °C und $p_{H_2O} = 5.5$ %) ergibt sich ein differentieller Widerstand für den ionischen Pfad in der AFL $r_{ion,AFL}$ von $1.04 \cdot 10^4 \Omega \text{ m}^{-1}$ und für den Gastransportpfad ein $r_{diff,AFL}$ von $1.41 \cdot 10^4 \Omega \text{ m}^{-1}$, wodurch λ in der Nähe der Grenzfläche AFL/AS liegt und mit größeren AFL-Dicken weiter zunimmt.

Das innovative 3CTLM bietet die Möglichkeit, für alle Betriebsbedingungen die **optimale AFL-Dicke** zu bestimmen, um die Anodenverluste zu minimieren (siehe Abbildung 5.10 (c)). Als Forderung für die optimale Schichtdicke gilt es den Zielkonflikt zwischen (i) der Minimierung der Ionen- und Ladungstransferverluste innerhalb der AS (dünne AFL; Szenario I in Abbildung 4.4 (b)) und (ii) der Minimierung der Diffusionsverluste innerhalb der AFL (dicke AFL; Szenario III in Abbildung 4.4 (b)) zu lösen. Hinsichtlich der hier untersuchten Betriebsbedingung beträgt die optimale AFL-Dicke $5.05 \mu\text{m}$, während die Änderung des *ASR* im Bereich zwischen 4 und $7 \mu\text{m}$ vernachlässigbar ist (Standard-AFL-Dicke vom Forschungszentrum Jülich: $d_{AFL} 7 \mu\text{m}$).

5.2 Modellgestützte Elektrodenoptimierung

Nachdem im vorherigen Abschnitt die eingeführten TLM-Ansätze erfolgreich validiert worden sind, wird im Folgenden der Einfluss der (i) Materialzusammensetzung, (ii) Mikrostruktur und (iii) Zellgeometrie auf das Polarisationsverhalten der Anode untersucht. Ausgehend von den Ergebnissen der Parameterstudie ist es möglich, eine optimale Auslegung des Elektrodendesigns zu definieren, um die Verluste in der Anode zu minimieren. Als Grundlage für die modellgestützte Elektrodenoptimierung dient das allgemein gültige 3CTLM. Der Optimierungsprozess erfolgt sukzessive für jede Anodenschicht (AFL und AS), sodass jede Elektrodenschicht hinsichtlich ihrer primären Aufgabe optimal ausgelegt ist:

- **Anodenfunktionsschicht (AFL):** Die AFL ist der funktionelle Part der zweischichtigen Anode, in der die Elektrooxidation von Wasserstoff abläuft und der daher maßgeblich die Höhe der elektrochemischen Verluste definiert. Deshalb ist es wichtig, dass in der AFL sowohl die Ladungstransferreaktion an der TPB als auch der Sauerstoffionentransport in der keramischen Phase möglichst ungehemmt vonstattengehen.
- **Anodensubstrat (AS):** Das AS liefert als dickste aller Schichten die mechanische Festigkeit des Zellverbunds. Da die für die Elektrooxidation benötigten Gasspezies aus dem Gasraum durch das AS zur elektrochemisch aktiven AFL gelangen müssen, ist eine optimale Auslegung bezüglich der Durchlässigkeit für Gase wünschenswert.

Die Wahl des Arbeitspunkts bzw. der Betriebsbedingungen (Temperatur und Brenngaszusammensetzung) ist ein wichtiger Einflussfaktor bei der Suche nach der optimalen Zielkonfiguration. Erklären lässt sich diese Abhängigkeit anhand der Modellgleichungen, die zur Abbildung der Reaktions- und Transportprozesse im TLM hinterlegt sind (Abschnitt 4.3.2).

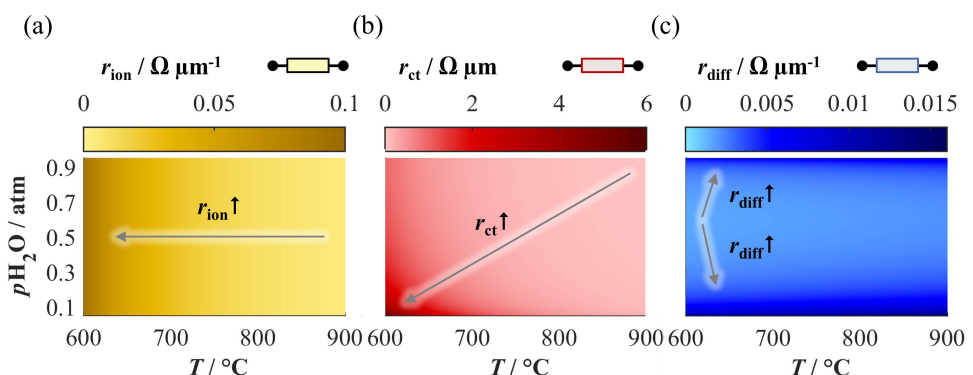


Abbildung 5.11: Einfluss der Betriebsbedingungen (Brenngasbefeuchtung und Temperatur) auf die differentiellen Widerstände der Reaktions- und Transportprozesse in einer 8YSZ-basierten AFL: (a) der ionische Widerstand, (b) der Ladungstransferwiderstand und (c) der Diffusionswiderstand. Die Brenngasbefeuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 °C variiert.

In Abbildung 5.11 sind die differentiellen TLM-Widerstände (a) des ionischen Transports in der 8YSZ-Matrix r_{ion} , (b) der Ladungstransferreaktion an der TPB r_{ct} und (c) des Gastransports im Porenraum einer AFL r_{diff} in Abhängigkeit der Temperatur und Brenngasbefeuchtung aufgetragen.

Während der Diffusionswiderstand keine merkliche Temperaturabhängigkeit zeigt, sinken die Widerstände des Ionentransports und der Ladungstransferreaktion mit abnehmender Temperatur. Aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsenergien ($E_{\text{Akt,ion}} = 0.87 - 0.9$ eV und $E_{\text{Akt,ct}} = 1.01$ eV), ergibt sich für r_{ct} eine stärkere Temperaturabhängigkeit.

Ein Einfluss der Brenngaszusammensetzung ist lediglich für den Ladungstransfer und den Gastransport erkennbar. Für sehr niedrige und sehr hohe Brenngasbefeuchtung erhöht sich die Reaktionsbarriere der Doppelschicht für den Ladungstransfer, was sich in einem erhöhten r_{ct} widerspiegelt. Auch der Gastransport wird sowohl für sehr niedrige als auch für sehr hohe Brenngasbefeuchtungen gehemmt, wobei der Anstieg von r_{diff} eine asymmetrische Abhängigkeit zeigt (stärkerer Anstieg für niedrige Befeuchtungen). Diese Asymmetrie resultiert aus den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten von H_2 und H_2O . So ist beispielsweise bei 800 °C der binäre Diffusionskoeffizient für beide Gasspezies identisch ($D_{\text{H}_2,\text{H}_2\text{O}} = D_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2} = 7.728$ m²), jedoch ergibt sich für das kleine Wasserstoffmolekül ($D_{\text{Kn},\text{H}_2} = 7.977$ m²) ein dreifach geringerer Knudsen-Diffusionskoeffizient als für das größere Wassermolekül ($D_{\text{Kn},\text{H}_2\text{O}} = 2.659$ m²). Den geringsten Wert erreicht r_{diff} bei einer Befeuchtung von 60 %, die den optimalen Kompromiss zwischen der Limitierung durch binäre ($\text{H}_2\text{O}\uparrow$) und Knudsen-Diffusion ($\text{H}_2\text{O}\downarrow$) liefert.

Da sich AFL und AS nur in der Mikrostruktur und Materialzusammensetzung, nicht aber in den zugrundeliegenden physikalischen und elektrochemischen Mechanismen unterscheiden, sind die Ergebnisse aus Abbildung 5.11 auf das AS übertragbar (mit anderen Absolutwerten).

Zusammenfassend definiert die Wahl des Arbeitspunkts, welche Reaktions- und Transportprozesse durch ihre Verlustbeiträge das Polarisationsverhalten der Anode dominieren. Die Herausforderung der Elektrodenoptimierung liegt darin, im jeweiligen Arbeitspunkt die dominanten Verlustprozesse zu identifizieren und deren Polarisationsbeitrag zu minimieren.

5.2.1 Optimierung der Anodenfunktionsschicht

5.2.1.1 Wahl des Elektrolytmaterials

Die keramische Phase in Nickel-basierten Cermet-Anoden, deren primäre Aufgabe der Transport der Sauerstoffionen ist, kann aus verschiedenen Elektrolytmaterialien realisiert werden. Der Einfluss der Wahl des Elektrolytmaterials ist direkt mit deren ionischer Leitfähigkeit verknüpft, die sich je nach Material deutlich unterscheiden kann (Abschnitt 4.3.3.2).

In Abbildung 5.12 ist die Ionenleitfähigkeit der Elektrolytmatrix im Cermet mit Leitfähigkeiten verschiedenen Zirkon-basierter Elektrolytmaterialien (10Sc1CeSZ, 6ScSZ, 8YSZ, 4ScSZ,

3YSZ) parametrisiert (Anhang A.5). Die Zusammensetzung des AS (Ni/8YSZ) bleibt hingegen unverändert. Alle in dieser Studie verwendeten Leitfähigkeiten wurden experimentell durch Vierpunkt-DC-Messungen an dichten Proben (foliengegossene Elektrolytschichten) bestimmt. Die effektive Leitfähigkeit jeder Elektrolytmatrix wurde nach Gleichung 2.18 aus dem Volumenanteil ε und der Tortuosität τ aus [Joo14] berechnet (Abschnitt 4.3.3.4). Für die Simulation wird (i) der Einfluss der Nickelverunreinigung im Elektrolyten, (ii) die Änderung des LSR_{ct} und (iii) Veränderungen der Mikrostruktur bei der Herstellung des Cermets vernachlässigt.

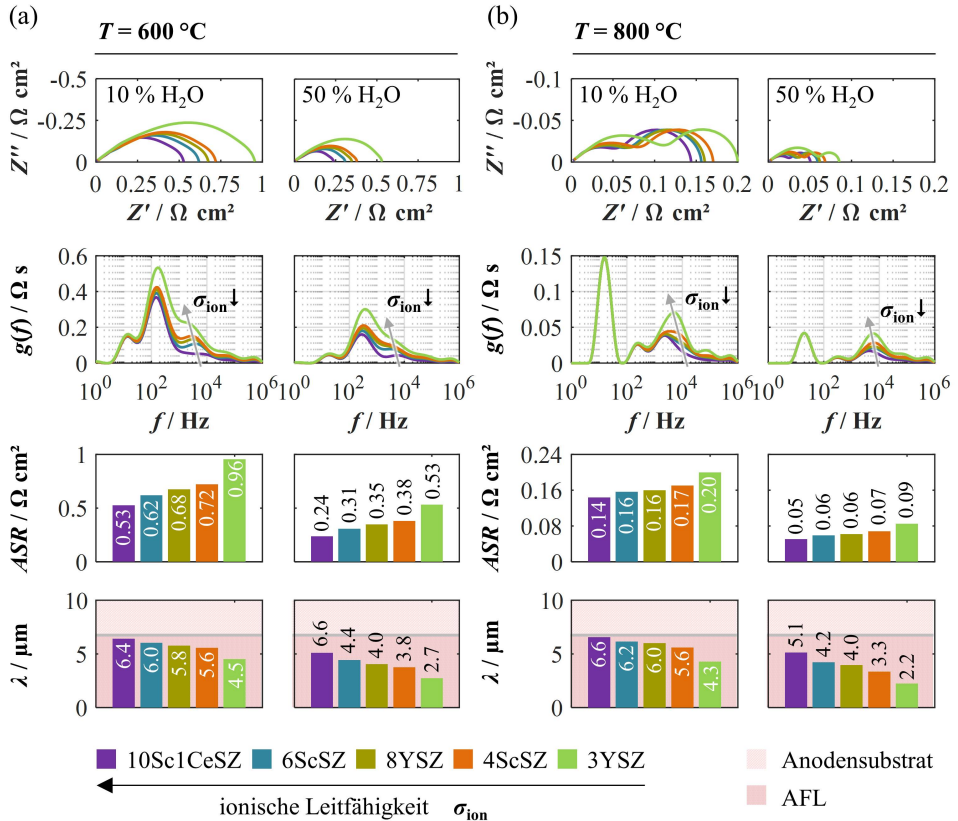


Abbildung 5.12: Einfluss des AFL-Elektrolytmaterials auf die Impedanz von Ni/Zr-basierten Anoden basierend auf der in Abschnitt 4.3.3.4 eingeführten Mikrostruktur. Die Variation wurde durch Änderung der ionischen Leitfähigkeit realisiert, während Veränderung des LSR_{ct} und der Mikrostruktur nicht beachtet wurden. Impedanzspektren und DRTs wurden bei (a) 600 °C und (b) 800 °C unter OCV-Bedingung simuliert, wobei jeweils eine Brenngasbefeuchtung von 10 und 50 % betrachtet wurde. Zusätzlich wird die Gesamtpolarisation der Anode (AFL + AS) und die Eindringtiefe aller Varianten als Balkendiagramm angegeben.

Der Einfluss der ionischen Leitfähigkeit auf die Polarisation der zweischichtigen Anode wird in vier Arbeitspunkten mit variierender Temperatur und Befeuchtung untersucht: (a) 600 °C und 10 bzw. 50 % Befeuchtung und (b) 800 °C und 10 bzw. 50 % Befeuchtung. Bei beiden Temperaturen weist 10Sc1CeSZ (mit Abstand) die höchsten Ionenleitfähigkeiten von 1.84 S m^{-1}

bei 600 °C und 13.4 S m^{-1} bei 800 °C sowie 3YSZ die niedrigste Leitfähigkeit von 0.21 S m^{-1} bei 600 °C und 1.6 S m^{-1} bei 800 °C auf.

Gemäß Gleichung 4.11 ist der Ionenwiderstand r_{ion} umgekehrt proportional zur Ionenleitfähigkeit σ_{ion} . Diese Abhängigkeit bewirkt, dass r_{ion} und somit auch der Polarisationswiderstand der Anode ASR steigt, wenn ein Elektrolyt mit geringerer Leitfähigkeit verwendet wird. Folglich beeinflusst bereits die Veränderung eines rein-ohmschen Widerstandes (ohne kapazitives Element) im TLM dessen dynamisches Polarisationsverhalten.

Mit zunehmender Ionenleitfähigkeit steigt außerdem die Eindringtiefe λ der Elektrochemie (63 % des Ladungstransfers) ausgehend vom Elektrolyten bis an die Grenzfläche AFL/AS, sodass die vollständige Ausdehnung der Reaktionszone (100 % des Ladungstransfers) in das AS hinein reicht. Ist wie im 2CTLM eine Erweiterung der Reaktionszone in das AS modelltechnisch nicht zulässig, ändert sich die Form des hochfrequenten Anteils im Impedanzspektrum von Maus-förmig (typisch für ein TLM) zu einem Halbkreis (ähnlich der Impedanz eines RQ-Elements) und der ASR wird überschätzt. Eine derartige Halbkreisform des Spektrum ist repräsentativ für ein ladungstransferdominiertes Elektrodenverhalten (mit nur geringen ionischen Verluste), dessen Polarisierung sich allein durch eine Erhöhung der AFL-Dicke verringern lässt (analog zu einer Parallelschaltung). Im 3CTLM kann jedoch (wie auch in der realen Zelle) die Elektrochemie in das AS ausweichen, sodass sich die Form der Impedanz nicht in solchem Ausmaß verändert und der ASR korrekt wiedergegeben wird (Abschnitt 5.1.3).

In der DRT zeigt sich der Einfluss der ionischen Leitfähigkeit im hochfrequenten Teil des Spektrums. Je nach Betriebstemperatur führt eine Senkung der Leitfähigkeit zu einem Anstieg der DRT im Frequenzbereich zwischen 1 kHz (600 °C) und 10 kHz (800 °C). Der Einfluss des Ionen transports auf die gesamte Anodenpolarisation und die Form der DRT unterscheidet sich je nach Betriebsbedingungen. Für niedrige Temperaturen dominiert der mittelfrequente Beitrag des Ladungstransfers (100 – 1000 Hz) das Polarisationsverhalten, da dessen Aktivierungsenergie ($E_{\text{Akt,ct}} = 1.01 \text{ eV}$) die Aktivierungsenergien des Ionen transports aller Elektrolytmaterialien übersteigt. Mit steigender Temperatur verringert sich der Beitrag des Ladungstransfers im Verhältnis zum Ionen transport, sodass die Wahl des Elektrolytmaterials einen größeren Einfluss auf die Verluste der Anodenelektrochemie hat. Zudem nimmt jedoch mit steigender Temperatur auch der anteilige Verlustbeitrag der niederfrequenten Gasdiffusion im AS (10 Hz) zu, die vor allem bei niedrigen Befeuchtungen dominant ist.

Der Vergleich der absoluten Werte des $ASRs$ bei 10 % Befeuchtung ergibt, dass die Verwendung von 10Sc1CeSZ (der Elektrolyt mit der höchsten Ionenleitfähigkeit) zu einem ASR von $527.1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 600 °C und $143.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 800 °C führt. Der ASR bei Verwendung von 3YSZ (das am wenigsten leitfähige Elektrolytmaterial) beträgt $955.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 600 °C und $199.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 800 °C. Die Gesamtdifferenz des $ASRs$ beträgt (je nach Elektrolytmaterial) bis zu $427.9 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 600 °C und $37.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bei 800 °C. Für den untersuchten Leitfähigkeitsbereich ergeben sich somit Abhängigkeiten des $ASRs$ von $\partial ASR / \partial \sigma_{\text{ion}}(600 \text{ °C}) = -262.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1} \text{ m}$ und $\partial ASR / \partial \sigma_{\text{ion}}(800 \text{ °C}) = -3.17 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1} \text{ m}$.

Ein Austausch des standardmäßig verwendeten 8YSZ mit 10Sc1CeSZ führt zu einer Senkung des ASRs um 21.9 % bei 600 °C und 10.2 % bei 800 °C. Noch deutlicher zeigt sich das prozentuale Optimierungspotential bei hohen Befeuchtungen, da hier der anteilige Verlustbeitrag des Ladungstransfers und Gastransports verringert werden (siehe Abbildung 5.11). Für 50 % Befeuchtung ist eine Senkung des ASRs im Vergleich zu 8YSZ um 31.9 % bei 600 °C und 18.4 % bei 800 °C möglich. Eine detaillierte Übersicht der Simulationsergebnisse für alle vier Arbeitspunkte ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Festkörper- (σ_{ion}) und effektive Leitfähigkeiten der AFL-Mikrostruktur ($\sigma_{\text{ion,AFL}}$) aller untersuchten Elektrolytmaterialien (10Sc1CeSZ, 6ScSZ, 8YSZ, 4ScSZ, 3YSZ) sowie die aus der 3CTLM-Simulation resultierende Eindringtiefe λ , die Anodenpolarisation ASR und die Änderung im Vergleich zum standardmäßig verwendeten 8YSZ.

T °C	H ₂ O %	Variable	10Sc1CeSZ	6ScSZ	8YSZ	4ScSZ	3YSZ	
600	↑	$\sigma_{\text{ion}} / \text{S m}^{-1}$	1.837	0.762	0.549	0.446	0.210	
		$\sigma_{\text{ion,AFL}} / \text{S m}^{-1}$	0.472	0.196	0.141	0.114	0.054	
	10	▲	$\lambda / \mu\text{m}$	6.42	6.03	5.78	5.57	4.51
		ASR / mΩ cm ²	527.1	618.9	675.4	720.2	955.0	
		▼	$\text{ASR}_1\text{-ASR}_{\text{sysz}}/\text{ASR}_{\text{sysz}} / \%$	-21.9	-8.4	0	+6.64	+41.4
		▲	$\lambda / \mu\text{m}$	5.10	4.42	4.04	3.77	2.73
50	ASR / mΩ cm ²	237.2	307.6	348.3	379.4	531.25		
	▼	$\text{ASR}_1\text{-ASR}_{\text{sysz}}/\text{ASR}_{\text{sysz}} / \%$	-31.9	-11.7	0	+8.9	+52.5	
800	↑	$\sigma_{\text{ion}} / \text{S m}^{-1}$	13.408	5.754	4.780	3.287	1.565	
		$\sigma_{\text{ion,AFL}} / \text{S m}^{-1}$	3.442	1.477	1.227	0.844	0.402	
	10	▲	$\lambda / \mu\text{m}$	6.56	6.15	6.01	5.59	4.28
		ASR / mΩ cm ²	143.8	156.1	160.1	170.3	199.8	
		▼	$\text{ASR}_1\text{-ASR}_{\text{sysz}}/\text{ASR}_{\text{sysz}} / \%$	-10.2	-2.5	0	+6.3	+24.8
		▲	$\lambda / \mu\text{m}$	5.13	4.23	3.95	3.34	2.23
50	ASR / mΩ cm ²	50.5	59.2	61.9	68.3	85.3		
	▼	$\text{ASR}_1\text{-ASR}_{\text{sysz}}/\text{ASR}_{\text{sysz}} / \%$	-18.4	-4.3	0	+10.3	+37.8	

Um das Optimierungspotential für den gesamten Bereich der relevanten Betriebsbedingungen zu bewerten, ist in Abbildung 5.13 der ASR für die Elektrolyten (a) 3YSZ, (b) 8YSZ und (c) 10Sc1CeSZ in Abhängigkeit der Befeuchtung und Temperatur dargestellt. Bei Verwendung von 10Sc1CeSZ ist eine deutliche Ausdehnung des Bereichs niedriger Polarisation unterhalb von 200 mΩ cm² hin zu niedrigen Temperaturen zu erkennen, wohingegen bei 3YSZ der ASR ein deutlicher Anstieg des ASRs für alle Betriebsbedingungen zu erkennen ist. Zusätzlich überlagert sich eine Verschiebung der Grenze für Befeuchtungen oberhalb von 50 %, die das Niedertemperaturverhalten der Anode weiter verbessert.

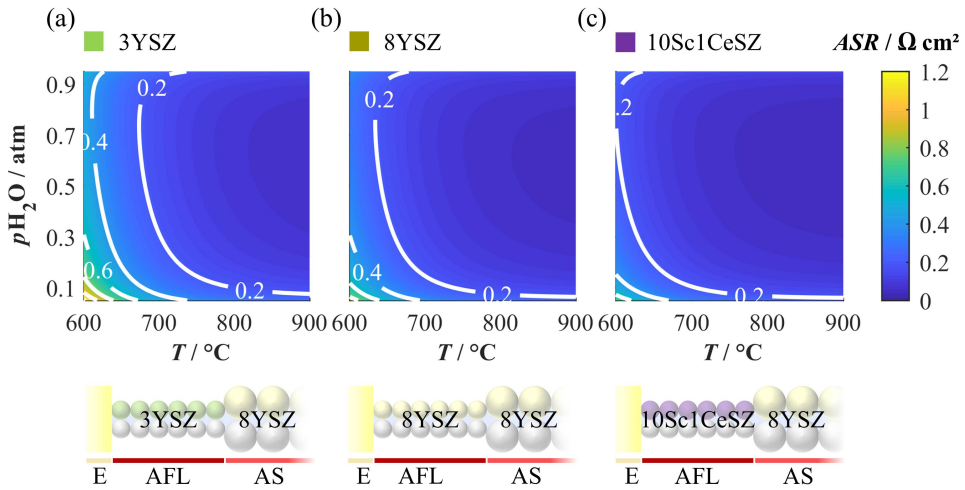


Abbildung 5.13: Die Gesamtpolarisation der Anode ASR in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen für verschiedene AFL-Elektrolytmaterialien. Die Brenngasbefeuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 °C variiert. Die betrachteten Elektrolytmaterialien sind (a) 3YSZ, (b) 8YSZ und (c) 10Sc1CeSZ.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die gezeigten Ergebnisse in der Form nur für eine gleichbleibende Mikrostruktur der AFL gelten. In der Realität führen jedoch unterschiedliche Materialeigenschaften dazu, dass die Ausbildung der Mikrostruktur im Sinterprozess direkt vom verwendeten Elektrolytmaterial beeinflusst wird. Daher wird im nächsten Abschnitt der Einfluss einer mikrostrukturellen Veränderung auf die Anodenpolarisation untersucht.

5.2.1.2 Mikrostrukturelle Eigenschaften

Einfluss einzelner Mikrostrukturgrößen

Wie in Abschnitt 4.3.3.4 eingeführt, kann die Elektrodenstruktur der Anode über einen umfassenden Parametersatz von Mikrostrukturgrößen beschrieben werden. Aufgrund der physikochemischen Zusammenhänge sind alle Mechanismen innerhalb der Anode direkt mit deren Mikrostruktur gekoppelt. Basierend auf den Modellgleichungen in Abschnitt 4.3.3.1 ergeben sich je nach betrachtetem Mechanismus Abhängigkeiten von unterschiedlichen Mikrostrukturgrößen. Im Folgenden werden die Tortuosität von 8YSZ τ_{8YSZ} , die volumenspezifische Dreiphasengrenzlänge l_{TPB} , die Grenzfläche zwischen Nickel und 8YSZ $A_{Ni/8YSZ}$ und der Porendurchmesser d_{pore} in der AFL variiert und der Einfluss der Mikrostrukturgrößen auf das Polarisationsverhalten der Anode untersucht.

Ionentransport: Die Tortuosität τ_{8YSZ} charakterisiert die durchschnittliche Weglänge der Sauerstoffionen durch die poröse 8YSZ-Matrix (d. h. längere Wege führen zu höheren τ ; Abschnitt 2.3.3). Während direkte/gerade Wege einer Tortuosität von 1 entsprechen, werden

nicht-kontinuierliche Wege mit dem Wert "unendlich" beschrieben. Die Tortuosität der 8YSZ-Matrix wird maßgeblich durch die Elektrodenzusammensetzung (Materialanteile von 8YSZ und Nickel) und den Herstellungsprozess beeinflusst. Typischerweise liegt der Wertebereich von τ_{8YSZ} konventioneller Brenngaselektroden zwischen 1.9 und 3.7 [Joo17] (FZJ ASC [Joo14]: $\tau_{8YSZ,AS} = 1.92$, $\tau_{8YSZ,AFL} = 3.49$).

Ladungstransfer: Die örtliche Beschränkung der Ladungstransferreaktion auf die TPB erzwingt eine unmittelbare Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes von der volumenspezifischen TPB-Länge und der Grenzfläche zwischen Nickel und 8YSZ. Typische Werte von l_{TPB} liegen zwischen 1.5 und 5.7 μm^{-2} [Joo17] (FZJ ASC [Joo14]: $l_{TPB,AFL} = 2.06 \mu\text{m}^{-2}$, $l_{TPB,AS} = 1.61 \mu\text{m}^{-2}$) und von $A_{Ni/8YSZ}$ zwischen 0.5 und 2 μm^{-1} [Joo17] (FZJ ASC [Joo14]: $A_{Ni/8YSZ,AFL} = 1.2 \mu\text{m}^{-1}$, $A_{Ni/8YSZ,AS} = 0.68 \mu\text{m}^{-1}$). Beide Parameter hängen stark von den verwendeten Rohmaterialien und den Herstellungsbedingungen ab. Zusätzlich können sie stark durch Degradationsmechanismen beeinflusst werden. So ist beispielsweise bekannt, dass bei einer Agglomeration von Nickelpartikeln die TPB-Länge und die Grenzfläche $A_{Ni/8YSZ}$ verringert werden [Yok08, Kis12].

Gastransport: Der Gastransport im Porenraum ist über die Knudsendiffusion (Abschnitt 2.3.2) mit dem Durchmesser der Poren d_{pore} gekoppelt. Wichtige Herstellungsparameter für die Ausprägung der Porengröße ist zum einen der Anteil des NiO vor der Reduktion, zum anderen Typ und Anteil des organischen Porenbildners. Typische Größenordnungen von d_{pore} liegen zwischen 350 und 820 nm [Joo17] (FZJ ASC [Joo14]: $d_{\text{pore,AFL}} = 450 \text{ nm}$, $d_{\text{pore,AS}} = 820 \text{ nm}$).

Alle Simulationen wurden bei 800 °C und einer Brenngasbefeuchtung von 10 % durchgeführt (Simulationen bei 600 °C in Anhang A.8). Die nicht-variierten Mikrostrukturparameter (in AFL und AS) wurden aus den 3D-Rekonstruktionen [Joo14] der in dieser Studie untersuchten ASC entnommen (siehe Tabelle 4.4) und konstant gehalten. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Mikrostrukturparameter in realen Elektrodenstrukturen nicht unabhängig voneinander variiert werden können, da sie mit einander gekoppelt sind (siehe nächster Abschnitt). So bewirkt beispielsweise das Absenken des 8YSZ-Volumenanteils einen Anstieg der Tortuosität und gleichzeitig eine Verringerung der TPB-Länge. Nichtsdestotrotz kann anhand einer unabhängigen Variation einzelner Mikrostrukturparameter qualitativ deren Einfluss auf die Impedanz von Ni/8YSZ-Cermet-Anoden diskutiert werden.

Die Simulationsergebnisse für alle variierten Mikrostrukturparameter sind in Abbildung 5.14 dargestellt und in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Trotz teilweise signifikanter Änderungen der Mikrostrukturparameter zeigen sich nur geringfügige Auswirkungen auf den *ASR*. Der Grund für den geringen Einfluss liegt zum einen (i) an der Gasdiffusion im AS, die im betrachteten Arbeitspunkt mit 80 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ etwa die Hälfte des *ASRs* ausmacht, zum anderen (ii) an der zusätzlichen (wenn auch geringeren) elektrochemischen Aktivität des AS. Deutlicher zeigt sich der Einfluss mikrostruktureller Veränderungen auf den *ASR* bei niedrigeren Temperaturen, da aufgrund der Temperaturabhängigkeiten von Ladungstransfer und Ionentransport der Verlustbeitrag der Gasdiffusion im AS verhältnismäßig geringer wird (Anhang A.7).

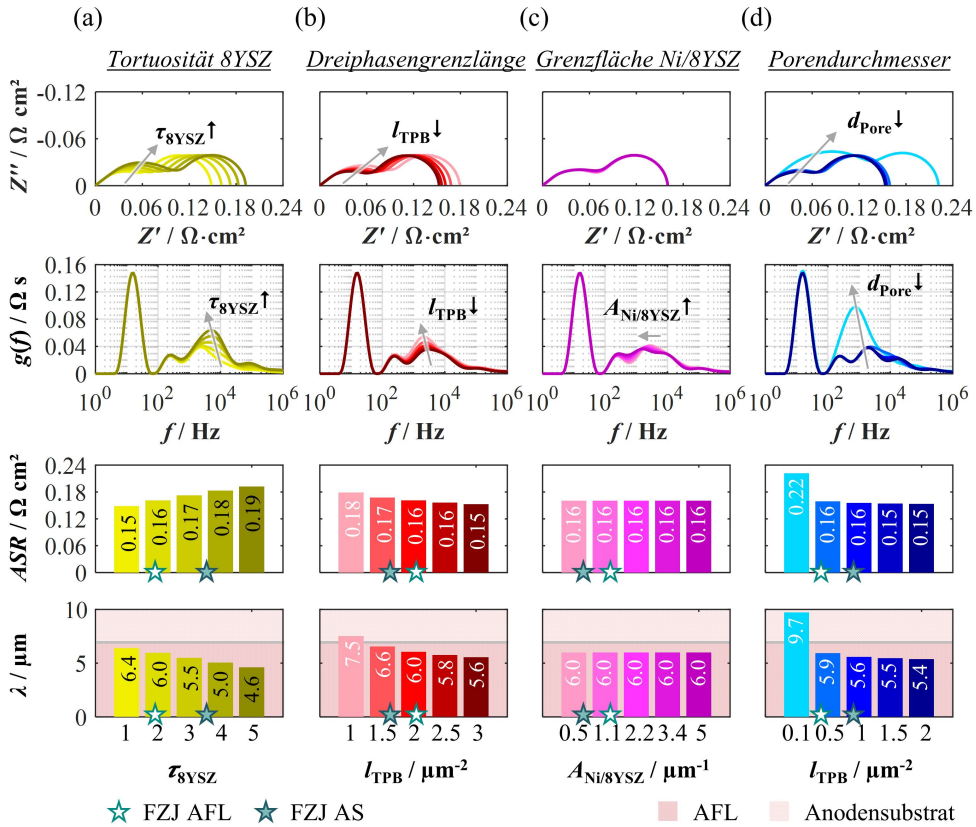


Abbildung 5.14: Einfluss der Mikrostrukturparameter auf die Impedanz von Ni/8YSZ-Anoden bei 800 °C, 10 % befeuchtem Wasserstoff als Brenngas unter OCV-Bedingung: (a) Tortuosität von 8YSZ $\tau_{8\text{YSZ}}$, (b) TPB-Länge l_{TPB} , (c) Grenzflächenkontakfläche zwischen Ni und 8YSZ $A_{\text{Ni/8YSZ}}$ und (d) Porendurchmesser d_{Pore} . Gezeigt werden die simulierten Nyquistplots, die aus den Spektren berechneten DRTs sowie Gesamtpolarisation der Anode (AFL + AS) ASR und die Eindringtiefe λ der Anodenelektrochemie. Die Sterne dienen zur Einordnung der beiden Anodenschichten (AFL und AS) der untersuchten FZJ ASC anhand ihrer Mikrostruktureigenschaften [Joo14].

Tortuosität $\tau_{8\text{YSZ}}$: In Abbildung 5.14 (a) variiert die Tortuosität zwischen 1 und 5. Gemäß Gleichung 4.11 führen die längeren effektiven Transportwege zu einem erhöhten ionischen Transportwiderstand r_{ion} , was wiederum den Polarisationswiderstand der Anode (AFL + AS) ASR erhöht und die Eindringtiefe λ der Elektrochemie verringert. Der entsprechende ASR steigt von 148.2 auf 192.3 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$. Unter der Annahme einer linearen Korrelation zwischen $\tau_{8\text{YSZ}}$ und ASR ist die Empfindlichkeit $\partial \text{ASR} / \partial \tau_{8\text{YSZ}} = 37.05 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / 1$. Der hochfrequente Peak (10 – 100 kHz) in der DRT zeigt eine signifikante Abhängigkeit von der Tortuosität. Steigt die Tortuosität, vergrößert sich der hochfrequente Peak und verschiebt sich zu tieferen Frequenzen. Da mit zunehmender $\tau_{8\text{YSZ}}$ die Widerstandswerte im diffusiven Transportpfad weniger verlustbehaftet sind als im ionischen Pfad, sinkt die Eindringtiefe der Elektrochemie von 6.42 auf 4.61 μm . Es ist zu beachten, dass bei einer Tortuosität von 1 (ideale/eindimensionale Transportwege) die Eindringtiefe in der Größenordnung der AFL-Dicke liegt.

TPB-Länge l_{TPB} : Abbildung 5.14 (b) veranschaulicht die Variation der volumenspezifischen TPB-Länge von 1 bis 3 μm^{-2} . Nach Gleichung 4.13 ist der Ladungstransferwiderstand r_{ct} proportional zur reziproken TPB-Länge l_{TPB}^{-1} . Jede Hemmung der notwendigen Ladungstransferreaktion und somit jeder Anstieg von r_{ct} führt unmittelbar zu einer signifikanten Erhöhung des ASRs von 148.2 auf 192.3 $\text{m}\Omega \text{cm}^2$, was einer Empfindlichkeit von $\partial \text{ASR} / \partial l_{\text{TPB}} = -89.50 \text{ m}\Omega \text{cm}^2 / \mu\text{m}^{-2}$ entspricht. Der mittelfrequente Peak (2 – 3 kHz) wird mit zunehmender TPB-Länge kleiner und verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Ein absinkender Ladungstransferwiderstand bewirkt zudem eine Verringerung der Eindringtiefe von 7.51 auf 5.56 μm und somit zu einer kleineren Reaktionszone, sodass eine größere Menge Wasserstoff nahe der AFL/Elektrolyt-Grenzfläche elektrooxidiert wird. Für TPB-Längen unterhalb von 1 μm^{-2} , dehnt sich der elektrochemisch aktive Bereich bis in das AS aus.

Tabelle 5.3: Übersicht über die variierten Mikrostrukturparameter in der AFL und deren Einfluss auf die Anodenpolarisation ASR und die Eindringtiefe der Elektrochemie λ bei 800 °C, 10 % Brenngasbefeuchtung unter OCV-Bedingungen. Die angegebenen Änderungsraten für ASR und λ entsprechen der Steigung einer linearen Annäherung.

Mikrostrukturgröße	x	TLM-Einfluss	ASR $\text{m}\Omega \text{cm}^2$	$\partial \text{ASR} / \partial x$	λ μm	$\partial \lambda / \partial x$
Tortuosität 8YSZ $\tau_{8\text{YSZ}} / 1$	1		148.2		6.42	
	2	$r_{\text{ct}} = \text{konstant}$	161.1	\uparrow	5.97	\downarrow
	3	$f_{\text{ct}} = \text{konstant}$	172.6	+37.05	5.50	-1.59
	4	$r_{\text{ion}} \uparrow$	182.9	$\text{m}\Omega \text{cm}^2 / 1$	5.04	$\mu\text{m} / 1$
	5	$r_{\text{diff}} = \text{konstant}$	192.3		4.61	
Dreiphasen- grenzlänge $l_{\text{TPB}} / \mu\text{m}^{-2}$	1.0		179.0		7.51	
	1.5	$r_{\text{ct}} \downarrow$	167.8	\uparrow	6.56	\downarrow
	2.0	$f_{\text{ct}} \uparrow$	160.8	+89.50	6.05	-3.73
	2.5	$r_{\text{ion}} = \text{konstant}$	156.0	$\text{m}\Omega \text{cm}^2 / \mu\text{m}^{-2}$	5.75	$\mu\text{m} / \mu\text{m}^{-2}$
	3.0	$r_{\text{diff}} = \text{konstant}$	152.6		5.56	
Grenzfläche Ni/8YSZ $A_{\text{Ni}/8\text{YSZ}} / \mu\text{m}^{-1}$	0.50		160.1		6.00	
	1.63	$r_{\text{ct}} = \text{konstant}$	160.1		6.00	
	2.75	$f_{\text{ct}} \downarrow$	160.1	0	6.00	0
	3.88	$r_{\text{ion}} = \text{konstant}$	160.1		6.00	
	5.00	$r_{\text{diff}} = \text{konstant}$	160.1		6.00	
Porendurch- messer $d_{\text{Pore}} / \mu\text{m}$	0.10		221.7		9.72	
	0.51	$r_{\text{ct}} = \text{konstant}$	159.2		5.93	
	1.01	$f_{\text{ct}} = \text{konstant}$	155.5	\downarrow	5.58	\downarrow
	1.50	$r_{\text{ion}} = \text{konstant}$	154.1	Exp. ⁴	5.45	Exp. ⁴
	2.00	$r_{\text{diff}} \downarrow$	153.4		5.38	

⁴ Die Abhängigkeit zwischen ASR bzw. λ von d_{Pore} ist nicht-linear, weswegen für diesen Parameter keine Änderungsraten angegeben ist. Erst für sehr geringe d_{Pore} ist ein exponentieller Anstieg zu erkennen.

Kontaktfläche $A_{\text{Ni}/8\text{YSZ}}$: Die Variation der Grenzfläche zwischen Nickel und 8YSZ von 0.5 bis $5 \mu\text{m}^{-1}$ ist in Abbildung 5.14 (c) zu sehen. Die Grenzfläche beeinflusst keinen der TLM-Widerstände, sondern wirkt sich lediglich auf die Doppelschichtkapazität c_{dl} der Ladungstransferreaktion aus (Gleichung 4.14). Daher ist keine Veränderung in den Impedanzspektren erkennbar. In der DRT verschiebt sich der mittelfrequente Peak von 2.5 zu 1.2 kHz. Eine vergrößerte Grenzflächenkontaktfläche erhöht die Doppelschichtkapazität und führt somit zu niedrigeren Relaxationsfrequenzen, da $f_{\text{ct}} = 1/(2 \cdot \pi \cdot \tau_{\text{ct}}) = 1/(2 \cdot \pi \cdot r_{\text{ct}} \cdot c) = 1/(2 \cdot \pi \cdot r_{\text{ct}} \cdot (c_{\text{ct}} + c_{\text{dl}}))$.

Porendurchmesser d_{Pore} : In Abbildung 5.14 (d) ist der Porendurchmesser in der AFL von 0.1 bis $2 \mu\text{m}$ variiert. Je nach Porengröße beeinflusst d_{Pore} aufgrund der Knudsen-Diffusion (Stöße der Gasteilchen mit der Porenwand) den Diffusionskoeffizienten des Gastransports im Porenraum (Gleichung 2.47 und 2.44), der wiederum über Gleichung 4.15 in die Berechnung des Diffusionswiderstandes r_{diff} einfließt. Nur für sehr geringe d_{Pore} kleiner als $0.5 \mu\text{m}$ wird die Knudsen-Diffusion limitierend und eine Veränderung der Spektren ist erkennbar. Für $d_{\text{Pore}} = 0.1 \mu\text{m}$ zeigt sich ein schlagartiger Anstieg des ASRs von 153.4 auf $221.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und der Eindringtiefe von 5.38 auf $9.72 \mu\text{m}$. Eine Vergrößerung der Poren führt oberhalb von $0.5 \mu\text{m}$ zu keiner Verbesserung der Anodenpolarisation, da in diesem Fall die binäre Diffusion den Gastransport dominiert.

Kopplung aller Mikrostrukturgrößen über die Partikelgröße

Wie bereits im obigen Abschnitt erwähnt, ist bei der Zellherstellung einer realen Elektrode eine individuelle Variation einzelner Mikrostrukturgrößen nicht möglich. Grundsätzlich wird die Ausprägung der Elektrodenstruktur durch die (i) verwendeten Materialien, (ii) das Mischverhältnis der Materialien und (iii) die Herstellungsbedingungen (Pulverherstellung, Pastenherstellung, Druckverfahren, Sinterbedingungen, etc.) beeinflusst.

Um realitätsnah den Zusammenhang der Mikrostrukturgrößen für verschiedene Elektrodenstrukturen wiedergeben zu können, benötigt man einen komplexen Algorithmus, der all diese Einflussgrößen miteinander verknüpft. Im Fall der einphasigen LSCF-Kathode wurde für diesen Zweck am IAM-WET ein Mikrostrukturgenerator entwickelt, der es ermöglicht, den Zusammenhang zwischen den Volumenanteilen und Tortuositäten der Poren- und LSCF-Phase zu beschreiben. Für die Parametrierung des Generators wurden LSCF-Kathoden bei unterschiedlichen Sintertemperaturen hergestellt, wodurch sich das Verhältnis der besagten Mikrostrukturgrößen verändert [Joo17]. Bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektrode handelt es sich jedoch um ein deutlich komplexeres zweiphasiges Materialsystem (Ni/8YSZ-Cermet-Elektrode). Dadurch erhöht sich zum einen die Anzahl der zu bestimmenden Mikrostrukturgrößen, zum anderen weist dieser Elektrodentyp auch ein deutlich komplexeres Sinterverhalten auf. Die Entwicklung eines Mikrostrukturgenerator für zweiphasige Elektroden ist derzeit Gegenstand der aktuellen Forschung und steht daher für diese Arbeit (noch) nicht zur Verfügung.

Alternativ wird in dieser Arbeit ein Ansatz gewählt, bei dem durch **Volumenskalierung** (homogen in alle Raumrichtungen) der Mikrostruktur der rekonstruierten Elektrode unterschiedliche

Elektrodenstrukturen simuliert werden. Dabei ist zu beachten, dass lediglich die Mikrostruktur skaliert wird, das absolute Elektrodenvolumen (definiert über die aktive Fläche und die Schichtdicke) jedoch konstant gehalten wird. Aufgrund unterschiedlicher Dimensionalitäten der geometrischen Mikrostrukturgrößen (Strecken, Fläche und Volumen) und deren Bezugsgeometrien (linienspezifisch, flächenspezifisch und volumenspezifisch) ergibt sich für jede Mikrostrukturgröße eine andere Abhängigkeit von dieser Skalierung. Die Auswirkung einer homogenen Skalierung auf die relevanten Geometrien ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Ausgehend von einem Kubus der Kantenlänge d_0 skalieren nach dem Satz des Pythagoras (a) eindimensionale Strecken linear, (b) zweidimensionale Flächen quadratisch und (c) dreidimensionale Volumen kubisch mit der Veränderung der Kantenlänge d/d_0 .

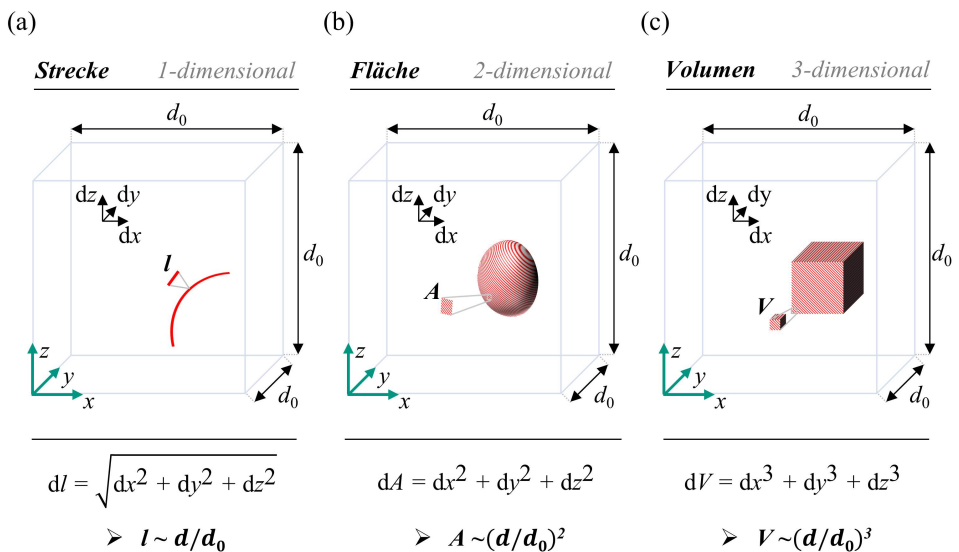


Abbildung 5.15: Einfluss einer (in alle Raumrichtungen homogenen) Volumenskalierung um den Faktor d/d_0 auf verschiedene geometrische Größen innerhalb des skalierten Volumens: (a) einer eindimensionalen Länge, (b) einer zweidimensionalen Fläche und (c) eines dreidimensionalen Teilvolumens.

Als Maß für die Volumenskalierung der Elektrodenstruktur dient im Folgenden das Verhältnis der Größe bzw. des Durchmesser der (kugelförmig angenommenen) Partikel d jeder Phase (analog zur Kantenlänge des Kubus in Abbildung 5.15) des skalierten Volumens zum ursprünglichen Partikeldurchmesser d_0 im Ausgangsvolumen (Skalierungsfaktor: $a = d/d_0$).

Unter zusätzlicher Beachtung der Bezugsgeometrien ergeben sich die resultierenden Skalierungsfaktoren für die relevanten Mikrostrukturgrößen in Abbildung 5.16. Die Abhängigkeiten zeigen, dass eine Skalierung der Elektrode auf den Faktor 0.5 (a) per Definition die Partikelgröße jeder Phase halbiert. Da das absolute Volumen der AFL konstant bleibt, erhöht sich dadurch

die Anzahl der Partikel in der AFL.⁵ Dadurch erhöhen sich (b) volumenspezifische Strecken wie die TPB-Länge um den Faktor $1/a^2$ und (c) volumenspezifische Flächen um den Faktor $1/a$. Die bezugslosen (d) Tortuositäten und (e) Volumenanteile bleiben hingegen bei diesem Ansatz konstant. Eine Übersicht der resultierenden Mikrostrukturgrößen für Skalierungen von 0.01 bis 5 ist in Tabelle 5.4 aufgeführt.

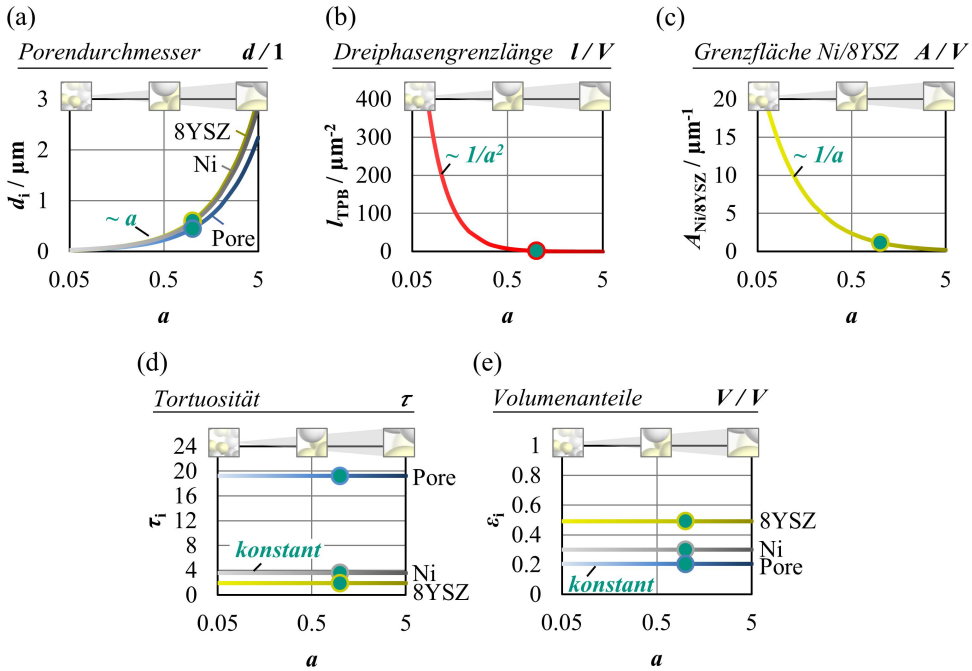


Abbildung 5.16: Einfluss einer (in alle Raumrichtungen homogenen) Volumenskalierung auf verschiedene Mikrostrukturgrößen: (a) die Partikelgröße d_i , (b) die volumenspezifische Dreiphasengrenze l_{TPB} , (c) die volumenspezifische Grenzfläche Ni/8YSZ $A_{Ni/8YSZ}$, (d) die dimensionslose Tortuosität τ_i und (e) die Volumenanteile ε_i . Der Punkt markiert die Werte der unveränderten ($a = 1$) rekonstruierten AFL der untersuchten Experimentalzelle [Joo14].

Wie Tabelle 5.4 entnommen werden kann, ergeben sich mit diesem Ansatz je nach Skalierungsfaktor Mikrostrukturparameter, die über mehrere Größenordnungen variieren können. Für die Skalierungsfaktoren von 0.01 bis 5 erstreckt sich die Bandbreite der untersuchten Partikelgrößen über drei Größenordnungen von nanometer- bis zu millimetergroßen Partikeln. Geringere Partikelgröße und der damit einhergehende Anstieg der Anzahl an Partikeln im AFL-Volumen führen zu einem enormen Steigerung der volumenspezifischen Grenzfläche zwischen Ni und 8YSZ (quadratisch) sowie der TPB-Länge (kubisch). Der Wertebereich der volumenspezifischen Größen erstreckt sich für die $A_{Ni/8YSZ}$ über drei Größenordnungen von 0.24 bis $120 \mu\text{m}^{-1}$ und für l_{TPB} sogar über sechs Größenordnungen von 0.08 bis $20608 \mu\text{m}^2$.

⁵ Das Volumen eines Partikels reduziert sich bei halber Partikelgröße ($a = 2$) auf $1/8$ ($1/a^3$) des ursprünglichen Volumens. Bei gleichbleibenden Volumen passt somit die achtfache Anzahl an Partikeln in das Volumen.

Tabelle 5.4: Einfluss einer (in alle Raumrichtungen homogenen) Volumenskalierung der AFL um den Faktor $a = d/d_0$ auf die Mikrostrukturgrößen der AFL.

a	$\leftarrow d_i / \text{nm} \rightarrow$			$\leftarrow \varepsilon_i \rightarrow$			$\leftarrow \tau_i \rightarrow$			l_{TPB} μm^{-2}	$A_{\text{Ni}/8\text{YSZ}}$ μm^{-1}
	8YSZ Ni	Pore		8YSZ Ni	Pore		8YSZ Ni	Pore			
0.01	6.05	5.69	4.50	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	20.6k	120
0.02	12.1	11.4	9	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	5152	60
0.05	30.3	28.5	22.5	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	824	24
0.1	60.5	56.9	45	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	206	12
0.2	121	114	90	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	51.5	6
0.5	303	285	225	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	8.24	2.4
1	605	569	450	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	2.06	1.2
2	1210	1138	900	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	0.52	0.6
5	3025	2845	2250	0.49	0.30	0.21	1.92	3.59	19.24	0.08	0.24

Die Anwendung von Nanotechnologien bei der Herstellung von SOFCs zur Minimierung der Verluste in den Elektroden wird in der Literatur von verschiedenen Forschungsgruppen verfolgt. Untersuchungen an SOFCs mit nanostrukturierter AFL zeigen, dass auf diese Weise der Polarisationsbeitrag der AFL um bis zu 40 % verringert werden kann [Klo11a]. Die Realisierung einer solchen Schicht mit wenigen nanometergroßen Partikeln ($< 10 \text{ nm}$) kann durch Anwendung verschiedener Herstellungsverfahren erfolgen. Die weiteste Verbreitung findet dabei die Infiltration eines 8YSZ-Skeletts mit nanometergroßen Ni-Partikeln [Bus08, Gor09]. Alternativ wurde auch das Mischen von Pulvern mit Korngrößen im Nanometerbereich innerhalb eines wässrigen Mediums [Sun06, Sat09] oder Plasmaspritzen [Ans09] als mögliche Herstellungsverfahren evaluiert. Auch innerhalb einer Standard-ASC kann durch Anwendung des RCT-Verfahrens (engl. *reverse current treatment*) an der Elektrolyt/AFL-Grenzfläche eine zusätzliche AFL mit nanometergroßen Partikeln induziert werden [Klo11a, Szá17]. Ein Überblick über die aktuelle Forschung mit Bezug auf nanostrukturierte Anoden ist in [Gor09] gegeben. Neben der signifikanten Erhöhung der TPB-Länge, die den Ladungstransfer begünstigt, führt die Verkleinerung der Partikelgröße auch zu einer Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit in der 8YSZ-Phase. Verursacht wird diese durch die zunehmende Anzahl an Korngrenzen, die eine um zwei Größenordnungen schlechtere Leitfähigkeit hat als die 8YSZ-Körner [Pet09, But06]. In der Simulation wird dieser Effekt jedoch aufgrund mangelnder Information über die Korngrenzverteilungen vernachlässigt, ebenso wie die Langzeitstabilität der Nanostruktur.

In Abbildung 5.17 ist die Variation der Partikelgröße um den Faktor 0.05 bis 0.5 in der AFL basierend auf den Mikrostrukturgrößen in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Auswirkung der veränderten Mikrostruktur auf die Polarisation der Anode wurde für die Temperaturen von (a) 600 und (b) 800 °C sowie die Elektrolytmaterialien 8YSZ und 10Sc1CeSZ untersucht. Alle Simulationen wurden bei 10 % Brenngasbefeuchtung und unter OCV-Bedingungen durchgeführt.

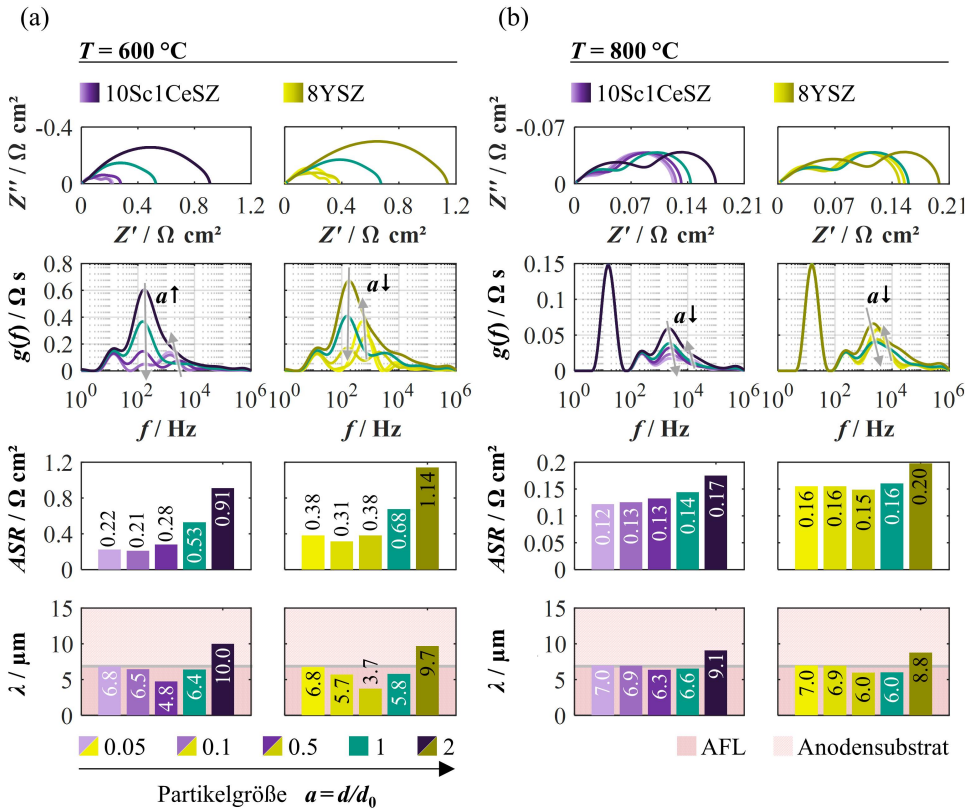


Abbildung 5.17: Einfluss der Partikelgröße auf die Impedanz von Ni/Zr-basierten Elektroden basierend auf der in Abbildung 5.16 eingeführten mathematischen Zusammenhänge. Bei der Variation wird die gesamte AFL-Mikrostruktur um den Faktor $a = 1$ vergrößert bzw. verkleinert. Dabei werden die Mikrostrukturparameter (i) Partikelgröße d_i , (ii) Dreiphasengrenze und l_{TPB} und (iii) Grenzfläche Ni/8YSZ $A_{Ni/8YSZ}$ mit der Partikelgrößenänderung skaliert. Die Volumenanteile ϵ_i , Tortuositäten τ_i , Aktive Fläche A_{Aktiv} und AFL-Dicke d_{AFL} werden als konstant angenommen. Impedanzspektren und DRTs werden bei (a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ und (b) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter OCV-Bedingung und einer Brenngasbefuchtung von 10 % simuliert, wobei jeweils 8YSZ und 10Sc1CeSZ als Elektrolytmaterial betrachtet wird. Zusätzlich wird die Gesamtpolarisation der Anode (AFL + AS) und die Eindringtiefe aller Varianten als Balkendiagramm angegeben. Eine Übersicht der entsprechenden Partikelgrößen jeder Skalierung ist in Tabelle 5.4 für alle Materialphasen gegeben.

Auf den ersten Blick ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Veränderung der Partikelgröße und der Anodenpolarisation ASR zu erkennen. Betrachtet man jedoch den Einfluss der Partikelgröße auf die DRT, so zeigen sich zwei Effekte. (i) Der Peak im Frequenzbereich um 200 Hz bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. 2 kHz bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ verringert sich mit kleiner werdenden Partikeln, wohingegen (ii) im Frequenzbereich um 1 kHz bei beiden Temperaturen ein anwachsender Peak auftaucht. Ersterer kann anhand der bisherigen Erkenntnisse der Ladungstransferreaktion in der AFL zugeordnet werden, die mit abnehmender Partikelgröße bzw. zunehmender TPB-Länge begünstigt wird. Als Ursprung für den Frequenzpeak bei 1 kHz kommt prinzipiell der Ionentransport und der Gastransport in der AFL in Frage. Da jedoch sowohl die Tortuosität als

auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten in der Simulation als unabhängig von der Partikelgröße angenommen werden, kann dieser Peak eindeutig dem Gastransport in der AFL zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt, ist der Gastransport über die Knudsen-Diffusion mit dem Porendurchmesser verknüpft, der mit kleiner werdenden Partikelskalierung kleiner wird. Erst ab Partikelskalierungen kleiner 1 ist der Diffusionspeak in der DRT erkennbar, was darauf hindeutet, dass für mikrometergroße Poren die binäre Diffusion und erst für Poren kleiner als 100 nm die Knudsen-Diffusion den Gastransport in der AFL dominiert. Der konkurrierende Anstieg und Abfall des Ladungstransfer- bzw. Gasdiffusionspeaks führen dazu, dass für kleiner werdende Partikelgrößen zunächst die Anodenpolarisation absinkt, bis sie für sehr kleine Partikelgrößen wieder zunimmt. Die Eindringtiefe der Elektrochemie λ sinkt solange die Verbesserung des Ladungstransfers überwiegt und steigt anschließend mit zunehmender Diffusionslimitierung wieder leicht an. Besonders deutlich zeigt sich die Veränderung des ASRs mit der Partikelgröße bei 600 °C, da für niedrige Temperaturen der Verlustbeitrag der Ladungstransferreaktion (Gleichung 4.21; $E_{\text{Akt,ct}} = 1.01$ eV) im Vergleich zur Knudsen-Diffusion (Gleichung 2.47; \sqrt{T}) und dem Ionentransport (Gleichung 4.19; $E_{\text{Akt,ion}} < E_{\text{Akt,ct}}$) deutlich ansteigt.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.18 die kontinuierlichen Verläufe (a) des ASRs und (b) der TLM-Parameter r_{ion} , r_{ct} und r_{diff} (normiert auf die AFL-Dicke) für Partikelgrößenskalierungen zwischen 0.02 und 2 zu sehen. Ein Vergleich der Verläufe zeigt, dass bereits eine Verringerung der Partikelgröße um eine Größenordnung eine signifikante (quadratische) Verringerung des Ladungstransferwiderstandes r_{ct} und auch des ASRs bewirkt. Dahingegen sorgt für kleine Partikelgrößen der (lineare) Anstieg des Diffusionswiderstandes r_{diff} für höhere ASR-Werte. Da r_{ct} in diesem Bereich vernachlässigbar klein wird, verstärkt sich der Beitrag von r_{diff} auf die Erhöhung des ASRs. Die unterschiedlichen ionischen Transportwiderstände r_{ion} für 8YSZ und 10Sc1CeSZ sorgen dafür, dass sich relativ gesehen der Einfluss von r_{ct} und r_{diff} auf den ASR verändert. Dadurch ergibt sich für AFLs mit 8YSZ als Elektrolytmaterial ein deutlich größeres Optimierungspotential als für 10Sc1CeSZ, das bereits aufgrund der höheren Leitfähigkeit einen geringeren ASR aufweist.

Zur Minimierung der Anodenverluste ist daher eine Partikelgröße erstrebenswert, die (i) klein genug ist, um den Ladungstransfer zu begünstigen, aber (ii) groß genug ist, den Gastransport nicht zu hemmen. Mit Hilfe des Modells und des verwendeten Skalierungsansatzes ist es möglich, für jede Kombination von Materialien eine Empfehlung im Hinblick auf die optimale Partikelgröße zu bestimmen. Für 600 °C und eine Brenngasbefeuchtung von 10 % liegt die optimale Partikelskalierung für beide untersuchten Elektrolytmaterialien bei $a = 0.18$ (8YSZ) bzw. $a = 0.19$ (10Sc1CeSZ), wodurch die Mikrostruktur in etwa den Werten bei $a = 0.2$ in Tabelle 5.4 entspricht. Die Verringerung der Partikelgrößen um 80 % führt dazu, dass die Polarisation der Anode für 8YSZ von 496 auf 184 mΩ cm² und für 10Sc1CeSZ von 320 auf 129 mΩ cm² sinkt. In beiden Fällen entspricht dies einer bedeutsamen Reduktion des ASRs um etwa 60 %, die das starke Optimierungspotential der Mikrostruktur andeutet.

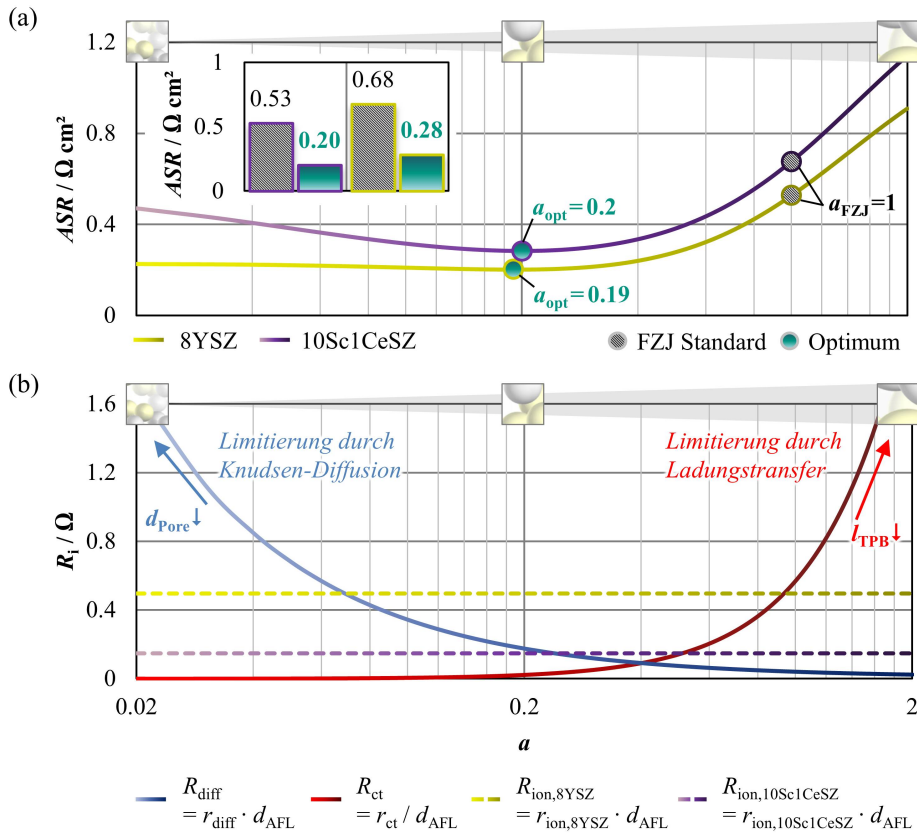


Abbildung 5.18: (a) Einfluss der Partikelgröße auf die Gesamtpolarisation der Anode (AFL + AS) ASR bei Skalierung der Mikrostrukturgrößen entsprechend Abbildung 5.17 für 600 °C. (b) zeigt den Einfluss der Partikelgröße auf die differentiellen AFL-Widerstände des 3CTLMs normiert auf die AFL-Dicke: (i) Diffusionswiderstand r_{diff} , (ii) Ladungstransferwiderstand r_{ct} , (iii) ionischer Transportwiderstand von 8YSZ bzw. 10Sc1CeSZ $r_{\text{ion},i}$.

Neben der Materialzusammensetzung beeinflusst auch der gewählte Arbeitspunkt die optimale Partikelgröße in der AFL, wie in Abbildung 5.19 zu sehen. Dabei spielt insbesondere die Temperatur eine dominierende Rolle, die intervallweise alle 50 K (8YSZ) bzw. 100 K (10Sc1CeSZ) die optimale Partikelgröße um 10 % verringert. Das Optimum für den gesamten Betriebsbereich liegt zwischen 20 und 80 % der ursprünglichen Partikelgröße. Das bedeutet, dass bereits die Verkleinerung der AFL-Partikel um weniger als eine Größenordnung ausreichend ist um maßgeblich die Anodenpolarisation zu verbessern. Zu beachten ist, dass sich für beide Elektrolytmaterialien Randbereiche ergeben, in denen kein Optimum bestimmt werden kann. Diese treten insbesondere für niedrige und hohe Befeuchtungen auf und wachsen mit zunehmender Temperatur. In diesen Randbereichen hebt die stetige Verbesserung des Ladungstransfers die Verschlechterung des Gastransports auf, sodass kleinere Partikel weiterhin zu einer weiteren (wenn auch nur geringfügigen) Senkung des ASRs führen.

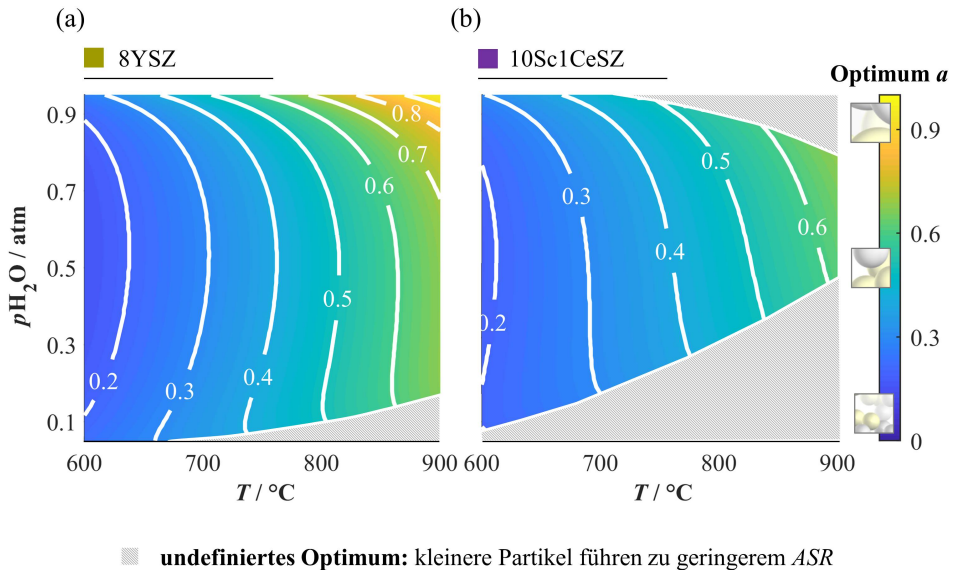


Abbildung 5.19: Optimale Partikelgröße in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen für verschiedene Kombinationen von AFL-Elektrolytmaterialien bei Skalierung der Mikrostrukturgrößen entsprechend Abbildung 5.17. Die Brenngasbefeuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 °C variiert. Die betrachteten Elektrolytmaterialien für die AFL sind (a) 8YSZ und (b) 10Sc1CeSZ.

Die Auswirkung der Partikelgrößenänderung auf die Anodenpolarisation ASR ist in Abbildung 5.20 für die Partikelskalierung $a = 0.5$ und $a = 0.2$ dargestellt. Jeder Verkleinerungsschritt der Partikelgröße führt zu einer Verschiebung der $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ -Grenze in Richtung niedrigerer Temperaturen und dehnt somit den Betriebsbereich aus, indem die Polarisation der Anode unterhalb von $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ liegt. Bei Verwendung von 10Sc1CeSZ als Elektrolytmaterial und Anpassung der Mikrostruktur auf eine Partikelgröße von etwa 100 nm kann über nahezu den gesamten relevanten Betriebsbereich eine Anodenpolarisation unterhalb von $100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ erzielt werden.

Eine Partikelgröße von etwa 100 nm liegt ein bis zwei Größenordnungen oberhalb der bereits von anderen Forschungsgruppen erzielten Partikelgrößen [Sun06, Ans09, Sat09, Gor09, Klo11a, Szál17], sodass die Realisierbarkeit einer solchen hocheffizienten Mikrostruktur mit dem aktuellen Stand der Technik gegeben ist. Eine weitere Verringerung der Partikelgröße, die sowohl bei der Herstellung als auch bezüglich der Langzeitstabilität Probleme bereiten würde, bringt keine lohnenswerte Verbesserung der Elektrode (siehe Abbildung 5.19).

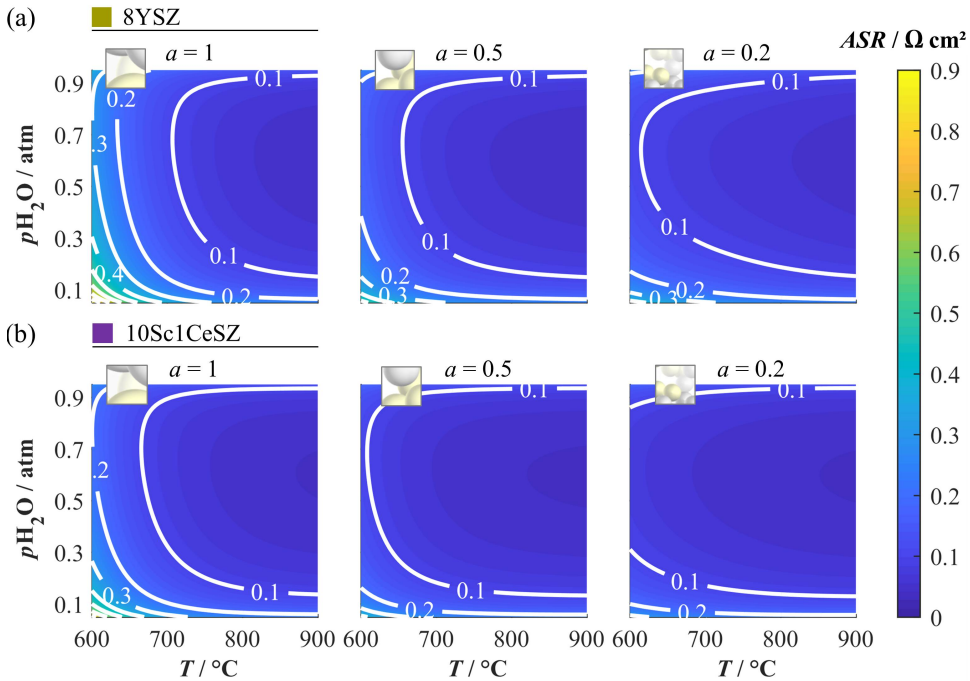


Abbildung 5.20: Die Gesamt polarisation der Anode (AFL + AS) ASR in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen für verschiedene Partikelgrößen und AFL-Elektrolytmaterialien bei Skalierung der Mikrostrukturgrößen entsprechend Abbildung 5.17: (i) $a = 1$, (ii) $a = 0.5$ und (iii) $a = 0.2$. Die Brenngasbefeuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 $^{\circ}\text{C}$ variiert. Die betrachteten Elektrolytmaterialien für die AFL sind (a) 8YSZ und (b) 10Sc1CeSZ.

5.2.1.3 Schichtdicke der AFL

Aus der Validierung des 3CTLMs anhand ASCs für unterschiedliche AFL-Dicken in Abschnitt 5.1.3 hat sich ein Zielkonflikt für die optimale Schichtdicke der AFL herauskristallisiert. Dieser fordert, dass (i) die AFL einerseits so klein wie möglich ist um die Diffusionsverluste innerhalb der AFL gering zu halten, andererseits soll (ii) die AFL ausreichend groß sein, sodass die elektrochemischen Prozesse vollständig innerhalb der AFL ablaufen (und sich nicht bis in das AS ausweiten).

Die optimale AFL-Dicke ist somit direkt mit der Eindringtiefe der Elektrochemie λ verknüpft und ergibt sich für jede Elektrodenkonfiguration aus dem Verhältnis der TLM-Widerstände für die einzelnen Reaktions- und Transportprozesse, die wiederum für unterschiedliche Materialkombination und Betriebsbedingungen variieren.

- **Ionentransport r_{ion} :** Dominiert der Ionentransport die elektrochemischen Verluste in der AFL (λ klein), sinkt der ASR für kürzere AFLs bzw. kürzere Transportwege der Sauerstoffionen in der AFL.

- **Gastransport r_{diff} :** Wenn die Gasdiffusion der limitierende Verlustmechanismus in der AFL ist (λ klein), verringert sich der *ASR* ebenfalls für kleinere AFL-Dicken.
- **Ladungstransfer r_{ct} :** Ist der *ASR* durch den Verlustbeitrag der Ladungstransferreaktion dominiert (λ groß), ergibt sich eine Senkung des *ASRs* für dickere AFLs (Parallelschaltung).

Abbildung 5.21 veranschaulicht die optimale AFL-Dicke $d_{\text{AFL,opt}}$ für die Materialkombinationen (a) Ni/3YSZ, (b) Ni/8YSZ und (c) Ni/10Sc1CeSZ für alle relevanten Betriebsbedingungen. Die ermittelte optimale AFL-Dicke liegt für alle Konfigurationen zwischen 0 und 20 μm .

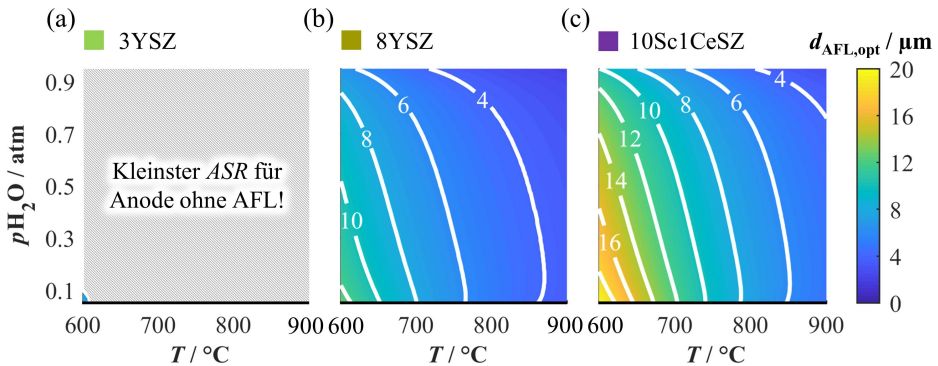


Abbildung 5.21: Optimierte AFL-Dicken $d_{\text{AFL,opt}}$ zur Minimierung der Anodenpolarisation (AFL + AS) *ASR* in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen für verschiedene AFL-Elektrolytmaterialien. Die Brenngasbefeuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 $^{\circ}\text{C}$ variiert. Die betrachteten Elektrolytmaterialien für die AFL sind (a) 3YSZ (b) 8YSZ und (c) 10Sc1CeSZ.

Der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die optimale Schichtdicke ergibt sich aus den Abhängigkeiten der TLM-Widerstände in Abbildung 5.11. Im Bereich niedriger Betriebstemperaturen steigt der TLM-Widerstand für den Ionentransport r_{ion} und Ladungstransfer r_{ct} an. Aufgrund der höheren Aktivierungsenergie des Ladungstransfers ($E_{\text{Akt,ct}} = 1.01$ eV und $E_{\text{Akt,ion}} = 0.72 - 0.82$ eV) bestimmt r_{ct} das Nieder temperaturverhalten der AFL. Daher nimmt die Eindringtiefe mit niedrigerer Temperatur zu. Die Vergrößerung der AFL erlaubt eine Ausdehnung der Reaktionszone und eine Verlängerung der Sauerstoffionentransportwege, wodurch der *ASR* bei niedrigen Temperaturen gesenkt werden kann. Für sehr hohe Brenngasbefeuchtungen ($> 60\%$) überlagert sich dem Temperaturverhalten eine Erhöhung des Gastransportwiderstandes (Gleichung 4.15), wodurch die optimale AFL-Dicke sich im Randbereich verringert.

Die optimale AFL-Dicke bei Verwendung von 8YSZ als Elektrolytmaterial variiert von 2 bis 12.8 μm . Somit bildet die standardmäßige AFL-Dicke von 7 μm den Mittelwert des Wertebereichs ab. Aufgrund der in etwa dreimal höheren Leitfähigkeit von 10Sc1CeSZ im Vergleich zu 8YSZ vergrößert sich die optimale AFL-Dicke bei Verwendung von 10Sc1CeSZ auf 2.7 bis 20 μm . Bei Betrachtung von 3YSZ als mögliches Elektrolytmaterial in der AFL zeigt sich,

dass das reine (und grobporöse) Ni/8YSZ-AS ohne AFL einen niedrigeren ASR liefert als eine Ni/3YSZ-AFL mit Ni/8YSZ-AS.⁶

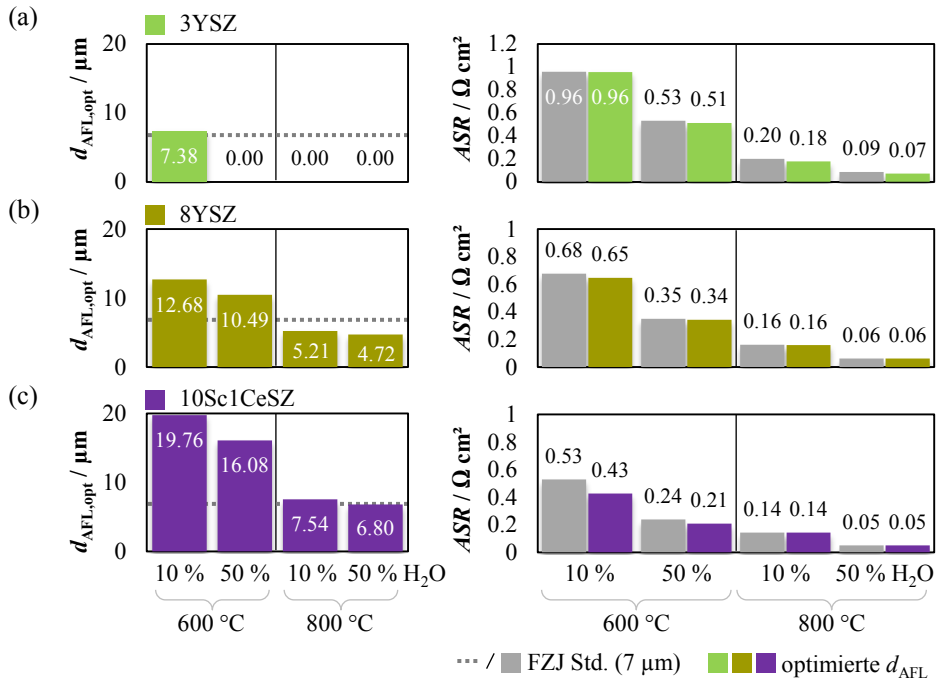


Abbildung 5.22: Optimierte AFL-Dicken $d_{AFL,opt}$ und die dazugehörigen Anodenpolarisation (AFL + AS) ASR für vier ausgewählte Betriebsbedingungen: (i) 600 °C mit 10 %, (ii) 600 °C mit 50 %, (iii) 800 °C mit 10 % und (iv) 800 °C mit 50 % Brenngasbefeuchtung. Die betrachteten Elektrolytmaterialien für die AFL sind (a) 3YSZ (b) 8YSZ und (c) 10Sc1CeSZ. Als Referenz dient die AFL-Dicke der FZJ ASC.

In Abbildung 5.22 ist der Einfluss der Schichtdickenoptimierung auf den ASR für vier ausgewählte Arbeitspunkte dargestellt. Als Referenzwert dient der ASR der FZJ ASC mit einer AFL-Dicke von 7 μm . Eine wirkliche Verbesserung bringt die Schichtdickenoptimierung nur für das hochleitfähige 10Sc1CeSZ. Bei 600 °C und 10 % Brenngasbefeuchtung verringert sich der ASR von 527 auf 425 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$ (-19.4 %), wenn die AFL von 7 auf 19.8 μm vergrößert wird. Der ermittelte ASR für eine AFL mit 8YSZ unterscheidet sich nicht zur Referenzdicke, sodass für die am FZJ hergestellte Mikrostruktur keine Optimierung der AFL-Dicke notwendig ist. Im Fall von 3YSZ zeigt sich sogar ein geringerer ASR, wenn auf die AFL verzichtet wird. Die hohen ionischen Widerstände der 3YSZ-Matrix würden unabhängig von der AFL-Dicke höhere elektrochemischen Verluste in der AFL verursachen, als wenn die Elektrochemie in der Mikrostruktur der AS mit 8YSZ als Ionenleiter ablaufen würde.

⁶ Im Allgemeinen ist die Verwendung von schlechter leitfähigen Materialien in der AFL als im AS, wie im Fall von 3YSZ und 8YSZ, in technischen Anwendungen nicht sinnvoll. Nichtsdestotrotz wurde dieses Szenario der Vollständigkeit halber betrachtet.

Hierbei ist zu beachten, dass die obigen Schlussfolgerungen nur gelten, insofern das AS (i) 8YSZ als Elektrolytmaterial und (ii) die in Tabelle 4.7 gezeigte Mikrostruktur aufweist. Bei Verwendung eines schlechter leitfähigem Elektrolytmaterials im AS, kann sich die optimale AFL-Dicke aufgrund des schlechteren Ionentransports im AS verringern. Umgekehrt verschiebt sich das Optimum zu größeren Schichtdicken bei Verwendung von Elektrolytmaterialien im AS mit höherer Leitfähigkeit als 8YSZ. Auch kann in solch einem Szenario die Auswirkung der Schichtdickenoptimierung auf den ASR größer ausfallen.

Unter Berücksichtigung der optimierten Mikrostruktur aus Abschnitt 5.2.1.2 verringert sich die optimale Schichtdicke auf die Hälfte für $a = 0.5$ und ein Sechstel für $a = 0.2$ (siehe Abbildung 5.23). Eine Verkleinerung der Partikelgröße führt zu einer höheren TPB-Länge, die wiederum den Ladungstransfer in der AFL begünstigt. Dadurch verkleinert sich deutlich die Eindringtiefe der Elektrochemie, sodass die Schichtdicke an die kleinere Reaktionszone angepasst werden kann um die Gasdiffusionsverluste in der AFL gering zu halten. Aufgrund der größeren Abweichung zwischen optimaler AFL-Dicke und der Standarddicke ($7 \mu\text{m}$) im Vergleich zur unveränderten Mikrostruktur ($d/d_0 = 1$), wirkt sich eine Anpassung der Schichtdicke stärker auf den ASR aus.

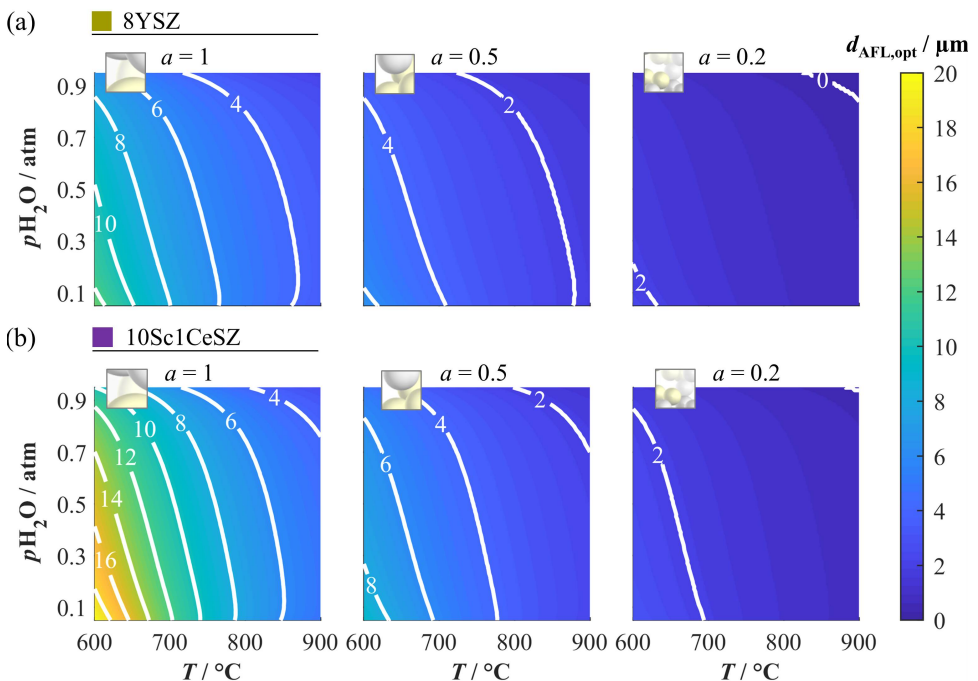


Abbildung 5.23: Optimierte AFL-Dicken $d_{\text{AFL,opt}}$ zur Minimierung der Anodenpolarisation (AFL + AS) ASR in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen für verschiedene Partikelgrößen. Die Brenngasbefuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 $^{\circ}\text{C}$ variiert. Die betrachteten Elektrolytmaterialien für die AFL sind (a) 8YSZ und (b) 10Sc1CeSZ.

5.2.1.4 Ergebnis der AFL-Optimierung

In den vorigen Abschnitten wurden sukzessive die Einflüsse verschiedener zellspezifischer Parameter auf das Polarisationsverhalten der AFL analysiert. Aus den Ergebnissen der modellgestützte Parameterstudie lassen sich Empfehlungen bezüglich der optimalen Wahl (i) des Elektrolytmaterials, (ii) der Mikrostruktur und (iii) der Schichtdicke formulieren, die in Abbildung 5.24 für zwei Arbeitspunkte zusammengefasst sind.

Jeder in Abbildung 5.24 aufgeführte Anpassungsschritt zielt darauf ab, den Verlustbeitrag von mindestens einem Reaktions- oder Transportprozess in der AFL zu minimieren. Während (i) die Wahl eines hochleitfähigen Elektrolytmaterials den ionischen Widerstand der keramischen Phase senkt, (ii) reduziert sich der Verlustbeitrag des Ladungstransfers durch eine Verringerung der Partikelgröße und der damit verbundenen Erhöhung der TPB-Länge. Des Weiteren werden (iii) die Diffusionsverluste in der AFL gering gehalten, wenn die Schichtdicke an die Ausdehnung der elektrochemischen Reaktionszone angepasst wird.

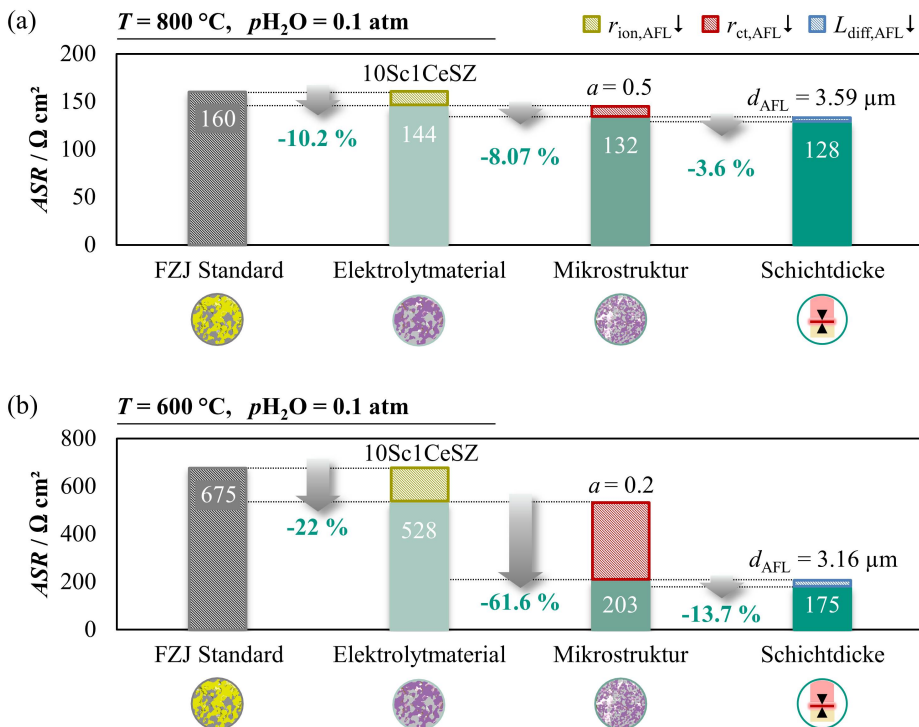


Abbildung 5.24: Beispielhafte Zusammenfassung eines Optimierungsprozess der AFL im Hinblick auf (i) Wahl des Elektrolytmaterials, (ii) der Mikrostruktur und (iii) der Schichtdicke. Gezeigt wird die sukzessive Verbesserung des ASRs für jeden Optimierungsschritt in zwei Arbeitspunkte: (a) 800 °C und 10 % Brenngasbefeuchtung und (b) 600 °C und 10 % Brenngasbefeuchtung.

Mit Hilfe der vorgeschlagenen Anpassungsschritte kann in Arbeitspunkt (a) eine Reduzierung des ASRs von 160 auf 128 m Ω cm² (–20 %) und in Arbeitspunkt (b) sogar eine Reduzierung des ASRs von 675 auf 175 m Ω cm² (–74 %) erzielt werden. Diese Ergebnisse verdeutlichen, vor allem bei niedrigen Temperaturen (600 °C), das hohe Optimierungspotential der AFL. Allerdings zeigt die Schichtdickenoptimierung (im Vergleich zur Standarddicke von 7 μ m) die geringste Auswirkung auf die Verbesserung der AFL. Im Niedertemperaturbereich nimmt vor allem die Anpassung der Mikrostruktur eine Schlüsselstellung ein, wobei auch die Anwendung hochleitfähiger Elektrolytmaterialien zu einer deutlichen Verbesserung des ASRs führt.

5.2.2 Optimierung des Anodensubstrats

Im Zellverbund einer ASC ist das AS die dickste Schicht (mehrere 100 μ m) und sorgt somit für die mechanische Festigkeit der Zelle. Neben der mechanischen Festigkeit muss das AS gewährleisten, dass der elektrochemisch aktive Bereich ausreichend mit den Reaktanten (H₂) versorgt wird, bzw. die Reaktionsprodukte (H₂O) abtransportiert werden können. Zusätzlich müssen die bei der Elektrooxidation freigesetzten Elektronen durch das AS zum Stromsammeler transportiert werden. Der Verlustbeitrag des Elektronentransports ist aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit des Nickels jedoch vernachlässigbar, solange die Nickel-Matrix ausreichend perkoliert. Die Ausdehnung der elektrochemischen Reaktionszone beschränkt sich im Allgemeinen räumlich auf die AFL, sodass die Verlustbeiträge des ionischen Transports und der Ladungstransferreaktion vernachlässigbar sind im Vergleich zu den Gasdiffusionsverlusten. Die Zielsetzung der AS-Optimierung liegt also darin, (i) die Gasdurchlässigkeit des AS zu verbessern, (ii) ohne die mechanische Festigkeit des AS bzw. der Zelle zu reduzieren.

5.2.2.1 Optimierung des Gastransports

Prinzipiell gibt es zwei Herangehensweisen um den Gastransport durch das AS zu optimieren. (i) Eine Möglichkeit die Verluste durch den Gastransport in der AS zu reduzieren, ist die Schichtdicke d_{AS} zu verringern um so die verlustbehaftete Transportstrecke durch die AS für Gase zu verkürzen. (ii) Ein anderer Ansatz die Gasdurchlässigkeit des AS zu verbessern, ist die Struktur und Größe der Gasphase zu verändern. Diese Struktur definiert sich über die Porosität $\epsilon_{\text{Pore,AS}}$, die Tortuosität $\tau_{\text{Pore,AS}}$ und dem Porendurchmesser $d_{\text{Pore,AS}}$ (Gleichung 2.48 und 2.47). Die ersten beiden Mikrostrukturgrößen sind direkt miteinander verknüpft, wobei nur die Porosität im Herstellungsprozess direkt beeinflusst werden kann. Der Verbesserung durch Vergrößerung der Poren $d_{\text{Pore,AS}} \uparrow$ hingegen ist vernachlässigbar, wie in Abschnitt 5.2.1.2 bereits für die AFL nachgewiesen wurde.

Im Folgenden wird der Einfluss der Porosität und Schichtdicke auf das Impedanzverhalten einer zweischichtigen Anode bei 800 °C und 10 % Brenngasbefeuchtung untersucht (Abbildung 5.25). Im gewählten Arbeitspunkt ist der Verlustbeitrag der Diffusion aufgrund der hohen

Temperatur ($r_{ct} \downarrow$ und $r_{ion} \downarrow$) und niedriger Befeuchtung ($r_{diff} \uparrow$ vergleichsweise hoch, sodass das Optimierungspotential besser ersichtlicher wird. Die Schichtdicke wurde von 0 (kein AS) bis 1000 μm (Standarddicke der FZJ ASC) und die Porosität von 20 bis 80 % variiert. Die Materialzusammensetzung und Mikrostruktur der AFL entspricht der FZJ ASC und bleibt unverändert.

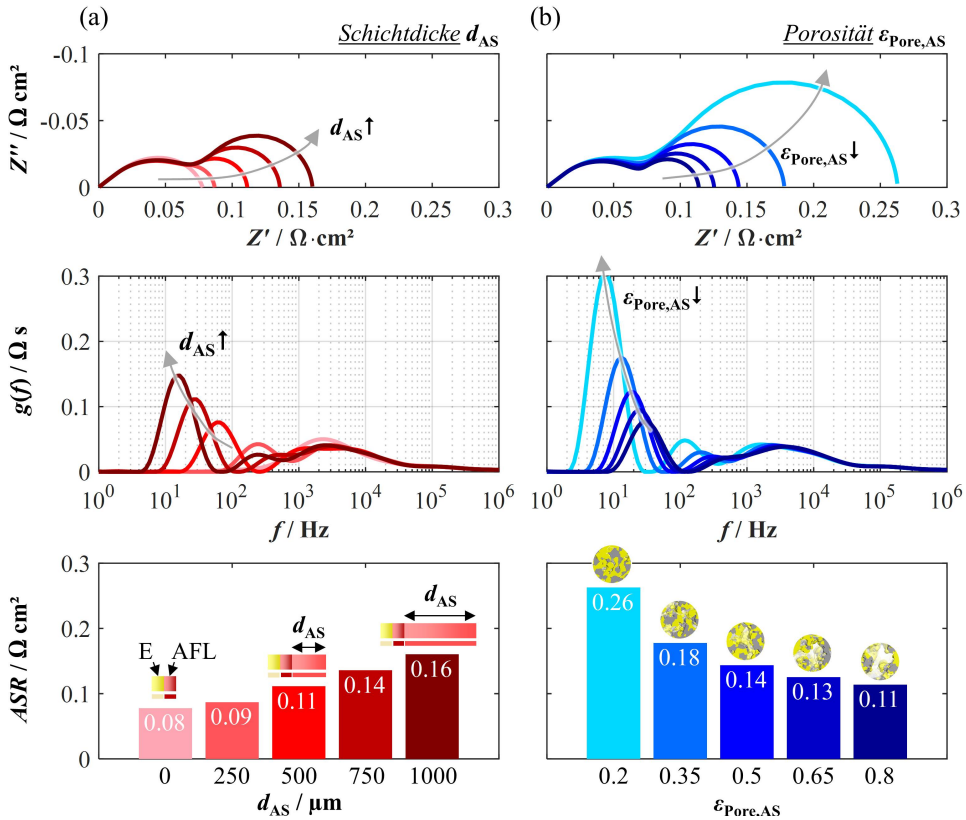


Abbildung 5.25: Einfluss der (a) Substratdicke d_{AS} und (b) der Porosität im Anodensubstrat $\epsilon_{Pore,AS}$ auf die Impedanz von Ni/Zr-basierten Elektroden. Impedanzspektren und DRTs werden bei 800 °C unter OCV-Bedingung und einer Brenngasbefeuchtung von 10 % simuliert. Zusätzlich wird die Gesamtpolarisation der Anode (AFL + AS) angegeben.

Schichtdicke d_{AS} : Nach Gleichung 2.31 besteht zwischen dem Diffusionswiderstand einer Schicht und der Dicke dieser Schicht ein linearer Zusammenhang ($ASR_{diff,AS} \approx d_{AS} \cdot r_{diff,AS}$). Das bedeutet, dass mit kleinerer Schichtdicke ein linearer Abfall der Gasdiffusionsverluste im AS zu erwarten ist. Im Nyquistplot zeigt sich die Verkürzung des Diffusionspfads durch ein Absinken des niederfrequenten Impedanzanteils. In der DRT kann zusätzlich eine Verschiebung des Gasdiffusionspeaks um zwei Größenordnungen hin zu hohen Frequenzen beobachtet werden, da die Zeitkonstante der Diffusion nach Gleichung 2.32 antiproportional zu d_{AS}^2 ist. Der dazugehörige ASR sinkt für AS-Dicken zwischen 250 und den standardmäßigen 1000 μm linear um etwa 0.6 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ pro μm von 160 auf 87 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$. Wird vollständig auf die Verwendung

eines AS verzichtet, fallen sämtliche Gasdiffusionsverluste weg und der ASR der Anode sinkt auf $78 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Zwischen 250 und $0 \mu\text{m}$ folgt die Verbesserung nicht mehr dem linearen Trend, da die (wenn auch geringfügige) Ausdehnung der Reaktionszone in das AS dadurch verhindert wird und sich somit die Verluste in der AFL minimal erhöhen.

Porosität ϵ_{Pore} : Zwischen Porosität und Diffusionswiderstand gilt nach Gleichung 4.15 ein antiproportionaler Zusammenhang ($ASR_{\text{diff,AS}} \approx r_{\text{diff,AS}} \propto 1/\epsilon_{\text{Pore,AS}}$). Das bedeutet, dass eine Erhöhung des Gasphasenanteils im AS dessen Gasdurchlässigkeit verbessert. Ebenso wie die Verringerung der Schichtdicke sinkt auch bei Erhöhung der Porosität der niederfrequenten Impedanzanteils und der dazugehörige DRT-Peak. Aufgrund der antiproportionalen Abhängigkeit ist die betragsmäßige Veränderung größer als bei der Variation der Schichtdicke. Eine Halbierung der Porosität führt zu einem viermal höheren $r_{\text{diff,AS}}$. Die Verschiebung des DRT-Peaks fällt im Vergleich zur Höhenveränderung jedoch deutlich geringer aus, da die Porosität über den effektiven Diffusionskoeffizienten in Gleichung 2.32 nur linear eingeht. Bei Variation der Porosität zwischen 20 und 80% variiert der ASR zwischen 263 auf $114 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ um insgesamt $149 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Approximiert man den Zusammenhang mit einer Geraden so ergibt sich ein Optimierungspotential von $2.48 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pro zunehmendem $\%$ Porenvolumen.

5.2.2.2 Stabilitätsproblematik

Wie im vorherigen Abschnitt abgeleitet gilt für ein verlustoptimiertes AS die Empfehlung, das AS (i) so dünn und (ii) so porös wie möglich zu gestalten. Als primäre Aufgabe des AS gilt jedoch die Bereitstellung der mechanischen Festigkeit, die wiederum mit abnehmender Schichtdicke und zunehmender Porosität sinkt. In der Realität geht daher eine Verringerung der Substratdicke d_{AS} immer mit einer Abnahme der Porosität $\epsilon_{\text{Pore,AS}}$ einher, und umgekehrt.

Eine wesentliche Kenngröße zur Beschreibung der mechanische Festigkeit eines Werkstoffs ist der Elastizitätsmodul E , der sich aus dem Spannungs- und Dehnungsverhalten eines Materials bei einachsiger Belastung berechnet. Inwiefern die Porosität den Elastizitätsmodul eines Ni/8YSZ-Substrats beeinflusst, wurde von Pihlatie et al. [Pih09] an Proben mit unterschiedlichen Mikrostrukturen experimentell untersucht und quantifiziert.⁷

$$\begin{aligned} E &= E_0 \cdot (1 - b \cdot \epsilon_{\text{Pore}}), \\ &= 206.88 \text{ GPA} \cdot (1 - 2.118 \cdot \epsilon_{\text{Pore}}) \quad (\text{oxidierter NiO/8YSZ-Cermet}), \\ &= 205.93 \text{ GPA} \cdot (1 - 1.756 \cdot \epsilon_{\text{Pore}}) \quad (\text{reduzierter Ni/8YSZ-Cermet}). \end{aligned} \quad (5.1)$$

In Abbildung 5.26 (a) sind Vollzellspektren von drei Entwicklungsstadien der am FZJ hergestellten ASC dargestellt, die jeweils am IAM-WET rekonstruiert wurden. In jedem Entwicklungsschritt wurde die Schichtdicke um jeweils $500 \mu\text{m}$ abgesenkt. Zur Erhaltung der

⁷ Der Elastizitätsmodul wurde bei Raumtemperatur mittels Impulserregungstechnik bestimmt. Die Reproduzierbarkeit ist durch die hohe Anzahl Ni/8YSZ-Proben (nur gesintert/oxidierten: 97; reduziert: 54), gegeben [Pih09].

mechanischen Festigkeit wurde dabei die Porosität jeweils um 4 – 5 % gesenkt. Aus den Zellkonfigurationen der untersuchten ASCs ergibt sich, wie in Abbildung 5.26 (b) zu sehen, ein linearer Zusammenhang zwischen $\varepsilon_{\text{Pore,AS}}$ und d_{AS} mit der Steigung 0.009 % pro μm .

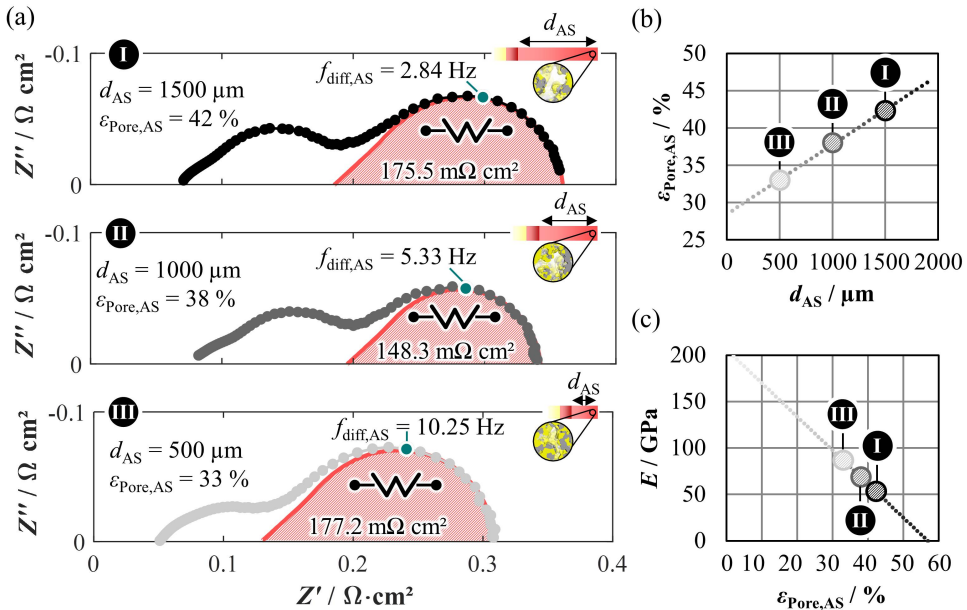


Abbildung 5.26: (a) Gemessene Impedanzspektren von drei ASCs mit unterschiedlicher Substratdicke d_{AS} und Porosität im Substrat $\varepsilon_{\text{Pore,AS}}$, aufgenommen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ unter OCV-Bedingung und einer Brenngasbefuchtung von 5.5 %. (b) Auftragung von $\varepsilon_{\text{Pore,AS}}$ über d_{AS} . Dickere Anodenschichten besitzen eine höhere Porosität, und umgekehrt. (c) Der Elastizitätsmodul (Maß für die mechanische Festigkeit) des porösen AS in Abhängigkeit von der $\varepsilon_{\text{Pore,AS}}$ [Pih09]. [I, II, III: Zell# Z9_072, Z1_188, Z9_193]

Im für den SOFC-Betrieb relevanten reduzierten Zustand lassen sich aus den Porositäten der drei Zelltypen (I-III) Werte für die Elastizitätsmodule von 52.97 GPa (I), 68.52 GPa (II) und 86.59 GPa (III) berechnen (siehe Abbildung 5.26 (c)). Vergleicht man die Zelle mit der höchsten (I; $\varepsilon_{\text{Pore,AS}} = 42.3 \%$) und der niedrigsten Porosität (II; $\varepsilon_{\text{Pore,AS}} = 33 \%$) vergrößert sich E um 40 %. Das bedeutet, dass mit abnehmender Porosität deutlich das Elastizitätsmodul und somit die mechanische Festigkeit der Schicht zunimmt, wodurch dünnere Schichtdicken realisiert werden können. Umgekehrt ist es unerlässlich bei Schichten mit hohen Porositäten die abnehmende mechanische Festigkeit durch dickere Schichten zu kompensieren.

Die Kopplung von Schichtdicke und Porosität limitiert somit den Spielraum zur Verbesserung des Gastransports im AS (siehe Abbildung 5.25). Für die untersuchten Zellen ergeben sich daher trotz deutlich geringerer Schichtdicken (aufgrund der geringeren Porosität) vergleichbare Gasdiffusionspolarisationen im AS (quantifiziert durch ESB-Fit mit einem GLFW-Element). Einzig die Relaxationsfrequenz der Gasdiffusion f_{diff} verschiebt sich für dünnere Schichten zu höheren Frequenzen ($2.84 \text{ Hz} \rightarrow 10.25 \text{ Hz}$).

5.2.2.3 Wahl des Elektrolytmaterials

Ein alternativer Ansatz um die Kopplung von Schichtdicke und Porosität zu umgehen, ist die Verwendung von Materialien mit höherer mechanischer Festigkeit. Dazu bietet es sich an, auf die materialspezifischen Eigenschaften der Elektrolytmaterialien zurückzugreifen, die sich neben der ionischen Leitfähigkeit auch deutlich in ihrer Festigkeit unterscheiden.

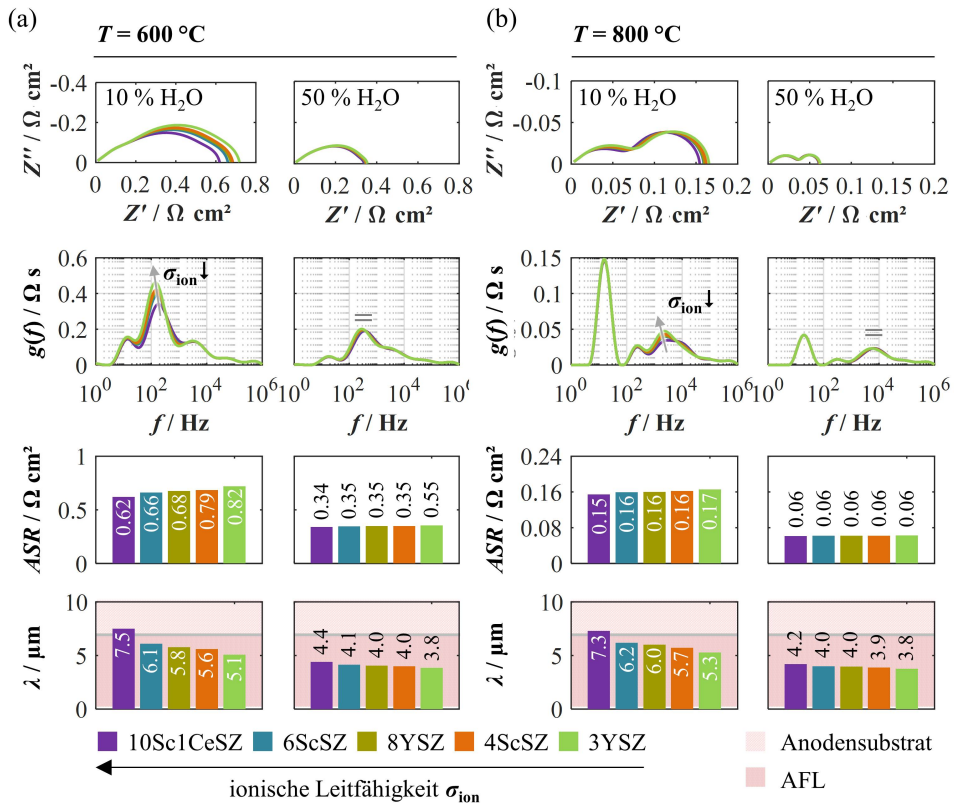


Abbildung 5.27: Einfluss des AS-Elektrolytmaterials auf die Impedanz von Ni/Zr-basierten Anoden (mit Ni/8YSZ-AFL) basierend auf der in Abschnitt 4.3.3.4 eingeführten Mikrostruktur; die Variation wird durch Änderung der ionischen Leitfähigkeit realisiert. Der LSR-Wert und die mikrostrukturellen Merkmale werden in dieser Simulation nicht verändert. Impedanzspektren und DRTs werden bei (a) 600 °C und (b) 800 °C unter OCV-Bedingung simuliert, wobei jeweils eine Befeuchtung des Wasserstoffs von 10 und 50 % betrachtet wird. Zusätzlich wird die Gesamtpolarisation der Anode (AFL + AS) und die Eindringtiefe aller Varianten als Balkendiagramm angegeben.

Am interessantesten ist in diesem Zusammenhang die Verwendung von 3YSZ, da dieses zwar die niedrigste Leitfähigkeit aber auch die höchste Festigkeit von allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektrolytmaterialien aufweist. Die Stabilisierungswirkung von 3YSZ auf Cermet-Elektroden wurde bereits experimentell von verschiedenen Forschungsgruppen nachgewiesen [Fra12, Kle14, Boc18]. Ein weiterer Vorteil von 3YSZ sind die niedrigeren Beschaffungskosten aufgrund der geringeren Dotierung im Vergleich zu 8YSZ.

Der Einfluss verschiedener Elektrolytmaterialien im AS auf das Polarisationsverhalten einer zweischichtigen Anode wird in Abbildung 5.27 für vier Arbeitspunkte mit unterschiedlichen Temperaturen und Befeuchtungen gezeigt. Als AFL dient in der Simulation das standardmäßig verwendete Ni/8YSZ mit der Mikrostruktur aus Tabelle 4.7. Die Simulationsergebnisse offenbaren, dass das Polarisationsverhalten nahezu unabhängig vom verwendeten Elektrolytmaterial im AS ist. Lediglich bei 600 °C und einer niedrigen Brenngasbefeuchtung von 10 % sinkt der ASR für Elektrolytmaterialien mit höherer ionischer Leitfähigkeit von 720 auf 620 mΩ cm², da für diese Betriebsbedingungen und diese Zellkonfiguration die Ausdehnung der Elektrochemie bis in das AS reicht. Bei entsprechender Anpassung der AFL-Dicke (Abschnitt 5.2.1.3) kann dieser Einfluss jedoch verhindert werden.

Die Auswirkung des im AS verwendeten Elektrolytmaterials auf den ASR über den gesamten relevanten Betriebsbereich ist in Abbildung 5.28 für (a) 3YSZ, (b) 8YSZ und (c) 10Sc1CeSZ aufgetragen. Zwischen den Kennfeldern der betrachteten Elektrolytmaterialien ist trotz deutlich unterschiedlicher Leitfähigkeiten nahezu keinen Unterschied zu erkennen.

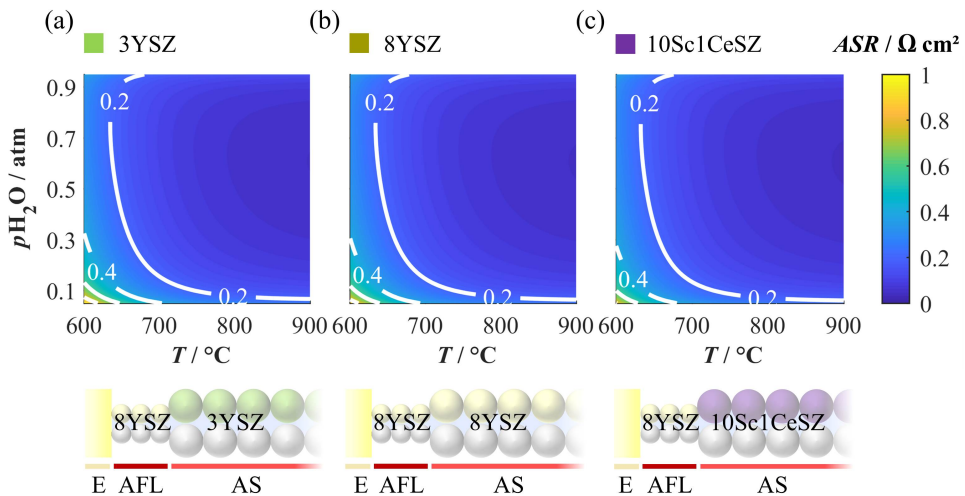


Abbildung 5.28: Die Gesamtanodenpolarisation (AFL + AS) ASR in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen für verschiedene Kombinationen von AS-Elektrolytmaterialien. Die Brenngasbefeuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 °C variiert. Die betrachteten Elektrolytmaterialien in der AFL sind (a) 3YSZ, (b) 8YSZ und (c) 10Sc1CeSZ; die Variation wird durch Änderung der ionischen Leitfähigkeit realisiert. In der Simulation wird von 8YSZ als Elektrolytmaterial in der AFL ausgegangen. Über den gesamten untersuchten Betriebsbereich ist der ASR unabhängig von den verwendeten Elektrolytmaterialien.

Wie die Ergebnisse in Abbildung 5.27 und 5.28 zeigen, ist der Einfluss der ionischen Leitfähigkeit im AS auf den ASR der Anode vernachlässigbar. Infolgedessen ermöglicht die Verwendung (i) mechanisch stabilerer und (ii) kostengünstigerer Materialien mit (iii) schlechterer (oder sogar gar keiner) ionischen Leitfähigkeiten im AS die notwendigen strukturellen Veränderungen zur Verbesserung des Gastransports durch das AS (Abschnitt 5.2.2.1).

5.3 Analyse der Schwefelvergiftung

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen der Schwefelvergiftung auf die Elektrochemie in Ni/8YSZ-Cermet-Anoden mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) analysiert. Schwefelhaltige Verunreinigungen im Brenngas gelten als Katalysatorgift und bewirken einen erheblichen Anstieg der anodenseitigen Polarisationsverluste. Nach bisherigem Wissensstand wird davon ausgegangen, dass dieser Anstieg auf die reduzierte Aktivität des Nickels, als Elektrokatalysator für die Elektrooxidation von Wasserstoff an der TPB, zurückzuführen ist. Mit den in dieser Arbeit entwickelten TLM-Modellen ist es erstmals möglich, den Einfluss der Schwefelvergiftung auf die einzelnen Reaktions- und Transportprozesse in einer Ni/8YSZ-Cermet-Anode aufzuschlüsseln und zu quantifizieren.

5.3.1 Vergiftung der elektrochemischen Prozesse

Im Folgenden wird der Einfluss der Schwefelvergiftung im Wasserstoffbetrieb der in Abschnitt 3.1 eingeführten ASC betrachtet. Die Untersuchung wurde bei 750 °C unter OCV-Bedingungen durchgeführt. Als Brenngas wurde ein Modellreformat mit 21.4 % H₂, 24.1 % H₂O und 54.4 % N₂ verwendet. Um die Überlagerung weiterer intrinsischer und extrinsischer Alterungsmechanismen auszuschließen, wurde vor der Zuschaltung von H₂S die Stabilität der Zelle über 50 h sichergestellt.

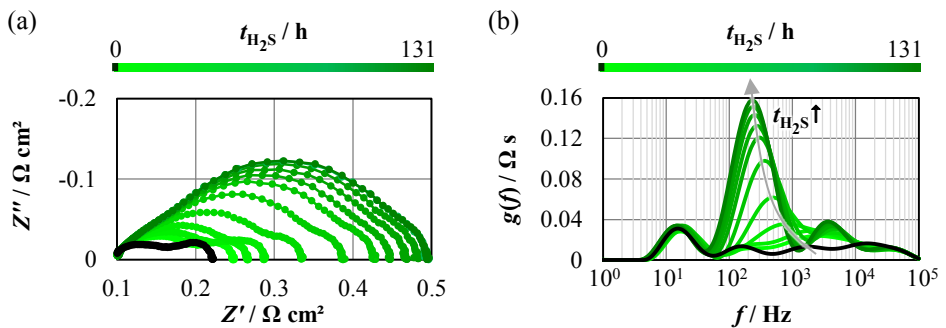


Abbildung 5.29: (a) Zeitliche Veränderung (131 h) von Impedanzspektren unter Belastung mit 0.5 ppm H₂S. Die Impedanzmessungen wurden im Modellreformat (21.4 % H₂, 24.1 % H₂O, 54.5 % N₂) bei 750 °C unter OCV-Bedingungen aufgenommen. (b) zeigt die zeitliche Veränderung der aus den Impedanzspektren berechneten DRTs. [Zell# Z6_122]

In Abbildung 5.29 (a) ist eine Serie von Impedanzspektren dargestellt, die während der Schwefelbelastung mit 0.5 ppm H₂S aufgenommen wurden. Unmittelbar nach Zuschaltung des H₂S zum Brenngas ist ein deutliches Anwachsen der Zellimpedanz über 131 h zu erkennen. Dabei steigt der Polarisationswiderstand ASR_{Pol} der Zelle von 122 m $\Omega \text{ cm}^2$ auf 401 m $\Omega \text{ cm}^2$, wobei

der ohmsche Widerstand R_0 von $93 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ über den gesamten Zeitraum nicht beeinflusst wird.

Abbildung 5.29 (b) zeigt die DRTs der Impedanzspektren. Die zwei hochfrequenten Peaks, die in früheren Arbeiten der Anodenelektrochemie zugeschrieben wurden [Leo10], weisen einen deutlichen Anstieg auf. Dahingegen bleiben die Peaks der niederfrequenten Prozesse, die der Kathodenelektrochemie und der Gasdiffusion im AS zugeschrieben werden [Leo10], konstant.

Der zeitliche Verlauf des Gesamtpolarisationswiderstandes ASR_{pol} (siehe Abbildung 5.30 (a)) lässt sich in drei Phasen mit unterschiedlicher Degradationsrate aufteilen: (i) Anfangsphase mit geringer Degradation (0 – 30 h), (ii) Vergiftungsphase in der die Degradationsrate mit zunehmender Belastungszeit drastisch ansteigt (30 – 80 h) und (iii) Sättigungsphase mit sinkender Degradationsrate (30 – 75 h).

Eine mögliche Erklärung für die verschiedenen Alterungsphasen resultiert aus dem zeitlichen Ablauf der Nickelbedeckung in einer zweischichtigen Anode [Kro12a, Web13]: Es wird angenommen, dass zu Beginn hauptsächlich die Nickeloberflächen nahe dem Gaskanal mit Schwefel bedeckt werden und die Schwefelvergiftung langsam in Richtung des Elektrolyten wandert (Phase i). Nach einer gewissen Zeit ist das Anodensubstrat gesättigt und die Bedeckung der Nickeloberflächen in der elektrochemisch aktiven AFL nehmen rapide zu (Phase ii). Sind auch die Nickeloberflächen in der AFL gesättigt, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen auf der Nickeloberfläche chemisorbiertem Schwefel und H_2S im Brenngas ein (Phase iii).

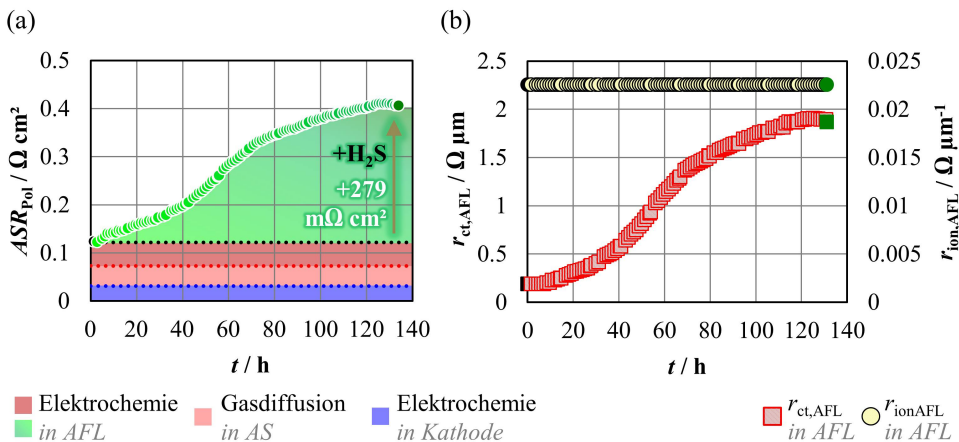


Abbildung 5.30: (a) Zeitliche Veränderung (131 h) der elektrodenspezifischen Verlustprozesse basierend auf den Impedanzspektren in Abbildung 5.29. (b) zeigt das Alterungsverhalten des ionischen $r_{\text{ion,AFL}}$ und Ladungstransferwiderstandes $r_{\text{ct,AFL}}$ in der AFL. Zur Auswertung der Impedanzmessungen wurde das Ersatzschaltbild 2CTLM+GFLW verwendet.

Abbildung 5.30 (b) zeigt die zeitliche Entwicklung der TLM-Widerstände für den Ionentransport $r_{\text{ion,AFL}}$ und den Ladungstransfer $r_{\text{ct,AFL}}$ durch CNLS-Fitting. Zur Einfachheit wurde für

die Auswertung der Messung das anodenseitige Ersatzschaltbild 2CTLM+GFLW verwendet. Wie in früheren Studien angenommen [Kro12a, Web13], beeinflusst der Schwefel nur die Ladungstransferreaktion an der TPB, aber nicht den ionischen Transport im 8YSZ. Die Chemisorption des Schwefels an den aktiven Nickeloberflächen führt zu einer Erhöhung des Ladungstransferwiderstandes von $190.3 \text{ m}\Omega \mu\text{m}$ auf $1870 \text{ m}\Omega \mu\text{m}$, was einer Verschlechterung um den Faktor 10 entspricht.

Als Folge der drastisch reduzierten elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit, tritt eine Erweiterung der Reaktionszone innerhalb des Anodenvolumens auf, um die gehemmte Ladungstransferreaktion zu kompensieren (Parallelschaltung hoher Widerstände). Die Ausweitung der Reaktionszone über der Zeit lässt sich über die Eindringtiefe (63 % des Stromaustauschs) gemäß Gleichung 4.6 quantitativ beschreiben (siehe Abbildung 5.31 (a)). Vor der Zugabe von H_2S liegt (für die untersuchten Betriebsbedingungen) die Eindringtiefe mit $2.1 \mu\text{m}$ innerhalb der $7 \mu\text{m}$ dicken AFL, was auch experimentell für diesen Typ von Cermet-Anode nachgewiesen wurde [Leo08a]. Aufgrund der Vergiftung der Nickeloberfläche erhöht sich jedoch die Eindringtiefe der Elektrochemie auf $9.1 \mu\text{m}$, was die AFL-Dicke um $2.1 \mu\text{m}$ übersteigt.

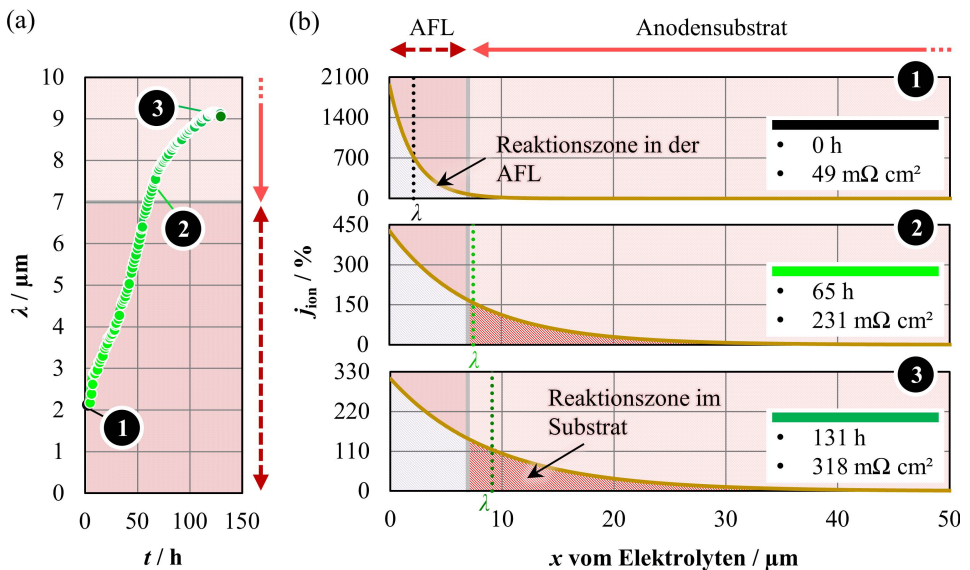


Abbildung 5.31: Ausdehnung der Reaktionszone als Folge der Belastung mit $0.5 \text{ ppm H}_2\text{S}$ basierend auf den Messungen in Abbildung 5.29. (a) zeigt die zeitliche Veränderung der Eindringtiefe λ berechnet mit Gleichung 4.6. (b) zeigt den ortsaufgelösten Verlauf der Stromdichten im ionischen Pfad für (i) den Ausgangszustand, (ii) nach 65 h und (iii) 131 h und einer Anodenüberspannung von 100 mV . Die ASR-Werte entsprechen der Polarisation des 2CTLMs. Die veränderte Position von λ weist eine Ausdehnung der Eindringtiefe von der AFL bis in das Anodensubstrat auf.

In Abbildung 5.31 (b) ist der ortsaufgelöste Stromdichteverlauf für drei Degradationszustände (0 h, 65 h und 131 h) dargestellt. Die Anodenpolarisation der gekoppelten Elektrochemie

(ermittelt mit dem 2CTLM) steigt während einer Schwefelvergiftung von 49 auf 318 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ und senkt dadurch drastisch die Leistungsfähigkeit der Vollzelle. Für den Anfangszustand (0 h) liegt λ innerhalb der AFL und auch der Stromaustausch vom ionischen zum elektronischen Pfad wird innerhalb der AFL abgeschlossen, d. h. es findet keine Ladungstransferreaktion innerhalb des Anodensubstrats statt. Die erhöhte Eindringtiefe während der Vergiftung übersteigt jedoch die AFL-Dicke, sodass Ionentransport und Ladungstransfer innerhalb des Substrats zu zusätzlichen Verlusten führen (rot schraffierter Bereich). Aufgrund der geringeren TPB-Länge und der höheren Tortuosität der 8YSZ-Matrix innerhalb des Anodensubstrats (siehe Tabelle 4.7) ergeben sich für das AS eigentlich höhere TLM-Widerstände, die jedoch im 2CTLM nicht berücksichtigt werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei Auswertung mit dem 3CTLM, in das der Ionentransport und Ladungstransfer beider Anodenschichten einfließen, leichte Abweichungen der Absolutwerte zu erwarten sind, die jedoch im Vergleich zum Vergiftungseffekt gering ausfallen. Nichtsdestotrotz veranschaulicht die Auswertung der Schwefelvergiftung mit dem 2CTLM (i) die zeitliche Degradation der Ladungstransferreaktion an der TPB und (ii) die Ausdehnung der Reaktionszone bis in das Anodensubstrat.

5.3.2 Quantifizierung der Reaktionshemmung

Nach Hansen korreliert der Degradationseffekt der Schwefelvergiftung mit dem Schwefelbedeckungsgrad der Nickeloberfläche θ_S [Han08], der sich nach Gleichung 2.57 für beliebige Temperaturen und Gaszusammensetzungen thermodynamisch berechnen lässt (Abschnitt 2.4.3). Um die Auswirkung der vergifteten Nickeloberfläche auf die Ladungstransferreaktion an der TPB zu analysieren, ist eine exakte Quantifizierung des Degradationseffekts auf die Ladungstransferreaktionen essentiell. Wie im vorigen Abschnitt dargelegt, ist eine separate Betrachtung von AFL und AS aufgrund der wachsenden Reaktionszone nicht mehr physikalisch gerechtfertigt. Daher muss zur Analyse ein Modell verwendet werden, das sowohl in AFL als auch im AS alle elektrochemischen Prozesse berücksichtigt. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten 3CTLM steht erstmals ein Modell zur Verfügung, das diese Anforderungen erfüllt. Das 3CTLM wird im Folgenden dazu verwendet, um (i) den Einfluss der Schwefelvergiftung auf die Ladungstransferwiderstände $r_{\text{ct},i}$ in beiden Anodenschichten (AFL und AS) für verschiedene Betriebsbedingungen zu quantifizieren und anschließend (ii) die Degradation mit der Oberflächenbedeckung θ_S zu korrelieren.

5.3.2.1 Einfluss der Schwefelkonzentration

Um die Auswirkung der Schwefelkonzentration auf die Degradation des Ladungstransfers zu untersuchen, wurde bei einer konstanten Temperatur von 750 °C sukzessive die H_2S -Konzentration von 0 auf 10 ppm erhöht und der Veränderung der Anodenpolarisation mittels EIS-Messungen festgehalten. Die Aufschaltung höherer H_2S -Konzentrationen erfolgte manuell,

sobald über mehrere Stunden keine Veränderung mehr im Impedanzspektrum zu erkennen war.

Der zeitliche Verlauf des Polarisationswiderstandes ASR_{Pol} ist in Abbildung 5.32 abgebildet. Nach dem ersten Kontakt mit 0.5 ppm H_2S steigt ASR_{Pol} von 205 auf 399 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ an. Jede weitere Erhöhung führt zwar zu einem weiteren Anstieg von ASR_{Pol} bis auf 502 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$, dieser fällt jedoch deutlich geringer aus, da bereits ein großer Teil der Nickeloberfläche mit Schwefel bedeckt ist. Die berechnete Oberflächenbedeckung θ_{S} für die verwendeten Betriebsbedingungen erreicht bereits bei 0.5 ppm H_2S einen Wert von 80 % und steigt für 0.5 ppm H_2S bis auf 93 % an (siehe Abbildung 5.33 (c)).

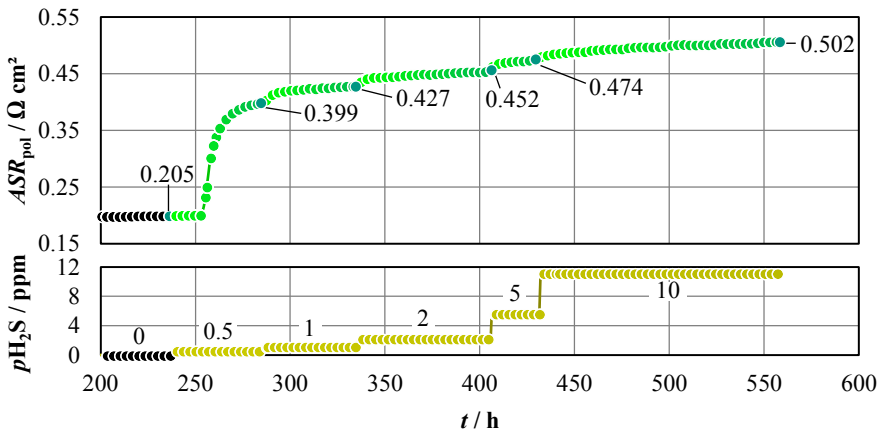


Abbildung 5.32: Zeitlicher Verlauf des Polarisationswiderstandes ASR_{Pol} für ansteigende Konzentrationen von H_2S (0.5 bis 10 ppm). Die Impedanzmessungen wurden im Modellreformat (21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O , 54.5 % N_2) bei einer konstanten Temperatur von 750 °C unter OCV-Bedingungen aufgenommen. Nach jeder Erhöhung der Schwefelbelastung wurde gewartet bis das Degradationsverhalten den Sättigungszustand erreicht hat. [Zell# Z7_130]

Abbildung 5.33 (a) zeigt die via CNLS-Fit ermittelten TLM-Widerstände für den Ladungstransfer in AFL ($r_{\text{ct,AFL}}$) und AS ($r_{\text{ct,AS}}$) im gesättigten Degradationszustand. Für die maximale H_2S -Konzentration von 10 ppm steigt der $r_{\text{ct,AFL}}$ von 0.36 auf 4.33 $\Omega \mu\text{m}$ (+1102.8 %) und $r_{\text{ct,AS}}$ von 0.48 auf 5.55 $\Omega \mu\text{m}$ (+1056.3 %). Die unterschiedlichen Widerstände im unvergifteten Zustand resultieren aus den Mikrostrukturen von AFL und AS (siehe Tabelle 4.7). Berechnet man für jede H_2S -Konzentration den Quotienten aus vergifteten ($r_{\text{ct,i,H}_2\text{S}}$) und unvergifteten ($r_{\text{ct,i,0}}$) Ladungstransferwiderstand, erhält man für AFL und AS den gleichen Wert (siehe Abbildung 5.33 (b)). Das bedeutet, dass im gesättigten Zustand die Degradation des Ladungstransferwiderstandes in AFL und AS gleich groß ist. Gleichermaßen ist auch die Oberflächenbedeckung θ_{S} als rein thermodynamische Größe für beide Schichten identisch. Somit kann angenommen werden, dass der Einfluss der Schwefelvergiftung auf den Ladungstransfer nur von den Betriebsbedingungen, aber nicht von den Mikrostruktureigenschaften der vergifteten Schicht abhängt.

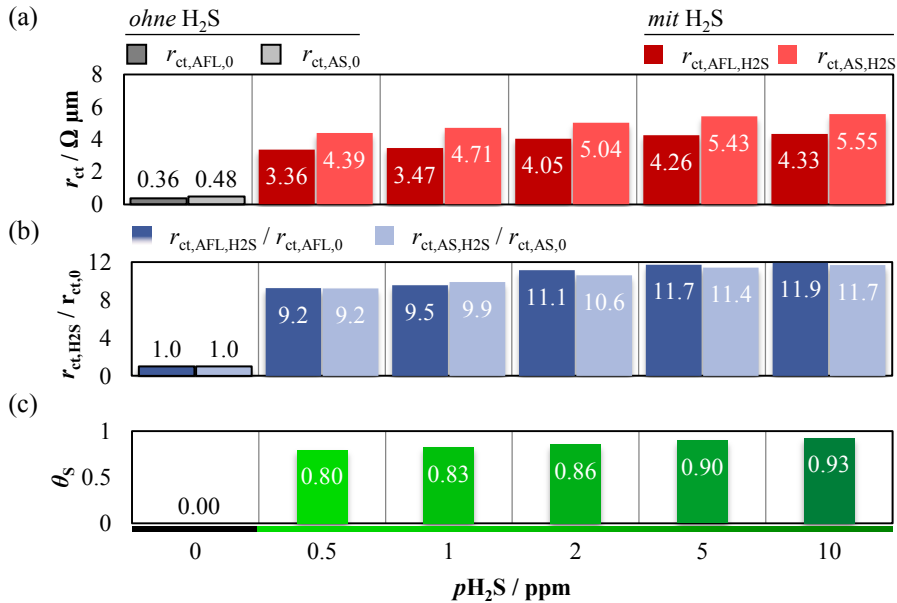


Abbildung 5.33: CNLS-Auswertung der H₂S-Variation in Abbildung 5.32 mit dem Modell 3CTLM: (a) Differenzieller Widerstand der Ladungstransferreaktion $r_{ct,i}$ in AFL und AS. $r_{ct,AS}$ stammt aus der Untersuchungsreihe in Abschnitt 5.1.3. (b) Degradationsfaktor zwischen unvergiftetem ($r_{ct,i,0}$) und vergiftetem ($r_{ct,i,H2S}$) Ladungstransfer. (c) Mit Gleichung 2.57 aus den Betriebsbedingungen berechnete Oberflächenbedeckung θ_S von Nickel mit Schwefel.

5.3.2.2 Einfluss der Temperatur

Als weitere Einflussgröße der Schwefelvergiftung wurde die Temperatur untersucht. Dazu wurde bei einer festen H₂S-Konzentration von 0.5 ppm die Temperatur zwischen 600 und 850 °C variiert (siehe Abbildung 5.34). Da die Chemisorption von Schwefel exotherm ist (Abschnitt 2.4.3) und somit der zu erwartende Vergiftungseffekt mit sinkender Temperatur zunimmt, wurde die Variation bei der höchsten Temperatur begonnen. Der Zeitpunkt jedes Temperaturwechsels wurde ebenfalls manuell nach Sättigung der Degradation gewählt. Als Referenzwert wurde vor der Vergiftung die gleiche Temperaturvariation ohne H₂S im Brenngas durchgeführt.

Im unvergifteten Zustand liegt der Polarisationswiderstand über den gesamten Temperaturbereich (850 – 600 °C) zwischen 116 und 882 mΩ cm². Nach Vergiftung mit 0.5 ppm H₂S nimmt ASR_{Pol} um 83 bis 217 % zu und liegt zwischen 213 und 2802 mΩ cm². Die Erhöhung der aus dem CNLS-Fit bestimmten Widerstandswerte von $r_{ct,i}$ variiert je nach Temperatur zwischen 600 und 1162 % (siehe Abbildung 5.35). Für den Quotienten aus vergiftetem ($r_{ct,i,H2S}$) und unvergiftetem ($r_{ct,i,0}$) Ladungstransferwiderstand ergeben sich (wie im vorigen Abschnitt) nahezu identische Werte für AFL und AS für jede Temperatur. Der dazugehörige Bedeckungsgrad θ_S liegt für 850 °C bei 0.77 und erhöht sich um 3 % für jeden 50 K-Schritt.

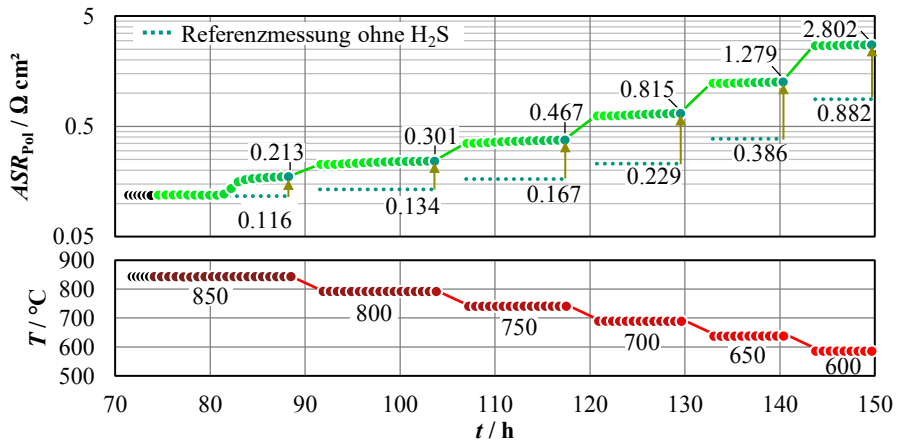


Abbildung 5.34: Zeitlicher Verlauf des Polarisationswiderstandes ASR_{Pol} unter Belastung mit 0.5 ppm H_2S für abnehmende Temperaturen von 850 bis 600 °C. Die Impedanzmessungen wurden im Modellreformat (21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O , 54.5 % N_2) unter OCV-Bedingungen aufgenommen. Nach jedem Absenken der Temperatur wurde gewartet bis das Degradationsverhalten den Sättigungszustand erreicht hat. Vor der Schwefelbelastung wurde zudem eine Temperaturvariation ohne H_2S als Referenz durchgeführt, die als gestrichelte Linie dargestellt ist. [Zell# Z7_246]

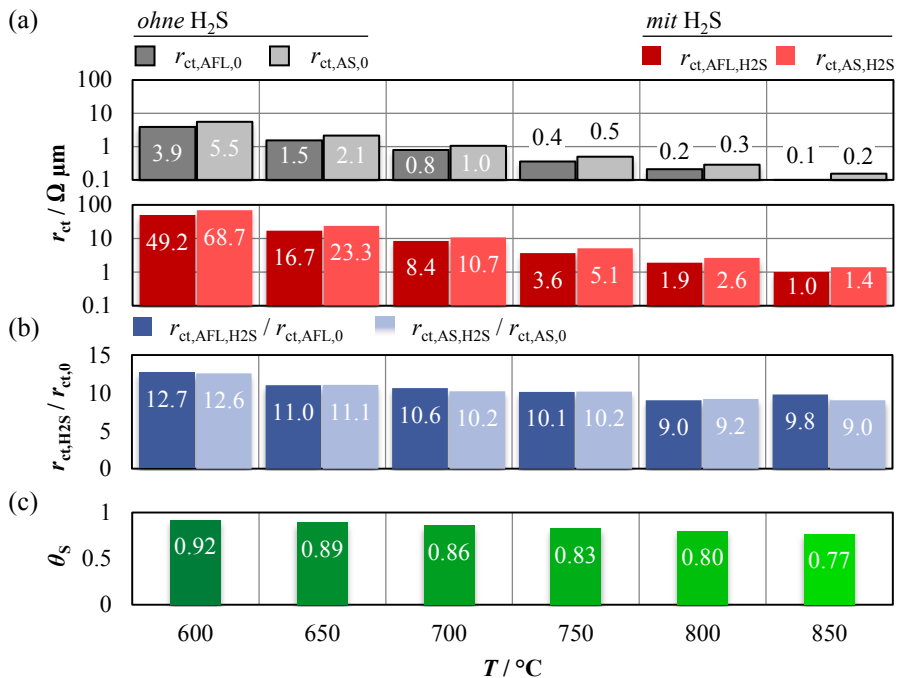


Abbildung 5.35: CNLS-Auswertung der Temperaturvariation in Abbildung 5.34 mit dem Modell 3CTLM: (a) Differentieller Widerstand der Ladungstransferreaktion $r_{ct,i}$ in AFL und AS. $r_{ct,AS}$ stammt aus der Untersuchungsreihe in Abschnitt 5.1.3. (b) Degradationsfaktor zwischen vergiftetem ($r_{ct,i,H2S}$) und unvergiftetem ($r_{ct,i,0}$) Ladungstransfer. (c) Mit Gleichung 2.57 aus den Betriebsbedingungen berechnete Oberflächenbedeckung θ_S von Nickel mit Schwefel.

5.3.2.3 Einfluss der Oberflächenbedeckung

In Abbildung 5.36 sind sämtliche Degradationsfaktoren ($r_{ct,i,H_2S}/r_{ct,i,0}$ mit $i \in \{AFL, AS\}$) der durchgeführten Untersuchungen mit (i) unterschiedlicher Schwefelkonzentration (Abschnitt 5.3.2.1) und (ii) unterschiedlicher Betriebstemperaturen (Abschnitt 5.3.2.2) über dem Schwefelbedeckungsgrad θ_S aufgetragen, der sich nach Gleichung 2.57 aus den jeweiligen Betriebsbedingungen berechnen lässt.

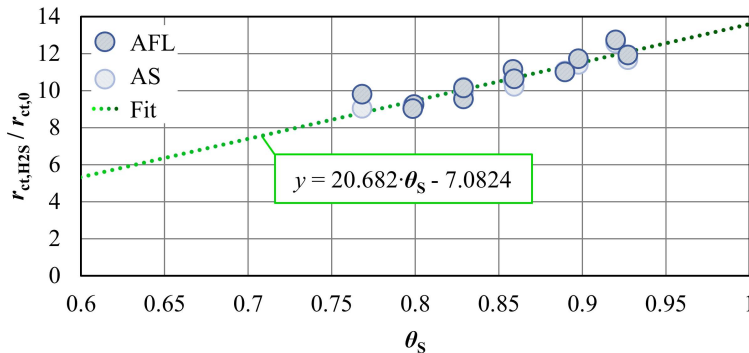


Abbildung 5.36: Korrelation der Oberflächenbedeckung θ_S mit der daraus resultierenden Hemmung des Ladungstransfers ($r_{ct,H_2S}/r_{ct,0}$) für die untersuchten Betriebsbedingungen. Zwischen θ_S und der Reaktionshemmung lässt sich ein linearer Zusammenhang aufstellen.

Im Bereich zwischen $\theta_S = 0.75$ und $\theta_S = 0.95$ ist ein linearer Zusammenhang zwischen θ_S und der Degradation des Ladungstransfers aller untersuchten Cermet-Anoden erkennbar, der für AFL und AS (trotz unterschiedlicher Mikrostrukturen) gleich ist:

$$\frac{r_{ct,H_2S}}{r_{ct,0}} = 20.682 \cdot \theta_S - 7.0824. \quad (5.2)$$

Basierend auf dieser Korrelation kann die Reaktionshemmung in AFL und AS für den gesamten relevanten Betriebsbereich berechnet werden. Abbildung 5.37 zeigt exemplarisch (a) die Oberflächenbedeckung θ_S und (b) den dazugehörigen Degradationsfaktor bei Vergiftung mit 1 ppm H_2S für Temperaturen zwischen 600 und 900 °C sowie Brenngasbefeuchtungen zwischen 5 und 95 %.

Anhand des Kennfeldes in Abbildung 5.37 (b) kann man erkennen, welche Betriebsbedingungen die Vergiftung des Ladungstransferwiderstand fördern. Während bei niedrigen Befeuchtungen und hohen Temperaturen der Anstieg von r_{ct} relativ gering ausfällt ($r_{ct,H_2S}/r_{ct,0} = 7 \dots 8$), ist der Anstieg für niedrige Temperaturen und hohe Befeuchtungen fast doppelt so hoch ($r_{ct,H_2S}/r_{ct,0} = 11 \dots 12$).

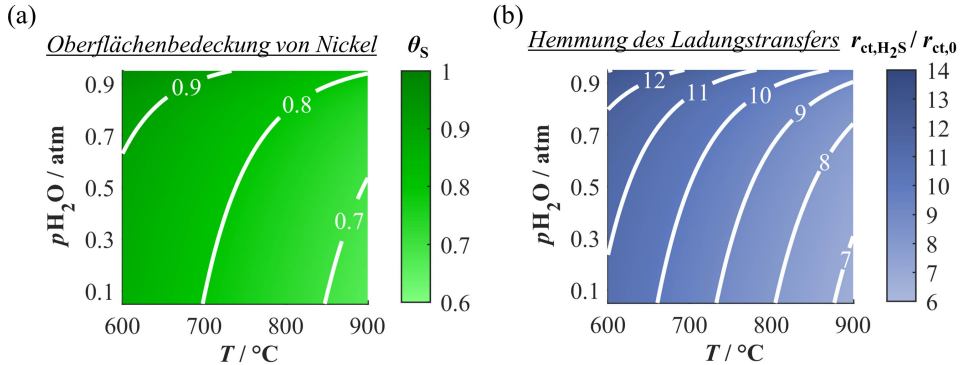


Abbildung 5.37: Kennfeld der (a) Oberflächenbedeckung von Nickel mit Schwefel θ_s unter Belastung mit 1 ppm H_2S und (b) die mit Gleichung 5.2 bestimmte Reaktionshemmung für den gesamten relevanten Betriebsbereich einer SOFC. Die Brenngasbefuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 °C variiert.

Durch Integration von Gleichung 5.2 in die Berechnung des TLM-Widerstandes für den Ladungstransfer ist es möglich, für jeden Betriebspunkt die Gesamtpolarisation der Anode ASR im vergifteten Zustand zu präzisieren (siehe Abbildung 5.38). Vergleicht man die ASR -Werte im (a) unvergifteten und (b) vergifteten Zustand, zeigt sich vor allem für Temperaturen unterhalb von 700 °C ein erheblicher Anstieg des ASR s. In Gegenwart von H_2S ist somit ein Betrieb der SOFC in diesem Temperaturbereich ohne erforderliche Gegenmaßnahmen (Abschnitt 2.4.2) nicht möglich.

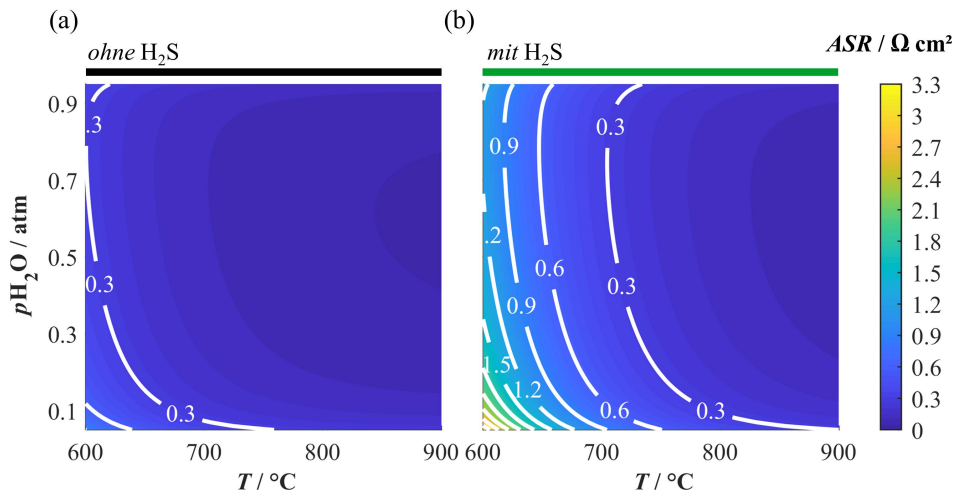


Abbildung 5.38: Anodenpolarisation (AFL + AS) ASR einer Ni/8YSZ-Anode (a) ohne und (b) unter Belastung mit 1 ppm H_2S simuliert mit dem 3CTLM (erweitert um die Reaktionshemmung aus Abbildung 5.36). Für die Simulation wurde die Brenngasbefüchtungen zwischen 5 und 95 % und Temperatur zwischen 600 und 900 °C variiert.

Mit Hilfe des 3CTLMs mit Degradationsfaktor können (i) im Vorfeld und ohne experimentellen Aufwand der Einfluss von Schwefel auf den ASR abgeschätzt und (ii) dadurch besonders vergiftungsanfällige Betriebsbedingungen identifiziert werden. Des Weiteren erlaubt das Modell (iii) modellgestützte Parameterstudien zur Optimierung der Schwefeltoleranz.

5.3.3 Einfluss der AFL-Dicke auf die Schwefeltoleranz

Als potentielle Maßnahme, den Einfluss von Schwefel auf die Anodenpolarisation zu reduzieren, wird in diesem Abschnitt das Verhalten von ASCs mit unterschiedlichen AFL-Dicken unter Schwefelbelastung diskutiert. Durch Verwendung einer dickeren AFL ist im unvergifteten Zustand zwar ein (i) Anstieg der Polarisationsverluste aufgrund zusätzlicher Diffusionswege in der AFL zu erwarten (Abschnitt 5.1.3), jedoch erhöht sich dadurch auch (ii) die absolute Nickeloberfläche und TPB in der ASC, wodurch die Anode eine größere Menge Schwefel aufnehmen kann, bzw. die Zeitdauer, bis die Oberfläche mit Schwefel gesättigt ist, zunimmt. Außerdem kann auf diese Weise einer (iii) Ausdehnung der Reaktionszone in das AS (Abschnitt 5.3.1) teilweise vorgebeugt werden.

5.3.3.1 Experimentelle Untersuchung der Schwefeltoleranz

Die Auswirkung der AFL-Dicke auf die Schwefeltoleranz wurde für AFL-Dicken von 3, 7 und 22 μm experimentell untersucht, die im Folgenden als Zelle A, B und C deklariert werden. Alle drei Zellen wurden bei 750 °C mit 1 ppm H_2S vergiftet. Als Brenngas wurde ein Modellreformat mit 21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O und 54.5 % N_2 verwendet.

In Abbildung 5.39 ist für jede Zelle eine Serie von Impedanzspektren dargestellt, die während der Zugabe von 1 ppm H_2S aufgenommen wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren, wurden alle Spektren um den ohmschen Widerstand korrigiert. Im unvergifteten Zustand weist Zelle B, wie aufgrund der optimalen AFL-Dicke erwartet, den geringsten Polarisationswiderstand ASR_{Pol} von 175 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ auf, der 20 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ unterhalb des ASR_{Pol} von Zelle A und sogar 47 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ unterhalb des ASR_{Pol} von Zelle C liegt.

Unmittelbar nach der Zugabe von H_2S zum Brenngas steigt die Zellimpedanz aller Zellen innerhalb von 20 h an. Eine Verlängerung der Vergiftungsdauer für dickere AFLs kann (zumindest für den betrachteten Bereich) nicht bestätigt werden. Der Polarisationswiderstand erhöht sich im vergifteten Zustand für Zelle A von 195 auf 499 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$, für Zelle B von 175 auf 419 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ und für Zelle C von 222 auf 369 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$, während die ohmschen Widerstände aller Zellen nicht beeinflusst werden. Im Vergleich zeigt Zelle C – die Zelle mit der dicksten AFL – den geringsten Polarisationswiderstand nach der Schwefelbelastung.

Bei Betrachtung der aus den Impedanzspektren berechneten DRTs in Abbildung 5.39 wird ersichtlich, dass die hochfrequenten Prozesse (100 Hz – 10 kHz), die der Anodenelektrochemie

zugeschrieben werden [Leo10], einen signifikanten Anstieg aufweisen und die niederfrequenten Prozesse (1 – 100 Hz), die der Kathodenelektrochemie und der Anodengasdiffusion zugeschrieben werden [Leo10], konstant bleiben. Daher kann der anodenseitige Polarisationsbeitrag (AFL+AS) ASR_{Anode} (siehe Abbildung 5.40) durch Subtraktion des Kathodenbeitrags von $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, der für alle Zellen gleich ist (identische LSCF-Kathode), berechnet werden.

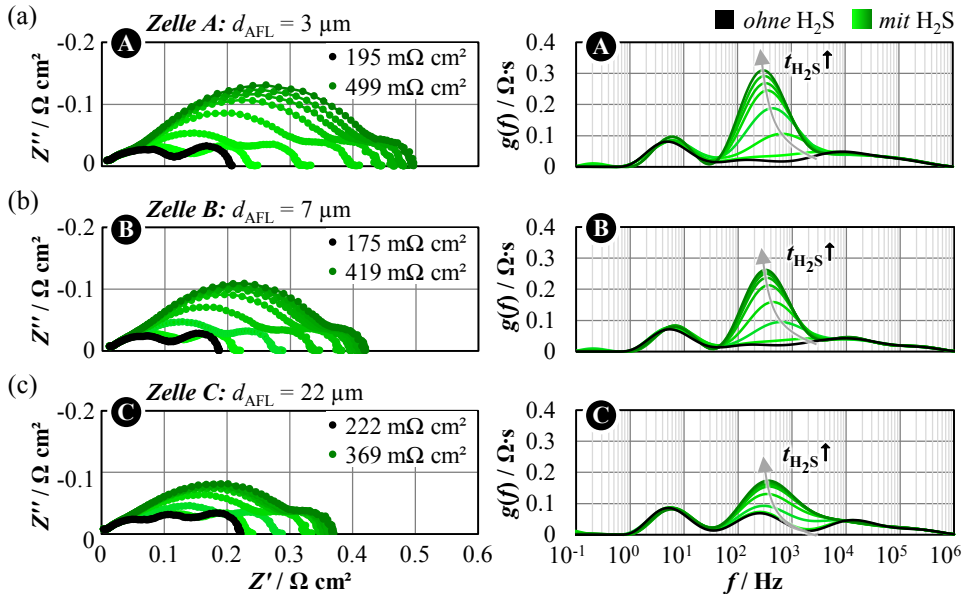


Abbildung 5.39: Einfluss der AFL-Dicke d_{AFL} auf die Toleranz gegenüber 1 ppm H_2S . Gezeigt ist die zeitliche Veränderung der gemessenen Impedanzspektren und berechneten DRTS unter Belastung mit 1 ppm H_2S für die AFL-Dicken 3, 7 und 22 μm . Die Impedanzmessungen wurden im Modellreformat (21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O , 54.5 % N_2) bei 750 °C unter OCV-Bedingungen aufgenommen. (a) Zelle A: 3 μm [Zell# Z7_212], (a) Zelle B: 7 μm (FZJ Std.) [Zell# Z6_217] und (a) Zelle C: 22 μm [Zell# Z7_211].

Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 dargelegt, beeinflusst der Schwefel nur die Ladungstransferreaktion an der TPB, nicht aber die Transportprozesse in der ionischen Matrix oder der Porenmatrix. Durch den Einsatz des 3CTLMS kann der Anstieg der Anodenpolarisation in die einzelnen Reaktions- und Transportprozessen in AFL und AS aufgeschlüsselt werden.

Aufgrund nahezu identischer Mikrostruktur aller drei Zellen, ergeben sich für AFL und AS sowohl im unvergifteten als auch im vergifteten Zustand vergleichbare Werte für die differentiellen Ladungstransferwiderstände (siehe Abbildung 5.40). Die Chemisorption des Schwefels an den aktiven Nickeloberflächen führt zu einer durchschnittlichen Erhöhung des r_{ct} in der AFL von 37 auf 331 $\text{m}\Omega \mu\text{m}$ und von 48 auf 430 $\text{m}\Omega \mu\text{m}$ im AS, was für beide Schichten einem Degradationsfaktor von 9 entspricht.

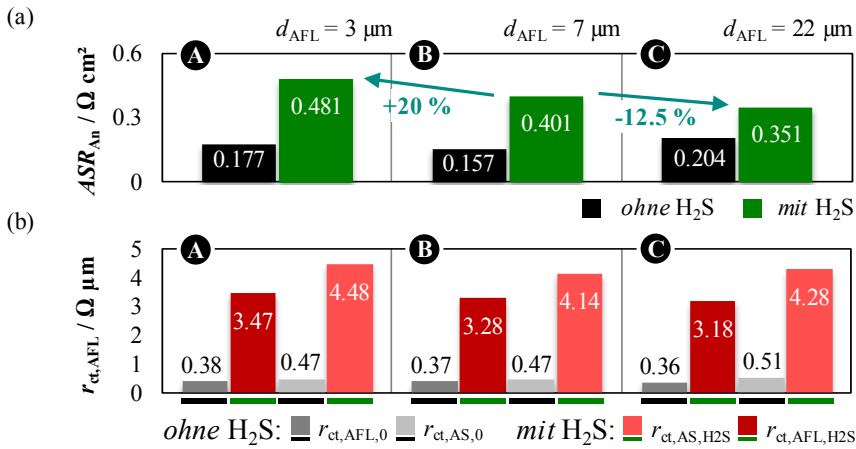


Abbildung 5.40: (a) Anodenpolarisation (AFL+AS) ASR_{Anode} von ASC mit unterschiedlicher AFL-Dicke (3, 7 und 22 μm) mit und ohne Belastung mit 1 ppm H_2S , bestimmt aus den Impedanzmessungen in Abbildung 5.39. (b) CNLS-Auswertung mit dem Modell 3CTL liefert die differentiellen Widerstände der Ladungstransferraktion $r_{ct,i}$ in AFL und AS mit und ohne Belastung mit 1 ppm H_2S . Unabhängig von der AFL-Dicke ergeben sich sowohl ohne als auch mit Schwefelbelastung vergleichbare Widerstandswerte.

Darüber hinaus erhöht sich als Folge der Reaktionshemmung die Eindringtiefe λ der Anodenelektrochemie, wie in Abbildung 5.41 dargestellt. Die Bestimmung der Eindringtiefe erfolgte durch Simulation der analogen Schaltung gemäß Abschnitt 4.3.4.2.

Bereits vor der Zugabe von H_2S unterscheiden sich die λ -Werte der drei Zellen, wobei die Eindringtiefe der dicksten AFL am größten ist. Aufgrund der unterschiedlichen Mikrostruktur von AFL und AS, fällt der Widerstand des Ladungstransfers und des Ionentransports innerhalb der AFL geringer aus, wodurch die Elektrochemie bevorzugt in der AFL stattfindet. Mit steigender AFL-Dicke steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektrochemie vollständig in der AFL abläuft, sodass die Eindringtiefe nur über die AFL-Widerstände definiert ist. Für AFL-Dicken, die kleiner sind als die Reaktionszone, findet ein Teil der Elektrochemie im AS statt. Da die Widerstände (ausgenommen der Diffusionswiderstand) im AS jedoch größer sind als in der AFL, sinkt die Eindringtiefe. Für Zelle A entspricht λ fast der AFL-Dicke, sodass der höhere ASR_{Anode} im Vergleich zu Zelle B von zusätzlichen Verlusten durch Ladungstransfer und Ionentransport im AS verursacht wird (siehe Abbildung 5.40 (a)). Dahingegen ist die AFL-Dicke von Zelle C im Vergleich zur Reaktionszone überdimensioniert, sodass zusätzliche Diffusionsverluste innerhalb der AFL zu einem höheren ASR_{Anode} führt.

Die Schwefelvergiftung der Nickeloberfläche erhöht die Eindringtiefe auf bis zu 10 μm und übersteigt somit die AFL-Dicken der Zellen A und B. Nur bei Zelle C mit einer AFL-Dicke von 22 μm wird die Elektrochemie innerhalb der AFL noch vollständig durchgeführt, weswegen der ASR_{Anode} von Zelle C den geringsten Wert aufweist. Der hohe ASR_{Anode} der Zellen A und B im vergifteten Zustand ist auf die erhöhten Verluste durch Ionentransport und Ladungstransfer im gleichermaßen vergifteten AS (mit geringerer I_{TPB} und höherer $\tau_{ion,8YSZ}$) zurückzuführen.

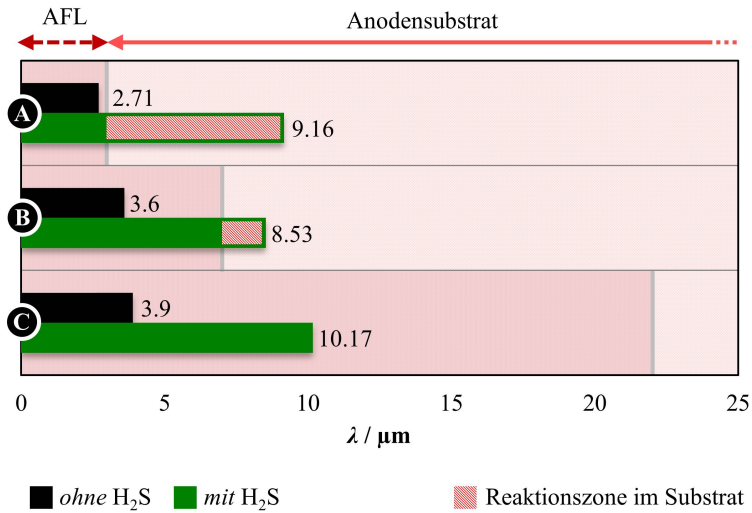


Abbildung 5.41: Eindringtiefe λ von ASC mit unterschiedlicher AFL-Dicke d_{AFL} (3, 7 und 22 μm) mit und ohne Belastung mit 1 ppm H_2S , bestimmt aus den Impedanzmessungen in Abbildung 5.39. Die Eindringtiefe wurde mit dem Simulink-Modell aus Anhang A.3 und der Methodik in Abschnitt 4.3.4.2 bestimmt.

5.3.3.2 Simulative Untersuchung der Schwefeltoleranz

Basierend auf den Überlegungen im vorigen Abschnitt steigt die Schwefeltoleranz der Anode mit zunehmender AFL-Dicke. Wie in Abschnitt 5.1.3 erklärt, gilt für die Wahl der optimalen Schichtdicke der AFL jedoch ein Zielkonflikt zwischen (i) Minimierung der Gasdiffusionsverluste in der AFL (dünne AFL) und (ii) Minimierung der elektrochemischen Verluste im AS (dicke AFL). Dieser Zielkonflikt ist genauso für den Fall einer vergifteten Elektrode übertragbar, jedoch ist zu erwarten, dass sich das Optimum angesichts der veränderten Widerstandsverhältnisse verschiebt. Mit Hilfe der Modellerweiterung aus Abschnitt 5.3.2.3 kann das 3CTLM auch im vergifteten Zustand die optimale AFL-Dicke in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen vorhersagen.

Abbildung 5.42 zeigt die gemessene und simulierte Anodenpolarisation ASR als Funktion der AFL-Dicke im Betrieb mit Modellreformat vor und nach der Vergiftung mit 1 ppm H_2S . Die gemessenen Werte im unvergifteten und vergifteten Zustand stimmen sehr gut mit den Simulationen überein, wodurch die korrekte Implementierung der Schwefelvergiftung in das 3CTLM bestätigt wird. Im schwefelfreien Betrieb erzielt eine Anode mit einer AFL-Dicke von 6.3 μm den niedrigsten ASR -Wert, während sich das Optimum unter Zugabe von H_2S zu 18.3 μm verschiebt. Mit höheren H_2S -Konzentrationen verschiebt sich das Optimum zu noch dickeren AFLs.

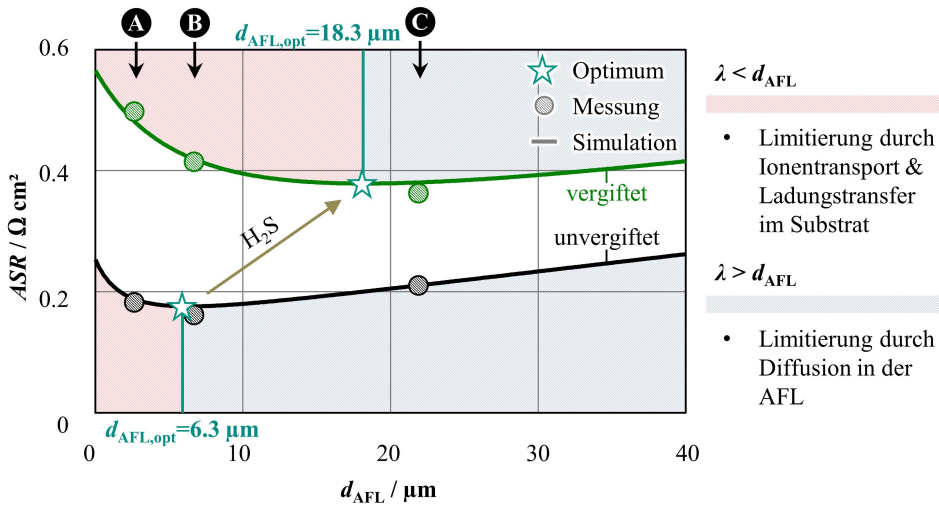


Abbildung 5.42: Vergleich der aus den EIS-Messungen ermittelten und mit dem 3CTLM simulierten Anodenpolarisation (AFL + AS) ASR für verschiedene AFL-Dicken d_{AFL} mit und ohne Belastung mit 1 ppm H_2S . Die Simulationen wurden im Modellreformat (21.4 % H_2 , 24.1 % H_2O , 54.5 % N_2) unter OCV-Bedingungen durchgeführt. Jeder Verlauf lässt sich in zwei Domänen unterschiedlicher Limitierung unterscheiden: (i) Limitierung durch Ionentransport und Ladungstransfer im Anodensubstrat für kurze AFLs und (ii) Diffusionslimitierung in der AFL für überdimensionale AFL-Schichtdicken. Während im unvergifteten Zustand die optimale Schichtdicke für diese Betriebsbedingung bei 6.3 μm liegt, erhöht sich die optimale Schichtdicke aufgrund der Reaktionshemmung durch die Schwefelvergiftung der TPB auf 18.3 μm .

Betrachtet man den gesamten relevanten Betriebsbereich zwischen 600 und 900 °C sowie zwischen 5 und 95 % Brenngasbefuchtung, ergeben sich infolge der Schwefelvergiftungen optimale AFL-Dicken, die um den Faktor 2 bis 5 höher sind als im unvergifteten Zustand. So liegt im unvergifteten Zustand die optimale AFL-Dicke zwischen 2 und 12 μm und im vergifteten Zustand zwischen 6 und 42 μm . Zu niedrigen Temperaturen kann zudem ein exponentieller Anstieg der optimalen AFL-Dicke beobachtet werden. Konfiguriert man also die AFL hinsichtlich ihrer Schwefeltoleranz, ergibt sich automatisch eine Überdimensionierung der AFL für den Betrieb ohne H_2S und somit ein höherer ASR bedingt durch die zusätzlichen Gasdiffusionsverluste.

Die Auswirkung der (auf Schwefeltoleranz) optimierten AFL-Dicke auf den ASR im unvergifteten und vergifteten Zustand ist in Abbildung 5.44 für vier Arbeitspunkte zusammengefasst. Vor allem bei niedrigen Temperaturen kann durch Optimierung der AFL-Dicke (von 7 auf 39.1 bzw. 32.9 μm) die Schwefeltoleranz um über 20 % erhöht werden, was einer ASR -Verbesserung von 600 $m\Omega cm^2$ (10 % H_2O) bzw. 250 $m\Omega cm^2$ (50 % H_2O) ausmacht. Bei hohen Temperaturen führt die Vergrößerung der AFL-Dicke von 7 auf 14.3 bzw. 13.2 μm zu einem um 5 % verringerten Anstieg des ASR s. Die Brenngasbefuchtung hingegen zeigt (in den betrachteten Arbeitspunkten) keinen Einfluss auf den Verbesserungseffekt. Zusammengefasst zeigen

die Simulationsergebnisse, dass eine gezielte Überdimensionierung der AFL eine einfache aber effektive Methode ist, die Schwefeltoleranz einer Ni/8YSZ-Cermet-Anode vor allem im Niedertemperaturbereich zu erhöhen.

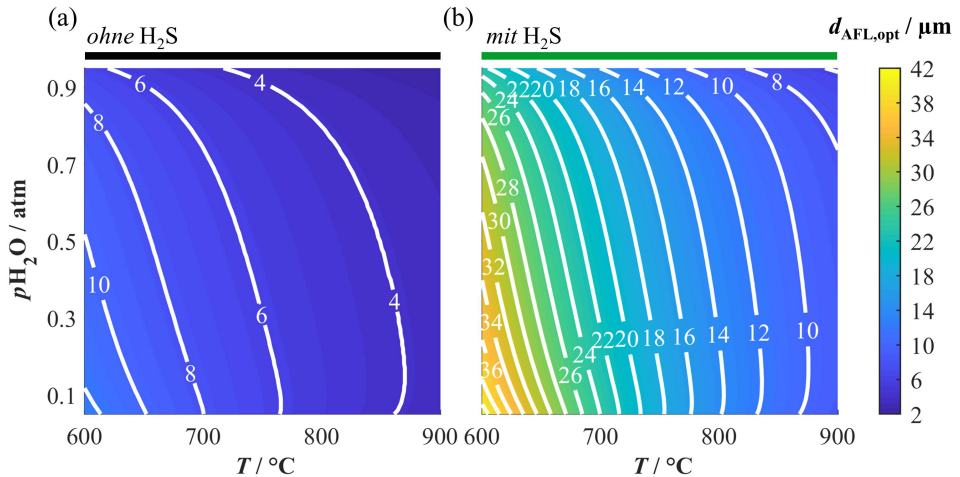


Abbildung 5.43: Optimierte AFL-Dicken $d_{AFL,opt}$ zur Minimierung der Anodenpolarisation (AFL + AS) ASR in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen mit und ohne Belastung mit 1 ppm H_2S . Die Brenngasbefuchtung wurde zwischen 5 und 95 % und die Temperatur zwischen 600 und 900 $^{\circ}\text{C}$ variiert.

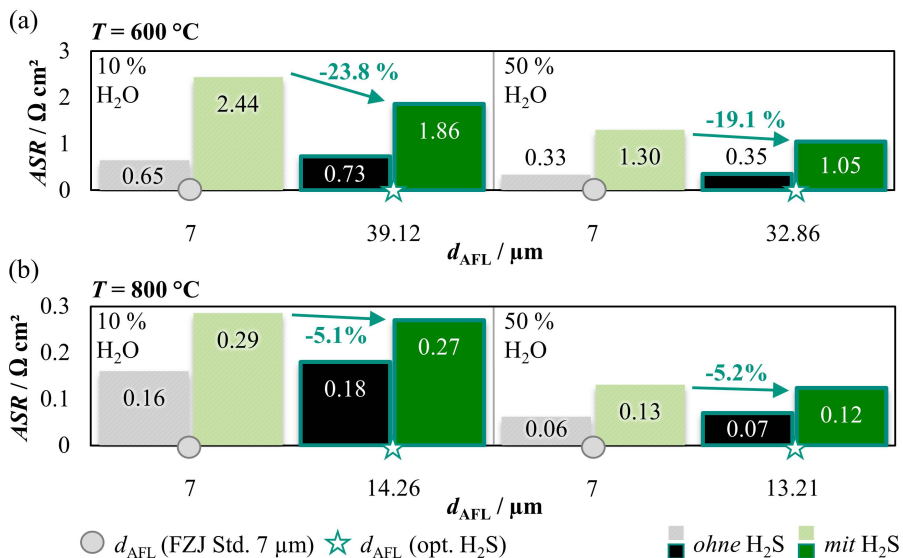


Abbildung 5.44: Optimierte AFL-Dicken $d_{AFL,opt}$ und die dazugehörigen Anodenpolarisation (AFL + AS) ASR für vier ausgewählte Betriebsbedingungen mit und ohne Belastung mit 1 ppm H_2S : (a) (i) 600 $^{\circ}\text{C}$ mit 10 %, (ii) 600 $^{\circ}\text{C}$ mit 50 %, (b) (iii) 800 $^{\circ}\text{C}$ mit 10 % und (iv) 800 $^{\circ}\text{C}$ mit 50 % Brenngasbefüchtung.

6 Zusammenfassung

In technischen SOFC-Anwendungen wird aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit primär auf das anodengestützte Zellkonzept gesetzt, in dem die Brenngaselektrode aus zwei Schichten mit unterschiedlichen Funktionen und Mikrostrukturen aufgebaut ist. Diese sind (i) das hochporöse Anodensubstrat (AS), das die mechanische Festigkeit der Zelle garantiert und üblicherweise Schichtdicken von 200 – 1000 μm aufweist, und (ii) die elektrochemisch aktive Anodenfunktionsschicht (AFL) mit einer Schichtdicke zwischen 5 – 30 μm , die aufgrund kleiner Korngrößen und einer geringen Porosität eine hohe Anzahl an Dreiphasengrenzen aufweist, an denen die Elektrooxidation des Wasserstoffs abläuft.

Das Ziel der Arbeit lag in der Realisierung eines physikalisch interpretierbaren Impedanzmodells zur Prädiktion des elektrochemischen Verhaltens einer solchen zweischichtigen Anode unter Berücksichtigung aller relevanten Verlustprozesse. Mit Hilfe des Modells sollte ein tiefgründiges Verständnis über (i) die Entstehung der Verluste, (ii) den Einfluss der Mikrostruktur und Materialzusammensetzung der Elektrode auf die Verluste und (iii) das Degradationsverhalten der Anode erlangt werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen soll die optimale Konfiguration der beiden Anodenschichten in Abhängigkeit der betrachteten Betriebsbedingung ermittelt werden, um (i) die Anodenverluste zu minimieren und (ii) den stabilen Betrieb der Zelle sicherzustellen.

In den folgenden Abschnitten werden die Methoden, Forschungsergebnisse und Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst.

Modellierung

Auf Grundlage der Theorie der Kettenleitermodelle wurden in dieser Arbeit zwei Modellierungsansätze für zweischichtige Ni/8YSZ-Cermet-Anoden entwickelt, die sich in ihrer Komplexität und Anwendbarkeit unterscheiden.

Unter der Annahme, dass (i) die Elektrooxidation des Brenngases in der elektrolytnahen AFL abgeschlossen wird und (ii) im AS nur reine Gasdiffusion der Reaktanten und Produkte stattfindet, ist eine getrennte Modellierung von AFL und AS zulässig. Für diesen Fall wurde ein serielles Ersatzschaltbildmodell entworfen, das sich aus einem zweikanaligen TLM (2CTLM) für die AFL und einem seriellen GFLW-Element für das AS zusammensetzt (**2CTLM-GFLW**). Im 2CTLM werden die Verluste durch den (i) Ionentransport in der 8YSZ-Matrix und den

(ii) Ladungstransfer an der Dreiphasengrenze (TPB) berücksichtigt. Die verhältnismäßig geringe Komplexität des 2CTLMs erlaubt eine analytische Implementierung auf Grundlage des Bisquert-Elements. Ebenso lässt sich die Eindringtiefe λ der elektrochemischen Prozesse innerhalb der AFL analytisch berechnen.

Im erweiterten Modellierungsansatz wurde die Gasdiffusion als zusätzlicher Transportkanal in das 2CTLM integriert, sodass innerhalb jeder modellierten Schicht sowohl (i) der Ionentransport in der 8YSZ-Matrix und (ii) der Ladungstransfer an der TPB als auch (iii) der Gastransport im Porenraum berücksichtigt werden. Durch serielle Verschaltung von zwei dreikanaligen TLMs (jeweils für AFL und AS) ergibt sich die Impedanz einer zweischichtigen Anode (**3CTLM**). Zur Implementierung der daraus resultierenden komplexen Modellstruktur wurde ein numerischer Algorithmus in MathworksTM MATLAB entwickelt, der zeit- und ressourceneffizient die frequenzabhängige Impedanz der Schaltung mittels sukzessiver Anwendung von Methoden der Netzwerkanalyse berechnet. Diese numerische Berechnungsmethode kann für beliebige TLM-Schaltungen von mehrschichtigen Elektroden angepasst werden. Die Bestimmung der elektrochemischen Eindringtiefe λ , die bei Verwendung des 3CTLMs auch über die AFL hinaus in das AS reichen kann, erfolgt über eine Simulation des Stromverlaufs auf der analogen Schaltung in MathworksTM MATLAB Simulink und eigens dafür entwickelten Berechnungsalgorithmen.

Für beide TLM-Ansätze wurde eine vollständige Parametrierung anhand der elektrodenspezifischen Material- und Mikrostrukturparameter erarbeitet. Dazu wird jedes TLM-Element (r und c) entsprechend seines physikalischen Ursprungs berechnet: (i) Ionentransport über das Ohmsche Gesetz, (ii) Gastransport über das Fick'sche Gesetz und (iii) Ladungstransfer über eine Butler-Volmer-Kinetik. Alle benötigten Parameter in den Modellgleichungen wurden in individuellen Untersuchungen bestimmt. (i) Die mikrostrukturellen Eigenschaften wurden mittels FIB/REM-Tomographie gewonnen. (ii) Die Materialparameter für den Ladungstransfer (LSR_{ct} , LSC_{ct} , ASC_{dl}) entstammen EIS-Messungen an strukturierten Modellanoden, und (iii) die ionischen Leitfähigkeiten der porösen Elektrolytstruktur (σ_{ion}) wurden mit Vierpunkt-DC-Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. (iv) Die Diffusionskoeffizienten des Gastransports im Porenraum berechnen sich aus der kinetischen Gastheorie.

Vergleich der Modellansätze

Im Rahmen dieser Arbeit wurde drei unterschiedliche Modellierungsansätze für zweischichtige Anoden hinsichtlich ihrer Gültigkeit verglichen. Als Bewertungskriterium für die Anwendbarkeit der Modelle wurde das Anpassungsergebnis simulierter und gemessener Impedanzspektren für verschiedene (i) Betriebstemperaturen (570 – 870 °C), (ii) Brenngaszusammensetzungen (5.5 – 59.7 % H₂O) und (iii) AFL-Dicken (3 – 22 μ m) herangezogen. Verglichen wurden die beiden im Rahmen dieser Arbeit entwickelten TLM Modelle (2CTLM+GFLW und 3CTLM) mit dem bisher verwendeten Modellierungsansatz nach Leonide (2RQ+GFLW), in dem die

Elektrochemie in der AFL mit zwei RQ-Elementen und der Gastransport im AS mit einem seriellen GFLW-Element modelliert wird.

Durch Anpassung des etablierten Modells **2RQ+GFLW** kann prinzipiell das Verhalten für das gesamte relevante Spektrum an Betriebsbedingungen wiedergegeben werden (Fehler $< 2\%$). Aufgrund der einfachen Implementierung und der direkten Parametrierbarkeit anhand der Verteilung der Relaxationszeiten (DRT) ist es zudem vorteilhaft gegenüber komplexeren Modellen. Nachteilig zeigt sich das 2RQ+GFLW jedoch in der nicht vorhandenen physikalischen Interpretierbarkeit. Weder für die Temperaturvariation noch für unterschiedliche Brenngaszusammensetzung konnte eine systematische Abhängigkeit der Variablen beobachtet werden. Unzureichend wird dieser Ansatz, sobald zusätzliche Gasdiffusionsverluste in der AFL entstehen (z. B. in sehr dicken AFLs). Dann ist eine Erweiterung des Modells um ein zusätzliches serielles GFLW-Element für die AFL unabdingbar.

Die simulierte Impedanz des physikalisch parametrierten Modells **2CTLM+GFLW** erreicht bereits ohne Anpassung der Modellparameter eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Impedanzspektren (Fehler $< 3 - 6\%$). Bei Verwendung der Vorparametrierung zur Initialisierung einer CNLS-Fitprozedur, verringert sich der Fehler auf unter 1% . Im Gegensatz zum Modell 2RQ+GFLW ermöglicht das 2CTLM+GFLW die Aufschlüsselung der Verlustbeiträge der Ladungstransferreaktion und des Ionentransports in der AFL in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen (Temperatur und Brenngaszusammensetzung) und liefert Informationen über die räumliche Ausdehnung der elektrochemischen Reaktionszone in der AFL. Aufgrund der separierten Modellierung der elektrochemisch aktiven Schicht (AFL) und Gastransportschicht (AS) versagt dieser Ansatz, sobald die AFL-Dicke deutlich kleiner (Elektrochemie im AS) oder deutlich größer (Gasdiffusion in der AFL) dimensioniert ist als die Reaktionszone der Elektrochemie.

Als einziges Modell deckt das **3CTLM** alle möglichen Szenarien in einer zweischichtigen Anode ab. Daraus resultiert eine herausragende Übereinstimmung zwischen simulierten (ohne Anpassung) und gemessenen Impedanzen für alle durchgeführten Variationen (Fehler $< 0.5 - 4.5\%$). Zudem erlaubt das Modell als einziges die Quantifizierung der Verlustbeiträge des Ionentransports, der Ladungstransferreaktion und des Gastransports in beiden Anodenschichten (AFL und AS) sowie der Ausdehnung der Reaktionszone innerhalb der gesamten Anode. Infolgedessen ist die Aussage zulässig, dass im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein **universell gültiges Impedanzmodell** für zweischichtige Ni/8YSZ-Cermet-Anoden auf Basis eines physikalisch parametrierten Ersatzschaltbilds realisiert wurde, das unabhängig von der Zellgeometrie oder den Betriebsbedingungen das Impedanzverhalten der Anode präzise wiedergeben kann.

Ein generelles Problem der TLM-Modellierung liegt in der aufwendigen Parametrierung, die jedoch essentiell für eine sinnvolle Auswertung von Messdaten ist. Diesbezüglich konnte demonstriert werden, dass TLM-Simulationen mit verschiedenen Parametersätzen ein identisches Impedanzspektrum ergeben können. Daher ist es unerlässlich für die Anwendung von

TLM-Modellen, einen möglichst vollständigen Parametersatz vorzuweisen, der bestenfalls – wie in dieser Arbeit – anhand vieler unabhängiger Experimente bestimmt wurde.

Aus dem Vergleich der unterschiedlichen Modellstrukturen und der dazugehörigen DRTs ergibt sich zudem eine eindeutige Identifizierung der Verlustprozesse im Frequenzraum. (i) Der niederfrequente Peak repräsentiert die Gasdiffusionsverluste im AS, (ii) der mittelfrequente Peak zeigt sich nur für sehr große AFLs und passt zu den Gasdiffusionsverlusten in der AFL, (iii-iv) die gekoppelten elektrochemischen Prozesse (Ladungstransfer und Ionentransport) definieren den hochfrequenten DRT-Verlauf, der je nach Betriebsbedingung und Zellkonfiguration aus einem oder zwei Peaks besteht. Im Fall von zwei Peaks wird der niederfrequente Anteil durch den Ladungstransfer und der hochfrequente durch den Ionentransport dominiert. Aufgrund ähnlicher Kapazitätswerte ist für die untersuchten Zellen die Elektrochemie in AFL und AS im Frequenzraum nicht unterscheidbar.

Modellgestützte Elektrodenoptimierung

Der große Mehrwert des physikalischen 3CTLMs liegt neben der ausgesprochen hohen Präzision in der direkten Verknüpfung der Modellgleichungen mit elektrodenspezifischen Parametern. Durch Ausnutzung der physikalischen Zusammenhänge wurde der Einfluss einzelner Modellparameter auf das Gesamtverhalten der Anode in Form von Parameterstudien untersucht und aufbauend auf den Simulationsergebnissen die optimale Zellkonfiguration im Hinblick auf (i) Material-, (ii) Mikrostruktur- und (iii) Geometrieigenschaften konzipiert mit dem Ziel, die Anodenpolarisation ASR zu minimieren. Dabei hat sich gezeigt, dass die optimale Zellkonfiguration und das Optimierungspotential stark von den angestrebten Betriebsbedingungen der Anwendung abhängen. Im Folgenden sind die wesentlichen Erkenntnisse und Resultate der modellgestützten Parameterstudie zusammengefasst (Alle angegebenen Werte sind beispielhaft für eine Brenngasbefeuchtung von 10 % gewählt. Mit Hilfe des 3CTLMs können diese aber ebenso für alle beliebigen Brenngasbefeuchtungen berechnet werden.).

Die Anodenfunktionsschicht (**AFL**) bildet den funktionellen Kern der Anode, in dem der Wasserstoff elektrochemisch umgesetzt wird. Aus diesem Grund zielen die Optimierungsstrategien der AFL auf die Verbesserung (i) der Ladungstransferreaktion an der TPB und (ii) des Sauerstoffionentransports in der keramischen Phase ab.

- (i) *Elektrolytmaterial*: Die Verwendung von Materialien mit höherer ionischer Leitfähigkeit in der AFL senkt den ionischen Widerstand des Transportpfads und führt direkt zu einer Verringerung des Polarisationsverhaltens der Anode. Der Austausch von 8YSZ mit hochleitfähigem 10Sc1CeSZ verringert den ASR von 160 auf 144 $m\Omega\text{ cm}^2$ bei 800 °C (–10.2 %) und von 675 auf 528 $m\Omega\text{ cm}^2$ bei 600 °C (–22 %).
- (ii) *Mikrostruktur*: Von allen betrachteten Mikrostrukturparametern zeigten die TPB-Länge l_{TPB} und die Tortuosität τ_{8YSZ} der Elektrolytphase den stärksten Einfluss auf die Anodenpolarisation, wohingegen die Grenzfläche Ni/8YSZ den ASR gar nicht und die

Porengrößen nur für sehr geringe Werte beeinflusst. Mit zunehmender TPB-Länge erhöht sich die elektrochemische Aktivität der AFL, sodass der Verlustbeitrag durch den Ladungstransfer sinkt. Eine Erhöhung der Tortuosität führt zu längeren Transportpfaden und erhöht somit den ionischen Widerstand der Elektrolytmatrix. Die Änderungsraten für l_{TPB} und τ_{8YSZ} ergeben sich bei 800 °C zu $\partial ASR/\partial l_{TPB} = -89.50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2/\mu\text{m}^2$ bzw. $\partial ASR/\partial \tau_{8YSZ} = 37.05 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2/1$ und bei 600 °C zu $\partial ASR/\partial l_{TPB} = -175 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2/\mu\text{m}^2$ bzw. $\partial ASR/\partial \tau_{8YSZ} = 92.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2/1$.

- (iii) *Partikelgröße*: Eine mögliche Modifikation der Mikrostruktur zur Erhöhung der TPB-Länge liegt in der Reduzierung der Partikelgrößen von Ni und 8YSZ. Um den Einfluss der Partikelgröße auf andere Mikrostrukturgrößen abzuschätzen, wurde ein mathematischer Ansatz, basierend auf einer homogenen Volumenskalierung der Mikrostruktur, entwickelt. Simulationen mit diesem Ansatz haben gezeigt, dass eine Halbierung der Nickelpartikelgröße von 569 auf 285 nm den ASR bei 800 °C um 6 – 8 % senken kann. Im Niedertemperaturbereich (600 °C) liegt das Optimierungspotential für 114 nm große Nickelpartikel sogar bei 50 – 60 %.
- (iv) *Schichtdicke*: Die optimale Dicke der AFL stellt einen Kompromiss zwischen (i) Minimierung der Gasdiffusionsverluste in der AFL (\rightarrow dünne AFL) und (ii) Minimierung der Verluste durch Ladungstransfer und Ionentransport im AS (\rightarrow dicke AFL) dar. Folglich passt sich die optimale AFL-Dicke an die Ausdehnung der Reaktionszone an. Vergrößert sich der Widerstand des Ionentransports oder des Ladungstransfers, verschiebt sich das Optimum zu dickeren AFLs. Für größere Widerstände im Diffusionspfad sind geringe AFL-Dicken zu präferieren. Je nach Materialzusammensetzung und Mikrostruktur sind mit Anpassungen der AFL-Dicke im Mikrometerbereich Verbesserungen des ASRs von bis zu 14 % möglich.

Ausgehend von der am Forschungszentrum Jülich hergestellten ASC mit zweischichtiger Ni/8YSZ-Cermet-Anode zeigen die Simulationen mittels 3CTLM, dass durch sukzessive Anpassung der AFL bezüglich (i) des Elektrolytmaterials, (ii) der Mikrostruktur und (iii) der Schichtdicke eine Verringerung des ASRs von 160 auf 128 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ (-20 %) bei 800 °C und 675 auf 175 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ (-74 %) bei 600 °C erzielt werden kann.

Im Zellverbund der ASC ist das Anodensubstrat (AS) maßgeblich für die mechanische Stabilität verantwortlich. Zusätzlich müssen die Reaktionsgase durch das AS zur elektrochemisch aktiven AFL transportiert werden. Daher liegt das Optimierungspotential in der Verbesserung der Gasdurchlässigkeit.

- (i) *Porosität/Schichtdicke*: Sowohl eine Erhöhung der Porosität als auch eine Verringerung der Schichtdicke führen zu einer drastischen Reduzierung der Gasdiffusionsverluste im AS. Das jeweilige Optimierungspotential des ASRs liegt bei $-2.48 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pro zunehmendem % Porenvolumen und $+0.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ pro μm Schichtdicke (800 °C). Beide Modifikationen des AS würden jedoch drastisch die mechanische Festigkeit der

Zelle senken, weswegen in der Realität eine Senkung der Schichtdicke immer mit einer abnehmenden Porosität einhergeht, und umgekehrt.

- (ii) *Elektrolytmaterial*: Der Einfluss der ionischen Leitfähigkeit im AS auf die Anodenpolarisation ist vernachlässigbar, sodass die Verwendung von mechanisch stabileren und kostengünstigeren Materialien mit schlechterer (oder gar keiner) ionischen Leitfähigkeit ohne Leistungseinbußen möglich ist. So bietet beispielsweise die Verwendung von 3YSZ ein (i) erhebliches Einsparpotential der Materialkosten und (ii) ermöglicht zudem aufgrund der höheren mechanischen Festigkeit des Materials die Realisierung eines dünneren oder poröseren AS.

Zusammengefasst ergeben sich aus der modellgestützten Elektrodenoptimierung eine Vielzahl von neuen Erkenntnissen, aus denen Empfehlungen bezüglich der optimalen Zellkonfiguration abgeleitet werden können. In zukünftigen Arbeiten gilt es, im iterativen Dialog mit den Zellherstellern die gewonnenen Erkenntnisse herstellungstechnisch umzusetzen.

Weiteren Forschungsbedarf gibt es im Themenfeld der Mikrostrukturoptimierung. Die in dieser Arbeit angewandte Methode der Partikelgrößenskalisierung gibt zwar fundierte Eindrücke, wie sich eine Veränderung der Mikrostruktur auf das Anodenverhalten auswirkt, aber aufgrund vieler Annahmen sind diese Ergebnisse nur beschränkt auf reale Elektrodenstrukturen übertragbar. Um die Kopplung einzelner Mikrostrukturgrößen noch genauer abzubilden, ist die Entwicklung eines Mikrostrukturgenerators für zweiphasige Materialsysteme zwingend erforderlich.

Analyse der Schwefelvergiftung

In bisherigen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Schwefelvergiftung war die Auswirkung des Vergiftungsprozesses nur auf den gesamten Anoden- oder Zellpolarisationswiderstand nachweisbar. Mit dem in dieser Arbeit erarbeiteten Modell ist es erstmalig möglich aufzuzeigen, welche Wechselwirkungen in der Anode den hohen Anstieg der Zellpolarisation bewirken.

In diesem Zusammenhang wurden die Auswirkungen der Schwefelvergiftung auf die elektrochemischen Prozesse einer ASC experimentell in Abhängigkeit (i) der H_2S -Konzentration, (ii) der Temperatur und (iii) der AFL-Dicke untersucht. Die Auswertung der Messdaten mit Hilfe der entwickelten TLM-Ansätze ermöglicht erstmals eine detaillierte Aufschlüsselung und Quantifizierung des Vergiftungsverhaltens und liefert neue Erkenntnisse über die Vergiftungsmechanismen in der Anode.

Die modellgestützte Messdatenanalyse zeigt, dass lediglich die Ladungstransferreaktion an der TPB durch den Schwefel gehemmt wird, während der Sauerstoffionentransport in der 8YSZ-Matrix und der Gastransport im Porenraum nicht beeinflusst werden. Die Deaktivierung der Nickeloberfläche senkt drastisch die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrochemischen Wasserstoffoxidation, sodass sich der Ladungstransferwiderstand je nach Betriebsbedingung um den Faktor 7 – 13 erhöht. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Ladungstransferreaktion in AFL und AS trotz unterschiedlicher Mikrostruktur um den gleichen Faktor gehemmt wird. Korrelatio-

nen der Reaktionshemmung mit der Oberflächenbedeckung nach Hansen ergeben einen linearen Zusammenhang, der es ermöglicht, für beliebige (i) H_2S -Konzentrationen, (ii) Temperaturen und (iii) Gaszusammensetzungen den *ASR* im vergifteten Zustand zu präzisieren.

Zur Kompensation der verminderten Reaktionsgeschwindigkeit erweitert sich die Eindringtiefe der Elektrochemie um den Faktor 5, sodass die Ausdehnung der elektrochemischen Reaktionszone im vergifteten Zustand bis in das AS reicht. Dadurch entstehen zusätzliche Verluste durch Ionentransport und Ladungstransfer im AS, die aufgrund der ungeeigneten Mikrostruktur (geringe TPB-Länge und hohe Tortuosität der 8YSZ-Matrix) einen erheblichen Beitrag am hohen *ASR*-Anstieg leisten.

Es konnte messtechnisch nachgewiesen werden, dass, ausgehend von der standardmäßigen AFL-Dicke von $7\ \mu\text{m}$, eine ASC mit einer dreimal dickeren AFL ($22\ \mu\text{m}$) eine um 12 % geringere Empfindlichkeit gegenüber Schwefel zeigt, da auf diese Weise die Ausdehnung der Reaktionszone in das AS verhindert wird. Bei einer ASC mit halber AFL-Dicke ($3\ \mu\text{m}$) hingegen ist der *ASR*-Anstieg um 20 % höher, da bereits im unvergifteten Zustand die Ausdehnung der Reaktionszone in das AS reicht. Auch im vergifteten Zustand existiert eine optimale AFL-Dicke, die sich aus dem Zielkonflikt der Diffusionsverluste in der AFL und der elektrochemischen Verluste im AS ergibt. Unter Berücksichtigung der Oberflächenbedeckung wurde diese im Hinblick auf die Schwefeltoleranz für verschiedene Betriebsbedingungen simuliert. Die Simulationsergebnisse offenbaren, dass durch Vergrößerung der AFL-Dicke (auf $8 - 40\ \mu\text{m}$) der Anstieg des *ASR* um über 20 % gesenkt werden kann, wobei die Verbesserung der Schwefeltoleranz den minimal schlechteren *ASR* im unvergifteten Zustand überwiegt (vor allem bei niedrigen Temperaturen).

Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem 3CTLM weltweit erstmals ein universell anwendbares Erstschaftbildmodell entwickelt und veröffentlicht, mit dem (i) das Impedanzverhalten von mehrschichtigen Anoden für beliebige Betriebsbedingungen und Zellgeometrien akkurat wiedergegeben wird, (ii) die in der Anode ablaufenden Prozesse physikalisch korrekt beschrieben werden und (iii) der Einfluss der Material- und Mikrostrukturparameter auf die Verlustmechanismen berücksichtigt wird.

Die Einsatzgebiete des 3CTLMs sind mannigfaltig und reichen von (i) der Charakterisierung und Bewertung von Elektroden über (ii) die Anpassung und Optimierung der Elektrodenkonfiguration an den Anwendungszweck bis hin zur (iii) Integration in Zell-, Stack- oder Systemmodellen.

Mit den in dieser Arbeit erarbeiteten Ansätzen und Ergebnissen ist der Grundstein für ein fundiertes Verständnis der komplexen elektrochemischen Zusammenhänge in mehrschichtigen Brenngaselektroden gelegt, auf dessen Basis eine nachhaltige Weiterentwicklung der SOFC vorangetrieben werden kann.

A Appendix

A.1 Parameter zur Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten

Für die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten gemäß der Chapman-Enskog-Theorie (Gleichung 2.45) benötigt man die charakteristische Lennard-Jones-Länge σ_{ij} und das Stoßintegral Ω_D . Ersteres wird auch als mittlerer Kollisionsdurchmesser bezeichnet und berechnet sich aus dem arithmetischen Mittel der Lennard-Jones-Längen der Einzelkomponenten (siehe Tabelle A.1) [Pol00]:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}. \quad (\text{A.1})$$

Tabelle A.1: Charakteristische Lennard-Jones-Längen und -Energien für Wasserstoff, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff [Pol00].

	H₂	H₂O	O₂	N₂
$\sigma_i / \text{Å}$	2.827	2.641	3.467	3.798
$(\varepsilon_i/k_B) / \text{K}$	59.7	809.1	106.7	71.4

Das temperaturabhängige Stoßintegral kann mit Hilfe der empirischen Gleichung von Neufeld berechnet werden [Neu72, Pol00]:

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D \cdot T^*)} + \frac{E}{\exp(F \cdot T^*)} + \frac{G}{(\exp(H \cdot T^*))}. \quad (\text{A.2})$$

Die in Gleichung A.2 benötigten Koeffizienten A bis H sind konstant und können der Tabelle A.2 entnommen werden.

Tabelle A.2: Koeffizienten A bis H zur Berechnungen des temperaturabhängigen Stoßintegrals [Pol00].

A	B	C	D	E	F	G	H
1.06036	0.15610	0.19300	0.47635	1.03587	1.52996	1.76474	3.89411

Die reduzierte Temperatur T^* hängt über folgende Beziehung mit den Lennard-Jones-Energien ϵ_{ij} des binären Systems ϵ_{ij} zusammen [Pol00]:

$$T^* = \frac{k_B \cdot T}{\epsilon_{ij}}, \quad (\text{A.3})$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die reale Temperatur bezeichnet. Die charakteristische Lennard-Jones-Energie des binären Gemischs berechnet sich über das geometrische Mittel der Einzelenergien, die in Tabelle A.1 für alle relevanten Gaskomponenten aufgeführt sind [Pol00]:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}. \quad (\text{A.4})$$

A.2 Messdatenauswertetool FITME

Die Auswertung von Impedanzdaten erfolgte in dieser Arbeit mit der selbst-programmierten und inzwischen am IAM-WET etablierten Auswertesoftware FITME. Im Vergleich zu der bisher am Institut verwendeten kommerziellen Software ZVIEW bietet FITME eine Vielzahl an zusätzlichen Funktionen und Optimierungen im Hinblick auf das CNLS-Verfahren. Eine detaillierte Übersicht der implementierten Funktionen ist in Tabelle A.3 gegeben. Die Screenshots in Abbildung A.1 A.3 visualisieren die Benutzerfreundlichkeit und die Funktionen der Software.



Abbildung A.1: Startfenster der FITME-Software. Hier werden (i) die Messdaten eingelesen, (ii) der Zeitstempel der Messdaten bestimmt, (iii) die Kramers-Kronig-Residuen berechnet und (iv) die DRT berechnet. [Zell# Z1_188]

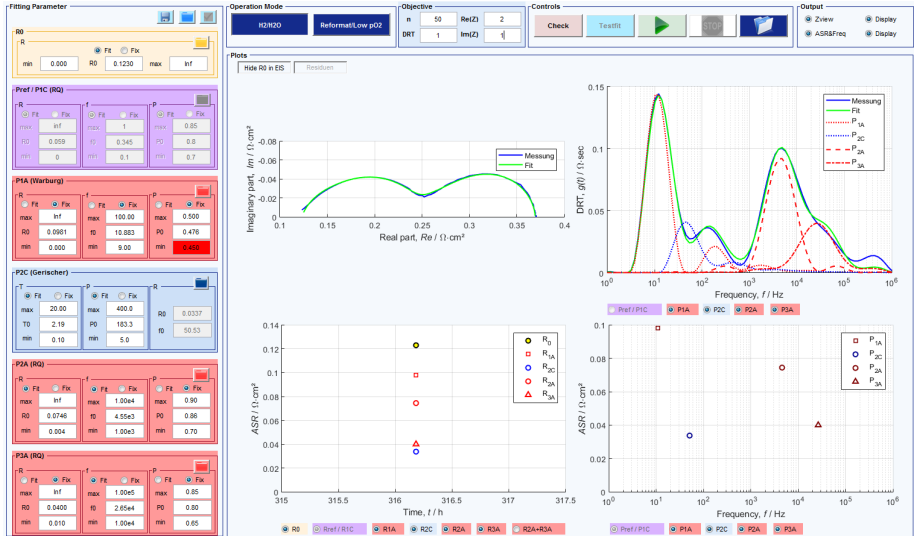


Abbildung A.2: Auswertefenster der FITME-Software. Links sind die verschiedenen Ersatzschaltbildelemente aufgeführt (farblich der jeweiligen Zellkomponente zugeordnet: blau – Kathode, rot – Anode, gelb – Elektrolyt). Alle Modellparameter der Impedanzelemente lassen sich nach oben und unten begrenzen. Die Einstellung des Fitalgorithmus erfolgt über die Maske im oberen Bereich des Fenster. Jeder Approximationschritt wird live in verschiedenen Diagrammen visualisiert (Nyquist-, DRT-Diagramm, ASR über Messnummer/Zeit und ASR über Frequenz). [Zell# Z1_188]

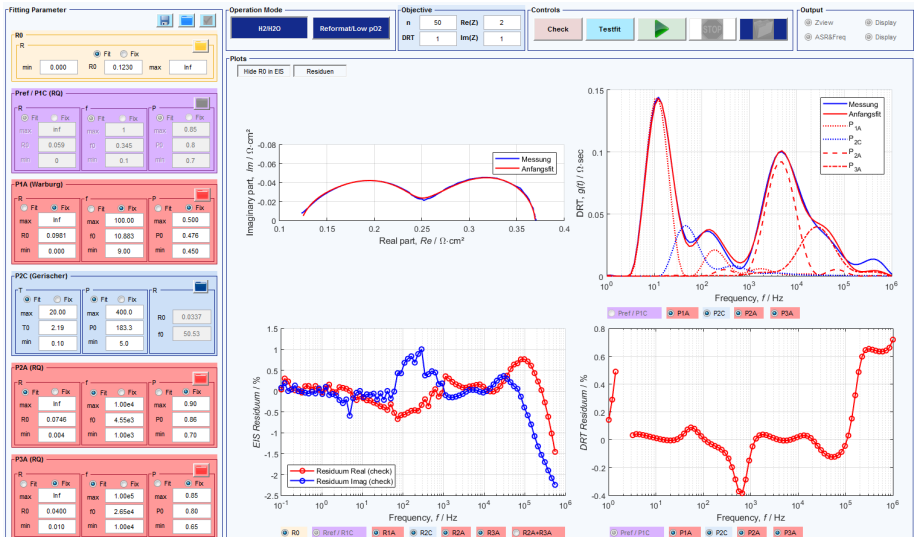


Abbildung A.3: Auswertefenster der FITME-Software. Optional können auch die Residuen des Modells für (i) den Realteil, (ii) den Imaginärteil und (iii) die DRT berechnet und dargestellt werden. [Zell# Z1_188]

Tabelle A.3: Übersicht der im Messdatenauswertetool FITME integrierten Funktionen.

Integrierte Funktionen

- Benutzerfreundliche Bedienoberfläche
 - Einlesen von beliebig vielen Messdateien im ASCII-Format
 - Bestimmung des Zeitstempels aus der Übersichtsdatei "...AR.txt"
 - Berechnung der Kramers-Kronig-Residuen nach der Methode aus [Sch14]
 - Berechnung der DRT nach [Sch02] für einen definierten Frequenzbereich
 - Hinterlegte SOFC-ESBs für verschiedene Betriebsmodi (H_2 , Reformat, niedriger pO_2) [Leo10, Kro13a]
 - Approximation der Messdaten mittels CNLS-Verfahren
-

Optionen des CNLS-Verfahrens

- Hinterlegte und vorparametrierte ESBs
 - Variable definierbare Gütefunktion (Gewichtung von Real-, Imaginärteil und DRT)
 - Variable Auswahl der zu fittenden Variablen
 - Bestimmung von oberen und unteren Grenzen aller Modellparameter
 - Anfangsparametrierung kann gesichert und wiederhergestellt werden
 - Auswertung aufeinanderfolgender Messungen mittels Batch-Fitting (Fit-Ergebnis ist Startwert für Folgemessung)
 - Einlesen und Vorgabe zeitlicher Verläufe einzelner Verlustprozesse
 - Umfangreiche und anpassbare Visualisierung der Fitergebnisse
 - Ausgabe aller Fitergebnisse und Messdaten als MATLAB-*Struct* und *txt*-Datei
-

Visualisierung

- Nyquist- und DRT-Diagramme der Messdaten
 - Kramers-Kronig-Residuen der Impedanzmessungen
 - Nyquist- und DRT-Diagramme der Modellfunktion
 - DRT-Diagramme der einzelnen Verlustprozesse
 - Darstellung der Widerstandsbeiträge über Messnummer, Zeit oder Frequenz
 - Residuen der Modellfunktion für Real-, Imaginärteil und DRT
-

A.3 Simulink-Modell für eine zweischichtige Anode

Durch Verschaltung der elektrischen Bauteile (Widerstände, Kapazitäten, etc.) kann das Kleinsignal- und Großsignalverhalten eines 3CTLMs in MathWorks MATLAB™ Simulink simuliert werden. Die Ansteuerung und Auswertung des Simulink-Modells erfolgt skriptbasiert in MathWorks MATLAB™. Zur Simulation der Elektrodenimpedanz wird das Modell mit einem Stromsprung angeregt und die Spannungsantwort ausgelesen. Über das Verfahren nach [Klo11b] kann anschließend durch Transformation der zeitabhängigen Anregungs- und Antwortsignals die frequenzabhängige Impedanz berechnet werden. Für die Bestimmung der Eindringtiefe oder der Simulation des ortsaufgelösten Stromdichteverlaufs im Kettenleiter, reicht die Betrachtung des reinen Widerstandnetzwerkes wie in Abbildung A.4 dargestellt. Die Anregung erfolgt dann über einen Konstanten Gleichstrom und der Stromverlauf kann an mehreren Auslesepunkten entlang des Kettenleiters extrahiert und anschließend über verknüpfte Exponentialfunktionen abgebildet werden (Anhang A.6).

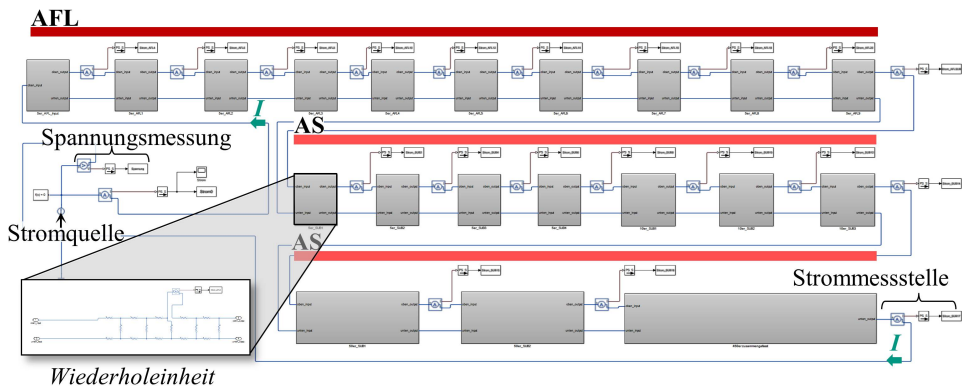


Abbildung A.4: Simulink-Modell des dreischichtigen Kettenleitermodells (3CTLM) einer zweischichtigen Anode. Die Widerstände des TLMs sind blockweise zu 5er-, 10er-, 50er und 450er-Blöcken zusammengefasst. Die in der Wiederholeinheit dargestellte Verschaltung gibt lediglich das Gleichstromverhalten wieder. Zur Berechnung der Impedanz müssen zusätzlich kapazitive Elemente hinzugefügt werden. Durch Anregung des Modells mit einem Stromsprung und Auswertung der Spannungsantwort lässt sich die Impedanz des TLMs bestimmen. Den ortsaufgelösten Verlauf der ionischen Stromdichte erhält man durch Anregung mittels konstanten Gleichstrom und Auslesen des Stromverlaufs entlang des Kettenleiters. Die Abstände der Strommessstellen in der AFL und im Übergangsbereich sind geringer um im relevanten Bereich die Ortsauflösung des Stromverlaufs zu erhöhen.

A.4 MATLAB-Code zur numerischen Berechnung der Impedanz eines 3CTLMs

```

1 function [ Z_TLM ] = calc3CTLM( AFL, AS, freq )
2 %% Input :
3 %---- anode functional layer (AFL) -----
4 % AFL.n
5 % = number of elements (AFL-thickness * elements per mummm)
6 % AFL.rion_n
7 % = ionic resistance (rion*AFL-thickness/AFL.n)
8 % AFL.rct_n
9 % = charge transfer resistance (rct/AFL-thickness*AFL.n)
10 % AFL.Zct_n
11 % = AFL.rct_n./ (1+(1i.*2.*pi()*freq.*TctAfl).^pct)
12 % AFL.rdiff_n
13 % = diffusive resistance (rdiff*AFL-thickness/AFL.n)
14 % AFL.qdiff_n
15 % = TdiffAFL^pdiff./AFL.rdiff_n./ (AFL.n-1)^2
16 % AFL.Zcdiff_n
17 % = 1./((1i.*2.*pi()+freq).^ (pdiff).*AFL.qdiff_n)
18 %---- anode substrate (AS) -----
19 % AS.n
20 % = number of elements (AS-thickness * elements per mummm)
21 % AS.rion_n
22 % = ionic resistance (rion*AS-thickness/AS.n)
23 % AS.rct_n
24 % = charge transfer resistance (rct/AS-thickness*AS.n)
25 % AS.Zct_n
26 % = AS.rct_n./ (1+(1i.*2.*pi()*freq.*TctAS).^pct)
27 % AS.rdiff_n
28 % = diffusive resistance (rdiff*AS-thickness/AS.n)
29 % AS.qdiff_n
30 % = TdiffAS^pdiff./AS.rdiff_n./ (AS.n-1)^2
31 % AS.Zcdiff_n
32 % = 1./((1i.*2.*pi()+freq).^ (pdiff).*AS.qdiff_n )
33 %---- frequencies -----
34 % freq = logarithmic frequency vector
35
36 %% Output :
37 % Z_TLM = impedance of a double-layered cermet anode

```

```

38 %% Step I: Simplifying the circuit network
39 % initialize variables
40     n = AFL.n + AS.n;           % n iteration steps
41     Z.verz = cell( n,1 );      % vertical elements of 2ch TLM
42     Z.horz = cell( n,1 );      % horizontal elements of 2ch TLM
43
44 for i = 1 : n % n iteration steps, starting from the output
45     if i < n % all elements except the last one = input
46
47         %- 0. Circuit parametrization -----
48         if i <= AS.n % anode substrate (AS)
49             rion_n = AS.rion_n;
50             Zct_n = AS.Zct_n;
51             rdifff_n = AS.rdifff_n;
52             ZCdifff_n = AS.ZCdifff_n;
53         % switch parametrization after n_AS elements
54         else % anode functional layer (AFL)
55             rion_n = AFL.rion_n;
56             Zct_n = AFL.Zct_n;
57             rdifff_n = AFL.rdifff_n;
58             ZCdifff_n = AFL.ZCdifff_n;
59         end
60
61         %- 1. Initial transformation -----
62         if i == 1
63             % serial connection
64             Zac_top = Zct_n + rion_n;
65             Zab_top = rdifff_n;
66             Zbc_top = Zct_n;
67
68             % store result
69             Z.verz{i} = ZCdifff_n;
70             % Delta-Y transformation
71             [Za_top, Zb_top, Zc_top] = Delta_Star(Zab_top,...
72                 Zac_top, Zbc_top);
73             % store result
74             Z.horz{i} = Za_top;
75             % serial connection
76             Zac_top = Zc_top + rion_n;
77             % Y-Delta Transformation
78             [Zab_bottom, Zac_bottom, Zbc_bottom] = ...
79                 Star_Delta(Zb_top, rdifff_n, ZCdifff_n);

```

```

80     % store result
81     Z.verz{i+1} = Zac_bottom;
82     % parallel connection
83     Zbc_bottom = Zbc_bottom .* ZCdiff_n ./...
84     (Zbc_bottom + ZCdiff_n);
85
86     %- 2. Intermediate steps (i < n-1) -----
87     else
88     % Delta-Y transformation
89     [Za_top, Zb_top, Zc_top] = Delta_Star(Zab_bottom,...
90     Zac_top, Zct_n);
91     % store result
92     Z.horz{i} = Za_top;
93     % serial connection
94     Zac_top = Zc_top + rion_n;
95     % Y-Delta transformation
96     [Zab_bottom, Zac_bottom, Zbc_bottom] =...
97     Star_Delta(Zb_top, rdifff_n, Zbc_bottom);
98     % store result
99     Z.verz{i+1} = Zac_bottom;
100    % parallel connection
101    Zbc_bottom = Zbc_bottom .* ZCdiff_n ./...
102    (Zbc_bottom + ZCdiff_n);
103    end
104
105    %- 3. Final elmenent step (i == n) -----
106    else
107    % Delta-Y transformation
108    [Za_top, Zb_top, Zc_top] = Delta_Star(Zab_bottom,...
109    Zac_top, Zct_n);
110    % store result
111    Z.horz{i} = Za_top;
112    % serial connection
113    Z.verz{i+1} = Zb_top + Zbc_bottom;
114    % store result
115    Z.horz{i+1} = Zc_top;
116    end
117    end
118
119    %% Step II: Summarizing the simplified circuit network
120    % initialize variable
121    Zges = 0;

```

```

122 for i = 1 : n+1
123     % serial connection
124     Zges = Zges + Z.horz{i};
125
126     if i < n+1
127         % parallel connection
128         Zges = Zges .* Z.verz{i+1} ./ (Zges + Z.verz{i+1});
129     end
130 end
131
132 % create output vector: frequency, real part, imaginary part
133 Z_TLM = [freq, real(Zges), imag(Zges)];
134 end

```

A.5 Wertetabelle der effektiven Leitfähigkeiten

Tabelle A.4: Festkörper-Leitfähigkeit (Bulk) und die auf die Mikrostruktur von AFL und AS kalibrierte effektive Leitfähigkeit von 8YSZ mit ($\sigma_{8YSZred}$) und ohne (σ_{8YSZ}) Degradation durch Nickelinterdiffusion für verschiedene Temperaturen.

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{8YSZ} / \text{S m}^{-1}$			$\sigma_{8YSZred} / \text{S m}^{-1}$		
	Bulk	AFL	AS	Bulk	AFL	AS
600	0.549	0.141	0.055	0.430	0.110	0.043
625	0.772	0.198	0.077	0.604	0.155	0.060
650	1.059	0.272	0.105	0.829	0.213	0.082
675	1.422	0.365	0.141	1.113	0.286	0.110
700	1.872	0.481	0.186	1.465	0.376	0.145
725	2.421	0.622	0.240	1.895	0.486	0.188
750	3.081	0.791	0.306	2.412	0.619	0.239
775	3.864	0.992	0.384	3.024	0.776	0.300
800	4.780	1.227	0.475	3.741	0.960	0.371
825	5.840	1.499	0.580	4.570	1.173	0.454
850	7.053	1.811	0.700	5.520	1.417	0.548
875	8.428	2.164	0.837	6.596	1.693	0.655
900	9.974	2.560	0.990	7.806	2.004	0.775

Tabelle A.5: Festkörper-Leitfähigkeiten und die auf die Mikrostruktur von AFL und AS kalibrierten effektiven Leitfähigkeiten von 3YSZ, 4ScSZ, 6ScSZ und 10Sc1CeSZ für verschiedene Temperaturen.

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{3\text{YSZ}} / \text{S m}^{-1}$			$\sigma_{4\text{ScSZ}} / \text{S m}^{-1}$		
	Bulk	AFL	AS	Bulk	AFL	AS
600	0.210	0.054	0.021	0.446	0.114	0.044
625	0.288	0.074	0.029	0.611	0.157	0.061
650	0.386	0.099	0.038	0.819	0.210	0.081
675	0.507	0.130	0.050	1.076	0.276	0.107
700	0.655	0.168	0.065	1.387	0.356	0.138
725	0.832	0.213	0.083	1.759	0.451	0.175
750	1.041	0.267	0.103	2.196	0.564	0.218
775	1.284	0.330	0.128	2.704	0.694	0.268
800	1.565	0.402	0.155	3.287	0.844	0.326
825	1.886	0.484	0.187	3.949	1.014	0.392
850	2.248	0.577	0.223	4.694	1.205	0.466
875	2.653	0.681	0.263	5.524	1.418	0.548
900	3.104	0.797	0.308	6.442	1.654	0.640

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{6\text{ScSZ}} / \text{S m}^{-1}$			$\sigma_{10\text{Sc1CeSZ}} / \text{S m}^{-1}$		
	Bulk	AFL	AS	Bulk	AFL	AS
600	0.762	0.196	0.076	1.837	0.472	0.182
625	1.056	0.271	0.105	2.582	0.663	0.256
650	1.426	0.366	0.142	3.514	0.902	0.349
675	1.883	0.483	0.187	4.646	1.193	0.461
700	2.436	0.625	0.242	5.986	1.537	0.594
725	3.093	0.794	0.307	7.537	1.935	0.748
750	3.861	0.991	0.383	9.298	2.387	0.923
775	4.746	1.218	0.471	11.259	2.890	1.118
800	5.754	1.477	0.571	13.408	3.442	1.331
825	6.886	1.768	0.684	15.730	4.038	1.562
850	8.146	2.091	0.809	18.206	4.674	1.807
875	9.535	2.448	0.947	20.812	5.343	2.066
900	11.050	2.837	1.097	23.529	6.040	2.336

A.6 MATLAB-Code zur Abbildung des ortsaufgelösten Stromdichteverlaufs

```

1 function [y_fit, x_fit] = fitCurrent2L(AFL, AS, x_sim, y_sim)
2
3 %% Input:
4
5 %---- anode functional layer (AFL) -----
6 % AFL.rion = ionic resistance
7 % AFL.rct = charge transfer resistance
8 % AFL.rdiff = diffusive resistance
9 % AFL.thickness = thickness of AFL layer
10
11 %---- anode substrate (AS) -----
12 % AS.rion = ionic resistance
13 % AS.rct = charge transfer resistance
14 % AS.rdiff = diffusive resistance
15 % AS.thickness = thickness of AFL layer
16
17 %---- extracted current distribution -----
18 % x_sim.AFL = discrete distance from the electrolyte
19 % x_sim.AS = discrete distance from the AFL/AS-interface
20 % y_sim.AFL = discrete ionic current density in the AFL
21 % y_sim.AS = discrete ionic current density in the AS
22
23 %% Output:
24
25 %---- continuous current distribution -----
26 % x_fit = continuous distance from the electrolyte
27 % y_fit = continuous ionic current density
28
29 %% calculate Penetration Depth
30 Lambda.AFL = sqrt(AFL.rct / (AFL.rion + AFL.rdiff))...
31     * (AFL.thickness);
32 Lambda.AS = sqrt(AS.rct / (AS.rion + AS.rdiff))...
33     * (AS.thickness);
34
35 %% split x-vector
36 x_fit = linspace(0, AFL.thickness + SUB.thickness, 10000);
37 idx = find( x_fit < AFL.thickness, 1, 'last');

```

```

38 fun.xAFL = x_fit(1:idx);
39 fun.xAS = x_fit(idx:length(x_fit));
40
41 %% fit-function - AFL
42 funfitAFL = @(cAFL,x) ( cAFL(1) * AFL.rion * exp( -(x /...
43     Lambda.AFL) ) + cAFL(2) * AFL.rdiff * (1 - cAFL(3) *...
44     exp((t - (AFL.thickness + cAFL(4))) / Lambda.AFL))...
45     / (AFL.rion + AFL.rdiff);
46
47 cAFL0 = [1, 1, 1, 1]; % Startwert
48 cAFLfit = nlinfit(x_sim.AFL, y_sim.AFL, funfitAFL, cAFL0);
49
50 % Stromverlauf - AFL
51 yfunfit.AFL = funfitAFL(cAFLfit, fun.xAFL);
52
53 %% fit-function - AS
54 funfitAS = @(cAS,x) ( cAS(1) * AS.rion * exp(- (x -...
55     (AFL.thickness + cAFLfit(4))) / Lambda.AS) + cAS(2)...
56     * AS.rdiff * (1 - cAS(3) * exp((t - (AFL.thickness...
57     + AS.thickness)) / Lambda.AS)) / (AS.rion + AS.rdiff);
58
59 cAS0 = [0.5, 1, 1]; % Startwerte
60 cASfit = nlinfit(AS.x, AS.y, funfitAS, cAS0);
61
62 % Stromverlauf - AS
63 yfunfit.AS = funfitAS(cASfit, fun.xAS);
64
65 %% superposition - AFL + AS
66 % merge fit-functions of both layers
67 y_fit = [yfunfit.AFL(1:end-1) yfunfit.AS];
68
69 end

```

A.7 Validierung des 2CTLMs

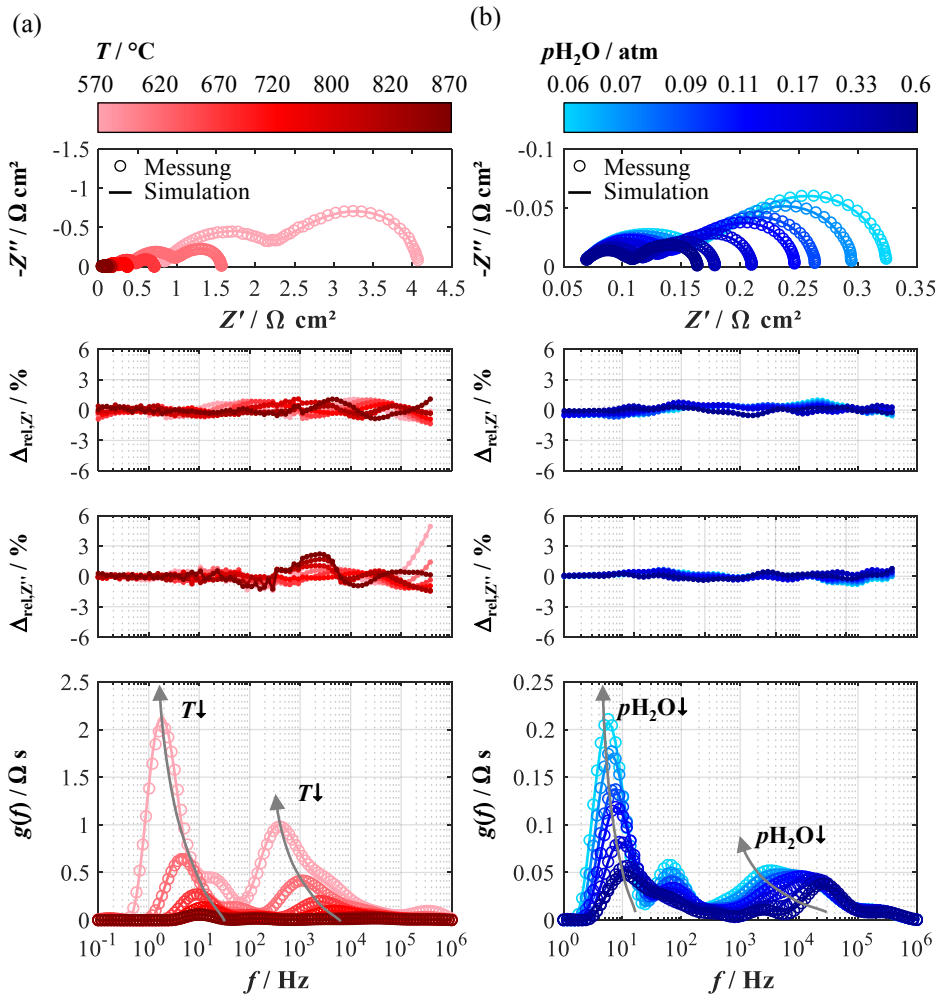


Abbildung A.5: Gemessene und simulierte Impedanzspektren, relative Fehler für Real- ($\Delta_{\text{rel},Z'}$ und Imaginärteile ($\Delta_{\text{rel},Z''}$ und DRT der gemessenen und simulierten Spektren für: (a) Variation der Temperatur bei einer konstanten Brenngasbefeuchtung von 20 %. (b) Variation der Brenngasbefeuchtung bei konstanter Temperatur von 720 °C. Alle Impedanzen wurden im Leerlauf mit Umgebungsluft als Oxidationsmittel aufgenommen. [Zell# Z1_188]

A.8 Einfluss einzelner Mikrostrukturgrößen bei 600 °C

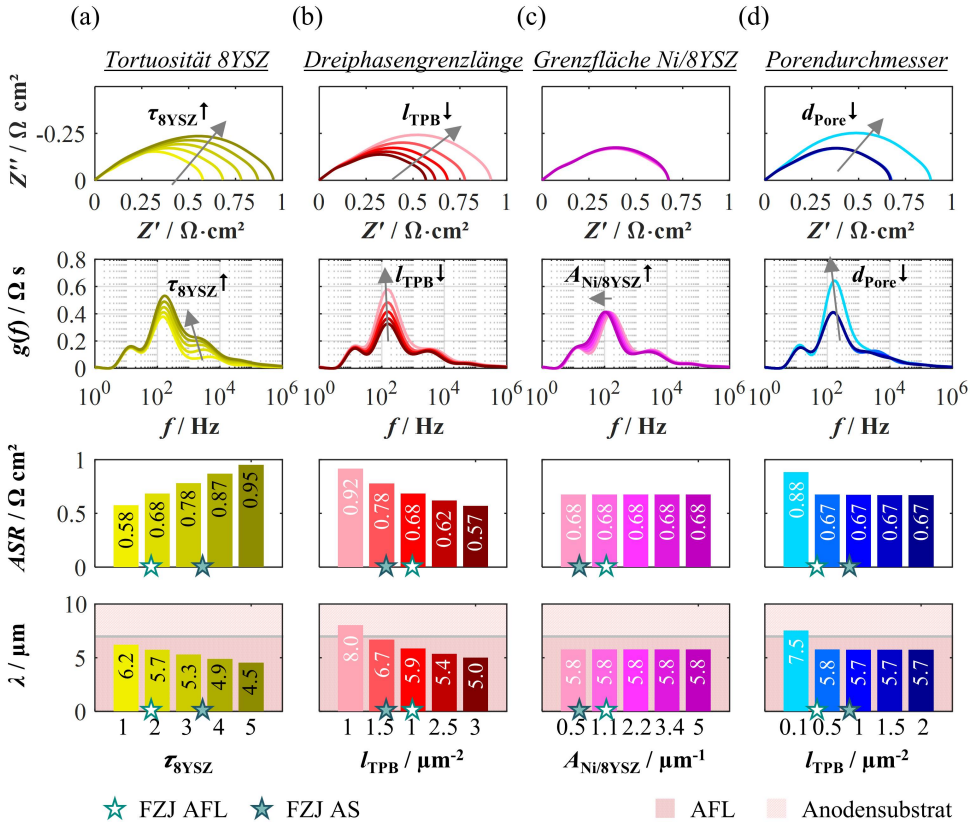


Abbildung A.6: Einfluss der Mikrostrukturparameter auf die Impedanz von Ni/8YSZ-Elektroden bei 600 °C, 10 % befeuchtem Wasserstoff als Brenngas unter OCV-Bedingung: (a) Tortuosität von 8YSZ τ_{8YSZ} , (b) TPB-Länge l_{TPB} , (c) Grenzflächenkontaktfläche zwischen Ni und 8YSZ $A_{Ni/8YSZ}$ und (d) Porendurchmesser d_{pore} . Gezeigt werden die simulierten Nyquist-Plots, die aus den Spektren berechneten DRTs sowie der gesamte ASR der Anode und die Eindringtiefe λ der Anodenelektrochemie. Die Sterne dienen zur Einordnung der beiden Anodenschichten (AFL und AS) der untersuchten FZJ ASC anhand ihrer Mikrostruktureigenschaften [Joo14].

A.9 Probenliste

Tabelle A.6: Übersicht der untersuchten Zellen, die in dieser Arbeit präsentiert werden. Alle Zellen weisen die gleichen Materialzusammensetzungen der Zellkomponenten auf: Ni/8YSZ-Anodensubstrat, Ni/8YSZ-AFL, 8YSZ-Elektrolyt, GDC-Zwischenschicht, LSCF-Kathode.

Variation der AFL-Dicke

Zell#	d_{AFL}	Kommentar	Abbildungen
Z7_212	3 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.8–5.10, 5.39–5.42
Z7_213	5 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.10
Z7_210	7 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.8–5.10, 5.39–5.42
Z7_209	13 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.10
Z6_215	18 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.10
Z7_211	22 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.8–5.10, 5.39–5.42

Quantifizierung der Reaktionshemmung

Zell#	d_{AFL}	Kommentar	Abbildungen
Z7_230	13 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit verschiedenen $p\text{H}_2\text{S} = 0.1\dots 10$ ppm	5.32, 5.33, 5.36
Z7_246	13 μm	EIS bei verschiedenen $T = 600\dots 850$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 1$ ppm	5.34, 5.35, 5.36

Sonstige Messungen

Zell#	d_{AFL}	Kommentar	Abbildungen
Z7_188	7 μm	Temperaturvariation $T = 570\dots 870$ °C und Be- feuchtungsvariation $p\text{H}_2\text{O} = 0.055\dots 0.597$ atm	5.1–5.5, 5.26, G.5
Z9_072	7 μm	Referenzmessung mit $d_{\text{AS}} = 1500$ μm	5.26
Z9_193	7 μm	Referenzmessung mit $d_{\text{AS}} = 500$ μm	5.26
Z6_122	7 μm	EIS bei $T = 750$ °C ohne/mit $p\text{H}_2\text{S} = 0.5$ ppm	5.29–5.31

A.10 Betreute studentische Arbeiten

Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Promotion betreuten studentischen Arbeiten.

- WIRTZ, Fabian, *Untersuchung und FEM-Simulation der katalytischen Aktivität von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Masterarbeit, 01.11.2014 - 19.06.2015.
- RÖSSLER, Michael, *Transiente Simulation der physikalischen und elektrochemischen Prozesse der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Masterarbeit, 01.05.2015 - 31.10.2015.
- MÜLLER, Christoph, *Detaillierte Untersuchung des Alterungsverhaltens der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) im Stack*, Masterarbeit, 01.05.2015 - 31.10.2015.
- KINS, Florian, *Evaluation von Einflussgrößen auf das Alterungsverhalten der Anode einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Diplomarbeit, 29.08.2016 - 29.01.2017.
- MUNDLOCH, Timo, *Elektrochemische Analyse der Schwefelvergiftung in Ni/8YSZ Anoden*, Masterarbeit, 14.09.2016 - 10.03.2017.

A.11 Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

Nachfolgend findet sich eine Aufstellung der während dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge.

Veröffentlichung

- KROMP, Alexander, DIERICKX, Sebastian, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical Analysis of Sulfur-Poisoning in Anode Supported SOFCs Fuelled with a Model Reformate“, *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr 5, S. B597-B601, 2012.
- KROMP, Alexander, DIERICKX, Sebastian, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical Analysis of Sulfur-Poisoning in Anode Supported SOFCs under Reformate Operation“, *ECS Transaction*, Bd. 41, S. 161-169, 2012.
- WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, KROMP, Alexander und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Sulphur Poisoning of Anode-Supported SOFCs under Reformate Operation“, *Proceedings of the 10th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Bd. 08, S. 72-82, 2012.

- WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, KROMP, Alexander und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Sulphur Poisoning of Anode-Supported SOFCs under Reformate Operation“, *Fuel Cells*, Bd. 13, Nr 4, S. 487-493, 2013.
- WEBER, André, SZÁSZ, Julian, DIERICKX, Sebastian, ENDLER-SCHUCK, Cornelia und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Accelerated Lifetime Tests for SOFC“, *ECS Transaction*, Bd. 68, S. 1953-1960, 2015.
- GEISLER, Helge, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fuelled SOFC stack layers“, *ECS Transaction*, Bd. 68, S. 2151-2158, 2015.
- DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical Analysis of Sulfur Poisoning in Ni/8YSZ Cermet Anodes“, *Proceedings of the 12th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Bd. 06, S. 27-34, 2016.
- WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, RUSSNER, Niklas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Sulfur Poisoning of Ni-Based SOFC-Anodes – Short and Long Term Behavior“, *ECS Transaction*, Bd. 77, S. 141-167, 2017.
- RUSSNER, Niklas, GEISLER, Helge, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A Non-Isothermal 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fueled SOFCs Stack Layers“, *ECS Transaction*, Bd. 78, S. 2673-2682, 2017.
- DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „How Sulfur tolerance of two-layered Ni/YSZ anodes is governed by variations in microstructure and thickness“, *ECS Transaction*, Bd. 78, S. 1273-1284, 2017.
- DIERICKX, Sebastian, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 265, Nr ,S. 736-750, 2018.
- MUNDLOCH, Timo, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Development and parametrization of a transmission line model for Ni/YSZ anodes“, *Proceedings of the 13th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Bd. 06, S. 205-211, 2018.
- RUSSNER, Niklas, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance optimization by means of a non-isothermal FEM model for SOFC stack layers“, *Proceedings of the 13th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Bd. 06, S. 195-204, 2018.
- DIERICKX, Sebastian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A predictive degradation model for SOFC-cells und stacks“, *Proceedings of the 13th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Bd. 06, S. 314-325, 2018.

- DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 415, S. 69-82, 2019.

Tagungsbeiträge

- WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, KROMP, Alexander und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Posterbeitrag: „Sulphur Poisoning of Anode-Supported SOFCs under Reformate Operation“, *10th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland)*, 26.06. - 29.06.2012.
- KROMP, Alexander, DIERICKX, Sebastian, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Sulfur-Poisoning in Reformate Fuelled Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *222th Meeting of The Electrochemical Society (Honolulu, USA)*, 07.10. - 12.10.2012.
- DIERICKX, Sebastian, WEBER, André, KROMP, Alexander, IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Sulfur-Poisoning of Anode-Supported SOFCs“, *5th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells (Karlsruhe, Germany)*, 16.04. - 18.04.2013.
- DIERICKX, Sebastian, GEISLER, Helge, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Posterbeitrag: „FEM Performance Modelling of SOFC stacks operated with hydrocarbon fuels“, *12th Symposium for Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (Freiburg, Germany)*, 26.03. - 27.03.2015.
- WEBER, André, SZÁSZ, Julian, DIERICKX, Sebastian, C. Endler-Schuck und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Accelerated Lifetime Tests for SOFC“, *SOFC XIV (Glasgow, Scotland)*, 26.07. - 31.07.2015.
- GEISLER, Helge, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „A 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fuelled SOFC stack layers“, *SOFC XIV (Glasgow, Scotland)*, 26.07. - 31.07.2015.
- DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „An Extended Modelling Approach for Ni/8YSZ Cermet Anodes“, *13th Symposium for Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (Lausanne, Switzerland)*, 22.03. - 23.03.2016.
- DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Electrochemical Analysis of Sulfur Poisoning in Ni/8YSZ Cermet Anodes“, *12th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland)*, 05.07. - 08.07.2016.
- DIERICKX, Sebastian, WEBER, André, IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Physically based impedance modelling of Ni/8YSZ-Cermet Anodes“, *ECS Prime Meeting (Honolulu, USA)*, 02.10 - 07.10.2016.

- WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, SZÁSZ, Julian, IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Analysis of Electrochemical Processes in SOFC“, *41st International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (Daytona Beach, USA)*, 22.01 - 27.01.2017.
- DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „A model-based analysis of the performance limiting factors in Ni/YSZ cermet anodes“, *14th Symposium for Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (Karlsruhe, Germany)*, 02.03. - 03.03.2017.
- WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, RUSSNER, Niklas, IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „Sulfur Poisoning of Ni-Based SOFC-Anodes – Short and Long Term Behavior“, *231st ECS Meeting (New Orleans, USA)*, 28.05. - 01.06.2017.
- RUSSNER, Niklas, GEISLER, Helge, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „A Non-Isothermal 2D Stationary FEM Model for Hydrocarbon Fueled SOFCs Stack Layers“, *SOFC XV (Hollywood, USA)*, 23.07. - 28.07.2017.
- DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „How Sulfur tolerance of two-layered Ni/YSZ anodes is governed by variations in microstructure and thickness“, *SOFC XV (Hollywood, USA)*, 23.07. - 28.07.2017.
- DIERICKX, Sebastian, MUNDLOCH, Timo, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Posterbeitrag: „Model-based performance analysis of Ni/8YSZ anodes“, *15th Symposium for Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (Aarau, Switzerland)*, 12.04. - 13.04.2018.
- MUNDLOCH, Timo, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Posterbeitrag: „Development and parametrization of a transmission line model for Ni/YSZ anodes“, *13th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland)*, 03.07. - 06.07.2018.
- RUSSNER, Niklas, DIERICKX, Sebastian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Posterbeitrag: „Performance optimization by means of a non-isothermal FEM model for SOFC stack layers“, *13th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland)*, 03.07. - 06.07.2018.
- DIERICKX, Sebastian, RUSSNER, Niklas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, Vortrag: „A predictive degradation model for SOFC-cells and stacks“, *13th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland)*, 03.07. - 06.07.2018.

Abkürzungsverzeichnis

10Sc1CeSZ	ZrO ₂ dotiert mit 10 Mol-% Sc ₂ O ₃ und 1 Mol-% CeO ₂
2CTLM	2-kanaliges TLM (engl. <i>two-channeled TLM</i>) zur Modellierung der AFL
2CTLM+GFLW	2CTLM (AFL) und ein serielles GFLW-Element (AS)
2RQ+GFLW	zwei RQ-Elemente (AFL) und ein serielles GFLW-Element (AS)
3CTLM	zwei gekoppelte 3-kanalige TLMs (engl. <i>three-channeled TLM</i>) zur Modellierung von AFL und AS
3YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 3 Mol-% Y ₂ O ₃
4SCSZ	ZrO ₂ dotiert mit 4 Mol-% Sc ₂ O ₃
6SCSZ	ZrO ₂ dotiert mit 6 Mol-% Sc ₂ O ₃
8YSZ	ZrO ₂ dotiert mit 8 Mol-% Y ₂ O ₃
A	Anode
AFL	Anodenfunktionsschicht (engl. <i>anode functional layer</i>)
ALS	Adler-Lane-Steel
AS	Anodensubstrat
ASC	flächenspezifische Kapazität (engl. <i>area specific capacitance</i>)
ASC	anodengestützter Zellaufbau (engl. <i>anode supported cell</i>)
ASR	flächenspezifischer Widerstand (engl. <i>area specific resistance</i>)
C	Kapazität (engl. <i>capacitance</i>)
Cermet	Verbundwerkstoffe aus keramischer und metallischer Phase (engl. <i>ceramic and metal</i>)
CNLS	nichtlineare komplexe Fehlerquadrate (engl. <i>complex non-linear least square</i>)
CPE	Konstantphasenelement (engl. <i>constant phase element</i>)
ct	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
DC	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i>)
dl	Doppelschicht (engl. <i>double layer</i>)
DMM	Digitalmultimeter
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. <i>distribution function of relaxation times</i>)
E	Elektrolyt
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESB	Ersatzschaltbild

ESB(2CTLM)	Vollzellmodell, in dem die AFL mit dem 2CTLM modelliert wird
ESB(2RQ)	Vollzellmodell, in dem die AFL mit zwei RQ-Gliedern modelliert wird
ESC	elektrolytgestützter Zellaufbau (engl. <i>electrolyte supported cell</i>)
fcc	kubisch flächenzentriert (engl. <i>face centered cubic</i>)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>focused ion beam</i>)
FLW	Warburg-Element mit endlicher Diffusionslänge (engl. <i>finite-length Warburg-element</i>)
FRA	Frequenzgenerator (engl. <i>frequency response analyzer</i>)
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid (CeO_2 dotiert mit Gd_2O_3), in dieser Arbeit $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$
GFLW	generalisiertes FLW-Element (engl. <i>generalized finite-length Warburg-element</i>)
GK	Gaskanal
hcp	hexagonal-dicht gepackt (engl. <i>hexagonal closed packed</i>)
IAM-WET	Institut für angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik
IEA	Internationale Energieagentur (engl. <i>International Energy Agency</i>)
K	Kathode
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LSC	linienspezifische Kapazität (engl. <i>line specific capacitance</i>)
LSCF	Lanthan-Strontium-Ferrit-Kobaltat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), in dieser Arbeit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$)
LSR	linienspezifische Widerstand (engl. <i>line specific resistance</i>)
MFC	Massenflussregler (engl. <i>mass flow controller</i>)
MIEC	gemischt-ionisch-elektronisch-leitend (engl. <i>mixed ionic electronic conducting</i>)
OCV	Leerlaufspannung (engl. <i>open circuit voltage</i>)
ODE	gewöhnliche Differentialgleichung (engl. <i>ordinary differential equation</i>)
PEMFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. <i>proton exchange membrane fuel cell</i>)
ppm	ein Millionstel (engl. <i>parts per million</i>)
Q	CPE-Element
R	Widerstand (engl. <i>resistance</i>)
RC	Widerstand R parallel zu einer Kapazität C
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RQ	Widerstand R parallel zu einem CPE-Element
ScSZ	Scandium-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2 dotiert mit Sc_2O_3)
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)

STD	Standard
TLM	Kettenleitermodell (engl. <i>transmission line model</i>)
TPB	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple phase boundary</i>)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2 dotiert mit Y_2O_3)

Symbolverzeichnis

Symbole

a	Skalierungsfaktor ($= d/d_0$)	-
A	Fläche	m^2
A_{Aktiv}	aktive Zellfläche	m^2
$A_{i/j}$	volumenspezifische Grenzfläche zwischen Phase i und j	m^{-1}
ASC_{dl}	flächenspezifische Doppelschichtkapazität	F m^{-2}
ASR	flächenspezifischer Widerstand	Ωm^2
c	Grenzflächenkapazität der Ladungstransferreaktion	F m^{-1}
c_{ct}	Ladungstransferkapazität	F m^{-1}
c_{diff}	differentielle Kapazität der Gasdiffusion	F m^{-1}
c_{dl}	Doppelschichtkapazität	F m^{-1}
c_i	Konzentration der Gaskomponente i	mol m^{-3}
C	Kapazität	F
d_i	Dicke der Schicht i / Porendurchmesser der Phase i	m
$D_{\text{eff},i}$	effektiver Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i im Cermet	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_i	Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{Kn},i}$	Knudsen-Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{mol},i}$	molarer Diffusionskoeffizient der Gaskomponente i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{mol},ij}$	molarer Diffusionskoeffizient eines Stoffsystems, bestehend aus den Gaskomponenten i und j	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D(T)$	Selbstdiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
e	Elementarladung eines Elektrons	C
E	Elektrische Feldstärke	V m^{-1}
$E_{\text{Akt},n}$	Aktivierungsenergie des Prozesses n	eV
f	Frequenz	s^{-1}
F	Faraday-Konstante	A s mol^{-1}
G	freie Enthalpie	J mol^{-1}
G_0	freie Standardenthalpie	J mol^{-1}
$g(f)$	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	Ωs
i	Wechselstrom	A
\hat{i}	Amplitude des Wechselstroms	A
j	Stromdichte	A m^{-2}

$j_{0,El}$	Austauschstromdichte der Elektrode El	$A m^{-2}$
J_i	Stoffstrom der Gaskomponente i	$mol s^{-1}$
k_B	Boltzmannkonstante	$J V^{-1}$
L	Länge	m
l_{TPB}	volumenspezifische Dreiphasengrenzlänge	m^{-2}
LSC_{ct}	linienspezifische Ladungstransferkapazität	$F m^{-1}$
LSR_{ct}	linienspezifischer Ladungstransferwiderstand	Ωm
M_i	molarer Masse der Gaskomponente i	$g mol^{-1}$
n	Homogenitätsfaktor des Warburg-Elements ($= p/2$)	-
n_{el}	Ladungsträgerdichte der freien Elektronen	m^{-3}
n_{ion}	Ladungsträgerdichte der freien Sauerstoffionen	m^{-3}
OCV	Leerlaufspannung	V
p	Homogenitätsfaktor des Q-Elements	-
p_0	Gesamtdruck des Systems	Pa
p_i	Partialdruck der Gaskomponente i	atm
q_{diff}	differentielles CPE-Element der Gasdiffusion	$F m^{-1}$
q_{ion}	Ladung eines Sauerstoffions	A s
Q	Impedanz des CPE-Elements	Ω
R	Widerstand	Ω
r_{ct}	differentieller Widerstand der Ladungstransferreaktion	Ωm
r_{diff}	differentieller Widerstand des Gastransports	Ωm^{-1}
r_{el}	differentieller Widerstand des Elektronentransports	Ωm^{-1}
r_i	Abweichung zwischen Mess- und Modellgröße i, normiert auf die Amplitude der Messung	-
r_{ion}	differentieller Widerstand des Ionentransports	Ωm^{-1}
R_g	universelle Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$
S	Entropie	$J mol^{-1} K^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
u	Wechselspannung	V
\hat{u}	Amplitude der Wechselspannung	V
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
x	Distanz vom Elektrolyten	m
X_i	Molanteil der Gaskomponente i	-
z	Ladungszahl	-
z_{ct}	differentielle Impedanz der Ladungstransferreaktion	Ωm
Z	komplexe Impedanz	Ω
Z'	Realteil der Impedanz Z	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz Z	Ω

Griechische Symbole

α	Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen im Gitter	m
α_{El}	Durchtrittsfaktor der Elektrode El	-
χ_i	Holmwiderstand der Phase i im 2CTLM	$\Omega \text{ m}^{-1}$
δ	Konzentration der Sauerstoffleerstellen	-
$\Delta_{\text{rel},i}$	relative Abweichung der physikalischen Größe i	-
ε_i	Volumenanteil der Phase i	-
$\varepsilon_{i,j}$	Lennard-Jones-Länge eines Stoffsystems, bestehend aus den Gaskomponenten i und j	m
η_n	Überspannung des Prozesses n	V
γ	kontinuierliche Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	-
γ_{El}	Vorfaktor der Austauschstromdichte der Elektrode El	A m^{-2}
γ_n	Anteil jedes Prozesses n in der diskreten Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	-
κ	Verhältnis der Sprossen- und Holmwiderstände im 2CTLM	m
λ	Eindringtiefe	m
μ_{el}	Beweglichkeit der elektronischen Ladungsträger	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
μ_{ion}	Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger	$\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ω	Kreisfrequenz	Hz
ω_{D}	Debye-Grenzfrequenz	s^{-1}
Ω_0	Volumen des Elementargitters	m^3
Ω_{D}	Stoßintegral	-
$\varphi(\omega)$	frequenzabhängige Phase der Impedanz Z	rad
Φ_i	Elektrisches Potential	V
ψ_i	Mikrostrukturfaktor der Phase i	-
ρ_{el}	spezifischer Widerstand des metallischen Leiters	$\Omega \text{ m}$
$\sigma_{\text{el,eff},i}$	effektive elektronische Leitfähigkeit der porösen Phase i	S m^{-1}
$\sigma_{\text{el},i}$	elektronische Festkörperleitfähigkeit der Phase i	S m^{-1}
σ_i	Lennard-Jones-Energie der Gaskomponente i	m
$\sigma_{i,j}$	Lennard-Jones-Energie eines Stoffsystems, bestehend aus den Gaskomponenten i und j	m
$\sigma_{\text{ion},i}$	ionische Festkörperleitfähigkeit der Phase i	S m^{-1}
$\sigma_{\text{ion,eff},i}$	effektive ionische Leitfähigkeit der porösen Phase i	S m^{-1}
τ_i	Tortuosität der Phase i	-
τ_n	Zeitkonstante des Prozesses n	s
θ_{S}	Bedeckungsgrad der Nickeloberfläche mit Schwefel	-
Θ_{D}	Debye-Temperatur	K
ζ	Sprossenwiderstand im 2CTLM	$\Omega \text{ m}$

Indizes

0	Eingangsgröße / Ursprungsgröße / unvergifteter Zustand / ohmsch
10Sc1CeSZ	10Sc1CeSZ-Phase
3YSZ	3YSZ-Phase
4ScSZ	4ScSZ-Phase
6ScSZ	6ScSZ-Phase
8YSZ	8YSZ-Phase
AFL	Anodenfunktionsschicht (engl. <i>anode functional layer</i>)
Akt	Aktivierung
An	Anode
AS	Anodensubstrat
C	Kapazität (engl. <i>capacitance</i>)
ct	Ladungstransfer (engl. <i>charge transfer</i>)
D	Debye
diff	Diffusion
dl	Doppelschicht (engl. <i>double layer</i>)
DRT	DRT
Echem	Elektrochemie
eff	effektiv / im porösen Cermet
el	elektronisch
El	Elektrode
Exp	Experiment
g	Gaskonstante
Gerischer	Gerischer-Element
H ₂ S	im Betrieb mit H ₂ S
i	Phase i / Gasspezies i
ion	ionisch
j	Phase j / Gasspezies j (j≠i)
Kat	Kathode
Kn	Knudsen
max	Maximum
Mess	Messung
min	Minimum
Mod	Modell
mol	molekular
n	Prozess n
Nernst	Nernst
Ni	Nickelphase
Ni/8YSZ	Grenzfläche zwischen Ni und 8YSZ
opt	Optimum

Pol	Polarisation
Pore	Porenphase
R	Widerstand (engl. <i>resistance</i>) / Reaktion
RC	RC-Element
rel	relativer Fehler
RQ	CPE-Element
S	Schwefel
σ	Leitfähigkeitskoeffizienten
th	theoretisch
tot	total
TPB	Dreiphasengrenze (engl. <i>triple phase boundary</i>)
Warburg	Warburg-Element
Zelle	die gesamte Brennstoffzelle
Z'	Realteil der Impedanz Z
Z''	Imaginärteil der Impedanz Z

Literaturverzeichnis

- [Adl96] ADLER, Stuart B., LANE, Jonathan A. und STEELE, Brian C. H., „Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes“, *Journal of Electrochemical Society*, Bd. 143, Nr. 11, S. 3554–3564, 1996.
- [Adl98] ADLER, Stuart B., „Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 111, S. 125–134, 1998.
- [Adl00] ADLER, Stuart B., „Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 135, S. 603–612, 2000.
- [Als81] ALSTRUP, Ib, ROSTRUP-NIELSEN, Jens R. und RØEN, Stig, „High temperature hydrogen sulfide chemisorption on nickel catalysts“, *Applied Catalysis*, Bd. 1, Nr. 5, S. 303–314, 1981.
- [And08] ANDREASSI, Luca, UBERTINI, Stefano, BOVE, Roberto und SAMMES, Nigel M., „CFD-Based Results for Planar and Micro-Tubular Single Cell Designs“, in: Roberto Bove und Stefano Ubertini (Editoren), *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, Dordrecht, S. 97–122, 2008.
- [And19] ANDRULEIT, Harald, FRANKE, Dieter, LADAGE, Stefan, LUTZ, Rüdiger, PEIN, Martin, REBSCHER, Michael, SCHAUER, Michael, SCHMIDT, Sandro und VON GOERNE, Gabriela, „Energistudie 2018 - Daten und Entwicklungen der deutschen und globalden Energieversorgung“, Tech. Ber., Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, 2019.
- [Ans09] ANSAR, A., SOYSAL, D. und SCHILLER, G., „Nanostructured functional layers for solid oxide fuel cells“, *International Journal of Energy Research*, Bd. 33, Nr. 13, S. 1191–1202, 2009.
- [Ara99] ARACHI, Yoshinori, SAKAI, Hiroaki, YAMAMOTO, Osamu, TAKEDA, Yasuo und IMANISHAI, Nobuyuki, „Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln=lanthanides) system“, *Solid State Ionics*, Bd. 121, Nr. 1-4, S. 133–139, 1999.
- [Ara08] ARAVIND, Purushothaman V., OUWELTJES, Jan P., WOUDESTRA, Nico und RIETVELD, Gert, „Impact of Biomass-Derived Contaminants on SOFCs with Ni/Gadolinia-Doped Ceria Anodes“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11, Nr. 2, S. B24, 2008.

- [Atk99] ATKINS, Peter W., *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Aufl., 1999.
- [Atk00] ATKINSON, Alan und SELÇUK, Ahmet, „Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes“, *Solid State Ionics*, Bd. 134, Nr. 1-2, S. 59–66, 2000.
- [Atk04] ATKINSON, Alan, BARNETT, Scott, GORTE, Raymond J., IRVINE, John T. S., MCEVOY, Augustin J., MOGENSEN, Mogens, SINGHAL, Subash C. und VOHS, John, „Advanced anodes for high-temperature fuel cells“, *Nature Materials*, Bd. 3, Nr. 1, S. 17–27, 2004.
- [Aut04] AUTISSIER, Nordahl, LARRAIN, Diego, VAN HERLE, Jan und FAVRAT, Daniel, „CFD simulation tool for solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 131, Nr. 1-2, S. 313–319, 2004.
- [Bad92] BADWAL, Sukhvinder P.S., „Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity“, *Solid State Ionics*, Bd. 52, S. 23–32, 1992.
- [Ban16] BANKS, Craig E., FOSTER, Christopher W. und KADARA, Rashid O., *Screen-Printing Electrochemical Architectures*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [Bar82] BARTHOLOMEW, Calvin H., AGRAWAL, Pradeep K. und KATZER, James R., „Sulfur Poisoning of Metals“, *Advances in Catalysis*, Bd. 31, S. 135–242, 1982.
- [Bar01] BARTHOLOMEW, Calvin H., „Mechanisms of catalyst deactivation“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 212, Nr. 1-2, S. 17–60, 2001.
- [Bec06] BECKER, Michael, *Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [Ben99] BENSON, Sarah J., WALLER, David und KILNER, John A., „Degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in Carbon Dioxide and Water Atmospheres“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 4, S. 1305, 1999.
- [Bes92] BESENBACHER, Flemming, STENSGAARD, Ivan, RUAN, Lizhen, NØRSKOV, Jens K. und JACOBSEN, Karsten W., „Chemisorption of H, O, and S on Ni(110): general trends“, *Surface Science*, Bd. 272, Nr. 1-3, S. 334–341, 1992.
- [Bes07] BESSLER, Wolfgang G., GEWIES, Stefan und VOGLER, Marcel, „A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 53, Nr. 4, S. 1782–1800, 2007.
- [Bes10] BESSLER, Wolfgang G., VOGLER, Marcel, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, UTZ, Annika, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 12, Nr. 42, S. 13888–13903, 2010.

- [Bis00] BISQUERT, Juan, „Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 2, S. 4185–4192, 2000.
- [Bis02] BISQUERT, Juan, „Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin layer“, *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 106, S. 325–333, 2002.
- [Bis06] BISQUERT, Juan, GRÄTZEL, Michael, WANG, Qing und FABREGAT-SANTIAGO, Francisco, „Three-channel transmission line impedance model for mesoscopic oxide electrodes functionalized with a conductive coating“, *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 110, Nr. 23, S. 11284–11290, 2006.
- [Blo30] BLOCH, Felix, „Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen“, *Zeitschrift für Physik*, Bd. 59, Nr. 3-4, S. 208–214, 1930.
- [Boc18] BOCCACCINI, Dino N., FRANDSEN, Henrik L., SOPRANI, S., CANNIO, Maria, KLEMENSØ, Trine, GIL, Vanesa und HENDRIKSEN, Peter V., „Influence of porosity on mechanical properties of tetragonal stabilized zirconia“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 38, Nr. 4, S. 1720–1735, 2018.
- [Bou93] BOUKAMP, Bernard A., „Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry“, *Solid State Ionics*, Bd. 62, Nr. 1-2, S. 131–141, 1993.
- [Bou94] BOUKAMP, Bernard A. und ROSS MACDONALD, J., „Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions“, *Solid State Ionics*, Bd. 74, Nr. 1-2, S. 85–101, 1994.
- [Bou95] BOUKAMP, Bernard A., „A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Impedance Data Validation“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 142, Nr. 6, S. 1885, 1995.
- [Bou03] BOUKAMP, Bernard A. und BOUWMEESTER, Henny J. M., „Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics“, *Solid State Ionics*, Bd. 157, Nr. 1-4, S. 29–33, 2003.
- [Bov08] BOVE, Roberto und UBERTINI, Stefano (Editoren), *Modeling Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen Energy*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2008.
- [Bra17] BRANDON, Nigel P., *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*, Elsevier, 2017.
- [Bri11] BRIGHTMAN, Edward, IVEY, Douglas G., BRETT, Dan J. L. und BRANDON, Nigel P., „The effect of current density on H₂S-poisoning of nickel-based solid oxide fuel cell anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7182–7187, 2011.
- [Bro12] BRONSTEJN, Ilja N., *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 7. Aufl., 2012.

- [Bru84] BRUG, Gertjan, VAN DEN EEDEN, Ad L. G., SLUYTERS-REHBACH, Margaretha und SLUYTERS, Jan H., „The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element“, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Bd. 176, Nr. 1-2, S. 275–295, 1984.
- [Bus08] BUSAWON, Abheesha N., SARANTARIDIS, Dimitris und ATKINSON, Alan, „Ni Infiltration as a Possible Solution to the Redox Problem of SOFC Anodes“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11, Nr. 10, S. B186, 2008.
- [But06] BUTZ, Benjamin, KRUSE, Paul, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MÜLLER, Axel C., WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y_2O_3 -doped ZrO_2 “, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 37-38, S. 3275–3284, 2006.
- [But12] BUTZ, Benjamin, LEFARTH, Andreas, STÖRMER, Heike, UTZ, Annika, IVERS-TIFFÉE, Ellen und GERTHSEN, Dagmar, „Accelerated degradation of 8.5 mol% Y_2O_3 -doped zirconia by dissolved Ni“, *Solid State Ionics*, Bd. 214, S. 37–44, 2012.
- [Cha90] CHAPMAN, Sidney, COWLING, Thomas G. und BURNETT, David, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, Cambridge University Press, 3. Aufl., 1990.
- [Che11] CHENG, Zhe, WANG, Jeng Han, CHOI, Yongman, YANG, Lei, LIN, Mingchang und LIU, Meilin, „From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: Electrochemical behavior, in situ characterization, modeling, and future perspectives“, *Energy and Environmental Science*, Bd. 4, Nr. 11, S. 4380–4409, 2011.
- [Cur98] CURTIS, Edward B., INGERMAN, David und MORROW, James A., „Circular planar graphs and resistor networks“, *Linear Algebra and its Applications*, Bd. 283, Nr. 1-3, S. 115–150, 1998.
- [Cus09] CUSSLER, Edward L., *Diffusion*, Cambridge University Press, Cambridge, 3. Aufl., 2009.
- [Daw80] DAWSON, John L. und JOHN, Douglas G., „Diffusion impedance — An extended general analysis“, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Bd. 110, Nr. 1-3, S. 37–47, 1980.
- [Dru00] DRUDE, Paul, „Zur Elektronentheorie der Metalle“, *Annalen der Physik*, Bd. 306, Nr. 3, S. 566–613, 1900.
- [Ebb10] EBBESEN, Sune D., GRAVES, Christopher, HAUCH, Anne, JENSEN, Søren H. und MOGENSEN, Mogens, „Poisoning of Solid Oxide Electrolysis Cells by Impurities“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 10, S. B1419, 2010.

- [Ebn15] EBNER, Martin und WOOD, Vanessa, „Tool for Tortuosity Estimation in Lithium Ion Battery Porous Electrodes“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 2, S. A3064–A3070, 2015.
- [Egu09] EGUCHI, Koichi, TANAKA, Kentaro, MATSUI, Toshiaki und KIKUCHI, Ryuji, „Reforming activity and carbon deposition on cermet catalysts for fuel electrodes of solid oxide fuel cells“, *Catalysis Today*, Bd. 146, Nr. 1-2, S. 154–159, 2009.
- [End10] ENDLER, Cornelia, LEONIDE, André, WEBER, André, TIETZ, Frank und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Time-Dependent Electrode Performance Changes in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 2, S. B292, 2010.
- [End11] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 13, Nr. 2, S. 166–168, 2011.
- [End12] ENDER, Moses, JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. A972–A980, 2012.
- [End14] ENDER, Moses, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [Eng00] ENGL, Heinz Werner, HANKE, Martin und NEUBAUER, A., *Regularization of Inverse Problems*, Springer Netherlands, 2000.
- [Eps89] EPSTEIN, Norman, „On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 44, Nr. 3, S. 777–779, 1989.
- [ES09] ENDLER-SCHUCK, Cornelia, *Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2009.
- [ES11] ENDLER-SCHUCK, Cornelia, LEONIDE, André, WEBER, André, UHLENBRUCK, Sven, TIETZ, Frank und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance analysis of mixed ionic-electronic conducting cathodes in anode supported cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7257–7262, 2011.

- [ES15] ENDLER-SCHUCK, Cornelia, JOOS, Jochen, NIEDRIG, Christian, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „The chemical oxygen surface exchange and bulk diffusion coefficient determined by impedance spectroscopy of porous $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 269, S. 67–79, 2015.
- [Ets70] ETSSELL, Thomas H. und FLENGAS, Spyridon N., „Electrical properties of solid oxide electrolytes“, *Chemical Reviews*, Bd. 70, Nr. 3, S. 339–376, 1970.
- [Eul60] EULER, Karl-Joachim und NONNENMACHER, Walter, „Stromverteilung in porösen elektroden“, *Electrochimica Acta*, Bd. 2, Nr. 4, S. 268–286, 1960.
- [Fae09] FAES, Antonin, NAKAJO, Arata, HESSLER-WYSER, Aïcha, DUBOIS, David, BRISSE, Annabelle, MODENA, Stefano und VAN HERLE, Jan, „RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 193, Nr. 1, S. 55–64, 2009.
- [Fai50] FAIRBANKS, Douglas F. und WILKE, Charles R., „Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures“, *Industrial & Engineering Chemistry*, Bd. 42, Nr. 3, S. 471–475, 1950.
- [Fer06] FERGUS, Jeffrey W., „Electrolytes for solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 162, Nr. 1, S. 30–40, 2006.
- [Fra12] FRANDBSEN, Henrik L., RAMOS, Tania, FAES, Antonin, PIHLATIE, Mikko und BRODERSEN, Karen, „Optimization of the strength of SOFC anode supports“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 32, Nr. 5, S. 1041–1052, 2012.
- [Gal07] GALEA, Natasha M., KADANTSEV, Eugene S. und ZIEGLER, Tom, „Studying reduction in solid oxide fuel cell activity with density functional theory-effects of hydrogen sulfide adsorption on nickel anode surface“, *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 111, Nr. 39, S. 14457–14468, 2007.
- [Gal09] GALEA, Natasha M., LO, John M. H. und ZIEGLER, Tom, „A DFT study on the removal of adsorbed sulfur from a nickel(111) surface: Reducing anode poisoning“, *Journal of Catalysis*, Bd. 263, Nr. 2, S. 380–389, 2009.
- [Gan09] GANNON, Paul, SOFIE, Stephen, DEIBERT, Max, SMITH, Richard und GOROKHOVSKY, Vladimir, „Thin film YSZ coatings on functionally graded freeze cast NiO/YSZ SOFC anode supports“, *Journal of Applied Electrochemistry*, Bd. 39, Nr. 4, S. 497–502, 2009.
- [Ger51] GERISCHER, Heinz, „Wechselstrompolarisation von Elektroden mit einem potentialbestimmenden Schritt beim Gleichgewichtspotential I“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 198, S. 286–313, 1951.

- [Gon07] GONG, Mingyang, LIU, Xingbo, TREMBLY, Jason und JOHNSON, Christopher, „Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application“, *Journal of Power Sources*, Bd. 168, Nr. 2, S. 289–298, 2007.
- [Gor09] GORTE, Raymond J. und VOHS, John, „Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells“, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Bd. 14, Nr. 4, S. 236–244, 2009.
- [Grü33] GRÜNEISEN, Eduard, „Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur“, *Annalen der Physik*, Bd. 408, Nr. 5, S. 530–540, 1933.
- [Häf13a] HÄFFELIN, Andreas, JOOS, Jochen, ENDER, Moses, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Time-Dependent 3D Impedance Model of Mixed-Conducting Solid Oxide Fuel Cell Cathodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 8, S. F867–F876, 2013.
- [Häf13b] HÄFFELIN, Andreas, JOOS, Jochen, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Three-Dimensional Performance Simulation of SOFC Anodes Using FIB-Tomography Reconstructions“, *ECS Transactions*, Bd. 57, Nr. 1, S. 2563–2572, 2013.
- [Hag11] HAGEN, Anke, RASMUSSEN, Jens F. B. und THYDÉN, Karl, „Durability of solid oxide fuel cells using sulfur containing fuels“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7271–7276, 2011.
- [Hag12] HAGEN, Anke, „Sulfur Poisoning of the Water Gas Shift Reaction on Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of the Electrochemical Society*, Bd. 160, Nr. 2, S. F111–F118, 2012.
- [Ham07] HAMANN, Carl H., HAMNETT, Andrew und VIELSTICH, Wolf, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl., 2007.
- [Han08] HANSEN, John B., „Correlating Sulfur Poisoning of SOFC Nickel Anodes by a Temkin Isotherm“, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11, Nr. 10, S. B178, 2008.
- [Han10] HANSEN, John B. und ROSTRUP-NIELSEN, J., „Sulfur poisoning on Ni catalyst and anodes“, in: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Bd. 6, Kap. 65, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, S. 1–13, 2010.
- [Hay12] HAYD, Jan, *Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzelle bei abgesenkten Betriebstemperaturen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2012.
- [He08] HE, Hongpeng, WOOD, Anthony, STEEDMAN, Dale und TILLEMANN, Murray, „Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode“, *Solid State Ionics*, Bd. 179, Nr. 27-32, S. 1478–1482, 2008.

- [Hea11a] HEAVISIDE, Oliver, *Electrical Papers*, Bd. 1, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [Hea11b] HEAVISIDE, Oliver, *Electrical Papers*, Bd. 2, Cambridge University Press, Cambridge, 2011.
- [Hen06] HENEKA, Markus, *Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [Hir10] HIRSCHORN, Bryan, ORAZEM, Mark E., TRIBOLLET, Bernard, VIVIER, Vincent, FRATEUR, Isabelle und MUSIANI, Marco, „Electrochimica Acta Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters“, *Electrochimica Acta*, Bd. 55, Nr. 21, S. 6218–6227, 2010.
- [Hun90] HUNTLEY, Deborah R., „The decomposition of H₂S on Ni(110)“, *Surface Science*, Bd. 240, Nr. 1-3, S. 13–23, 1990.
- [IEA10] IEA, *World Energy Outlook 2010*, Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD), Paris, 2010.
- [Ill14] ILLIG, Jörg, *Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [IT17] IVERS-TIFFÉE, Ellen, *Batterien und Brennstoffzellen*, Vorlesungsskript, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [Joo11] JOOS, Jochen, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7302–7307, 2011.
- [Joo12] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, CARRARO, Thomas, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Representative volume element size for accurate solid oxide fuel cell cathode reconstructions from focused ion beam tomography data“, *Electrochimica Acta*, Bd. 82, S. 268–276, 2012.
- [Joo14] JOOS, Jochen, ENDER, Moses, ROTSCHOLL, Ingo, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data“, *Journal of Power Sources*, Bd. 246, S. 819–830, 2014.
- [Joo17] JOOS, Jochen, *Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [Jør10] JØRGENSEN, Peter S., HANSEN, Karin V., LARSEN, Jan und BOWEN, Jacob R., „A framework for automatic segmentation in three dimensions of microstructural tomography data“, *Ultramicroscopy*, Bd. 110, Nr. 3, S. 216–228, 2010.

- [Ken99] KENNELLY, Arthur E., „The Equivalence of Triangles and Three-Pointed Stars in Conducting Networks“, *Electrical World and Engineer*, Bd. 34, Nr. 12, S. 413–414, 1899.
- [Kha01] KHARTON, Vladislav V., NAUMOVICH, Evgeny N., YAREMCHENKO, Aleksey A. und MARQUES, Fernando M.B., „Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union - IV. Bismuth oxide-based ceramics“, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Bd. 5, Nr. 3, S. 160–187, 2001.
- [Kil00] KILNER, John A., „Fast oxygen transport in acceptor doped oxides“, *Solid State Ionics*, Bd. 129, Nr. 1, S. 13–23, 2000.
- [Kim99] KIM, Jai-Woh, „Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 1, S. 69, 1999.
- [Kir93] KIRK, Thomas J. und WINNICK, Jack, „Using Ceria-Based Electrolytes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 140, Nr. 12, S. 3494–3496, 1993.
- [Kis10] KISHIMOTO, Haruo, YAMAJI, Katsuhiko, BRITO, Manuel E., HORITA, Teruhisa und YOKOKAWA, Harumi, „Feasibility of Liquid Fuels for SOFC with Ni-Base Anode“, *Advances in Science and Technology*, Bd. 72, S. 230–236, 2010.
- [Kis12] KISHIMOTO, Haruo, SUZUKI, Akihito, SHIMONOSONO, Taro, BRITO, Manuel E., YAMAJI, Katsuhiko, HORITA, Teruhisa, MUNAKATA, Fumio und YOKOKAWA, Harumi, „Agglomeration behavior of nickel particles on YSZ electrolyte“, *Solid State Ionics*, Bd. 225, S. 65–68, 2012.
- [Kit13] KITTEL, Charles und HUNGLINGER, Siegfried, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 13. Aufl., 2013.
- [Kle14] KLEMENSØ, Trine, BOCCACCINI, Dino, BRODERSEN, Karen, FRANSEN, Henrik L. und HENDRIKSEN, Peter V., „Development of a novel ceramic support layer for planar solid oxide cells“, *Fuel Cells*, Bd. 14, Nr. 2, S. 153–161, 2014.
- [Klo11a] KLOTZ, Dino, BUTZ, Benjamin, LEONIDE, André, HAYD, Jan, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance Enhancement of SOFC Anode Through Electrochemically Induced Ni/YSZ Nanostructures“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 6, S. B587, 2011.
- [Klo11b] KLOTZ, Dino, SCHÖNLEBER, Michael, SCHMIDT, Jan Philipp und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „New approach for the calculation of impedance spectra out of time domain data“, *Electrochimica Acta*, Bd. 56, Nr. 24, S. 8763–8769, 2011.
- [Klo12] KLOTZ, Dino, *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.

- [Klo17] KLOTZ, Dino, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells“, *Electrochimica Acta*, Bd. 227, S. 110–126, 2017.
- [Kor12] KORNELY, Michael, *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen*, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [Kra29] KRAMERS, Hendrik A., „Die Dispersion und Absorption von Röntgenstrahlen“, *Physikalische Zeitschrift*, Bd. 30, S. 522–523, 1929.
- [Kro26] KRONIG, Ralph de L., „On the Theory of Dispersion of X-Rays“, *Journal of the Optical Society of America*, Bd. 12, Nr. 6, S. 547–557, 1926.
- [Kro11] KROMP, Alexander, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical Analysis of Reformate-Fuelled Anode Supported SOFC“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, Nr. 8, S. B980, 2011.
- [Kro12a] KROMP, Alexander, DIERICKX, Sebastian, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical Analysis of Sulfur-Poisoning in Anode Supported SOFCs Fuelled with a Model Reformate“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 5, S. B597–B601, 2012.
- [Kro12b] KROMP, Alexander, DIERICKX, Sebastian, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical Analysis of Sulphur-Poisoning in Anode-Supported SOFCs under Reformate Operation“, *ECS Transactions*, Bd. 41, Nr. 33, S. 161–169, 2012.
- [Kro13a] KROMP, A., *Model-based interpretation of the performance and degradation of reformate fueled Solid Oxide Fuel Cells*, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2013.
- [Kro13b] KROMP, Alexander, GEISLER, Helge, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Electrochemical impedance modeling of gas transport and reforming kinetics in reformate fueled solid oxide fuel cell anodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 106, S. 418–424, 2013.
- [Kur13] KURZWEIL, Peter, *Brennstoffzellentechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013.
- [Las14] LASIA, Andrzej, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, New York, NY, 1. Aufl., 2014.
- [Lau06] LAURITSEN, Jeppe V., VANG, Ronnie T. und BESENBACHER, Flemming, „From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts“, *Catalysis Today*, Bd. 111, Nr. 1-2, S. 34–43, 2006.

- [Leo08a] LEONIDE, André, NGO DINH, Sandrine, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Performance limiting factors in anode supported SOFC“, *Proc. 8th EU SOFC Forum*, S. A0501, 2008.
- [Leo08b] LEONIDE, André, SONN, Volker, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 1, S. B36, 2008.
- [Leo10] LEONIDE, André, *SOFC modeling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2010.
- [Li09] LI, Ting S., MIAO, He, CHEN, Tao, WANG, Wei G. und XU, Cheng, „Effect of Simulated Coal-Derived Gas Composition on H₂S Poisoning Behavior Evaluated Using a Disaggregation Scheme“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, Nr. 12, S. B1383, 2009.
- [Li14] LI, Ting S., XU, Min, GAO, Chongxin, WANG, Baoqing, LIU, Xiyun, LI, Baihai und WANG, Wei G., „Investigation into the effects of sulfur on syngas reforming inside a solid oxide fuel cell“, *Journal of Power Sources*, Bd. 258, S. 1–4, 2014.
- [Loh08] LOHSOONTORN, Pattaraporn, BRETT, Dan J. L. und BRANDON, Nigel P., „Thermodynamic predictions of the impact of fuel composition on the propensity of sulphur to interact with Ni and ceria-based anodes for solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 175, Nr. 1, S. 60–67, 2008.
- [Lor87] LORENSEN, William E. und CLINE, Harvey E., „Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm“, *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, Bd. 21, Nr. 4, S. 163–169, 1987.
- [Luh97] LUHLEICH, Hartmut, DIAS, Francisco J. und NICKEL, Hubertus, „The coat-mix procedure using carbon fillers“, *Carbon*, Bd. 35, Nr. 1, S. 95–102, 1997.
- [Lus08] LUSSIER, Alexander, SOFIE, Stephen, DVORAK, Joseph und IDZERDA, Yves U., „Mechanism for SOFC anode degradation from hydrogen sulfide exposure“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 33, Nr. 14, S. 3945–3951, 2008.
- [Mac05] MACDONALD, John R. und BARSOUKOV, Evgenij, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2. Aufl., 2005.
- [Mac06] MACDONALD, Digby D., „Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy“, *Electrochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 8-9, S. 1376–1388, 2006.
- [Mai05] MAI, Andreas, HAANAPPEL, Vincent A. C., UHLENBRUCK, Sven, TIETZ, Frank und STÖVER, Detlev, „Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition“, *Solid State Ionics*, Bd. 176, Nr. 15-16, S. 1341–1350, 2005.

- [Mai06a] MAI, Andreas, BECKER, Michael, ASSENMACHER, Wilfried, TIETZ, Frank, HATHIRAMANI, Dag, IVERS-TIFFÉE, Ellen, STÖVER, Detlev und MADER, Werner, „Time-dependent performance of mixed-conducting SOFC cathodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 19-25 SPEC. ISS., S. 1965–1968, 2006.
- [Mai06b] MAI, Andreas, HAANAPPEL, Vincent A. C., TIETZ, Frank und STÖVER, Detlev, „Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part II. Influence of the CGO interlayer“, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 19-25 SPEC. ISS., S. 2103–2107, 2006.
- [Mar07] MARQUEZ, Andres I., OHRN, Ted R., TREMBLY, Jason P., INGRAM, David C. und BAYLESS, David J., „Effects of coal syngas and H₂S on the performance of solid oxide fuel cells. Part 2. Stack tests“, *Journal of Power Sources*, Bd. 164, Nr. 2, S. 659–667, 2007.
- [Mas83] MASON, Edward A. und MALINAUSKAS, Anthony P., *Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [Mat00] MATSUZAKI, Yoshi und ISAMU, Yasuda, „The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration“, *Solid State Ionics*, Bd. 132, Nr. 3-4, S. 261–269, 2000.
- [Mat12] MATSUI, Toshiaki, KIM, Jin-Young Young, MUROYAMA, Hiroki, SHIMAZU, Megumi, ABE, Toshiya, MIYAO, Motoyasu und EGUCHI, Koichi, „Anode microstructural change upon long-term operation for the cathode-supported tubular-type SOFC“, *Solid State Ionics*, Bd. 225, S. 50–54, 2012.
- [Min93] MINH, Nguyen Q., „Ceramic Fuel Cells“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 76, Nr. 3, S. 563–588, 1993.
- [Mit17] MITZEL, Jens und POLYMER, Mitarbeiter, „Wasserstoff und Brennstoffzellen“, *BWK Magazin*, Bd. 69, Nr. 5, S. 124–134, 2017.
- [Moh14] MOHAMMADI, Rafat, SØGAARD, Martin, RAMOS, Tania, GHASSEMI, Majid und MOGENSEN, Mogens, „Electrochemical impedance modeling of a solid oxide fuel cell anode“, *Fuel Cells*, Bd. 14, Nr. 4, S. 645–659, 2014.
- [Mün06] MÜNCH, Beat, GASSER, Philippe, HOLZER, Lorenz und FLATT, Robert, „FIB-nanotomography of particulate systems - Part II: Particle recognition and effect of boundary truncation“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 89, Nr. 8, S. 2586–2595, 2006.
- [Mun09] MUNROE, Paul R., „The application of focused ion beam microscopy in the material sciences“, *Materials Characterization*, Bd. 60, Nr. 1, S. 2–13, 2009.
- [Ner89] NERNST, Walther, „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 4, Nr. 2, S. 129–181, 1889.

- [Ner94] NERNST, Walther, „Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten“, *Zeitschrift für Elektrochemie*, Bd. 14, S. 622–663, 1894.
- [Neu72] NEUFELD, Philip D., JANZEN, Alec R. und AZIZ, Ronald A., „Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12–6) Potential“, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 57, Nr. 3, S. 1100–1102, 1972.
- [Nie14] NIELSEN, Jimmi und HJELM, Johan, „Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 115, S. 31–45, 2014.
- [Ora08] ORAZEM, Mark E. und TRIBOLLET, Bernard, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [Ouw06] OUWELTJES, Jan P., ARAVIND, Purushothaman V., WOULDSTRA, Nico und RIETVELD, Gert, „Biosyngas Utilization in Solid Oxide Fuel Cells With Ni/GDC Anodes“, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Bd. 3, Nr. 4, S. 495, 2006.
- [Pet08] PETERS, Christoph, *Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [Pet09] PETERS, Christoph, WEBER, André, BUTZ, Benjamin, GERTHSEN, Dagmar und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Grain-size effects in YSZ thin-film electrolytes“, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 92, Nr. 9, S. 2017–2024, 2009.
- [Pih09] PIHLATIE, Mikko, KAISER, Andreas und MOGENSEN, Mogens, „Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling“, *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 29, Nr. 9, S. 1657–1664, 2009.
- [Pol00] POLING, Bruce E., PRAUSNITZ, John M. und O’CONNELL, John P., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, USA, 5. Aufl., 2000.
- [Pow65] POWELL, R.W., TYE, R.P. und HICKMAN, M.J., „The thermal conductivity of nickel“, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Bd. 8, Nr. 5, S. 679–688, 1965.
- [Pri98] PRIMDAHL, Søren, „Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, Nr. 7, S. 2431, 1998.
- [Pri99] PRIMDAHL, Søren, „Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, Nr. 8, S. 2827, 1999.

- [Pri06] PRINS, R., EGOROVA, M., RÖTHLISBERGER, A., ZHAO, Y., SIVASANKAR, N. und KUKULA, P., „Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation“, *Catalysis Today*, Bd. 111, Nr. 1-2, S. 84–93, 2006.
- [Ras09] RASMUSSEN, Jens F. B. und HAGEN, Anke, „The effect of H₂S on the performance of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells“, *Journal of Power Sources*, Bd. 191, Nr. 2, S. 534–541, 2009.
- [Ras10] RASMUSSEN, Jens F. B. und HAGEN, Anke, „The effect of H₂S on the performance of SOFCs using methane containing fuel“, *Fuel Cells*, Bd. 10, Nr. 6, S. 1135–1142, 2010.
- [Res66] RESNICK, Robert und HALLIDAY, David, *Physics. Part I*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1966.
- [Ric09] RICHTER, Jörg, HOLTAPPELS, Peter, GRAULE, Thomas, NAKAMURA, Tetsuro und GAUCKLER, Ludwig J., „Materials design for perovskite SOFC cathodes“, *Monatshefte für Chemie*, Bd. 140, Nr. 9, S. 985–999, 2009.
- [Rie15] RIEGRAF, Matthias, SCHILLER, Günter, COSTA, Rémi, FRIEDRICH, K. Andreas, LATZ, Arnulf und YURKIV, Vitaliy, „Elementary Kinetic Numerical Simulation of Ni/YSZ SOFC Anode Performance Considering Sulfur Poisoning“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 162, Nr. 1, S. F65–F75, 2015.
- [Rie18] RIEGRAF, Matthias, ZEKRI, Atef, KNIPPER, Martin, COSTA, Rémi, SCHILLER, Günter und FRIEDRICH, K. Andreas, „Sulfur poisoning of Ni/Gadolinium-doped ceria anodes: A long-term study outlining stable solid oxide fuel cell operation“, *Journal of Power Sources*, Bd. 380, Nr. September 2017, S. 26–36, 2018.
- [RN84] ROSTRUP-NIELSEN, Jens R., „Catalytic Steam Reforming“, in: John R. Anderson und Michel Boudart (Editoren), *Catalysis*, Bd. 5, Springer, Berlin, 5. Aufl., S. 1–117, 1984.
- [Rua92] RUAN, Lizhen, BESENBACHER, Flemming, STENSGAARD, Ivan und LAEGSGAARD, Erik, „Atom-resolved studies of the reaction between H₂S and O on Ni(110)“, *Physical Review Letters*, Bd. 69, Nr. 24, S. 3523–3526, 1992.
- [Rüg09] RÜGER, Bernd, *Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolytbrennstoffzelle*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [Sak04] SAKAI, Natsuko, YAMAJI, Katsuhiko, HORITA, Teruhisa, XIONG, Yue Ping, KISHIMOTO, Haruo, BRITO, Manuel E. und YOKOKAWA, Harumi, „Effect of water on electrochemical oxygen reduction at the interface between fluorite-type oxide-ion conductors and various types of electrodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 174, Nr. 1-4, S. 103–109, 2004.

- [Sas06] SASAKI, K., SUSUKI, K., IYOSHI, A., UCHIMURA, M., IMAMURA, N., KUSABA, H., TERAOKA, Y., FUCHINO, H., TSUJIMOTO, K., UCHIDA, Y. und JINGO, N., „H₂S Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 153, Nr. 11, S. A2023, 2006.
- [Sat09] SATO, Kazuyoshi, OKAMOTO, Go, NAITO, Makio und ABE, Hiroya, „NiO/YSZ nanocomposite particles synthesized via co-precipitation method for electrochemically active Ni/YSZ anode“, *Journal of Power Sources*, Bd. 193, Nr. 1, S. 185–188, 2009.
- [Sau00] SAUERMOST, Rolf und FREUDIG, Doris, *Lexikon der Naturwissenschaftler*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2000.
- [Sch07] SCHWEIDLER, Egon, „Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika“, *Annalen der Physik*, Bd. 328, Nr. 14, S. 711–770, 1907.
- [Sch02] SCHICHLIN, Helge, MÜLLER, Axel C., VOIGTS, Michael, KRÜGEL, Albert und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells“, *Journal of applied electrochemistry*, Bd. 32, S. 875–882, 2002.
- [Sch03] SCHICHLIN, Helge, *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [Sch14] SCHÖNLEBER, Michael, KLOTZ, Dino und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests“, *Electrochimica Acta*, Bd. 131, S. 20–27, 2014.
- [Sch15] SCHÖNLEBER, Michael und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 58, S. 15–19, 2015.
- [Sch17] SCHÖNLEBER, Michael, *Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens von Lithium-Ionen Batterien*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- [She10] SHEARING, Paul R., BRETT, Dan J. L. und BRANDON, Nigel P., „Towards intelligent engineering of SOFC electrodes: a review of advanced microstructural characterisation techniques“, *International Materials Reviews*, Bd. 55, Nr. 6, S. 347–363, 2010.
- [Shi10a] SHIKAZONO, Naoki, KANNO, Daisuke, MATSUZAKI, Katsuhisa, TESHIMA, Hisanori, SUMINO, Shinji und KASAGI, Nobuhide, „Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 5, S. B665, 2010.

- [Shi10b] SHIRATORI, Yusuke, IJICHI, Takeo, OSHIMA, Toshihiro und SASAKI, Kazunari, „Internal reforming SOFC running on biogas“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, Nr. 15, S. 7905–7912, 2010.
- [Shi12] SHIMONOSONO, Taro, KISHIMOTO, Haruo, BRITO, Manuel E., YAMAJI, Katsuhiko, HORITA, Teruhisa und YOKOKAWA, Harumi, „Phase transformation related electrical conductivity degradation of NiO doped YSZ“, *Solid State Ionics*, Bd. 225, S. 69–72, 2012.
- [Shi15] SHIN, Eui Chol, AHN, Pyung An, SEO, Hyun Ho, NGUYEN, Dang Thanh, KIM, Sun Dong, WOO, Sang Kuk, YU, Ji Haeng und LEE, Jong Sook, „Pinning-down polarization losses and electrode kinetics in cermet-supported LSM solid oxide cells in reversible operation“, *Solid State Ionics*, Bd. 277, S. 1–10, 2015.
- [Shi16] SHIN, Eui Chol, MA, Jianjun, AHN, Pyung An, SEO, Hyun Ho, NGUYEN, Dang Thanh und LEE, Jong Sook, „Deconvolution of Four Transmission-Line-Model Impedances in Ni-YSZ/YSZ/LSM Solid Oxide Cells and Mechanistic Insights“, *Electrochimica Acta*, Bd. 188, S. 240–253, 2016.
- [Sim06] SIMONIN, Joël, *Das elektrische Betriebsverhalten der Hochtemperatur-Festelektrolyt- Brennstoffzelle (SOFC) bei Temperaturen deutlich unterhalb der Betriebstemperatur*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2006.
- [Sin86] SINGHAL, Subash C., RUKA, Roswell J., BAUERLE, James E. und SPENGLER, Claus J., „Anode Development for Solid Oxide Fuel Cells, Final Technical Report“, Tech. Ber., The Department of Energy, Pittsburgh, PA DOE/MC/22046-2371, 1986.
- [Smi09] SMITH, Tyler R., WOOD, Anthony und BIRSS, Viola I., „Effect of hydrogen sulfide on the direct internal reforming of methane in solid oxide fuel cells“, *Applied Catalysis A: General*, Bd. 354, Nr. 1-2, S. 1–7, 2009.
- [Som11] SOMALU, Mahendra R., YUFIT, Vladimir, CUMMING, Denis, LORENTE, Esther und BRANDON, Nigel P., „Fabrication and characterization of Ni/ScSZ cermet anodes for IT-SOFCs“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, Nr. 9, S. 5557–5566, 2011.
- [Son08a] SONN, Volker und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Degradation in Ionic Conductivity of Ni/YSZ Anode Cermets“, *Proceedings of the 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, S. 1–9, 2008.
- [Son08b] SONN, Volker, LEONIDE, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 7, S. B675, 2008.

- [Ste90] STEELE, Brian C. H., „Materials technology in fuel cell development“, *Materials & Design*, Bd. 11, Nr. 1, S. 4–10, 1990.
- [Stö02] STÖVER, Detlev, BUCHKREMER, Hans-Peter, TIETZ, Frank und MENZLER, Norbert H., „Trends in processing SOFC Components“, in: *5th European SOFC Forum*, Oberrohrdorf, Switzerland, S. 1
- [Stö03] STÖVER, Detlev, BUCHKREMER, Hans-Peter und HUIJSMANS, Joep P. P., „Fuel Cell Technology and Applications Part 2“, in: *Handbook of Fuel Cells*, Bd. 5, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, S. 1013–1031, 2003.
- [Str18] STROTH, Ulrich, *Plasmaphysik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [Sun06] SUNAGAWA, Yoji, YAMAMOTO, Katsutoshi und MURAMATSU, Atsushi, „Improvement in SOFC Anode Performance by Finely-Structured Ni/YSZ Cermet Prepared via Heterocoagulation“, *The Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 110, Nr. 12, S. 6224–6228, 2006.
- [Szá17] SZÁSZ, Julian, SEILS, Sascha, KLOTZ, Dino, STÖRMER, Heike, HEILMAIER, Martin, GERTHSEN, Dagmar, YOKOKAWA, Harumi und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „High-Resolution Studies on Nanoscaled Ni/YSZ Anodes“, *Chemistry of Materials*, Bd. 29, Nr. 12, S. 5113–5123, 2017.
- [Szá18] SZÁSZ, Julian, WANKMÜLLER, Florian, WILDE, Virginia, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, MENZLER, Norbert H. und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Nature and Functionality of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ / $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ / $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ Interfaces in SOFCs“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 165, Nr. 10, S. F898–F906, 2018.
- [Szá19] SZÁSZ, Julian, *Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2019.
- [Tie06] TIETZ, Frank, HAANAPPEL, Vincent A. C., MAI, Andreas, MERTENS, Josef und STÖVER, Detlev, „Performance of LSCF cathodes in cell tests“, *Journal of Power Sources*, Bd. 156, Nr. 1 SPEC. ISS., S. 20–22, 2006.
- [Tie08] TIETZ, Frank, MAI, Andreas und STÖVER, Detlev, „From powder properties to fuel cell performance - A holistic approach for SOFC cathode development“, *Solid State Ionics*, Bd. 179, Nr. 27-32, S. 1509–1515, 2008.
- [Tik95] TIKHONOV, Andrei N., GONCHARSKY, Aleksandr V., STEPANOV, Viacheslav V. und YAGOLA, Anatoly G., *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995.

- [Uhl07] UHLENBRUCK, Sven, JORDAN, Nadine, SEBOLD, Doris, BUCHKREMER, Hans-Peter, HAANAPPEL, Vincent A. C. und STÖVER, Detlev, „Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O_{2-δ} interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells“, *Thin Solid Films*, Bd. 515, Nr. 7-8, S. 4053–4060, 2007.
- [Utz10] UTZ, Annika, STÖRMER, Heike, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Degradation and Relaxation Effects of Ni Patterned Anodes in H₂-H₂O Atmosphere“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, Nr. 6, S. B920, 2010.
- [Utz11a] UTZ, Annika, *The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned Ni Anodes of SOFCs*, Dissertation, Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), 2011.
- [Utz11b] UTZ, Annika, HANSEN, Karin V., NORRMAN, Kion, IVERS-TIFFÉE, Ellen und MOGENSEN, Mogens, „Impurity features in Ni-YSZ-H₂-H₂O electrodes“, *Solid State Ionics*, Bd. 183, Nr. 1, S. 60–70, 2011.
- [Utz11c] UTZ, Annika, LEONIDE, André, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Studying the CO-CO₂ characteristics of SOFC anodes by means of patterned Ni anodes“, *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 17, S. 7217–7224, 2011.
- [Utz11d] UTZ, Annika, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, WEBER, André und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Microstructure stability studies of Ni patterned anodes for SOFC“, *Solid State Ionics*, Bd. 192, Nr. 1, S. 565–570, 2011.
- [Vel95] VELDSINK, Jan W., VAN DAMME, Ruud M. J., VERSTEEG, Geert F. und VAN SWAAIJ, Willibrordus P. M., „The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media“, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, Bd. 57, Nr. 2, S. 115–125, 1995.
- [Wag13] WAGNER, Karl Willy, „Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika“, *Annalen der Physik*, Bd. 345, Nr. 5, S. 817–855, 1913.
- [War99] WARBURG, Emil G., „Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom“, *Annalen der Physik und Chemie*, Bd. 303, Nr. 3, S. 493–499, 1899.
- [Web02] WEBER, André, *Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [Web11] WEBER, André, UTZ, Annika, JOOS, Jochen, IVERS-TIFFÉE, Ellen, STÖRMER, Heike, GERTHSEN, Dagmar, YURKIV, Vitaliy, VOLPP, Hans-Robert und BESSLER, Wolfgang G., „Electrooxidation of Reformate Gases at Model Anodes“, *ECS Transactions*, Bd. 35, Nr. 1, S. 1513–1528, 2011.

- [Web13] WEBER, André, DIERICKX, Sebastian, KROMP, Alexander und IVERS-TIFFÉE, Ellen, „Sulfur Poisoning of Anode-Supported SOFCs under Reformate Operation“, *Fuel Cells*, Bd. 13, Nr. 4, S. 487–493, 2013.
- [Wei98] WEICKERT, Joachim, *Anisotropic diffusion in image processing*, Bd. 1, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1998.
- [Wen99] WENDT, Hartmut und KREYSA, Gerhard, *Electrochemical Engineering*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [Wil06] WILSON, James R., KOBIRIPHAT, Worawarit, MENDOZA, Roberto, CHEN, Hsun-Yi, HILLER, Jon M., MILLER, Dean J., THORNTON, Katsuyo, VOORHEES, Peter W., ADLER, Stuart B. und BARNETT, Scott A., „Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode“, *Nature Materials*, Bd. 5, Nr. 7, S. 541–544, 2006.
- [Yam87] YAMAMOTO, Osamu, TAKEDA, Yasuo, KANNO, Ryoji und NODA, Masahiro, „Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells“, *Solid State Ionics*, Bd. 22, Nr. 2-3, S. 241–246, 1987.
- [Yam00] YAMAMOTO, Osamu, „Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects“, *Electrochimica Acta*, Bd. 45, Nr. 15-16, S. 2423–2435, 2000.
- [Yan10a] YANG, Chenghao, JIN, Chao und CHEN, Fanglin, „Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method“, *Electrochemistry Communications*, Bd. 12, Nr. 5, S. 657–660, 2010.
- [Yan10b] YANG, Lei, CHENG, Zhe, LIU, Meilin und WILSON, Lane, „New insights into sulfur poisoning behavior of Ni-YSZ anode from long-term operation of anode-supported SOFCs“, *Energy and Environmental Science*, Bd. 3, Nr. 11, S. 1804–1809, 2010.
- [Yok08] YOKOKAWA, Harumi, TU, Hengyong, IWANSCHITZ, Boris und MAI, Andreas, „Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability“, *Journal of Power Sources*, Bd. 182, Nr. 2, S. 400–412, 2008.
- [Yok17] YOKOKAWA, H., HORI, Y., SHIGEHISA, T., SUZUKI, M., INOUE, S., SUTO, T., TOMIDA, K., SHIMAZU, M., KAWAKAMI, A., SUMI, H., OHMORI, M., MORI, N., IHA, T., YAMAJI, K., KISHIMOTO, H., DEVELOS-BAGARINAO, K., SASAKI, K., TANIGUCHI, S., KAWADA, T., MURAMATSU, M., TERADA, K., EGUCHI, K., MATSUI, T., IWAI, H., KISHIMOTO, M., SHIKAZONO, N., MUGIKURA, Y., YAMAMOTO, T., YOSHIKAWA, M., YASUMOTO, K., ASANO, K., MATSUZAKI, Y., AMAHA, S. und SOMEKAWA, T., „Recent Achievements of NEDO Durability Project with an Emphasis on Correlation Between Cathode Overpotential and Ohmic Loss“, *Fuel Cells*, Bd. 17, Nr. 4, S. 473–497, 2017.

- [Yur12] YURKIV, Vitaliy, UTZ, Annika, WEBER, André, IVERS-TIFFÉE, Ellen, VOLPP, Hans-Robert und BESSLER, Wolfgang G., „Elementary kinetic modeling and experimental validation of electrochemical CO oxidation on Ni/YSZ pattern anodes“, *Electrochimica Acta*, Bd. 59, S. 573–580, 2012.
- [Zha07] ZHA, Shaowu, CHENG, Zhe und LIU, Meilin, „Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 154, Nr. 2, S. B201–B206, 2007.
- [Zha10] ZHANG, Lan, JIANG, San Ping, HE, Hong Quan, CHEN, Xinbing, MA, Jan und SONG, Xiao Chao, „A comparative study of H₂S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, Nr. 22, S. 12359–12368, 2010.
- [Zhu12] ZHU, Huayang, KROMP, Alexander, LEONIDE, André, IVERS-TIFFÉE, Ellen, DEUTSCHMANN, Olaf und KEE, Robert J., „A Model-Based Interpretation of the Influence of Anode Surface Chemistry on Solid Oxide Fuel Cell Electrochemical Impedance Spectra“, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, Nr. 7, S. F255–F266, 2012.

Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik /

Universität Karlsruhe, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik

- Band 1** Helge Schichlein
Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-229-2
- Band 2** Dirk Herbstritt
Entwicklung und Optimierung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2003
ISBN 3-86130-230-6
- Band 3** Frédéric Zimmermann
Steuerbare Mikrowellendielektrika aus ferroelektrischen Dickschichten. 2003
ISBN 3-86130-231-4
- Band 4** Barbara Hippauf
Kinetik von selbsttragenden, offenporösen Sauerstoffsensoren auf der Basis von Sr(Ti,Fe)O₃. 2005
ISBN 3-86130-232-2
- Band 5** Daniel Fouquet
Einsatz von Kohlenwasserstoffen in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. 2005
ISBN 3-86130-233-0
- Band 6** Volker Fischer
Nanoskalige Nioboxidschichten für den Einsatz in hochkapazitiven Niob-Elektrolytkondensatoren. 2005
ISBN 3-86130-234-9
- Band 7** Thomas Schneider
Strontiumtitanferrit-Abgassensoren. Stabilitätsgrenzen / Betriebsfelder. 2005
ISBN 3-86130-235-7
- Band 8** Markus J. Heneka
Alterung der Festelektrolyt-Brennstoffzelle unter thermischen und elektrischen Lastwechseln. 2006
ISBN 3-86130-236-5

- Band 9** Thilo Hilpert
**Elektrische Charakterisierung von Wärmedämmschichten
mittels Impedanzspektroskopie.** 2007
ISBN 3-86130-237-3
- Band 10** Michael Becker
**Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von
Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC).** 2007
ISBN 3-86130-239-X
- Band 11** Jin Xu
**Nonlinear Dielectric Thin Films for Tunable Microwave
Applications.** 2007
ISBN 3-86130-238-1
- Band 12** Patrick König
**Modellgestützte Analyse und Simulation von stationären
Brennstoffzellensystemen.** 2007
ISBN 3-86130-241-1
- Band 13** Steffen Eccarius
**Approaches to Passive Operation of a Direct
Methanol Fuel Cell.** 2007
ISBN 3-86130-242-X

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik,
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 1868-1603)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 14** Stefan F. Wagner
**Untersuchungen zur Kinetik des Sauerstoffaustauschs
an modifizierten Perowskitgrenzflächen.** 2009
ISBN 978-3-86644-362-4
- Band 15** Christoph Peters
**Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode
Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).** 2009
ISBN 978-3-86644-336-5
- Band 16** Bernd Rüger
**Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die
Festelektrolytbrennstoffzelle.** 2009
ISBN 978-3-86644-409-6
- Band 17** Henrik Timmermann
**Untersuchungen zum Einsatz von Reformat aus flüssigen Kohlen-
wasserstoffen in der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC.** 2010
ISBN 978-3-86644-478-2
- Band 18** André Leonide
**SOFC Modelling and Parameter Identification by Means
of Impedance Spectroscopy.** 2010
ISBN 978-3-86644-538-3
- Band 19** Cornelia Endler-Schuck
**Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für
Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs).** 2011
ISBN 978-3-86644-652-6
- Band 20** Annika Utz
**The Electrochemical Oxidation of H₂ and CO at Patterned
Ni Anodes of SOFCs.** 2011
ISBN 978-3-86644-686-1

- Band 21** Jan Hayd
Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen. 2012
ISBN 978-3-86644-838-4
- Band 22** Michael Kornely
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks. 2012
ISBN 978-3-86644-833-9
- Band 23** Dino Klotz
Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques. 2012
ISBN 978-3-86644-903-9
- Band 24** Alexander Kromp
Model-based Interpretation of the Performance and Degradation of Reformate Fueled Solid Oxide Fuel Cells. 2013
ISBN 978-3-7315-0006-3
- Band 25** Jan Philipp Schmidt
Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen. 2013
ISBN 978-3-7315-0115-2
- Band 26** Moses Ender
Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen. 2014
ISBN 978-3-7315-0205-0
- Band 27** Jörg Illig
Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells. 2014
ISBN 978-3-7315-0246-3

Fortführung als

**Schriften des Instituts für Angewandte Materialien –
Werkstoffe der Elektrotechnik
Karlsruher Institut für Technologie (ISSN 2365-8029)**

bei KIT Scientific Publishing

- Band 28** Christian Niedrig
**Electrochemical Performance and Stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
for Oxygen Transport Membranes.** 2015
ISBN 978-3-7315-0437-5
- Band 29** Daniel Manka
Elektrochemisch-optische Impedanzspektroskopie. 2016
ISBN 978-3-7315-0547-1
- Band 30** Jochen Joos
**Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation
of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes.** 2017
ISBN 978-3-7315-0625-6
- Band 31** Christian Uhlmann
**Charakterisierung und Modellierung der wässrigen
Lithium-Luft Batterie.** 2017
ISBN 978-3-7315-0671-3
- Band 32** Michael Schönleber
**Verfahren zur Charakterisierung des Niederfrequenzverhaltens
von Lithium-Ionen Batterien.** 2017
ISBN 978-3-7315-0685-0
- Band 33** Janina Costard
**Einfluss von Mikrostruktur und Materialparametern
auf die Leistungsfähigkeit poröser Elektroden für
Lithium-Ionen Batterien.** 2018
ISBN 978-3-7315-0821-2
- Band 34** Lana-Simone Unger
**Phasenstabilisierung und Oberflächenaktivierung von
Sauerstoffseparationsmembranen aus dotiertem
 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.** 2019
ISBN 978-3-7315-0847-2

- Band 35** Julian Tibor Szász
Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC). 2019
ISBN 978-3-7315-0861-8
- Band 36** Helge Ingolf Geisler
Finite Element Method (FEM) Model and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells. 2019
ISBN 978-3-7315-0895-3
- Band 37** Philipp Braun
Elektrische Charakterisierung und Modellierung von Festkörperbatterien. 2019
ISBN 978-3-7315-0929-5
- Band 38** Sebastian Dierickx
Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Festoxid-Brennstoffzellen. 2019
ISBN 978-3-7315-0960-8

IAM-WET

SCHRIFTEN DES INSTITUTS FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN –
WERKSTOFFE DER ELEKTROTECHNIK
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) | BAND 38

Im Zeitalter der Energiewende stellt die Festoxid-Brennstoffzelle als effizienter und emissionsarmer Energiewandler eine vielversprechende Technologie für die stationäre Energieversorgung dar. Essentiell für die kommerzielle Etablierung ist jedoch eine Leistungsoptimierung der Brenngaselektrode, die in gegenwärtigen Anwendungen aus zwei porösen Schichten mit unterschiedlichen Mikrostruktur- und Materialeigenschaften aufgebaut ist.

Mit dem Ziel, ein grundlegendes Verständnis über den komplexen elektrochemischen Zusammenhang zwischen Elektrodendesign und Leistungsfähigkeit in mehrschichtigen Brenngaselektroden zu erlangen, wurde in dieser Arbeit ein Ersatzschaltbild-basiertes Modell zur Prädiktion des dynamischen Elektrodenverhaltens entwickelt. Dieses Modell bildet erstmals alle in den Elektrodenschichten ablaufenden Verlustprozesse physikalisch korrekt ab und berücksichtigt den Einfluss der Elektrodenmaterialien und -mikrostrukturen. Die Schwerpunkte der Modellierung liegen in (i) der umfangreichen experimentellen Parametrierung, (ii) der komplexen Kopplung der einzelnen Prozesse und Elektrodenschichten sowie (iii) der ressourceneffizienten Implementierung. Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit ergeben sich Designrichtlinien für eine nachhaltige Weiterentwicklung der Brenngaselektrode.

ISSN 2365-8029
ISBN 978-3-7315-0960-8

Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0960-8



9 783731 509608 >