

Charakterisierung und Modellierung Ceroxid-basierter Brenngaselektroden für den Einsatz in der Festoxidzelle

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc., Kullmann Felix

geb. in Sinsheim

Tag der mündlichen Prüfung:

Hauptreferent:

Korreferent:

19.06.2026

PD Dr.-Ing. André Weber

Prof. Dr.-Ing. Marc Hiller

Danksagung

Die vorliegende Dissertation präsentiert das Ergebnis meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am *Institut für Angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien* (IAM-ET) im Bereich der Festoxidzelle. Die Ergebnisse und Erfahrungen, welche während dieser Zeit entstanden sind, wären ohne die Unterstützung und den Austausch durch zahlreiche Personen nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr.-Ing. André Weber für die herausragende Betreuung, die wichtigen Impulse und die zahlreichen Diskussionen. Er gab mir die Freiheit, Unterstützung und Mittel meine Ideen umzusetzen. Außerdem bedanke ich mich für die zahlreichen Möglichkeiten zum Besuch internationaler Konferenzen und die Möglichkeit ein dreimonatiges Industriepraktikum bei der Firma Ceres Power in Großbritannien während meiner Promotionszeit durchführen zu können.

Für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr.-Ing. Marc Hiller bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr.-Ing. Wolfgang Menesklou bedanken. Seine sympathische Art und sein fundiertes Fachwissen in der Vorlesung *Passive Bauelemente* im Bachelorstudiengang Elektrotechnik und Informationstechnik weckten mein Interesse an diesem Institut und führten schließlich dazu, dass ich hier meine Bachelorarbeit im Bereich der Festoxidzelle schrieb.

Dr. Jean-Claude Njodzefon möchte ich danken für die ausgezeichnete Vorbereitung auf die Promotion während des Industriepraktikums und meiner Masterarbeit bei der Firma Robert Bosch GmbH während der letzten Semester meines Masterstudiums und für die Ratschläge und den Beistand, besonders zu Beginn meiner Promotion. Dr.-Ing. Sebastian Dierickx danke ich für zahlreiche Diskussionen und die Unterstützung bei der Themenfindung meiner Promotion, Präsentationen, Veröffentlichungen und der Dissertation.

Ein großer Dank geht an meine Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die produktive Zusammenarbeit. Besonders möchte ich Dr.-Ing. Cedric Großelindemann hervorheben, welcher mich über fast die komplette Promotionszeit als Sitznachbar, Reisepartner und täglicher Diskussionspartner begleitet hat. Ein großer Dank geht an Adrian Lindner für die Gesellschaft während der unvergesslichen Dienstreisen nach Japan und in die USA sowie für die Unterstützung

mittels zahlreicher FIB-REM Rekonstruktionen und fachlichen Diskussionen. Dr.-Ing. Benjamin Hauck danke ich für die Unterstützung zu Beginn meiner Promotionszeit und im InCa-M Projekt sowie für die regelmäßigen Ausfahrten mit dem Mountainbike. Außerdem möchte ich meinen Bürokollegen Daniel Ewald und Daniel Esau danken, die mich vor allem in der zweiten Hälfte meiner Promotion sowohl mit fachlichen als auch mit fachfremden Diskussionen begleitet haben. Mein aufrichtiger Dank gilt meinen Studenten und studentischen Hilfskräften. Besonders hervorheben möchte ich Luis Salamon, welcher mich über drei Jahre mit großem Engagement bei der Laborarbeit unterstützt hat und Marius Müller, der mit seiner hervorragenden Masterarbeit und vielen Diskussionen essentiell zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen hat.

Nur durch die Unterstützung bei der Zellherstellung durch Sarah van den Hazel-Zemann war es möglich innerhalb der Promotionszeit den großen Umfang an verschiedenen Elektroden herzustellen. Für die zahlreichen Stunden am Rasterelektronenmikroskop und EDX, sowie der Unterstützung im Chemielabor möchte ich Annette Schucker danken. Für die ergiebige Zusammenarbeit während meiner Promotionszeit möchte ich den Forschungspartnern Dr. Chen-Yu Tsai, Prof. Dr.-Ing. Norbert Menzler, Dr. Alexander Schwiers, Dr.-Ing. Heike Störmer, Dr. Erich Müller, Volker Zibat und Dr. Florian Wankmüller danken.

Stefan Ziegler und Simon Rothardt von der mechanischen Werkstatt danke ich für die zuverlässige und präzise Arbeit und Torsten Johannsen, der für alle IT-Probleme eine Lösung hatte. Ein weiterer Dank gilt dem Sekretariat mit Andrea Schäfer, Martina Schäfer, Elke Sénégas-Rouvière und Martina Wagner.

Ein großes Dankeschön geht an alle Kollegen bei Ceres Power. Besonders erwähnen möchte ich Dr. Subhasish Mukerjee für die Ermöglichung dieses Aufenthalts sowie Dr. Ash Stott und Dr. Jeffrey De Vero für die engagierte Betreuung und die vielen unvergesslichen Momente außerhalb der Arbeit.

Für die Finanzierung meiner Forschungstätigkeiten am IAM-ET durch das Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt in den Projekten OSLIB (FKZ 03XP0330B), H2Giga – HTEL Stacks (FKZ 03HY124C), WirLebenSOFC (FKZ 03SF0622E) und InCa-M (FKZ 03XP0594B) bin ich sehr dankbar.

Zuletzt möchte ich meiner Familie, Freunden und ganz besonders meiner Frau Alina und meiner Tochter Linnea danken.

Felix Kullmann
Karlsruhe, im Juni 2026

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Forschungsziel	2
1.3 Aufbau der Arbeit	4
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Festoxidzelle	7
2.1.1 Funktionsprinzip	8
2.1.2 Materialien	14
2.2 Elektrische und elektrochemische Eigenschaften von Ceroxid	17
2.2.1 Defektchemie	17
2.2.2 Leitfähigkeit	20
2.2.3 Chemische Kapazität	22
2.2.4 Elektrochemische Aktivität	23
2.2.5 Schwefeltoleranz	26
2.3 Stand der Technik	28
2.3.1 Ni/GDC Cermet	28
2.3.2 GDC als poröse einphasige Brenngaselektrode	30
3 Experimentelle und Analysemethoden	37
3.1 Probenpräparation	37
3.1.1 Siebdruck	38
3.1.2 Thermische Behandlung	39
3.1.3 Infiltration von Nickel	42
3.1.4 Probenpräparation	43
3.2 Messaufbau	46
3.2.1 SOFC Prüfstand	46
3.2.2 Leitfähigkeitsprüfstand	51
3.3 Messtechnik und Datenauswertung	54
3.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	54
3.3.2 Elektrische Ersatzschaltbildelemente	56

3.3.3	Verteilung der Relaxationszeiten	59
3.3.4	Complex nonlinear least square Fit	63
3.3.5	Leitfähigkeitsmessung	65
3.4	Analytik	66
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopie	66
3.4.2	FIB-REM Tomographie	67
3.4.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	68
3.5	Messdatenqualität	68
4	Prozessidentifikation und Modellentwicklung	73
4.1	Literaturübersicht Kettenleitermodelle	73
4.1.1	Allgemeines Kettenleitermodell	73
4.1.2	Abgeleitete Kettenleitermodelle	74
4.1.3	Modellansätze zur Beschreibung der (Ni/)GDC Brenngaselektrode	77
4.2	Prozessidentifikation	79
4.3	Modellaufbau	84
4.4	Parametersensitivität des Kettenleitermodells	86
4.5	Modellparametrierung	90
4.5.1	Mikrostrukturparameter	91
4.5.2	Sauerstoff-Nichtstöchiometrie	95
4.5.3	Leitfähigkeitsparameter	97
4.5.4	Gasdiffusionsimpedanz	102
4.5.5	Chemische Kapazität	106
4.5.6	Ladungstransferimpedanz	107
4.6	Validierung des Impedanzmodells	111
5	Funktionszusammenhänge Ni/GDC	115
5.1	Einfluss von Nickel auf die Oberflächenreaktion	115
5.1.1	Mikrostrukturbewertung	115
5.1.2	Analyse des Polarisationswiderstands	122
5.1.3	Analyse des Ladungstransferwiderstands	130
5.2	GDC Mikrostruktur - Oberflächenreaktion	137
5.2.1	Mikrostrukturbewertung	137
5.2.2	Analyse des Polarisationswiderstands	139
5.2.3	Analyse des Ladungstransferwiderstands	143
5.3	Zusammenfassende Erkenntnisse	147
6	Simulationsbasierte Optimierung der Elektroden	153
6.1	Einordnung des Ladungstransferwiderstands	153
6.2	Sintervariation	155
6.2.1	Elektrodentyp A	155

6.2.2 Elektrodentyp B	158
6.3 Variation der Elektrodendicke	160
6.3.1 Elektrodentyp A	161
6.3.2 Elektrodentyp B	163
6.3.3 Optimierung der Elektrodendicke	164
7 Zusammenfassung und Ausblick	169
A Anhang	175
A.1 GDC Mikrostruktur - Oberflächenreaktion (MZ-B)	175
A.1.1 Analyse des Polarisationswiderstands	175
A.1.2 Analyse des Ladungstransferwiderstands	181
A.2 Einfluss der Kontaktierung auf die Elektrodenimpedanz	187
A.2.1 Ohmschen Widerstand	187
A.2.2 Polarisationswiderstand	191
A.3 Impedanzspektrum einer Hochtemperaturzelle	195
A.4 Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die Elektrodenimpedanz	198
A.4.1 Betrieb bei 700 °C	198
A.4.2 Betrieb bei 600 °C	203
A.5 Reproduzierbarkeit und Alterung	208
A.5.1 Reproduzierbarkeit	208
A.5.2 Alterung	212
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	212
Abbildungsverzeichnis	219
Tabellenverzeichnis	241
Eigene Veröffentlichungen	245
Literaturverzeichnis	251

1 Einleitung

1.1 Motivation

Durch den steigenden Einsatz von erneuerbaren Energien ändert sich die Stromproduktion von einer bedarfsgesteuerten hin zu einer wetterabhängigen, welche stark von natürlichen Faktoren wie Sonnenlicht und Wind beeinflusst ist. Um die daraus resultierenden Schwankungen im Energieangebot auszugleichen, müssen neue Technologien etabliert werden. Neben Batterie-Pufferspeichern eignen sich insbesondere Power-to-X Technologien, welche überschüssige elektrische Energie in chemische Energie umwandeln. Die Festoxidzelle (engl. *solid oxide cell*, SOC) stellt hierbei eine Schlüsseltechnologie dar. Sowohl die Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse, als auch die Rückverstromung durch den Brennstoffzellenbetrieb zeichnen sich durch sehr hohe Systemeffizienzen aus ($> 80\%$ LHV [Hja23, Sun21] bzw. $\sim 95\%$ [Mit17]).

Ceroxid hat sich durch die intrinsischen Eigenschaften, wie einer hohen Mischleitfähigkeit (elektronisch und ionisch) in reduzierender Atmosphäre, ionischen Leitfähigkeit in oxidierender Atmosphäre und der elektrochemischen Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Wasserstoff, als Material in der Festoxidzelle fest etabliert. Industriell findet es Anwendung als Elektrolytmaterial [Att05] und als Barrierschicht zwischen strontiumhaltigen Lufterktroden (z.B. LaSrCoFe) und Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) Elektrolyten [Han24, Elc]. Zur Anwendung als Brenngaselektrode dient in der Regel ein Komposit, wie beispielsweise Nickel und Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) [Att05, Han24], obwohl die intrinsischen Eigenschaften von GDC eine Verwendung als einphasige Brenngaselektrode zulassen würden [Pri02a, Sha23, Uec23, Uec24]. Die Verwendung einer einphasigen Elektrode könnte die Stabilität gegenüber zentralen Alterungsmechanismen wie der Nickelmigration [Rie20], Schwefelvergiftung [Rie23] und Redox-Zyklen [Nen21] deutlich erhöhen.

Untersuchungen zeigen, dass sich die elektrochemische Aktivität einer GDC-basierten Brenngaselektrode durch die Anwesenheit von Nickel stark erhöht. Nur die Anwendung eines Nickelnetzes

zur elektronischen Kontaktierung einer einphasigen GDC Elektrode verringert den Elektrodenwiderstand um mehr als einen Faktor fünf im Vergleich zur Verwendung eines katalytisch inerten Goldnetzes [Web16]. Die Verwendung einer Ni/GDC Kompositelektrode reduziert den Widerstand weiter [Web16]. Bereits vor mehr als 20 Jahren zeigten Untersuchungen [Pri02a] mit fein verteilten Nickelpartikeln auf der Oberfläche von einphasigen GDC Elektroden eine drastische Verringerung der intrinsischen Verluste im Vergleich zu reinen GDC [Pri02a, Mir13] und Ni/GDC [Kul24] Elektroden. Im Brennstoffzellenbetrieb wird eine verbesserte Adsorption und Dissoziation von Wasserstoff als Grund angegeben [Pri02a]. Der genaue Funktionszusammenhang zwischen Nickel und GDC während der elektrochemischen Reaktion stellt jedoch bis heute eine offene Frage dar. Trotz der intensiven Forschung und einer steigenden Anzahl an Veröffentlichungen (eine Suche über Scopus mit dem Suchbegriff „*ceria*“ zeigt 14.500 Veröffentlichungen im Jahr 2024) sowie der Etablierung als „*industrieller Standard*“ ist der Zusammenhang der leistungsbegrenzenden Verlustprozesse während der elektrochemischen Reaktion bis heute nicht im Detail verstanden.

1.2 Forschungsziel

Das Forschungsziel dieser Arbeit stellt eine systematische Untersuchung der elektrochemischen Reaktion GDC-basierter Elektroden und des Funktionszusammenhangs zwischen Nickel und GDC dar. Als vielversprechende Methode zur Analyse der elektrochemischen Reaktion und anderen leistungsbegrenzenden elektrochemischen Prozessen in Festoxidzellen hat sich die elektrochemische Impedanzspektroskopie etabliert. Das Impedanzspektrum enthält Informationen zu den Widerstandsbeiträgen einzelner Verlustprozesse, welche in individuellen Frequenzbereichen auftreten. Zur Analyse und Simulation dieser eignet sich die Anwendung von elektrischen Ersatzschaltbildmodellen. Diese reichen von einfachen empirischen bis zu komplexen physikalisch motivierten Modellen, welche auf Basis physikochemischer Gleichungen die komplexen Wechselwirkungen in der Zelle realitätsnah abbilden. Physikalisch motivierte Modelle, die die komplexe Kopplung der Reaktionsprozesse in der Elektrode umfassend beschreiben und dabei eine vollständige physikalisch motivierte Parametrierung sowie Validierung enthalten, finden im Bereich der Impedanzanalyse nur selten Anwendung. Dennoch stellen sie ein essentielles Werkzeug für ein tiefgehendes Verständnis dar.

Zur systematischen Untersuchung soll in dieser Arbeit ein physikalisch motiviertes Impedanzmodell entwickelt werden, welches eine Analyse des Einflusses des Elektrodendesigns GDC-basierter

Brenngaselektroden auf einzelne Modellparameter, insbesondere auf die Parameter der elektrochemischen Reaktion, ermöglichen soll. Auf Basis dieser Informationen sollen im weiteren Verlauf die Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC während der Wasserstoffoxidation näher untersucht werden. Das Verständnis dieser Zusammenhänge stellt eine zentrale Rolle in der industriellen Entwicklung GDC-basierter Brenngaselektroden dar. Sowohl die Parametrierung als auch die Validierung des Modells erfordert die Herstellung und elektrochemische Charakterisierung von Modellelektroden mit systematischen Variationen in der Mikrostruktur und des Elektrodendesigns. Als Modellelektroden dienen einphasige GDC Elektroden, welche mit variierenden Mengen an isolierten Nickelpartikeln auf der GDC Oberfläche versetzt werden. Im Vergleich zu den in der Industrie etablierten mehrphasigen und mehrschichtigen Kompositelektroden aus Nickel und GDC, erlauben diese Modellelektroden eine gezielte Analyse der elektrochemischen Reaktion.

Die Voraussetzung einer technisch sinnvollen Parametrierung des Impedanzmodells ist der Einsatz geeigneter Messverfahren zur Bestimmung individueller Modellparameter. In dieser Arbeit sollen erstmalig die Methoden der elektrochemischen Impedanzspektroskopie / der Verteilung der Relaxationszeiten mit nachfolgender Ersatzschaltbildmodellierung, die Gleichstrom-Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessung an porösen Elektroden und die FIB-REM Tomographie (Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit einem fokussierten Ionenstrahl) mit anschließender 3D Rekonstruktion des Elektrodenvolumens kombiniert werden, um eine hochpräzise Parametrierung einer einphasigen GDC Elektrode zu ermöglichen.

Das vollständig parametrierte Impedanzmodell soll in der Lage sein, Impedanzspektren von GDC Elektroden beliebiger Mikrostruktur und Elektrodendesign im H_2/H_2O Betrieb zu simulieren und damit eine gezielte Optimierung der Elektroden für den Einsatz in individuellen Betriebspunkten zu ermöglichen.

Insgesamt lassen sich **drei übergeordnete Zielsetzungen** identifizieren, die den Rahmen dieser Arbeit vorgeben und im weiteren Verlauf sukzessive bearbeitet werden: (i) Entwicklung, Parametrierung und Validierung eines physikalisch motivierten Impedanzmodells zur Analyse und Simulation GDC-basierter Elektroden, (ii) Analyse der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC, sowie der GDC Oberfläche hinsichtlich der elektrochemischen Reaktion und (iii) simulationsbasierte Optimierung des Elektrodendesigns mit dem Ziel der Reduktion der Elektrodenimpedanz.

1.3 Aufbau der Arbeit

Das Kapitel 2 „*Theoretische Grundlagen*“ gibt einen Überblick über die Funktionsweise und Materialien der Festoxidzelle. Weiterhin beinhaltet dieses Kapitel eine detaillierte Beschreibung des Materials Ceroxid, welches die Grundlage der verwendeten Brenngaselektrode bildet. Neben den elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften behandelt dieses Kapitel den aktuellen Stand der Technik von Ceroxid basierten Brenngaselektroden. Hieraus ergeben sich die Fragestellungen, welche in dieser Arbeit behandelt werden.

Kapitel 3 „*Experimentelle und Analysemethoden*“ legt die Grundlagen aller, in dieser Arbeit verwendeten, Charakterisierungs- und Analysemethoden. Die Beschreibung der Methoden beginnt mit der Probenpräparation und geht über den Messaufbau zur Messtechnik und Auswertung. Messdatenqualität, Reproduzierbarkeit und Stabilität während des Betriebs, welche eine wichtige Grundlage für diese Arbeit bilden, werden detailliert diskutiert.

Kapitel 4 „*Prozessidentifikation und Modellentwicklung*“ gibt als Einführung einen Überblick über verschiedene physikalisch motivierte Impedanzmodelle der Festoxidzelle. Eine Sensitivitätsanalyse mittels der elektrochemischen Impedanzspektroskopie dient dazu spezifische Frequenzbereiche der vorliegenden Elektrode individuellen physikalischen Prozessen zuzuordnen. Auf Basis dieser Erkenntnisse wird im nächsten Schritt ein Impedanzmodell entwickelt und im Anschluss durch Methoden, wie der Gleichstrom-Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessung, der FIB-REM Tomographie und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, parametrisiert. Der Abschluss des Kapitels beinhaltet eine Validierung des Impedanzmodells anhand gemessener Impedanzspektren aller analysierten Elektrodentypen. Die Ergebnisse wurden in weiten Teilen bereits in [Kul23a, Kul25] veröffentlicht.

In Kapitel 5 „*Funktionszusammenhänge Ni/GDC*“ erfolgt die Anwendung des, in Kapitel 4 entwickelten, Modells an Impedanzmessungen verschiedener Elektrodendesigns und Mikrostrukturen, gemessen in verschiedenen Betriebspunkten. Neben einer Mikrostrukturbewertung erfolgt eine detaillierte Analyse des Elektrodenwiderstands und der elektrochemischen Reaktion anhand von Elektroden mit variierendem Anteil an infiltriertem Nickel und einer Variation der GDC Mikrostruktur. Die Gegenüberstellung einzelner Modellparameter zur Beschreibung der elektrochemischen Reaktion dient zur Diskussion der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC. Die Ergebnisse wurden in weiten Teilen bereits in [Kul25] veröffentlicht.

Kapitel 6 „*Simulationsbasierte Optimierung der Elektroden*“ zeigt durch ausgewählte Simulationsstudien den Einfluss individueller Elektrodenparameter, wie Schichtdicke und Mikrostrukturparameter, auf den Elektrodenwiderstand.

Der „*Anhang*“ in Kapitel 7 beinhaltet ergänzende Analysen und Erklärungen, welche teilweise über die Fragestellungen dieser Arbeit hinaus führen. Teile der Ergebnisse wurden in [Kul22, Kul23c, Kul23b, Kul24] veröffentlicht.

2 Theoretische Grundlagen

Das erste Kapitel dieser Arbeit gibt einen Einstieg in die Thematik. Neben dem Funktionsprinzip der Festoxidzelle, soll ein Überblick über die technisch relevanten Materialien gegeben werden. Eine detaillierte Beschreibung der elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften des Materials Ceroxid, welches in dieser Arbeit die Grundlage der Brenngaselektrode darstellt, folgt. Abschließend wird der Stand der Technik dieses Elektrodenmaterials aufgezeigt und die wichtigen Fragestellungen, mit welchen sich diese Arbeit beschäftigt, herausgearbeitet.

2.1 Festoxidzelle

Die Festoxidzelle (engl. *solid oxide cell*, SOC) ist aus einem Verbund von mindestens drei funktionellen keramischen Festoxid-Materialien (zwei poröse Elektroden und ein gasdichter Elektrolyt) aufgebaut. Eine technisch sinnvolle Nutzung ist je nach Zelltyp ab einer Temperatur oberhalb von 500 °C möglich [Lea13]. Die hohe Betriebstemperatur von bis zu 1000 °C bietet im Vergleich zu anderen Brennstoffzellentypen den Vorteil der Verwendung verschiedener Brennstoffe [Web21a]. Neben reinem Wasserstoff können auch kohlenwasserstoffhaltige Brenngase wie Erdgas, Biogas oder Propan in hohem Wirkungsgrad von bis zu 60 % [Mit17] direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Im Vergleich zu anderen galvanischen Zellen, wie der Batterie, wird der Brennstoffzelle kontinuierlich chemische Energie in Form von Brenngasen zugeführt und ermöglicht daher einen theoretisch zeitlich unbegrenzten Betrieb. Eine Steigerung des Wirkungsgrades auf bis zu 95 % [Mit17] ist durch eine kombinierte Nutzung von elektrischer Energie und Wärmeenergie (Kraft-Wärme-Kopplung, KWK) möglich. Neben der Anwendung im Brennstoffzellenbetrieb steigt die Nachfrage nach der Anwendung als Elektrolyseur zur klimaneutralen Wasserstoffproduktion, welche zur Zeit meist durch die Reformierung von fossilen Brennstoffen erfolgt [Bad13]. Auch im Betrieb als Elektrolyseur weist die Festoxidzelle mit > 80 % [Hja23, Sun21] einen sehr hohen Wirkungsgrad auf. Neben der Wasserdampfelektrolyse eignet sich die SOC auch zur Produktion von Synthesegasen [Gro23], welche in der chemischen Industrie Anwendung finden.

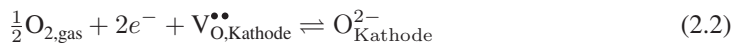
2.1.1 Funktionsprinzip

Der Aufbau und das Funktionsprinzip der Festoxidzelle ist in Abbildung 2.1 anhand des Brennstoffzellenbetriebs abgebildet und beruht auf einer Redox-Reaktion des Brenngases Wasserstoff $\text{H}_{2,\text{gas}}$ und des Oxidationsgases Sauerstoff $\text{O}_{2,\text{gas}}$, welche zu gasförmigem Wasserdampf $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ reagieren:



Die, in den Gasen gespeicherte, chemische Energie kann über eine örtliche Trennung der Reduktion und Oxidation in porösen Elektroden (Luft- und Brenngaselektrode) durch einen rein ionisch leitenden Elektrolyten als elektrische Energie nutzbar gemacht werden. Als Lufterlektrode finden in der Industrie gewöhnlich mischleitende (engl. *mixed-ionic-electronic conductor*, MIEC) Festoxide, beispielsweise $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ [Att05, Gei19, Men20, Ker, Elc], Anwendung. Bei der Verwendung einer LSCF Lufterlektrode in Kombination mit einem YSZ Elektrolyten hat sich eine Barrierschicht aus GDC (Gadolinium dotiertes Ceroxid) als unerlässlich gezeigt, um Wechselwirkungen zwischen LSCF und YSZ zu verringern, nähere Details finden sich in Abschnitt 2.1.2. Die Brenngaselektrode besteht gewöhnlich aus einer keramischen Struktur, beispielsweise YSZ (Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid) [Men20, Elc] oder GDC [Att05, Gei19, Ker] mit einer metallischen Matrix aus Nickel, einem sogenannten Cermet (engl. *ceramic-metal*).

An der **Lufterlektrode** strömt das Oxidationsmittel (molekularer Sauerstoff, O_2) meist in Form von Luft in den Gasraum. An der Oberfläche, des in diesem Beispiel ionisch-elektronisch-leitenden Lufterlektrodenmaterials, wird der molekulare Sauerstoff aus der Gasphase ($\frac{1}{2}\text{O}_{2,\text{gas}}$) mithilfe von zwei Elektronen ($2e^-$) reduziert und in eine Sauerstoffleerstelle ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) in der Elektrode eingebaut. Die elektrochemische Reaktion findet an der sogenannten Zweiphasengrenze (engl. *double phase boundary*, DPB) zwischen Gasphase und mischleitender Phase statt.



Über eine Festkörperdiffusion wandern die Sauerstoffionen aufgrund eines Sauerstoffgradienten von der Lufterlektrode ($p\text{O}_2 = 0.21\text{atm}$) über den **Elektrolyten** zur Brenngaselektrode ($p\text{O}_2 < 10^{-20}\text{atm}$). An der **Brenngaselektrode** findet die Elektrooxidation des Brenngases

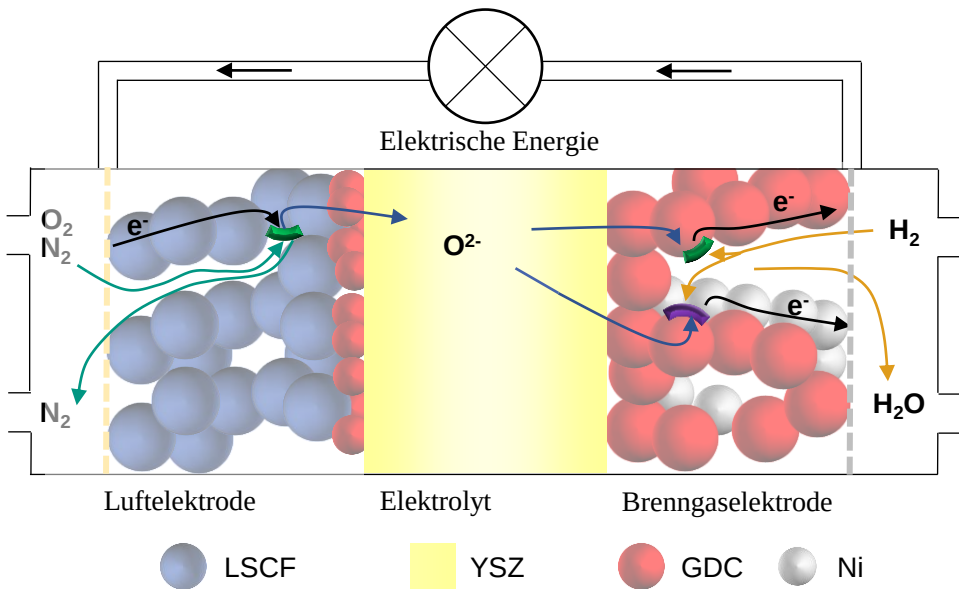
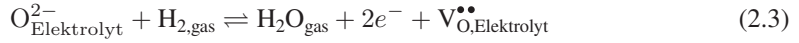


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Festoxidzelle im Brennstoffzellenmodus bestehend aus einer mischleitenden Luftpolektrode beispielsweise $(\text{La, Sr})(\text{Co, Fe})\text{O}_{3-\delta}$, einer Barrierschicht aus $((\text{Ce, Gd})\text{O}_{2-\delta})$, einem rein ionisch leitenden Elektrolyten (Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid) und einer Brenngaselektrode aus einer mischleitenden keramischen Struktur $((\text{Ce, Gd})\text{O}_{2-\delta})$ mit elektronisch leitender metallischer Matrix (Nickel). Während an der Luftpolektrode die elektrochemische Reaktion (Reduktion von Sauerstoff) ausschließlich an der Zweiphasengrenze (MIEC - Gas Phase) auftritt, stellt die Brenngaselektrode eine Reaktion (Elektrooxidation von Wasserstoff) an der Zweiphasengrenze und Dreiphasengrenze zur Verfügung (Elektronisch leitende Phase - Ionisch leitende Phase - Gas Phase).

Wasserstoff H_2 zu Wasserdampf H_2O statt. Die Reaktion kann bei der Verwendung eines Festoxids mit ionisch-elektronisch-leitenden Eigenschaften und katalytischer Aktivität, wie das verwendete GDC [Mog00, Mog89, Min95], über zwei Reaktionswege stattfinden: an der Zweiphasengrenze zwischen Festoxid und Gasphase (grün) oder an der Dreiphasengrenze (engl. *triple phase boundary*, TPB) zwischen elektronischer Phase (in diesem Beispiel Nickel), ionischer Phase (GDC) und Gasphase (lila). Die elektrochemische Reaktion wird in dieser Arbeit auch als Ladungstransferreaktion beschrieben.

Während der Reaktion entstehen pro Wasserstoffmolekül zwei Elektronen, welche von der elektronisch leitenden Phase in der Brenngaselektrode (Nickel und/oder GDC) über einen äußeren Stromkreis an einen Verbraucher abgegeben werden können. Dabei gilt: die Elektronen verwenden den Weg höchster Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{el, Ni}} \gg \sigma_{\text{el, GDC}}$).



Liegt keine Last (Verbraucher) an der Zelle an, ist über den Elektroden eine Spannung messbar, welche je nach Betriebspunkt etwa 1 V beträgt. Diese Potentialdifferenz wirkt dem Diffusionsstrom der Sauerstoffionen, hervorgerufen durch den Sauerstoffgradienten zwischen Luft- und Brenngaselektrode, entgegen bis dieser zum Erliegen kommt und sich ein elektrochemisches Gleichgewicht eingestellt hat. In der idealen und verlustfreien Festoxidzelle ist diese Potentialdifferenz als **theoretische Zellspannung** definiert und kann über Gleichung 2.4 berechnet werden.

$$U_{\text{th}} = \phi_{\text{Luftelektrode}} - \phi_{\text{Brenngaselektrode}} = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.4)$$

ϕ_i beschreibt dabei das elektrische Potential der Elektrode i , ΔG die freie Reaktionsenthalpie, F die Faraday Konstante und n die Anzahl der beteiligten Ladungsträger, in diesem Fall 2 Elektronen. Die freie Reaktionsenthalpie im Fall der Wasserstoff-Oxidation beträgt: $-242 \text{ kJ mol}^{-1} + 0.045 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot T$ [IT16]. Damit steigt die Zellspannung zu geringerer Temperatur T . In der Praxis ist diese Zellspannung durch verschiedene Gründe, wie beispielsweise eine elektronische Leckage und/oder Gasundichtigkeit des Elektrolyten verringert. In diesem Fall spricht man von der **Leerlaufspannung** (engl. *open circuit voltage*, OCV), wie in Abbildung 2.2 gezeigt.

Der Ausdruck der Potentialdifferenz zwischen Brenngaselektrode und Lufterlektrode in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist als **Nernst-Spannung** definiert. Diese unterscheidet sich ausschließlich im Lastfall von der Leerlaufspannung, da unter Strombelastung Sauerstoffionen von der Lufterlektrode zur Brenngaselektrode transportiert werden und dort über die Elektrooxidation von H_2 zu H_2O zu einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks ($p_{\text{O}_2, \text{Brenngaselektrode}}$) führen (**Gasumsatz**). Dies führt nach Gleichung 2.5 zu einer Verringerung der Zellspannung.

$$U_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{O}_2, \text{Lufterlektrode}}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2, \text{Brenngaselektrode}}}} \quad (2.5)$$

Unter Strombelastung treten neben den Gasumsatzverlusten weitere Verluste wie ohmsche und Polarisationsverluste auf, welche zusätzlich die Zellspannung verringern. Die resultierende Spannung wird als **Arbeitsspannung** U_a definiert.

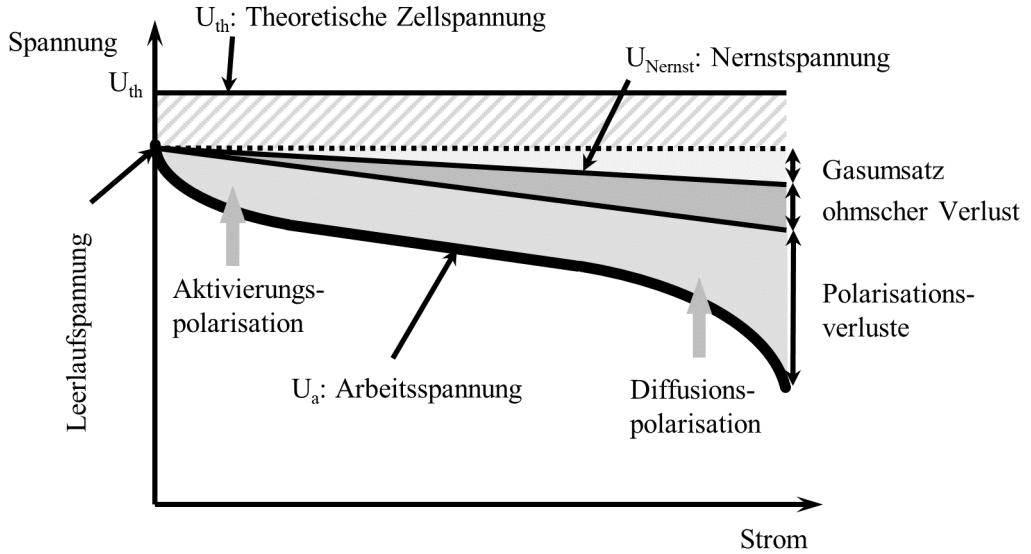


Abbildung 2.2: Typische Strom-Spannungskennlinie einer Festoxidzelle im Brennstoffzellenmodus aus [IT16]. Die theoretische Zellspannung U_{th} wird durch Überspannungen und Gasumsatz zur Arbeitsspannung U_a verringert.

Bei geringen Stromstärken ist die Überspannung dominiert von **Aktivierungspolarisationsverlusten**. Diese entstehen aufgrund von Verlusten während der elektrochemischen Reaktionen an Brenngaselektrode und Luftlektrode. Für das Ablaufen der Reaktionen ist eine bestimmte Aktivierungsenergie erforderlich, welche eine energetische Barriere für die beteiligten Ladungsträger darstellt. Wird diese nicht erreicht, treten erhöhte Ladungsträgeransammlungen auf, welche Doppelschichtkapazitäten ausbilden. Die Höhe dieser Energiebarriere kann mithilfe eines Katalysators (z.B. Nickel) oder mittels einer angelegten Last verringert werden. Außerdem erhöht eine höhere Betriebstemperatur T die Wahrscheinlichkeit, dass diese Aktivierungsenergie erreicht wird und die Reaktion ablaufen kann. Dieser nichtlineare Zusammenhang kann mittels des Butler-Volmer Ansatzes beschrieben werden. [Leo10]

$$j = j_{0,i} \left[\exp \left(\alpha_i \frac{nF\eta_{Akt,i}}{RT} \right) - \exp \left(- (1 - \alpha_i) \frac{nF\eta_{Akt,i}}{RT} \right) \right] \quad (2.6)$$

$j_{0,i}(p_{\text{H}_2\text{O}}, p_{\text{H}_2}, T)$ beschreibt die Austauschstromdichte jeder Elektrode i , welche ein Maß für die katalytische Aktivität darstellt und α_i den Ladungstransferkoeffizienten, welcher die Symmetrie der Reaktionen beschreibt. Die Anzahl der beteiligten Ladungsträger ist durch n beschrieben (2 Elektronen) und die Aktivierungsüberspannung durch $\eta_{\text{Akt},i}$.

Mit steigender Stromstärke zeichnen sich die **ohmschen Verluste** mit einem linearen Verlauf in der Zellspannung ab. Darunter fallen typischerweise ionische und elektronische Transportprozesse. Die ionischen Verluste treten hauptsächlich innerhalb des Elektrolyten auf. Bei idealer Kontaktierung, durch beispielsweise ein feinmaschiges Kontaktnetz (Au, Ni) und einer Stromsammelerschicht, treten elektronische Verluste hauptsächlich innerhalb der Elektrode auf, da die Kontaktwiderstände nur wenige $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ [Kor21, Web02, Web22] betragen. In realen SOC Systemen treten zusätzlich elektronische Verluste im Übergang Elektrode/Interkonnektor auf [Gro24, Ewa24].

Mit weiter steigender Stromstärke steigt der Anteil der Überspannung verursacht durch **Diffusionspolarisation**. Da die Rate an elektrochemischen Reaktionen mit steigender Stromdichte zunimmt, führen lange und enge Poren/Diffusionswege zu einer Unterversorgung der Reaktionszone mit Brenngas/Oxidationsgas bzw. zu einer Behinderung des Abtransports der Reaktionsprodukte. Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient zwischen dem Gasraum, an der Oberfläche der Elektrode (z.B. $p_{\text{H}_{2,\text{an}}}$), und der elektrochemisch aktiven Zone innerhalb der Elektrode (z.B. $p_{\text{H}_{2,\text{an}}}^{\text{TPB}}$) führt zu einer Überspannung und kann mittels Gleichung 2.7 für die Brenngaselektrode berechnet werden.

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{an}}}^{\text{TPB}} \cdot p_{\text{H}_{2,\text{An}}}}{p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}} \cdot p_{\text{H}_{2,\text{An}}}^{\text{TPB}}} \right) \quad (2.7)$$

Der Gasdiffusionswiderstand berechnet sich entsprechend Gleichung 2.8 [Leo10, Pri99].

$$R_{\text{gas}} = \left(\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \right)^2 \cdot \frac{L_{\text{Elektrode}} \cdot \tau_{\text{Pore}}}{\epsilon_{\text{Pore}}} \cdot \left(\frac{1}{D_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_{2,\text{An}}}} + \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}_{\text{An}}}} \right) \cdot \left(1.0133 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

R bezeichnet die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday Konstante. Weiterhin fließen die Geometrie- und mikrostrukturellen Parameter wie Elektrodendicke $L_{\text{Elektrode}}$ sowie Porosität ϵ_{Pore} und Tortuosität der Pore τ_{Pore} in die Berechnung ein. Die Gasdiffusionskoeffizienten D_i für H_2 und H_2O beinhalten die Knudsen Diffusion ($D_{\text{Kn},i}$) und die molekulare Diffusion ($D_{\text{mol},i}$) und berechnen sich nach dem Bosanquet-Ansatz [Leo09].

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{\text{mol},i}} + \frac{1}{D_{\text{Kn},i}} \quad (2.9)$$

Die Knudsen Diffusion beschreibt die Wechselwirkung zwischen Molekül und Porenwand und die molekulare Diffusion die Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen. Während die molekulare Diffusion hauptsächlich im Gaskanal stattfindet, zeigt sich innerhalb der Poren der Elektrode eine Kombination beider Diffusionsmechanismen. Nach Gleichung 2.11 ergibt sich eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der Knudsen Diffusion von dem Porendurchmesser. Bei sehr geringen Porendurchmessern dominiert daher die Knudsen Diffusion. Durch die Verwendung von dünnen Elektroden ($L_{\text{Elektrode}} \rightarrow 0$), wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, können die Verluste durch die Gasdiffusion innerhalb der Elektrode (Gleichung 2.8) minimiert werden [Pri99].

Der molekulare Gasdiffusionskoeffizient $D_{\text{mol},ij}$ berechnet sich aus der Chapman-Enskog-Theorie [Pol07] für binäre Gasmischungen anhand Gleichung 2.10 und ist in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ angegeben. Die Parameter der molaren Masse M_i , der charakteristischen Länge σ_{ij} und des Stoßintegrals Ω_D können der Referenz [Pol07] entnommen werden.

$$D_{\text{mol},ij} = \frac{1.86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1.5} \cdot \sqrt{M_i^{-1} + M_j^{-1}}}{p \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_D} \quad (2.10)$$

In die Berechnung der Knudsen Diffusion in Gleichung 2.11 fließt zusätzlich der Porendurchmesser d_{Pore} der Elektrode mit ein [Vel95, Leo10].

$$D_{\text{Kn},i} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (2.11)$$

Die Ermittlung der mikrostrukturellen Parameter der Pore wie Porosität ϵ_{Pore} , Tortuosität τ_{Pore} und Porendurchmesser d_{Pore} ist in Abschnitt 4.5.1 erläutert. Die Diffusionskoeffizienten, beispielhaft bei 700 °C und bei der Verwendung der Elektrode MZ-B-1100-46-5 (Tabelle 3.4), sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Diffusionskoeffizienten für die Knudsen und molekulare Diffusion in einem binären Gasgemisch aus $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, beispielhaft bei 700 °C und bei der Verwendung der Elektrode MZ-B-1100-46-5 (Tabelle 3.4).

Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{Kn,H_2}	0.90849
$D_{\text{Kn},\text{H}_2\text{O}}$	0.30390
$D_{\text{mol},\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$	6.4775

Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten weist auf eine Dominanz der Knudsen Diffusion gegenüber der molekularen Diffusion innerhalb der Elektrode nach Gleichung 2.9 hin. Dies ist durch den geringen Porendurchmesser zu erklären (Tabelle 4.6).

2.1.2 Materialien

Die Festoxidzelle besteht wie bereits beschrieben grundsätzlich aus drei funktionellen keramischen Schichten. Diese unterteilen sich in zwei poröse Elektroden, getrennt durch einen gasdichten Elektrolyten. Anforderungen an alle verwendeten Materialien ist eine chemische Kompatibilität zu angrenzenden Materialien und aufeinander angepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten. Während die Elektrodenmaterialien sowohl eine hohe elektronische als auch ionische Leitfähigkeit aufweisen sollten, sollte der Elektrolyt eine hohe ionische und eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit besitzen. Beide Elektroden sollten zusätzlich porös, katalytisch aktiv und chemisch stabil gegenüber der umgebenden Atmosphäre sein. In der Mikrostruktur muss ein Optimum zwischen Porosität (Gastransport), Materialanteil (elektronischer/ionischer Transport) und aktiver Oberfläche (elektrochemische Reaktion) gefunden werden.

Als Material für die **Luftelektrode** dienen hauptsächlich Metalloxide in der ABO_3 Perowskit Struktur [Mai05]. Dabei kann der A-Platz vollständig [Hja11] oder teilweise [Sza18] mit Lanthan besetzt sein. Für die Verwendung eines einphasigen Materials ist die Substitution von Lanthan durch ein zweiwertiges Element wie Strontium vorteilhaft, um eine elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Weiterhin haben sich Materialien wie Kobalt (Co) und Eisen (Fe) auf dem B-Platz etabliert. Typische Vertreter sind $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ [Mai05, Sza19, ES11] und

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [Hay12, Elc]. Beide Materialien erfüllen die Anforderungen an ein mischleitendes Kathodenmaterial und einer hohen katalytischen Aktivität.

Für die Verwendung als **Elektrolyt** haben sich zirkonbasierte Materialien etabliert. Zirkoniumdioxid liegt bei Raumtemperatur in monokliner Form vor. Mit steigender Temperatur ändert sich die Kristallstruktur zu tetragonal (1170°C) und dann zu kubisch (2370°C) [Bad92]. Durch eine Dotierung von dreiwertigen Kationen wie beispielsweise Yttrium oder Scandium lässt sich die kubische Kristallstruktur zu niedrigeren Temperaturen stabilisieren [Bad92]. Die Dotierung erzeugt im Kristallgitter Sauerstoffleerstellen, welche eine ionische Leitung ermöglichen. Je nach Material und Menge der Dotierung verändern sich die Eigenschaften des Materials, wie Leitfähigkeit, mechanische und chemische Stabilität. Neben dem meist verwendeten 8 mol % Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ), welches auch in dieser Arbeit als Elektrolyt dient, findet auch 3YSZ industrielle Anwendung [Gei19] und unterscheidet sich dabei von 8YSZ mit einer zwar geringeren ionischen Leitfähigkeit, aber dafür höheren mechanischen Stabilität. Der Grund für die höhere Stabilität ist die tetragonale Phase im Gegensatz zur kubischen Phase bei 8YSZ [Bad92]. Die Dotierung von Zirkoniumdioxid mit Scandium führt durch den geringeren Ionenradius zu einer geringeren Gitterverzerrung und damit zu einer höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit [Bad92].

Für Anwendungen im Niedertemperaturbereich werden **Ceroxid-basierte Elektrolyte** forciert, da die intrinsische ionische Leitfähigkeit durch eine geringere Aktivierungsenergie zu niedrigen Temperaturen deutlich erhöht ist [Tso99]. Damit ermöglicht dotiertes Ceroxid einen Betrieb bei einer Temperatur um 500°C [Ste01]. Da es sich bei dotiertem Ceroxid um einen Mischleiter handelt, führt die Verwendung als Elektrolyt zu einer elektronischen Leakage [Lea05]. Zur Minimierung der elektronischen Leakage ist eine weitere Schicht zur Blockierung der Elektronen notwendig, wie zum Beispiel YSZ. Die Verwendung eines mehrschichtigen Elektrolyten aus GDC (Gadolinium dotiertes Ceroxid) und einer dünnen YSZ Schicht, zeigt im Vergleich zu einem reinen GDC Elektrolyten eine signifikante Verringerung der elektronischen Leakage [Qia13, Myu12]. Eine Versinterung der beiden Materialien führt jedoch zur Bildung einer Interdiffusionsschicht [Sza18, Tso99, Tso00a, Tso00b, Zho04], welche eine bis zu zwei Größenordnungen geringere ionische Leitfähigkeit aufweist [Tso00a]. Dabei begünstigen hohe Sintertemperaturen diesen Prozess [Sza18, Sza19]. Weiterhin muss beachtet werden, dass bei der Verwendung eines YSZ Elektrolyten und einer LSCF/LSC Luftpolelektrode zusätzlich eine Barrierschicht aus dotiertem Ceroxid (SDC [Uch99], GDC [Mai06]) benötigt wird. Der Grund dafür liegt in der Reaktion zwischen LSCF und YSZ zu Strontiumzirkonaten [Kro13a, Sza18, Mai03, Shi12, Lau17], welche eine drastische Verringerung der Leitfähigkeit zur Folge haben (Abbildung A.16). Diese kann sowohl während des Sinterprozesses [Sza18], als auch während des Elektrolysebetriebs [Lau17] entstehen. Eine

Barriereschicht aus GDC kann die Bildung von Strontiumzirkonat deutlich reduzieren, wobei eine dichte GDC Schicht, aufgebracht durch PVD (engl. *Physical Vapor Deposition* (*Physikalische Gasphasenabscheidung*)), einen Vorteil gegenüber einer porösen Schicht, aufgebracht durch das Siebdruckverfahren bietet [Dar15]. Die Grenzfläche zwischen LSCF Lufterlektroden und YSZ Elektrolyte wurde intensiv in [Sza19] untersucht. Es bleibt zu beachten, dass dieser dreischichtige Elektrolytaufbau (GDC - YSZ - GDC) bei hoher Stromdichte und geringen Betriebstemperaturen im Elektrolysebetrieb (SOEC) zu Rissen durch den Elektrolyten und damit zu Leckagen führen kann, welche die Verringerung der Leistungsfähigkeit zur Folge haben [Len22]. Erklärbar ist dies durch eine stark reduzierende Atmosphäre am Übergang Brenngaselektrode/Elektrolyt, welche eine starke chemische Dehnung im GDC [Bis09a] auslöst und damit zu chemisch-mechanisch induzierten Spannungen führt [Len22].

In den stark reduzierenden Betriebsbedingungen an der **Brenngaselektrode** finden hauptsächlich Metalle Anwendung. Übergangsmetalle, wie Platin, Rhodium, Iridium oder Ruthenium weisen neben einer hohen elektronischen Leitfähigkeit ($>10^5 \text{ S m}^{-1}$) auch exzellente katalytische Eigenschaften bei der Oxidation von Wasserstoff auf [Wat94]. Trotz geringerer katalytischer Aktivität hat sich Nickel [Wat94] aufgrund der geringeren Kosten als Standardwerkstoff durchgesetzt. Durch den sehr hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber dem Elektrolytmaterial YSZ ($18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [IT16] zu $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Hab10]), haben sich keramisch-metallische Verbundwerkstoffe (engl. *ceramic-metal*, Cermet) etabliert, welche den Ausdehnungskoeffizienten reduzieren.

Den aktuellen Stand der Wissenschaft und Industrie stellen die Cermets Ni/YSZ (Nickel / Yttrium dotiertes Zirkoniumdioxid) (Forschungszentrum Jülich [Men20], Elcogen [Elc], Topsoe [Tri19], SOLIDpower [Rin17] ...) und Ni/GDC (Nickel / Gadolinium dotiertes Ceroxid) (Sunfire GmbH [Gro21], Ceres Power Ltd. [Att05], Robert Bosch GmbH [Lea21], Hexis [Bat01], Kerafol [Ker], Fraunhofer IKTS [Rie24] ...) dar. Die grundlegenden Unterschiede der beiden Elektrodentypen liegen in der Metalloxidphase. YSZ ist ein reiner Ionenleiter mit vernachlässigbarer elektronischer Leitung. GDC dagegen verfügt neben der ionische Leitfähigkeit auch über eine nicht vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit [Mog00]. Die Mischleitfähigkeit zusammen mit der katalytischen Aktivität gegenüber Wasserstoff/Wasserdampf [Pri02a] ermöglicht eine Erweiterung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von der Dreiphasengrenze (Metalloxid (ionisch), Nickel (elektronisch), Pore (Gasphase)), wie sie bei Ni/YSZ vorliegt, auf die komplette Oberfläche des GDC. Neben der erweiterten aktiven Oberfläche, zeigen verschiedenen Studien eine erhöhte Toleranz gegenüber Kontaminationen wie Schwefel [Web17, Sch12, Zha10, Web16, Gon07, Rie17b]. In der CO_2 -Elektrolyse kann eine Ceroxid-basierte Elektrode bis über das Boudouard-Gleichgewicht betrieben werden, ohne signifikanten Spannungsabfall durch Kohlenstoffablagerungen, wie es bei

der Ni/YSZ Elektrode auftritt [Ska19]. Diese Eigenschaften machen GDC zu einem vielversprechenden Material der Brenngaselektrode, welche im folgenden Kapitel detailliert beschrieben und diskutiert werden.

2.2 Elektrische und elektrochemische Eigenschaften von Ceroxid

Das folgende Kapitel dient als Überblick über die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften von dotiertem und undotiertem Ceroxid. Es soll beim Verständnis der Arbeit unterstützen und dabei keine komplette Beschreibung der Eigenschaften darstellen, da dies bereits in verschiedenen Überblicksarbeiten erfolgt ist [Mog00, Sch20, Sal22, Mul15]. Die Erläuterung der Defektchemie von Ceroxid erfolgt in Abschnitt 2.2.1. Darauf aufbauend folgt die Erklärung des Leitungsmechanismus in Abschnitt 2.2.2 und der chemischen Kapazität in Abschnitt 2.2.3, welche zu einer starken Erhöhung der Zeitkonstanten der elektrochemischen Reaktion (Abschnitt 2.2.4) führt. Der letzte Abschnitt handelt von der Toleranz gegenüber Schwefelwasserstoff bei einer Anwendung als Brenngaselektrode.

2.2.1 Defektchemie

Ceroxid (CeO_2) besteht in der Grundstruktur in sauerstoffhaltiger Atmosphäre aus Ce^{4+} Metallkationen und O^{2-} Anionen und tritt als kubische Fluorit-Struktur $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt auf [Tul75, Ina96, Mog00]. Die Einheitszelle besteht wie in Abbildung 2.3 aus einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur, wobei Ce^{4+} das Zentrum und die O^{2-} die Ecken besetzen [Ina96].

Durch eine starke Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre von Umgebungsluft ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$) in eine Wasserstoffatmosphäre ($p_{\text{O}_2} < 10^{20} \text{ atm}$) werden Sauerstoffionen aus dem Ceroxid $\text{CeO}_{2-\delta}$ ausgebaut und es entstehen intrinsische Sauerstofflücken während die Fluorit-Struktur erhalten bleibt [Fab76, Mog00]. Die überschüssigen Elektronen lokalisieren sich an den Cer-Ionen und reduzieren die Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} -Ionen [Blu70, Nai78, Cha88, Pan93, Esc05, Nol06, Bis09b]. Zur Bewahrung der Ladungsneutralität

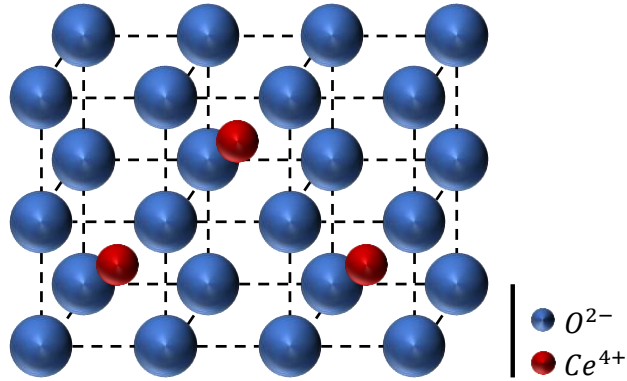
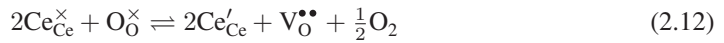


Abbildung 2.3: Kubische 3-D Fluorit-Struktur von stöchiometrischem CeO_2 in Anlehnung an [Mü23]. Die blauen Kugeln repräsentieren die Sauerstoffionen und die roten Kugeln die Cer-Ionen.

entstehen pro erzeugte Sauerstoffleerstelle zwei reduzierte Ce^{3+} -Ionen. In der Kröger-Vink Notation [Kro56] lautet die Defektreaktion wie in Gleichung 2.12 gegeben.



$\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$ stellt ein Ce^{4+} auf einem Cer-Platz dar, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ ein Sauerstoffion auf einem Sauerstoffplatz, Ce'_{Ce} ein Ce^{3+} auf einem Cer-Platz, $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ eine Sauerstoffleerstelle und $\text{O}_2(g)$ molekularen Sauerstoff.

Die entstehende Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ im reduzierten $\text{CeO}_{2-\delta}$ bezeichnet die Abweichung der Sauerstoffmenge im Material von der stöchiometrischen Menge in Umgebungsluft. Mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck und steigender Temperatur steigt die Anzahl an intrinsischen Sauerstoffleerstellen und damit δ [Wan97, Wan98, Bis09b]. Die Bildung von weiteren Sauerstoffleerstellen, sogenannten extrinsischen Sauerstoffleerstellen, kann durch Dotierung des Ceroxids mittels eines dreiwertigen Metalloxids (aliovalentes Oxid, Element mit anderem Ladungszustand) wie beispielsweise Samarium oder Gadolinium erreicht werden ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-0.5x-\delta}$) [Fab89, Ina96, Egu92, Mog00]. Die Fluorit-Struktur bleibt erhalten [Fab89, Ina96, Egu92, Mog00]. Die Defektreaktion für eine extrinsische Leerstelle kann wie in Gleichung 2.13 ausgedrückt werden.



Zur Berechnung der Anzahl an Sauerstoffleerstellen dient das Massenwirkungsgesetz in Gleichung 2.14 [Cha88, Pan93, Ota03, Bis09b]. K_c beschreibt dabei die Gleichgewichtskonstante.

$$K_c = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot [\text{O}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{Ce}'_{\text{Ce}}]^2}{[\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}]^2 \cdot [\text{O}_{\text{O}}^{\times}]} \quad (2.14)$$

Gleichung 2.14 gilt nur in einem eingeschränkten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks. Der Bereich variiert je nach Temperatur. Besonders in stark reduzierenden Atmosphären kann nicht mehr von isolierten Sauerstoffleerstellen (Punktdefekten) ausgegangen werden. Es bilden sich zusätzlich Cluster, welche die Abhängigkeit verändern, wie im Folgenden beschrieben [Mog00, Ota03, Bis09a]. In dem Bereich, der durch Punktdefekte bestimmt wird, also keine Wechselwirkungen zwischen den Defekten stattfindet, können die einzelnen Konzentrationen abhängig von δ über die Gleichungen 2.15 und 2.17 berechnet werden [Sch97, Ota03].

$$[\text{Ce}'_{\text{Ce}}] = 2 \cdot \delta \quad (2.15)$$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}] = 0.5 \cdot x + \delta \quad (2.16)$$

$$[\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}] = 1 - x - 2 \cdot \delta \quad (2.17)$$

$$[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] = 2 - 0.5 \cdot x - \delta \quad (2.18)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.15 bis 2.18 in Gleichung 2.14 ergibt sich für die Nichtstöchiometrie eine Abhängigkeit vom Partialdruck von $p\text{O}_2^{-\frac{1}{6}}$ für undotiertes Ceroxid ($x = 0$) [Cha88] und $p\text{O}_2^{-\frac{1}{4}}$ für dotiertes Ceroxid [Sch97, Mog00, Bis09a].

Stark reduzierende Atmosphären (sehr geringer Sauerstoffpartialdruck) führen zu der Bildung von Defektkomplexen aus isolierten Defekten. Dabei treten intrinsische Dimere $(\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\bullet}$, Trimere $(\text{Ce}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\times}$ [Sch97, Ota03, Dun07, Bis09a] und Zweifach-Trimere, sogenannte Hexamere $2(\text{Ce}'_{\text{Ce}}\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{Ce}'_{\text{Ce}})^{\times}$ auf [Bis09b], wobei in dotiertem Ceroxid auch extrinsische und gemischte Defektkomplexe entstehen [Sch97, Bis09a]. Das Assoziieren von Defekten zu Defektkomplexen wird über eine Reduzierung der Spannungen im Kristallgitter erklärt [Bis09b]. Eine weitere Triebkraft ist die Erzeugung lokaler Ladungsneutralität. Aus diesem Grund ist die Bildung von Komplexen aus isolierten Defekten energetisch günstiger als die Bildung von größeren Defektkomplexen aus bereits bestehenden Komplexen, da im direkten Vergleich mehr Ladungsneutralität generiert und mehr Spannung aus dem Kristallgitter gelöst wird [Bis09b]. Mit steigender Ordnung der Defektkomplexe sollte sich nach Bishop [Bis09b] die Steigung der Nichtstöchiometrie über dem Sauerstoffpartialdruck in der doppellogarithmischen Darstellung erhöhen und damit von den $p\text{O}_2^{-\frac{1}{6}}$ bzw. $p\text{O}_2^{-\frac{1}{4}}$ abweichen. Reale Messdaten zeigen jedoch einen Abfall der Steigung zu geringeren Sauerstoffpartialdrücken [Sch97, Ota03, Dun07, Bis09a, Bis09b]. Dies ist nach Bishop [Bis09b] durch die Langstreckenordnung der Defekte erklärbar, welche ab $\delta = 0.08$ (GDC10) auftritt. **Wang et al.** [Wan97] beschreibt eine Steigung von $p\text{O}_2^{-\frac{1}{4}}$ bis 0.04 bei GDC20. Wie in Abbildung 4.14 gezeigt, erreicht der, in dieser Arbeit, untersuchte Betriebsbereich von maximal 700 °C und einer minimalen Befeuchtung von 3 % H_2O in H_2 ein $\delta < 0.03$ und liegt damit in einem Bereich ohne Langstreckenordnung. Nähere Details und graphische Darstellungen der Anteile der einzelnen Defekte über dem Sauerstoffpartialdruck sind in [Bis09b] zu finden.

2.2.2 Leitfähigkeit

Im stöchiometrischen Zustand ($\delta = 0$) ist CeO_2 durch vollständig besetzte Sauerstoffplätze ($\sigma_{\text{ion}} = 0$) und fehlender Defektelektronen ($\sigma_{\text{el}} = 0$) ein elektrischer Isolator. Durch die zuvor beschriebene Sauerstoff-Nichtstöchiometrie, induziert durch eine reduzierende Atmosphäre oder mittels Dotierung, ist Ceroxid in der Lage über einen weiten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks, mittels eines thermisch aktivierten Hopping-Mechanismus, Sauerstoffionen von Leerstelle zu Leerstelle zu transportieren und erzeugt damit eine **ionische Leitfähigkeit**. In reduzierender Atmosphäre sind die überschüssigen Elektronen, welche durch den Valenzwechsel von Ce^{4+} auf Ce^{3+} entstehen, mobil und tragen zur **elektronischen Leitfähigkeit** von Ceroxid bei, welche

hauptsächlich bei geringen Sauerstoffpartialdrücken dominiert und über einen Polaron-Hopping-Mechanismus erfolgt [Blu70, Tul77, Nai78]. In der relativ großen Bandlücke von Ceroxid (5 eV) [Wil22] zwischen Leitungsband und Valenzband sammeln sich frei bewegliche Elektronen lokalisiert an Cerionen, sogenannten Polaronen, an [Gri13, Fra21, Wil22]. Über eine thermische Anregung springen (engl. *hopping*) die Elektronen von einem lokalisierten Zustand am Ce^{3+} zum nächsten lokalisierten Zustand am Ce^{4+} [Mar21]. Damit gehört Ceroxid bzw. dotiertes Ceroxid zu der Gruppe der **Mischleitern** (engl. *mixed ionic electronic conductor*, MIEC) und weist unter den Fluoritoxiden eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit auf [Ina96]. Die Leitfähigkeiten hängen dabei stark von den Parametern Temperatur, umgebende Atmosphäre und Dotierung ab. Die Leitfähigkeit steigt mit steigender Temperatur (Arrheniusverhalten) und sinkendem Sauerstoffpartialdruck [Wan00, Gor07], wobei auch die Dotierung einen Einfluss zeigt. Die maximale Leitfähigkeit liegt je nach Dotiermaterial bei ca. 10 mol % [Kil00]. Die Dotierungen mit den trivalenten Kationen Gd^{3+} und Sm^{3+} weisen dabei die höchsten Leitfähigkeiten auf [Yah89, Egu92]. Als Grund dafür wird der ähnliche ionische Radius zwischen den Dotierelementen und Ce^{4+} angegeben, was die Bindungsenergie minimiert [Kil82, Kil83, Kim89]. Optimal ist ein geringer Unterschied des ionischen Radius von Dotierelement und Gitterplatz. Dies führt neben einer hohen Leitfähigkeit zu geringen Aktivierungsenergien (Optimierter Fall: Sr'_{La}) [Kil00].

Abbildung 2.4 (a) zeigt die Kristallgitterstruktur von stöchiometrischem CeO_2 in oxidierender Atmosphäre. In diesem Fall sind alle Sauerstoffplätze mit Sauerstoffionen und alle Cer-Plätze mit Ce^{4+} besetzt und es kann keine Leitung stattfinden. In Abbildung 2.4 (b) ist CeO_2 mit Gd^{3+} dotiert. Durch die Dotierung stellt sich eine Nichtstöchiometrie ein ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-0.5x-\delta}$), welche eine Sauerstoffionenleitung über die erzeugten Sauerstoffleerstellen ermöglicht. Da Gadolinium die Valenz nicht wechselt, erzeugt eine Dotierung mit Gd^{3+} keine elektronische Leitung, sondern eine rein ionische Leitung. Abbildung 2.4 (c) visualisiert das Kristallgitter von Ceroxid in einem nichtstöchiometrischen Zustand $\text{CeO}_{2-\delta}$ in reduzierender Atmosphäre. Durch den geringen Sauerstoffpartialdruck in der reduzierenden Atmosphäre werden Sauerstoffionen aus dem Ceroxid ausgebaut und es entstehen Sauerstoffleerstellen. Pro Sauerstoffleerstelle werden zwei Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert. Der Elektronentransport erfolgt über einen Valenzwechsel der Cerionen von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Die Höhe der Leitfähigkeiten sind aus diesem Grund über die Anzahl der Sauerstoffleerstellen $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ und die Anzahl an $[\text{Ce}^{3+}]$ nach Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20 definiert.

$$\sigma_{\text{ion}} = 2 \cdot F \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot \mu_{\text{ion}} \quad (2.19)$$

$$\sigma_{\text{el}} = 1 \cdot F \cdot [\text{Ce}^{3+}] \cdot \mu_{\text{el}} \quad (2.20)$$

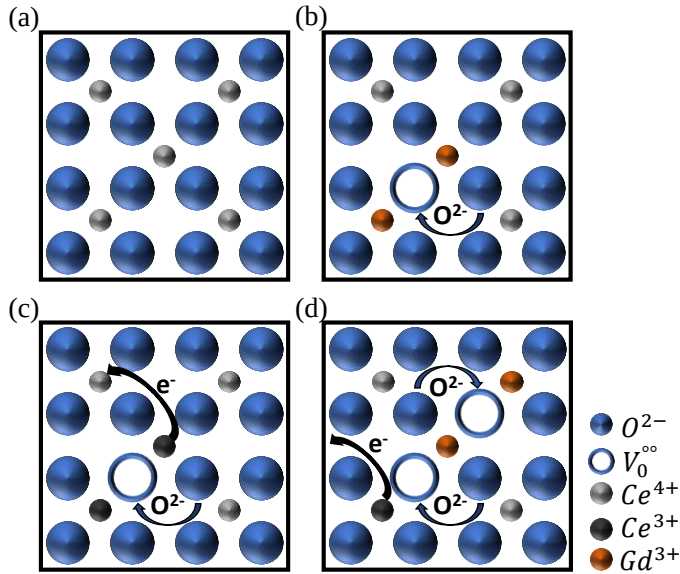


Abbildung 2.4: 2-D Darstellung der Kristallgitterstruktur von (a) CeO_2 und (b) $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-\frac{x}{2}-\delta}$ in oxidierender Atmosphäre und (c) $\text{CeO}_{2-\delta}$ und (d) $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-\frac{x}{2}-\delta}$ in reduzierender Atmosphäre in Anlehnung an [Mü23]. Durch den Sauerstoffausbau, eine teilweise Reduktion des Ce^{4+} oder eine Substitution durch Gd^{3+} werden Transportpfade für Sauerstoffionen und Elektronen ermöglicht.

Wobei μ_i die Mobilität der jeweiligen Spezies i und F die Faraday-Konstante beschreibt. Der Leitungsmechanismus von dotiertem Ceroxid in reduzierender Atmosphäre in (d) unterscheidet sich nur geringfügig von undotiertem Ceroxid (c) in der ionischen Leitfähigkeit, welche durch die Dotierung von Gadolinium erhöht ist [Bis09b].

2.2.3 Chemische Kapazität

Die chemische Kapazität des Ceroxids ist von der elektrischen Kapazität zu unterscheiden und wird durch die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie im Ceroxid hervorgerufen. Die chemische Kapazität beschreibt das Maß für die differentielle Speicherefähigkeit von Sauerstoff in einem Oxid [Hay12] oder anders ausgedrückt stellt sie die Speicherung von Energie in Form einer Änderung des chemischen Potentials einer Spezies im Material und nicht durch eine Änderung der Ladungsdichte im Material dar [Jam99]. Mathematisch kann sie über Gleichung 2.21 beschrieben werden

[Hay12, Nen20, Kaw02].

$$C_{\text{chem}} = -\frac{4 \cdot F^2 \cdot L_{\text{Elektrode}}}{V_m} \cdot \frac{d\delta}{d\mu_O} = \frac{-8 \cdot F^2}{V_m \cdot R \cdot T} \cdot \frac{d\delta}{d(\ln(pO_2))} \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt F die Faraday Konstante, $L_{\text{Elektrode}}$ die Elektrodendicke, V_m das molare Volumen, δ die Nichtstöchiometrie des Sauerstoffs im Material und μ_O das chemische Potential von Sauerstoff im Ceroxid. Des Weiteren stellt R die Gaskonstante dar und $\frac{d\delta}{d(\ln(pO_2))}$ die Änderungen der Nichtstöchiometrie über dem Sauerstoffpartialdruck. Auch über den letzten Term wird die Abhängigkeit der chemischen Kapazität über den Sauerstoffpartialdruck bestimmt, welche wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben $-\frac{1}{4}$ für dotiertes Ceroxid beträgt [Che14].

Die Messung der chemischen Kapazität ist über die elektrochemische Impedanzspektroskopie an Dünnschichten möglich, da der Gesamtpolarisationswiderstand durch die Ladungstransferreaktionsverluste (Oberflächenreaktion) dominiert wird. Die Bestimmung der chemischen Kapazität erfolgt in diesem Fall durch das Aufsummierung der lokalen chemischen Kapazitäten [Kaw02]. Die elektrische/elektrostatische Kapazität [Jam01] bzw. dielektrische Kapazität [Lai05] dagegen tritt allgemein an Grenzflächen auf und beschreibt dort die Ladungsträgeransammlung an der sogenannten Helmholtz-Doppelschicht bzw. die gespeicherte elektrische Energie in Form von polarisierten elektrischen Dipolen [Lai05]. Typischerweise unterscheiden sich nach **Jamnik et al.** [Jam01] die zwei Kapazitäten in ihren Zeitkonstanten und Größen. Die geringe Kapazität der elektrischen Kapazität führt zu geringen Zeitkonstanten, während die große Kapazität der chemischen Kapazität zu hohen Zeitkonstanten führt [Jam01, Irv90]. In ihrer Veröffentlichung zeigen **Irvine et al.** [Irv90] eine Tabelle, die Kapazitätswerte mit den jeweils verantwortlichen physikalischen Prozessen verknüpft. Während Korn-, Korngrenz- und Bulkprozesse Kapazitäten im Bereich 10^{-8} F bis 10^{-12} F zugeordnet werden, liegt die Kapazität der elektrochemischen Reaktion bei 10^{-4} F. Des Weiteren ist die chemische Kapazität proportional zum Volumen während die dielektrische Kapazität proportional zur Grenzfläche ist [Jam01].

2.2.4 Elektrochemische Aktivität

Die elektrochemische Reaktion bzw. die Ladungstransferreaktion in der Ni/GDC Brenngaselektrode kann theoretisch an der Dreiphasengrenze zwischen Nickel, GDC und Gasphase stattfinden, wie es in der Ni/YSZ Brenngaselektrode der Fall ist. Durch die Substitution von einem reinen Ionenleiter YSZ mit einem katalytisch aktiven Mischleiter GDC, kann die elektrochemisch aktive

Zone zusätzlich auf die Zweiphasengrenze zwischen GDC und Gasraum erweitert werden. Über den Ort der Reaktion oder in welchem Verhältnis die Reaktion an der TPB und DPB stattfindet wird in der Literatur diskutiert. Überwiegend wird die Zweiphasengrenze als dominierender Reaktionsort [Wil22, Chu12] genannt und soll deshalb im Folgenden näher beschrieben werden.

Die **elektrochemische Reaktion** von Wasserstoff an der **Cer-Oberfläche** kann über Gleichung 2.22 beschrieben werden, wobei $\text{Ce}_{\text{Ce}}^{\times}$ ein Ce^{4+} auf einem Cer-Platz darstellt, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ ein Sauerstoffion auf einem Sauerstoffplatz, Ce_{Ce}' ein Ce^{3+} auf einem Cer-Platz und $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ eine Sauerstoffleerstelle. $\text{H}_{2,\text{gas}}$ stellt das Edukt Wasserstoff dar und $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ das Produkt Wasserdampf [Wil22, Fen14, Tab18, Zha16].



Für den genauen Ablauf der Reaktion existieren in der Literatur leicht unterschiedliche Beschreibungen. **Williams et al.** [Wil22] beschreibt die Reaktion anhand der Mechanismen in Gleichung 2.23 bis Gleichung 2.27 für die Wasserdampfelektrolyse in GDC, wobei angenommen wird, dass die Elektrooxidation von Wasserstoff genau umgekehrt stattfindet [Fen14, Tab18]. In dieser Arbeit soll im Folgenden anhand Abbildung 2.5 die Elektrooxidation von Wasserstoff an der GDC Oberfläche beschrieben werden. Im ersten Schritt (1, Gleichung 2.23) findet die **Adsorption** von Wasserstoff auf der GDC Oberfläche statt.

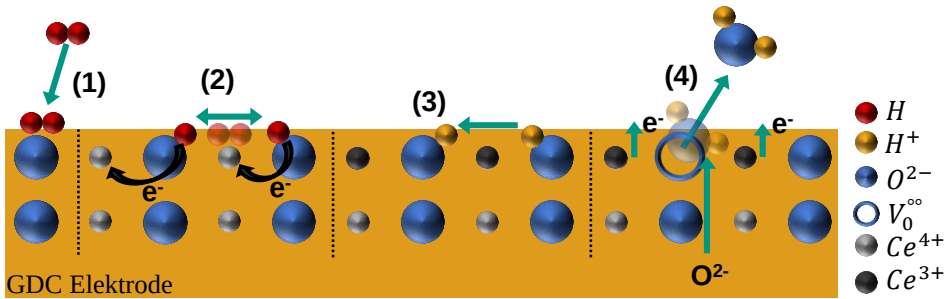
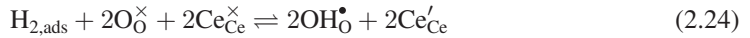


Abbildung 2.5: (1) Adsorption von Wasserstoff auf der GDC Oberfläche. (2) Dissoziation des adsorbierten Wasserstoffs und Bildung von Hydroxylgruppen mit zwei besetzten Sauerstoffplätzen und zwei Ce^{4+} Atomen. Reduktion der Ce^{4+} durch Abgabe von 2 Elektronen. (3) Assoziation von Wasserstoffionen. (4) Desorption von Wasserdampf und Ladungstransport.



Im zweiten Schritt (2, Gleichung 2.24) [Han14, Zha16, Tab18, Wil22] folgt die **Dissoziation** des adsorbierten Wasserstoffs. Der dissoziierte Wasserstoff bildet mit zwei besetzten Sauerstoffplätzen zwei Hydroxylgruppen ($2\text{OH}_\text{O}^\bullet$). Diese geben jeweils ein Elektron an die Ce^{4+} ($\text{Ce}_{\text{Ce}}^\times$) Atome ab und reduzieren sie damit zu Ce^{3+} (Ce'_{Ce}) (2). Der Elektronen- und Ionentransfer ist dabei als gekoppelt zu betrachten [Wil22].



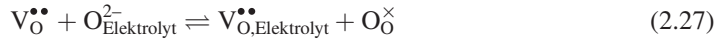
Der letzte Schritt beinhaltet die **Assoziation** der beiden Wasserstoffionen mit einem Sauerstoffion zu Wasserdampf (3), welcher über die Gasphase abtransportiert wird (4, Gleichung 2.25) [Han14, Zha16, Tab18, Wil22].



Neben der **Desorption** von Wasserdampf (4), werden die Elektronen lokalisiert an Cer-Ionen durch die Elektrode an den Stromableiter abgegeben (Gleichung 2.26)



und ein neues Sauerstoffion wandert über die Leerstellen an die GDC Oberfläche (Gleichung 2.27).



2.2.5 Schwefeltoleranz

Einer der größten Vorteile der Festoxidzelle ist die Möglichkeit der Verwendung verschiedener Brenngase im Brennstoffzellenbetrieb aufgrund der hohen Betriebstemperatur [Web21a]. Neben reinem Wasserstoff kann die Brennstoffzelle mit kohlenstoffhaltigen Brenngasen wie Biogas, Propan oder Erdgas betrieben werden. Ein Nachteil bei der Verwendung dieser Gase ist, dass sie oft mit geringen Mengen an Schwefel verunreinigt sind. Dieser tritt hauptsächlich als Schwefelwasserstoff in reduzierender Atmosphäre auf [Sas08]. Selbst bei der Vorschaltung einer Entschwefelungseinheit liegen die Schwefel Konzentrationen zwischen 0.1 und 10 ppm [Bri11], wobei 10 ppm einen Ausfall der Entschwefelungseinheit darstellt.

Die negativen Einflüsse einer Schwefelverunreinigung im Brenngas der Festoxid-Brennstoffzelle wurden bereits in vielen Studien aufgezeigt. Die folgende Literaturzusammenstellung wurde bereits in der Publikation [Kul24] in ähnlicher Weise dargestellt. Dabei weist die intensiv untersuchte Ni/YSZ Brenngaselektrode einen starken Einfluss auf den Polarisationswiderstand auf [Bri11, Die17, Web16, Web17, Kro12, Ras09, Hau14]. Bei Betriebstemperaturen über 700 °C zeigt die Ni/YSZ Elektrode bereits bei 0.5 ppm H₂S einen starken Leistungsverlust [Kro12], welcher einer gehinderten Elektrooxidation von Wasserstoff zugeschrieben wird. Der katalytische Effekt von Nickel ist in diesem Elektrodentyp zwingend für die Elektrooxidation von Wasserstoff erforderlich. Während der Präsenz von Schwefelwasserstoff im Brenngas findet eine Chemisorption von Schwefel auf der Nickeloberfläche statt und verringert die Aktivität an der Dreiphasengrenze (Nickel - YSZ - Gas). Dabei ist die Adsorption und Oxidation von Wasserstoff bzw. der Oberflächentransport stark eingeschränkt. [Kro12, Han08, Hun90, Bar01, Kro13b]

Es hat sich gezeigt, dass die Substitution von YSZ durch GDC die Schwefeltoleranz bei mittleren und hohen Betriebstemperaturen (750 °C bis 850 °C) deutlich erhöht [Web16, Web17, Sch12, Zha10, Gon07, Rie17b]. Je nach Betriebspunkt, Betriebsdauer und Schwefelkonzentration zeigt die Ni/GDC Brenngaselektrode eine komplette Reversibilität der Zellleistung [Bri11, Rie17b, Rie17c, Loh08]. Über den exakten Grund ist sich die Literatur noch nicht einig. Die erhöhte Toleranz wird der mischleitenden Eigenschaft von GDC zugeschrieben und der katalytischen Aktivität und der damit einhergehenden Elektrooxidation an der GDC Oberfläche. Die erste Hypothese besagt, dass adsorbierter Schwefel an der Dreiphasengrenze bzw. GDC Oberfläche zu SO₂ oxidiert [Sch12, Mir13, Xu11, Hay18]. SO₂ reagiert nachfolgend in der wasserstoffhaltigen Atmosphäre zu Schwefelwasserstoff und wird über die Gasphase abtransportiert. Eine zweite Erklärung beinhaltet die Diffusion von Schwefel in die GDC Phase [Ger16, Mul15, Mul07, Ove99].

Die Infiltration von Nickel bzw. Ceroxid in Form einer Nitratlösung in die poröse Brenngaselektrode und der darauffolgenden Bildung von Nanopartikeln während einer thermischen Behandlung zeigt in verschiedenen Studien einen positiven Effekt auf die Schwefeltoleranz von GDC-basierten Brenngaselektroden. Dabei wurden sowohl Ni/GDC Elektroden [Web16, Web17, Hay18] untersucht, als auch einphasige GDC Elektroden [Mir13, Kul23c, Kul24].

Mirfakhraei et al. [Mir13] zeigten eine Verbesserung der Schwefeltoleranz in einem Vergleich von einer GDC Elektrode und einer mit Nickel infiltrierten GDC Elektrode im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 800 °C bei einem Schwefelwasserstoffanteil von 10 ppm im Brenngas [Mir13]. Die genannten Gründe für die erhöhte Toleranz beinhalten eine Adsorption von Schwefel durch Nickel und damit eine Befreiung der GDC Oberfläche an welcher die Elektrooxidation ungehindert stattfinden kann. Eine zweite Begründung könnte die erhöhte Wasserdampf Bildung nahe der Nickelpartikel sein, welche den Abtransport von Schwefel über die Gasphase begünstigt. [Mir13]

Hays et al. [Hay18] präsentierten in einer Untersuchung von Ni/GDC Elektroden in einer Wasserstoff/Methan Atmosphäre mit 20 ppm Schwefelwasserstoff bei 650 °C, dass eine Infiltration von GDC sich positiv auf die Langzeitstabilität der Zelleistung auswirkt [Hay18]. Begründet wurde dieses Ergebnis mit einer erhöhten Anzahl an Reaktionsorten durch die GDC Nanopartikel, welche eine erhöhte Menge an Sauerstoff an die Reaktionszone transportieren. Dadurch ist die Reaktion von Schwefel zu SO₂ bzw. H₂S begünstigt. [Hay18]

Weber et al. [Web16] zeigten, dass eine kombinierte Infiltration bestehend aus Nickel und Ceroxid in Ni/GDC Elektroden zu einer erhöhten Schwefeltoleranz im Vergleich zur Infiltration beider Materialien einzeln führt [Web16]. Die Elektroden wurden dabei bei 750 °C in einem Modell-Dieselreformat betrieben, wobei CO durch H₂ und CO₂ durch H₂O ersetzt wurden. Durch den Verzicht von kohlenstoffhaltigen Gasen, konnten zusätzliche Effekte durch die Wassergas-Shift Reaktion vermieden werden [Hag13, He08, Kro12].

In dieser Arbeit wurden ebenfalls verschiedene GDC-basierte Elektroden in dem identischen Modell-Dieselreformat bei 600 °C untersucht. Es zeigte sich, dass sich eine GDC Zwischenschicht zwischen Ni/GDC Elektrode und YSZ Elektrolyt positiv auf den Polarisationswiderstand und die Schwefeltoleranz auswirkt. Weiterhin zeigt das Einbringen von Nickelpartikel auf der GDC Oberfläche eine Erhöhung der Schwefeltoleranz. Eine detaillierte Beschreibung erfolgt in Abschnitt A.4 und [Kul23c, Kul24].

2.3 Stand der Technik

Die intrinsischen Eigenschaften von Ceroxid in reduzierender Wasserstoffatmosphäre - elektronische und ionische Leitfähigkeit kombiniert mit der katalytischen Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Wasserstoff - zeigten bereits vor mehr als 30 Jahren die Möglichkeit zur Verwendung als Brenngaselektrode in der Hochtemperaturbrennstoffzelle auf [Min95]. In den folgenden Jahrzehnten erfolgten durch viele Forschungsgruppen intensive Untersuchungen. Heutzutage ist dotiertes Ceroxid wie YSZ industriell hauptsächlich als Cermet in der Verbindung mit elektronisch leitendem Nickel in Brenngaselektroden aufzufinden [Att05, Gro21, Rie19], obwohl die zuvor in diesem Kapitel aufgezeigten intrinsischen Eigenschaften eine Anwendung als einphasige Brenngaselektrode ermöglichen würden. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die Forschungsaktivitäten in der Ni/GDC Cermet bzw. GDC Elektrode gegeben und daraus die Fragestellungen dieser Arbeit abgeleitet werden.

2.3.1 Ni/GDC Cermet

Ni/GDC Cermet Elektroden finden, wie Tabelle 2.2 zu entnehmen, in vielen Unternehmen und Forschungseinrichtungen bereits Anwendung und zählen zum *industriellen Standard*.

Tabelle 2.2: Überblick über Aktivitäten in der Industrie und Forschung im Bereich Ni/GDC Cermet Elektroden. Ergänzend werden für jede Industrie- und Forschungseinrichtung beispielhafte Veröffentlichungen genannt, die thematisch in Zusammenhang stehen. Dabei besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit.

Unternehmen / Forschungseinrichtung	Standort	Veröffentlichungen
Sunfire GmbH	Deutschland	[Gro21, Kul23b, Gei19, Rie25, Esa24]
Ceres Power	Großbritannien	[Lea21, Att05, Hja23]
Robert Bosch GmbH	Deutschland	[Lea21]
Hexis AG	Schweiz	[Bat01, Gol25]
Kerafol	Deutschland	[Ker]
Fraunhofer IKTS	Deutschland	[Rie24]

Zu den bekannten Unternehmen auf diesem Gebiet zählen die Sunfire GmbH in Deutschland und Ceres Power Ltd. in Großbritannien. Während sich die Sunfire GmbH [Gei19] seit mehreren Jahren auf die Hochtemperaturelektrolyse bei Temperaturen über 800 °C spezialisiert hat, entwickelt Ceres Power Ltd. [Lea21, Hja23] Festoxidzellen für Brennstoffzellen und Elektrolyseure im Bereich 500 °C bis 600 °C und arbeiten in Kooperation mit Unternehmen wie Weichai Power Co

Ltd., Shell, Doosan Fuel Cells, Delta Electronics, Denso Corporation und Thermax an vollständigen Systemen [Cer]. Sowohl die Firma Hexis AG (Schweiz), als auch die Robert Bosch GmbH (Deutschland) haben ihre Aktivitäten im Bereich der SOFC (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) innerhalb des Zeitraums der vorliegenden Arbeit eingestellt. Die Firma Kerafol (Deutschland) [Ker] hat sich auf die Herstellung von Festoxidzell-Komponenten spezialisiert und bietet einen kommerziellen Vertrieb für Glaslot, Elektrolyte und fertige Einzelzellen mit Ni/GDC Elektroden an. Im Mai 2025 wurde durch eine strategische Partnerschaft zwischen dem Fraunhofer IKTS und der Firma Thyssenkrupp nucera eine Pilotfertigungsanlage für die SOEC (engl. *solid oxide electrolysis cell*, SOEC) Technologie in Deutschland in Betrieb genommen [Thy].

Die ersten Langzeittests im Elektrolysebetrieb von Zellen mit Ni/GDC Elektroden weisen Alterungen bis zu $< 0.5 \% \text{ kh}^{-1}$ [Sch17, Rie25, Lan20] und eine Wasserstoffproduktion von 38 kW h kg^{-1} [Hja23] auf und übertreffen damit bereits die Ziele des europäischen Wasserstoffplans (*clean hydrogen joint undertaking*) [Cle]. Dennoch zeigen sich unter bestimmten Betriebsbedingungen hohe Degradationsraten aufgrund von Silizium- [Rie25] und Schwefelvergiftungen [Rie23], sowie Nickelmigration [Rie20] und Rissen im Elektrolyten aufgrund elektro-chemisch-mechanisch induzierten Spannungen [Len22]. Mit einer Alterungsrate von $0.2 \% \text{ kh}^{-1}$ erfüllt Ceres Power Ltd. [Lea21] auch im Brennstoffzellenbetrieb die Forderungen der Degradationsrate des europäischen Wasserstoffplans [Cle]. Dennoch wird auch im Brennstoffzellenbetrieb über Degradationen, verursacht durch sehr hohe Schwefelkonzentrationen [Rie17a] oder durch Nickelmigration bzw. „nickel depletion“, was ein Verschwinden von Nickel aus der hoch elektrochemisch aktiven Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche bedeutet [Zek17], berichtet.

Weiterhin ist der Ablauf und Ort der elektrochemischen Reaktion und damit der Funktionszusammenhang zwischen Nickel und GDC noch nicht abschließend geklärt. Da sowohl GDC als auch Nickel katalytisch aktiv sind, könnte die Reaktion an der Zweiphasengrenze zwischen GDC und Gasraum stattfinden oder an der Dreiphasengrenze zwischen Nickel, GDC und Gasraum. Speziell in typischen Ni/GDC Brenngaselektroden, welche zusätzlich über eine poröse GDC Zwischenschicht zwischen Ni/GDC und Elektrolyt verfügen, stellt sich die Frage nach dem Reaktionsort, da die GDC Zwischenschicht auch elektrochemisch aktiv sein könnte [Liu23b, Liu24]. Untersuchungen an einphasigen GDC Elektroden zeigen, dass sich der Widerstand durch die Anwesenheit von Nickel stark verringert [Pri02a, Mir13, Web16]. Andere Studien zeigen jedoch, dass die elektrochemische Reaktion an der GDC Oberfläche durch die Anwesenheit eines Katalysators wie Nickel oder Platin nicht signifikant beeinflusst wird [Chu12].

Tabelle 2.3: Überblick über Degradationsmechanismen der Ni/GDC Brenngaselektrode. Sowohl im Betrieb als Brennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC), als auch Elektrolyseur (engl. *solid oxide electrolysis cell*, SOEC) können je nach Betriebspunkt hohe Alterungsraten auftreten.

Degradationsart	Betriebsart	Degradation U_{Zelle}	Bemerkung	Quelle
Schwefel	SOFC	$\sim 15\%$ nach 90h	10 ppb S	[Rie17a]
	SOEC	19 % nach 60h	< 100 ppb S	[Rie23]
Silizium	SOEC	$4.9\% \text{ kh}^{-1}$	43 ppb SiO_2	[Rie25]
Nickelmigration	SOFC	-	20 000 h - 6 μm <i>nickel depletion</i>	[Zek17]
	SOEC	$1.1\% \text{ kh}^{-1}$	-	[Rie20]
Rissbildung	SOEC	11 % (OCV)	Elektro-chemisch-mechanische Spannungen	[Len22]

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass Ni/GDC zwar bereits seit mehreren Jahren zum „industriellen Standard“ zählt und die Forderungen zur Degradation je nach Betriebsparameter erfüllt werden können, die elektrochemischen Prozesse jedoch bis heute nicht im Detail verstanden sind. Das Verständnis dieser stellt eine essentielle Aufgabe dar, um steigende Anforderungen an das System [Cle], wie Langzeitstabilität, Wasserstoff- und Stromproduktion sowie höhere Toleranzen gegenüber Verunreinigungen zu erfüllen. Für ein besseres Verständnis der elektrochemischen Prozesse eignen sich speziell hergestellte Modellelektroden aus einphasigem GDC, welche bereits seit vielen Jahren in der Literatur zu finden sind.

2.3.2 GDC als poröse einphasige Brenngaselektrode

In der Forschung befassen sich unterschiedliche Gruppen seit mehr als 20 Jahren mit der Verwendung von dotiertem Ceroxid als einphasige Elektrode. Begründet wird der Verzicht auf Nickel mit der erhöhten Toleranz gegenüber Schwefelvergiftung und Kohlenstoffablagerung, sowie Nickel Agglomeration und Migration. Auch während eines Redox-Zyklus könnte der geringe Anteil an Nickel von Vorteil sein. Im folgenden Abschnitt soll eine kurze Zusammenfassung über die Forschung an einphasigen GDC Elektroden gegeben werden.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Ceroxid wurde bereits vor über 65 Jahren berichtet. In einer Studie über verschiedene oxidische Halbleiter untersucht bei hohen Betriebstemperaturen

($\sim 1000^\circ\text{C}$), extrahierte **Rudolph** [Rud58] eine Abhängigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck von $\frac{-1}{5.7}$ und ordnete Ceroxid den Halbleitern des Typs n zu. Die Entdeckung der ionischen Leitfähigkeit in Ceroxid erfolgte in den folgenden Jahren. Beide Leitungsmechanismen wurden in den darauffolgenden Jahren durch intensive Forschung mehrfach bestätigt. Eine Übersichtsarbeit über die elektrischen Eigenschaften von Ceroxid findet sich in [Mog00].

Tabelle 2.4: Überblick der zu diesem Zeitpunkt bekannten Veröffentlichungen über poröse einphasige GDC Elektroden. Es besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit.

Universität	Standort	Veröffentlichungen
Technische Universität Dänemark	Dänemark	[Mog89, Mar99a, Pri02a]
Universität in Calgary	Kanada	[Mir11, Mir13]
Karlsruher Institut für Technologie	Deutschland	[Web16, Kul23c, Kul23a, Kul24, Kul25]
Universität in Twente	Niederlande	[Sha23]
Forschungszentrum Jülich	Deutschland	[Uec23, Uec24]
Technische Universität Wien	Österreich	[Nen21]

Nach Minh und Takahashi finden sich die ersten Berichte über die elektrochemische Aktivität von dotiertem Ceroxid bereits in den 1960iger Jahren von **Takahashi et al.** [Min95]. Einige Jahre später zeigten **Mogensen et al.** [Mog89], dass die Elektrooxidation von Wasserstoff und Methan an einer Komposit-Elektrode aus GDC und YSZ in Präsenz von Platin möglich ist. Es kam die Frage auf, ob die katalytische Aktivität von Ceroxid auch ohne bekannte Katalysatoren wie Platin möglich ist und für eine Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle ausreicht. **Marina et al.** [Mar99b, Mar99a] untersuchten GDC Elektroden in einer Vollzelle mit einem Stromsammler aus Gold, welches als katalytisch inert gilt [Cho19] und stellte dabei fest, dass für die Oxidation von Methan ein Katalysator wie Platin notwendig ist und die alleinige katalytische Aktivität von GDC nicht ausreicht. Die katalytische Aktivität von GDC in einer Wasserstoffatmosphäre wurde von **Primdahl et al.** [Pri02a] anhand von symmetrischen Zellen untersucht, welche mit einem Komposit aus Gold und GDC kontaktiert waren. Im Gegensatz zu der geringen Aktivität in Methan zeigte sich hier eine katalytische Aktivität des GDC (1000°C), welche sich jedoch zu geringeren Betriebstemperaturen (700°C) deutlich verringerte wie in Tabelle 2.5 gezeigt. Der Polarisationswiderstand (Verluste, welche hauptsächlich innerhalb der Elektrode auftreten) erhöhte sich innerhalb von 300°C um ca. zwei Größenordnungen. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen mit Stromsammler, wurde von **Weber et al.** [Web16] eine GDC Elektrode ohne Stromsammler betrieben. Vor der Vermessung der GDC Elektroden wurde das komplette Zellgehäuse von Katalysatoren gereinigt und die Kontaktierung erfolgte mittels eines inerten Goldnetzes. Bei 750°C wies die GDC Elektrode in einer Vollzelle mit

LSCF Kathode einen Polarisationswiderstand von $140 \Omega\text{cm}^2$ auf. Der erhöhte Widerstand ist unter anderem durch die vergleichsweise geringe elektronische Leitfähigkeit gegenüber Metallen in einem Cermet zu erklären. Aufgrund der geringen Querleitfähigkeit der Elektrode ist nur ein Teil der Elektrode elektrochemisch aktiv, was sich in einem erhöhten ohmschen Widerstand (Verluste, welche hauptsächlich durch den Elektrolyten verursacht werden) bemerkbar machte. Nach der Normierung mittels des theoretischen ohmschen Widerstandes ergibt sich ein Polarisationswiderstand von $3.31 \Omega\text{cm}^2$ bei 750°C in einem Modell-Dieselreformat ohne CO/CO_2 von $25/25/50 \text{ H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$. Der reduzierte Widerstand gegenüber den Ergebnissen von **Primdahl et al.** kann viele Gründe haben, wie beispielsweise eine unterschiedliche Mikrostruktur, Schichtdicke, Gaszusammensetzung oder Dotierung des GDCs. In den Jahren 2023/2024 zeigten zwei Forschungsgruppen Interesse an katalysatorfreien, mit Gold Stromsampler kontaktierten, GDC Elektroden für die Hochtemperatur CO_2 Elektrolyse [Sha23, Uec24] bei Temperaturen bis zu 900°C und erzielten Elektrodenwiderstände von $\ll 1 \Omega\text{cm}^2$.

Die hohen Betriebstemperaturen von deutlich über 700°C bringen neben der verbesserten Kinetik der Verlustprozesse auch einige Nachteile mit sich. Unter anderem führen die Temperaturen zu einer erhöhten Degradation der Systemmaterialien und die Auswahl an Materialien ist begrenzt. Eine verringerte Betriebstemperatur von $\leq 700^\circ\text{C}$ erlaubt die Verwendung von günstigeren Materialien für den Stack und BOP (engl. *balance of plant*, BOP), welche alle Bauteile im Brennstoffzellensystem beinhaltet, wie Pumpen, Sensoren, Wärmetauscher, Kompressor, Befeuchter, etc. Die geringeren Betriebstemperaturen führen jedoch auch zu stark erhöhten Verlusten in der Zelle, insbesondere bei der Verwendung einer einphasigen GDC Brenngaselektrode [Pri02a]. Die Gruppe um **Watanabe** hat für den Betrieb bei geringen Betriebstemperaturen ein neues Konzept zum Design der Brenngaselektrode veröffentlicht [Wat94, Uch96, Uch98, Sae94]. Das Konzept beinhaltet das Einbringen von geringen Mengen an Edelmetallen oder Nickel in eine mischleitende SDC (Samarium dotiertes Ceroxid) Elektrode, welche als einzelne Partikel auf der SDC Oberfläche auftauchen. Es wird vermutet, dass die einzelnen Partikel sehr viel aktiver sind, als große Partikel in einem Cermet wie Ni/YSZ. Da die Edelmetallpartikel auf einer mischleitenden Oberfläche fein verteilt sind, vergrößert sich die Reaktionszone stark im Gegensatz zu einem Cermet aus Ni/YSZ. Die Abstände zwischen den Dreiphasengrenzpunkten sind im Falle des fein verteilten Nickels deutlich geringer im Vergleich zur Ni/YSZ Cermet Elektrode. Seit dieser Veröffentlichung erschienen viele Studien, die über die Leistungserhöhung einer Elektrode mit Partikeln aus einem katalytisch aktiven Material wie Nickel und/oder Ceroxid berichten [Mir13, Hay18, Pri02a, Pri02b, Web16, Web17, Kul23c, Kul24, Dog19, Jia12, Bab09, Nie16, Gor13, Kle11, Jan17, Liu23a, Lom13, Lom14, Cad24, Kur07, Yun10, Tuc07]. Die folgenden Abschnitte geben einen detaillierteren Auszug aus einigen Veröffentlichungen zu einphasigen

GDC Elektroden in den letzten 20 Jahren.

Primdahl et al. [Pri02a] untersuchten einphasige GDC Elektroden auf 8YSZ im symmetrischen Aufbau gesintert bei geringer Sintertemperatur von 1100 °C, um Zweitphasenbildung an der Grenzfläche GDC/YSZ zu vermeiden. Die GDC Elektroden wurden durch ein Komposit aus Au und GDC kontaktiert, um Einflüsse von Katalysatoren zu vermeiden. Die Verwendung eines Stapelaufbaus aus drei Zellen, wobei die Charakterisierung nur an der mittleren Zelle erfolgte, verringert die Gasdiffusionsverluste deutlich. Die einphasigen GDC Elektroden wurden teilweise mittels einer Nickel-Nitrat Lösung imprägniert. Die Nickelpartikel erschienen nach der Kalzinierung und Reduktion als Nanopartikel auf der GDC Oberfläche und bildeten keine perkolierende Nickelmatrix aus. Der Einfluss von Nickel auf die Elektrodenleistung wurde dadurch auf den katalytischen Effekt reduziert. Über die elektrochemische Impedanzspektroskopie konnte eine drastische Verringerung des Widerstands durch die Zugabe von Nickel festgestellt werden, wie in Tabelle 2.5 gezeigt. Diese Verbesserung wurde der verbesserten Wasserstoff Adsorption und/o-der Dissoziation von Wasserstoff zugeordnet und mit einem parallelen Reaktionspfad begründet [Pri02a]. Dieser vermeidet die Limitierung der Reaktion durch die Adsorption von Wasserstoff an der GDC Oberfläche, welche stattdessen über die Nickeloberfläche stattfindet und stellt damit einen Bypass dar [Pri02b].

Mirfakhraei et al. [Mir11, Mir13] knüpften an der Arbeit von **Primdahl et al.** [Pri02a] an und untersuchten GDC Elektroden mit und ohne Nickelpartikel kontaktiert mit einem Au-Stromsammel bei Temperaturen zwischen 800 °C und 500 °C in einem Halbzellen Aufbau mit Platinreferenzelektrode. Die Sintertemperatur betrug 1250 °C. Des Weiteren analysierten sie den Einfluss von Nickelpartikel auf die Schwefeltoleranz von GDC Elektroden. Der Nickelgehalt war wie bei **Primdahl et al.** [Pri02a] sehr gering und es konnte eine gleichmäßige Verteilung von isolierten Partikeln auf der GDC Oberfläche erreicht werden. Neben der drastischen Verringerung des Polarisationswiderstands durch Nickel, wie schon **Primdahl et al.** [Pri02a] gezeigt haben, konnte auch die Schwefeltoleranz signifikant verbessert werden. Begründet wurde die erhöhte Toleranz durch das Nickel, welches als Schwefel-Adsorber dienen könnte und damit die GDC Oberfläche von Schwefel befreit. Außerdem könnte durch die verbesserte Reaktion mehr Wasserdampf an der Dreiphasengrenze gebildet werden, welches das adsorbierte Schwefel abtransportiert.

Eine Verbesserung des Polarisationswiderstands einphasiger GDC Elektroden durch die Anwesenheit von Nickel konnten auch **Weber et al.** [Web16] während Untersuchungen an Vollzellen bei 750 °C feststellen. Hier reduzierte sich der Polarisationswiderstand nur durch eine Kontaktierung der GDC Elektrode über ein Nickelnetz um bereits eine Größenordnung (Tabelle 2.5).

Die Reduktion wurde auch hier durch die katalytische Aktivität von Nickel und die Erhöhung der Anzahl an Dreiphasengrenzpunkten erklärt [Web16].

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass reines GDC über eine katalytische Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Wasserstoff [Pri02a, Uec23] und Kohlenmonoxid [Sha23, Uec24] verfügt und als einphasige Elektrode besonders bei hohen Betriebstemperaturen betrieben werden kann. Da der Trend zu geringeren Betriebstemperaturen geht [Lea13], muss die katalytische Aktivität gesteigert werden. Ein vielversprechender Ansatz ist das Einbringen von geringen Mengen an Nickel, welche zu einer signifikanten Reduktion des Polarisationswiderstands führen.

Zu Beginn dieser Arbeit im Jahr 2021 wurde der Einfluss von Nickel auf den Verlust, welcher durch die Oberflächenreaktion an einphasigem GDC entsteht in der Literatur [Pri02a, Mir13, Web16] nur mittels semiempirischer Impedanzmodelle untersucht, welche keine Auftrennung der Prozesse innerhalb der Elektrode zulassen. In der vorliegenden Arbeit soll ein physikochemisch motiviertes Impedanzmodell entwickelt werden, welches eine separate Analyse der einzelnen Verlustprozesse in der Elektrode, wie die elektronische und ionische Leitung in GDC, die elektrochemische Reaktion und die überlagerte Gasdiffusion, ermöglicht. Damit soll der Einfluss von Nickel isoliert auf die Oberflächenreaktion in der einphasigen GDC Elektrode untersucht werden und damit die Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC näher beleuchtet werden. Nickel wird dabei durch eine Stromsammelerschicht, welche zur elektronischen Kontaktierung auf die Zelle aufgebracht wird, und durch Infiltration von Nickel in die GDC Elektrode eingebracht.

Zur Analyse und Simulation von Impedanzspektren poröser einphasiger GDC Elektroden veröffentlichten seit Beginn dieser Arbeit, drei andere Forschungsgruppen ihre Erkenntnisse. Dies verdeutlicht die Bedeutung und Aktualität dieser Dissertation. **Nenning et al.** [Nen21] (2021) und **Shaur et al.** [Sha23] (2023) entwickelten jeweils ein Impedanzmodell auf Basis eines Kettenleitermodells zur Simulation und Analyse von Impedanzspektren im $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ bzw. CO/CO_2 Betrieb. Eine detaillierte Beschreibung der Modelle und einen Überblick über den Stand der Technik im Bereich der Kettenleitermodellierung von (Ni/) GDC erfolgt in Abschnitt 4.1.3. Weiterhin erschienen den Jahren 2023 und 2024 von **Uecker et al.** [Uec23, Uec24] zwei Veröffentlichungen zur H_2O und CO_2 Elektrolyse mittels einphasiger GDC Elektroden, welche durch ein empirisches Ersatzschaltbildmodell untersucht wurden.

Tabelle 2.5: Literaturübersicht zu Untersuchungen an einphasigen GDC Brenngaselektroden ohne und mit infiltriertem Nickel. Werte des Polarisationswiderstands ASR_{pol} stammen, falls vorhanden aus angegebenen Tabellen oder wurden mittels Origin „Digitalisierer“ ausgelesen.

Elektrode + Kontaktierung	Zelltyp	T / °C	Gaszusammensetzung	$ASR_{pol} / \Omega\text{cm}^2$	Quelle
GDC + Au/GDC Stromsammler	Vollzelle (LSM-YSZ)	1000	91/1/90 H ₂ /H ₂ O/N ₂	0.4 - 0.8	[Mar99a]
GDC + Au/GDC Stromsammler	symmetrisch	1000	97/3 H ₂ /H ₂ O	0.25	[Pri02a]
GDC + Au/GDC Stromsammler	symmetrisch	700	97/3 H ₂ /H ₂ O	12.43	[Pri02a]
GDC + Au/GDC Stromsammler	symmetrisch	850	97/3 H ₂ /H ₂ O	1.26	[Pri02a]
GDC/Ni inf. + Au/GDC Stromsammler	symmetrisch	850	97/3 H ₂ /H ₂ O	0.36	[Pri02a]
GDC + Au Stromsammler	Dreielektroden-Aufbau	700	97/3 H ₂ /H ₂ O/N ₂	1.95	[Mir13]
GDC/Ni inf. + Au Stromsammler	Dreielektroden-Aufbau	700	97/3 H ₂ /H ₂ O/N ₂	0.87	[Mir13]
GDC + Au Netz	Vollzelle (LSCF)	750	25/25/50 H ₂ /H ₂ O/N ₂	3.31	[Web16]
GDC + Ni Netz	Vollzelle (LSCF)	750	25/25/50 H ₂ /H ₂ O/N ₂	0.47	[Web16]
GDC + GDC/Pt + Pt Stromsammler	Vollzelle (LSCF)	600	58/42 H ₂ /H ₂ O	0.2	[Nen21]
GDC + Au Stromsammler	symmetrisch	750	50/50 CO/CO ₂	0.19	[Sha23]
GDC + Au Stromsammler	symmetrisch	700	50/50 CO/CO ₂	0.26	[Sha23]
GDC + Au Stromsammler	Vollzelle (LSCF)	750	50/50 H ₂ /H ₂ O	1.51	[Uec23]
GDC + Au Stromsammler	Vollzelle (LSCF)	900	20/80 CO/CO ₂	0.53	[Uec24]
GDC + Au Stromsammler	Vollzelle (LSCF)	750	20/80 CO/CO ₂	1.73	[Uec24]

3 Experimentelle und Analysemethoden

Zur Herstellung und Charakterisierung der Brenngaselektroden werden in dieser Arbeit verschiedene experimentelle Methoden eingesetzt. Der erste Abschnitt 3.1 beinhaltet die Probenpräparation der SOC Einzelzellen und Leitfähigkeitsproben. Methoden wie das Siebdruckverfahren, die thermische Behandlung (Sintern) und die Vakuuminfiltration finden Anwendung. Die verwendeten Messplätze und Messskripte werden in Abschnitt 3.2 detailliert beschrieben. Anschließend folgt eine Einführung in die Messtechniken und in die Datenauswertung in Abschnitt 3.3. Die Erläuterung der analytischen Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie, FIB-REM Tomographie und die energiedispersive Röntgenspektroskopie folgen in Abschnitt 3.4. Abschnitt 3.5 stellt die Überprüfung der Messdatenqualität dar.

3.1 Probenpräparation

Zur Untersuchung unterschiedlicher GDC-basierter Elektrodendesigns stellt die Probenpräparation den ersten Schritt im Gesamtprozess dar. Um Verlustprozesse der Luftelektrode im Impedanzspektrum ausschließen zu können, werden im Rahmen dieser Arbeit symmetrische Zellen mit Brenngaselektroden auf einem 8YSZ-Elektrolyten hergestellt. Durch eine systematische Variation der Herstellungsparameter wie Sintertemperatur und Anteil an infiltriertem Nickel sowie der Schichtdicke der Elektroden soll ein tiefes Verständnis über den Ladungstransferprozess in GDC-basierten Elektroden erlangt werden. Eine Variation der Sintertemperatur ermöglicht eine Variation der aktiven GDC Oberfläche, welche in direktem Zusammenhang mit den Ladungstransferwiderstand steht. Eine systematische Erhöhung der Anzahl an isolierten Nickel Nanopartikeln auf der GDC Oberfläche, erlaubt eine Untersuchung des katalytischen Einflusses von Nickel auf den Ladungstransferprozess und damit auf den Funktionszusammenhang zwischen Nickel und GDC. Die Variation der Schichtdicke erlaubt einen Einblick in die Ausdehnung des elektrochemisch aktiven Elektrodenvolumens.

3.1.1 Siebdruck

Das Siebdruckverfahren dient in dieser Arbeit zur Herstellung der untersuchten Modellelektroden und Leitfähigkeitsproben. Die verwendeten GDC-Pasten für die Herstellung der Elektroden (interne Bezeichnung PS – BL – 2014 – 01_EA44/08) und der Leitfähigkeitsproben (identische Herstellung zur GDC-Paste für die Elektroden) wurden am *Forschungszentrum Jülich (Deutschland)* hergestellt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Beide Pasten bestehen aus Pulver der Firma *Treibacher (Österreich)* mit der Stöchiometrie $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9-\delta}$, dem Bindemittel Ethylcellulose und einem Lösungsmittel, welches auf Terpeneol basiert [Mai05]. Die Korngrößenverteilung beträgt $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$. Die NiO-Paste, welche als Stromsammlerschicht verwendet wird, wurde von der Firma *Kceracell (Südkorea)* erworben. Die Paste zur Erstellung der Gold-Stromsammlerschicht stammt von der Firma *Degussa Metals Catalysts Cerdec AG, dmc² (Deutschland)*. Die Herstellung der Paste, welche für die Pt-Elektrode verwendet wurde, erfolgt am IAM-ET. Eine reproduzierbare Herstellung der 1 cm^2 Elektroden erfordert die Arbeit in einem Reinraum (VDI 2083 Klassifizierung 4) an einer automatisierten Siebdruckanlage (*EKRA M2 der Firma ASYS, Deutschland*).

Das Siebdruckverfahren stellt ein Druckverfahren dar, bei dem die Paste durch ein feinmaschiges Sieb auf das Trägersubstrat (8YSZ) aufgebracht wird. Das Sieb fungiert als Schablone mit einem $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ Ausschnitt. Ein Gummirakel streicht die Paste mit einer definierten Geschwindigkeit/Druck über das Sieb. Die Krafteinwirkung auf die Paste führt zu einer Verringerung der Viskosität (Thixotropie) wodurch ein gleichmäßiges Drucken auf das Substrat ermöglicht ist. Nach der Krafteinwirkung erhöht sich die Viskosität wodurch das Drucken von scharfen Kanten ermöglicht wird. Neben Rakelgeschwindigkeit und Druck lässt sich auch über den Abstand von Sieb und Substrat, dem sogenannten Absprung, die Schichtdicke beeinflussen. Die Siebdruckparameter zum Druck der GDC Schicht mit einer Dicke von $5 \mu\text{m}$ und zum Druck der Leitfähigkeitsprobe wurden aus einer vorangegangenen Doktorarbeit am IAM-ET [Sza19] übernommen. Der Absprung betrug 0.9 mm , der Rakeldruck 40 N und die Druckgeschwindigkeit 40 mm s^{-1} . Das Drucken der GDC Schicht mit einer Dicke von $8 \mu\text{m}$ erfolgte mit einem höheren Absprung von 1.2 mm und einem geringeren Druck von 30 N . Aufgrund der geringeren Viskosität der NiO-Paste haben sich die Parameter 0 mm für den Absprung, 50 N für den Rakeldruck und 60 mm s^{-1} für die Druckgeschwindigkeit als Optimum erwiesen. Der Gold Stromsammler wurde ebenfalls mittels Siebdruck auf die GDC Elektrode aufgebracht. Ein optimales Ergebnis wurde mit einem Absprung von 0.25 mm , einem Rakeldruck von 50 N und einer Druckgeschwindigkeit von 80 mm s^{-1} nach vorne und 50 mm s^{-1} zurück erreicht. Die Kontaktierung der 8YSZ Elektrolyte zur Referenzmessung des ohmschen Widerstands erfolgte durch einen Platin Stromsammler, welcher mit einem Absprung von 0.35 mm , einem Rakeldruck von 50 N und einer

Druckgeschwindigkeit 40 mm s^{-1} aufgebracht wurde. Eine Liste aller Druckparameter befindet sich in Tabelle 3.1. Nach jedem Druckvorgang unabhängig von der verwendeten Paste folgt ein Trocknungsprozess bei 70°C für 24 h in Luft. Der verwendete Ofen stammt von der Firma *Memmert GmbH + Co. KG. (Deutschland)*. Für das Drucken von dickeren Schichten hat sich in dieser Arbeit anstatt das Ändern der Druckparameter, ein mehrmaliges Drucken der Schichten mit zwischenzeitlichem Trocknungsprozess bzw. die Verwendung von Sieben mit unterschiedlicher Nassschichtfilmdicke als zielführend erwiesen. Nach jedem Prozessschritt wurde das Gewicht der Probe gemessen, um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1: Das Drucken der GDC Schicht und der drei verschiedenen Stromsammlerschichten (Nickel, Gold und Platin) erfolgt mittels des Siebdruckverfahrens. In dieser Tabelle ist die jeweils verwendete Paste, das Sieb mit interner Nummerierung und die Siebdruckparameter wie Absprung, Druck und Geschwindigkeit aufgelistet.

Verwendung	Interne Pastenbezeichnung	Sieb	Absprung mm	Druck N	Geschwindigkeit mm s^{-1}
Leitfähigkeitsprobe	GDC FZJ WLSOFC	SOFC55	0.9	40	40 / 40
GDC Schicht $5 \mu\text{m}$	PS-BL-2014-01_EA44/08	CGO	0.9	40	40 / 40
GDC Schicht $8 \mu\text{m}$	PS-BL-2014-01_EA44/08	SOFC88	1.2	30	40 / 40
Ni Stromsammler	NiO Kceracell	SOFC90	0	50	60 / 60
Au Stromsammler	dmc ² Goldpaste 35/03	SOFC86	0.25	50	80 / 50
Pt Stromsammler	Pt 2017	SOFC29	0.9	50	40 / 40

3.1.2 Thermische Behandlung

Im Folgenden soll eine kurze Beschreibung über die Triebkräfte und Phänomene bei einer thermischen Behandlung bzw. Sintern gegeben werden. Auf detaillierte Beschreibungen wird an diesem Punkt verzichtet und auf [Sal07] verwiesen. Das Sinterverfahren dient im Allgemeinen zur Verfestigung und Verdichtung der Partikel eines Pulvers / einer Paste zu einem Festkörper. In der Festoxidzelle wird das Sintern zur Ausbildung der porösen bzw. dichten Mikrostruktur und für den mechanischen Verbund zwischen Elektrodenschichten und Elektrolyt genutzt. Über die Sinterparameter wie Sintertemperatur und Sinterzeit lässt sich die Mikrostruktur entsprechend ihrer späteren Funktion einstellen. Die Analyse und Quantifizierung der Mikrostruktur und Versinterung der Elektroden erfolgte in dieser Arbeit mittels des Rasterelektronenmikroskops. Im Allgemeinen nutzt das Sinterverfahren die hohe Oberflächenenergie des Pulvers (sphärische Partikel). Ab einer Temperatur von 1000°C (deutlich unterhalb des Schmelzpunktes) führt das Sintern zu einer Vergrößerung der Partikel und zu einer Minimierung der freien Enthalpie in Form

von Oberflächenenergie. Volumendiffusion und Oberflächendiffusion führen zu einem Verbund der einzelnen Partikel und es bilden sich sogenannte Sinterhalse aus. Während des Sinterprozesses erhöht sich die Dichte der Schicht durch Auffüllen der Porenräume und Vergrößerung der Partikel. Die daraus folgende Verringerung des Volumens wird in der Fachsprache als Schwindung bezeichnet. Eine Erhöhung der Sintertemperatur und/oder Sinterzeit begünstigt die Schwindung.

Die thermische Behandlung der GDC Schicht und des Platin Stromsammlers erfolgte nach dem beidseitigen Drucken in einem Sinterofen der Firma *Nabertherm (Deutschland)* in Umgebungsluft und automatisiert durch die Verwendung eines Skripts. Für die GDC-Elektroden wurde eine relativ geringe Sintertemperatur ab 1000 °C gewählt, um eine möglichst hohe GDC Oberfläche zu erreichen. Zur Untersuchung des Einflusses der Oberfläche auf die elektrochemische Aktivität diente eine schrittweise Erhöhung der Sintertemperatur um jeweils 100 °C bis 1300 °C. Die GDC Schicht der Leitfähigkeitsprobe wurde bei 1300 °C gesintert. Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht aller Parameter. Die Sinterung der NiO- und Au-Stromsammlerschicht erfolgte *in-situ* im SOFC-Prüfstand bei 800 °C in Stickstoff bzw. in Wasserstoff (Umwandlung von NiO in metallisches Nickel). Zur Sicherstellung einer hohen Reproduzierbarkeit während der gesamten Arbeit kam für den Sinterprozess ein identischer, skriptgesteuerter Sinterofen (interne Bezeichnung: NaReUn) bzw. SOFC-Prüfstand (SOFC 9) zum Einsatz.

Tabelle 3.2: Der Sinterprozess unterscheidet sich je nach Schicht. Während die GDC Elektroden und die Ni bzw. Gold-Stromsammler bei einer Endtemperatur gesintert werden, sind bei der Sinterung der Pt-Elektroden Zwischenschritte eingebaut. Die Sinterparameter wie Temperatur, Aufheiz-/Abkühlrate und Haltezeiten sind für alle Elektroden / Schichten aufgelistet.

Elektrode / Schicht	Zwischenschritte °C	Rate K min ⁻¹	Haltezeit min	Endtemperatur °C	Rate K min ⁻¹	Haltezeit min
MZ-X-1000-X-5	-	-	-	1000	3	180
MZ-X-1100-X-X	-	-	-	1100	3	180
MZ-X-1200-X-5	-	-	-	1200	3	180
MZ-X-1300-X-5	-	-	-	1300	3	180
Ni Stromsammler	-	-	-	800	3	340
Au Stromsammler	-	-	-	800	3	340
Pt Stromsammler	180 / 350	5	30	1200	5	180
Leitfähigkeitsprobe	-	-	-	1300	3	180
Pt Elektrode	180 / 350	5	30	1050	5	30

Der Sintervorgang der GDC Schichten beinhaltet das Aufheizen auf die Zieltemperatur und ein Halten für 3 h. Die Aufheizrate lag bei 3 K min^{-1} und Abkühlrate lag bei 5 K min^{-1} . Das Sintern der Stromsammerschichten aus NiO und Gold erfolgte dagegen im SOFC-Prüfstand in Stickstoff bei 800°C mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} . Zur Reduktion von NiO zu metallischem Ni dienen Zwischenschritten von reinem Stickstoff zu reinem Wasserstoff bei einer Temperatur von 800°C . Die Platinelektroden für die Stromeinprägung in der Leitfähigkeitsprobe wurden mit einer Aufheizrate und Abkühlrate von 5 K min^{-1} auf 180°C , 350°C und 1050°C mit jeweils einer Haltezeit von 30 min gesintert. Die Sinterung der Platinelektroden für die Elektrolyt Referenzzelle (Abschnitt A.2) erfolgte mit einer Aufheizrate und Abkühlrate von 5 K min^{-1} auf 180°C , 350°C mit jeweils einer Haltezeit von 30 min und 1200°C mit einer Haltezeit von 3 h.

Für die Sinterung der symmetrischen Zellen ist ein spezieller Aufbau wie in Abbildung 3.1 erforderlich. Als Sinterunterlage für die GDC-Elektroden dient eine MgO Platte, um Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Sinterunterlage zu vermeiden. Das Unterlegen von $200 \mu\text{m}$ dicken ZrO_2 Plättchen am Rand des Elektrolyten verhindert einen direkten Kontakt zwischen Sinterunterlage und Elektrode. Auf die MgO-Platte folgt eine massive Al_2O_3 Platte, gefolgt von einer dünneren Al_2O_3 Platte, welche vor Kontamination schützt. Die äußerste Platte besteht aus SiC. Die „Über-Kopf-Position“ während des Sintervorgangs hat nach [Sza19] keinen Einfluss auf Haftbarkeit und Symmetrie der Schichten. Die Abschirmung durch den Aufbau soll eine kontrollierte und gleichmäßig verteilte Temperaturerhöhung an den Elektroden gewährleisten.

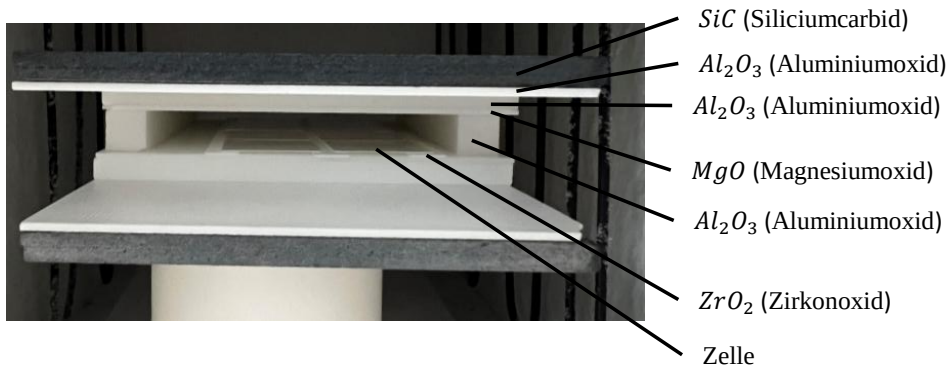


Abbildung 3.1: Aufbau zur Sinterung der GDC Elektroden. Die Zellen werden freiliegend durch $200 \mu\text{m}$ dicke ZrO_2 Plättchen über einer MgO Unterlage gesintert. Über der MgO Unterlage befindet sich eine dicke Aluminiumoxid Platte gefolgt von einer dünnen Aluminiumoxid Platte und Siliziumcarbid Platte. Die MgO Sinterunterlage dient zur wechselwirkungsfreien Sinterung der GDC Elektrode. Die restlichen Platten dienen zur homogenen Temperaturverteilung und zum Schutz vor Verunreinigungen.

3.1.3 Infiltration von Nickel

Zur Untersuchung des Einflusses von Nickel auf die Ladungstransferreaktion in GDC-Elektroden, wird der Nickelgehalt durch eine systematische Erhöhung von Nickelhexanitrat in der Infiltrationslösung erhöht. Eine Erläuterung der Herstellung der Lösungen und des Infiltrationsprozesses findet sich im Folgenden.

3.1.3.1 Herstellung der Lösungen

Die verschiedenen Lösungen (Tabelle 3.3) basieren auf einer Mischung aus unterschiedlichen Mengen an Nickelhexanitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und deionisiertes bzw. vollentsalztes Wasser (VE-Wasser), um Verunreinigungen zu vermeiden. Bei der Herstellung der Lösung muss die Löslichkeitsgrenze des Nickelhexanitrats in Wasser beachtet werden. Auch die Berücksichtigung kleiner Temperaturschwankungen in der Umgebung sind erforderlich.

Tabelle 3.3: Drei Lösungen mit variierendem Anteil an Nickelhexanitrat dienen zur Infiltration der GDC Elektroden.

	Menge an Nickelhexanitrat in VE-Wasser
Lösung 1	46 wt% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Lösung 2	23 wt% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Lösung 3	4.6 wt% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

3.1.3.2 Infiltrationsprozess

Das Einbringen der Nitratlösungen in die poröse Elektrode erfolgte in einer Vakuumkammer *CitoVac*, *Struers (Deutschland)*, wie in Abbildung 3.2 (a) dargestellt. Mithilfe eines Gestells aus Al_2O_3 können bis zu 5 symmetrische Zellen unter identischen Bedingungen beidseitig infiltriert werden. Der eigentliche Infiltrationsprozess erfolgte bei einem Absolutdruck von 200 mbar. Nach einer Wartezeit von 10 min in Unterdruck folgte die Flutung der Zellen mit der Nitratlösung. Sobald alle Zellen bedeckt waren, folgte eine Wartezeit von 2 min. Nach Ablassen des Vakuums folgte eine weitere Wartezeit von 2 min in Umgebungsdruck. Zur Trocknung diente ein Ofen der Firma *Memmert GmbH + Co. KG. (Deutschland)* (24 h bei 70 °C).

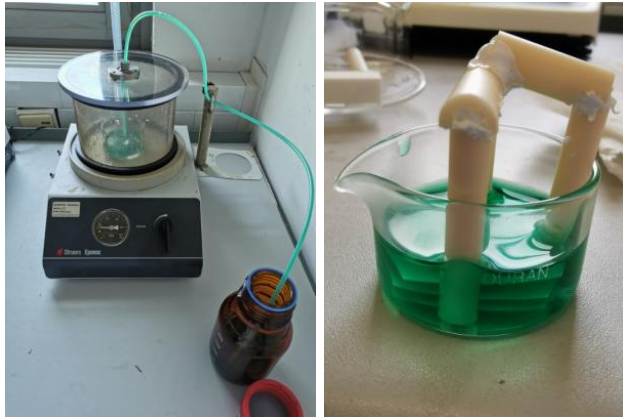


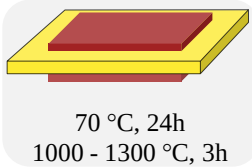
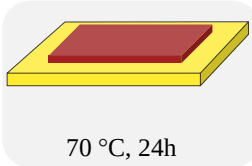
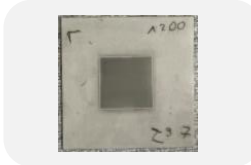
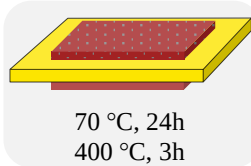
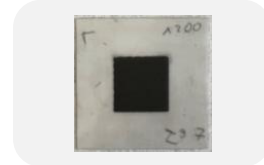
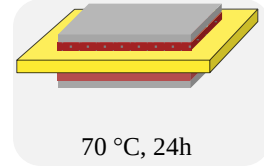
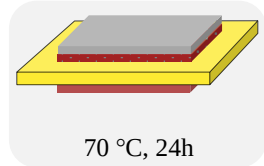
Abbildung 3.2: (a) Infiltrationsprozess einer GDC-Elektrode in einer Vakuumkammer. (b) Zur gleichzeitigen Infiltration von bis zu 5 symmetrischen Zellen dient eine Konstruktion aus Aluminiumoxid.

3.1.4 Probenpräparation

3.1.4.1 Symmetrische Zelle

Als Trägersubstrat für die symmetrischen Modellzellen kommt ein Elektrolyt aus 8YSZ mit der Stöchiometrie $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ zum Einsatz (*ITOCHU Ceratech Corporation, Japan*). Die Dicke beträgt zwischen $180\text{ }\mu\text{m}$ und $190\text{ }\mu\text{m}$. Die Fläche beträgt $24.5 \times 24.5\text{ mm}^2$, ausgeschnitten aus $5 \times 5\text{ cm}^2$ Elektrolyten.

Der erste Schritt der Probenpräparation beinhaltet den Druck der GDC Schicht mittels des Siebdruckverfahrens auf das Trägersubstrat, gefolgt von einem Trocknungsprozess bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h in Luft. Dieser Schritt wurde für die Rückseite des Elektrolyten wiederholt, wie in Abbildung 3.3 gezeigt. Im Anschluss folgte die Sinterung des dreischichtigen Verbunds bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 3 h. Die resultierende Schichtdicke nach dem Sintern liegt bei etwa $5\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Schichtdicke zu höheren Sintertemperaturen abnimmt. Durch mehrmaliges Drucken bzw. durch die Wahl eines Siebs mit höherer Nassfilmdicke, konnten Elektroden mit $8\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}$ und mit $16\text{ }\mu\text{m}$ realisiert werden. Nach dem erfolgreichen Sintern folgte bei einem Teil der Zellen (MZ-B und MZ-D, Tabelle 3.4)) der Infiltrationsprozess wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Nach der Trocknung bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h in Luft folgte der Kalzinierungsprozess bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 3 h in Luft, währenddessen das Nickelhexanitrat in Nickeloxid umgewandelt wurde. Die Aufheizrate beträgt 3 K min^{-1} und die Abkühlrate liegt bei 5 K min^{-1} . Für eine

1. GDC Elektrode**2. Infiltration *****3. Stromsammler**

■ YSZ

■ GDC

■ NiO

* Schritt nur für MZ-B/D

Abbildung 3.3: Ablauf der Probenpräparation der symmetrischen Zellen: Das Trägersubstrat besteht aus 8YSZ. Der erste Schritt besteht aus einem symmetrischen Druck einer GDC Schicht, jeweils auf Vorder- und Rückseite des Substrats, wobei die Schicht bei 70 °C für 24 h getrocknet wird. Danach folgt der Sinterprozess bei verschiedenen Sintertemperaturen. Modellzelle MZ-B und MZ-D werden nach dem Sinterprozess durch eine entsprechende Nitratlösung infiltriert, gefolgt von einem Trocknungsprozess bei 70 °C und Kalzinierungsprozess bei 400 °C. Abschließend wird die GDC Elektrode symmetrisch mit einer NiO- bzw. Au-Stromsammlerschicht versehen, welche erneut bei 70 °C getrocknet und während des Betriebs in Wasserstoffatmosphäre bei 800 °C reduziert und gesintert wird. Im unteren Teil der Abbildung befindet sich beispielhaft ein Foto der symmetrischen Zelle nach jedem Prozessschritt.

vollständige Kontaktierung der 1 cm² Elektrodenfläche dient eine symmetrisch aufgedruckte NiO-Stromsammlerschicht. Der Trockenprozess erfolgte bei 70 °C für 24 h in Luft. Der Sinterprozess der Stromsammlerschicht fand wie bereits beschrieben *in-situ* im Prüfstand statt. Die Bezeichnung der getesteten symmetrischen Zellen ist in Tabelle 3.4 aufgeführt. Im Fall von MZ-C und MZ-D dient anstatt einer Nickel-Stromsammlerschicht eine Gold-Stromsammlerschicht. Die restlichen Prozessschritte bleiben identisch. Der Einfluss der Stromsammlerschicht auf die Elektrodenimpedanz ist in Abschnitt A.2 näher beschrieben.

Abbildung 3.3 zeigt im unteren Teil der Abbildung beispielhaft ein Foto der symmetrischen Zelle nach jedem Prozessschritt: Nach dem beidseitigen Drucken von GDC mit nachfolgendem Sinterschritt (links), nach dem Infiltrieren und Kalzinieren (Mitte) und nach Aufbringen der Nickeloxid-Stromsammlerschicht (rechts).

Tabelle 3.4: Die Bezeichnung der Modellzellen (MZ) unterscheidet zwischen Typ A/C (nicht-infiltriert) und Typ B/D (infiltriert). Die weiteren Angaben enthalten Informationen über den Stromsammler, die Sinter Temperatur (T_{Sinter}), die Menge an infiltriertem Nickelnitrat und die ungefähre Schichtdicke.

Bezeichnung	Stromsammler	T_{Sinter}	Infiltration	Schichtdicke
MZ-A-1300-0-5	Nickel	1300 °C	—	5 µm
MZ-A-1200-0-5	Nickel	1200 °C	—	5 µm
MZ-A-1100-0-5	Nickel	1100 °C	—	5 µm
MZ-A-1100-0-8	Nickel	1100 °C	—	8 µm
MZ-A-1100-0-10	Nickel	1100 °C	—	10 µm
MZ-A-1100-0-16	Nickel	1100 °C	—	16 µm
MZ-A-1000-0-5	Nickel	1000 °C	—	5 µm
MZ-B-1300-46-5	Nickel	1300 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm
MZ-B-1200-46-5	Nickel	1200 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm
MZ-B-1100-46-5	Nickel	1100 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm
MZ-B-1100-46-8	Nickel	1100 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8 µm
MZ-B-1100-46-10	Nickel	1100 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	10 µm
MZ-B-1100-46-16	Nickel	1100 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	16 µm
MZ-B-1000-46-5	Nickel	1000 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm
MZ-B-1100-23-5	Nickel	1100 °C	23 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm
MZ-B-1100-4.6-5	Nickel	1100 °C	4.6 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm
MZ-C-1100-0-5	Gold	1100 °C	—	5 µm
MZ-D-1100-46-5	Gold	1100 °C	46 wt% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	5 µm

3.1.4.2 Leitfähigkeitsprobe

Als Trägersubstrat für die Leitfähigkeitsprobe dient ein 5 mm dickes MgO Substrat. Die Wahl des Materials basiert auf der Eigenschaft, dass sich zwischen GDC und MgO keine Zweitphase bildet, welche die gemessene Leitfähigkeit beeinflussen würde. Dies wurde mittels einer EDX-Analyse überprüft und validiert. Das verwendete Substrat stammt von der Firma *Robert Bosch GmbH (Deutschland)* und entstand in mehreren Iterationen speziell für diese Arbeit.

Im ersten Schritt wurde eine GDC-Schicht mit dem Maßen 7 mm x 28 mm mittels des Siebdruckverfahrens auf das MgO Substrat aufgedruckt. Danach folgte ein Trocknungsprozess bei 70 °C für 24 h in Luft gefolgt von einem Sinterprozess bei 1300 °C für 3 h in Luft. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 3 K min⁻¹. Die resultierende Schichtdicke betrug etwa 7 µm. Für die Vermessung der Leitfähigkeit mittels der Vierpunktmessung muss die Probe über jeweils zwei

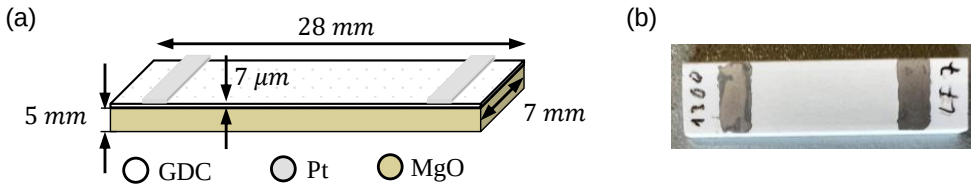


Abbildung 3.4: (a) Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsprobe bestehend aus einem MgO-Substrat und einer porösen GDC Schicht. Die Stromekopplung erfolgt über gesinterte Pt-Kontakte (1050 °C). (b) Foto der Leitfähigkeitsprobe vor dem Einbau in den Leitfähigkeitsprüfstand.

Kontakte für Spannung und Strom verfügen. Zur Stromeinprägung wurden mittels eines Pinsels zwei Pt-Streifen (Siebdruckpaste) im Abstand von 22 mm auf die gesinterte GDC-Elektrode aufgebracht. Eine Sinterung bei 1050 °C für 3 h in Luft ermöglichte die Herstellung einer porösen Struktur. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 3 K min^{-1} . Die Kontaktierung zum Spannungsabgriff erfolgte nicht während der Probenpräparation, sondern während des Einbaus in den Prüfstand (Abschnitt 3.2.2).

3.2 Messaufbau

Das folgende Kapitel beinhaltet die Vorstellung des verwendeten SOFC-Prüfstandes (interne Bezeichnung: SOFC9) und des in dieser Arbeit aufgebauten Leitfähigkeitsprüfstandes (interne Bezeichnung: SOFC15) zur Vermessung der Leitfähigkeit in reduzierender Wasserstoffatmosphäre.

3.2.1 SOFC Prüfstand

Das Design des verwendeten SOFC Prüfstandes wurde durch langjährige Entwicklung am IAM-ET optimiert und ausführlich in [Klo17, Leo10, Bec06] beschrieben. Der folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über das Prüfstandskonzept geben.

Das Prüfstandsdesign am IAM-ET (Abbildung 3.5) ermöglicht sowohl eine Messung an Vollzellen, als auch eine Vermessung von symmetrischen Zellen im gleichen Zellgehäuse. Der Prüfstand besteht aus einem Ofen der Firma *Carbolite*, welcher eine homogene Betriebstemperatur von bis zu 1000 °C ermöglicht. Innerhalb des Ofens befindet sich das Zellgehäuse (engl. *housing*)

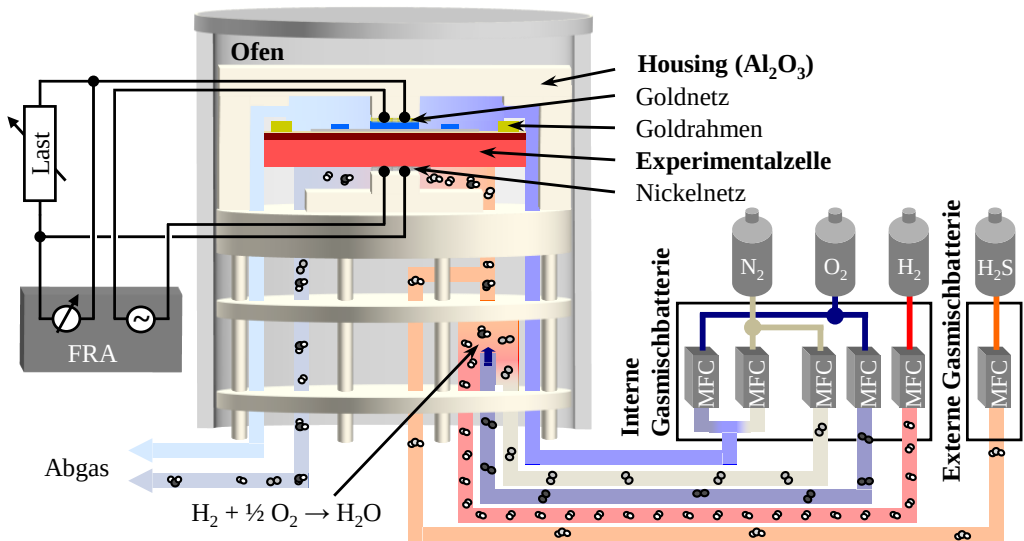


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Prüfstands für Vollzellen des SOFC9 [Die19a]. Der Prüfstand besteht aus einem Ofen der Firma *Carbolite*. Innerhalb des Ofens befindet sich das Zellhousing und die externe Brennkammer zur Befeuchtung der Wasserstoffatmosphäre auf der Brenngasseite. Die Gasversorgung erfolgt sowohl über eine Prüfstands interne Gasbatterie (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , He) als auch über eine externe Gasbatterie (Sondergase wie H_2S). Die Impedanzmessung basiert auf einer Vierpunktmessung, welche über einen Frequenzgenerator Solartron 1260 der Firma *Amitek* realisiert ist.

und die vorgeschaltete Al_2O_3 Brennkammer zur Befeuchtung der Wasserstoffatmosphäre auf der Brenngasseite sowie entsprechende Gaszu- und -ableitungen. Alle Bestandteile bestehen aus elektrisch isolierendem Al_2O_3 , welches sowohl in oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre chemisch stabil und gasdicht ist. Zur automatisierten Steuerung der angeschlossenen Geräte und zur Protokollierung der Betriebsparameter des SOFC-Messplatzes dient die Software AKSOFC (programmiert von Prof. Dr.-Ing. A. Krügel).

Die Vermessung von symmetrischen Zellen unterscheidet sich im Wesentlichen von der Vermessung der Vollzellen in der Gasversorgung und in der Kontaktierung/Abdichtung. Im Vollzellaufbau trennt der Elektrolyt ($5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$) den Brenngaselektroden- und Luftpolektrodenraum (Abbildung 3.5). Zur Abdichtung des Luftpolektrodenraums dient ein Goldrahmen zwischen Elektrolyt und Al_2O_3 Zellgehäuse. Die Kontaktierung der Luftpolektrode erfolgt durch ein doppel-lagiges Goldnetz, die Kontaktierung der Brenngaselektrode durch ein doppel-lagiges Nickelnetz.

Im symmetrischen Aufbau (Abbildung 3.6) verfügt die Zelle über einen Elektrolyten mit einer Fläche von $24.5 \text{ mm} \times 24.5 \text{ mm}$. Dieser trennt die beiden Gasräume nicht voneinander, wie in Abbildung 3.6 (a) zu erkennen. Hierdurch ist ein Betrieb in der identischen Atmosphäre möglich. Zur Abdichtung des Gasraums nach Außen ist zusätzlich ein $250 \text{ }\mu\text{m}$ dicker Al_2O_3 Dichtrahmen notwendig. Die Kontaktierung der Brenngaselektroden erfolgt mittels eines doppellagigen Nickelnetzes. Abbildung 3.6 (b) zeigt das Nickelnetz aufgebracht auf einem Al_2O_3 Kontaktklotz mit eingefrästen Gaskanälen, im folgenden keramischer Interkonnektor genannt. Abbildung 3.6 (c) zeigt schematisch den keramischen Interkonnektor mit eingefrästen Gaskanälen. Die Steg- bzw. Kanalbreite beträgt 1 mm . Durch die geringe Dicke der GDC Elektroden ($5 \text{ }\mu\text{m}$) war keine vollständige Aktivierung der GDC Elektrode durch die Nickelnetze (Dicke 0.19 mm , $3487 \text{ Maschen cm}^{-1}$ bei 0.08 mm Drahtdurchmesser) möglich. Gründe dafür sind die im Vergleich zu Nickel in einem Cermet [Pow65] schlechte elektronische Leitfähigkeit der Elektrode [Wan00]. Diese Problematik ist in Abschnitt A.2 näher beschrieben. Aus diesem Grund wurde, wie in Unterunterabschnitt 3.1.4.1 gezeigt, eine Ni-Stromsammlerschicht verwendet. Um die elektronische Anbindung weiter zu erhöhen, wurden die keramischen Interkonnektoren zusätzlich mit Gewichten von 200 g symmetrisch beschwert. Die Impedanzmessung basiert auf einer Vierpunktmessung und ist über einen Frequenzgenerator (engl. *frequency response analyzer*, FRA) Solartron 1260 der Firma Solartron Analytical realisiert. Somit sind Leitungswiderstände vernachlässigbar. Das Verdrillen bzw. ein geringer Abstand zwischen den Strom- und Spannungsleitungen (Zu- und Ableitung) sorgt weiterhin für eine Verringerung von induktiven Einflüssen [Klo17].

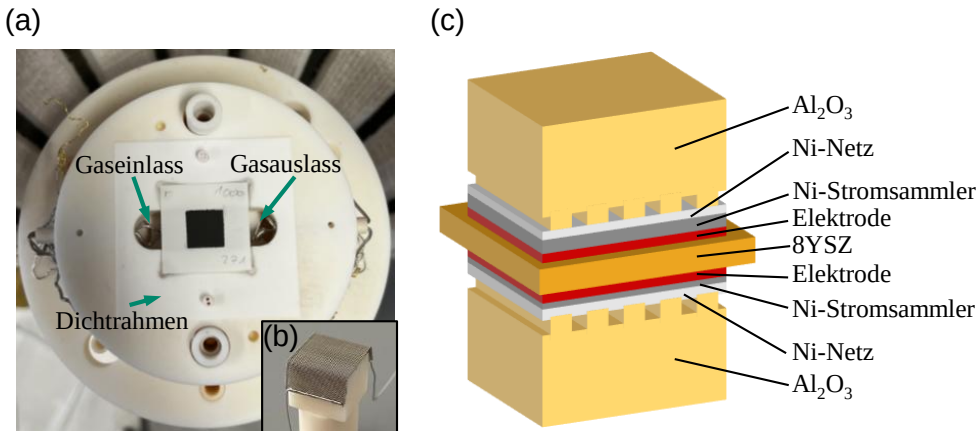


Abbildung 3.6: (a) Foto des unteren Teils des Zellgehäuses mit eingebauter symmetrischer Zelle. Über diesen Aufbau ist eine Gasversorgung beider Elektroden mit identischer Atmosphäre möglich. Die Abdichtung erfolgt durch einen Dichtrahmen aus Al_2O_3 . (b) Keramikinterkonnektor aus Al_2O_3 mit Nickelkontaktnetz. (c) Schematische Darstellung des Messaufbaus für symmetrische Zellen im Prüfstand SOFC9.

Die Gasversorgung erfolgt über eine steuerbare Gasmischbatterie (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , He). Diese enthält wie in Abbildung 3.5 gezeigt mehrere Massendurchflussregler (*Bronkhorst EL-Flow Select*). Die Abweichung des einstellbaren Flusses beträgt $<1 \text{ mL min}^{-1}$. Für den Betrieb der symmetrischen Zellen wurde eine Flussrate von 500 mL min^{-1} gewählt (250 mL min^{-1} , pro Elektrode). Diese Flussrate ermöglicht eine homogene Gasversorgung der Zelle [Leo10, Web22] und reduziert die Gaskonversionsimpedanz [Klo17]. Die Befeuchtung der reduzierenden Wasserstoffatmosphäre erfolgt über eine vorgeschaltete Brennkammer, welche sich innerhalb des Ofens befindet. Zur vollständigen Verbrennung speziell bei geringen Betriebstemperaturen ist zusätzlich ein Pt-Katalysator in Form eines feinmaschigen Pt-Netzes am Punkt der Verbrennung innerhalb der Brennkammer angebracht. Für die Verwendung von Sondergasen wie beispielsweise Schwefelwasserstoff (H_2S), dient eine externe Gasmischbatterie, welche zusätzlich mit 3 Massenflussreglern ausgestattet ist.

Die Temperaturregelung erfolgt über Temperaturregler der Firma *Eurotherm*. Die Messung der Temperatur ist über Thermoelemente Typ S (Pt/Pt-10 %Rh) realisiert, welche sich innerhalb der keramischen Interkonnektoren an Brenngaselektroden- und Luftelektroden-seite befinden. Zur digitalisierten Aufzeichnung der Temperatur dient ein Digitalmultimeter 34790A der Firma *Keysight Technologies*.

3.2.1.1 Messskript

Das IAM-ET weist eine langjährige Erfahrung in der intensiven Charakterisierung von Ni/YSZ Brenngaselektroden auf [Leo10, Die19a, Mü04]. Innerhalb dieser Zeit wurden die Messskripte wie Einfahrprozedur und Charakterisierung stetig weiterentwickelt und auf die Brenngaselektroden-gestützte Ni/YSZ Zelle (engl. *fuel electrode / anode supported cell*, FESC / ASC) optimiert. Bei der Verwendung von Ni/GDC und speziell von Modellelektroden aus einphasigem GDC und infiltriertem GDC als Brenngaselektrode hat sich gezeigt, dass diese Skripte in der ursprünglichen Form nicht anwendbar sind [Fri21, Mü23]. Speziell die Wartezeit nach einer Änderung der Gaszusammensetzung musste im Vergleich zu Ni/YSZ deutlich erhöht werden. Der Grund dafür könnte auf Änderungen im Kristallgitter von GDC zurückzuführen sein, welche sowohl von der Temperatur als auch vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck abhängen. In der Literatur sind Einschwingzeiten von mehreren Stunden bekannt [Mog93, Gre08]. Der Verlauf in Abbildung 3.7 hat sich für die in dieser Arbeit verwendeten einphasigen GDC Elektroden als geeignet erwiesen und diente zur Charakterisierung aller Elektroden. Der Verlauf der Betriebsbedingungen stammt von einer Messung an einer hoch infiltrierten GDC Elektrode (MZ-B-1100-46-5). In (a) ist die Zellspannung und der Anregungsstrom über der Zeit aufgetragen. Die Zelle befindet sich über

die komplette Zeit im Leerlauf. Nur während der Impedanzmessung fließt ein geringer Strom (≤ 60 mA), welcher die Zellspannung oszillieren lässt. In (b) ist die Zelltemperatur am keramischen Interkonnektor auf der Luftelektroden-seite und die verwendeten Gase über der Zeit aufgetragen.

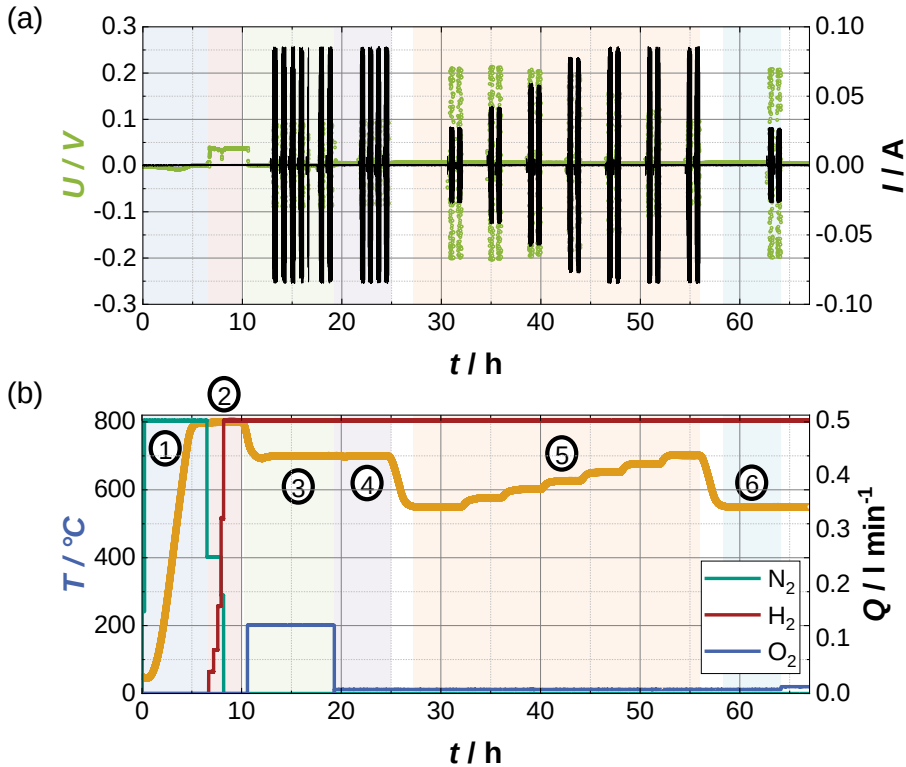


Abbildung 3.7: Typischer Beginn einer Charakterisierung der Elektroden-Varianten. Im ersten Schritt erfolgt das Hochheizen auf 800 °C in N₂. Im 2. Schritt wird die Zelle in H₂ reduziert und in (3) auf 700 °C und 50% H₂O in H₂ abgekühlt. Dieser Betriebspunkt dient zum Einfahren der Zelle. Es werden kontinuierlich Impedanzen aufgenommen, um die Stabilität der Zelle zu überprüfen. Die Verweilzeit variiert je nach Elektrodentyp. In 4 wird die Gaszusammensetzung auf 97/3 H₂/H₂O geändert. Die Impedanzen in diesem Betriebspunkt dienen als Referenz zur Bewertung der Alterung am Ende des Tests und als Vergleichspunkt zwischen den Elektrodentypen. In Abschnitt 5 ist die eigentliche Charakterisierung bei 97/3 H₂/H₂O dargestellt und zeigt eine Temperaturvariation in 25 °C Schritten. Abschnitt 6 stellt die Referenzmessung bei 550 °C dar. Nach jeder Temperaturvariation wird der Wasserdampfanteil erhöht.

Alle untersuchten Zellen wurden in N₂ auf 800 °C aufgeheizt (Abbildung 3.7, **Abschnitt 1**). Danach folgte eine schrittweise Änderung der Gasmischung auf reinen Wasserstoff (2). Dieser Schritt dient zur Reduktion des enthaltenen Nickeloxids in Stromsammler und Elektrode zu metallischem Nickel, sowie zur Reduktion des GDCs. Der nächste Schritt (3) stellt die Einfahrprozedur bei

700 °C und 50% H₂O in H₂ dar. Eine kontinuierliche Aufnahme von Impedanzspektren dient zur Überprüfung der Stabilität der Zelle. Nach einer Stabilisierung der Impedanz wurde der Punkt 700 °C und 3 % H₂O in H₂ angefahren (4). Zur Überprüfung der Alterung und zum Vergleich zwischen allen getesteten Zellen erfolgen hier vier Referenz-Impedanzmessungen. Die Dauer der Einfahrprozedur variiert stark je nach Elektrodentyp. Während die GDC-Elektrode des Typs A bis zu 140 h in beschriebener Atmosphäre zur Stabilisierung der Impedanz benötigt, ist die Impedanz der hoch infiltrierte Elektrode (MZ-B), deren Verlauf in Abbildung 3.7 gezeigt ist, nach « 10 h stabilisiert.

Nach dem Messen des Referenzpunktes beginnt die eigentliche Charakterisierung in **Abschnitt 5**. Die Gasänderung erfolgt bei einer Temperatur von 550 °C. Nach einem Einschwingen der Impedanz (Wartezeit: 240 min) wird die Temperatur schrittweise in 25 K-Schritten erhöht auf 700 °C. In jedem Betriebspunkt werden zwei Impedanzmessungen nacheinander durchgeführt, um die Erfüllung der Zeitinvarianz der Zelle zu überprüfen. Danach folgt eine Referenzmessung bei 550 °C zur Überprüfung der Alterung (6). Der Gaswechsel wird bei geringer Temperatur durchgeführt, um die Messzeit bei hohen Temperaturen möglichst gering zu halten. Im allgemeinen führen hohe Temperaturen und hohe Befeuchtungen zu einem erhöhten Risiko an Nickel Agglomeration [Hol11]. Mit jeder Temperaturvariation wird der Wasserdampfanteil im H₂/H₂O Gasgemisch erhöht (Ausführliche Charakterisierung: 3%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%, 50%, 70%; Verkürzte Charakterisierung: 3%, 5%, 10%, 30%). Der Start bei geringen Befeuchtungen ist durch die Alterung begründet, welche bei hohen Befeuchtungen im Allgemeinen höher ausfällt [Hol11]. Aufgrund von Instabilitäten bei hohen Temperaturen und hohen Befeuchtungen wird eine Befeuchtung ab 50% nur bis zu einer Maximaltemperatur von 600 °C durchgeführt. Nach der vollständigen Charakterisierung der Zelle folgt eine Referenzmessung bei 700 °C und 3 % H₂O in H₂ zur Überprüfung der Alterung, welche in Abschnitt 3.5 diskutiert wird. Um eine Reoxidation der Elektroden zu vermeiden und damit eine „post test“ Analyse (nach dem Betrieb der Zelle) zu ermöglichen, werden die Zellen in Schutzgas mit einem Mischungsverhältnis von 100 mL Wasserstoff und 400 mL Stickstoff reduzierend abgekühlt. Zur Gewährleistung einer hohen Vergleichbarkeit werden bei der Vermessung aller Zellen identische Haltezeiten und Variationen verwendet.

3.2.2 Leitfähigkeitsprüfstand

Für eine vollständige und physikalisch aussagekräftige Parametrierung des Impedanzmodells ist die experimentelle Bestimmung der Leitfähigkeit von GDC unerlässlich. Der Leitfähigkeitsprüfstand SOFC15 unterscheidet sich hauptsächlich im Zellgehäuse vom Einzelzellprüfstand SOFC

9. Im Gegensatz zum Einzelzellprüfstand befindet sich die Probe nicht in einer Gasströmung, sondern in ruhender Atmosphäre (Abbildung 3.8). Die Peripherie ist identisch zu dem Prüfstand SOFC9 sofern im Folgenden nicht erwähnt.

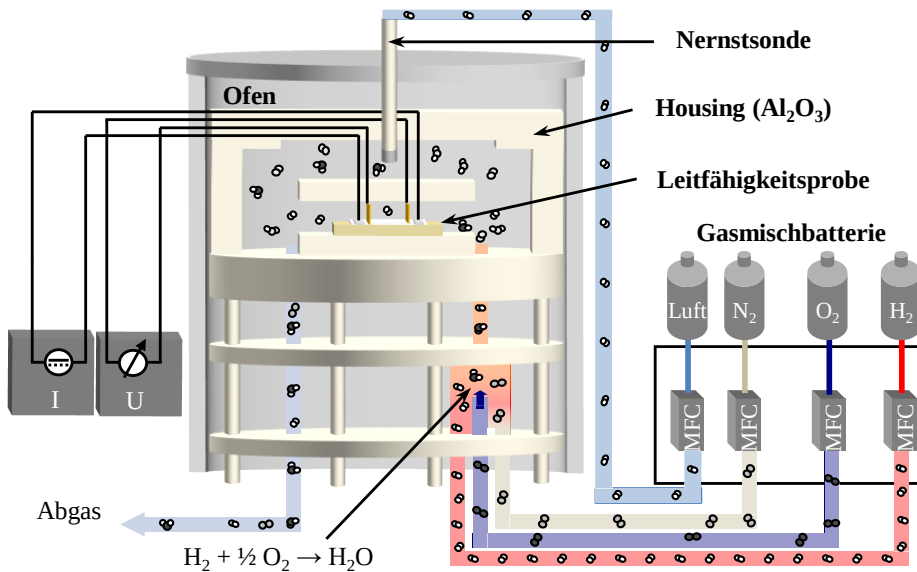


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Leitfähigkeitsprüfstandes SOFC15 in Anlehnung an [Die19a]. Der Prüfstand besteht aus einem Ofen der Firma Carbolite. Innerhalb des Ofens befindet sich eine Al₂O₃ Glocke, welche mit einer ruhenden Atmosphäre gefüllt ist und die externe Brennkammer zur Befeuchtung der Wasserstoffatmosphäre auf der Brenngasseite. Die Gasversorgung erfolgt über eine Gasmischbatterie (H₂, N₂, O₂). Die Gaszusammensetzung bzw. der Sauerstoffpartialdruck in der vorherrschenden Atmosphäre wird über eine Nernstsonde gemessen. Die Leitfähigkeitsmessung basiert auf einer Vierpunktmessung. Über eine Stromquelle der Firma Keithley 220 wird ein Gleichstrom auf die äußeren Elektroden der Leitfähigkeitsprobe aufgebracht. Die Messung des Spannungsabfalls zwischen den inneren Elektroden erfolgt über ein Keysight 34790A Digitalmultimeter.

Zur Überprüfung des Sauerstoffpartialdrucks innerhalb der Al₂O₃ Glocke dient eine Nernstsonde. Dadurch ist eine Verfälschung der Messwerte durch geringe Undichtigkeiten im Messaufbau minimiert. Die Leitfähigkeitsmessung basiert auf einer Gleichstrom-Vierpunktmessung. Über eine hochpräzise Gleichstromquelle Keithley 220 wird ein Strom auf die äußeren gesinterten Pt-Elektroden der Leitfähigkeitsprobe aufgebracht. Über einen Digitalmultimeter Keysight 34790A erfolgt die Messung der Spannung zwischen den inneren Elektroden der Leitfähigkeitsprobe. Der Spannungsabgriff ist über zwei 8YSZ Schnitten, welche sich in einem definierten Abstand von 12 mm befinden, realisiert, wie in Abbildung 3.9 (a) gezeigt. Die 8YSZ Schnitten dienen in diesem Fall lediglich als Substrat für eine poröse bei 800 °C *in-situ* gesinterte Pt-Elektrode,

welche in direktem Kontakt mit der GDC Schicht steht. Der Aufbau der Kontaktierung wurde mit zwei 72 g schweren Al_2O_3 Klötzen beschwert, um Kontaktierungsverluste zu minimieren. Die Messung der Temperatur erfolgt direkt an der Probe mit einem Thermoelement des Typs S (Pt/Pt-10 %Rh), wie in Abbildung 3.9 (b, c) gezeigt.

Für eine Beurteilung der Reproduzierbarkeit dient die Vermessung einer zweiten Probe. Eine detaillierte Beschreibung der Reproduzierbarkeit findet sich in Abschnitt A.5. Die Einprägung des DC-Stroms erfolgte wie in Unterunterabschnitt 3.1.4.2 beschrieben. Die Spannungsmessung wurde in dieser zweiten Probe über zwei 0.1 mm Pt-Drähte realisiert, welche in einem Abstand von 12 mm zweimal um das Substrat gewickelt wurden. Die Pt-Drähte wurden ebenfalls zur besseren Kontaktierung mit jeweils einem 72 g schweren Al_2O_3 Klotz beschwert.

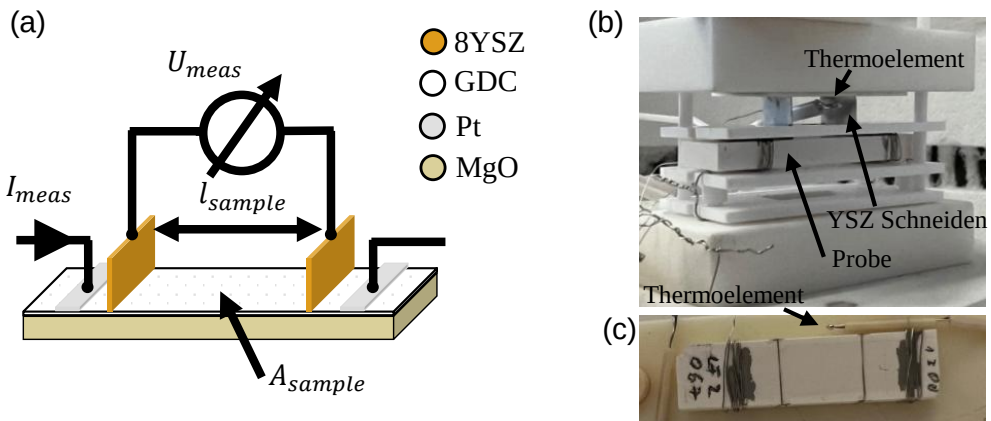


Abbildung 3.9: (a) Schematische Darstellung der Vierpunktmessung. Die Einprägung des Stroms erfolgt über äußere Pt-Kontakte. Der Spannungsabgriff erfolgt über 8YSZ Schneiden. Diese dienen als Substrat für poröse Platin Elektroden, die in direktem Kontakt zum GDC stehen [Kul23a]. (b) Foto des Messaufbaus mit eingebauter Leitfähigkeitsprobe und Kontaktierung über 8YSZ Schneiden. (c) Messaufbau der Leitfähigkeitsprobe mit Pt-Drähten zum Spannungsabgriff.

Die Maximaltemperatur betrug 800°C , um eine Temperatur induzierte Alterung im Vergleich zur Modellzelle zu minimieren. Während bei der Vermessung der ersten Probe bei konstanter Temperatur die Gasmischung verändert wurde, erfuhr die zweite Probe Temperaturvariationen bei konstanter Gaszusammensetzung. Zur Überprüfung der Alterung dienen Referenzpunkte während der Messung, sowie eine Endreferenz.

3.3 Messtechnik und Datenauswertung

In dieser Arbeit werden zur elektrischen und elektrochemischen Charakterisierung der GDC-Elektroden zwei Messmethoden angewandt, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (Abschnitt 3.3.1) unter Anwendung der Verteilung der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT, Abschnitt 3.3.3) dient zur Analyse der elektrochemischen Prozesse in der GDC Elektrode. Die Quantifizierung der Verluste im Impedanzspektrum erfolgt mittels elektrischer Ersatzschaltbildelementen (Abschnitt 3.3.2) und des CNLS-Fits (engl. *complex nonlinear least square fit*, CNLS, Abschnitt 3.3.4). Die Vierpunktmessung-Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessung (Abschnitt 3.3.5) dient zur Messung der Leitfähigkeit der porösen GDC-Elektrode. Dieses Kapitel präsentiert einen kurzen Überblick über die Methoden. Für detailliertere Beschreibungen eignet sich folgende Literatur [Mac87, Mac05, Ora17, Las14].

3.3.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Seit mehreren Jahrzehnten ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) eine viel genutzte Methode zur Analyse von elektrochemischen Systemen. Neben der Anwendung zur Charakterisierung der Festoxidzelle findet sie beispielsweise auch Anwendung in Lithium-Ionen Batterien und Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzellen. Dabei wird sich zu Nutze gemacht, dass die Verlustprozesse, welche im untersuchten System auftreten, mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen und damit unterschiedliche Zeitkonstanten bzw. Relaxationsfrequenzen aufweisen. Durch die Anregung mit nur einer einzelnen Frequenz durch beispielsweise ein sinusförmiges Spannungssignal werden nur Prozesse mit der adäquaten charakteristischen Zeitkonstante angeregt und tragen zum Antwortsignal in Form eines Stroms bei. Bei dieser Form der Anregung mit einem Spannungssignal spricht man von galvanostatischen Anregung, wobei sich das System auch mittels eines Stroms potentiostatisch anregen lässt. Das Verhältnis der beiden Größen bestimmt nach Gleichung 3.1 die komplexe Impedanz bestehend aus Real- und Imaginärteil. Für ein vollständiges Impedanzspektrum wird dieser Prozess für viele unterschiedliche Frequenzen wiederholt.

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \operatorname{Re}\{Z(\omega)\} + j \cdot \operatorname{Im}\{Z(\omega)\} \quad (3.1)$$

In dieser Arbeit deckt der untersuchte Bereich Frequenzen zwischen 1 MHz und 30 mHz ab. Zur Erhöhung der Messdatenqualität dient die Aufnahme von 12 logarithmisch-äquidistanten Messpunkten pro Frequenzdekade. Außerdem wird jeder Messpunkt über 10 Perioden integriert. Weiterhin ist pro Frequenzpunkt eine Verzögerung von drei Perioden nach der ersten Anregung eingefügt, bevor die tatsächliche Messung beginnt. Ein vollständiges Impedanzspektrum, typischerweise im Nyquistdiagramm dargestellt, findet sich in Abbildung 3.10 (künstlich erzeugte Daten). Der niederfrequente Durchtritt durch die x-Achse beschreibt den Gesamtwiderstand R_{ges} und der hochfrequente Durchtritt den ohmschen Widerstand R_{ohm} , welcher hauptsächlich die Verluste im Elektrolyten beschreibt. Der Polarisationswiderstand R_{pol} beschreibt die Differenz der beiden Punkte und enthält im Betrieb mit hohen Betriebstemperaturen $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ hauptsächlich die Verlustprozesse innerhalb der Elektrode.

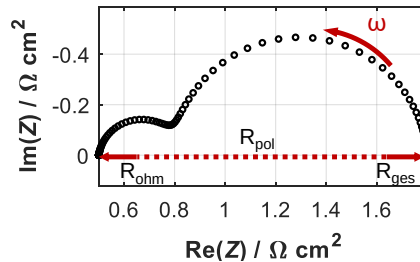


Abbildung 3.10: Impedanzspektrum basierend auf künstlichen Daten aufgetragen im Nyquistdiagramm. Der hochfrequente Schnittpunkt mit der x-Achse stellt typischerweise den ohmschen Widerstand dar. Der Schnittpunkt im niederfrequenten Teil wird als Gesamtwiderstand definiert. Die Differenz der beiden bezeichnet man als Polarisationswiderstand.

Zur Aufnahme der Impedanzspektren dient ein Solartron 1260. Dieser weitverbreitete Frequenzgenerator im Bereich der SOC bietet die Möglichkeit die verwendete SOC im gewählten Frequenzbereich mit hoher Messqualität zu untersuchen. Dabei hat sich eine Spannungsantwort über dem Polarisationsbereich von 12 mV etabliert [Klo17]. Die dazu benötigte Stromanregung wird automatisiert über ein Messskript berechnet.

Während der Impedanzmessung muss die Zelle ein LTI (engl. *linear and time invariant*, LTI) System darstellen, um eine sinnvolle Auswertung eines Impedanzspektrums zu gewährleisten. Die Gültigkeit kann über die Kramers-Kronig Beziehungen (Gleichung 3.2, Gleichung 3.3) überprüft werden. Liegt ein gültiges Spektrum vor, kann mithilfe dieser beiden Gleichungen aus dem Realteil der Imaginärteil berechnet werden und umgekehrt. Das Residuum, welches die Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Real- bzw. Imaginärteil darstellt sollte um 0 oszillieren, wie später in Abschnitt 3.5 gezeigt. Neben der Linearität und der Zeitinvarianz sind auch die

Kriterien von Kausalität und Endlichkeit einzuhalten [Sch14, Bou93]. Zur Überprüfung wird in dieser Arbeit die öffentlich zugängliche Matlab-basierte Software „LinKK“ verwendet [Lin].

$$Z'_\omega = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty \frac{\omega' Z_{\text{Im}}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (3.2)$$

$$Z''_\omega = -\frac{2}{\pi} \cdot \int_0^\infty \frac{\omega Z_{\text{Re}}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (3.3)$$

Diese Software nutzt ein allgemeingültiges Modell bestehend aus einem seriellen Widerstand und einer endlichen Anzahl an RC-Elementen [Sch14] und macht sich damit die Eigenschaft des Impedanzspektrums zu Nutze, welches mittels RC-Elementen dargestellt werden kann [Sch15b].

Um die Kriterien des LTI Systems in dieser Arbeit zu erfüllen, erfolgt die Stromanregung der Zelle mit einer sehr geringen Amplitude von wenigen mA (maximal 60 mA, begrenzt durch das Solartron 1260). Damit findet die Anregung im linearen Bereich der Kennlinie statt. Neben der Anregung ist auf eine konstante Gasversorgung, eine stabile Betriebstemperatur und eine stabilisierte Zelle zu achten. Das Erreichen dieser Eigenschaften bzw. dieses Zustands erfordert Wartezeiten von teilweise mehreren Stunden nach der Änderung des Betriebspunkts.

3.3.2 Elektrische Ersatzschaltbildelemente

Sind die Kriterien für ein LTI System erfüllt, können Modellierungsansätze für LTI Systeme wie elektrische Ersatzschaltbildelemente verwendet werden. Im Folgenden sind nur die in dieser Arbeit verwendeten Ersatzschaltbildelemente aufgeführt. Detailliertere Beschreibungen zu den im Folgenden aufgeführten Ersatzschaltbildelementen und zu weiteren Elementen finden sich in Handbüchern zur Impedanzspektroskopie [Mac87, Mac05, Las14, Ora17].

3.3.2.1 Widerstand

Zur Beschreibung von elektronischen und ionischen Leitungsverlusten dient in einer SOC meist ein ohmscher Widerstand R , da die charakteristische Frequenz dieser Prozesse bei Betriebstemperaturen $> 700^\circ\text{C}$ meist oberhalb des Frequenzbereichs des eingesetzten Frequenzgenerators liegen und damit rein reell sind. Eine detaillierte Beschreibung der Korrelation zwischen Leitfähigkeit und charakteristischer Frequenz ist in Abbildung A.16 zu finden. Der ohmsche Widerstand weist keine Abhängigkeit von der Frequenz auf und entspricht im Nyquistdiagramm einem Punkt auf der x-Achse mit einem Abstand R zum Ursprung.

$$Z_R = R \quad (3.4)$$

3.3.2.2 Kapazität

Zur Beschreibung von Anhäufungen an Ladungsträgern bzw. Gasmolekülen, beispielsweise in Helmholtz-Doppelschichten oder Poren dient in der Elektrochemie die Kapazität C . Die Kapazität ist im Vergleich zum ohmschen Widerstand rein imaginär und enthält keinen Realteil. Im Nyquistdiagramm entspricht dies einem frequenzabhängigen Verlauf auf der negativen y-Achse.

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} = -j \cdot \frac{1}{\omega C} \quad (3.5)$$

3.3.2.3 Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität

Die parallele Verschaltung eines ohmschen Widerstands R und einer idealen Kapazität C wird als RC-Glied bezeichnet. Das RC-Glied ist eines der wichtigsten Ersatzschaltbildelemente in der Elektrochemie, da der Polarisationsanteil jedes gültigen Impedanzspektrums mit einer endlichen Anzahl an RC-Gliedern approximierbar ist [Sch15b].

Das RC-Glied beschreibt in der SOC einen idealen Ladungsdurchtritt, welcher mit Ansammlungen an Ladungsträgern (Helmholtz-Doppelschicht) verbunden ist. Dieser kann sowohl an der Zwei- oder Dreiphasengrenze als Ladungstransferreaktion stattfinden oder als elektrische Leitung an einem Übergang zwischen zwei Festphasen mit unterschiedlicher Leitfähigkeit, beispielsweise

am GDC-YSZ (Elektrode/Elektrolyt) Übergang oder Korn- und Korngrenze.

Die Impedanz dieses Elements wird mit Gleichung 3.6 beschrieben und stellt im Nyquistdiagramm einen idealen Halbkreis dar.

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau_{RC}} \quad \text{mit } \tau_{RC} = R \cdot C \quad (3.6)$$

Im realen System weicht der Ladungsdurchtritt vom idealen Verhalten ab. Gründe dafür sind unterschiedliche Materialeigenschaften, Konzentrations- und Temperaturunterschiede. Dies hat zur Folge, dass sich der Widerstand und die Kapazität lokal ändern. Die charakteristische Zeitkonstante variiert dementsprechend um einen Mittelwert und es entsteht eine Verteilung von Zeitkonstanten, welche den Halbkreis abflacht.

Für die Abbildung des realen Verhaltens dient anstelle einer idealen Kapazität ein Konstantphasenelement Q (engl. *constant phase element*, CPE), welches sich in einer Parallelschaltung mit einem Widerstand befindet [Las14, Mac05]. Zur Abflachung des Halbkreises dient ein Homogenitätsfaktor n . Ist das System homogen und damit ideal beträgt der Homogenitätsfaktor 1 und entspricht einem RC-Element.

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega\tau_{RQ})^n} \quad \text{mit } \tau_{RQ} = (R \cdot Q)^{\frac{1}{n}} \quad (3.7)$$

Die Kapazität (Doppelschichtkapazität) des RQ Elements kann über Gleichung 3.8 berechnet werden [Ora17].

$$C = (R^{1-n} \cdot Q)^{\frac{1}{n}} \quad (3.8)$$

Neben der charakteristischen Frequenz, kann auch die Kapazität eines Prozesses zur Bestimmung des physikalischen Ursprungs des Verlustprozesses beitragen [Irv90]. Im Allgemeinen ordnet man höhere Kapazitäten eher den elektrochemischen Reaktionen zu, während die Leitungsprozesse

im Korn und an der Korngrenze eher geringere Kapazitäten aufweisen [Irv90].

3.3.3 Verteilung der Relaxationszeiten

Das gemessene Impedanzspektrum kann auf unterschiedliche Arten dargestellt werden. Verschiedene Darstellungsmethoden bieten unterschiedliche Vorteile. Die am meisten verbreitete Darstellung ist das Nyquistdiagramm, wie bereits in Abbildung 3.10 gezeigt. Im Nyquistdiagramm wird die Impedanz als Imaginärteil über dem Realteil dargestellt. Diese Darstellung bietet die Möglichkeit den ohmschen Widerstand des Systems, in diesem Fall der SOC, direkt abzulesen. Das Weiteren kann der Gesamtwiderstand und der Polarisationswiderstand direkt extrahiert werden. Eine Auswertung der einzelnen Verlustprozesse innerhalb des Polarisationswiderstands gestaltet sich in komplexen multiphasigen Elektroden schwierig. Während des Betriebs solcher Elektroden laufen Verlustprozesse mit ähnlichen charakteristischen Frequenzen ab, welche zu einer Überlappung im Nyquistdiagramm führen [IT17]. Eine Möglichkeit die Auflösung in der Frequenz zu erhöhen ist die Auftragung von Real- und Imaginärteil über der Frequenz, dem sogenannten Bodediagramm. Diese Darstellung, besonders die Darstellung des Imaginärteils, wird von einigen Forschungsgruppen im Bereich der SOC genutzt, um die Verlustprozesse besser aufzutrennen [Kle11, Bou06, dM25]. Ein Beispiel für diese Darstellung anhand der verwendeten GDC Elektroden findet sich in Abbildung 3.15 (c, d). An dieser Stelle wird nochmal näher auf die Vor- und Nachteile eingegangen.

Eine Methode, um die Auflösung über der Frequenz stärker zu erhöhen stellt die Verteilung der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT) dar [Sch02, Son08a, IT17, Klo12b, Leo10, Die20, Ill14]. Die im folgenden beschriebenen Grundlagen zur DRT Berechnung wurden teilweise in [Kul23a] in ähnlicher Weise veröffentlicht. Die Berechnung der DRT beruht auf der Eigenschaft, dass jedes gültige Impedanzspektrum mittels eines einfachen Ersatzschaltbildes bestehend aus einem Widerstand R_{Ohm} und mehreren RC-Gliedern approximierbar ist [Sch15b]. Jedes RC-Glied beschreibt einen Teil des Polarisationswiderstands $g(\tau)$ bei einer bestimmten Relaxationsfrequenz τ . Die Verteilungsfunktion errechnet sich nach **Sonn et al.** [Son08a] über folgende Gleichungen.

$$Z_{\text{Ges}}(\omega) = R_{\text{Ohm}} + \sum_{n=1}^N \frac{R_n}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau_n} \quad (3.9)$$

$$Z_{\text{Ges}}(\omega) = R_{\text{Ohm}} + \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau} d\tau \quad (3.10)$$

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = R_{\text{Pol}} \quad (3.11)$$

Die Summe bzw. das Integral der Dichtefunktion $g(\tau)$ über der Relaxationszeit entspricht dem Polarisationswiderstand [Son08a].

Weiterhin wird sich in der verwendeten Herangehensweise zur Berechnung der DRT die Beziehung von Real- und Imaginärteil (Abschnitt 3.3.1) zu Nutze gemacht. Die Implementierung beruht darauf, dass der Realteil der Impedanz aus dem Imaginärteil berechnet werden kann und umgekehrt. Aufgrund eines höheren Widerstands des Realteils im Gegensatz zum Imaginärteil im Fall von Brennstoffzellen und Elektrolysezellen, wird zur Berechnung der DRT der Realteil verwendet [Son08a]. Dies erhöht die Qualität der berechneten DRT und reduziert Artefakte durch Messrauschen.

Die Berechnung der Verteilungsfunktion bzw. die Lösung von Gleichung 3.10 nach $g(\tau)$ erweist sich als nicht trivial und wird in der Mathematik als schlecht gestelltes Problem (engl. *ill-posed problem*) bezeichnet. Zur Lösung von linearen, schlecht gestellten Problemen eignen sich in der Mathematik häufig Regularisierungsmethoden, welche eine Glättung der Lösung beinhalten. In dieser Arbeit findet die Tikhonov Regularisierung [Wee92] Anwendung. Hierzu wird ein Tikhonov-regularisiertes Gleichungssystem aufgestellt, wobei die Regularisierung auf die zweite Ableitung der DRT Funktion, der Krümmung, erfolgt. Weitere Einzelheiten können in [Sch13] detailliert nachgelesen werden.

Aufgrund der mathematischen Herangehensweise der DRT Berechnung sollte der Regularisierungsparameter λ möglichst gering gewählt werden. Je höher der Regularisierungsparameter desto stärker liegt die Minimierung auf der Krümmung der DRT und weniger auf der Minimierung des Fitfehlers. Durch die richtige Wahl des Regularisierungsparameters ist es möglich Artefakte zu unterdrücken und damit künstliche Peaks im Spektrum zu vermeiden und den Fitfehler gering zu halten. Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12 visualisieren den Einfluss des Regularisierungsparameters auf die DRT Funktion. Die Beispiele stammen aus Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 und basieren auf realen Messdaten. Die eingefärbten Bereiche stellen die DRT-Funktionen einzelner Ersatzschaltbildelemente dar und die schwarze Linie visualisiert die DRT der Summe der

Einzelelemente. Es ist zu erkennen, dass mit sinkendem Regularisierungsparameter, die Anzahl der Peaks im Spektrum steigt. Außerdem erhöht sich der Wert des Maximums und die Krümmung steigt.

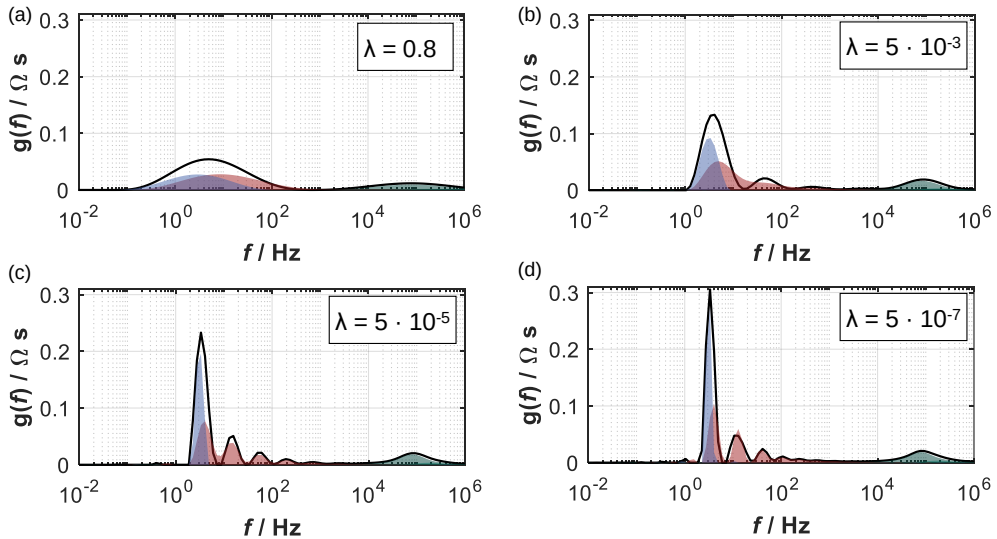


Abbildung 3.11: Einfluss des Regularisierungsparameters λ auf die DRT-Funktion der Modellzelle MZ-B-1100-4.6-5. Die eingefärbten Bereiche stellen die DRT-Funktionen einzelner Ersatzschaltbildelemente dar und die schwarze Linie visualisiert die DRT der Summe der Einzelelemente. Das Beispiel stammt aus Abbildung 5.10 (d-f).

Beide Abbildungen zeigen, dass mit sinkendem Regularisierungsparameter die DRT-Funktionen der einzelnen Elemente besser mit der DRT-Funktion der Summe der Elemente übereinstimmt. Dies ist besonders deutlich im Kettenleitermodell (vorgestellt in Abschnitt 4.1.1) in rot im Vergleich zwischen Abbildung 3.12 (a) und (c). In (a) zeigt die DRT der Summe der Elemente in schwarz nur einen niederfrequenten und einen hochfrequenten Peak. Im Frequenzbereich des Kettenleitermodells (rot) zeigt die Funktion ein Minimum. In (c) zeigt sich dagegen eine hohe Übereinstimmung aller DRT Funktionen. Der Unterschied kann über den Ansatz der Berechnung und die Regularisierung begründet werden. In der DRT Berechnung werden die gemessenen Punkte, als Verteilungsfunktionen von RC-Elementen über dem kompletten Messbereich dargestellt. Die Tikhonov Regularisierung basiert auf einem Least-Square Schätzverfahren, welches den DRT Funktionsterm an die Messwerte anpasst. Der Optimierungsalgorithmus basiert, sowohl auf der Minimierung des Anpassungsfehlers zwischen Messung und DRT Funktion, als auch auf der Minimierung der Krümmung. Bei geringer Regularisierung ergibt sich dadurch eine Vielzahl

an scharfen Peaks mit hoher lokaler Krümmung. Mit steigendem Regularisierungsparameter und damit einer verstärkten Minimierung der Krümmung der DRT Funktion verbreitern sich die Peaks und decken damit einen größeren Frequenzbereich ab. Damit nimmt die Interaktion zwischen den einzelnen Peaks bzw. den Ersatzschaltbildelementen zu und kann dazu führen, dass einzelne Ersatzschaltbildelemente mit vergleichsweise geringerem Widerstandsanteil in der Gesamt-DRT-Funktion nicht mehr als eigenständige Peaks abgebildet werden. Der Minimierungsalgorithmus kommt damit auf unterschiedliche Lösungen zwischen Einzel-DRT und Summen-DRT.

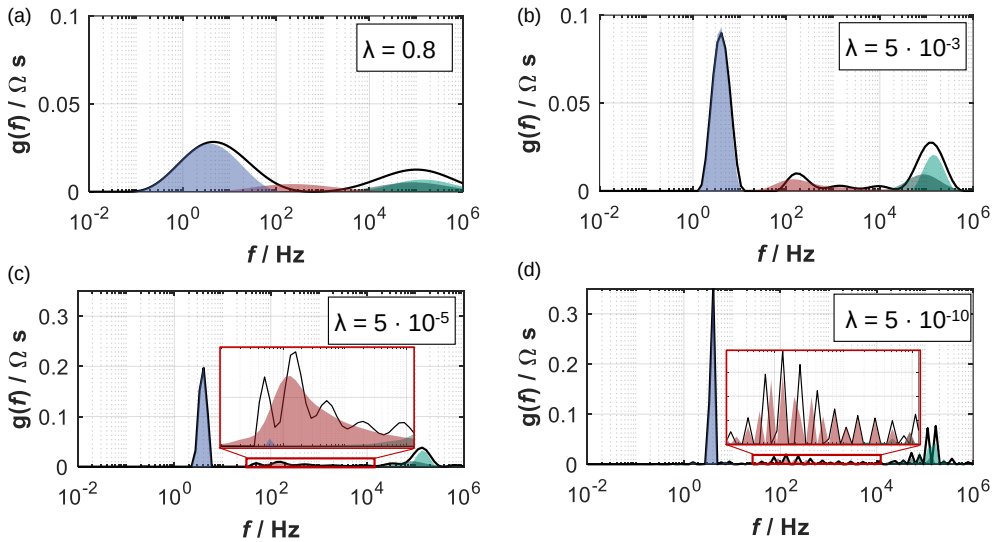


Abbildung 3.12: Einfluss des Regularisierungsparameters λ auf die DRT-Funktion der Modellzelle MZ-B-1100-46-5. Die eingefärbten Bereiche stellen die DRT-Funktionen einzelner Ersatzschaltbildelemente dar und die schwarze Linie visualisiert die DRT der Summe der Einzelelemente. Das Beispiel stammt aus Abbildung 5.11 (d-f).

Für die richtige Wahl der Peakanzahl, bzw. des Regularisierungsparameters eignet sich eine Sensitivitätsanalyse, um künstliche von physikalisch erklärbaren Peaks zu unterscheiden. Der Regularisierungsparameter wurde in dieser Arbeit zu $\lambda = 0.005$ gewählt. Neben der Tikhonov Regularisierung kann auch eine Fouriertransformation [Sch02] zur Berechnung der DRT angewandt werden. Weitere Regularisierungsmethoden neben der Tikhonov Regularisierung sind ebenfalls möglich [Ber22, Ber23].

3.3.4 Complex nonlinear least square Fit

Nachdem ein geeigneter Regularisierungsparameter gewählt wurde, kann die DRT zur Entwicklung eines Ersatzschaltbildmodells, bestehend aus den elektrischen Ersatzschaltbildelementen, vorgestellt in Abschnitt 3.3.2, verwendet werden. Die DRT dient dazu die Anzahl der Ersatzschaltbildelemente zu bestimmen und erste Startparameter, wie die Peakfrequenz für die einzelnen Elemente heraus zu finden.

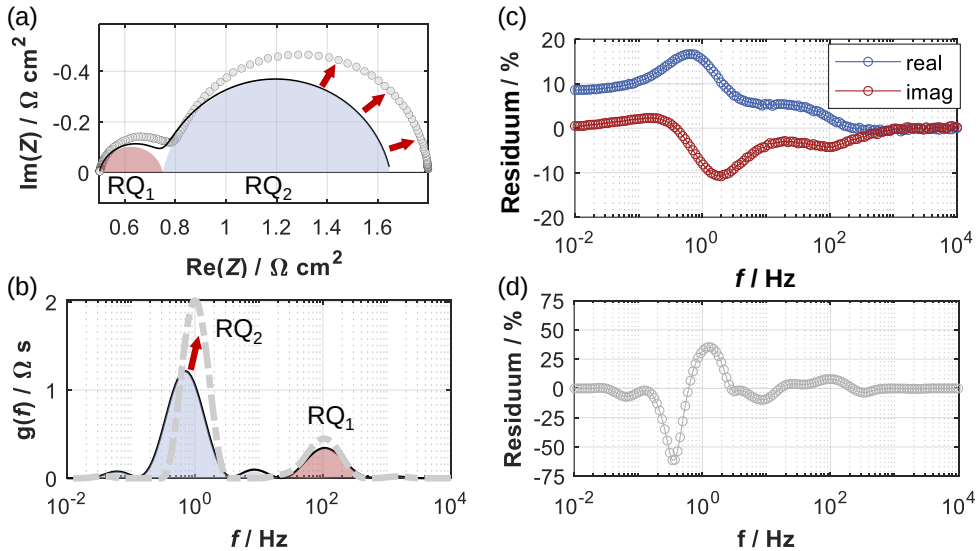


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des CNLS-Fits für ein künstlich generiertes Impedanzspektrum bestehend aus 2 RQ-Elementen, welche durch weißes Rauschen überlagert wurden. Aus der DRT lassen sich zwei Prozesse identifizieren, welche jeweils mit einem RQ-Glied modellierbar sind. Die Eingabe der Startwerte ermöglicht eine Simulation des Spektrums in schwarz. Dieses zeigt eine deutliche Abweichung von der Messung in grau.

Für die Erläuterung der Methodik ist in Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 eine künstlich erzeugte Impedanz im Nyquistdiagramm (a) und die zugehörige DRT in (b) in grau abgebildet. Die Impedanz wurde aus zwei RQ Elementen mit einem überlagerten weißen Rauschen generiert. Die schwarze Linie bildet die Initialisierung des Ersatzschaltbildfits ab, welche eine deutliche Abweichungen von der Messung zeigt. Diese Abweichung wird auch durch die Residuen in (c, d) deutlich, welche den Fehler zwischen Modell und Messung in Prozent darstellen. Die Berechnung der Residuen erfolgt über Gleichung 3.12, Gleichung 3.13 und Gleichung 3.14.

$$\Delta Z'(\omega) = \frac{Z'_{fit}(\omega) - Z'_{mess}(\omega)}{|Z_{mess}(\omega)|} \quad (3.12)$$

$$\Delta Z''(\omega) = \frac{Z''_{fit}(\omega) - Z''_{mess}(\omega)}{|Z_{mess}(\omega)|} \quad (3.13)$$

$$\Delta DRT(\omega) = \frac{g_{mess}(\omega) - g_{fit}(\omega)}{1 + g_{mess}(\omega)} \quad (3.14)$$

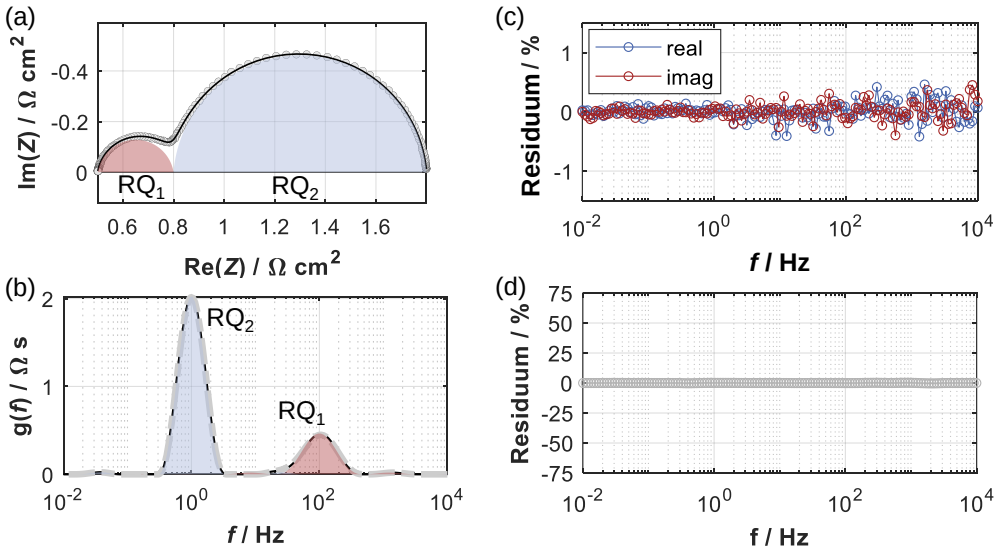


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung des CNLS-Fits für ein künstlich generiertes Impedanzspektrum mittels 2 RQ-Elementen, welche durch weißes Rauschen überlagert wurden. Nach der Anwendung des CNLS-Fits konnte die Qualität des Modell-Fits in schwarz im Vergleich zu Abbildung 3.13 deutlich verbessert werden. Die Oszillation um die x-Achse deutet auf einen erfolgreichen Fit hin.

Um den Fehler zwischen Messung und Modell-Fit zu minimieren, dient in dieser Arbeit der CNLS-Fit (engl. *complex nonlinear least square fit*, CNLS-Fit). Dieser minimiert das Fehlerquadrat zwischen den beiden Kurven, bis sie übereinstimmen. Das Gütekriterium in Gleichung 3.15 setzt sich dabei aus den Fehlerquadraten des Realteils, des Imaginärteils und der DRT zusammen,

wobei die Gewichtung über die Faktoren w_i gewählt werden kann [Klo12a]. Die Faktoren betragen in dieser Arbeit zwei für den Realteil und die DRT. Der Imaginärteil ist mit dem Faktor 1 gewichtet. Daraus ergibt sich für den Realteil und die daraus berechnete DRT, welche gegenüber dem Imaginärteil geringeres Rauschen aufweisen, eine stärkere Gewichtung. Der Optimierungsalgorithmus wurde in der institutseigenen Software *All-Fit* zu *interior-point* mit einer maximalen Anzahl an Iterationen von 1000 gewählt.

$$S = \sum_{m=1}^M [w_{\text{Re}(Z)} \cdot \Delta Z'(\omega)^2 + w_{\text{Im}(Z)} \cdot \Delta Z''(\omega)^2] + \sum_{m=1}^M [w_{\gamma_{\text{DRT}}} \cdot \Delta DRT(\omega)] \longrightarrow \text{Min} \quad (3.15)$$

Nach der Anwendung des CNLS-Fits in Abbildung 3.14 konnte die Übereinstimmung des Modell-Fits mit der simulierten Impedanz-/ DRT Daten (a, b) deutlich verbessert werden. Die Residuen in (c, d) zeigen mit einem Oszillieren um die x-Achse im Fall des Real- und Imaginärteils eine deutliche Verbesserung, was auf einen erfolgreichen Fit hindeutet. Auch das Residuum der DRT weist auf eine gute Übereinstimmung hin. Im Gegensatz zu der gängigen Methode, welche den CNLS-Fit nur auf Real- und Imaginärteil anwendet, verringert das zusätzliche Gütekriterium durch die DRT signifikant die Residuen des CNLS-Fits [Klo12a].

3.3.5 Leitfähigkeitsmessung

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der GDC Schicht dient das Prinzip der Gleichstrom (engl. *direct current*, DC) Vierpunktmessung. Wie in Abbildung 3.9 gezeigt, wurde über die beiden äußeren Kontakte ein definierter Strom eingepreßt. Die Höhe des eingepreßten Stroms berechnet sich aus einer Zweipunktmessung an den äußeren Elektroden in jedem Betriebspunkt. Diese ist notwendig, da die Leitfähigkeit von GDC stark von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängt. Dafür wurde die Probe vor der eigentlichen Messung mit einem Strom von 10 nA belastet und die Spannung gemessen. Die Spannungsgrenze ist auf 0.9 V begrenzt. Die Einstellung des Stroms zur eigentlichen Messung, an den inneren Elektroden, erfolgt mithilfe des ermittelten Widerstands in einem zweiten Schritt. Die Messfläche ist dabei definiert über die Ränder der Siebdruckschicht und die beiden mit Pt-beschichteten YSZ-Schneiden (Probe 1). Die gemessene Fläche der zweiten Probe ist über die Pt-Drähte, welche zum Spannungsabgriff dienen

und den Rändern der Schicht definiert. Die Leitfähigkeit σ in Gleichung 3.16 ergibt sich über das Verhältnis von Strom I und Spannung U , sowie der Fläche A und Länge l .

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \quad (3.16)$$

3.4 Analytik

Zur mikrostrukturellen Analyse der GDC Elektroden/Leitfähigkeitsproben dient das Rasterelektronenmikroskop (REM), welches in Abschnitt 3.4.1 beschrieben ist. Die Simulation von dreidimensionalen Rekonstruktionen des Elektrodenvolumens erfolgen auf der Basis von Daten aus der FIB-REM Tomographie (Abschnitt 3.4.2). Die Software „GeoDict“ ermöglicht eine Analyse der strukturellen Eigenschaften, wie Materialanteil, Tortuosität, Porendurchmesser und Oberfläche (Abschnitt 4.5.1). Zur Analyse der Materialien bzw. der Materialanteile kommt die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) zum Einsatz. Da die spektroskopischen Analysen nicht im Fokus dieser Arbeit stehen, soll im Folgenden nur eine kurze Einführung in die Verfahren gegeben werden. Ausführliche Beschreibungen von Aufbau und Funktionsweise befinden sich in [End14, Joo17, Sza19, Wan21].

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) dient zur Auflösung von Strukturen im nm-Bereich. Durch die Verwendung von Elektronenstrahlen mit einer Wellenlänge von 3 bis 12 pm erlaubt das REM eine Auflösung von bis zu 0.1 nm [Joo17]. Mittels eines Elektronenstrahls wird die Oberfläche der Probe abgerastert. Dies führt zur Wechselwirkung der sogenannten Primär-Elektronen mit der Probe, was eine Streuung der Elektronen an der Probenoberfläche und ein Herauslösen von Sekundär-Elektronen aus der Probe zur Folge hat. Die Beschleunigungsspannung mit der die Elektronen auf die Probe geschossen werden beträgt in dieser Arbeit 5 keV und hat einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung. Die Intensität der verschiedenen erzeugten Elektronen kann mittels verschiedener Detektoren quantifiziert werden und enthält Informationen über die Materialzusammensetzung und Topographie der Oberfläche. Die Darstellung dieser Informationen erfolgt typischerweise als Graustufenbild. Für die REM Aufnahmen dienten in dieser Arbeit das Zeiss 1540 XB (Zeiss Mikroskopie, Deutschland) und das LEO1530 (Zeiss Mikroskopie, Deutschland). Die Analyse der Elektroden erfolgte im reduzierten Zustand. Dabei wurden die

Elektroden in kleine Stücke gebrochen und mit einer dünnen Schicht aus amorphem Kohlenstoff bzw. Platin besputtert, um Aufladungseffekte zu verringern.

3.4.2 FIB-REM Tomographie

Die zweidimensionalen Aufnahmen durch das Rasterelektronenmikroskop enthalten keine Informationen über das Volumen der Elektrode. Hierfür findet in dieser Arbeit die FIB/REM-Tomographie Anwendung. Die Kombination aus fokussiertem Ionenstrahl und REM ermöglicht die Aufnahme eines Bilderstapels, welcher in der Nachbearbeitung zur Erstellung eines rekonstruierten 3D Volumens genutzt werden kann. Die Probenpräparation und der Ansatz, welcher bei der FIB-REM Tomographie in dieser Arbeit verfolgt wurde, wurde bereits in [Kul23a] veröffentlicht.

Der erste Schritt der Elektrodenpräparation beinhaltet das Brechen der Elektrode in kleine Stücke ($<5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$). Um den Kontrast zwischen Materialphase und Porenraum während der Bildaufnahme zu erhöhen und um einen qualitativ hochwertigen Schichtabtrag zu gewährleisten, wird die Probe in einem zwei Komponenten Epoxidharz (*Struers, Deutschland*) eingebettet [Joo17, Wan21]. Anschließend folgt ein Besputtern durch Platin und amorphen Kohlenstoff, welche weiterhin die Qualität der Abtragung erhöhen und Aufladungseffekte während der Bildaufnahme verringert. Um Wechselwirkungen durch die umgebende Atmosphäre gering zu halten, findet die Analyse der Probe in einem Vakuum innerhalb des Gerätes statt. Die Fläche, welche zur Rekonstruktion der Elektrode genutzt werden soll, wird großflächig mit einer Ga^+ Ionen Quelle mit einem hohen Strahlenstrom von 10 nA angeschnitten. Nachdem die Fläche für die Rekonstruktion ausgewählt wurde, startet der sogenannte *Silce and View Process*, welcher abwechselnd einen Schichtabtrag mit einem fokussierten Ionenstrahl im Bereich 10 bis 20 nm (einstellbar durch die Beschleunigungsspannung [End14]) enthält und einer Aufnahme der Oberfläche mittels des REMs. Die Parameter, wie Pixelgröße, Strahlenstrom der Ga^+ Ionen Quelle und die Beschleunigungsspannung sind in Tabelle 3.5 gegeben.

Die Tomographie der Elektrodentypen erfolgte an einem Zeiss 1540 XB (Zeiss Mikroskopie, Deutschland). Für die Aufnahmen dienten zwei verschiedene Detektoren. Der InLens Detektor wurde für die Berechnung des 3D-Volumens genutzt, der SE2 Detektor primär für die Detektion von infiltriertem Nickel. Eine Auswertung des 3-D-Volumens, generiert mittels der SE-2-Aufnahmen, führt zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Leitfähigkeitsprobe wurde auf der Basis von Aufnahmen durch das Thermo Fisher DualBeam Helios G4 FX Mikroskop rekonstruiert. Die Aufnahme erfolgte durch einen ICD (engl. *In-Column Detector*) Detektor. Zur Auswertung

Tabelle 3.5: Parameter der Ionenquelle und des Detektors während der FIB-REM Tomographie. Neben der Pixelgröße ist der Strahlenstrom und die Beschleunigungsspannung angegeben.

Elektrodentyp	Interne Bezeichnung	Pixelgröße / nm	I / nA	U / kV
MZ-X-1000-X-5	CK 269 / Z15 076	10	0.5	1.3
MZ-X-1100-X-5	CK 265 / Z9 364	10	0.5	1.3
MZ-X-1200-X-5	CK 258 / Z15 076	10	0.5	1.3
MZ-X-1300-X-5	CK 242 / Z9 366	10	0.5	1.3
Leitfähigkeitsprobe	LF 001 / Z15 062	22.5	9-20	3

des 3D-Volumens kommt die kommerzielle Software GeoDict [Geo] zum Einsatz. Eine nähere Beschreibung ist in Abschnitt 4.5.1 zu finden.

3.4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wird in dieser Arbeit zur Analyse der Verteilung von Nickel in den infiltrierten GDC Elektroden (Typ B) verwendet. Diese Methode nutzt die charakteristischen Röntgenstrahlen, welche durch inelastische Streuung von Elektronen in der Probe entstehen, um Elementzusammensetzungen zu analysieren. Das Analysieren der Probenoberfläche erfolgt Pixel für Pixel und ermöglicht die Zuordnung von Elementen zu einzelnen Pixeln anhand deren Röntgenspektrum. Die Probenpräparation läuft identisch zur FIB-REM Tomographie ab. Die Analyse erfolgte durch ein FEI Quanta FEG 650 (*FEI company, USA*) und einer Beschleunigungsspannung von 15 keV.

3.5 Messdatenqualität

Für eine aussagekräftige Analyse der Messdaten muss eine hohe Messdatenqualität der Impedanzspektren vorliegen. Abbildung 3.15 (a) zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer symmetrischen Zelle mit Nickel infiltrierten GDC Elektroden (MZ-B-1100-46-5), vermessen bei 700 °C in einer Atmosphäre von 97/3 H₂/H₂O, dargestellt im Nyquistdiagramm. Die Messpunkte liegen über das komplette Spektrum nahe aneinander und bilden damit eine gute Basis für einen CNLS-Fit durch ein Ersatzschaltbild. Außerdem verfügt der größte Teil des Spektrums über einen "glatten"Verlauf, was auf ein Spektrum ohne signifikante Messartefakte hinweist. Im hochfrequenten Anteil zwischen 30 kHz und 300 kHz sind kleine Unstetigkeiten erkennbar

(in grün hinterlegt). Eine Überprüfung mithilfe der Kramers-Kronig Beziehungen in (b) zeigt Residuen, welche Maximalwerte von $< 0.1\%$ aufweisen was für eine exzellente Messdatenqualität spricht. Des Weiteren ist ein Oszillieren um die x-Achse erkennbar und kein Drift über den Frequenzgang. Die Unstetigkeit im hochfrequenten Frequenzbereich (grün hinterlegt) ist bereits durch eine vorherige Arbeit am IAM-ET bekannt. Hayd [Hay12] ordnet diese Unstetigkeit einem Artefakt durch das Solartron zu, welches aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von ohmscher Widerstand und Polarisationswiderstand entsteht. Das Artefakt wirkt sich bei Hayd nur auf den Imaginärteil des Spektrum aus, welcher sehr viel geringer ist als der Realteil und damit häufig von Messrauschen betroffen ist. Der Realteil im gezeigten Beispiel beträgt $0.45 \Omega \text{cm}^2$ und weist damit einen um mehr als eine Größenordnung höheren Widerstand auf als der Imaginärteil.

Zur Überprüfung, ob das Messartefakt nur im Imaginärteil oder auch im Realteil erscheint, werden beide Anteile über der Frequenz in (c, d) im sogenannten Bodediagramm aufgetragen. Der Realteil in (c) weist keine Unstetigkeiten über der Frequenz auf, während der Imaginärteil (d) leichte Unstetigkeiten im zuvor angesprochenen Frequenzbereich (grün hinterlegt) zeigt. Da die DRT in (e, f) rein über den Realteil des Spektrums berechnet wird [Son08b], stellt diese Unstetigkeit kein Problem für die DRT Berechnung dar. Damit ist das Impedanzspektrum gültig und zur Auswertung geeignet.

Die Messgenauigkeit des Solartrons 1260 (Abbildung 3.16) gibt zusätzlich Aufschluss über die Unstetigkeit im hochfrequenten Teil des Spektrums bei sehr geringen Widerständen. Aus dem Fehlerdiagramm wird deutlich, dass bei hoher Betriebstemperatur der SOC und damit geringem Widerstand der Fehler des Solartrons deutlich zunimmt, speziell im hochfrequenten Bereich. Aus diesem Grund wurde für alle Messungen das identische Solartron 1260 gewählt. Mit einem Fehler von maximal 1% liegt die Messqualität immer noch in einem Bereich, welcher für die Anwendung ausreicht [Klo17].

Neben der DRT, aufgetragen auf einer linearen y-Achse in (e), werden aufgrund großer Unterschiede in der Peakhöhe der DRT-Spektren, die DRTs in dieser Arbeit neben der linearen Darstellung teilweise in der logarithmischen Darstellung (f) gezeigt. Es ist dabei zu beachten, dass in der logarithmischen Darstellung die Fläche unter der Kurve nicht mehr dem Widerstand entspricht, wie es bei der linearen Darstellung der Fall ist.

Abbildung 3.15 stellt weiterhin ein gutes Beispiel für den erhöhten Informationsgehalt der DRT dar. Im Nyquistdiagramm in (a) sind zwei Halbkreise zu erkennen, welche durch einen Übergang

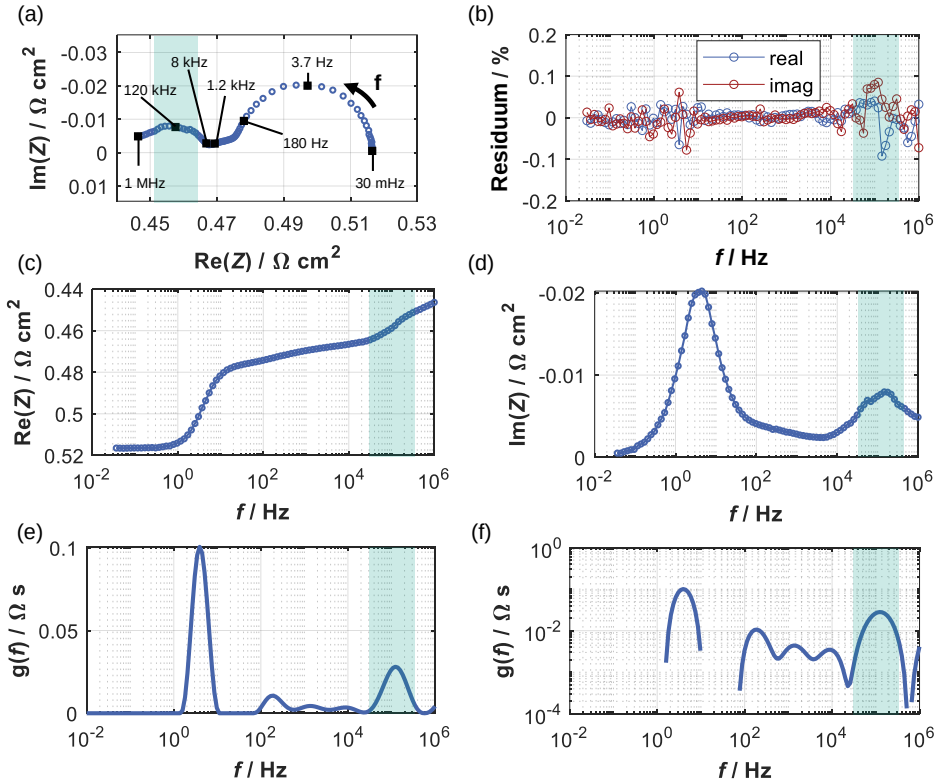


Abbildung 3.15: (a) Impedanzspektrum einer Zelle mit infiltrierter GDC Elektrode (MZ-B-1100-46-5, Z9.355) vermessen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O dargestellt im Nyquistdiagramm. Im hochfrequenten Anteil des Impedanzspektrums sind Unstetigkeiten zu erkennen. (b) Kramers-Kronig Residuen über der Frequenz von Real und Imaginärteil zeigen Werte < 0.1 % und damit eine hohe Messdatenqualität. (c) Realteil über der Frequenz zeigt einen glatten Verlauf. (d) Imaginärteil über der Frequenz zeigt Unstetigkeiten im hochfrequenten Bereich. (e, f) Zur Berechnung der DRT wird der Realteil der Impedanz benutzt, welche damit nicht von den Unstetigkeiten beeinflusst ist.

mit einem Imaginärteil > 0 verbunden sind. Bei der Auftragung des Imaginärteils über der Frequenz in (d) werden ebenfalls zwei Peaks abgebildet, welche mit einem Übergang > 0 verbunden sind. Der Übergang erstreckt sich über zwei Dekaden im Frequenzbereich, jedoch können keine Peaks identifiziert werden. In der DRT dagegen in (e) und besonders in der logarithmischen Auftragung in (f), können innerhalb dieses Übergangs 3 Peaks erkannt werden, welche im weiteren Verlauf der Arbeit physikalischen Prozessen zugewiesen werden.

Neben der Messdatenqualität ist die Reproduzierbarkeit und Alterung der Elektroden von großer Bedeutung für eine aussagekräftige Analyse und für eine nachfolgende Modellbildung. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dient die Vermessung von mindestens zwei Zellen jedes

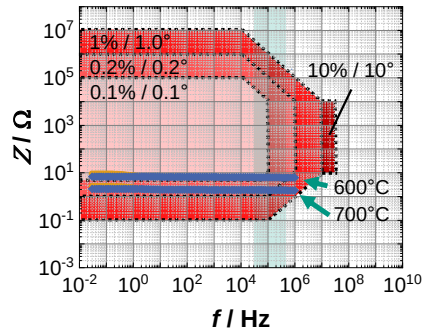


Abbildung 3.16: Messungenauigkeit bzw. Betrags- und Phasenfehler des Solartron 1260 abhängig vom gemessenen Widerstand und der Frequenz in Anlehnung an [Sol05]. Die gemessenen Widerstände der untersuchten Zellen, beispielhaft MZ-B-1100-46-5, liegen in einem Bereich von $\leq 1\%$ und sind damit als gültig zu bewerten.

Elektrodentyps. Dabei beträgt die mittlere Abweichung vom Median des Polarisationswiderstands zwischen 30 mHz und 10 kHz $\leq 7\%$. Die Alterung, welche durch Referenzmessungen zu Beginn und am Ende der Charakterisierung bestimmt wurde, beträgt maximal 3.3 % / 100 h. Zusammenfassend ist damit für alle Elektrodentypen eine hohe Reproduzierbarkeit und geringe Alterung gegeben und eine aussagekräftige Elektrodencharakterisierung wie auch Modellierung kann vorgenommen werden. Details über die Reproduzierbarkeit und Alterung der einzelnen Elektroden findet sich in Abschnitt A.5.

4 Prozessidentifikation und Modellentwicklung

Das Kapitel startet in Abschnitt 4.1 mit einer allgemeinen Einführung in die physikalisch motivierte Kettenleitermodellierung der SOC. Im Anschluss beinhaltet Abschnitt 4.2 eine Sensitivitätsanalyse der untersuchten Modellelektroden auf deren Basis in Abschnitt 4.3 das Impedanzmodell entwickelt wird. Vor der Parametrierung des Modells in Abschnitt 4.5 erfolgt eine Analyse der Parametersensitivität des Kettenleitermodells in Abschnitt 4.4. Den Abschluss des Kapitels stellt die Validierung des Modells anhand der untersuchten Modellelektroden dar.

4.1 Literaturübersicht Kettenleitermodelle

Die Ersatzschaltbildelemente, welche zur Beschreibung von physikochemischen Prozessen dienen, setzen sich aus den bereits eingeführten elektrischen Ersatzschaltbildelementen (Abschnitt 3.3.2) wie Widerstand, Kapazität und Konstantphasenelement zusammen. Im folgenden Abschnitt wird das allgemeine Kettenleitermodell sowie Abwandlungen für bestimmte physikochemischen Prozesse vorgestellt. Eine Übersicht über die physikalisch motivierten Modelle für elektrochemische Systeme wie Brennstoffzellen und Batterien ist in [Web21b] zu finden.

4.1.1 Allgemeines Kettenleitermodell

Das Kettenleitermodell (engl. *transmission line model*, TLM) [Eul60, Las14, Mac05] stellt die Basis zur physikalisch motivierten Beschreibung der Impedanz oder Teilimpedanz von porösen Elektroden mit der Elektrodendicke L_E dar. Es koppelt, die in der Elektrode ablaufenden Prozesse wie Transport- und Reaktionsprozesse und/oder die Speicherung von Spezies. Die grundlegende Funktion ist in Gleichung 4.1 gegeben und beschreibt zwei Transportpfade (χ_1 und χ_2), welche über einen kapazitiven Pfad (ζ) gekoppelt sind.

$$Z_{\text{TLM}}(\omega) = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \left(L_{\text{El}} + \frac{2 \cdot \kappa}{\sinh(L_{\text{El}}/\kappa)} \right) + \kappa \cdot \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth\left(\frac{L_{\text{El}}}{\kappa}\right) \quad (4.1)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\zeta}{\chi_1 + \chi_2}} \quad (4.2)$$

Die Transportpfade von Elektronen, Ionen und Gasen (Holme, χ_1 und χ_2) sind üblicherweise durch einen ohmschen Widerstand beschrieben. Die Sprossen (ζ) bestehen abhängig von dem zu beschreibenden Prozess aus einer Kapazität (kapazitives Volumen des Porenraums) oder einem RQ-Element für die elektrochemische Reaktion an der Zwei- und Dreiphasengrenze. Das Verhältnis der Widerstände von Sprosse und Holmen ergibt den Wert κ (Gleichung 4.2). Dieser Wert beschreibt die lokale Verteilung der Transportpfade und der Reaktionen bzw. Speicherung innerhalb der Elektrode.

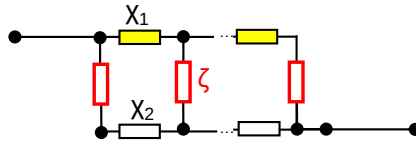


Abbildung 4.1: Allgemeines zweikanaliges Kettenleitermodell bestehend aus zwei Transportpfaden (χ_1 und χ_2), welche über einen kapazitiven Pfad (ζ) gekoppelt sind.

4.1.2 Abgeleitete Kettenleitermodelle

Zur Beschreibung bestimmter physikochemischer Prozesse haben sich folgende Ableitungen des allgemeinen zweikanaligen Kettenleitermodells etabliert.

Die erste Ableitung ergibt sich aus der Annahme, dass die ionische Leitung sehr viel höhere Verluste aufweist als die elektronische Leitung ($\chi_2 \gg \chi_1$, Abbildung 4.2). Diese Annahme kann beispielsweise bei Ni-Cermet Brenngaselektroden [Son08a] oder der LSM/YSZ Lufterlektroden [Nie14] getroffen werden. Nickel als Metall besitzt dabei eine um mehrere Größenordnungen

höhere Leitfähigkeit als das ionisch leitende YSZ oder GDC. Diese Annahme führt im zweikanaligen Kettenleitermodell zu einem **Kurzschluss im elektronischen Transportpfad** ($\chi_1 \rightarrow 0$).

$$Z_{\text{TLM}}(\omega) = \kappa \cdot \chi_2 \cdot \coth\left(\frac{d}{\kappa}\right) \quad (4.3)$$

$$\kappa = \lambda = \sqrt{\frac{\zeta}{\chi_2}} \quad (4.4)$$

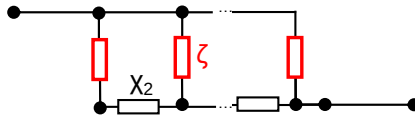


Abbildung 4.2: Vereinfachtes zweikanaliges Kettenleitermodell bestehend aus einem aktiven Transportpfad (χ_2) und einem kurzgeschlossenen Transportpfad, welche über einen kapazitiven Pfad (ζ) gekoppelt sind.

In dieser Vereinfachung wird κ üblicherweise als λ definiert und beschreibt die Eindringtiefe der Elektrochemie bzw. das elektrochemisch aktive Volumen ausgehend von der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche in Richtung der Elektrode. Innerhalb dieses Volumens findet 67 % der elektrochemischen Reaktionen statt.

Das **Gerischer Element** (Abbildung 4.3), welches üblicherweise für die Beschreibung der mischleitenden Elektroden, wie der LSCF Luftelektrode zum Einsatz kommt, beschreibt den Oberflächenaustausch von Sauerstoff und die Diffusion von Sauerstoffionen innerhalb des mischleitenden Materials [Adl96]. Neben einer Vernachlässigung der elektronischen Verluste ($\chi_1 \rightarrow 0$) wird zusätzlich angenommen, dass die Elektrode unendlich dick ($L_{\text{El}} \rightarrow \infty$) ist. Diese Annahmen führen zu Gleichung 4.5.

$$Z_{\text{Gerischer}}(\omega) = \frac{R_{\text{chem}}}{\sqrt{1 + j\omega\tau_{\text{chem}}}} \quad (4.5)$$

R_{chem} und τ_{chem} beinhalten den Diffusionskoeffizienten, den Oberflächenaustauschkoeffizient und weitere Material- und Mikrostrukturparameter. Weitere Informationen können [Bou03, Adl96, Sza19] entnommen werden. Nach **Hayd** ist dieser Ausdruck, bei der Verwendung seiner LSCF Elektroden, bereits für Dicken mit mehr als das dreifache der Eindringtiefe (elektrochemisch aktiver Bereich), gültig [Hay12].

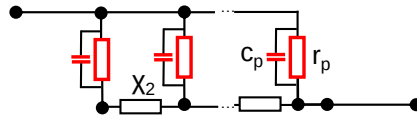


Abbildung 4.3: Das Gerischer-Element besteht aus einem kurzgeschlossenen Transportpfad und einem verlustbehafteten Transportpfad. Der kapazitive Pfad besteht aus einem RC-Element.

Eine weitere Anwendung des Kettenleitermodells ist das **Warburg Element** (Abbildung 4.4) [Mac05, Las14]. Das Warburg Element beschreibt eine Kopplung von Gastransport und dem kapazitiven Volumen des Porenraums und lässt sich über das Ficksche Gesetz [Las14] erklären. Bei der Anwendung des Warburg Elements wird zwischen zwei Varianten unterschieden. Das *finite-space* Warburg beschreibt die Diffusion einer begrenzten Anzahl an Reaktanten, wie es beispielsweise in der Lithium-Ionen Batterie auftritt. Das *finite-length* Warburg beschreibt dagegen eine Diffusion einer unerschöpflichen Quelle, wie sie in der Brennstoffzelle vorliegt. Der Unterschied wird im Abschluss des Ersatzschaltbildelementes sichtbar. Während das *finite-space* Warburgelement mit einem Kurzschluss abschließt, schließt das *finite-length* Warburg mit einer Kapazität ab und kann mittels Gleichung 4.6 beschrieben werden.

$$Z_{\text{Warburg}}(\omega) = r_{\text{diff}} \cdot L_{\text{diff}} \cdot \frac{\tanh(j\omega\tau_{\text{diff}})^n}{(j\omega\tau_{\text{diff}})^n} \quad (4.6)$$

r_{diff} beschreibt dabei den differentiellen Diffusionswiderstand und τ_{diff} die charakteristische Zeitkonstante, berechnet aus dem Produkt aus r_{diff} , der differentiellen Kapazität c_{diff} und der Diffusionslänge L_{diff} im Quadrat. Den absoluten Widerstand bzw. die Kapazität berechnet sich aus $R = r_{\text{diff}} \cdot L_{\text{diff}}$ bzw. $C = c_{\text{diff}} \cdot L_{\text{diff}}$ [Web21b]. Wie auch das Gerischer Element berücksichtigt das Warburg Element die Mikrostruktur der Elektrode, welche sich durch den Homogenitätsfaktor n ausdrücken lässt. Weitere Informationen finden sich in [Mac05, Las14].

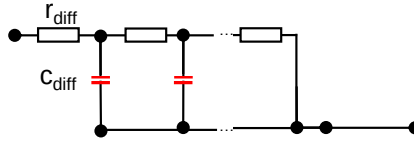


Abbildung 4.4: Das Warburelement besteht aus einem widerstandsbehafteten und einem kurzgeschlossenen Transportpfad, welche über eine Kapazität gekoppelt sind.

Eine Erweiterung des zweikanaligen Kettenleitermodells stellt das dreikanalige Kettenleitermodell aus [Die19a] dar. Dies wird in [Die19a] zur Beschreibung von zweischichtigen Ni/YSZ Elektroden verwendet und koppelt die ionische Leitfähigkeit, die elektrochemische Reaktion und die Gasdiffusion.

4.1.3 Modellansätze zur Beschreibung der (Ni)/GDC Brenngaselektrode

Vor Beginn dieser Arbeit (2021) waren in der Literatur zwei Modellansätze zur Beschreibung von porösen GDC-basierten Elektroden zu finden. In beiden Ansätzen wird der elektronische Pfad kurzgeschlossen, da er entweder wie bei der Ni/GDC Brenngaselektrode von **Nenning et al.** [Nen20] über die Nickelphase führt oder wie bei **Nielsen et al.** [Nie12] über das Edelstahlgerüst der metallgestützten Zelle.

Nielsen et al. [Nie12] untersuchten eine metallgestützte Zelle bestehend aus einem Cermet Gerüst aus Edelstahl und 3YSZ, welches durch GDC und Ni/GDC infiltriert wurde. Die Impedanz der Ni/GDC infiltrierten Elektrode zeigte 3 Halbkreise bestehend aus Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächenprozess, Elektrochemie und Gasdiffusion + Gaskonversion. Das verwendete Ersatzschaltbild besteht aus einer seriellen Verschaltung eines RQ-Glieds für die Gasdiffusions- und Gaskonversionsverluste, einem Kettenleitermodell zur Beschreibung der Elektrochemie (Abbildung 4.1), einem RQ Glied für den hochfrequenten Prozess und einer Spule zur Beschreibung der Induktivität. Die Verwendung des RQ-Elements gegenüber dem Warburg-Element zur Beschreibung der Gastransport bezogenen Verluste wurde mit einer besseren Übereinstimmung des Fits begründet und damit, dass die Gasdiffusion im Porenraum der Elektrode vernachlässigbar ist. Eine hohe Übereinstimmung zwischen Modell und Messung in einem Temperaturbereich zwischen 650 °C und 800 °C erlaubte die Bestimmung des Ladungstransferwiderstands und des ionischen Widerstands. Die Gastransport bezogenen Verluste wurden durch den Fit an der Ni/GDC infiltrierten Elektrode bestimmt und auf die GDC infiltrierte Elektrode übertragen. Außerdem wurde

aus einer Aufnahme durch das REM die Schichtdicke abgeschätzt und im Modell vorgegeben. **Nielsen et al.** konnten durch die Verwendung von Ni/GDC als Infiltrationsmaterial im Vergleich zu GDC eine Verbesserung des Ladungstransferwiderstands von einem Faktor 10 zeigen und eine Verringerung der Aktivierungsenergie von 114 kJ mol^{-1} auf 49 kJ mol^{-1} . An dieser Stelle sei angemerkt, dass für die Bestimmung aller Parameter außer der Elektrodendicke der CNLS-Fit an der Impedanz diene.

Nenning et al. [Nen20] präsentiert ein Kettenleitermodell, welches eine Erweiterung des in der Literatur [Bis99] bekannten zweikanaligen Kettenleitermodells darstellt. In der verwendeten Ni/GDC Elektrode ist für eine hohe Übereinstimmung zwischen Modell und Messung zusätzlich die Beschreibung von Verlusten und Kapazitäten an der Grenzfläche zu beachten. Die Umsetzung erfolgt durch ein zusätzliches Konstantphasenelement (q_{int}) und einen Widerstand (r_{int}) zur Beschreibung der Grenzflächenkapazität und des Grenzflächenwiderstands integriert in das zweikanalige Kettenleitermodell (Abbildung 4.5). Die Annahme einer perkolierenden Nickelmatrix ermöglichte einen Kurzschluss des elektronischen Pfads (Abbildung 4.5). Die Gasdiffusion wird in diesem Modell vernachlässigt. Eine serielle Verschaltung mit einer Spule dient zur Beschreibung der Induktivität des Messaufbaus. Die Begründung für den zusätzlichen Prozess im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums (innerhalb des Frequenzbereichs der Elektrochemie) erfolgt durch einen Vergleich von zwei Elektrodenstrukturen. Wenn die Ni/GDC Brenngaselektrode direkt auf das YSZ gesintert wird, erscheint ein zusätzlicher Prozess. Durch eine dichte GDC Dünnschicht (PVD), kann dieser Verlustprozess verringert werden. **Nenning et al.** begründen dies mit einer geringen Anzahl an Sinterhälsen zwischen YSZ und GDC, ohne die Verwendung einer PVD Zwischenschicht, die den Widerstand erhöhen.

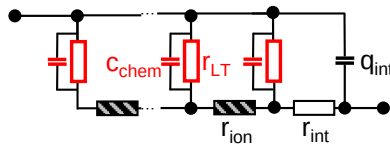


Abbildung 4.5: Das Impedanzmodell, welches von **Nenning et al.** [Nen20] entwickelt wurde, besteht aus einem zweikanaligen Kettenleitermodell mit einem kurzgeschlossenen Transportpfad für die elektronische Leitung. Der ionische Pfad ist durch einen Widerstand dargestellt und die Ladungstransferreaktion durch ein RQ-Element. Zusätzlich dient zur Beschreibung des zweiten niederfrequenten Prozesses ein Widerstand (r_{int}) und eine Kapazität (q_{int}), welche mit dem Kettenleitermodell verschalten sind.

Parallel zur vorliegenden Arbeit wurde im Jahr 2024 von **Esau et al.** [Esa24] ein Impedanzmodell auf der Basis eines Kettenleitermodells für die Ni/GDC Brenngaselektrode entwickelt.

Die Gasdiffusion in der symmetrischen elektrolytgestützten Zelle ist über ein Warburg Element implementiert. Die Elektrochemie ist über ein Kettenleitermodell mit vernachlässigter elektronischer Verluste gegeben (Abbildung 4.1). Wie bei **Nenning et al.** [Nen20] ist das Modell ebenfalls nicht in der Lage das Impedanzspektrum im Bereich der Elektrochemie mit einem zweikanaligen Kettenleitermodell vollständig zu beschreiben. Im Gegensatz zu **Nenning et al.** [Nen20] wird ein RQ-Glied in Reihe geschaltet. Das RQ-Glied beschreibt dabei die Leitungsverluste an der GDC/YSZ Grenzfläche, welche in Reihe zu den Verlusten innerhalb der Elektrode stattfinden bzw. nicht mit den Elektrodenprozessen gekoppelt sind.

Für die Modellierung einer einphasigen GDC-Elektrode, deren elektronischer Pfad nicht über eine hochleitfähige Metallphase verläuft, sondern über die GDC Phase, ist die Implementierung beider verlustbehafteten Transportpfade notwendig. Ein Impedanzmodell, welches diese Anforderungen erfüllt, wurde kurz nach dem Beginn dieser Arbeit von **Nenning et al.** [Nen21] veröffentlicht und zur Simulation einer einphasigen GDC Elektrode verwendet. Die Elektrode bestand aus einem dreischichtigen Aufbau mit einer GDC Funktionsschicht, einer Pt-GDC Schicht und einem Pt Stromsammler. Das Modell basiert auf dem zuvor veröffentlichten Modell zur Beschreibung von Ni/GDC [Nen20]. Der Unterschied im GDC Modell liegt im elektronischen Leitungswiderstand, welcher jetzt nicht mehr vernachlässigt wurde. Im Vergleich zur vorliegenden Arbeit wurde keine Gasdiffusion berücksichtigt. Außerdem wurden die Mikrostrukturparameter mittels 2D REM und Literaturdaten abgeschätzt. Die verwendeten Leitfähigkeiten stammen aus der Literatur.

Im Jahr 2023 entwickelten **Shaur et al.** [Sha23] ein physikochemisches Ersatzschaltbildmodell basierend auf einem Kettenleitermodell für eine einphasige GDC Elektrode für den CO/CO₂ Betrieb. Die Modellstruktur basiert auf einem zweikanaligen Kettenleitermodell (Abbildung 4.1). In Serie sind weitere Elemente, wie eine Induktivität (Messaufbau), ein ohmscher Widerstand (Elektrolyt) und ein RQ-Element (Grenzfläche GDC/YSZ) geschaltet. Die Sintertemperatur der GDC Elektrode lag bei 1200 °C. Im Vergleich zur vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls keine Gasdiffusion berücksichtigt und die Mikrostrukturparameter mittels 2D REM und der Literatur abgeschätzt.

4.2 Prozessidentifikation

Der erste Schritt der Modellentwicklung beinhaltet eine Sensitivitätsanalyse, um die im Spektrum auftretenden Peaks physikalischen Prozessen zuzuordnen [Leo10]. Diese basiert auf Messungen

einer hoch infiltrierten GDC Elektrode (MZ-B-1100-46-5) und beinhaltet eine Wasserdampf Variation in Wasserstoff, eine Temperaturvariation und eine Schwefelvergiftung mit einer Messzeit von ca. 24 h. Der Grund für die Wahl der hoch infiltrierten GDC Elektrode liegt darin, dass im Gegensatz zu den anderen untersuchten GDC Elektroden die Peaks in dessen Spektrum maximal von einander getrennt sind, was eine separate Analyse einzelner Prozesse ermöglicht. Die folgenden Ergebnisse wurden bereits in ähnlicher Form in [Kul25] veröffentlicht.

Abbildung 4.6 (a, b) zeigt eine systematische Variation von Wasserdampf in Wasserstoff bei einer konstanten Temperatur von 700 °C. Die Gaszusammensetzung variiert dabei zwischen 97 %/3 % H_2/H_2O (blau) und 70 %/30 % H_2/H_2O (rot). Im Nyquistdiagramm (a) zeigt sich eine Verschiebung des ohmschen Widerstands von geringer zu hoher Befeuchtung zu höheren Widerständen. Erklären lässt sich diese Verschiebung über die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von GDC, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert. Mit der Zunahme an Wasserdampf erhöht sich der Sauerstoffpartialdruck in der umgebenden Wasserstoffatmosphäre und führt zu einer Verringerung der Sauerstoff Leerstellen in GDC. Dies hat eine Verringerung an Ce^{3+} Ionen zur Folge, welche für die elektronische Leitfähigkeit in GDC sorgen. Die Erhöhung des ohmschen Widerstands ist im Vergleich zum gesamten ohmschen Widerstand gering und kann durch das Schichtdickenverhältnis von 8YSZ und GDC erklärt werden. Die Elektrolytdicke beträgt ca. 95 μm (halbiert) und weist keine Abhängigkeit durch den Sauerstoffpartialdruck auf. Die Schichtdicke des GDCs beträgt 5 μm . Die Verschiebung des ohmschen Widerstands bei der Untersuchung von einphasigen GDC Elektroden kann durch die Literatur bestätigt werden [Pri02a].

Neben der geringfügigen Erhöhung des ohmschen Widerstandes zeigt der Polarisationswiderstand eine starke Verringerung zu höheren Wasserdampfgehalten. Während die niederfrequenten Peaks ($LF_{1-2,B}$) eine Verringerung der Peakhöhe und eine Verschiebung zu höheren Frequenzen zeigen, hängt der hochfrequente Anteil nur geringfügig vom Wasserdampfpartialdruck ab. Die niederfrequenten Peaks werden allgemein in Ni/GDC Brenngaselektroden der Elektrochemie (Ladungstransferreaktion gekoppelt mit den elektrischen Transportprozessen innerhalb der Elektrode) zugeschrieben, welche durch die Gasdiffusion überlagert ist und zeigen ein erwartbares Verhalten. $LF_{1,B}$ repräsentiert in der Regel die Ladungstransferreaktion bzw. die Wasserstoff Adsorption / Dissoziation und die Gasdiffusion und tritt im Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 Hz auf. Der höherfrequente Peak $LF_{2,B}$ tritt im Frequenzbereich 10 Hz bis 100 Hz auf und bildet, bei der Verwendung von Ni/GDC, einen Transportprozess an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ab [Esa24]. Der Überlapp von Gasdiffusion und Ladungstransferreaktion wird über die hohe chemische Kapazität von Ceroxid erklärt, welche die charakteristische Zeitkonstante der Ladungstransferreaktion stark erhöht und den Prozess in den Frequenzbereich der Gasdiffusion

schiebt [Kul23a, Gro21, Rie19, Rie17c, Uec23, Nen20, RW16].

Der Trend von $LF_{1,B}$ stimmt mit den Ergebnissen aus der Literatur von Ni/GDC Cermets [Gro21, Rie19, Rie17c], infiltrierten GDC Elektroden [Pri02a] und GDC Dünnschichtelektroden [Maz21, Chu12, Jun14] überein. Das Verhalten von $LF_{2,B}$ variiert in der Literatur zwischen einer vernachlässigbaren Änderung mit dem Wasserdampfpartialdruck und einer Verringerung des Widerstands wie in Abbildung 4.6 zu sehen [Pri02a, Kul23a, Gro21, Rie19, Rie17c, Uec23]. Die Peaks im mittleren Frequenzbereich zeigen einen geringen Einfluss. Der geringe Einfluss des hochfrequenten Peaks kann damit erklärt werden, dass es sich um einen Prozess, welcher vom Elektrolyt [Bad87, Bau69, Kul23b] bzw. der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode [Gol22, Tso99, Tso00b] abhängt. Die relativ geringe Kapazität im Bereich $10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$ deutet weiterhin auf einen Prozess an der Elektrolyt/Elektroden Grenzfläche hin [Irv90, Nie12].

Abbildung 4.6 (c, d) zeigt eine systematische Variation der Betriebstemperatur von 750°C in 25°C -Schritten auf 850°C in konstanter Gasatmosphäre von $97/3 \text{ H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Die für diese Arbeit ungewöhnlich hohe Betriebstemperatur dient zur besseren Separation der Peaks $LF_{1,B}$ und $LF_{2,B}$. Nach einer Temperatur von 900°C konnte in der darauffolgenden Referenzmessung eine Alterung der Elektrode vernommen werden. Die Auswertung zeigt bis 850°C ein Arrheniusverhalten des Ladungstransferwiderstands. Aus diesem Grund stellt 850°C die Maximaltemperatur dar und dient nur zur Prozessidentifikation in diesem Kapitel. Die Maximaltemperatur für die Charakterisierung und Modellierung beträgt 700°C und begrenzt die Alterung der Elektroden auf Werte $\leq 3\%$ (Abschnitt A.5). Die Temperaturvariation zeigt im Nyquistdiagramm eine Verschiebung des ohmschen Widerstandes, welche durch die thermische Aktivierung der Leitungsprozesse in GDC und 8YSZ zu erwarten ist. Der Polarisationswiderstand dagegen zeigt nur eine geringfügige Verringerung zu höheren Temperaturen. Der Grund dafür ist im DRT-Spektrum in (d) gezeigt. Der dominierende Verlustprozess $LF_{1,B}$ zeigt eine geringfügige Deaktivierung durch die Temperatur was auf einen Gasdiffusionsprozess hinweist [Son08a]. Die restlichen Peaks zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur, beinhalten jedoch nur einen geringen Anteil von $< 30\%$ am Gesamtpolarisationswiderstand. Aufgrund der starken Unterschiede in der Peakhöhe, zeigt Abbildung 4.7 die DRT Spektren aller Variationen mittels logarithmischer y-Achse. Durch diese Darstellungsweise ist auch die Abhängigkeit von Peaks mit geringer Höhe deutlich erkennbar.

Die dritte Untersuchung der Sensitivitätsanalyse beinhaltet eine Schwefelvergiftung über der Zeit. Es wurde bereits in vielen Studien [Web16, Web17, Nie16, RW16, Hau14, Kro13b, Zha10, Loh08, Rie17d, Rie17c, Kro12, Die17, Han08, Hun90, Bar01, Ras09] gezeigt, dass der Polarisationswiderstand in Ni-basierten Brenngaselektroden stark ansteigt, sobald das Brenngas Spuren von

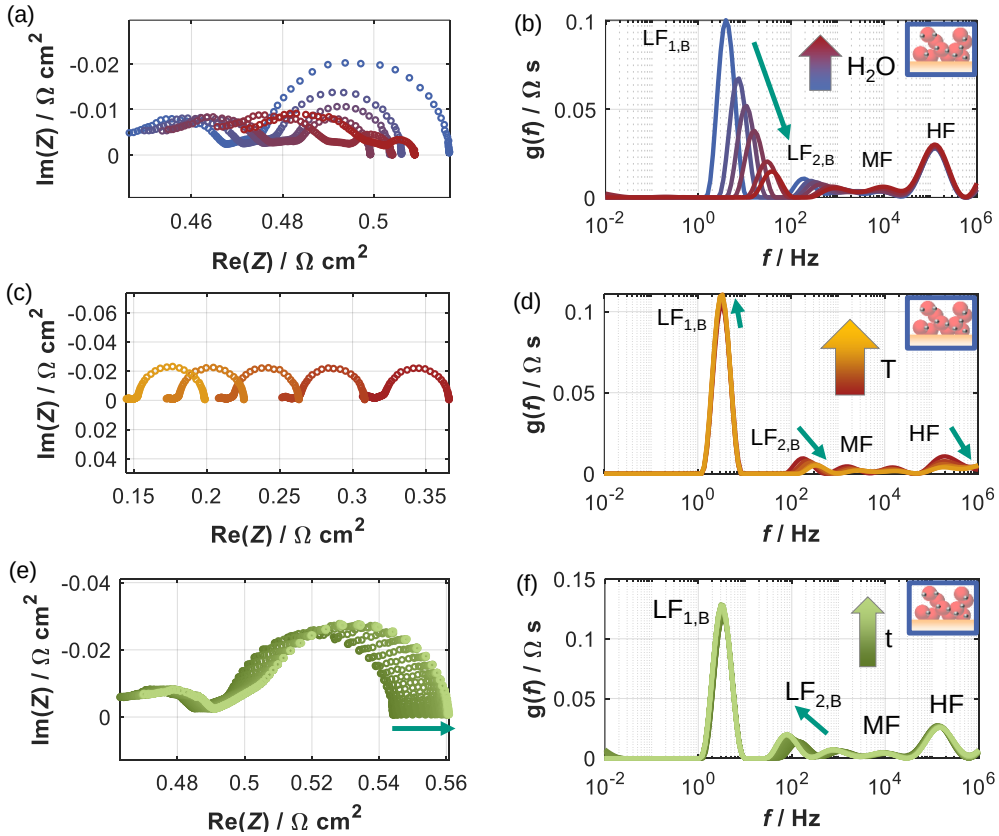


Abbildung 4.6: Die Sensitivitätsanalyse der Modellelektrode MZ-1100-46-5 beinhaltet eine $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Variation bei konstanter Temperatur von 700°C zwischen 97 %/3 % und 70 %/30 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (a, b). Zur Lokalisierung von thermisch aktivierten Prozessen wird eine Temperaturvariation bei 97 %/3 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ zwischen 750°C und 850°C durchgeführt. $\text{LF}_{1,B}$ kann als alleiniger thermisch leicht deaktivierter Prozess der Gasdiffusion zugeordnet werden (c, d). (e, f) zeigt eine Schwefelvergiftung über der Zeit bei 700°C in 89 %/3 %/8 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit 0.05 ppm H_2S . Der Anstieg des Widerstands bei ca. 100 Hz deutet auf die Ladungstransferreaktion in $\text{LF}_{2,B}$ hin.[Kul25]

Schwefelwasserstoff enthält. Der Grund dafür liegt in einer Vergiftung des Katalysators Nickel. Schwefel lagert sich an der Dreiphasengrenze an und blockiert sie für die Ladungstransferreaktion [Han08, Hun90, Bar01]. Damit ist die Schwefelvergiftung eine exzellente Methode, um die Ladungstransferreaktion im Spektrum zu lokalisieren. Durchgeführt wird die Schwefelvergiftung bei 700°C in 89 %/3 %/8 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit 0.05 ppm H_2S . Der relativ niedrige Gehalt an Schwefelwasserstoff verlangsamt die Vergiftung und erleichtert das Verfolgen des Effekts im Impedanzspektrum. Mit 0.05 ppm H_2S liegt der Wert knapp unterhalb der zu erwartenden Werte von 0.1 ppm bis 10 ppm (Ausfall der Entschwefelungseinheit) in einem SOFC System, welches mit kohlenstoffhaltigen Gasen wie Erdgas betrieben wird. Im Nyquistdiagramm bleibt der ohmsche

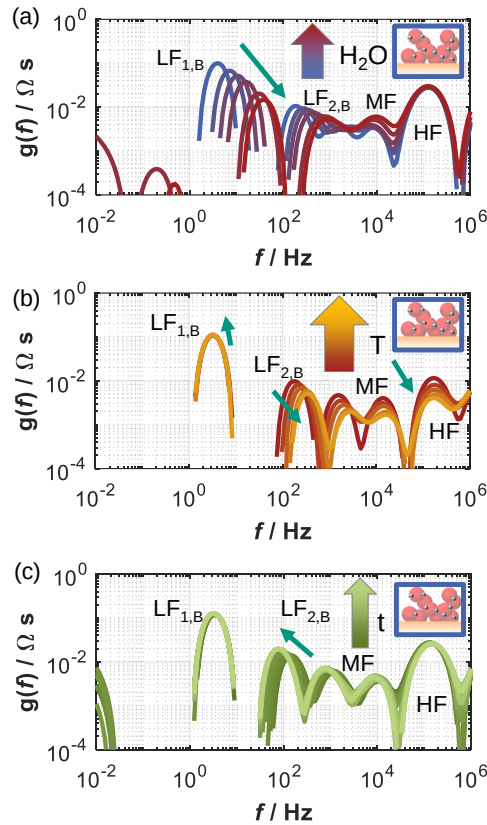


Abbildung 4.7: DRT Spektren der Variationen der Sensitivitätsanalyse aus Abbildung 4.6, aufgetragen in einer logarithmischen y-Achse aufgrund der stark variierenden Peakhöhen.

Widerstand nahezu unverändert während sich der Polarisationswiderstand wie erwartet über die Zeit erhöht. In der DRT wird deutlich, dass sich als einziger Peak der Peak $LF_{2,B}$ erhöht und kann daher den Ladungstransferreaktionsverlusten zugeschrieben werden.

Über diese Sensitivitätsanalyse wird deutlich, dass sich die Prozesszuordnung von der üblichen Ni/GDC Elektrode [Gro21, Esa24] stark unterscheidet. In der vorliegenden Elektrode kann der Peak $LF_{1,B}$ der Gasdiffusion zugeschrieben werden. Die Verluste der Ladungstransferreaktion treten in einem höheren Frequenzbereich auf und erscheinen als separater Peak $LF_{2,B}$. Das ist auf den sehr viel geringeren Ladungstransferwiderstand von mehr als einer Größenordnung zurückzuführen (Abbildung 6.1, gelb-Ni/GDC ([Esa24]), blau-MZ-B-1100-46-5)). Durch den direkten Zusammenhang über Gleichung 4.24 und Gleichung 4.25 zwischen Relaxationsfrequenz und Widerstand verschiebt sich der Prozess zu höheren Frequenzen, wenn der Widerstand geringer

wird. Zu höheren Frequenzen ist das Kettenleitermodellverhalten, welches in Abschnitt 4.4 detailliert beschrieben wird, zu erkennen - Peaks mit geringer werdender Peakhöhe sind zu höheren Frequenzen verschoben. Diese können daher dem Ladungstransport innerhalb der GDC Elektrode zugeschrieben werden. Der hochfrequente Anteil stellt die Grenzflächenverluste und Verluste im Elektrolyten dar. Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht der aller auftretenden Prozesse. Eine detaillierte Analyse der hochfrequenten Prozesse in der SOC befindet sich in [Kul23b] zu finden. Der Zusammenhang zwischen Relaxationsfrequenz und Materialeigenschaften ist in Abschnitt A.3 erklärt.

4.3 Modellaufbau

Im Folgenden soll das Impedanzmodell, welches in dieser Arbeit entwickelt wurde, vorgestellt werden. Die folgende Modell wurde bereits in [Kul25] veröffentlicht. Aus der Sensitivitätsanalyse in Abschnitt 4.2 lassen sich verschiedene Frequenzbereiche des Impedanzspektrums der Elektrode MZ-1100-46-5 physikalischen Prozessen zuordnen, wie in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Alle ablaufenden physikalischen Prozesse sind in Abbildung 4.8 (a) schematisch dargestellt. In (b) ist ein REM-Querschnitt gezeigt und in (c) das physikochemisch motivierte Ersatzschaltbildmodell.

Tabelle 4.1: Im Impedanzspektrum der Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 treten Peaks in verschiedenen Frequenzbereichen auf (600°C - 700°C), welche aufgrund unterschiedlicher Abhängigkeiten, physikalischen Prozessen zugeordnet werden können. Je nach Ursprung des Prozesses, ändert sich das verwendete Ersatzschaltbildelement.

Peak	f / Hz	Abhängigkeit	Prozesszuordnung	Element
LF _{1,B}	$1 - 10^2$	$p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O}, T(\text{gering})$	Gasdiffusion	RQ
LF _{2,B}	$10^2 - 10^3$	$p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O}, T, p\text{H}_2\text{S}, T_{\text{Sinter}}$	Ladungstransfer	RQ(TLM)
MF	$10^3 - 10^4$	$p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O}, T, T_{\text{Sinter}}$	Elektrischer Transport	R(TLM)
HF	$> 10^4$	T, T_{Sinter}	8YSZ/GDC	RQ
	$> 10^6$	T	8YSZ	R

Beginnend im Elektrolyt ist der erste Verlustprozess die ionische Leitung im 8YSZ Elektrolyten (orange). Dieser Verlust wird als ohmscher Widerstand im Ersatzschaltbildmodell dargestellt. An der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode kommt es zu Verlusten durch den Übergang zweier verschiedener Ionenleiter 8YSZ und GDC20. Die Modellierung dieses Übergangs erfolgt durch zwei RQ-Elemente. Die Prozesse, welche innerhalb der Elektrode stattfinden zählen zur Elektrochemie. Neben dem ionischen Ladungstransport von Sauerstoffionen zum Reaktionsort und dem

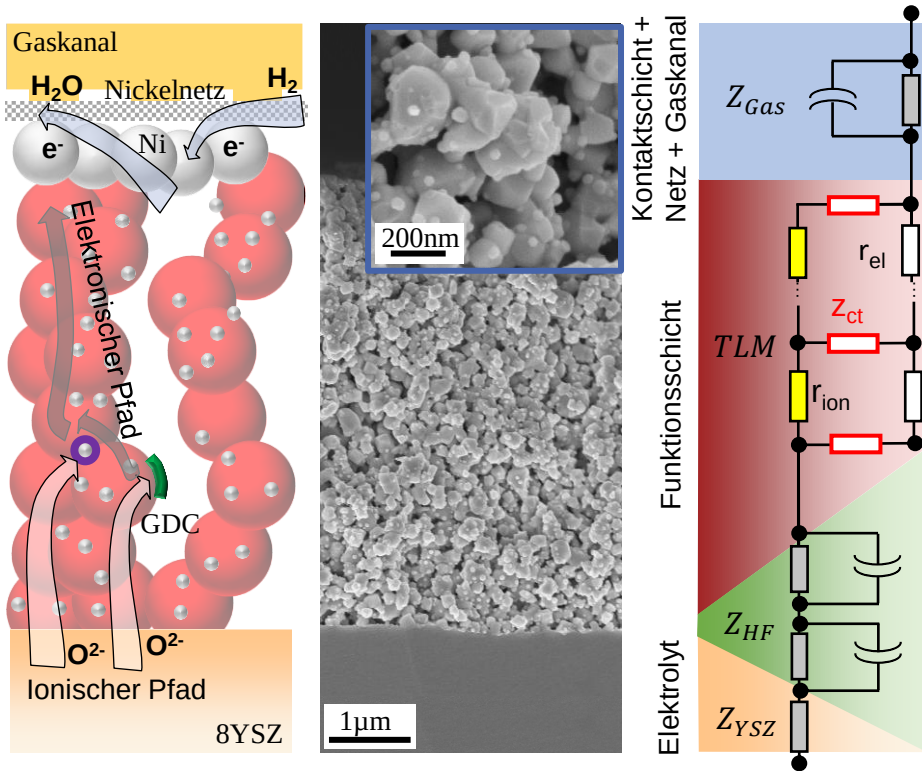


Abbildung 4.8: (a) Schematische Skizze der physikochemischen Verlustprozesse, welche in der infiltrierten GDC Elektrode ablaufen. Der Ladungstransfer innerhalb der Elektrode an der Zweiphasengrenze ist in grün dargestellt. Der Ladungstransfer an der Dreiphasengrenze in lila. (b) zeigt eine Bruchkantenaufnahme durch das REM einer infiltrierten GDC Elektrode mit Nickel Stromsammerschicht und 8YSZ Elektrolyten. (c) stellt das Impedanzmodell bestehend aus Widerstand und zwei RQ-Elementen für die Verluste innerhalb des Elektrolyten und an der Grenzfläche dar, dem Kettenleiter zur Beschreibung der Elektrochemie und einem RQ Element zur Beschreibung der Gasdiffusion.

Abtransport von Elektronen vom Reaktionsort zum Stromsammler entstehen Verluste durch die gekoppelte elektrochemische Reaktion. Diese komplette Elektrochemie wird durch das zweikanalige Kettenleitermodell (TLM) beschrieben. Zur Aktivierung und elektronischen Anbindung der kompletten GDC Elektrode ist eine poröse Nickel Stromsammerschicht auf die GDC Elektrode aufgebracht. Die Gasdiffusionsverluste in der Stromsammerschicht, im Nickelnetz, im Gaskanal und zu einem geringeren Anteil innerhalb der porösen Elektrode werden durch ein RQ-Element modelliert.

Üblicherweise wird die Gasdiffusion in der SOC durch ein Warburg Element modelliert, welches die Gasdiffusionsverluste innerhalb der porösen Elektrode mit der Dicke L_E berücksichtigt. Da in

elektrolytgestützten Zellen die Elektroden vergleichsweise dünn sind, im Vergleich zum Beispiel zu einer Brenngaselektroden gestützten Zelle, wird die Annahme getroffen, dass die Diffusionsverluste hauptsächlich durch die molekulare Diffusion durch das Nickel-Netz und die Gaskanäle entstehen und nicht durch die kombinierte molekulare und Knudsen-Diffusion innerhalb der Elektrode [Son08a, Pri99, Gro21, Rie19]. Auf dieser Basis wurde das RQ-Element dem Warburg Element vorgezogen, welches auch zusätzlich einen geringeren Fehler im Modelfit hervorruft (Vergleich in Abbildung 4.17). Damit ergibt sich folgender Gesamtimpedanzausdruck:

$$Z(\omega) = Z_{YSZ} + Z_{Gas}(\omega) + Z_{TLM}(\omega) + Z_{HF}(\omega) \quad (4.7)$$

wobei Z_{TLM} durch Gleichung 4.8 und Gleichung 4.9 gegeben ist.

$$Z_{TLM}(\omega) = \frac{r_{ion} \cdot r_{el}}{r_{ion} + r_{el}} \cdot \left(L_{El} + \frac{2 \cdot \kappa}{\sinh(L_{El}/\kappa)} \right) + \kappa \cdot \frac{r_{ion}^2 + r_{el}^2}{r_{ion} + r_{el}} \cdot \coth\left(\frac{L_{El}}{\kappa}\right) \quad (4.8)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{r_{ct}}{r_{ion} + r_{el}}} \quad (4.9)$$

Dabei bilden r_{ct} die Verluste durch die Ladungstransferreaktion ab und r_{ion} bzw. r_{el} die Verluste durch die ionische und elektronische Leitung in der GDC Elektrode. Die Dicke der Elektrode wird als L_{El} bezeichnet.

4.4 Parametersensitivität des Kettenleitermodells

Die Untersuchung der Parametersensitivität des Kettenleitermodells, beschrieben durch Gleichung 4.8, erfolgt anhand einer Simulationsstudie. Diese Ergebnisse wurden bereits größtenteils in [Kul23a] veröffentlicht. Für eine hohe Aussagekraft dienen die Parameter einer nicht-infiltrierten GDC Elektrode Typ MZ-A-1100-0-5 als Startparameter, da in dieser Elektrode der Widerstandsbeitrag des Kettenleitermodells das Gesamtspektrum dominiert. Die folgenden Simulationen

zeigen nur die Impedanz des Kettenleitermodells. Die Beiträge der Gasdiffusion, der hochfrequenten Prozesse und des seriellen ohmschen Widerstands werden nicht beachtet. Abbildung 4.9 zeigt eine Erhöhung des Ladungstransferwiderstands r_{ct} um den Faktor 1.5 und 2 auf der Sprosse während die Ladungstransportwiderstände r_{ion} und r_{el} konstant gehalten werden. Die Erhöhung des Widerstands wirkt sich hauptsächlich auf P_1 aus. P_2 und der ohmsche Widerstand bleiben nahezu unverändert.

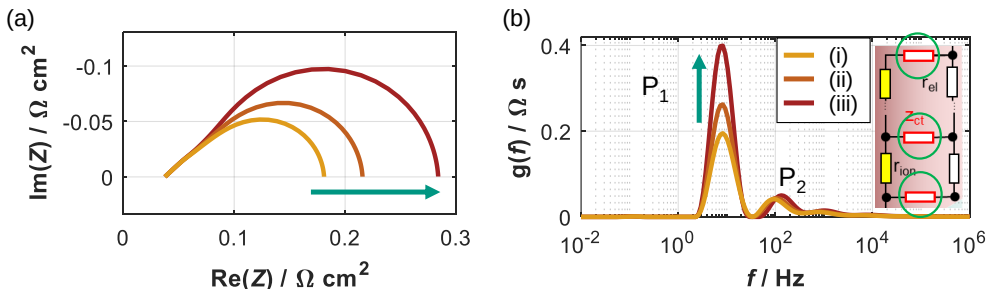


Abbildung 4.9: Variation des Ladungstransferwiderstandes bei konstantem Widerstand der Leitungspfade führt zu einer Erhöhung von P_1 in der DRT. Der ohmsche Widerstand und P_2 in der DRT sind nur gering beeinflusst.

Tabelle 4.2: Parameter des Kettenleitermodells, welche zu den Impedanzspektren in Abbildung 4.9 führen.

TLM Parameter	i	ii	iii
$r_{ct} / \Omega \cdot \mu m$	1.07	1.61	2.14
$r_{ion} / m\Omega \cdot \mu m^{-1}$	40.2	40.2	40.2
$r_{el} / m\Omega \cdot \mu m^{-1}$	8.6	8.6	8.6
$\kappa / \mu m$	4.67	3.82	3.31
$L_{El} / \mu m$	5.3	5.3	5.3

Die Variation der Widerstände an den Holmen, in diesem Fall primär r_{el} , in Abbildung 4.10, führt in der Impedanz des Kettenleitermodells zu einer Verschiebung des ohmschen Widerstands zu höheren Widerständen mit steigenden Ladungstransportwiderständen. Die Ladungstransportwiderstände entsprechen einer Wasserdampfvariation von 3 % bis 99.5 % H_2O (Abschnitt 4.5.3). Um den Einfluss isoliert zu betrachten, wurde der Ladungstransferwiderstand konstant gehalten. Die ionische Leitfähigkeit bleibt in diesem Bereich annähernd konstant, während die elektronische Leitfähigkeit sich um zwei Größenordnungen verringert. In der DRT zeigt sich hauptsächlich P_2 beeinflusst während P_1 nur geringe Änderungen aufweist. Damit trägt die elektronische Leitfähigkeit zusätzlich zum Polarisationswiderstand auch zum ohmschen Widerstand bei und erhöht

diesen bei geringer Leitfähigkeit. Mithilfe dieser Simulation kann die Verschiebung des ohmschen Widerstands während einer Wasserdampfvariation in Abschnitt 4.2 erklärt werden.

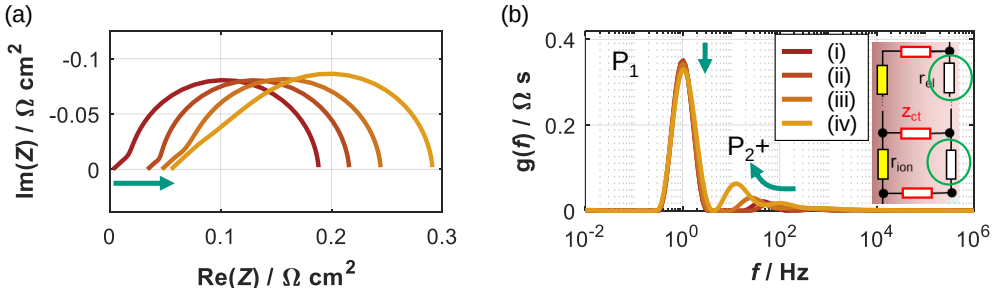


Abbildung 4.10: Variation der Leitungswiderstände (hauptsächlich elektronische Leitung, Simulation einer Wasserdampfvariation) bei konstantem Ladungstransferwiderstand führt hauptsächlich zu einer Erhöhung von P_2 in der DRT und zu einer Erhöhung des ohmschen Widerstands. P_1 in der DRT ist nur geringfügig beeinflusst. Abbildung in Anlehnung an [Kul23a].

Tabelle 4.3: Parameter des Kettenleitermodells, welche zu den Impedanzspektren in Abbildung 4.10 führen.

TLM Parameter	i	ii	iii	iv
$r_{\text{ct}} / \Omega \cdot \mu\text{m}$	0.9	0.9	0.9	0.9
$r_{\text{ion}} / m\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1} (p\text{H}_2\text{O})$	9.6 (3 %)	12.6 (95 %)	12.6 (99 %)	12.6 (99.5 %)
$r_{\text{el}} / m\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1} (p\text{H}_2\text{O})$	0.6 (3 %)	13.1 (95 %)	29.8 (99 %)	59.6 (99.5 %)
$\kappa / \mu\text{m}$	9.4	5.9	4.6	3.5
$L_{\text{El}} / \mu\text{m}$	5.3	5.3	5.3	5.3

Eine Besonderheit des Kettenleitermodells ist, dass unter bestimmten Umständen unterschiedliche Parametersätze zur identischen Impedanz führen. Als Beispiel dient Abbildung 4.11. Wie in Tabelle 4.4 aufgelistet, wird der Ladungstransferwiderstand pro simuliertes Impedanzspektrum um einen Faktor 10 verringert, während der ionische Ladungstransportwiderstand um einen Faktor 10 erhöht wird. Der elektronische Ladungstransportwiderstand wird konstant gehalten und ist kleiner als der ionische Ladungstransportwiderstand. κ , welches das Verhältnis zwischen Ladungstransferwiderstand und Ladungstransportwiderstand angibt, verringert sich mit steigendem r_{ion} . κ ist in beiden Fällen geringer als die Elektrodendicke und $r_{\text{el}} \ll r_{\text{ion}}$. Damit kann Gleichung 4.1 zu Gleichung 4.10 vereinfacht werden.

$$Z_{\text{TLM}}(\omega) = \chi_1 \cdot \zeta = r_{\text{ion}} \cdot z_{\text{ct}} \quad (4.10)$$

Die komplette Impedanz des Kettenleitermodells hängt jetzt nur von den zwei Faktoren r_{ion} und z_{ct} ab. Eine Erhöhung von z_{ct} , bei gleichzeitiger Verringerung von r_{ion} um den gleichen Faktor führt damit zur identischen Impedanz wie in Abbildung 4.11 gezeigt.

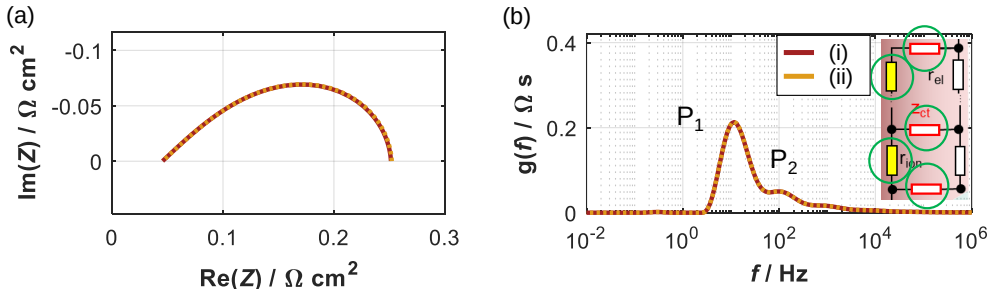


Abbildung 4.11: Die letzte Analyse beinhaltet eine Variation des Ladungstransferwiderstandes und des ionischen Leitungswiderstands bei konstantem elektronischem Leitungswiderstand. Der Ladungstransferwiderstand wird dabei durch einen Faktor dividiert. Der ionischer Leitungswiderstand wird mit dem identischen Faktor multipliziert. Da der elektronische Leitungswiderstand sehr viel geringer ist, als der ionische Widerstand und κ sehr viel geringer ist als die Elektrodendicke L_{El} , kann die Gleichung zur Berechnung der Kettenleiterimpedanz vereinfacht werden und führt zu einer Multiplikation von Ladungstransferwiderstand und ionischem Leitungswiderstand. Eine Multiplikation bzw. Division um den identischen Faktor resultiert in einer identischen Impedanz.

Tabelle 4.4: Parameter des Kettenleitermodells, welche zu den Impedanzspektren in Abbildung 4.11 führen.

TLM Parameter	i	ii
$r_{\text{ct}} / \Omega \cdot \mu\text{m}$	0.011	0.001
$r_{\text{ion}} / \Omega \cdot \text{m}^{-1}$	4.02	40.2
$r_{\text{el}} / \text{m}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$	8.6	8.6
$\kappa / \mu\text{m}$	0.05	0.005
$L_{\text{El}} / \mu\text{m}$	5.3	5.3

Diese Simulation zeigt die Relevanz einer korrekten Parametrierung des Modells. Die Anwendung des Kettenleitermodells mit offenen Parametern auf eine Impedanz kann zur Mehrdeutigkeit des Parametersatzes führen. Daher ist es zwingend notwendig das Kettenleitermodell mittels unabhängiger Methoden und/oder verschiedenen Proben zu parametrieren. Eine alleinige Parametrierung

durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist damit nicht ausreichend. Dies wurde bereits von **Dierickx et al.** [Die18] für die Ni/YSZ Brenngaselektrode gezeigt. In der Literatur finden sich einige Arbeiten, welche sich mit der Kettenleitermodellierung von (Ni/) GDC Elektroden beschäftigen, wie bereits in Abschnitt 4.1 aufgezeigt. Die Parametrierung der Modelle erfolgt dabei entweder rein auf Basis von CNLS-Fits anhand von gemessenen Impedanzspektren oder zusätzlich mittels einer Abschätzung der Mikrostrukturdaten aus Literaturdaten und 2D Aufnahmen. Diese Ansätze können zur Limitierung der Aussagekraft der Parametrierung und der daraus gewonnenen Ergebnisse führen. Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Parametrierung wird in Abschnitt 4.5 vorgestellt.

4.5 Modellparametrierung

Für eine eindeutige Parametrierung des Kettenleitermodells, werden in dieser Arbeit die einzelnen Modellparameter in Tabelle 4.5 anhand verschiedener Proben und Methoden ermittelt. Die Parametrierung wurde teilweise bereits in [Kul23a, Kul25] veröffentlicht.

Die Bestimmung der Schichtdicke der Elektroden erfolgt über das REM. Über eine 3D-Rekonstruktion der Elektroden aus Daten der FIB-REM Tomographie lassen sich die Mikrostrukturparameter bestimmen. Die Leitfähigkeitsparameter bzw. die Ladungstransportwiderstände r_{ion} und r_{el} werden über eine Vierpunktmessung ermittelt. Aufgrund der Mischleitfähigkeit des GDCs im Vergleich zu YSZ ist eine reine Vierpunkt Leitfähigkeitsmessung nicht ausreichend, um die elektronische von der ionischen Leitfähigkeit zu trennen. Über den Ansatz von **Wang et al.** [Wan00], welcher die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie des GDCs miteinbezieht, ist eine Trennung von elektronischer und ionischer Leitfähigkeit im GDC möglich. Da es sich um eine poröse Elektrode handelt, müssen zusätzlich Mikrostrukturparameter der 3D-Rekonstruktion mit einfließen. Damit ist der einzige offene Parameter im Kettenleitermodell die Ladungstransferimpedanz z_{ct} , welche über die Impedanzspektroskopie anhand eines CNLS-Fits bestimmt wird. Der Gasdiffusionswiderstand Z_{gas} wird ebenfalls mittels der CNLS-Fits an Impedanzmessdaten ermittelt. Dabei ist darauf zu achten, dass sich Ladungstransferprozess und Gasdiffusionsprozess nicht überlagern und eine separate Quantifizierung mittels des Impedanzmodells möglich ist. Für eine individuelle Simulation verschiedener Mikrostrukturen werden sowohl Z_{gas} , als auch z_{ct} über physikochemische Gleichungen beschrieben. Zur Parametrierung dieser Funktionen ist zusätzlich zur Impedanzspektroskopie, die Anwendung der FIB-REM Tomographie (Mikrostrukturparameter) und der Thermogravimetrie (Sauerstoff-Nichtstöchiometrie Daten [Bis09b]) notwendig. Die Impedanzspektroskopie bzw. der CNLS-Fit dienen außerdem zur Quantifizierung der Verluste an

Tabelle 4.5: Auflistung der einzelnen Modellparameter, deren Modellgleichungen sowie die Methoden zur Bestimmung.

Parameter	Einheit	Gleichung	Methode zur Bestimmung
L_{El}	μm	-	REM-Analyse
z_{ct}	$\Omega \cdot \mu\text{m}$	$z_{\text{ct}} = \frac{r_{\text{ct}}}{1+(j \cdot \omega \cdot \tau_{\text{ct}})^n}$	Impedanzspektroskopie FIB-REM Tomographie Thermogravimetrie [Bis09b]
r_{ion}	$\text{m}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$	$r_{\text{ion}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion,GDC}} \cdot A_{\text{akt}}} \cdot \frac{\tau_{\text{GDC}}}{\epsilon_{\text{GDC}}}$	Leitfähigkeitsmessung FIB-REM Tomographie Thermogravimetrie [Bis09b]
r_{el}	$\text{m}\Omega \cdot \mu\text{m}^{-1}$	$r_{\text{el}} = \frac{1}{\sigma_{\text{el,GDC}} \cdot A_{\text{akt}}} \cdot \frac{\tau_{\text{GDC}}}{\epsilon_{\text{GDC}}}$	Leitfähigkeitsmessung FIB-REM Tomographie Thermogravimetrie [Bis09b]
Z_{gas}	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_{\text{gas}} = \frac{R_{\text{gas}}}{1+(j \cdot \omega \cdot \tau_{\text{gas}})^n}$	Impedanzspektroskopie FIB-REM Tomographie
Z_{HF}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_{\text{HF}} = \frac{R_{\text{HF}}}{1+(j \cdot \omega \cdot \tau_{\text{HF}})^n}$	Impedanzspektroskopie
Z_{YSZ^*}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Z_{\text{YSZ}^*} = Z_{\text{ges}} - Z_{\text{gas}} - Z_{\text{TLM}} - Z_{\text{HF}}$	CNLS-Fit

der Grenzfläche Z_{HF} und im Elektrolyten Z_{YSZ^*} .

4.5.1 Mikrostrukturparameter

Um die mikrostrukturellen Eigenschaften der Elektrode, wie beispielsweise die effektive Leitfähigkeit, den spezifischen Ladungstransferkoeffizienten, welcher unabhängig von der GDC Oberfläche ist, und die Gasdiffusionsverluste innerhalb der Poren beschreiben zu können, sind Informationen über die Mikrostruktur der Elektrode notwendig. Dieses Kapitel beschreibt, wie aus den, mittels

der FIB/REM-Tomographie (Abschnitt 3.4.2) aufgenommenen 2D-Daten, ein 3D-Volumen generiert und die Mikrostrukturparameter extrahiert wurden.

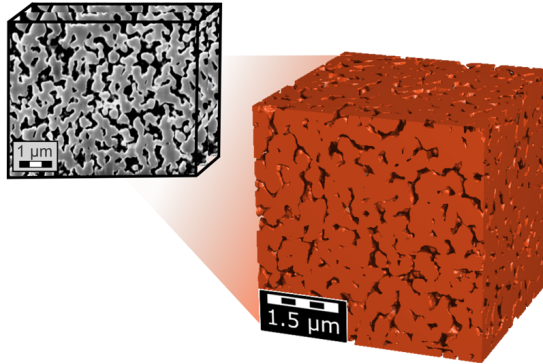


Abbildung 4.12: Links: 2D-Bilderstapel und rechts: daraus generiertes 3D-Volumen der Elektrode MZ-X-1200-X-5 (Rekonstruktion).

Abbildung 4.12 zeigt links exemplarisch einen Bilderstapel bestehend aus kontinuierlich aufgenommenen 2D-REM-Aufnahmen des Elektrodentyps MZ-X-1200-X-5 und rechts, das daraus generierte 3D-Volumen. Das 3D-Volumen verfügt über eine Größe von $16 \times 6 \times 5 \mu\text{m}^3$ und einer Auflösung von $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$.

Die Ermittlung der Mikrostrukturparameter erfolgte an allen GDC Modellelektroden mit einer Sintertemperatur von 1000°C bis 1300°C . Neben dem Volumenanteil ϵ_i und der Tortuosität τ_i der GDC Phase und der Pore, ermöglichte die Analyse die Bestimmung der aktiven Oberfläche des GDCs A_{GDC} , der Schichtdicke der GDC Elektrode L_{El} und des Porenradius r_{Pore} . Die Parameter der Elektroden sind in Tabelle 4.6 und die der Leitfähigkeitsprobe in Tabelle 4.7 zu finden. Die zugehörigen REM-Aufnahmen und rekonstruierten 3D-Volumen finden sich in Abschnitt 5.2.1.

Im ersten Schritt werden die 2-D Aufnahmen initial ausgerichtet. Dies erfolgt über einen Algorithmus auf der Grundlage der skaleninvarianten Merkmalstransformation (engl. *scale invariant feature transformation*, SIFT). Danach folgt die Auswahl eines passenden Ausschnitts. Außerdem werden Grauwertgradienten entfernt und eine Rauschunterdrückung (anisotroper Diffusionsfilter, nichtlinearer Mittelwertfilter) durchgeführt. Abschließend werden kubische Voxel durch trilineare Skalierung generiert. Die Segmentierung führt ein „*region growing*“ Algorithmus durch.

Der Anteil der Phasen ist über Gleichung 4.11 bestimmt. N_i beschreibt dabei die Anzahl der Voxel des Materials i und $\sum N$ die Gesamtanzahl der Voxel. Die Bestimmung des Volumenanteils erfolgt durch die Software GeoDict [Geo].

$$\epsilon_i = \frac{N_i}{\sum N} \quad (4.11)$$

Die Tortuosität τ_i ist in dieser Arbeit über das GeoDict Modul DiffuDict [Geo], über die Gleichung 4.12 bestimmt.

$$\tau_{x,y,z,i} = \frac{\epsilon_i}{D_{x,y,z}} \quad (4.12)$$

Dabei beschreibt $D_{x,y,z}$ die dimensionslose Diffusivität des Materials in den drei verschiedenen Raumrichtungen x , y , z . Dieser ist unabhängig von intrinsischen Materialeigenschaften und beachtet rein die Leitfähigkeit abhängig von der Mikrostruktur. Zur Beschreibung der Tortuosität eignet sich für die Brenngaselektrode die z -Richtung (engl. *through-plane direction*) und für die Leitfähigkeitsprobe die x und y -Richtung (engl. *in-plane direction*). Es gilt zu beachten, dass der Begriff Tortuosität in der Literatur nicht einheitlich definiert ist. In der Literatur und auch in GeoDict wird die hier verwendete Tortuosität auch als Tortuositätsfaktor τ^2 bezeichnet [Eps89]. Zur Vergleichbarkeit zu früheren Arbeiten am IAM-ET wird im Folgenden die Bezeichnung Tortuosität, τ für den Tortuositätsfaktor verwendet.

Abbildung 4.13 zeigt die Funktionen der einzelnen Mikrostrukturparameter über der Sinter-temperatur, welche für spätere Simulationen verwendet werden. (a) stellt die Abhängigkeiten der Strukturparameter der GDC Phase in Abhängigkeit von der Sinter-temperatur dar. Während der Volumenanteil ϵ_{GDC} und die Tortuosität τ_{GDC} annähernd konstant bleiben, zeigt die GDC Oberfläche A_{GDC} eine lineare Abhängigkeit von der Sinter-temperatur. Die Strukturparameter der Pore in (b) zeigen neben einem konstanten Volumenanteil ϵ_{Pore} , quadratisches Verhalten. Der Porenradius r_{Pore} steigt mit höherer Sinter-temperatur und die Tortuosität τ_{Pore} sinkt mit steigender Sinter-temperatur. Die Elektrodendicke L_{El} in (c) sinkt linear mit steigender Sinter-temperatur, was durch eine stärkere Versinterung zu höheren Temperaturen erklärbar ist. Die exakten Werte können Tabelle 4.6 entnommen werden. An dieser Stelle sei anzumerken, dass die

Tabelle 4.6: Überblick über die Mikrostrukturparameter der analysierten Elektroden mit einer Sintertemperatur zwischen 1000 °C und 1300 °C. Untersucht wurden Volumenanteil ϵ_i und Tortuosität τ_i der GDC Phase und der Pore, die aktive Oberfläche des GDCs A_{GDC} , die Schichtdicke der GDC Elektrode L_{El} und der Probenradius r_{Pore} . Die rekonstruierten Volumen betragen zwischen 260 μm^3 und 4900 μm^3 .

Modellelektrode	MZ-X-1000-X-5	MZ-X-1100-X-5	MZ-X-1200-X-5	MZ-X-1300-X-5
Interne Bezeichnung	CK269/Z15 076	CK 265/Z9 364	CK258/Z15 076	CK 242/Z9 366
ϵ_{GDC}	0.75	0.75	0.75	0.74
τ_{GDC}	1.31	1.31	1.31	1.21
$A_{GDC} / \mu\text{m}^{-1}$	13.0	10.7	7.1	4.3
$L_{El} / \mu\text{m}$	5.9	5.3	4.9	4.39
ϵ_{Pore}	0.25	0.25	0.25	0.26
τ_{Pore}	3.54	2.92	2.35	2.25
$r_{Pore}(D10) / \text{nm}$	10	15	30	60
$r_{Pore}(D50) / \text{nm}$	35	40	60	105
$r_{Pore}(D90) / \text{nm}$	50	70	90	145
	19.2 (x)	10.04 (x)	15.48 (x)	41.67 (x)
$V_{Rekonstruktion} / \mu\text{m}^3$	2.62 (y)	7.96 (y)	6.12 (y)	29.85 (y)
	5.25 (z)	4.76 (z)	4.6 (z)	3.96 (z)

Tabelle 4.7: Überblick über die Mikrostrukturparameter der Leitfähigkeitsprobe, gesintert bei 1300 °C. Für die Berechnung der Leitfähigkeit des Vollmaterials wurden Volumenanteil ϵ_i und Tortuosität τ_i der GDC Phase bestimmt. Das rekonstruierte Volumen beträgt 2859 μm^3 .

Leitfähigkeitsprobe	
Interne Bezeichnung	LF001/Z15 062
$T_{\text{Sinter}} / ^\circ\text{C}$	1300
ϵ_{GDC}	0.62
τ_{GDC}	1.57
$V_{Rekonstruktion} / \mu\text{m}^3$	2859

Abhängigkeiten nur innerhalb des analysierten Bereichs der Sintertemperatur validiert wurden. Auf Extrapolationen außerhalb des Bereichs wird in dieser Arbeit verzichtet. Die Erklärungen dafür finden sich in Abschnitt 6.2.

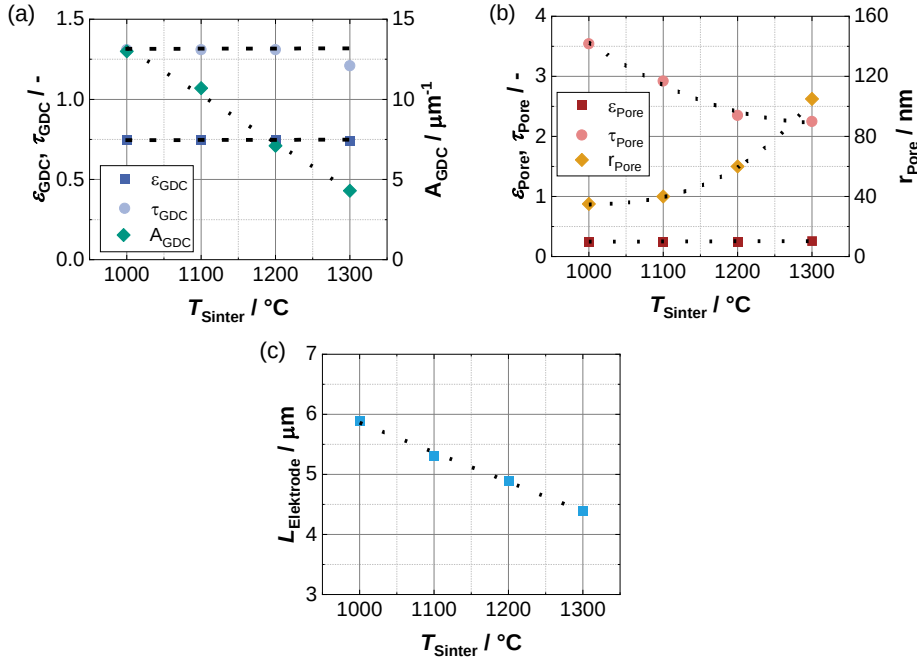


Abbildung 4.13: Strukturparameter der GDC und Porenphase der GDC Elektrode über der Sintertemperatur. Die gepunktete Linie gibt die Fitfunktion für den jeweiligen Parameter an. Die Punkte stellen Messpunkte dar. Die Abhängigkeiten gelten nur für analysierten Bereich als validiert.

4.5.2 Sauerstoff-Nichtstöchiometrie

Wie schon zuvor beschrieben, ist für die Bestimmung der effektiven Leitfähigkeitsparameter, neben der Informationen zur Mikrostruktur auch die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie essentiell. In der Literatur gibt es verschiedene Quellen zur Nichtstöchiometrie von GDC [Bis09b, Wan97, Wan98, Gri21, Sch97, PC07, Yah89, Bis09a]. Die meisten Quellen decken nur einen Temperaturbereich über $800^{\circ}C$ ab. In dieser Arbeit wurde der Datensatz von **Bishop et al.** [Bis09b] verwendet. Dieser Datensatz beinhaltet die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie über dem benötigten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks (3 % bis 30 % Wasserdampf in Wasserstoff) von $600^{\circ}C$ bis $700^{\circ}C$ in 50 K Schritten für GDC10. Für $600^{\circ}C$ und $700^{\circ}C$ ist dieser beispielhaft in Abbildung 4.14 als schwarze Kreise abgebildet. Die Messdaten werden in dieser Arbeit mittels einer nichtlinearen Funktion wie in Gleichung 4.13 angegeben, beschrieben.

$$\delta = a \cdot pO_2^b \quad (4.13)$$

Abbildung 4.14 zeigt den Fit dieser Funktion an die Messdaten in rot. Die hohe Übereinstimmung, in dem in dieser Arbeit verwendeten Bereich (farbig hinterlegt), weist auf einen validen Fit hin. Da das verwendete GDC in dieser Arbeit eine Dotierung von 20 mol % aufweist und nicht 10 mol %, soll anhand Literaturdaten der Einfluss der Dotierung auf die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie untersucht werden. **Wang et al.** haben im identischen Messaufbau die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von GDC10 (schwarze Quadrate) [Wan98] und GDC20 (orangene Dreiecke) [Wan97] in einem Temperaturbereich $\geq 700^\circ\text{C}$ untersucht.

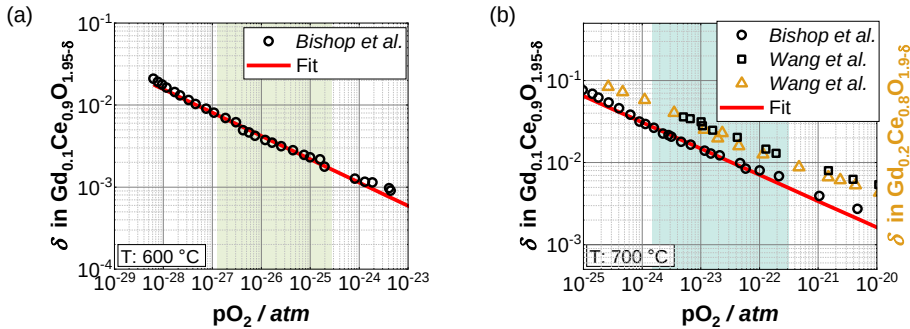


Abbildung 4.14: (a) Vergleich zwischen Fit und Messdaten (**Bishop et al.** [Bis09b]) der Nichtstöchiometrie von GDC10 bei 600°C . (b) Vergleich zwischen Fit und Messdaten der Nichtstöchiometrie von GDC10 [Bis09b] bei 700°C . Weiterhin sind Messdaten von **Wang et al.** zu GDC10 [Wan98] und GDC20 [Wan97] dargestellt.

Anhand dieses Vergleichs bei 700°C in Abbildung 4.14 (b) können große Unterschiede zwischen dem Datensatz von **Wang et al.** und **Bishop et al.** erkannt werden. Die Unterschiede in der identischen Stöchiometrie von GDC10 sind höher zwischen den Autoren, als die Unterschiede zwischen GDC10 und GDC20 von **Wang et al.**. Die Begründung für die höheren Werte von **Wang et al.** werden von **Bishop et al.** durch die Unterschiede im Messaufbau erklärt. **Bishop et al.** messen die Sauerstoffpartialdrücke während der Messung im Gegensatz zu **Wang et al.**. Leckagen können hier zu großen Unterschieden führen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit der Datensatz von **Bishop et al.** [Bis09b] verwendet, auch wenn die Dotierung des GDCs abweicht. Mit der Annahme, dass die Undichtigkeit im Messaufbau von **Wang et al.** während der Messung von GDC10 und GDC20 annähernd gleich ist, sind die Unterschiede zwischen beiden Nichtstöchiometrien sehr gering. Dies deutet auf einen geringen Fehler bei der Verwendung der

Nichtstöchiometriedaten von GDC10 für die Berechnung der Leitfähigkeit von GDC20 im folgenden Kapitel hin.

4.5.3 Leitfähigkeitsparameter

Das Messen der Leitfähigkeit von GDC erfolgte an porösen Elektroden, wie beschrieben in Unterunterabschnitt 3.1.4.2, über eine DC-Vierpunktmessung (Abschnitt 3.3.5) im Leitfähigkeitsprüfstand SOFC 15 (Abschnitt 3.2.2). Aufgrund der porösen Elektrode, stellt die gemessene Leitfähigkeit die effektive Leitfähigkeit σ_{Effektiv} der porösen Struktur dar. Zur Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit im Vollmaterial σ_{Bulk} werden die in Abschnitt 4.5.1 beschriebenen Mikrostrukturparameter, wie Tortuosität τ_{GDC} und Materialanteil ϵ_{GDC} in Gleichung 4.14 verwendet.

$$\sigma_{\text{Bulk}} = \sigma_{\text{Effektiv}} \cdot \frac{\tau_{\text{GDC}}}{\epsilon_{\text{GDC}}} \quad (4.14)$$

Die Messung der Gesamtleitfähigkeit erstreckt sich über einen weiten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich. Die Temperatur variiert zwischen 550 °C und 700 °C und der Sauerstoffpartialdruck zwischen 0.21 atm und 10^{-29} bzw. 10^{-24} atm je nach Temperatur (Abbildung 4.15 a). Die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks erfolgte in oxidierender Atmosphäre über ein Sauerstoff/Stickstoff Gemisch und in der reduzierender Atmosphäre über ein Wasserstoff/Wasserdampf Gemisch. Aus Abbildung 4.15 (a) lässt sich erkennen, dass die Leitfähigkeit in der oxidierenden Atmosphäre konstant verläuft und zu geringen Partialdrücken stark ansteigt. Dieser Anstieg wird hauptsächlich der elektronischen Leitfähigkeit zugeschrieben. Weiterhin steigt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.

Um separate Parameter zur elektronischen und ionischen Leitfähigkeit zu erhalten, muss die ermittelte Gesamtleitfähigkeit aufgetrennt werden (Gleichung 4.15).

$$\sigma_{\text{Gesamt}} = \sigma_{\text{Elektronisch}} + \sigma_{\text{Ionisch}} \quad (4.15)$$

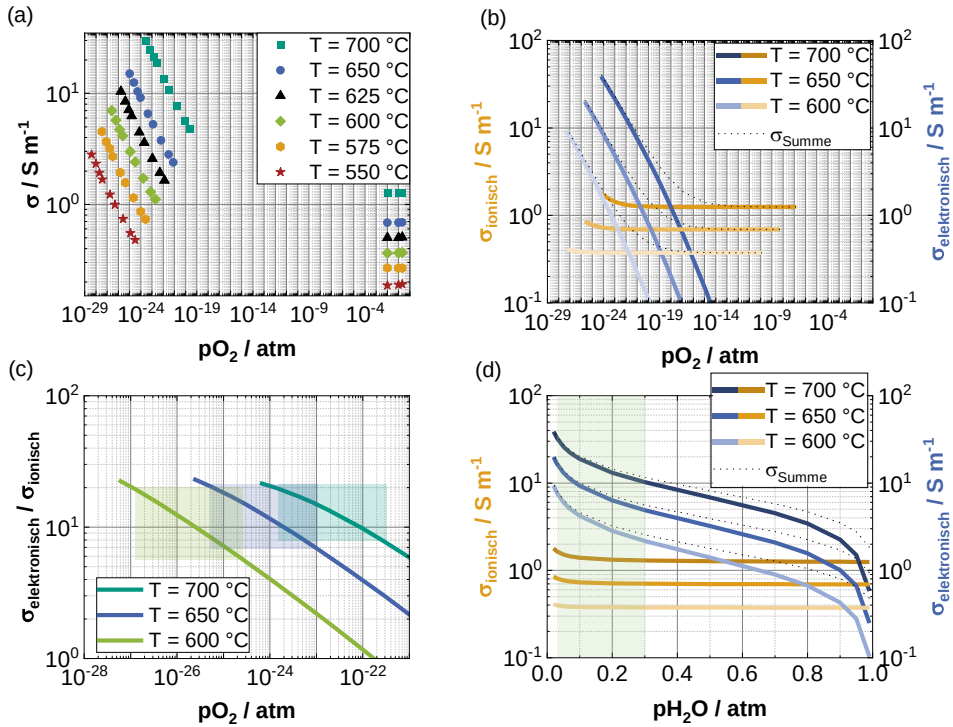


Abbildung 4.15: (a) Die Gesamtleitfähigkeit im Vollmaterial σ_{Bulk} wurde zwischen 550°C und 700°C und der Sauerstoffpartialdruck zwischen 0.21 atm und 10^{-29} bzw. 10^{-24} atm je nach Temperatur gemessen [Kul25]. (b) Durch den Ansatz von **Wang et al.** [Wan00] kann die elektronische Leitfähigkeit und die ionische Leitfähigkeit aus der Gesamtleitfähigkeit berechnet werden. Während bei hohen Sauerstoffpartialdrücken die ionische Leitfähigkeit dominiert, steigt die elektronische Leitfähigkeit zu geringen Sauerstoffpartialdrücken stark an und übersteigt die ionische Leitfähigkeit. (c) Das Verhältnis von elektronischer zu ionischer Leitfähigkeit liegt im untersuchten Bereich bei allen Temperaturen im Bereich um einen Faktor 10 (farbig hinterlegt). Die Auftragung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit über dem Wasserdampfpartialdruck zeigt, dass je nach Temperatur die elektronische Leitfähigkeit die ionische Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken übersteigt. In der untersuchten Betriebstemperatur erfolgt dies zwischen ca. 50 % und 95 % Wasserdampf in Wasserstoff.

Diese Auftrennung kann messtechnisch über beispielsweise die Hebb-Wagner Methode [Heb52, Wep77] oder über die Elektronen-Blockier-Methode (engl. *electron blocking method*) erfolgen. Bei letzterer Methode wird ein reiner Ionenleiter, beispielsweise YSZ als Elektronenblockierer verwendet [Egu92]. In dieser Arbeit wird ein Ansatz von **Wang et al.** [Wan00] verwendet, um die gemessene Gesamtleitfähigkeit mittels der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von GDC aufzutrennen.

Wang et al. begrenzen die Anwendbarkeit ihrer Methode auf einen Sauerstoffpartialdruckbereich in dem isolierte Defekte über Defektkomplexen dominieren. Weiterhin gilt die Annahme, dass

die ionische Radien von Ce^{3+} , Ce^{4+} und Gd^{3+} ähnlich sind. Durch diese Annahmen können die Vereinfachungen einer idealen Lösung angenommen werden und damit die Mobilität als konstant über den Sauerstoffpartialdruck definiert werden. Des Weiteren ist bekannt, dass die elektronische Leitfähigkeit in Luft vernachlässigbar klein ist. Damit entspricht in oxidierender Atmosphäre die ionische Leitfähigkeit der gemessenen Gesamtleitfähigkeit des GDC. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 erläutert, hängt die elektronische Leitfähigkeit maßgeblich von der Anzahl an Ce^{3+} Ionen ab und die ionische Leitfähigkeit von der Anzahl an Sauerstoffleerstellen $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$. Damit kann Gleichung 4.15 in Gleichung 4.16 umgeschrieben werden.

$$\sigma_{\text{Gesamt}} = \mu_{\text{Elektronisch}} \cdot e \cdot [\text{Ce}'_{\text{Ce}}] + \mu_{\text{Ionisch}} \cdot 2 \cdot e \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (4.16)$$

μ_i beschreibt jeweils die Mobilität der Spezies i und e die Elementarladung. Mit der Annahme, dass die elektronische Leitfähigkeit in Luft vernachlässigbar ist, kann Gleichung 4.16 zu Gleichung 4.17 vereinfacht und nach μ_{Ionisch} aufgelöst werden.

$$\mu_{\text{Ionisch}} = \frac{\sigma_{\text{Gesamt, Luft}}}{2 \cdot e \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]} = \frac{\sigma_{\text{Ionisch, Luft}}}{2 \cdot e \cdot [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]} \quad (4.17)$$

Mit der Annahme, dass die Mobilität über dem kompletten untersuchten Sauerstoffpartialdruck konstant bleibt, kann in jedem Punkt die ionische bzw. elektronische Leitfähigkeit bestimmt werden. Abbildung 4.15 (b) stellt die ionische Leitfähigkeit in gelb und die elektronische Leitfähigkeit in blau bei Temperaturen zwischen 600 °C und 700 °C dar. In höheren Sauerstoffpartialdrücken dominiert wie erwartet eine konstante ionische Leitfähigkeit. Zu geringeren Sauerstoffpartialdrücken nimmt die ionische Leitfähigkeit leicht zu. Die elektronische Leitfähigkeit nimmt dagegen stark zu und dominiert zu geringen Sauerstoffpartialdrücken die Gesamtleitfähigkeit.

Abbildung 4.15 (c) zeigt das Verhältnis zwischen elektronischer Leitfähigkeit und ionischer Leitfähigkeit über dem Sauerstoffpartialdruck im untersuchten Temperaturbereich. Zur Veranschaulichung wurden 3 Temperaturen ausgewählt, die niedrigste (600 °C), die höchste verwendete Temperatur (700 °C) und eine mittlere Temperatur. Der transparent in der jeweiligen Farbe eingefärbte Bereich soll bei jeder Temperatur den untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich darstellen, welcher je nach Temperatur leicht variiert. Es fällt auf, dass sich im untersuchten Bereich das Verhältnis zwischen den beiden Leitfähigkeiten um den Faktor 10 bewegt. Aufgrund

der höheren Leitfähigkeit des elektronischen Transportpfades in der mischleitenden Elektrode erfolgt die Reaktion nach **Primdahl et al.** [Pri02b] hauptsächlich an der Grenzfläche Elektrolyt/-Elektrode und breitet sich aufgrund des geringen Unterschieds in die Elektrode aus. Zu geringerer Befeuchtung steigt das Verhältnis und die Reaktion schiebt sich näher an den Elektrolyten. Mit höherer Befeuchtung sinkt das Verhältnis und die Reaktion breitet sich weiter in die Elektrode aus. Die lokale Verteilung der Transportpfade und der Reaktionen in der Elektrode kann über Gleichung 4.9 bestimmt werden.

Abbildung 4.15 (d) stellt die beiden Leitfähigkeiten zwischen 600 °C und 700 °C über dem pH_2O in der jeweiligen Temperatur dar. In grün hinterlegt befindet sich der in dieser Arbeit untersuchte Bereich. Dies verdeutlicht noch einmal, dass im untersuchten Bereich die elektronische Leitfähigkeit, die ionische Leitfähigkeit dominiert. Zu höheren Befeuchtungen verringert sich das Verhältnis. Ab einer Gaszusammensetzung von > 50 % Wasserdampf in Wasserstoff überwiegt die ionische Leitfähigkeit je nach Temperatur die elektronische Leitfähigkeit. Zu höheren Temperaturen verschiebt sich dieser Punkt zu höheren Befeuchtungen bis > 95 %. Dies bestätigt die Notwendigkeit der beiden Transportpfade im Kettenleitermodell.

Als Modellparameter dienen die Widerstände der elektronischen und ionischen Leitung, wie in Gleichung 4.18 und Gleichung 4.19 gegeben.

$$r_{\text{ion}} = \frac{1}{\sigma_{\text{ion,GDC}}(T, pH_2O) \cdot A_{\text{akt}}} \cdot \frac{\tau_{\text{GDC}}}{\epsilon_{\text{GDC}}} \quad (4.18)$$

$$r_{\text{el}} = \frac{1}{\sigma_{\text{el,GDC}}(T, pH_2O) \cdot A_{\text{akt}}} \cdot \frac{\tau_{\text{GDC}}}{\epsilon_{\text{GDC}}} \quad (4.19)$$

Abbildung 4.16 stellt die Modellparameter elektronischer Widerstand r_{el} und ionischer Widerstand r_{ion} über der Temperatur (a, b) und dem Sauerstoffpartialdruck (c, d) dar. Bei den gezeigten Parametern handelt es sich um die effektiven Transportwiderstände, wie sie im Kettenleitermodell der Modellelektrode MZ-1100-X-5 Anwendung finden. Die Auftragung der Widerstände über der Temperatur in (a, b) zeigt eine deutliche Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Sauerstoff- bzw. Wasserdampfpartialdruck. Die Aktivierungsenergie des ionischen Widerstands (a) steigt mit niedrigerem Wasserdampfpartialdruck, während die Aktivierungsenergie des elektronischen Widerstands (b) sinkt. Zu geringeren Wasserdampfgehalten, sinkt der Sauerstoffpartialdruck. Ein

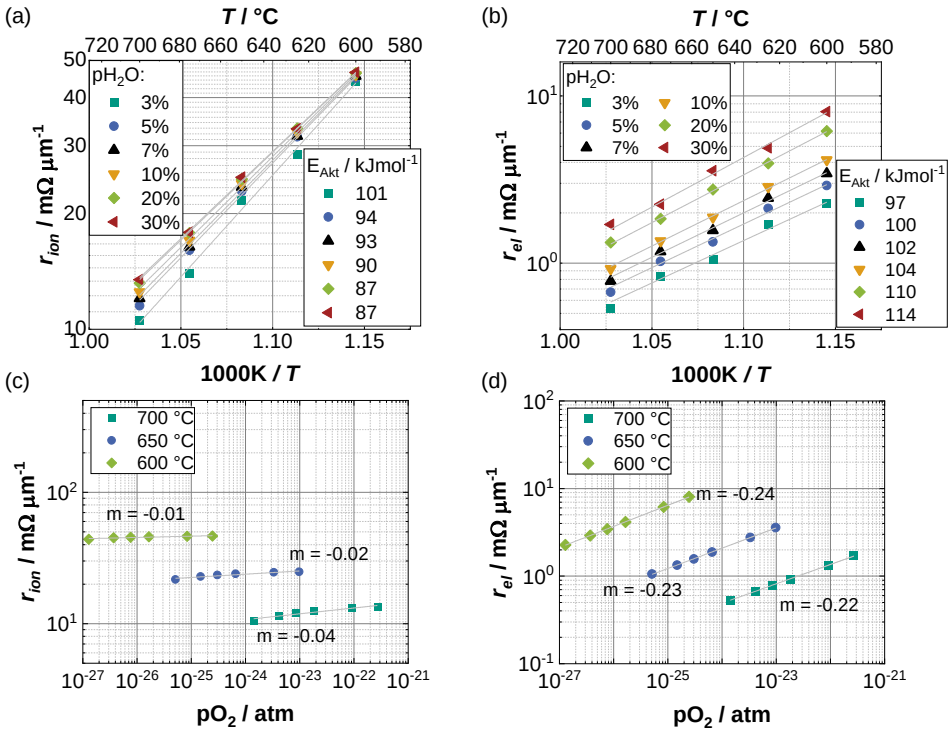


Abbildung 4.16: (a) Ionischer Widerstand und (b) elektronischer Widerstand über der Temperatur bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken in Wasserstoff. Während die Aktivierungsenergie des ionischen Widerstands zu geringerem Wasserdampfpartialdruck steigt, sinkt die Aktivierungsenergie des elektronischen Widerstands. Während der ionische Widerstand in (c) eine vernachlässigbare Änderung über dem Sauerstoffpartialdruck zeigt, verzeichnet der elektronische Widerstand eine Steigung von annähernd -0.25 in der doppellogarithmischen Darstellung.

geringerer Sauerstoffpartialdruck führt zu mehr Ce^{3+} Ionen im Material und damit zu einer höheren elektronischen Leitfähigkeit. Durch die Erhöhung der Ce^{3+} Ionen, sollte der Hopping-Prozess erleichtert werden und damit die Aktivierungsenergie des Prozesses sinken. Die Aktivierungsenergie der ionischen Leitfähigkeit sollte aufgrund einer erhöhten Anzahl an Sauerstoffleerstellen ebenfalls sinken. Dies kann experimentell nicht gezeigt werden. Aufgrund der sehr viel geringeren Unterschiede in der ionischen Leitfähigkeit über dem Wasserdampf bzw. Sauerstoffpartialdruck im Vergleich zur elektronischen Leitfähigkeit könnte der Grund auch in experimentellen Ungenauigkeiten liegen. Die elektronische Leitfähigkeit zeigt einen Anstieg von über 200 % ($600^{\circ}C$) bzw. 250 % ($700^{\circ}C$), während die ionische Leitfähigkeit einen Anstieg zwischen 6 % ($600^{\circ}C$) und 28 % ($700^{\circ}C$) zeigt.

Daraus folgt eine geringfügige Abhängigkeit des ionischen Widerstands über dem Sauerstoffpartialdruck bei konstanter Temperatur, welche zu geringeren Temperaturen gegen 0 geht (c), wie bereits durch Abbildung 4.15 gezeigt. Der elektronische Widerstand hingegen zeigt eine deutliche Abhängigkeit im Bereich -0.25 (d). Diese Abhängigkeit kann über die Literatur [Chu12, Lai05] bestätigt werden und entspricht der Abhängigkeit der Nichtstöchiometrie des GDCs über dem Sauerstoffpartialdruck bei doppellogarithmischer Darstellung. Die geringe Abhängigkeit des ionischen Widerstands und die Abhängigkeit des elektronischen Widerstands von -0.25 deuten auf eine korrekte Parameterbestimmung hin.

4.5.4 Gasdiffusionsimpedanz

Alle auftretenden Verlustprozesse, welche mit dem Gastransport in Verbindung gebracht werden, werden üblicherweise als Gaskonzentrationsimpedanz (engl. *gas concentration impedance*) bezeichnet [Bes06b, Bes06a, Bes07]. Diese teilt sich in Gasdiffusion [Pri99] und Gaskonversion [Pri98] auf. In dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau mit einer aktiven Elektrodenfläche von 1 cm^2 und einer hohen Gasflussrate von 500 mL min^{-1} verringert sich die Gaskonversion zu einem nicht messbaren Anteil der Gesamtimpedanz [Klo17] bei der Verwendung einer Brenngaselektroden-gestützten Zelle mit Ni/8YSZ Substrat und Brenngaselektrode.

Eine verbreitete Methode zur Beschreibung von Gasdiffusionsprozessen innerhalb der Poren einer SOC Elektrode ist die Verwendung eines Warburg Elements [Bes06a, Pri99, Leo08, Ram14]. Bei der Verwendung von elektrolytgestützten Zellen, welche im Vergleich zu Brenngaselektroden-gestützten oder metallgestützten Zellen eine sehr geringe Elektrodendicke aufweisen, wird die Annahme getroffen, dass die Gasdiffusionsverluste hauptsächlich durch molekulare Diffusion innerhalb des Nickelkontaktnetzes und des Gaskanals stattfinden und weniger durch die kombinierte molekulare und Knudsendiffusion in den Poren, innerhalb der Elektrode [Son08a, Pri99, Gro21, Rie19]. Sowohl die Gaskonversion [Bes06b, Bes06a] als auch die Gasdiffusion in Gaskanal und Nickelkontaktnetz [Son08a, Bes06a] können durch ein RQ Element modelliert werden [Son08a, Ram10]. Der Grund dafür liegt in der Ausbreitungsrichtung der Gasdiffusion. Die Gasdiffusion innerhalb der Poren, modelliert durch das Warbugelement basiert auf einer eindimensionalen Diffusion (*through-plane*) und das RQ-Element beschreibt eine Überlagerung von *through-plane* und *in-plane* Diffusion (Gaskanal und Nickelkontaktnetz).

Die exakte Bestimmung des Gasdiffusionswiderstandes beruht in dieser Arbeit auf der Annahme, dass $LF_{1,B}$ des Elektrodentyps MZ-B-1100-46-5 in bestimmten Betriebspunkten allein durch

die Gasdiffusion entsteht. Diese Annahme wurde durch die geringe thermische Abhängigkeit und durch den geringen Einfluss während einer Schwefelvergiftung begründet und ist detailliert in Abschnitt 4.2 beschrieben.

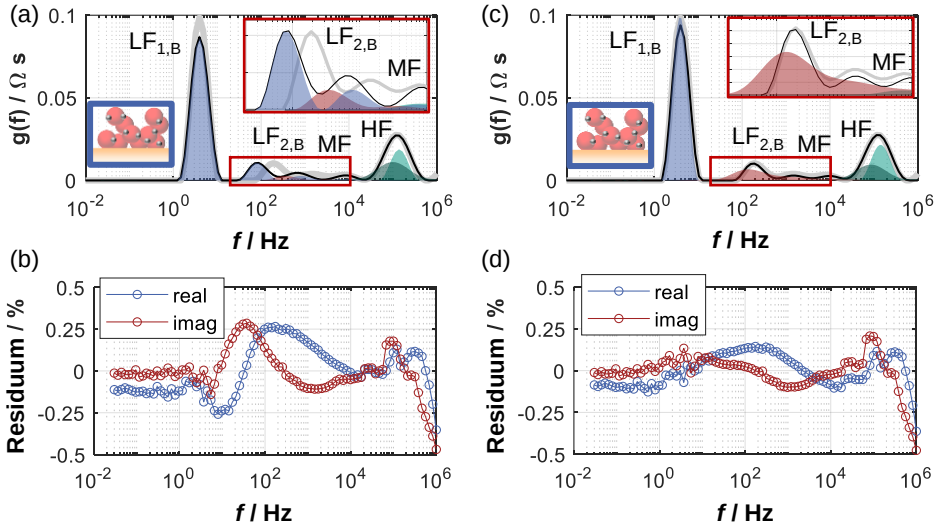


Abbildung 4.17: Vergleich zwischen der Anwendung eines Warburg-Elements (a, b) und eines RQ-Elements (c, d) zur Beschreibung der Gasdiffusion einer Zelle mit MZ-B-1100-46-5 Elektrode vermessen bei 700 °C und 97 %/3 % H_2/H_2O . Aus einem Vergleich der DRT in (a, c) wird ersichtlich, dass Peak $LF_{1,B}$ bei der Verwendung eines RQ Elements besser beschrieben wird. Des Weiteren wird $LF_{2,B}$ durch das Kettenleitermodell in (c) bei der Verwendung eines RQ-Elements besser abgedeckt als durch ein Warburg Element in (a). Der Fehler zwischen Model-Fit und Messung abgebildet in (b, d) zeigt ebenfalls im Frequenzbereich von $LF_{2,B}$ einen größeren Fehler bei der Verwendung des Warburg Elements im Vergleich zum RQ-Element.

In Abbildung 4.17 ist ein Vergleich zwischen der Verwendung eines Warburg-Elements (a, b) und eines RQ-Elements (c, d) zur Beschreibung der Gasdiffusionsverluste dargestellt. Die gezeigten Messungen stammen von einer Zelle mit MZ-B-1100-46-5 Elektrode vermessen bei 700 °C und 97 %/3 % H_2/H_2O . Aus einem Vergleich der DRT in (a, c) wird ersichtlich, dass Peak $LF_{1,B}$ bei der Verwendung eines RQ Elements in (c) besser beschrieben wird als durch ein Warburg-Element in (a). Des Weiteren wird $LF_{2,B}$ durch das Kettenleitermodell in (c) bei der Verwendung eines RQ-Elements besser abgedeckt als durch ein Warburg Element in (a). Der Fehler zwischen Model-Fit und Messung abgebildet in (b, d) zeigt ebenfalls im Frequenzbereich von $LF_{2,B}$ einen größeren Fehler bei der Verwendung des Warburg Elements im Vergleich zum RQ-Element. Aus diesem Grund und vorher genannten Gründen wird für die weiteren Analysen das RQ-Element zur Beschreibung der Gasdiffusion verwendet. Die Verschiebung zwischen

der Einzel-DRT der Elektrochemie (rot) und der Gesamt-DRT (schwarze Linie) in (c) kann über die Berechnung und Regularisierung erklärt werden. Nähere Details finden sich in Abschnitt 3.3.3.

Da $LF_{1,B}$ nur bei relativ hohen Temperaturen und geringen Wasserdampfpartialdrücken vom Rest des Spektrums trennbar ist, wurde der Gasdiffusionswiderstand bei 700 °C während einer Wasserdampfvariation zwischen 3 % und 30 % Wasserdampf in Wasserstoff mittels eines CNLS-Fits ermittelt (Abbildung 4.18).

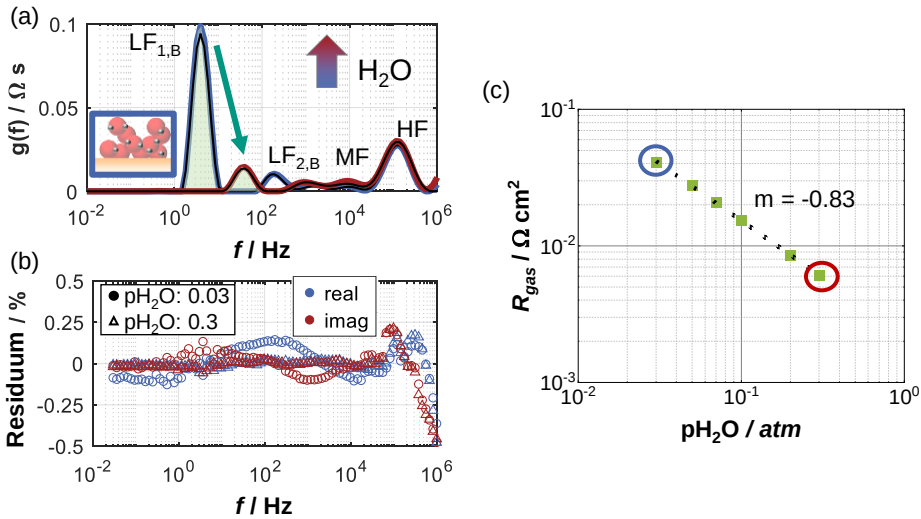


Abbildung 4.18: (a) DRT-Spektren aufgenommen bei 700 °C während einer Wasserdampfvariation von 3 % bis 30 % in Wasserstoff (blau zu rot). Die grüne Fläche stellt das RQ-Glied dar, welches die Gasdiffusion bestimmt. In (b) ist der relative Fehler über der Frequenz abgebildet. Ein Fehler < 0.25 % deutet auf ein verwendbaren Model-Fit hin. (c) zeigt den Gasdiffusionswiderstand über dem Wasserdampfpartialdruck, extrahiert aus dem Model-Fit.

Für den Model-Fit wurde das vor-parametrisierte Impedanzmodell (r_{ion} , r_{el} , L_{El}) an die Impedanzspektren angepasst (Abbildung 4.18 a). Das RQ-Element, welches die Gasdiffusion beschreibt ist in grün dargestellt und verringert den Widerstand mit steigendem Wasserdampfpartialdruck. Mit einem sehr geringen Fehler von $\ll 0.25$ % im Bereich der Gasdiffusion (b) gilt der Model-Fit für den gesamten Bereich zwischen 3 % und 30 % Wasserdampf in Wasserstoff als valide und die Werte können für die Modellparametrierung verwendet werden. Die extrahierten Werte sind in (c) über dem p_{H_2O} aufgetragen und ergeben eine Steigung von -0.83 in der doppellogarithmischen Auftragung von Gasdiffusionswiderstand über den Wasserdampfpartialdruck. In einem Bereich zwischen 5 % und 25 % Wasserdampf in Wasserstoff zeigt Leonide [Leo10] eine Steigung von

-0.79. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen damit eine gute Übereinstimmung. Da die Gasdiffusion nur gering von der Temperatur abhängt, wurde der Gasdiffusionswiderstand zwischen 600 °C und 700 °C als konstant angenommen. Mit der Annahme, dass die Gasdiffusionsverluste in der elektrolytgestützten Zelle hauptsächlich durch die molekulare Gasdiffusion im Gaskanal, Nickelnetz und Stromsammmler entstehen und diese in jeder Zelle nominell identisch sind, wird der Gasdiffusionswiderstand für jeden Elektrodentyp in Kapitel 5 identisch gewählt.

Zur Überprüfung der Annahme, dass es sich bei Peak $LF_{1,B}$ um den Gasdiffusionsverlust hauptsächlich im Nickelnetz und Kanal handelt, wird der Gasdiffusionswiderstand (Knudsen + molekulare Diffusion) innerhalb der porösen GDC Elektrode $R_{\text{Gas,Pore}}$ über Gleichung 2.8 berechnet. Die Geometrie- und Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.6 enthalten. Über eine Subtraktion von $R_{\text{Gas,CNLS}}$ und $R_{\text{Gas,Pore}}$ ergibt sich der Gasdiffusionswiderstand im Gaskanal und Netz ($R_{\text{Gas,Kanal}}$).

$$R_{\text{Gas,Kanal}} = R_{\text{Gas,CNLS}} - R_{\text{Gas,Pore}} \quad (4.20)$$

Tabelle 4.8 stellt alle Gasdiffusionswiderstände in allen analysierten Wasserdampf / Wasserstoff Verhältnissen gegenüber.

Tabelle 4.8: Vergleich der Gasdiffusionswiderstände: Widerstand innerhalb der Pore der MZ-B-1100-46-5 berechnet über Gleichung 2.8, Widerstand durch CNLS-Model-Fit, Widerstand im Kanal, Nickelnetz und Stromsammmler berechnet über Gleichung 4.20.

Parameter	pH ₂	pH ₂ O	$R_{\text{Gas,Pore}}$	$R_{\text{Gas,CNLS}}$	$R_{\text{Gas,Kanal}}$
Einheit	%	%	mΩcm ²	mΩcm ²	mΩcm ²
	97	3	13.3	40.9	27.6
	95	5	8.0	27.6	19.6
	93	7	5.8	21.0	15.2
	90	10	4.1	15.5	11.4
	80	20	2.1	8.5	6.4
	70	30	1.5	6.1	4.6

Ein Vergleich der Werte zeigt die Dominanz der Gasdiffusionsverluste im Kanal und Netz gegenüber den Verlusten innerhalb der Pore. Zur Berechnung der Gasdiffusionswiderstände in den Simulationsstudien in Kapitel 6 findet Gleichung 4.20 teilweise Anwendung. Hauptsächlich bei der Simulation von hohen Schichtdicken ist ein Einbezug der Gasdiffusionsverluste innerhalb der

Elektrode, berechnet über Gleichung 2.8, notwendig.

4.5.5 Chemische Kapazität

Die chemische Kapazität des GDCs ist nach **Nenning et al.** [Nen20] durch Gleichung 2.21 gegeben. Die von **Nenning et al.** [Nen20] berechneten Kapazitäten für GDC10 über dem Sauerstoffpartialdruck sind in Abbildung 4.19 in lila für 700 °C in (a) und 600 °C in (b) dargestellt. Die Daten wurden mittels „Origin Digitalisierer“ ausgelesen.

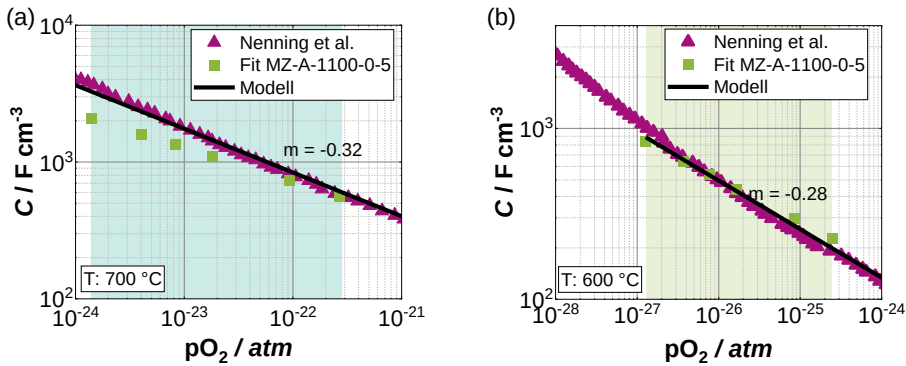


Abbildung 4.19: Die chemische Kapazität von GDC10 aus **Nenning et al.** [Nen20] in lila im Vergleich zu der im Modell integrierten Gleichung zur Berechnung der chemischen Kapazität auf Basis der Nichtstöchiometriedaten aus **Bishop et al.** [Bis09b] bei 700 °C (a) und 600 °C (b) über dem Sauerstoffpartialdruck. Aufgrund der Übereinstimmung gilt das Modell als valide. Weiterhin ist in grün die Kapazität des Ladungstransferprozesses C_{ct} nach Gleichung 3.8 der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 gegeben.

Weiterhin sind in schwarz die Ergebnisse der Modellgleichung auf Basis der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie Parameter von **Bishop et al.** [Bis09b] gegeben. Durch die hohe Übereinstimmung mit den Daten von **Nenning et al.** [Nen20] kann die Modellgleichung als valide angenommen werden. Neben der chemischen Kapazität des GDCs sind in grün die Kapazitäten des Ladungstransferprozesses C_{ct} der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 aufgetragen. Diese wurden davor mittels des Volumenanteils von GDC in der Elektrode korrigiert und zeigen ebenfalls eine Übereinstimmung mit der chemischen Kapazität. Die grün hinterlegte Fläche gibt den untersuchten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks an. Damit ergibt sich die Möglichkeit die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie aus der Kapazität des Koppelpfades C_{ct} von Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 direkt zu bestimmen. Der Aufwand einer thermogravimetrischen Analyse würde damit entfallen.

4.5.6 Ladungstransferimpedanz

Die Bestimmung der Ladungstransferimpedanz z_{ct} erfolgt über einen CNLS-Fit mit dem vorparametrierten Impedanzmodell (r_{ion} , r_{el} , L_{El} , R_{gas}) am Impedanzspektrum. Als Beispiel dienen in Abbildung 4.20. (a) zwei DRT Spektren, vermessen bei 700 °C (gelb) und 600 °C (rot) in 97 %/3 % H_2/H_2O . Die Model-Fits sind als schwarze Linie und die Impedanz der Elektrochemie (Ladungstransfer und Ladungstransport) ist als grüne Fläche dargestellt. Aus diesen Ergebnissen können die Modellparameter des Ladungstransferprozesses: charakteristische Frequenz f_{ct} , Homogenitätsfaktor n_{ct} und Widerstand r_{ct} ermittelt werden. In Kapitel 5 werden diese Parameter anhand der Messdaten unterschiedlicher Elektrodenvarianten bestimmt und dienen unter anderem zur Analyse der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC.

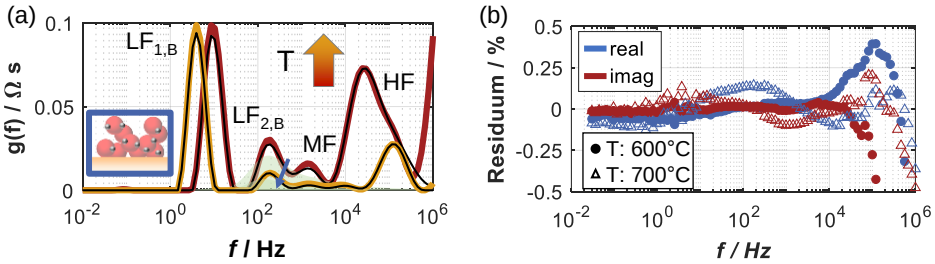


Abbildung 4.20: (a) DRT-Spektren aufgenommen während einer Temperaturvariation in 3 % Wasserdampf in Wasserstoff bei 600 °C (rot) bis 700 °C (gelb). Die grüne Fläche stellt das Kettenleitermodell (Ladungstransferprozessverluste und Ladungstransportverluste) dar. (b) visualisiert den relativen Fehler zwischen Model-Fit und Messung über der Frequenz. Ein Fehler < 0.25 % im betrachteten Frequenzbereich deutet auf einen verwendbaren Model-Fit hin.

4.5.6.1 Modellparameter

Neben der Bestimmung der charakteristischen Frequenz f_{ct} , des Homogenitätsfaktors n_{ct} und des Widerstands r_{ct} des Ladungstransferprozesses durch den CNLS-Fit, sollen für die simulationsbasierte Optimierung der Elektrodenstrukturen in Kapitel 6 physikalisch basierte Funktionen der einzelnen Parameter entwickelt werden. Zur Parametrierung dieser Funktionen dienen sowohl die durch den CNLS-Fit bestimmten Modellparameter, als auch Mikrostrukturparameter der GDC Elektroden und Sauerstoff-Nichtstöchiometrie Parameter von GDC aus der Literatur [Bis09b]. Wie in Gleichung 4.21 gezeigt, ist die Ladungstransferimpedanz z_{ct} von der Elektrodenfläche A_{aktiv} in m^2 , der aktiven GDC Oberfläche A_{GDC} in m^{-1} , dem spezifischen Ladungstransferkoeffizient $\rho_{ct}(T, p_{H_2O})$ in Ωm^2 und der charakteristischen Zeitkonstante τ_{ct} sowie dem Homogenitätsfaktor n_{ct} abhängig.

$$z_{ct} = \frac{r_{ct}}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau_{ct})^p} = \frac{\rho_{ct}(T, p_{H_2O})}{A_{GDC} \cdot A_{aktiv} \cdot (1 + (j \cdot \omega \cdot \tau_{ct})^{n_{ct}})} \quad (4.21)$$

Spezifischer Ladungstransferkoeffizient

Der spezifische Ladungstransferkoeffizient ρ_{ct} (Gleichung 4.22) zeigt eine Abhängigkeit von der Betriebstemperatur T und dem Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} im binären Wasserstoff/Wasserdampf Gasgemisch.

$$\rho_{ct}(T, p_{H_2O}) = \rho_{ct,MZ}(k_{MZ}) \cdot \exp\left(\frac{E_{Akt,MZ}}{R \cdot T}\right) \cdot p_{H_2O}^{-m_{MZ}} \quad (4.22)$$

Außerdem hängt der spezifische Ladungstransferkoeffizient von Modellelektroden-spezifischen Parametern, wie einem Vorfaktor $\rho_{ct,MZ}$, der Aktivierungsenergie $E_{Akt,MZ}$ und der Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck m_{MZ} , ab. Diese werden auf Basis der Modell-Fits der Modellelektrode MZ-X-1100-X-5 ($\rho_{ct,MZ}$) und MZ-A-1100-0-5 ($E_{Akt,MZ}$, m_{MZ}) in Kapitel 5 bestimmt und sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Die Parametrierung des Modells durch die Parameter $E_{Akt,MZ}$ und m_{MZ} erfolgte anhand der Impedanzspektren der Elektrode MZ-A-1100-0-5, da in dieser Elektrode der Ladungstransferwiderstand das Spektrum dominiert. Damit lassen sich die Parameter mit größter Genauigkeit quantifizieren.

Tabelle 4.9: Funktionsparameter zur Beschreibung des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten.

Größenbezeichnung	Parameter	Einheit	Wert
Funktionsparameter	$\rho_{ct,a}$	-	3.54761E-11
Funktionsparameter	$\rho_{ct,b}$	-	-3.39265E-9
Funktionsparameter	$\rho_{ct,c}$	-	1.03136E-37
Aktivierungsenergie	$E_{Akt,MZ}$	$\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	92
Abhängigkeit p_{H_2O}	m_{MZ}	-	0.35
Nickelgehalt	k_{MZ}	vol. %	0.003, 0.03, 0.15, 0.34

Weiterhin soll die Abhängigkeit des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten von der Nickelmenge in der GDC Elektrode in der Modellfunktion implementiert werden. Zur Beschreibung dient eine nichtlineare Funktion (Gleichung 4.23), wie in Abbildung 4.21 (a) gezeigt. Der Fehler zwischen Messung und Funktion liegt bei $<5\%$. Die Parametrierung dieser Funktion basiert auf

den spezifischen Ladungstransferkoeffizienten der einzelnen Elektrodenvarianten (MZ-A-1100-0-5, MZ-B-1100-4.6-5, MZ-B-1100-23-5 und MZ-B-1100-46-5).

$$\rho_{\text{ct,MZ}}(k_{\text{MZ}}) = \rho_{\text{ct,a}} - \rho_{\text{ct,b}} \cdot \rho_{\text{ct,c}}^{k_{\text{MZ}}} \quad (4.23)$$

Der Nickelgehalt der nicht-infiltrierten GDC Elektrode MZ-A-1100-0-5, wird dabei auf 0.003 vol.% angenommen. Die Modellfunktion ist ausschließlich für den untersuchten Bereich der Nickelmenge entwickelt.

In einer Ni/GDC Cermet Elektrode mit einem typischen Nickelgehalt von $\geq 20\%$ [Liu23b] wäre die Sättigung bereits vollständig erreicht. Der Unterschied zu den vorliegenden Elektroden ist, dass das Nickel als Partikel im μm Bereich auftritt und nicht als Partikel im nm Bereich. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die elektrochemische Aktivität der GDC Oberfläche im näheren Umfeld von Nickelpartikeln bzw. der Dreiphasengrenze signifikant erhöht ist. Durch die fein verteilten Nickelpartikel im Vergleich zu den größeren Partikeln in der Ni/GDC Cermet Elektrode, verfügt die infiltrierte Elektrode über eine größere elektrochemisch stark aktivierte GDC Oberfläche. Daraus lässt sich schließen, dass in der Ni/GDC Cermet Elektrode nicht nur die Nickelmenge, sondern die Verteilung und Partikelgröße relevant sind.

Charakteristische Frequenz

Die charakteristische Zeitkonstante des Ladungstransferprozesses kann über Gleichung 4.24 berechnet werden.

$$\tau_{\text{ct}} = r_{\text{ct}} \cdot C_{\text{ct}} = r_{\text{ct}} \cdot C_{\text{chem}} \quad (4.24)$$

Sie hängt dabei von zwei Faktoren ab, dem Ladungstransferwiderstand r_{ct} aus Gleichung 4.21 und der Kapazität auf dem Koppelpfad C_{ct} bzw. der chemischen Kapazität C_{chem} des GDCs, berechnet durch Gleichung 2.21. In dieser Arbeit wird ausschließlich die charakteristische Frequenz des Prozesses verwendet, welche nach Gleichung 4.25 über den Kehrwert berechnet wird.

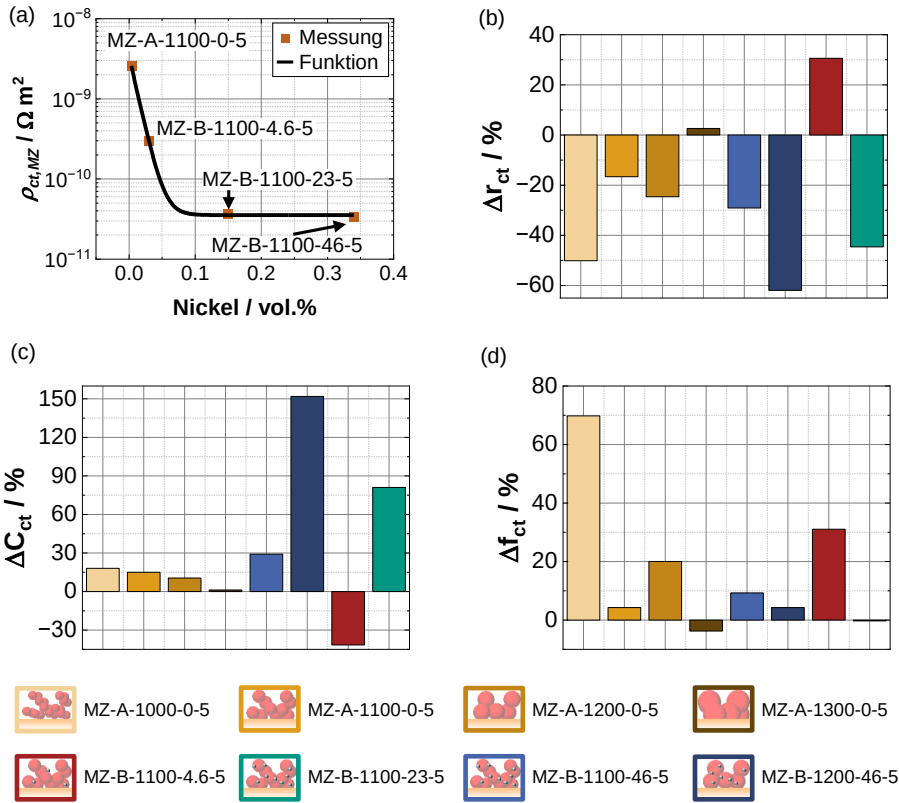


Abbildung 4.21: (a) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient der GDC Elektroden über der Menge an infiltriertem Nickel ist durch eine nichtlineare Funktion beschrieben. Die Linie gibt die Fitfunktion an und die Punkte stellen Messpunkte dar, welche in Abschnitt 5.1 durch einen CNLS-Fit bestimmt werden. (b-d) geben den relativen Fehler der einzelnen Modellparameter zwischen simuliertem Wert und dem Wert, welcher aus dem CNLS-Fit extrahiert wurde, an

$$f_{ct} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_{ct}} \quad (4.25)$$

In Kapitel 6 dient die chemische Kapazität C_{chem} zur Berechnung der charakteristischen Frequenz.

Homogenitätsfaktor

Der Homogenitätsfaktor n_{ct} beschreibt, wie bereits in Abschnitt 3.3.2 erläutert, die Homogenität der Reaktion. Je näher der Wert an eins liegt, desto homogener verläuft die Reaktion. In dieser

Arbeit finden Werte zwischen 0.8 und 1 Anwendung.

Zur Validierung des Ansatzes ist der relative Fehler zwischen Messwert bzw. dem aus dem CNLS-Fit extrahierten Wert und dem simulierten Wert für r_{ct} , C_{ct} und f_{ct} als Δr_{ct} , ΔC_{ct} und Δf_{ct} in Abbildung 4.21 gezeigt. Sowohl die Fehler innerhalb des Modellelektrotyps MZ-X-1100-X-5, auf welchen die Bestimmung der Modellparameter basiert, als auch die teilweise recht hohen Fehler in den Parametern der restlichen Elektrotypen, resultieren aus leicht voneinander abweichenden Aktivierungsenergien und der Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck, besonders zwischen den Modellelektroden MZ-A und MZ-B. Diese Parameter werden im folgenden Kapitel 5 analysiert und diskutiert.

4.6 Validierung des Impedanzmodells

Bevor das vollständig parametrisierte Impedanzmodell zur Analyse der verschiedenen Elektrodenvarianten zum Einsatz kommt, soll es anhand aller analysierten Elektrodenmikrostrukturen validiert werden. Detaillierte Analysen der Elektrodentypen, die zur Bestimmung der Modellparameter dienen, finden sich in Kapitel 5 und Anhang A. Abbildung 4.22 zeigt die gemessenen DRT Spektren acht verschiedener Elektroden in der jeweiligen Farbe. Das simulierte Spektrum ist in grau abgebildet. Die Simulation erfolgt bei 700 °C und in 97 %/3 % H₂/H₂O. Des Weiteren ist der relative Fehler zwischen der Simulation und der gemessenen Impedanz in Abbildung 4.23 angegeben, berechnet durch Gleichung 3.12 bzw. Gleichung 3.13. Die Methoden zur Bestimmung der verwendeten Modellparameter sind in Tabelle 4.10 gegeben.

Tabelle 4.10: Methoden zur Bestimmung der Modellparameter, verwendet für die Validierung des Impedanzmodells in Abbildung 4.22.

Methode zur Bestimmung	Kettenleitermodell	serielle Elemente
Modellgleichung	$r_{ct}, f_{ct}, C_{ct}, r_{ion}, r_{el}$	-
CNLS-Fit	n_{ct}	$R_{gas}, n_{gas}, f_{gas}, HF$

Zur Parametrierung des Kettenleitermodells wurden die Modellgleichungen aus den vorigen Abschnitten verwendet. Lediglich der Homogenitätsfaktor n_{ct} stammt aus den CNLS-Fit Daten. Bei den seriell dazu geschalteten Elementen wird der Homogenitätsfaktor n_{Gas} bei allen Simulationen auf 1 gewählt. Da die Frequenz der Gasdiffusion f_{Gas} und der hochfrequente Anteil HF zwischen den Elektrodentypen leicht variiert, werden diese Parameter für die Validierung ebenfalls aus den CNLS-Fit Daten extrahiert. In allen Elektrodentypen wird der identische R_{gas} verwendet, welcher aus dem CNLS-Fit der Elektrode MZ-B-1100-46-5 stammt.

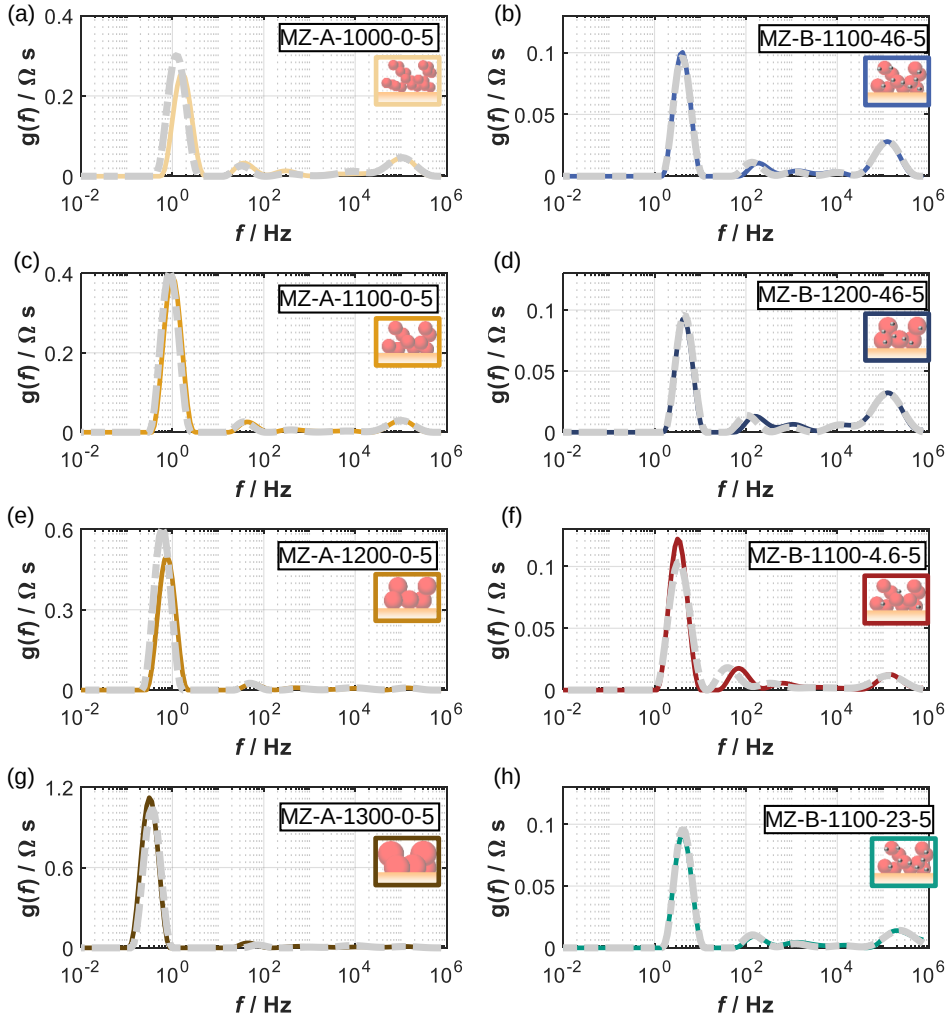


Abbildung 4.22: Validierung des Impedanzmodells an den nicht-infiltrierten Modellelektroden des Typs MZ-A-X-0-5 (a, c, e, g), den hoch infiltrierten Elektroden des Typs MZ-B-X-46-5 (b, d) und der Modellelektroden MZ-B-1100-4.6-5 und MZ-B-1100-23-5 (niedriger infiltriert in f, h). Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Modell hin.

Abbildung 4.22 zeigt die Validierung des Modells anhand der nicht-infiltrierten Modellelektroden des Typs MZ-A-X-0-5 (a, c, e, g), den hoch infiltrierten Elektroden des Typs MZ-B-X-46-5 (b, d) und der Modellelektroden MZ-B-1100-4.6-5 und MZ-B-1100-23-5 (geringere Nickelmenge in f, h). Herstellungsparameter des jeweiligen Elektrodentyps finden sich in Tabelle 3.4. Die simulierten DRT-Spektren weisen eine hohe Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren auf. Auf die Validierung der Modellelektroden MZ-B-1000-46-5 und MZ-B-1300-46-5 wird an

dieser Stelle verzichtet, aufgrund von Problemen während der Charakterisierung der Elektroden. Nähere Details finden sich in Abschnitt A.1.

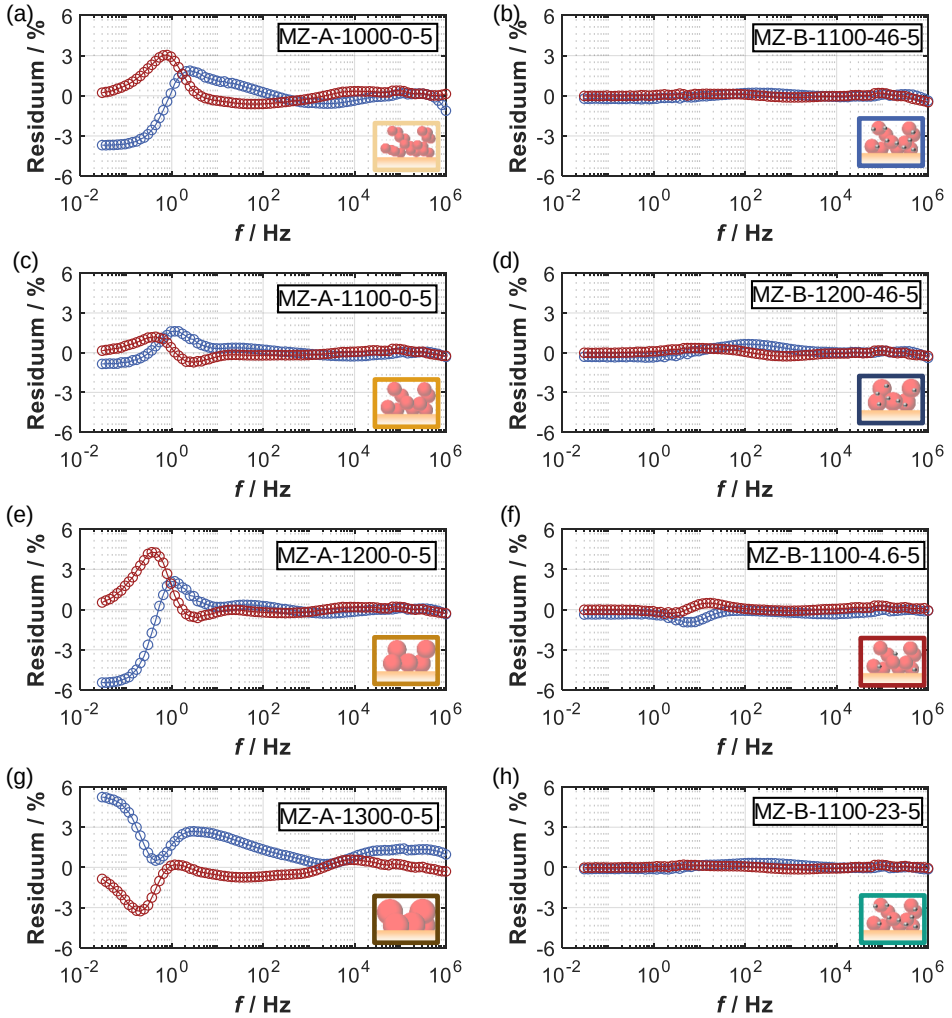


Abbildung 4.23: Der Fehler des Imaginärteils (blau) und des Realteils (rot) zwischen Messung und Modell liegt für alle Elektrodentypen bei maximal $\pm 6\%$. Damit gilt das Modell als valide und kann für die nachfolgenden Simulationsstudien verwendet werden.

Ein Fehler von maximal $\pm 6\%$ in Abbildung 4.23 deutet auf ein valides Modell hin, welches in den folgenden Kapiteln für die Untersuchung der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel

und GDC und für Simulationsstudien verwendet werden kann, um einzelne Designparameter der GDC Elektrode gezielt zu variieren und zu optimieren.

5 Funktionszusammenhänge Ni/GDC

In diesem Kapitel dienen systematische Variationen der Elektrodenmikrostruktur zur Analyse der Funktionszusammenhänge in Ni/GDC Elektroden. Der Einfluss von infiltriertem Nickel auf die elektrochemische Reaktion soll innerhalb einer Variation der Menge, in einer definierten GDC Mikrostruktur in Abschnitt 5.1 analysiert werden. Der Einfluss der GDC Mikrostruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften ist in Abschnitt 5.2 dargestellt. Zur Analyse der Impedanzspektren dient das zuvor entwickelte physikochemisch motivierte Impedanzmodell.

5.1 Einfluss von Nickel auf die Oberflächenreaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der infiltrierten Nickelmenge auf die Oberflächenreaktion bzw. den Ladungstransferprozess in einer GDC Elektrode (MZ-X-1100-X-5) dienen vier Elektroden mit variierender Nickelmenge. Nach einer Mikrostrukturbewertung folgt die Analyse des Polarisationswiderstands und des Ladungstransferwiderstands. Die folgenden Ergebnisse wurden größtenteils bereits in [Kul25] in ähnlicher Weise veröffentlicht.

5.1.1 Mikrostrukturbewertung

Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 zeigen REM Aufnahmen der Bruchkanten der vier unterschiedlichen Elektrodenvarianten mit Nickelstromsammelr in zwei verschiedenen Vergrößerungen, um sowohl die Elektrode über ihre komplette Dicke zu visualisieren, als auch Detailaufnahmen für die bessere Sichtbarkeit der Nickelpartikel. Für die Aufnahme wird eine Kombination aus 50 % InLens und 50 % SE2 Detektor verwendet. Alle Elektrodentypen befinden sich im reduzierten Zustand nach Beenden des Tests. (a) zeigt den Querschnitt der nicht-infiltrierten GDC Elektrode MZ-A-1100-0-5. Aufgrund der Verwendung eines Nickel Stromsammelers liegt die Vermutung nahe, dass Nickel während der Reduktion und des Betriebs in die Elektrode diffundiert und sich auf der Oberfläche des GDCs anlagert. Die Möglichkeit einer Diffusion von Nickel aus dem

Stromsammler in die darunter liegende GDC Schicht, an der das Nickel als Nickelpartikel an der Oberfläche agglomeriert, wurde in einer vergleichbaren Elektrode, während einer Alterungsstudie nachgewiesen [Liu24]. Der Einfluss von Nickel in der Stromsammlerschicht im Vergleich zu Gold ist in Abschnitt A.2 detailliert diskutiert. Die glatte Oberfläche des GDCs in (a) lässt vermuten, dass sich nur eine, durch das REM, nicht detektierbare Menge an Nickel auf der Oberfläche des GDCs befindet. Eine Infiltration mit einer sehr geringen Mengen an Nickelnitrat in der Lösung (MZ-B-1100-4.6-5) in (b) zeigt eine nur geringfügig sichtbare Änderung zu der Elektrode in (a). Nur gelegentlich sind einzelne Partikel auf der GDC Oberfläche zu finden. Da sich aufgrund der geringen Menge, die experimentelle Bestimmung der Menge von Nickel als äußerst schwierig herausstellte, soll im Folgenden über eine theoretische Berechnung eine Abschätzung erfolgen. Dabei wird angenommen, dass sich die Poren während des Prozesses der Infiltration komplett füllen und während der darauffolgenden thermischen Behandlung und während des Betriebs nur vernachlässigbare Mengen an Nickel die Elektrode verlassen bzw. eindringen.

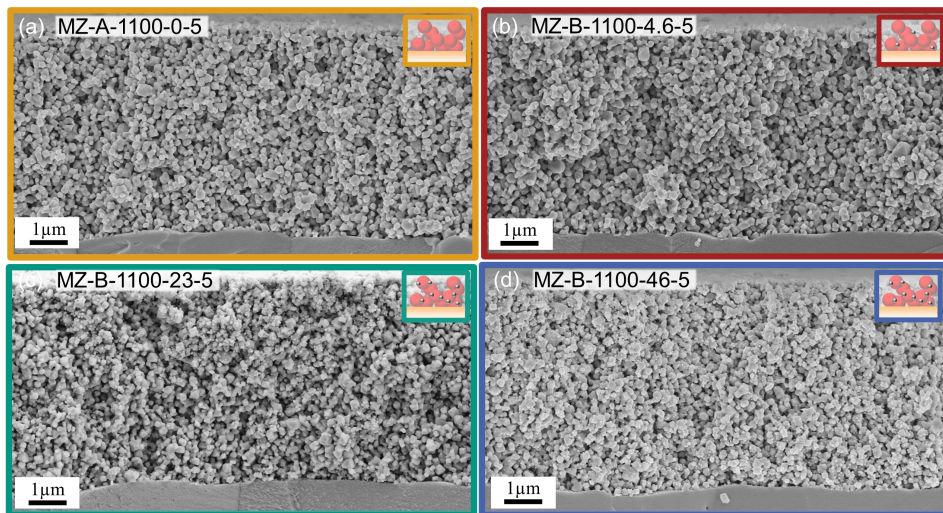


Abbildung 5.1: Bruchkantenaufnahmen mittels des Rasterelektronenmikroskops der vier Modellelektroden mit Nickelstromsammler in reduziertem Zustand nach dem Vermessen im Prüfstand.

Die Berechnung des Anteils an Nickel ist in Gleichung 5.1 bis Gleichung 5.5 gegeben. Die Masse der Lösung m_{Lsg} berechnet sich aus Gleichung 5.1.

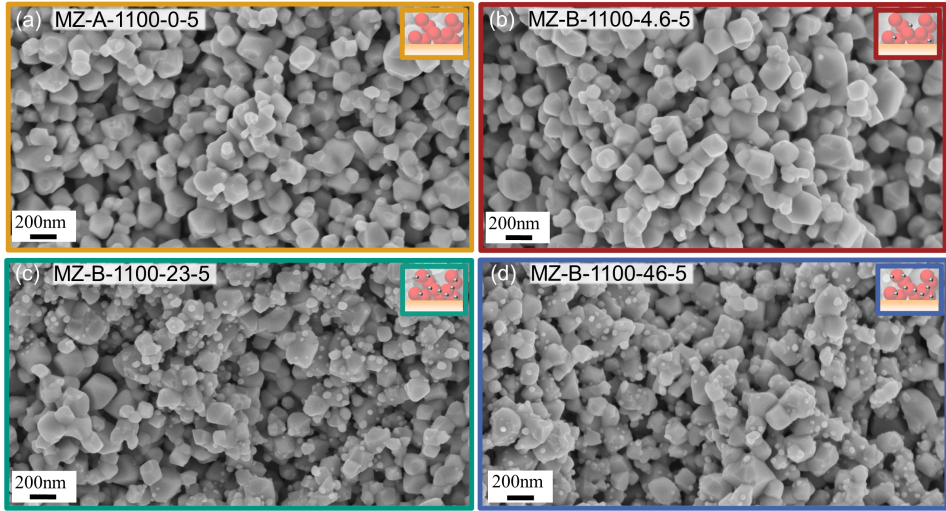


Abbildung 5.2: Bruchkantenaufnahmen mittels des Rasterelektronenmikroskops der vier Modellelektroden in reduziertem Zustand nach dem Vermessen im Prüfstand mit höherer Vergrößerung. Während Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 keine sichtbaren Nickelpartikel auf der Oberfläche aufweist, zeigen sich auf MZ-B-1100-4.6-5 vereinzelt Partikel. MZ-B-1100-23-5 und MZ-B-1100-46-5 zeigen dagegen deutlich voneinander isolierte Nickelpartikel verteilt über die komplette GDC Oberfläche.[Kul25]

$$m_{\text{Lsg}} = \epsilon_{\text{Pore}} \cdot V_{\text{Elektrode}} \cdot \rho_{\text{Lsg}} \quad (5.1)$$

ϵ_{Pore} gibt dabei die Porosität der GDC Elektrode an, $V_{\text{Elektrode}}$ das Elektrodenvolumen und ρ_{Lsg} die Dichte der Nitratlösung, welche experimentell über die Masse und das Volumen bestimmt wurde. Im nächsten Schritt kann die Masse des Nickelhexanitrats $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden.

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Lsg}} \cdot \omega_{\text{Infiltrat}} \quad (5.2)$$

$\omega_{\text{Infiltrat}}$ bezeichnet den Anteil an Nickelhexanitrat in der Lösung. Im Anschluss kann die Masse des Nickelnitrats $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ berechnet werden, wobei M_i die molaren Massen des Nickelnitrats und Nickel beschreibt.

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{1 + 6 \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}} \quad (5.3)$$

Mit dem gleichen Ansatz wird die Masse des Nickels m_{Ni} berechnet.

$$m_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}}{1 + \frac{M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Ni}}}} \quad (5.4)$$

Im letzten Schritt erfolgt die Bestimmung des Nickelanteils im Volumen ϵ_{Ni} .

$$\epsilon_{\text{Ni}} = \frac{\frac{m_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}}}{V_{\text{Elektrode}}} \quad (5.5)$$

Aus den Gleichungen ergibt sich ein Volumenanteil von 0.03 vol. % (Tabelle 5.1) für die Elektrode MZ-B-1100-4.6-5. Die Infiltration von fünf mal mehr Nickelnitrat in die GDC Elektrode in (c) führt zu sichtbaren Nickelpartikeln auf der Oberfläche des GDCs mit einem Volumenanteil von 0.15 vol. % an metallischem Nickel. Anhand der Abbildung könnte man eine nicht homogene Verteilung des Nickels in der GDC Elektrode vermuten. Insgesamt wurden Nickelpartikel über die komplette GDC Elektrode hinweg gefunden (Abbildung 5.1), aber für eine bessere Sichtbarkeit der Nickelpartikel wurde in Abbildung 5.2 nur ein geringer Ausschnitt gewählt. Die Elektrode mit dem höchsten Infiltrationsgrad in (d) zeigt keinen visuellen Unterschied zu (c) und enthält nach den Berechnungen 0.34 vol. % metallisches Nickel.

Für die Anwendung eines über der Elektrodendicke homogenisierten Modellierungsansatzes ist eine gleichmäßige Verteilung der Nickelpartikel innerhalb der Elektrode zu gewährleisten. Die Analyse der Verteilung der Nickelpartikel in den Elektroden erfolgt mittels des EDX. Um Verfälschungen des Ergebnisses durch Unebenheiten an der Bruchkante zu minimieren, wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet und mechanisch poliert. Das Besputtern der Proben mit Kohlenstoff trägt zusätzlich zur Minimierung von Effekten durch Aufladung bei. In Abbildung 5.3 sind die Querschnitte des Elektrodentyps A und der 3 Elektroden des Typs B gezeigt, aufgenommen mit einem Bruker EDX Quantax 400 SDD Detektor.

Tabelle 5.1: Berechnete Nickelmenge innerhalb der verschiedenen Elektroden des Typs B bei der Annahme, dass alle Poren gefüllt sind. *Nickelmenge der nichtinfiltrierten Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 wurde geschätzt, da die Quantifizierung mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich war.

Modellelektrode	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	berechnete Nickelmenge
	wt%	vol. %
MZ-A-1100-0-5	0	0.003*
MZ-B-1100-4.6-5	4.6	0.03
MZ-B-1100-23-5	23	0.15
MZ-B-1100-46-5	46	0.34

Auf der linken Seite ist YSZ in blau dargestellt, während Cer rot hinterlegt ist (a-MZ-A-1100-0-5, c-MZ-B-1100-4.6-5, e-MZ-B-1100-23-5, g-MZ-B-1100-46-5). Das Cer-Signal weist auf eine konstante Dicke der Elektrode hin und zeigt keine signifikanten Veränderungen in der Mikrostruktur entlang der Elektrode. Auf der rechten Seite ist anstatt des Cer-Signals das Nickel-Signal in

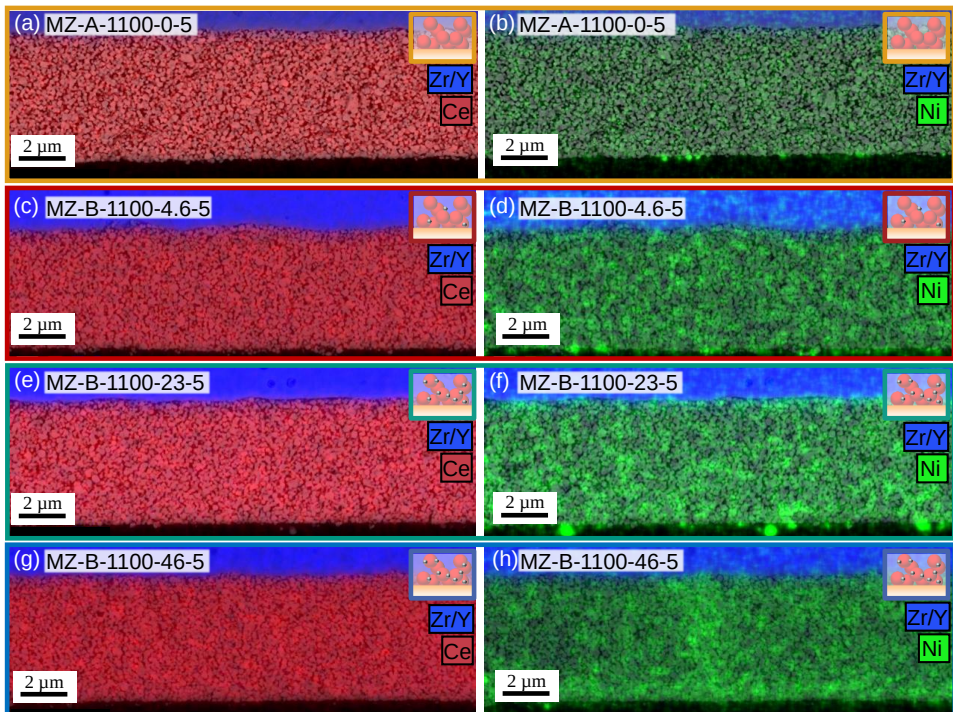


Abbildung 5.3: Querschnitte von Elektroden mit steigendem Nickelanteil, vermessen mittels der EDX Analysemethode. Von (a, b) MZ-A-1100-0-5 über (c, d) MZ-B-1100-4.6-5 und (e, f) MZ-B-1100-23-5 nach (g, h) MZ-B-1100-46-5 steigt der Anteil. Nickel ist dabei in grün, YSZ und Cer in blau bzw. rot dargestellt. (d, f, h in [Kul25] veröffentlicht)

grün abgebildet. Es fällt auf, dass sich besonders in der Elektrode MZ-B-1100-23-5 (f) größere Nickelpartikel auf der Oberfläche der Elektrode befinden (innerhalb der Abbildung (f) unten). Begründet werden kann dies durch die Nickel-Stromsammlerschicht, welche sich nach Ausbau der Zelle aus dem Prüfstand löst (Versinterung mit dem Nickel-Kontaktnetz während des Betriebs). Außerdem scheint sich mehr Nickel am Übergang Elektrode Stromsammler zu befinden, erkennbar durch ein leicht stärkeres Nickelsignal (h-MZ-B-1100-46-5). Im Querschnitt von MC-B-1100-46-5 (h) ist weiterhin zentral eine größere Ansammlung von Nickel zu erkennen, was auf eine größere Pore in der Elektrode zurückzuführen sein könnte. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Nickelpartikel gleichmäßig in der Elektrode verteilt sind und obwohl in Typ B von der Oberfläche der Elektrode ausgehend infiltriert wurde, die Lösung bis an die Grenzfläche GDC/YSZ gelangt ist.

Abbildung 5.4 zeigt die EDX Spektren zu den EDX Aufnahmen aus Abbildung 5.3. Dabei wurde die y-Achse auf den Cer-Peak normiert, da die GDC Elektrode bei allen Varianten identisch hergestellt wurde. In (a) ist eine hohe Übereinstimmung aller fünf Spektren über den gesamten Energiebereich sichtbar. Eine Vergrößerung auf den Bereich um 7.5 keV (b) zeigt lediglich Unterschiede im Bereich den Nickelpeaks. Der Trend, wie auch das Verhältnis der gemessenen Atom Prozent zwischen den Elektroden des Typs B (infiltriert) von 1:4:8 zeigt eine hohe Übereinstimmung zu den erwarteten Verhältnissen (1:5:10, Nickelhexanitrat in der Infiltrationslösung, Tabelle 3.4). Der bereits sehr flache Nickelpeak der Elektrode MZ-B-1100-4.6-5 zeigt, wie erwartet, einen leicht höheren Maximum im Vergleich zur der nicht infiltrierten GDC Elektrode des Typs A und zur Referenzelektrode mit Gold Stromsammler (MZ-C-1100-0-5, Abschnitt A.2), in welcher theoretisch kein Nickel enthalten sein sollte.

Trotz der hohen Übereinstimmung des Trends und der Verhältnisse (gemessen und berechnet) der Nickelmengen wird diese Analyse nur zur visuellen Darstellung der Verteilung der Nickelpartikel innerhalb der Elektrode verwendet und nicht zur exakten Quantifizierung des Nickelgehalts. Der Grund dafür liegt in der sehr geringen Menge an Nickel (≤ 0.34 vol. %) und der feinen Verteilung durch geringe Partikelgrößen und in der daraus folgenden Überlagerung der Aufnahmen mit Artefakten.

Bei der Verwendung der EDX Methode wird die Probenoberfläche Pixel für Pixel abgerastert. Der eingehende Elektronenstrahl erzeugt eine Anregungsglocke im Material mit einem Durchmesser, welcher von der Beschleunigungsspannung und dem Material abhängt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 15 keV liegt der Durchmesser der Anregungsglocke im Bereich 1 bis 2 μm . Jeder abgebildete Pixel bildet damit das Integral über den Durchmesser der Anregungsglocke ab.

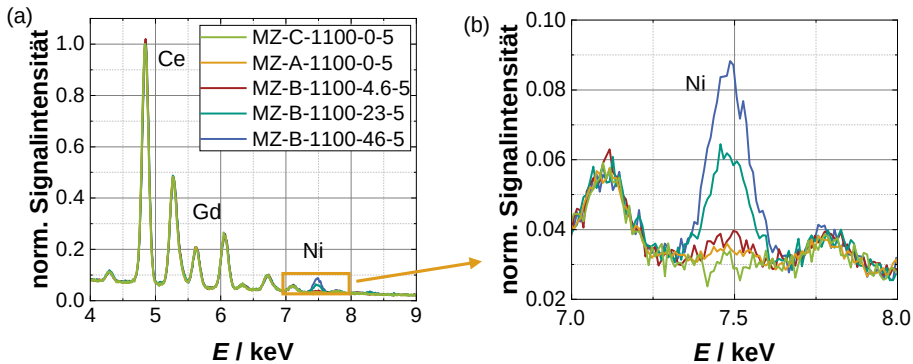


Abbildung 5.4: Die EDX Spektren aus Abbildung 5.3 als Signalstärke über der Energie aufgetragen. Die Signalstärke ist auf den Cer Peak normiert. Die Verläufe zeigen eine hohe Übereinstimmung im Energiebereich des Cer und Gadoliniums. Dies deutet auf vergleichbare Messergebnisse hin, da in jeder Elektrode die identische Menge an Cer und Gadolinium vorhanden sein sollte. Der Peak bei 7.5 eV, welcher Nickel zugeschrieben wird, steigt wie erwartet mit höherem Anteil an Nickelhexanitrat in der Infiltrationslösung. Das Verhältnis der gemessenen Atom Prozent steigt von 1:4:8 zwischen den Modellelektroden des Typs B.

Dadurch kann beispielsweise ein Nickel-Signal im 8YSZ Elektrolyten auftauchen, obwohl sich das Nickel im angrenzenden GDC befindet. Dies lässt sich deutlich am Übergang GDC/8YSZ erkennen. Auf der linken Seite von Abbildung 5.3 ist Zr, Y und Cer abgebildet. Die Trennung zwischen den Schichten ist klar, aber am Übergang lässt sich im Bereich der GDC Elektrode eine leichte Blau-Verfärbung (durch 8YSZ) erkennen und im YSZ Elektrolyten entsprechend eine Rot-Verfärbung (durch GDC). Durch die Integralbildung der Anregungsglocke wird die Grenzfläche unscharf. Je weiter man sich von der Grenzfläche wegbewegt, desto geringer erscheint das Signal der gegenüberliegenden Schicht.

Ein weiteres Artefakt entsteht durch das geringe Signal zu Rausch Verhältnis des Nickelsignals. Wie in Abbildung 5.4 gezeigt, liegt die normierte Signalintensität von Nickel mit ≤ 0.09 nur knapp über dem Messrauschen von ~ 0.03 im Bereich des Nickelpicks. Cer und Gadolinium zeigen dagegen Peaks mit einer Signalintensität deutlich über dem Messrauschen. Die EDX Aufnahmen auf der rechten Seite von Abbildung 5.3 zeigen sowohl Zr und Y, als auch Nickel. In allen Abbildungen sind Nickel-Signale im 8YSZ Elektrolyten zu erkennen. Weiterhin wird ersichtlich, dass die Intensität in Richtung des Elektrolyten sich nicht abschwächt. Dadurch kann der Grund nicht nur durch die Anregungsglocke erklärt werden, sondern durch das geringe Signal zu Rausch Verhältnis, welches bei Zr, Y und Cer sehr viel höher ist als bei Nickel. Mit sinkendem Nickelanteil sinkt, wie in Abbildung 5.4 die Signalintensität, was zu einem geringeren Signal zu Rausch Verhältnis und damit zu mehr Rauschen im Bild führt. Dies ist auch in Abbildung 5.3 zu erkennen. Ein optischer Vergleich von (d) und (h), lässt ein höheres Nickelsignal im

8YSZ Elektrolyten der Elektrode MZ-B-1100-4.6-5, im Vergleich zu MZ-B-1100-46-5 vermuten.

Aus den oben genannten Gründen wird daher von einer exakten Quantifizierung des Nickelgehalt mittels REM-EDX abgesehen und die Analyse rein zur visuellen Darstellung der Nickelverteilung verwendet.

5.1.2 Analyse des Polarisationswiderstands

Der Einfluss von infiltriertem Nickel auf die Elektrodenimpedanz ist in Abbildung 5.5 bei 700 °C und einer Gaszusammensetzung von 97 % H₂ / 3 % H₂O dargestellt. Der niedrige Wasserdampfpartialdruck und die relativ hohe Temperatur erhöht den Abstand der Peaks in der DRT und ermöglicht damit eine einfachere Analyse der einzelnen Peaks.

Abbildung 5.5 (a) zeigt den Vergleich der vier Modellelektroden (MZ-A-1100-0-5, MZ-B-1100-4.6-5, MZ-B-1100-23-5 und MZ-B-1100-46-5) dargestellt im Nyquistdiagramm. Ein Blick auf den ohmschen Widerstand der unterschiedlichen Zellen zeigt einen leichten Versatz. Die Abweichung beträgt dabei kleiner 5 % des Mittelwertes der vier Zellen. Diese Abweichung kann über die Toleranz der Elektrolytdicke erklärt werden.

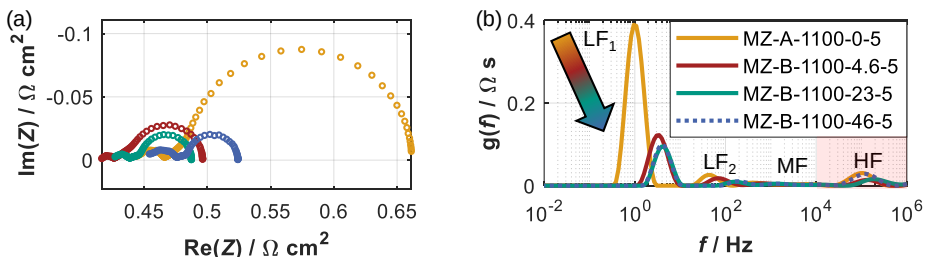


Abbildung 5.5: Der Vergleich der Impedanzspektren im Nyquistdiagramm (a) und der Vergleich der DRT (b) bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O der Elektrodentypen MZ-A-1100-0-5 und MZ-B-1100-(4.6,23,46)-5 zeigt einen stark sinkenden Polarisationswiderstand zu höherem Nickelgehalt. In der DRT ist hauptsächlich der niederfrequente Bereich des Spektrums vom Nickelgehalt abhängig. Der hochfrequenten Anteil zeigt Abweichungen ohne systematischen Trend.[Kul25]

Der Polarisationswiderstand hingegen zeigt einen sehr großen Einfluss durch die Infiltration von Nickel. Der Vergleich zwischen der nicht-infiltrierten GDC Elektrode (MZ-A-1100-0-5) und der leicht-infiltrierten GDC Elektrode (MZ-B-1100-4.6-5) weist eine drastische Reduktion

auf. Zu den höher infiltrierten Elektroden nimmt die relative Änderung ab, was auf eine Sättigung hinweisen könnte. Die DRT in (b) zeigt, dass der Einfluss des Nickels sich hauptsächlich im niederfrequenten Bereich abzeichnet. Der Widerstand der beiden niederfrequenten Prozesse LF_1 und LF_2 weist eine Verringerung auf und die charakteristische Frequenz verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Der höherfrequente Anteil des Impedanzspektrums bei Frequenzen ab 10 kHz zeigt keinen systematischen Trend. Der Polarisationswiderstand bzw. der ASR_{pol} (engl. *area specific resistance*) beschreibt aus diesem Grund in dieser Arbeit nur den Frequenzbereich zwischen 30 mHz und 10 kHz. Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt und in der Literatur zu finden, wird der niederfrequenten Anteil des Impedanzspektrums einer (Ni)/GDC Elektrode der Gasdiffusion und der Elektrochemie, bestehend aus Ladungstransferreaktion und elektronische bzw. ionischer Leitungsverluste, zugeordnet. Der hochfrequente Anteil wird den Grenzflächenverlusten zwischen GDC Elektrode und YSZ Elektrolyt zugewiesen. Eine Verringerung der niederfrequenten Peaks, wie in (b) visualisiert, ist demnach durch eine Verbesserung der Ladungstransferreaktion zu erklären, da die Gasdiffusionsverluste (Abschnitt 4.5.4) als konstant angenommen werden. Die Prozesszuordnung der einzelnen Elektrodentypen erfolgt durch Sensitivitätsanalysen und der Anwendung des Kettenleitermodells im späteren Verlauf des Kapitels.

Da der Fokus dieses Kapitels auf den Unterschieden in der Elektrochemie bzw. Ladungstransferreaktion der Elektrodentypen liegt ist in Abbildung 5.6 der Polarisationswiderstand in einem Frequenzbereich zwischen 30 mHz und 10 kHz abgebildet. Das Säulendiagramm in (a) zeigt die Verbesserung des Polarisationswiderstands über dem Nickelgehalt bei 700 °C und 97 % H_2 / 3 % H_2O . Der Widerstand von MZ-A-1100-0-5 (orange) wird durch eine geringfügige Infiltration von Nickel in MZ-B-1100-4.6-5 (rot) fast um einen Faktor drei verbessert (196 zu 70 $m\Omega cm^2$). Zu den höher infiltrierten Elektroden (türkis, blau) verbessert sich der Widerstand um einen Faktor von vier zu 50 bzw. 49 $m\Omega cm^2$. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits eine geringe Menge an Nickel auf der Oberfläche der GDC Struktur die Elektrodenkinetik stark verbessert. Jedoch nimmt die Verbesserung zu höheren Infiltrationsmengen ab und eine Sättigung wird erreicht. Dabei muss beachtet werden, dass die nicht-infiltrierte GDC Elektrode, kontaktiert über eine Stromsammlersicht aus Nickel, bereits einen geringeren Polarisationswiderstand aufweist als eine identische Elektrode, welche mittels einer Gold Stromsammlerschicht (hellgrün) kontaktiert ist (Details in Abschnitt A.2). Die mit Gold kontaktierte Elektrode weist einen Polarisationswiderstand bei 700 °C und 97 % H_2 / 3 % H_2O im Bereich von 600 $m\Omega cm^2$ bis 875 $m\Omega cm^2$ auf (Polarisationswiderstand der stabilsten Elektrode lag bei 850 $m\Omega cm^2$) und stellt damit einen um einen Faktor 3-5 höheren Polarisationswiderstand im Vergleich zur Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 mit Nickel Stromsammeler bzw. Faktor >12 im Vergleich zur hoch infiltrierten Elektrode MZ-B-1100-46-5 dar. Aufgrund von Instabilitäten während der Messungen und geringer Reproduzierbarkeit, welche auf eine starke Agglomeration der Gold Stromsammlerschicht zurückzuführen sein könnten,

werden die Ergebnisse ausführlich in Abschnitt A.2 diskutiert. Trotz der geringeren Messdatenqualität der Modellelektrode MZ-C-1100-0-5, zeigt der Vergleich den starken Einfluss geringster Mengen an Nickel auf den Polarisationswiderstand.

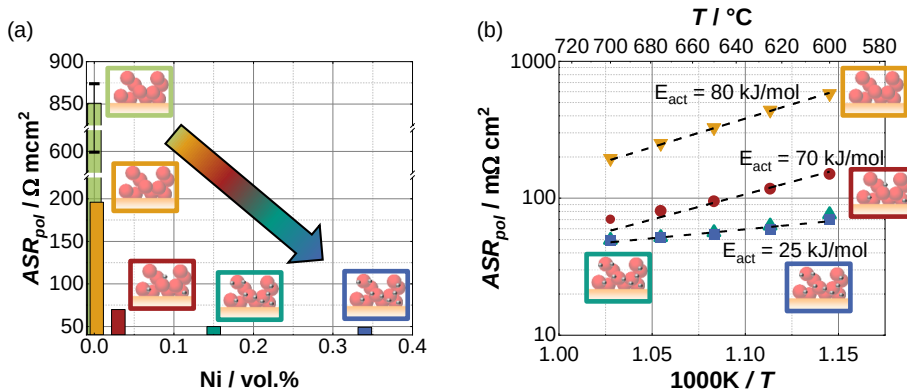


Abbildung 5.6: Der Vergleich des Polarisationswiderstands über der Menge an Nickel bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O zeigt eine Verbesserung um einen Faktor 3 bis 4 bzw. > 12 im Vergleich zur Modellelektrode MZ-C-1100-0-5 mit Gold Stromsammeler hin zu den infiltrierten Elektroden (a). Die Aktivierungsenergie in (b) zeigt eine sinkende Aktivierungsenergie zu höherem Nickelgehalt, was auf eine Änderung des dominierenden Verlustprozesses im Polarisationswiderstand zurückzuführen ist. (In Anlehnung an [Kul25])

Abbildung 5.6 (b) visualisiert die thermische Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes über der Temperatur zwischen 600 °C und 700 °C bei 97 % H₂ / 3 % H₂O. Während MZ-A-1100-0-5 noch über eine Aktivierungsenergie von 80 kJ mol⁻¹ verfügt, verringert sich mit steigender Infiltrationsmenge der Polarisationswiderstand und die Abhängigkeit dessen von der Temperatur. Erklärt werden kann die Differenz durch einen Übergang des dominierenden Verlustprozesses im analysierten Frequenzbereich [Rie19]. Der Polarisationswiderstand enthält stark thermisch aktivierte Verluste in der GDC Elektrode und gering thermisch deaktivierte Gasdiffusionsverluste, hauptsächlich erzeugt im Gaskanal und Nickelnetz. Die hohe Aktivierungsenergie der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 kann durch einen hohen Widerstandsanteil des Ladungstransferwiderstands gegenüber der Gasdiffusion erklärt werden. Mit höherer Menge an infiltriertem Nickel wird angenommen, dass der Ladungstransferwiderstand sinkt und der Gasdiffusionswiderstand ein immer höheres Gewicht am Gesamtpolarisationswiderstand einnimmt. Durch die Aufsummierung verschiedener Prozesse im Polarisationswiderstand ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie hier nicht sinnvoll. Daher soll im folgenden eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt werden, um das Verhalten der Verlustprozesse in den einzelnen Elektrodentypen besser zu verstehen.

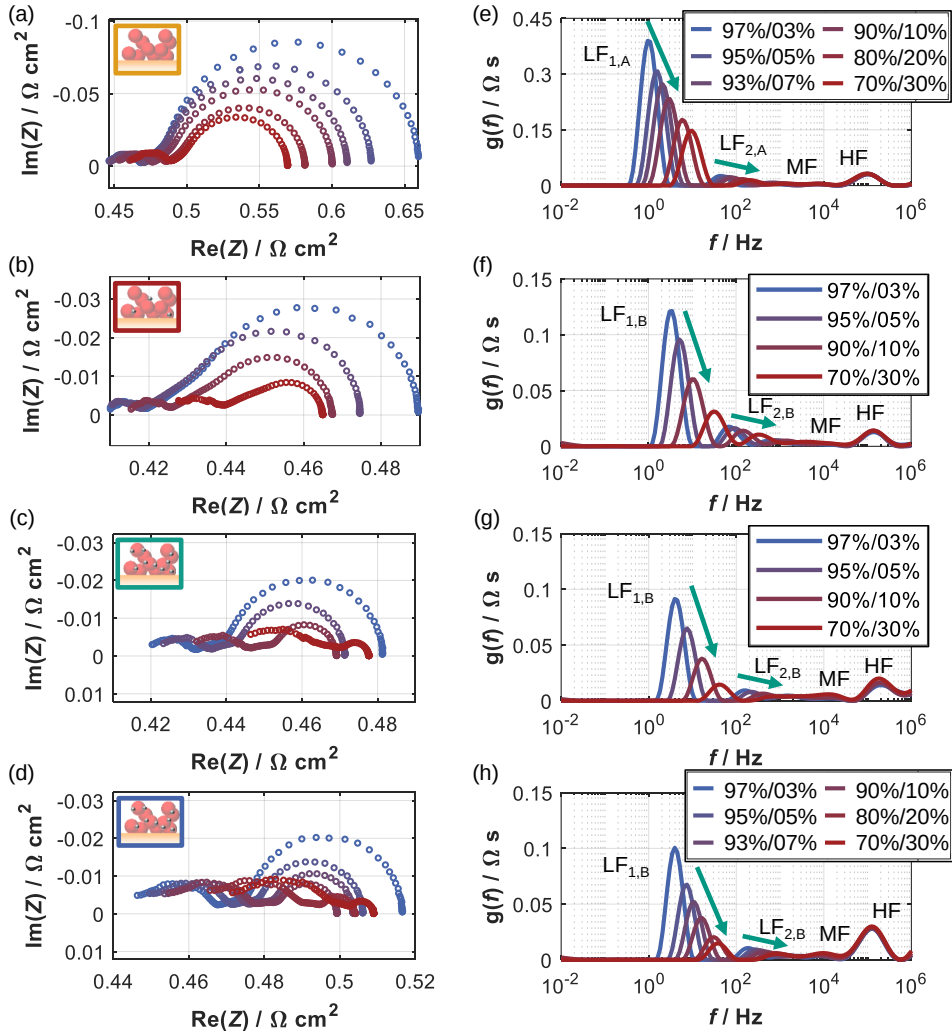


Abbildung 5.7: Wasserdampfvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-A-1100-0-5; b, f: MZ-B-1100-4.6-5; c, g: MZ-B-1100-23-5; d, h: MZ-B-1100-46-5). Der Wasserdampfpartialdruck wird in Wasserstoff variiert bei einer konstanten Temperatur von 700 °C zwischen 97 % H_2 / 3 % H_2O und 70 % H_2 / 30 % H_2O . Alle Elektrodentypen zeigen dabei ähnliches Verhalten, wobei beachtet werden muss, dass sich die x-Achsen Skalierung im Nyquistdiagramm zwischen (a) und (b,c,d) unterscheidet. Während der ohmsche Widerstand zu höheren Wasserdampfpartialdrücken steigt, sinkt der Polarisationswiderstand hauptsächlich durch die beiden niederfrequenten Peaks verursacht. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.2.[Kul25]

Die Prozesszuordnung der einzelnen Elektrodentypen erfolgt, wie bereits erwähnt durch eine Sensitivitätsanalyse. Eine Wasserdampfpartialdruckvariation in Wasserstoff bei 700 °C ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Der Wasserdampf wird zwischen 3 % und 30 % in Wasserstoff variiert.

Alle Elektrodentypen zeigen dabei ähnliches Verhalten, welches bereits in Abschnitt 4.2 für die Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 beschrieben ist. Der ohmsche Widerstand zeigt eine Erhöhung des Widerstands mit höherem Wasserdampfpartialdruck, welche durch die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit des GDCs zu erklären ist. In der DRT zeigt sich eine Verringerung der Peakhöhe im niederfrequenten Bereich, welche auf Elektrochemie und Gasdiffusion zurückzuführen ist. Der hochfrequente Anteil (> 10 kHz) zeigt eine vernachlässigbare Änderung und wird den Verlustprozessen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zugeordnet. Während der hochfrequente Anteil bei allen Elektrodentypen in einem ähnlichen Frequenzbereich auftritt, verschiebt sich der niederfrequente Anteil zu höheren Frequenzen mit höherem Nickelgehalt.

In Abbildung 5.8 ist die zweite Parametervariation der Sensitivitätsanalyse dargestellt. In einer konstanten Gasatmosphäre von 97 % H_2 / 3 % H_2O wird die Temperatur zwischen 600 °C und 700 °C in 25 K Schritten variiert. Der ohmsche Widerstand in den Nyquistdiagrammen auf der linken Seite der Abbildung steigt mit geringerer Temperatur, wie erwartet. Der Polarisationswiderstand der Elektrode MZ-1100-0-5 (a, e) weist in der DRT nur thermisch aktivierte Prozesse auf, was auf den für (Ni)/GDC typischen Überlapp von Gasdiffusion und Elektrochemie hindeutet [Kul24, Kul23a, Gro21, Rie19, Uec23, Hag23]. Dieser Überlapp ist auf die große chemische Kapazität von Ceroxid zurückzuführen [Kul23a, Gro21, Rie19, Rie17c, Uec23, RW16], welche die charakteristische Zeitkonstante der Ladungstransferreaktion erhöht.

Mit einer Infiltration von geringen Mengen an Nickel in der GDC Elektrode (MZ-B-1100-4.6-5, b und f) verschiebt sich der niederfrequente Anteil des Spektrums zu höheren Frequenzen. Außerdem verringert sich die Peakhöhe stark wie bereits in Abbildung 5.5 diskutiert. Bei der Betrachtung der Frequenzabhängigkeit des niederfrequentesten Peaks $LF_{1,A/B}$ über der Temperatur zeigt sich eine Veränderung zur Modellelektrode MZ-A-1100-0-5. Die Peakfrequenz verringert sich zu höheren Temperaturen im Gegensatz zu MZ-A-1100-0-5 in (e). Der Rest des Spektrums zeigt ähnliche Trends im Vergleich zu (e). Die Erhöhung der Menge an infiltriertem Nickel in MZ-B-1100-23-5 (g) zeigt ebenfalls die Frequenzabhängigkeit von MZ-B-1100-4.6-5 (f), wobei die Änderung der Peakhöhe deutlich geringer ausfällt. Die GDC Elektrode mit der höchsten Infiltrationsstufe zeigt die identische Abhängigkeit von der Frequenz, die Peakhöhe ändert sich jedoch nicht. Damit zeigt die Modellelektrode ein leicht verändertes Verhalten, im Vergleich zu Abbildung 4.6 bei einer Temperaturvariation zwischen 750 °C und 850 °C. Die Erklärung für die Verschiebung des Peaks $LF_{1,B}$ im Frequenzbereich könnte der geringe Abstand im Frequenzbereich der beiden Peaks $LF_{1,B}$ und $LF_{2,B}$ sein. Mit geringerer Temperatur schieben sich die beiden Peaks näher aneinander, was zu einer Wechselwirkung durch die Tikhonov Regularisierung in der DRT Berechnung führen könnte (Abschnitt 3.3.3).

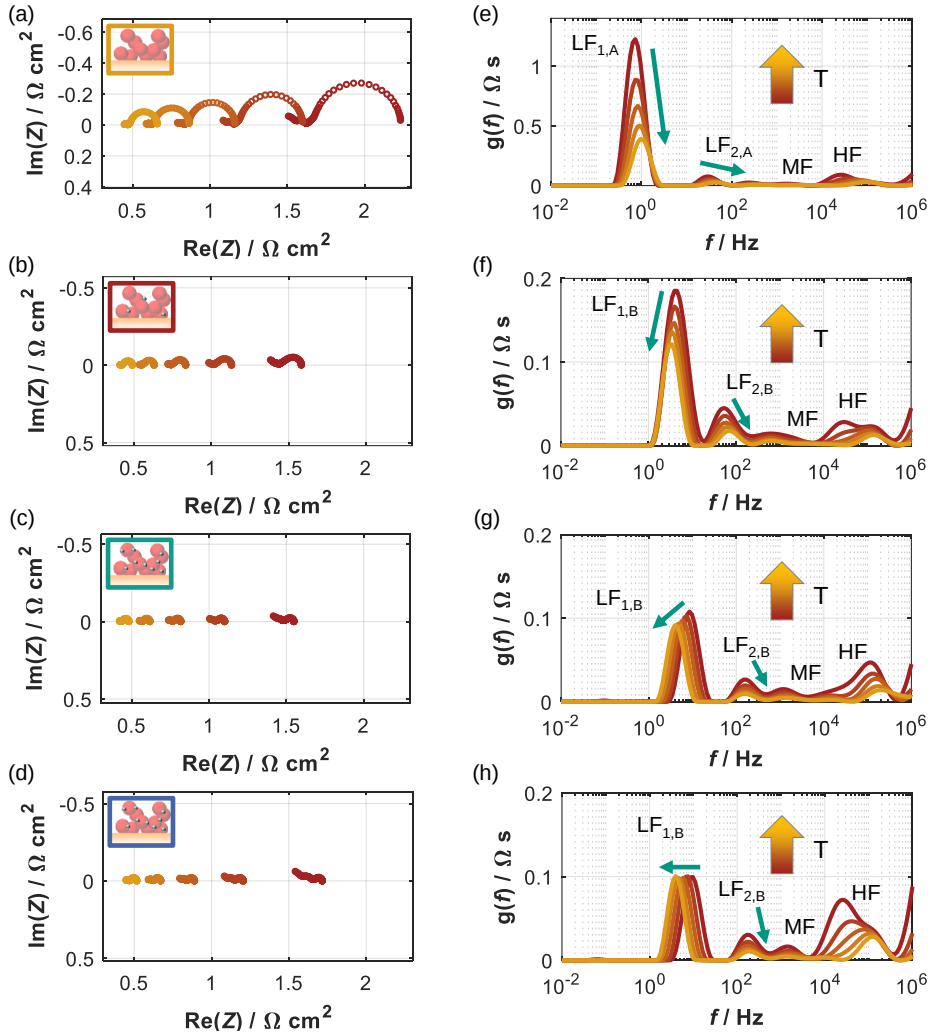


Abbildung 5.8: Temperaturvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-A-1100-0-5; b, f: MZ-B-1100-4.6-5; c, g: MZ-B-1100-23-5; d, h: MZ-B-1100-46-5). Die Betriebstemperatur wird zwischen 600 °C und 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 97 % H₂ / 3 % H₂O variiert. Modellelektroden MZ-A-1100-0-5, MZ-B-1100-4.6-5 und MZ-B-1100-23-5 weisen dabei nur thermische aktivierte Peaks auf. Der niederfrequenteste Peak verringert dabei stetig seine thermische Aktivität und zeigt in Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 keine Aktivität. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.2.[Kul25]

Die Temperaturvariation hat gezeigt, dass die nicht-infiltrierte GDC Elektrode den charakteristischen Überlapp zwischen Ladungstransferreaktion und Gasdiffusion aufweist. Zu höheren Mengen an infiltrierte Nickel schiebt sich die Ladungstransferreaktion zu höheren Frequenzen

und kann je nach Betriebspunkt komplett getrennt von der Gasdiffusion auftreten.

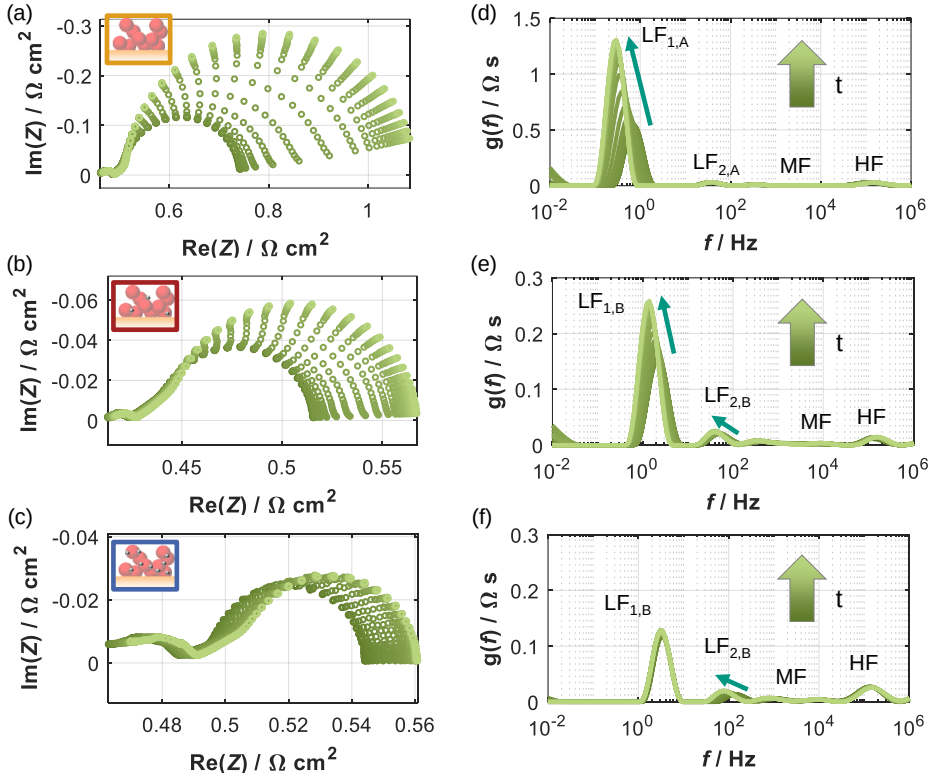


Abbildung 5.9: Schwefelvergiftung der drei Modellelektroden (a, e: MZ-A-1100-0-5; b, f: MZ-B-1100-4-6-5; c, g: MZ-B-1100-46-5). Bei konstanter Betriebstemperatur von 700°C in konstanter Gasatmosphäre von $89\% / 3\% / 8\% \text{ H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ wird das Brenngas mit $0.05 \text{ ppm H}_2\text{S}$ beaufschlagt. Über eine Zeit von 24 h werden Impedanzen aufgezeichnet. Alle Modellelektroden zeigen einen Anstieg des Polarisationswiderstands über der Zeit. In der DRT wird ersichtlich, dass sich der Frequenzbereich in dem die Erhöhung stattfindet zu höheren Frequenzen mit steigendem Nickelgehalt verschiebt. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.2.[Kul25]

Um diese Annahme zu überprüfen, wird in der letzten Parametervariation eine Schwefelvergiftung mit $0.05 \text{ ppm H}_2\text{S}$ bei 700°C in $89\% / 3\% / 8\% \text{ H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ durchgeführt. Der relativ geringe Anteil an Schwefelwasserstoff im Brenngas ist geringer als in kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen zu erwarten ist [Bri11]. Der Grund für diese Wahl liegt in der Entschleunigung des Vergiftungsprozesses, um die Auswirkungen auf das Impedanzspektrum besser verfolgen zu können. In der Literatur ist bekannt, dass der katalytische Effekt von Nickel durch die Anwesenheit von geringen Mengen an Schwefelwasserstoff stark verringert wird. Dies wurde in vielen Studien von Nickel-basierten Brenngaselektroden wie Ni/YSZ und Ni/GDC [Sch12, Web17, Nie16,

RW16, Kro12, Han08, Hun90, Bar01, Ras09, Hau14, Zha10, Loh08, Rie17d, Rie17b] gezeigt. Die Vergiftung führt zu einem starken Anstieg des Ladungstransferwiderstandes und kann somit als Methode zur Lokalisierung des Prozesses dienen.

Die Schwefelvergiftung zeigt im Nyquistdiagramm in Abbildung 5.9 im linken Teil der Abbildung bei allen drei untersuchten Modellelektroden einen Anstieg des Polarisationswiderstands über der Zeit, während der ohmsche Widerstand weitestgehend konstant bleibt. Ein Blick auf die DRT zeigt, dass der Frequenzbereich in dem der Anstieg auftritt sich verändert. Die DRT der nicht-infiltrierten Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 in (d) zeigt den erwarteten Anstieg einer Ceroxid-basierten Brenngaselektrode im niederfrequentesten Peak $LF_{1,A}$ [Kul24, Web17, RW16, Rie17d, Rie17b]. Die gering infiltrierte Elektrode (MZ-B-1100-4.6-5) weist neben dem Haupteinfluss in Peak $LF_{1,B}$, einen geringen Einfluss im Peak $LF_{2,B}$ auf. Die Zelle mit den hochinfiltrierten Elektroden (MZ-B-1100-46-5) zeigt dagegen den Einfluss hauptsächlich auf $LF_{2,B}$ während $LF_{1,B}$ annähernd konstant bleibt. Mit dieser Schwefelvergiftung konnte die vorherige Hypothese bewiesen werden, dass der Ladungstransferprozess in der Frequenz von Peak $LF_{1,A}$ in der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 zu Peak $LF_{2,B}$ in MZ-B-1100-46-5 wandert. Der Ladungstransferprozess der Modellelektrode MZ-B-1100-4.6-5 kann nicht einem einzelnen Peak zugewiesen werden und muss im weiteren Verlauf der Arbeit mittels der Anwendung des Kettenleitermodells lokalisiert werden.

Die Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess aller in diesem Abschnitt behandelten Elektroden ist in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess. *L.-transfer* steht dabei für Ladungstransferprozess, *L.-transport* für den elektronischen und ionischen Ladungstransport, *Gasdiff.* für den Gasdiffusionsprozess und *Grenzfl.* für die Verlustprozesse, welche der Grenzfläche zwischen 8YSZ und GDC zugeordnet sind.

Zelle	$LF_{1,A/B}$	$LF_{2,A/B}$	MF	HF
MZ-A-1100-0-5	L.-transfer + Gasdiff. (gering)	L.-transport	L.-transport	Grenzfl.
MZ-B-1100-4.6-5	Gasdiff. + L.-transfer	L.-transfer	L.-transport	Grenzfl.
MZ-B-1100-23-5	Gasdiff.	L.-transfer	L.-transport	Grenzfl.
MZ-B-1100-46-5	Gasdiff.	L.-transfer	L.-transport	Grenzfl.

5.1.3 Analyse des Ladungstransferwiderstands

Für die Analyse des Ladungstransferwiderstands wird das physikalisch motivierte Impedanzmodell, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, durch r_{ion} , r_{el} , $L_{\text{Elektrode}}$, R_{gas} vor-parametriert. Während dieser Analyse wird angenommen, dass der Gasdiffusionswiderstand für alle Elektroden den Wert, welcher aus dem Ersatzschaltbild-Fit der Elektrode MZ-B-1100-46-5 extrahiert wurde, beträgt. Die Ladungstransferimpedanz ist für jede Elektrode durch einen Ersatzschaltbild-Fit bestimmt.

Die Validität des Impedanzmodells ist beispielhaft für eine Messung bei 650 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 für alle vier Elektrodentypen gezeigt. Die Messpunkte sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und die Model-Fits als schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Es ist zu beachten, dass die y-Achse bei allen Modellelektroden des Typs B im Vergleich zu Modellelektrode Typ A anders skaliert ist. Neben Fit und Messung des Gesamtspektrums, ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau dargestellt.

Es fällt auf, dass die DRT der Einzelelemente (farbig hinterlegte Bereiche) nicht der DRT der Summe aller Einzelelemente (schwarze Linie) entspricht. Der Unterschied kann über die Berechnung der DRT bzw. der Tikhonov Regularisierung und der Minimierung der Krümmung der DRT Funktion erklärt werden. Eine detaillierte Beschreibung mit unterstützenden Abbildungen findet sich in Abschnitt 3.3.3.

In der DRT der Modellelektrode mit nicht-infiltrierten GDC Elektroden (MZ-A-1100-0-5) in Abbildung 5.10 (a-c) ist der, durch die Sensitivitätsanalyse festgestellte, Überlapp von Gasdiffusion und Elektrochemie klar erkennbar. Dabei nimmt die Gasdiffusion einen sehr geringen Anteil des Gesamtwiderstands von $LF_{1,A}$ ein. Die Dominanz der Elektrochemie erklärt die starke thermische Abhängigkeit des Peaks während der Temperaturvariation in Abbildung 4.6. Nach einer Infiltration von geringen Mengen an Nickel in die GDC Elektrode (MZ-B-1100-46-5) in Abbildung 5.10 (d-f) wird der Ladungstransferwiderstand stark reduziert und die charakteristische Frequenz verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Durch den geringeren Widerstand des Ladungstransferprozesses wächst der Anteil des Gasdiffusionswiderstands im Peak $LF_{1,B}$. Durch die veränderte Widerstandszusammensetzung ist das veränderte Verhalten des Peaks während der Temperaturvariation in Abbildung 4.6 erklärbar. Der Modell-Fit zeigt in beiden Fällen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung was durch einen maximalen relativen Fehler von kleiner

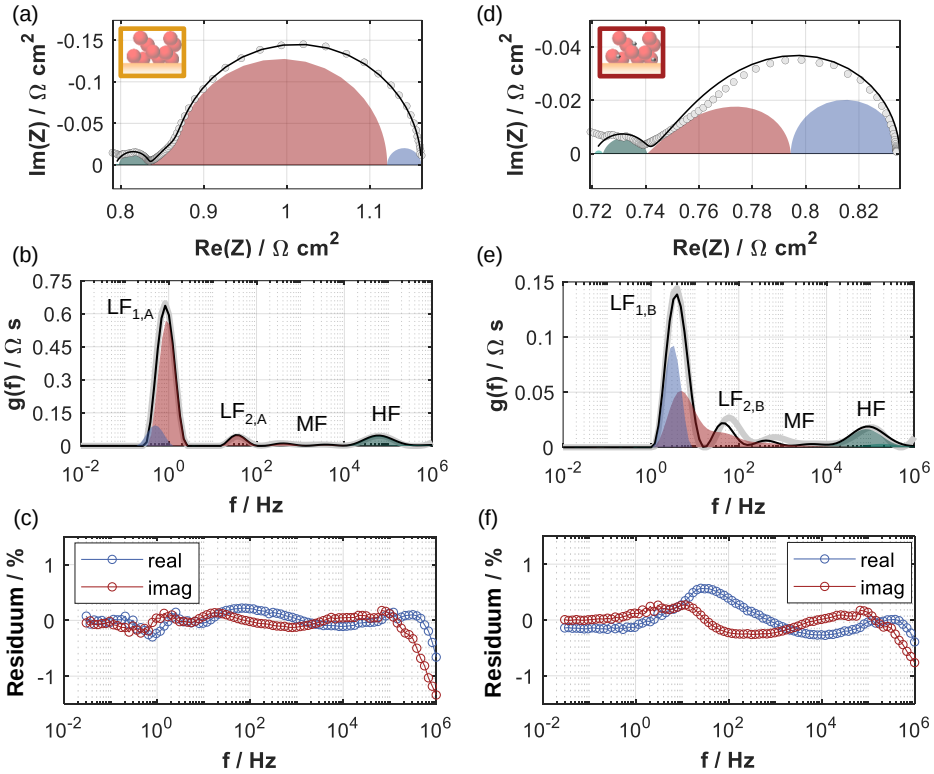


Abbildung 5.10: CNLS-Fitergebnisse der Variation an Nickel in der GDC Elektrode (a-c: MZ-A-1100-0-5, d-f: MZ-B-1100-4.6-5) bei 650 °C in 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die Messpunkte sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und die Model-Fits als schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Der hochfrequente Anteil ist grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, rot und die Gasdiffusion blau hinterlegt. Der Fehler ist mit « 1 % ausreichend gering für eine valide Modellanwendung. Während der Gasdiffusionswiderstand für alle Elektrodentypen konstant gehalten wird, verringert sich der Widerstand der Ladungstransferreaktion signifikant und verschiebt sich zu einer höheren Frequenz.[Kul25]

« 1 % ersichtlich wird.

Mit steigender Menge an infiltriertem Nickel in Modellelektrode MZ-B-1100-23-5 und MZ-B-1100-46-5 abgebildet in Abbildung 5.11 verschiebt sich der Ladungstransferprozess zu höheren charakteristischen Frequenzen und trennt sich komplett vom Gasdiffusionsprozess. In beiden Modellelektroden ist der Gasdiffusionsprozess als separater Peak LF_{1,B} sichtbar. Die Übereinstimmung von Modell-Fit und Messung ist in beiden Modellelektroden mit einem relativen Fehler von « 1 % für eine valide Parameterextraktion ausreichend.

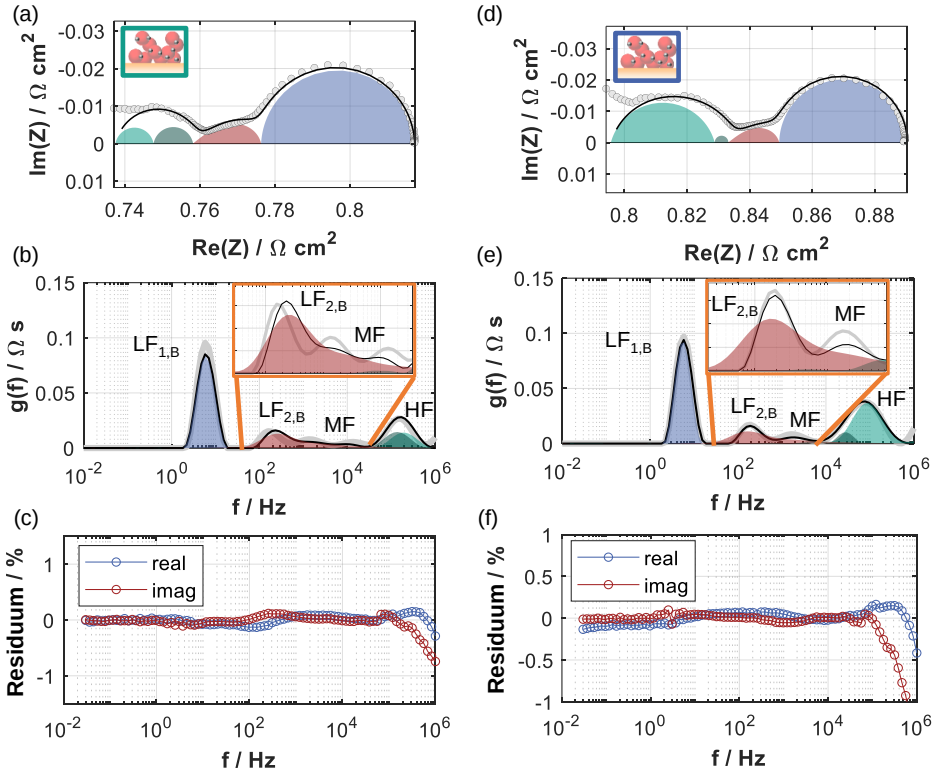


Abbildung 5.11: CNLS-Fitergebnisse der Variation an Nickel in der GDC Elektrode (a-c: MZ-B-1100-23-5, d-f: MZ-B-1100-46-5) bei 650 °C in 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die Messpunkte sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und die Model-Fits als schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Der hochfrequente Anteil ist grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, rot und die Gasdiffusion blau hinterlegt. Der Fehler ist mit « 1 % ausreichend gering für eine valide Modellanwendung. Beide Impedanzspektren unterscheiden sich nur geringfügig, wobei Peak LF_{1,B} der Gasdiffusion zugeordnet ist, Peak LF_{2,B} und MF der Elektrochemie und HF den Grenzflächenverlusten.[Kul25]

Die Analyse der Impedanzspektren der vier Modellelektroden mittels des physikalisch motivierten Impedanzmodells basierend auf einem Kettenleiteransatz, ermöglichte es den Übergang von einem Ladungstransferreaktions-dominierten Peak LF_{1,A} in Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 in einen Gasdiffusions-dominierten Peak LF_{1,B} in Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 darzustellen und die Verlustprozesse zu quantifizieren. Es ist zu erkennen, dass sich mit der Erhöhung der Nickelmenge in der GDC Elektrode nicht nur der Anteil der Elektrochemie im Nyquistdiagramm bzw. DRT ändert, sondern auch die Form der Teilimpedanz. Der Grund dafür liegt in der Veränderung des Verhältnisses von Ladungstransferimpedanz zu Ladungstransportwiderständen bzw. dem Wert κ (Gleichung 4.9), welcher die lokale Verteilung der Transportpfade und der Reaktionen beschreibt [Nie14], wie schon in Abschnitt 4.4 simulativ gezeigt. Im Nyquistdiagramm

in Abbildung 5.10 (a) weist die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 eine Form der Elektrochemie auf, welcher einem RQ-Element ähnelt mit einem kleinen Knick im hochfrequenten Bereich. Auch in der DRT zeigt sich hauptsächlich ein Hauptpeak. Diese Form tritt auf, wenn die Ladungstransferimpedanz viel größer als die Leitungsverluste ist. Mit steigendem Nickelgehalt und damit sinkender Ladungstransferimpedanz verändert sich die Form im Nyquistdiagramm mehr zu einer Gerischer bzw. Mausform. Auch die DRT zeigt eine Verbreiterung und besitzt neben einem dominierenden Hauptpeak höherfrequente Nebenpeaks. Da die Leitungsverluste als konstant angenommen werden und der Ladungstransferwiderstand stark fällt, ändert sich das Verhältnis und damit κ . Die Modellelektroden des Typs B weisen dabei Werte von κ auf, welche sehr viel geringer als die Elektrodendicke sind. Da die Ausdehnung der Reaktionszone von der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ausgeht, verschiebt sich die Reaktionszone mit steigendem Nickelgehalt näher an den Elektrolyten. Dies könnte auch die Veränderung des ohmschen Widerstands über dem Nickelgehalt erklären, da bei geringerer Ausdehnung der Reaktionszone die Elektronen einen weiteren Weg durch die Elektrode zurücklegen müssen.

Durch die Anwendung des vor-parametrierten Kettenleitermodells auf die Impedanzspektren der verschiedenen Modellelektroden kann der Ladungstransferwiderstand r_{ct} extrahiert werden. Bei einer Temperatur von 700 °C in 97 % H_2 / 3 % H_2O , abgebildet in Abbildung 5.12 (a), ergibt sich ein Ladungstransferwiderstand der Modellelektrode mit nicht-infiltrierten Elektroden (MZ-1100-0-5) von 700 m $\Omega\mu m$. Dieser kann durch die Infiltration einer geringen Menge von Nickel in MZ-B-1100-4.6-5 auf 80 m $\Omega\mu m$ verringert werden, was einer Reduktion um fast eine Größenordnung entspricht. Eine Erhöhung der Nickelmenge in MZ-B-1100-23-5 bzw. MZ-B-1100-46-5 reduziert den Widerstand nochmals um eine Größenordnung auf 10 m $\Omega\mu m$ bzw. 9 m $\Omega\mu m$. Im Vergleich zu der Analyse des Polarisationswiderstands, welcher sich nur um einen Faktor vier verbessert, wird die Relevanz des Kettenleitermodells für die Impedanzanalyse ersichtlich.

Der Vergleich der Aktivierungsenergien in (b), welche durch eine lineare Regression im doppel-logarithmischen Diagramm bestimmt wurden, zeigt einen vergleichbaren Wert für alle vier Elektrodenvarianten. Die Vergleichbarkeit der Aktivierungsenergien kann mit einer Studie [Maz21] über Dünnschicht GDC Schichten belegt werden. Auch hier waren die Aktivierungsenergien von GDC Schichten und mit und ohne Nickel vergleichbar.

Die Variation des Wasserdampfpartialdrucks in Wasserstoff zwischen 97 % H_2 / 3 % H_2O und 70 % H_2 / 30 % H_2O bei 700 °C zeigt eine Abhängigkeit von -0.3 bzw. -0.35 der Modellelektroden MZ-A-1100-0-5 und MZ-B-1100-4.6-5. Damit stimmen die Abhängigkeiten gut mit Untersuchungen an GDC und SDC Dünnschichten gemessen bei 650 °C [Maz21, Chu12] von

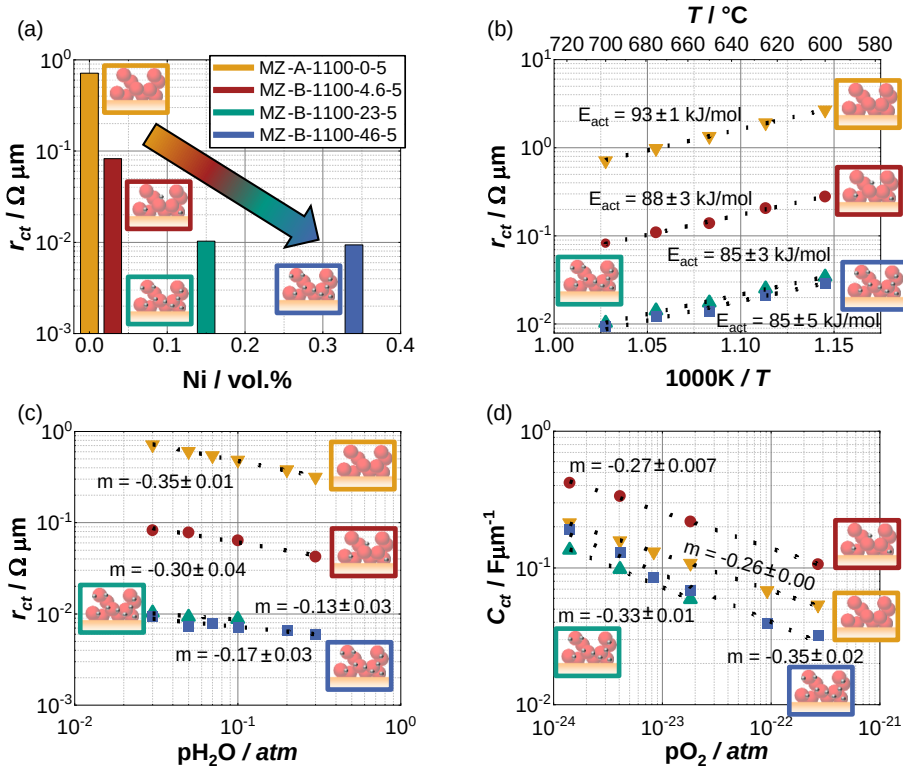


Abbildung 5.12: (a) Der Ladungstransferwiderstand verringert sich mit steigendem Nickelgehalt bei 700°C in 97 % H_2 / 3 % H_2O um fast zwei Größenordnungen. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen (b) ist in 97 % H_2 / 3 % H_2O vergleichbar. Der Ladungstransferwiderstand über dem Wasserdampfpartialdruck in Wasserstoff (c) bzw. die Kapazität des Ladungstransferprozesses im Kettenleitermodell (Wert extrahiert aus dem CNLS-Fit) über dem Sauerstoffpartialdruck (d) zeigen je nach Nickelgehalt unterschiedliche Abhängigkeiten.[Kul25]

–0.3 bis –0.4 überein. Die Modellelektroden mit höher infiltrierten Elektroden (MZ-B-1100-23-5 bzw. MZ-B-1100-46-5) weisen geringere Abhängigkeiten auf. In (d) ist die Kapazität des Ladungstransferprozesses im Kettenleitermodell (Wert extrahiert aus CNLS-Fit) über dem Sauerstoffpartialdruck aufgetragen. Die Modellelektroden MZ-A-1100-0-5 und MZ-B-1100-4.6-5 zeigen mit einer Abhängigkeit von ungefähr –0.25 die Abhängigkeit der chemischen Kapazität von GDC [Sha23, Maz21, Chu09, Sal23, Che14] über den Sauerstoffpartialdruck. Die Abhängigkeit der beiden anderen Modellelektroden weicht mit –0.33 bzw. –0.35 ab.

Sowohl bei der Bestimmung des Ladungstransferwiderstands r_{ct} als auch bei der Bestimmung der Kapazität des Ladungstransferwiderstands C_{ct} muss beachtet werden, dass sich der Ladungstransferwiderstand mit höherer Infiltration nach Abbildung 5.12 um bis zu zwei Größenordnungen verringert. Anhand Abbildung 5.10 (a) wird klar ersichtlich, dass die Elektrochemie (rot) das Spektrum der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 dominiert. Des Weiteren ist der Widerstand der Elektrochemie dominiert vom Ladungstransferwiderstand ($\kappa > L_{El}$). Dies ist an der Form der Impedanz erkennbar, welche annähernd einem RQ Element entspricht mit einem Knick im hochfrequenten Bereich (Abschnitt 4.4). Im Gegensatz dazu dominiert in Elektrodenvariante MZ-B-1100-46-5, der hochinfiltrierten Elektrode, die Gasdiffusionsimpedanz. Der Anteil des Widerstands durch die Elektrochemie am Gesamtpolarisationswiderstand sinkt stark ab (Abbildung 5.11 d). Außerdem sinkt durch ein geringes $\kappa < 1 \mu\text{m}$ der Anteil des Ladungstransferwiderstands im Widerstandsbeitrag der Elektrochemie während der Anteil durch den Ladungstransport ansteigt. Durch den stark reduzierten Anteil des Ladungstransferwiderstands am Gesamtpolarisationswiderstand und durch die Verschiebung der Elektrochemie ($LF_{2,B}$) in der Frequenz in Richtung der hochfrequenten Prozesse mit höheren Wasserdampfpartialdruck (Abbildung 5.7 h), steigt die Sensitivität für Fit-Toleranzen besonders bei hohem Nickelgehalt und hohem Wasserdampfpartialdruck. Dies könnte eine Erklärung für die geringe Differenz in der Steigung m in Abbildung 5.12 (c, d) darstellen. Aus diesem Grund wurde, wie schon in Abschnitt 4.5.6 erwähnt, die Parametrierung des Impedanzmodells für die Simulationsstudien in Kapitel 6 bis auf $\rho_{ct,MZ}$ (Gleichung 4.22) an der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 durchgeführt.

Diese Parametrierung erlaubt wie in Abbildung 5.13 zu erkennen eine präzise Simulation der untersuchten Elektrodentypen. Die grauen Kurven stellen die Simulation der DRT dar. Der farbige Verlauf zeigt die Messungen, wobei der rot-gelb Verlauf eine Temperaturvariation bei 97 % H_2 / 3 % H_2O und der blau-rot Verlauf eine Wasserstoffpartialdruckvariation bei 600 °C darstellt. Damit ist der komplette Messbereich der Elektrodencharakterisierung abgedeckt. Die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 in (a, b) zeigt eine hohe Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation, wie erwartet, da das Modell auf Basis dieser Elektrode parametriert wurde. Die Modellelektrode MZ-B-1100-4.6-5 (c-f), welche 0.03 vol.% Nickel enthält, zeigt in der DRT (c, d) eine Abweichung, welche durch eine geringfügige Verschiebung in der Frequenz des Ladungstransferwiderstands zu erklären ist. Eine Verringerung der charakteristischen Frequenz des Ladungstransferwiderstands f_{ct} führt zu einer höheren Übereinstimmung (e, f). Die hochinfiltrierte Elektrode MZ-B-1100-46-5 (g, h) zeigt ebenfalls eine sehr hohe Übereinstimmung, obwohl die Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstandes über dem Wasserdampfpartialdruck in der Simulation auf $m = -0.35$ festgesetzt wurde. Daraus könnte geschlossen werden, dass es sich bei der Abweichung in der Analyse des Ladungstransferwiderstands über dem Wasserdampfpartialdruck in Abbildung 5.12 um Fit-Toleranzen handelt.

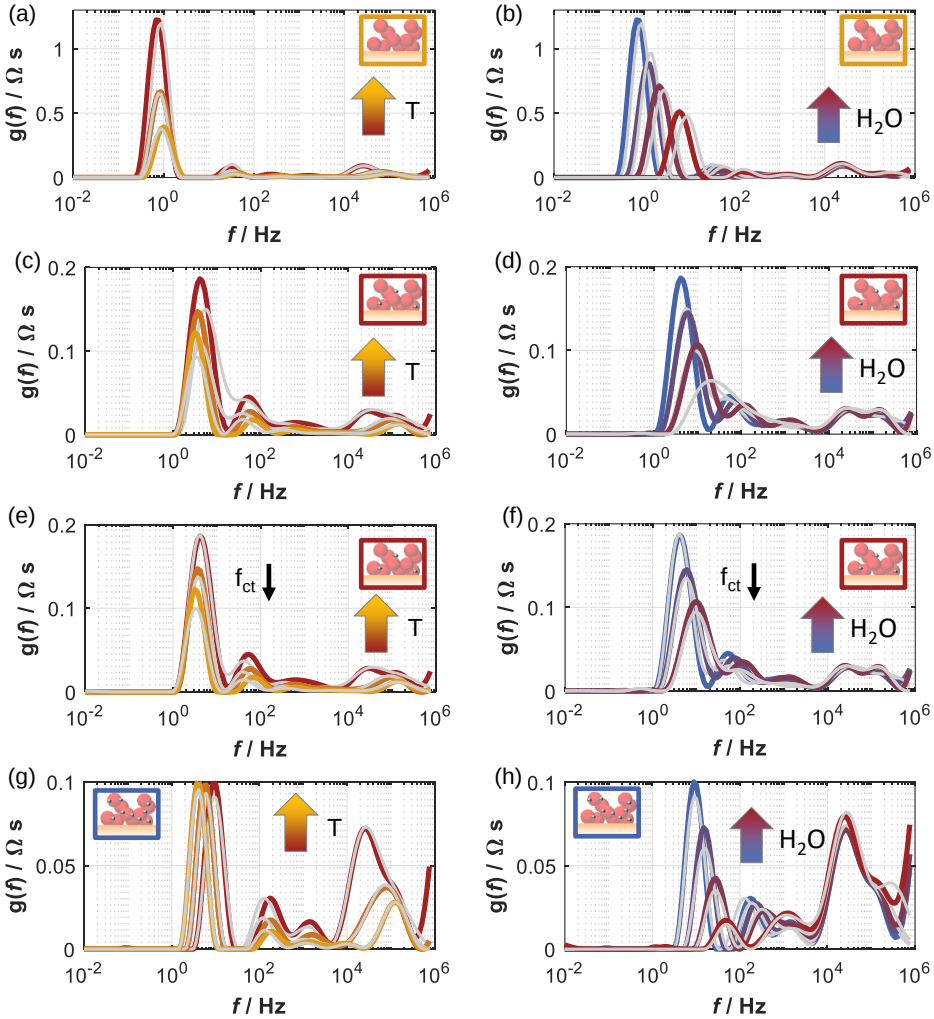


Abbildung 5.13: Vergleich zwischen Messungen und der Simulation der DRT-Spektren mittels des in Abschnitt 4.5 entwickelten Modells. Die grauen Kurven stellen die Simulation der DRT dar. Der farbige Verlauf zeigt die Messungen, wobei der rot-gelb Verlauf eine Temperaturvariation zwischen 600 °C und 700 °C bei 97 % H₂ / 3 % H₂O und der blau-rot Verlauf eine Wasserstoffpartialdruckvariation zwischen 97 % H₂ / 3 % H₂O und 70 % H₂ / 30 % H₂O (90 % H₂ / 10 % H₂O bei Modellelektrode MZ-B-1100-4.6-5) bei 600 °C darstellt. Damit ist der komplette Messbereich der Elektrodencharakterisierung abgedeckt. Sowohl MZ-A-1100-0-5 in (a, b), als auch MZ-B-1100-4.6-5 (g, h) zeigen eine hohe Übereinstimmung. Eine geringfügige Verringerung der charakteristischen Frequenz des Ladungstransferwiderstands f_{ct} in MZ-B-1100-4.6-5 von (c, d) nach (e, f) führt zu einer hohen Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation.

5.2 GDC Mikrostruktur - Oberflächenreaktion

Die Untersuchung des Einflusses der GDC Mikrostruktur auf die Oberflächenreaktion bzw. den Ladungstransferprozess erfolgt anhand von nicht infiltrierten GDC Elektroden (MZ-A-X-0-5) und stark infiltrierten GDC Elektroden (MZ-B-X-46-5, Anhang A). Für die Variation der GDC Mikrostruktur dienen GDC Elektroden mit Sintertemperaturen zwischen 1000 °C und 1300 °C in 100 °C Schritten. Nach einer Analyse der Mikrostruktur in Abschnitt 5.2.1 folgt die Untersuchung des Einflusses auf den Polarisationswiderstand in Abschnitt 5.2.2 und den Ladungstransferwiderstand in Abschnitt 5.2.3. Die im Folgenden ermittelten Ergebnisse sind nur für das verwendete GDC-Pulver bzw. die verwendete GDC Paste gültig. Die Verwendung anderer Ausgangsmaterialien könnte zu Veränderungen führen.

5.2.1 Mikrostrukturbewertung

Abbildung 5.14 zeigt REM-Aufnahmen des polierten Querschnitts der verschieden gesinterten GDC Elektroden, aufgenommen mittels des InLens Detektors. Für diese Aufnahmen dienen Modellelektroden des Typs MZ-B-X-46-5, welche gebrochen, mit Harz infiltriert, mit Platin und Kohlenstoff besputtert und anschließend mittels der FIB poliert wurden. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten verfügen alle Querschnitte über den identischen Maßstab. Die mit Epoxidharz gefüllten Poren sind in den Aufnahmen als dunkler Grauwert / schwarz dargestellt. Der hellere Grauwert bildet die poröse GDC Elektrode ab. Durch die wiederholte Aufnahme der Elektrodenstruktur mit zwischenzeitlichem Materialabtrag durch Ionenbeschuss, konnten für alle vier GDC Strukturen Bilderstapel aufgezeichnet werden. Diese wurden anschließend mit GeoDict zur Erstellung einer 3D Struktur verwendet, welche jeweils rechts neben der 2D Aufnahme zu erkennen sind. Lila visualisiert die rekonstruierte Struktur des GDC und beige den 8YSZ Elektrolyten, welcher nicht rekonstruiert wurde und rein zur Veranschaulichung dient. Das, für die Rekonstruktion verwendete Volumen ist als lila Linie links neben den 2D Aufnahmen angezeigt. Sowohl in der 2D Aufnahme, als auch im rekonstruierten 3D Volumen ist eine Vergröberung der GDC Mikrostruktur zu höheren Sintertemperaturen klar sichtbar. Details zum verwendeten Ansatz finden sich in Abschnitt 4.5.1.

Die Modellelektrode MZ-B-1000-46-5 in (a) zeigt eine sehr feine Mikrostruktur mit einem Porendurchmesser von $D_{50} = 70 \text{ nm}$ und geringer Partikelgröße, was zu einer hohen aktiven GDC Oberfläche mit $13 \mu\text{m}^{-1}$ führt. Mit steigender Sinter Temperatur nimmt der Porendurchmesser bis auf $D_{50} = 210 \text{ nm}$ zu. Die aktive Oberfläche des GDCs verringert sich auf bis zu $4.3 \mu\text{m}^{-1}$, was

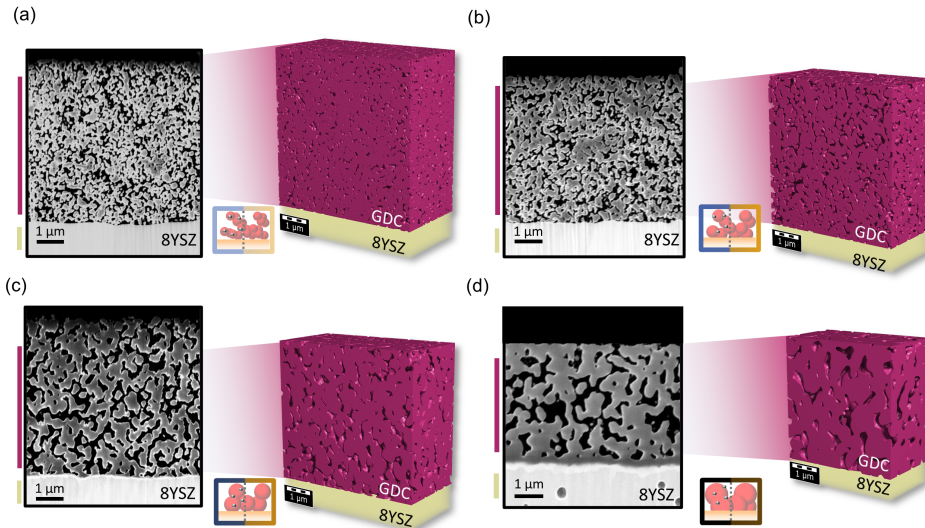


Abbildung 5.14: Aufnahmen der Querschnitte der GDC Elektroden mittels des Rasterelektronenmikroskops unter der Verwendung des InLens-Detektors und die daraus generierte 3D Struktur. (a) zeigt MZ-B-1000-46-5, welche die feinste GDC Mikrostruktur darstellt. Mit steigender Sintertemperatur (b - 1100 °C), (c - 1200 °C) zu (d - 1300 °C) vergrößert sich die Mikrostruktur. Die Markierung links neben der 2D REM Aufnahme zeigt den Bereich der Elektrode, welcher für die 3D Rekonstruktion verwendet wurde. Das 8YSZ wurde nicht rekonstruiert, jedoch zur Visualisierung als Block hinzugefügt. Das dargestellte rekonstruierte 3D Volumen stellt nur ein Ausschnitt des für die Mikrostrukturanalyse verwendeten Volumens dar, angegeben in Tabelle 4.6.

einer relativen Abnahme um 72 % entspricht. Außerdem verringert sich die Elektrodendicke mit steigender Sintertemperatur von anfänglichen 5.9 µm auf 4.39 µm. Alle Mikrostrukturparameter sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Die REM Aufnahmen wurden sowohl mit dem InLens-Detektor, als auch mit dem SE2 Detektor aufgezeichnet. Für die Ermittlung der Mikrostrukturparameter wurden die Daten aus dem InLens Detektor verwendet. Begründet ist dies durch den sehr guten Kontrast zwischen GDC Phase und Poren Phase. Ein Vergleich der Analyse beider Detektoren, zeigt vernachlässigbare Unterschiede.

Neben der Veränderung der GDC Mikrostruktur ist auch eine Veränderung der Grenzfläche zwischen GDC und 8YSZ in den 2D Abbildungen sichtbar. Bei einer Sintertemperatur von 1000 °C und 1100 °C ist ein scharfer Übergang von der porösen GDC Struktur zur dichten 8YSZ Struktur sichtbar. Mit steigender Sintertemperatur wird der Übergang unscharf. Bei einer Sintertemperatur von 1200 °C ist der Übergang bereits ein wenig unschärfer. Bei 1300 °C ist eine deutliche Veränderung zu sehen. Während bei den niedriger gesinterten Elektroden der Porenraum bis auf das 8YSZ reicht, ist bei dieser Elektrode eine dichte Schicht auf dem 8YSZ zu erkennen.

Dies ist auf die Wechselwirkung zwischen GDC und 8YSZ zurückzuführen, welche im Detail in einer vorherigen Arbeit am IAM-ET analysiert wurde [Sza19]. Ab einer Sinter Temperatur von $\sim 1200^\circ\text{C}$ kommt es zu einer sichtbaren Interdiffusion zwischen GDC und YSZ. Die Schichtdicke dieser Interdiffusionsschicht steigt mit steigender Sinter Temperatur [Sza19].

5.2.2 Analyse des Polarisationswiderstands

Die Analyse des Einflusses der GDC Mikrostruktur auf die Elektrodenimpedanz erfolgt anhand der vier verschiedenen gesinterten Modellelektroden. Abbildung 5.15 zeigt die Impedanzspektren und die DRT-Spektren aller nicht infiltrierten GDC Elektroden (MZ-A-X-0-5) vermessen bei 700°C und $97\% \text{H}_2 / 3\% \text{H}_2\text{O}$.

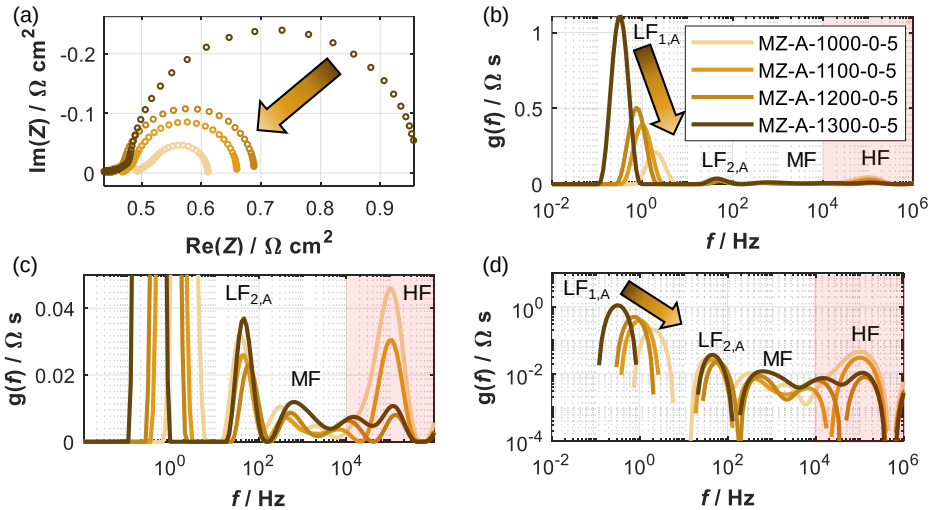


Abbildung 5.15: Impedanzspektren und dazugehörige DRT Spektren der vier verschiedenen Modellelektroden des Typs A mit variierender GDC Sinter Temperatur. Der Betriebspunkt befindet sich bei 700°C und $97\% \text{H}_2 / 3\% \text{H}_2\text{O}$. (a) zeigt die Impedanzspektren im Nyquistdiagramm. Während der ohmsche Widerstand annähernd konstant bleibt, zeigt der Polarisationswiderstand eine starke Erhöhung zu höheren Sinter Temperaturen. Der größte Einfluss ist dabei im Peak $\text{LF}_{1,A}$ in der DRT in (b, linear) und (d, logarithmisch) zu sehen. Eine Vergrößerung der Peaks im Bereich von 100 Hz in (c) zeigt, dass sowohl Peak $\text{LF}_{2,A}$ als auch MF zu höherer Sinter Temperatur zuerst sinkt und bei 1300°C wieder stark ansteigt. Der Widerstand des hochfrequenten Peaks fällt zu höheren Sinter Temperaturen. Dieser soll im weiteren Verlauf nicht weiter behandelt werden. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.4.

Im Nyquistdiagramm in (a) ist ein starker Einfluss der Sintertemperatur auf den Polarisationswiderstand zu erkennen. Der ohmsche Widerstand, berechnet nach Gleichung 5.6, zeigt nur geringfügige Unterschiede von $\pm 1.1\%$ zwischen den Zellen auf, wie in Tabelle 5.3 dargestellt.

$$Z_{YSZ*} = Z_{ges} - Z_{gas} - Z_{TLM} - Z_{HF} \quad (5.6)$$

Die Unterschiede sind hauptsächlich auf die leicht variierende Schichtdicke des Elektrolyten zurückzuführen. Dies deutet auf eine reproduzierbare und vollständige Kontaktierung der Elektrode hin.

Tabelle 5.3: Abweichung des ohmschen Widerstands bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Z_{YSZ*} bezeichnet in diesem Fall den Widerstand des 8YSZ Elektrolyten im Kettenleitermodell, bzw. wie in Gleichung 5.6 definiert.

Modellelektrode	Interne Bezeichnung	$Z_{YSZ*}/\Omega\text{cm}^2$	MAD $\Delta Z_{YSZ*} / \%$
MZ-A-1000-0-5	Z9.378	0.45	± 1.1
MZ-A-1100-0-5	Z9.379	0.44	
MZ-A-1200-0-5	Z9.394	0.44	
MZ-A-1300-0-5	Z9.396	0.45	

In der DRT in (b) linear skaliert und in (d) logarithmisch skaliert wird deutlich, dass der Einfluss auf den Polarisationswiderstand hauptsächlich durch Peak LF_{1,A} verursacht wird. Dieser Peak wurde im vorherigen Kapitel in der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 dem Ladungstransferwiderstand und geringen Gasdiffusionsverlusten zugeordnet. Aufgrund der großen Unterschiede in der Peakhöhe des LF_{1,A} und der restlichen Peaks, ist in (c) ein Ausschnitt aus (b) gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass sich die Peakhöhe von LF_{2,A} zu höheren Sintertemperaturen erst verringert und dann stark mit der Sintertemperatur von 1300 °C ansteigt, wobei die Unterschiede bezogen auf den Gesamtpolarisationswiderstand vernachlässigbar klein sind. Der mittelfrequente Anteil (MF) zeigt ähnliches Verhalten. Der hochfrequente Anteil des Spektrums über 10 kHz zeigt im Vergleich zur Infiltrationsvariation einen eindeutigeren Trend. Die Peakhöhe sinkt zu höheren Sintertemperaturen, soll aber im weiteren Verlauf des Kapitels nicht weiter behandelt werden. Die Berechnung des Polarisationswiderstands in Abbildung 5.16 erfolgt deshalb bei Frequenzen unterhalb von 10 kHz.

Der Polarisationswiderstand der Elektrodentypen zwischen 30 mHz und 10 kHz vermessen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O ist in Abbildung 5.16 (a) abgebildet. Der Widerstand steigt von

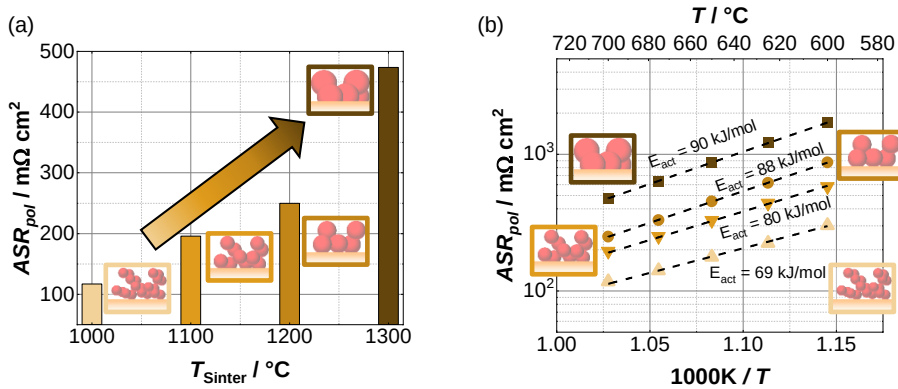


Abbildung 5.16: (a) Vergleich des Polarisationswiderstands zwischen 30 mHz und 10 kHz der Elektrodentypen, vermessen bei 700 $^{\circ}C$ und 97 % H_2 / 3 % H_2O . Zu höheren Sintertemperaturen steigt der Polarisationswiderstand stark an. Die Aktivierungsenergie (b) bei 97 % H_2 / 3 % H_2O steigt zu höheren Sintertemperaturen auf 90 kJ mol $^{-1}$ an.

117 Ωcm^2 bei einer Sintertemperatur von 1000 $^{\circ}C$ auf 196 Ωcm^2 bei 1100 $^{\circ}C$ und 250 Ωcm^2 bei 1200 $^{\circ}C$ auf 474 Ωcm^2 bei 1300 $^{\circ}C$. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie in (b) zeigt ein erwartbares Verhalten. Die Aktivierungsenergie der Modellelektrode MZ-1300-0-5 liegt mit einer Aktivierungsenergie von 90 kJ mol $^{-1}$ im Bereich des Ladungstransferwiderstands aus Abbildung 5.12, ermittelt mittels der Anwendung des Kettenleitermodells. Damit lässt sich auf eine starke Dominanz des Ladungstransferwiderstands gegenüber den restlichen Prozessen im Spektrum der MZ-A-1300-0-5 Elektrode schließen. Zu geringeren Sintertemperaturen nimmt die Aktivierungsenergie stetig ab, was mit der Verringerung der Ladungstransferimpedanz bei gleichbleibender Gasdiffusionsimpedanz zu erklären ist.

Wie schon in Abschnitt 5.1 erwähnt, dient diese Art der Auswertung nicht für eine sinnvolle Auswertung der Impedanzspektren und soll nur einen Überblick über die Zelleistung geben. Außerdem kann durch das Wissen über die thermische Aktivierung des Ladungstransferwiderstands, auf das Verhältnis von Gasdiffusion zu den thermisch aktivierten Elektrodenprozessen im Spektrum geschlossen werden.

Mittels einer Darstellung der Impedanzspektren/DRT während einer Temperaturvariation zwischen 600 $^{\circ}C$ und 700 $^{\circ}C$ in 97 % H_2 / 3 % H_2O soll ermittelt werden, ob sich durch die Verringerung des Ladungstransferwiderstandes (höhere GDC Oberfläche) eine Separation des Gasdiffusionswiderstands wie in MZ-B-1100-46-5 ergibt. Abbildung 5.17 zeigt die Impedanz im Nyquistdiagramm auf der linken Seite der Abbildung und die zugehörigen DRT Spektren auf der rechten Seite. Alle Impedanzspektren/DRT Spektren zeigen ausschließlich thermisch aktivierte

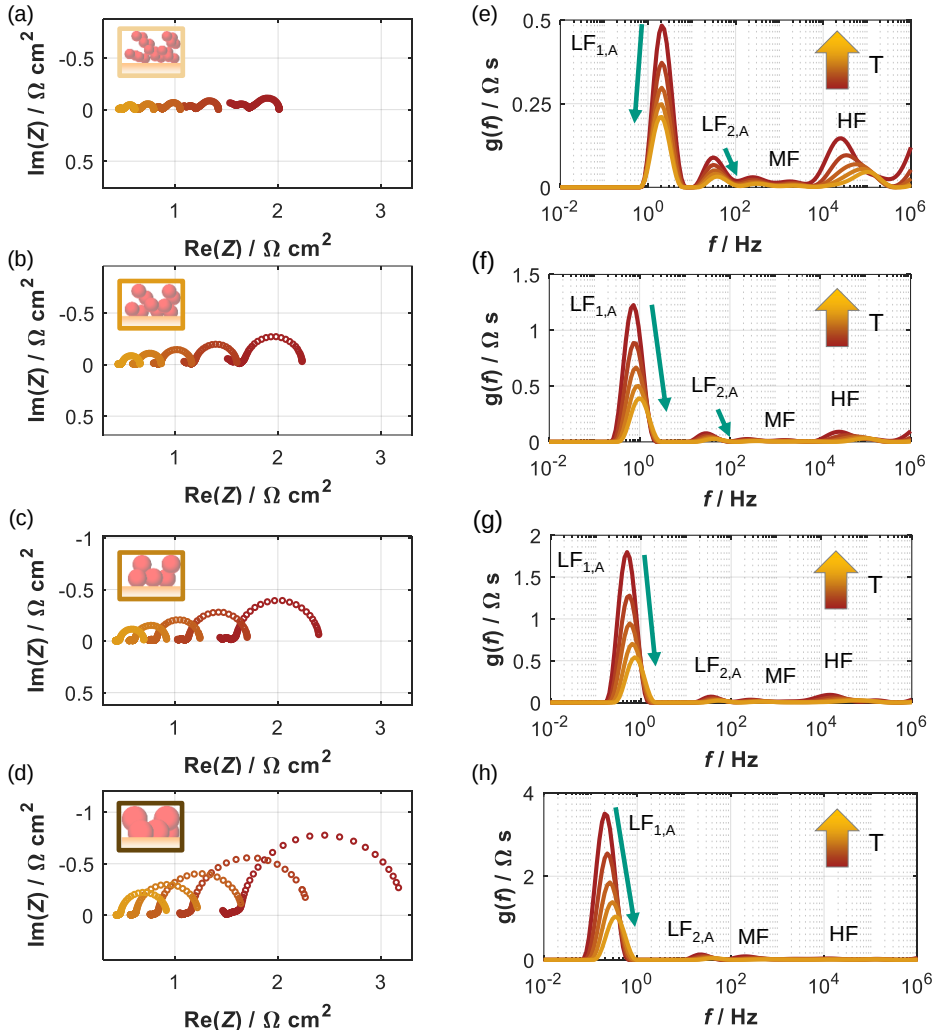


Abbildung 5.17: Temperaturvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-A-1000-0-5; b, f: MZ-A-1100-0-5; c, g: MZ-A-1200-0-5; d, h: MZ-A-1300-0-5). Die Betriebstemperatur wird zwischen 600 °C und 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 97 % H₂ / 3 % H₂O variiert. Alle Modellelektroden weisen dabei nur thermisch aktivierte Peaks auf. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.4.

Peaks, was auf den typischen Überlapp zwischen Gasdiffusion und Elektrochemie hindeutet. Es zeigen sich jedoch Unterschiede im Verhalten des Peaks LF_{1,A} während der Temperaturvariation. Peak LF_{1,A} wandert bei einer GDC-Sintertemperatur von 1000 °C (MZ-A-1000-0-5, a, e) zu geringeren Frequenzen während der Erhöhung der Betriebstemperatur. In den DRT-Spektren der

Modellelektroden höherer GDC-Sintertemperatur verschiebt sich der Peak zu höheren Frequenzen. Dieser Unterschied im Verhalten deutet darauf hin, dass die Gasdiffusion in der Modellelektrode MZ-A-1000-0-5 in Peak $LF_{1,A}$ einen nicht vernachlässigbaren Anteil einnimmt. Weiterhin verschiebt sich der niederfrequente Anteil des Spektrum zu geringeren Frequenzen mit steigender Sintertemperatur, was ebenfalls auf stark erhöhte Ladungstransferwiderstände bei hohen Sinter-temperaturen zurückzuführen sein sollte. Eine detaillierte Analyse befindet sich in Abschnitt 5.2.3.

Die Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess aller in diesem Abschnitt behandelten Elektroden ist in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess. *L.-transfer* steht dabei für Ladungstransferprozess, *L.-transport* für den elektronischen und ionischen Ladungstransport, *Gasdiff.* für den Gasdiffusionsprozess und *Grenzfl.* für die Verlustprozesse, welche der Grenzfläche zwischen 8YSZ und GDC zugeordnet sind.

Zelle	$LF_{1,A}$	$LF_{2,A}$	MF	HF
MZ-A-1300-0-5	L.-transfer + Gasdiff. (gering)	L.-transport	L.-transport	Grenzfl.
MZ-A-1200-0-5	L.-transfer + Gasdiff. (gering)	L.-transport	L.-transport	Grenzfl.
MZ-A-1100-0-5	L.-transfer + Gasdiff. (gering)	L.-transport	L.-transport	Grenzfl.
MZ-A-1000-0-5	L.-transfer + Gasdiff.	L.-transport	L.-transport	Grenzfl.

5.2.3 Analyse des Ladungstransferwiderstands

Für die Analyse des Ladungstransferwiderstands wird das physikalisch motivierte Impedanzmodell, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, durch r_{ion} , r_{el} , L_{El} , R_{gas} vor-parametriert. Zur Überprüfung der Validität des Modells auf alle Elektrodentypen erfolgt im ersten Schritt ein Vergleich zwischen Messung und Model-Fit bei 700 °C und 97 % H_2 / 3 % H_2O .

Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm in Abbildung 5.18 und Abbildung 5.19 als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben des Gesamtfits und der Messung sind auch die Fitfunktionen der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit wird anhand des sogenannten Residuums in Prozent angegeben. Alle Model-Fits zeigen mit einem maximalen Fehler von $\pm 1\%$ einen leicht erhöhten Fehler im Vergleich zum vorherigen Kapitel. Der Fehler befindet sich jedoch noch in einem ausreichend

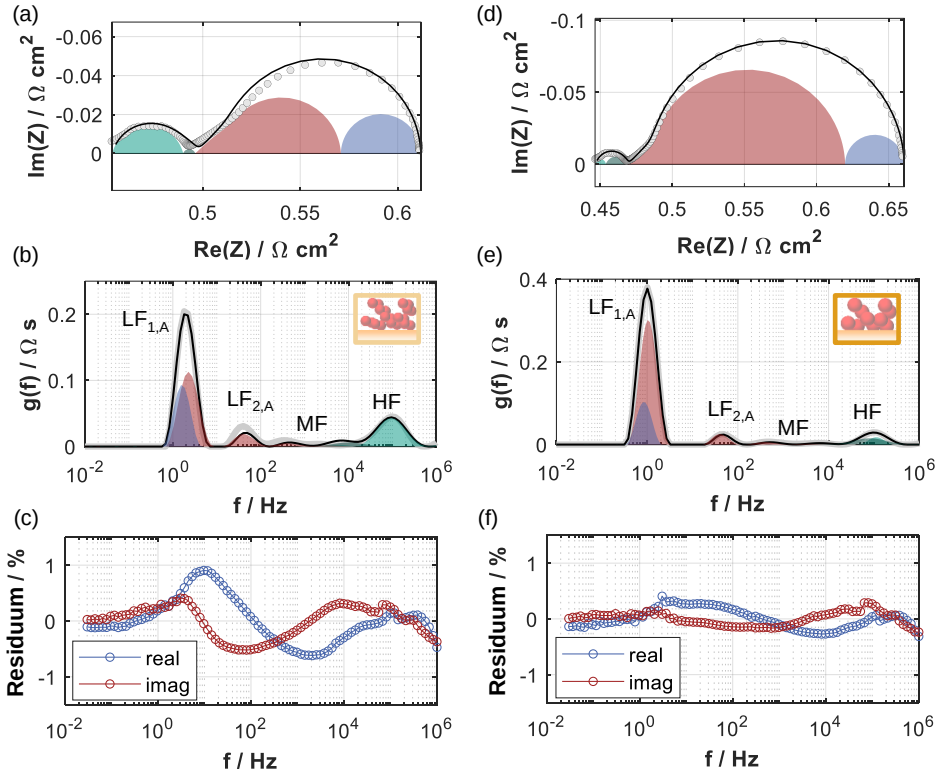


Abbildung 5.18: Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Modell-Fit von MZ-A-1000-0-5 in (a-c) und MZ-A-1100-0-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung sind zusätzlich die Fitfunktionen der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit wird anhand des sogenannten Residuums in Prozent angegeben. Mit einem maximalen Fehler von $\pm 1\%$ gilt das Modell als validiert.

geringen Bereich.

Die Modellzelle mit einer GDC Elektrode gesintert bei der geringsten Temperatur von 1000 °C (MZ-A-1000-0-5) ist in Abbildung 5.18 (a-c) dargestellt. Wie bereits durch die Temperaturvariation in Abbildung 5.17 vermutet, hat der Gasdiffusionsverlust in Peak LF_{1,A} einen nicht vernachlässigbaren Einfluss und kann damit als Erklärung für das Verhalten des Peaks während der Temperaturvariation verwendet werden. Steigt die Sintertemperatur des GDCs auf 1100 °C in MZ-A-1100-0-5 in (d-f) verringert sich der Fehler zwischen Modell-Fit und Messung auf $\ll 1\%$. Die Gasdiffusionsverluste zeigen hier einen deutlich verringerten Einfluss auf den Peak

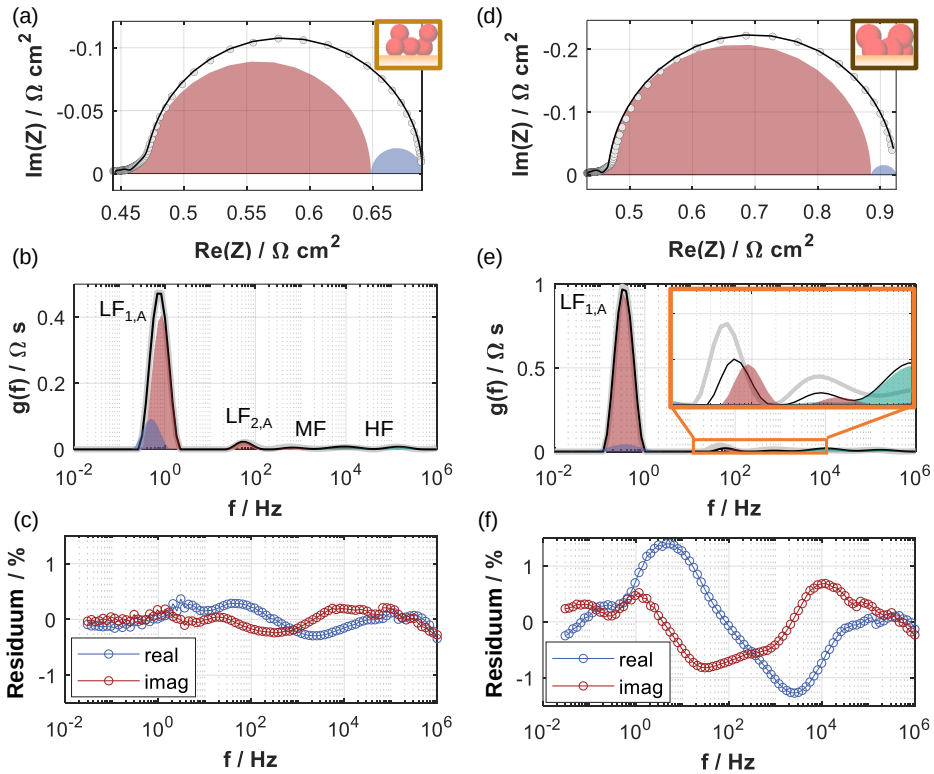


Abbildung 5.19: Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Modell-Fit von MZ-A-1200-0-5 in (a-c) und MZ-A-1300-0-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Modell-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit wird anhand des sogenannten Residuums in Prozent angegeben. Mit einem maximalen Fehler knapp über 1 % gilt das Modell als validiert.

LF_{1,A} wodurch das veränderte Verhalten während der Temperaturvariation erklärbar ist (geringere Peakfrequenz zu höheren Widerständen). Die Validierung des Modells auf die Modellelektroden MZ-A-1200-0-5 und MZ-A-1300-0-5 ist in Abbildung 5.19 abgebildet. Der maximale Fehler zwischen Modell und Messung der Modellelektrode MZ-A-1200-0-5 (a-c) ist vergleichbar mit MZ-A-1100-0-5. Der Einfluss der Gasdiffusionsverluste sinkt weiter und wird vernachlässigbar im Impedanzspektrum der Modellelektrode MZ-A-1300-0-5 in (d-f). Hier zeigt sich der größte Fehler zwischen Messung und Modell-Fit mit einem maximalen Fehler von knapp über 1 %.

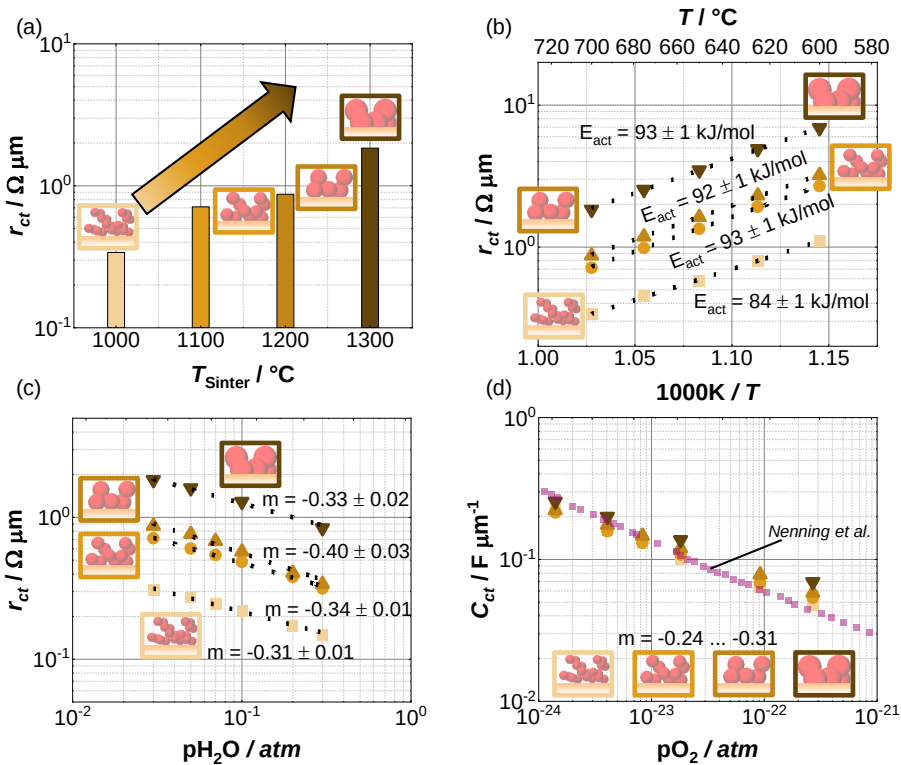


Abbildung 5.20: (a) Der Ladungstransferwiderstand erhöht sich mit steigender Sintertemperatur bei 700 $^\circ\text{C}$ in 97 % H_2 / 3 % H_2O um ca. eine Größenordnung. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen (b) ist in 97 % H_2 / 3 % H_2O vergleichbar. Die Abhängigkeit des Ladungstransferwiderstands über dem Wasserdampfpartialdruck in Wasserstoff in (c) zeigt gute Übereinstimmung mit der Literatur. Die Kapazität über dem Sauerstoffpartialdruck zeigt mit einer Steigung von ca. -0.25 und -0.30 eine sehr gute Übereinstimmung mit der chemischen Kapazität von GDC (lila) [Nen20].

Ein Vergleich des Ladungstransferwiderstands der verschiedenen Modellelektroden erfolgt bei 700 $^\circ\text{C}$ und 97 % H_2 / 3 % H_2O in Abbildung 5.20 (a). Der Ladungstransferwiderstand steigt wie erwartet mit steigender GDC Sintertemperatur und damit sinkender GDC Oberfläche stark an. Während er bei einer Sintertemperatur von 1000 $^\circ\text{C}$ noch bei 339 $\text{m}\Omega\mu\text{m}$ liegt, steigt er innerhalb von 300 $^\circ\text{C}$ Temperaturdifferenz um fast eine Größenordnung auf 1843 $\text{m}\Omega\mu\text{m}$. Der Ladungstransferwiderstand der Modellelektroden MZ-A-1100-0-5 und MZ-A-1200-0-5 unterscheidet sich nur geringfügig mit 713 $\text{m}\Omega\mu\text{m}$ bzw. 871 $\text{m}\Omega\mu\text{m}$. Die Aktivierungsenergie des Polarisationswiderstands in (b) zeigt vergleichbare Aktivierungsenergien. Diese ist auch in Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien der Nickel infiltrierten GDC Elektroden aus Abschnitt 5.1.

Abbildung 5.20 (c) zeigt den Ladungstransferwiderstand der Modellelektroden über dem $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Mit einer Steigung des Ladungstransferwiderstands zwischen -0.31 und -0.4 liegt sie in guter Übereinstimmung mit Messungen an Dünnschichten bei 650 °C (-0.3 bis -0.4) [Maz21, Chu12]. Die Abhängigkeit der Kapazität des Ladungstransferwiderstands über dem Sauerstoffpartialdruck im Wasserstoff/Wasserdampf Gemisch ist in (d) aufgetragen. Die Kapazitäten aller Elektroden zeigen sowohl im absoluten Wert als auch in der Steigung eine gute Übereinstimmung. Die Steigung weist Werte zwischen -0.24 und -0.31 auf. Der Vergleich mit der chemischen Kapazität von GDC10 [Nen20] (lila) zeigt nur geringe Differenzen sowohl im absoluten Wert, als auch in der Steigung auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Kapazität des Ladungstransferwiderstands dieser Modellelektroden hauptsächlich die chemische Kapazität des GDCs beinhaltet. Es bestätigt die Annahme, welche in Abschnitt 5.1 bereits getroffen wurde, dass das Elektrodenverhalten durch die starke Dominanz der Ladungstransferverluste gegenüber der Transportverluste einer Dünnschichtelektrode ähnlich ist. Nach **Kawada et al.** [Kaw02] kann über die Impedanzanalyse von Dünnschichtelektroden die chemische Kapazität des GDCs bestimmt werden.

5.3 Zusammenfassende Erkenntnisse

Nach den isolierten Analysen über der Menge an infiltriertem Nickel in Abschnitt 5.1 und der GDC Mikrostruktur in Abschnitt 5.2, soll in diesem Abschnitt der Einfluss beider Parameter auf den Polarisationswiderstand und den Ladungstransferprozess gegenübergestellt werden. Diese Gegenüberstellung soll dazu dienen fundierte Informationen über den Ladungstransferprozess zu erlangen.

Der Polarisationswiderstand zwischen 30 mHz und 10 kHz (a) und der Ladungstransferwiderstand (b) von acht verschiedenen Elektrodentypen ist in Abbildung 5.21 über der Temperatur bei 97 % H_2 / 3 % H_2O dargestellt. Die untersuchten Elektrodenvarianten sind in den entsprechenden Farben abgebildet. Der gelb-Verlauf stellt die nicht-infiltrierte GDC Elektrode von niedriger (hell, MZ-A-1000-0-5) zu hoher (dunkel, MZ-A-1300-0-5) Sintertemperatur dar. Rot bzw. türkis repräsentieren die Modellelektroden MZ-B-1100-4.6-5 bzw. MZ-B-1100-23-5 und der blau-Verlauf die hochinfiltrierten Elektroden MZ-B-1100-46-5 (hell) und MZ-B-1200-46-5 (dunkel). Die Elektroden MZ-B-1000-46-5 und MZ-B-1300-46-5 werden aufgrund von Komplikationen während der Charakterisierung nicht mit einbezogen. Eine detaillierte Beschreibung aller Elektroden der Variante MZ-B ist in Abschnitt A.1 zu finden.

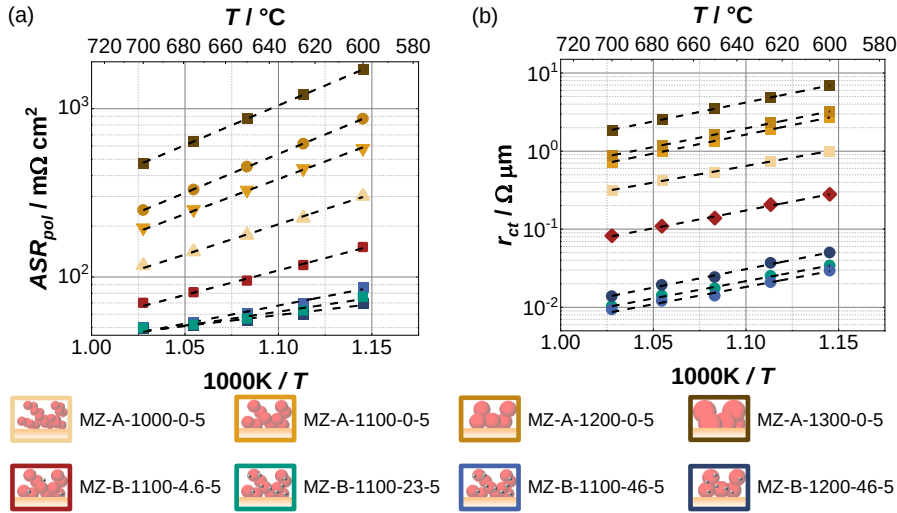


Abbildung 5.21: Vergleich des (a) Polarisationswiderstands zwischen 30 mHz und 10 kHz und (b) des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen, vermessen bei 97 % H_2 / 3 % H_2O . Beide Widerstände steigen zu geringeren Nickelgehalten und höheren Sintertemperaturen stark an.

Sowohl der Polarisationswiderstand, als auch der Ladungstransferwiderstand steigen zu geringeren Nickelgehalten und höheren Sintertemperaturen stark an. Die Aktivierungsenergie des Polarisationswiderstands nimmt mit geringerem Polarisationswiderstand ab (von 90 kJ mol^{-1} auf 25 kJ mol^{-1}), erklärbar durch einen konstanten Gasdiffusionswiderstand (vernachlässigbare thermische Aktivierung) während der Ladungstransferwiderstand sinkt. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands liegt im Bereich zwischen 93 kJ mol^{-1} und 85 kJ mol^{-1} . Aufgrund der geringfügigen Abweichungen wird an dieser Stelle keine Aussage getroffen und die Toleranz im CNLS-Fit in Betracht gezogen. Eine detaillierte Erklärung für die Unterschiede im Ladungstransferwiderstand finden sich im Vergleich der einzelnen Parameter des Ladungstransferprozesses, wie in den folgenden Abschnitten darstellt.

Die einzelnen Parameter des Ladungstransferprozesses, wie die Kapazität C_{ct} , der spezifische Ladungstransferkoeffizient ρ_{ct} , der Homogenitätsfaktor n_{ct} und die charakteristische Frequenz f_{ct} sind in Abbildung 5.22 gezeigt.

Die Kapazität des Ladungstransferprozesses C_{ct} auf dem Koppelpfad des Kettenleitermodells zeigt in Abbildung 5.22 (a), beispielhaft bei $700^\circ C$, leichte Unterschiede zwischen den untersuchten Elektrodentypen innerhalb eines Bereichs von viel kleiner einer Größenordnung. Wie schon im vorherigen Kapitel erläutert, überlappt die chemische Kapazität des GDC mit

der Kapazität des Ladungstransferprozesses im Fall der GDC Elektrode des Typs A über den kompletten gemessenen Bereich des Sauerstoffpartialdrucks. Dies weist auf eine vollständige elektrochemische Aktivierung des GDCs hin. Mit der Infiltration von Nickel sinkt die Kapazität des Ladungstransferwiderstandes bei allen Elektroden des Typs B leicht ab, außer bei MZ-B-1100-4.6-5. Die sehr geringe Abweichung von viel kleiner als einer Größenordnung, könnte auf leichte Ungenauigkeiten in der Probenherstellung und der Auswertung der Impedanzmessdaten zurückzuführen sein, wie bereits in Abschnitt 5.1.3 diskutiert. Die Berechnung der Kapazität erfolgt nach Gleichung 3.8 und hängt damit neben dem Ladungstransferwiderstand auch von der Frequenz und dem Homogenitätsfaktor ab. Aufgrund der geringfügigen Unterschiede und dem Überlapp mit der chemischen Kapazität von GDC, wurde im Impedanzmodell in Abschnitt 4.5 die chemische Kapazität von GDC für die Kapazität des Ladungstransferprozesses verwendet. Dies führt in Abbildung 5.13 zu einer hohen Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation.

Der Vergleich des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten in (b) zeigt dagegen einen klaren Trend. Mit höherem Nickelgehalt sinkt der Widerstand. Die Elektroden des Typs A weisen einen Widerstand im Bereich von $4\ \Omega\text{cm}^2$ bis $30\ \Omega\text{cm}^2$, je nach Temperatur, auf. Zu höherer Infiltration verringert sich der Widerstand um annähernd zwei Größenordnungen auf $0.1\ \Omega\text{cm}^2$ bis $0.4\ \Omega\text{cm}^2$. Die Aktivierungsenergie liegt, wie die des Ladungstransferwiderstands, in einem Bereich zwischen $93\ \text{kJ mol}^{-1}$ und $85\ \text{kJ mol}^{-1}$ und wird aufgrund der geringfügigen Abweichungen vernachlässigt. Zusammengefasst zeigt sich, dass der Ladungstransferprozess durch die Anwesenheit von Nickel positiv beeinflusst ist und die katalytische Aktivität der Elektrode pro Oberflächeneinheit nimmt stark zu. Wie erwartet zeigt die GDC-Oberfläche (Vergleich zwischen den Elektroden des Typ A und der Elektroden MZ-B-X-46-5) nur einen geringen Einfluss auf den spezifischen Ladungstransferkoeffizienten. Theoretisch ist nach Gleichung 4.21 kein Einfluss zu erwarten. Geringfügige Unterschiede werden minimalen experimentellen Abweichungen zugeordnet.

Die Änderung des Homogenitätsfaktors n_{ct} zwischen den Elektrodenvarianten ist in (c) dargestellt. Durch die Anwesenheit von infiltriertem Nickel auf der GDC Elektrode sinkt der Homogenitätsfaktor. Die nicht-infiltrierte Elektrode (Typ A) weist einen Homogenitätsfaktor von annähernd 1 auf. Das könnte darauf hinweisen, dass die Reaktion sehr homogen stattfindet und hauptsächlich auf der GDC Oberfläche erfolgt. Durch die Anwesenheit von Nickel auf der GDC Oberfläche sinkt der Homogenitätsfaktor bis auf 0.8 ab, was auf Inhomogenitäten an der GDC Oberfläche hinweist. Dies könnte über Nickelpartikel erklärbar sein, welche Unterschiede in der Größe und des Abstandes zueinander aufweisen (Abbildung 5.2). Der im Vergleich zu den anderen Elektroden des Typs B hohe Homogenitätsfaktor von MZ-B-1100-4.6-5 könnte dadurch zu erklären sein, dass die Abstände der Nickelpartikel sehr groß sind und dadurch die Reaktion hauptsächlich auf

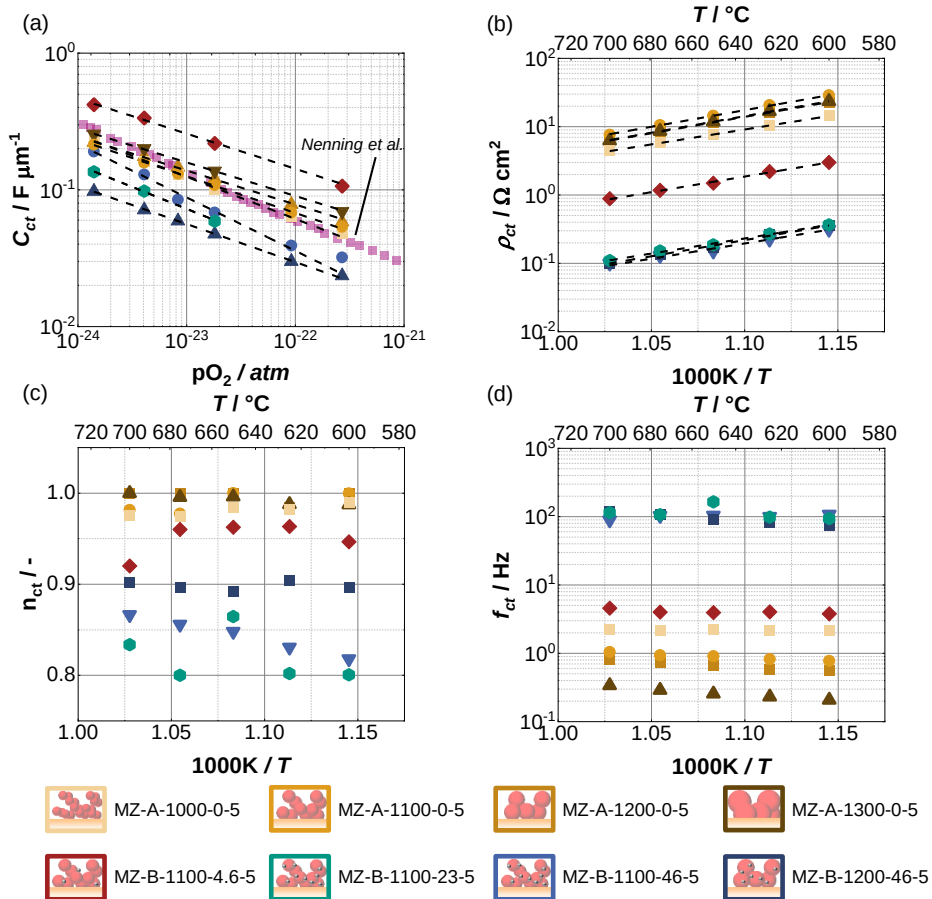


Abbildung 5.22: (a) Die Kapazität des Ladungstransferprozesses über dem Sauerstoffpartialdruck bei 700 $^\circ C$ zeigt eine Verringerung bei der Anwesenheit von Nickel. Typ A (gelb-Verlauf) zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der chemischen Kapazität von GDC [Nen20]. (b) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient über der Temperatur bei 97 % H_2 / 3 % H_2O verringert sich mit der Anwesenheit von Nickel. (c) Der Homogenitätsfaktor über der Temperatur bei 97 % H_2 / 3 % H_2O zeigt eine Verringerung zu höheren Infiltrationsgraden, erklärbar durch eine Änderung der Reaktion. Auch die charakteristische Frequenz in (d) zeigt einen starken Einfluss durch die Mikrostruktur. Mit höherem Nickelgehalt bzw. höherer GDC Oberfläche erhöht sich die Frequenz.

der GDC Oberfläche stattfindet.

Der letzte Parametervergleich in (d) zeigt die charakteristische Frequenz des Ladungstransferprozesses. Auch hier lässt sich ein klarer Trend erkennen. Mit steigendem Nickelgehalt bzw. Erhöhung der GDC Oberfläche durch sinkende Sintertemperaturen in Typ A erhöht sich die charakteristische Frequenz des Ladungstransferprozesses. Die Erhöhung der Frequenz in der Elektrode Typ

A ist durch eine Erhöhung der GDC Oberfläche (gelb-Verlauf) und damit durch den sinkenden Ladungstransferwiderstand r_{ct} bei gleichbleibender Kapazität zu erklären. Nach Gleichung 4.24 besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den drei Größen. Die starke Erhöhung der Frequenz durch die Infiltration, von ca. zwei Größenordnungen, ist durch eine sehr starke Verringerung des Widerstands erklärbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich durch die Anwesenheit von Nickelpartikel auf der GDC Oberfläche der Ladungstransferprozess verbessert (ρ_{ct} sinkt). Zusätzlich läuft durch das Einbringen von Nickel, welches als Katalysator fungiert, der Prozess inhomogener ab (n_{ct} sinkt). Ein Grund dafür könnte der stark variierende Abstand und die Größe der Nickelpartikel darstellen (Abbildung 5.2). Die geringen Abweichungen in der Kapazität des Ladungstransferprozesses werden auf Fit-Toleranzen zurückgeführt. Insgesamt zeigen damit alle Elektrodentypen eine annähernde Übereinstimmung mit der chemischen Kapazität von GDC und geben damit eine Hinweis darauf, dass das GDC vollständig aktiviert ist. Wie erwartet weist der spezifische Ladungstransferkoeffizient für den Elektrodentyp A bzw. für Elektroden des Typs B mit identischem Infiltrationsgrad einen von der GDC Oberfläche annähernd unabhängigen spezifischen Ladungstransferkoeffizient auf. Dies ist ein weiterer Hinweis für ein valides Impedanzmodell. Eine Veränderung der GDC Oberfläche wirkt sich erst auf den direkten Kettenleiterparameter, den Ladungstransferwiderstand r_{ct} , aus.

6 Simulationsbasierte Optimierung der Elektroden

Einen Vergleich des Ladungstransferwiderstands der Elektroden aus Kapitel 5 mit Literaturdaten ist in Abschnitt 6.1 visualisiert. Die Gegenüberstellung zeigt den starken Einfluss der Mikrostruktur bzw. des Elektrodendesigns auf den Widerstand. Ausgehend von diesen Ergebnissen soll das entwickelte Impedanzmodell verwendet werden, um GDC-basierte Elektroden gezielt durch Änderungen der Mikrostruktur und des Elektrodendesigns weiter zu optimieren. Die Berechnung der Eingangsparameter des Simulationsmodells ist in Abschnitt 4.5 detailliert erläutert.

6.1 Einordnung des Ladungstransferwiderstands

Abbildung 6.1 zeigt eine Einordnung und einen Vergleich des Ladungstransferwiderstands der untersuchten Elektrodenvarianten zu Elektroden aus der Literatur. Der Vergleich der Modellelektroden MZ-A und MZ-B verdeutlicht die Verringerung des Ladungstransferwiderstandes mit geringerer Sintertemperatur bzw. höhere aktiver Oberfläche und steigender Menge an infiltriertem Nickel. Im Vergleich zu Elektroden aus der Literatur wird deutlich, dass die infiltrierten Elektroden einen sehr geringen Widerstand aufweisen.

Eine Ni/YSZ Brenngaselektrode verbaut in einer Brenngaselektroden-gestützten Zelle (engl. *fuel electrode supported cell*, FESC) und analysiert von **Dierickx et al.** [Die19b] weist im jeweiligen Temperaturanwendungsbereich einen vergleichbaren Widerstand zu MZ-A-1100-0-5 auf. Bei der FESC handelt es sich um eine Hochtemperaturbrennstoffzelle, deren Anwendungstemperatur bei ungefähr 800 °C liegt. Der Anwendungsbereich, der in dieser Arbeit entwickelten Elektroden, liegt um 700 °C. Die Gaszusammensetzung variiert in diesem Fall nur minimal zwischen 94,5 % H_2 / 5,5 % H_2O (FESC) und 97 % H_2 / 3 % H_2O (MZ-A-1100-0-5).

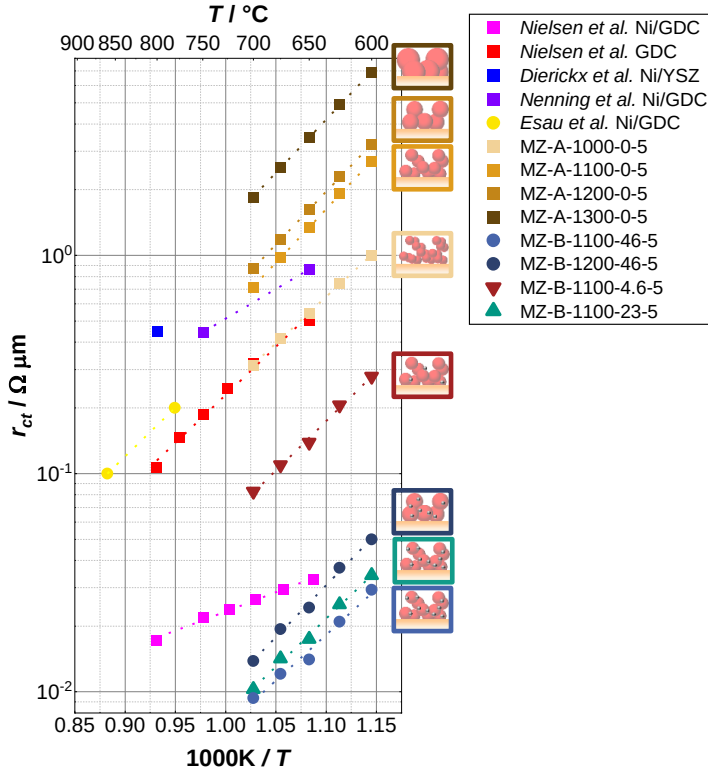


Abbildung 6.1: Einordnung des Ladungstransferwiderstandes, der in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenvarianten mit Elektroden aus der Literatur. Die Elektroden aus der Literatur umfassen zwei infiltrierte Metall-gestützte Zellen (Infiltration: Ni/GDC, GDC) von **Nielsen et al.** [Nie12]. Unter den Elektroden befinden sich drei Nickel-Cermet Elektroden, eine Ni/YSZ Elektrode von **Dierickx et al.** [Die19b] und zwei Ni/GDC Elektroden von **Nenning et al.** [Nen20] und **Esau et al.** [Esa24].

Eine Ni/GDC Cermet Brenngaselektrode betrieben bei 650 °C von **Nenning et al.** [Nen20] zeigt vergleichbare Widerstände zur Modellelektrode MZ-A-1100-0-5. Eine weitere Hochtemperatur Ni/GDC Elektrode betrieben im Bereich um 800 °C und untersucht von **Esau et al.** [Esa24] weist leicht geringere Ladungstransferwiderstände im Bereich MZ-A-1000-0-5/MZ-B-1100-4.6-5 auf. Eine metallgestützte Zelle mit GDC infiltrierte Brenngaselektrode von **Nielsen et al.** [Nie12] verfügt bei identischer Gaszusammensetzung bei 650 °C und 700 °C über einen Widerstand vergleichbar zu MZ-A-1000-0-5. Die identische metallgestützte Zelle mit Ni/GDC infiltrierte [Nie12] zeigt einen Ladungstransferwiderstand im Bereich der hoch infiltrierte Elektroden MZ-B-X-46-5. Die hoch-infiltrierte GDC Elektroden liegen damit in einem Bereich leicht unterhalb der bisher publizierten Ladungstransferwiderstände von Brenngaselektroden, welche mit einem

Kettenleitermodell analysiert wurden.

Dieser Überblick, mit einer Variation des Ladungstransferwiderstands von mehr als zwei Größenordnungen, verdeutlicht, welchen Einfluss Materialwahl, Mikrostruktur und Elektrodendesign auf den Ladungstransferwiderstand haben. Eine Änderung der Mikrostruktur durch eine Verringerung der Sintertemperatur führt in der Modellelektrode MZ-A zu einer Verringerung des Ladungstransferwiderstand von fast einer Größenordnung. Weiterhin zeigt sich, dass bereits geringe Mengen an Nickel den Ladungstransferwiderstand auf bis zu zwei Größenordnungen verringern kann. Im Folgenden sollen deshalb die Elektrodenparameter wie Mikrostruktur in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Schichtdicke der nicht-infiltrierten und infiltrierten Elektroden gezielt variiert werden, um weitere Optimierungsmöglichkeiten aufzuzeigen. Auf eine Variation individueller Mikrostrukturparameter wird an dieser Stelle verzichtet, da alle Mikrostrukturparameter wie in Abbildung 4.13 gezeigt, miteinander wechselwirken. Eine Variation individueller Mikrostrukturparameter, könnte zu physikalisch nicht sinnvollen Mikrostrukturen führen. Eine Extrapolation der Funktionen aus Tabelle 4.6 über den analysierten Bereich der Sintertemperatur wird ebenfalls nicht verwendet, da der Bereich bereits den physikalisch sinnvollen Bereich abdeckt. Gründe für die gewählten Grenzen werden im jeweiligen Kapitel genannt. Die berechneten Polarisations- und Ladungstransferwiderstände im Folgenden betrachten keinen Einfluss von Kontaktfläche und Interdiffusion an der GDC/YSZ-Grenzfläche (hochfrequenten Prozesse).

6.2 Sintervariation

Dieses Kapitel beinhaltet eine Variationen der Mikrostruktur über der Sintertemperatur auf Basis der Elektroden MZ-A-1100-0-5 und MZ-B-1100-46-5.

6.2.1 Elektrodentyp A

Über die Funktion aus Abschnitt 4.5.1, welche die aktive GDC Oberfläche über der Sintertemperatur beschreibt und der Funktionen aus Abschnitt 4.5.6, kann der Ladungstransferwiderstand der GDC Elektrode zu jeder beliebigen Sintertemperatur zwischen 1000 °C und 1300 °C simuliert werden. Abbildung 6.2 stellt in schwarz den simulierten Ladungstransferwiderstand dar. Die roten Punkte repräsentieren die Widerstände der Modell-Fits, welche eine hohe Übereinstimmung mit

der Simulation zeigen. Die simulierten Betriebspunkte sind 700 °C (a) bzw. 600 °C (b) und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff.

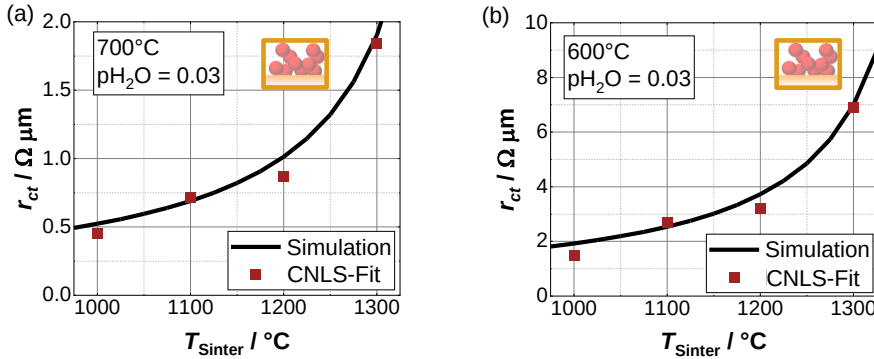


Abbildung 6.2: Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Ladungstransferwiderstand (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs A über der Sinter Temperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf eine valide Modellfunktion im untersuchten Bereich zwischen 1000 °C und 1300 °C hin. Die Ausgangsstruktur, auf welcher das Modell parametrisiert wurde, bildet die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 bei 700 °C (a) bzw. 600 °C (b) und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff.

Eine Simulation außerhalb des untersuchten Bereichs wird an dieser Stelle vermieden. Bei Sinter Temperaturen unter 1000 °C könnte es zu Problemen bei der Herstellung der Elektroden kommen. Besonders an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode könnte eine geringe Haftung zu Delaminationen führen. Außerdem steigt die Gefahr einer Nachsinterung während des Betriebs verbunden mit einer mikrostrukturellen Änderung. Aus der Simulation in Abbildung 6.2 wird außerdem ersichtlich, dass die relative Verbesserung zu geringeren Sinter Temperaturen abnimmt. Damit ist der Leistungsgewinn zu extrem geringen Sinter Temperaturen geringer. Höhere Sinter Temperaturen führen zu einer Versinterung der GDC Schicht mit dem YSZ Elektrolyten. Dies führt zum einen zu einer besseren Haftung, kann jedoch auch bei stark erhöhten Sinter Temperaturen zur Bildung einer Interdiffusionsschicht führen. Diese Schicht weist im Vergleich zu reinem GDC bzw. YSZ eine bis zu zwei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit auf [Tso00b] und sollte vermieden werden. Die Interdiffusionsschicht ist in dem verwendeten Modell nicht berücksichtigt. Des Weiteren führt eine hohe Sinter Temperatur zu einer starken Versinterung der Elektrode selbst und damit zu einer sinkenden aktiven Oberfläche (vgl. Tabelle 4.6). Eine geringe Oberfläche bietet wenig Platz für die Reaktion und führt damit zu stark erhöhten Ladungstransferwiderständen. Dieses Verhalten ist bereits bei einer Sinter Temperatur von 1300 °C sichtbar. Die Differenz zwischen 1100 °C und 1200 °C ist mit einer Erhöhung von 47 % bei 700 °C Betriebstemperatur deutlich geringer im Vergleich zu 1200 °C und 1300 °C mit einer Erhöhung von 88 %.

Neben dem Ladungstransferwiderstand, können mithilfe der simulierten Mikrostrukturparameter aus Abschnitt 4.5.1 auch der ionische und elektronische Widerstand der GDC Elektrode beliebiger Mikrostrukturen bestimmt werden. Der Gasdiffusionswiderstand wird bei allen Elektrodenvarianten als konstant angenommen. Der Grund für diese Annahme ist in Tabelle 4.8 gezeigt. Der Gasdiffusionswiderstand außerhalb der Elektrode dominiert bei allen vermessenen Gaszusammensetzungen. Der berechnete Polarisationswiderstand der Sintervariation des Elektrodentyps A für 700 °C (a) bzw. 600 °C (b) ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Wie auch der Ladungstransferwiderstand, nimmt der Polarisationswiderstand zu geringeren Sintertemperaturen und damit feinerer Mikrostruktur ab. Verringerungen von ca. einem Faktor drei sind innerhalb der untersuchten 300 °C möglich. Es ist zu beachten, dass in dieser Simulation keine Interdiffusionsschicht und Kontaktfläche zwischen GDC und YSZ beachtet wird. Diese können speziell bei hohen Sintertemperaturen und geringen Betriebstemperaturen den Polarisationswiderstand deutlich verändern. Weiterhin kann die Annahme einer konstanten Gasdiffusion bei sehr geringen Sintertemperaturen und damit geringen Porenradien zu Verfälschungen im Polarisationswiderstand führen. Während die Simulation und die Polarisationswiderstände für eine Sintertemperatur von > 1100 °C sehr gut übereinander liegen, zeigt die niedrigste Sintertemperatur Abweichungen. Der Grund für die Überschätzung bei einer Sintertemperatur von 1000 °C könnte in der FIB-REM Tomographie mit anschließender Rekonstruktion liegen. Durch die Begrenzung der Auflösung, könnte die Oberfläche des GDCs unterschätzt worden sein, was zu einer Erhöhung des Ladungstransferwiderstands im Impedanzmodell führt. Dies ist bereits in Abbildung 6.2 zu erkennen. Weiterhin könnten Ungenauigkeiten im Materialanteil und Tortuosität auftreten, welche die Transportparameter beeinflussen.

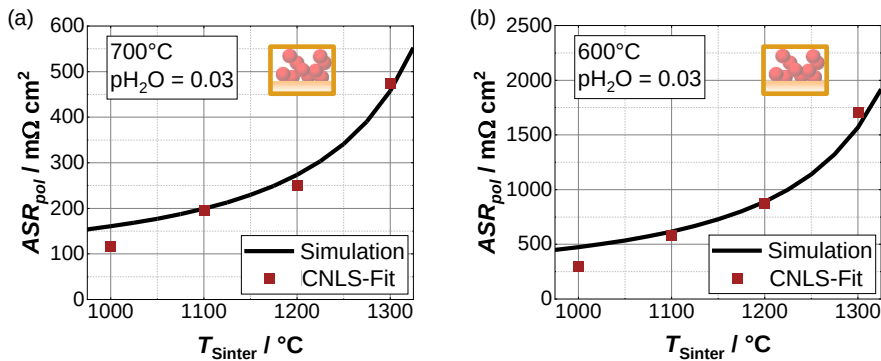


Abbildung 6.3: Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Polarisationswiderstand (zwischen 30 mHz und 10 kHz) (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs A über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Impedanzmodell im untersuchten Bereich zwischen 1000 °C und 1300 °C hin. Die Ausgangsstruktur bildet die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5.

Anhand dieser Simulation wird ersichtlich, dass eine geringe Sintertemperatur erstrebenswert ist. Es bleibt zu beachten, dass in dieser Arbeit die Messungen nur an symmetrischen Zellen erfolgt sind. Es wurden keine Messungen unter Last und Langzeittests durchgeführt. In diesem Fall könnte die feine Mikrostruktur anfälliger für eine mikrostrukturelle Alterung während des Betriebs sein. Ein geringer Porendurchmesser würde bei hohen Stromdichten zu Gasdiffusionslimitierungen führen. Es bleibt weiterhin zu beachten, dass je nach Art der Vollzelle gewisse Randbedingungen gesetzt sind. Bei einer Brenngaselektroden-gestützten oder auch metallgestützten Zelle, wird die Brenngaselektroden-Funktionsschicht vor dem Aufbringen des Elektrolyts und der Luftelektrode hergestellt. Einzelheiten zur Herstellung einer Brenngaselektroden-gestützten Zelle finden sich in [Tie02, Sza18]. Einzelheiten zur Herstellung einer metallgestützten Zelle sind in [Att05, Hay13] erläutert. Damit erfährt die Brenngaselektrode die Sinterschritte von Elektrolyt und Luftelektrode. Die Anforderung eines gasdichten Elektrolyten erfordert meistens hohe Sintertemperaturen und eine lange Sinterzeit, welche eine geringe Sintertemperatur der Brenngaselektrode nur schwer ermöglichen.

6.2.2 Elektrodentyp B

Im Folgenden soll nun der Einfluss der GDC Oberfläche auf die hochinfiltrierte GDC Elektrode MZ-B-X-46-5 untersucht werden. Da sich alle Elektrodenoberflächen im Sättigungsbereich der Nickelmenge befinden (Tabelle 6.1), kann ein einheitliches ρ_{ct} verwendet werden.

Tabelle 6.1: Nach Abbildung 4.21 weist Modellelektrode MZ-B-1100-23-5 bereits eine Sättigung des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten über der Nickelmenge auf. Um zu überprüfen, ob die hoch infiltrierte Elektroden mit variierender Sintertemperatur auch im Sättigungsbereich liegen, wird die minimal notwendige Nickelmenge / Oberfläche berechnet. Der Vergleich zeigt, dass alle Elektroden im Sättigungsbereich liegen.

Modellelektrode	Nickelmenge / vol. %	Oberfläche / μm^{-1}	Nickelmenge / Oberfläche
MZ-B-1100-23-5	0.15	10.7	0.014
MZ-B-1000-46-5	0.34	13.0	0.026
MZ-B-1200-46-5	0.34	7.1	0.048
MZ-B-1300-46-5	0.34	4.3	0.079

Abbildung 6.4 zeigt die Simulation des Ladungstransferwiderstands der Elektroden MZ-B in schwarz. Die Simulation gibt den Trend der gemessenen Ladungstransferwiderstände (rot) wieder. Aufgrund von Komplikationen bei der Vermessung der Elektroden MZ-B-1000-46-5 und MZ-B-1300-46-5 sind diese transparent eingezeichnet. Details sind in Abschnitt A.1 zu finden.

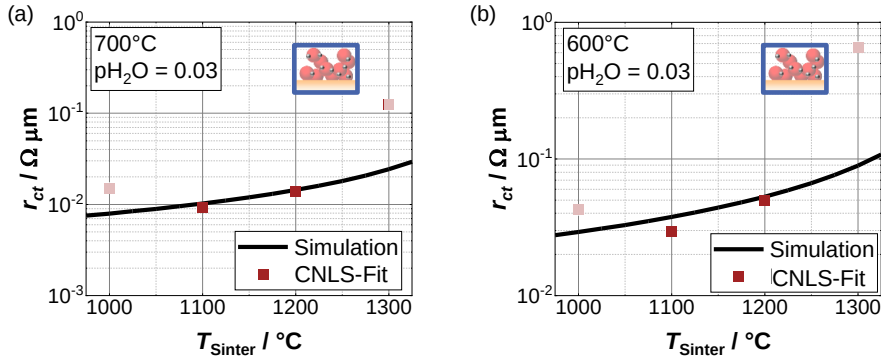


Abbildung 6.4: Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Ladungstransferwiderstand (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs B über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Impedanzmodell im untersuchten Bereich zwischen 1000 °C und 1300 °C hin. Die Ausgangsstruktur bildet die Modellelektrode MZ-B-1100-46-5.

Die Elektroden, gesintert bei 1100 °C und 1200 °C zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und gemessenen Werten. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die GDC Oberfläche auch bei einer hochinfiltrierten Elektrode den Ladungstransferprozess beeinflusst und gibt damit einen weiteren Hinweis darauf, dass auch bei GDC Elektroden mit Nickel die GDC Oberfläche einen Beitrag zur elektrochemischen Reaktion leistet. Die Unterschätzung des Ladungstransferwiderstands der Elektroden MZ-B-1000-46-5 könnte auf eine nur teilweise Aktivierung der Elektrode zurückzuführen sein. Aufgrund der geringen Porengröße könnten einzelne Nickelpartikel die Poren verstopfen und damit die Diffusion von Brenngas verhindern. Eine Hypothese zur Unterschätzung des Ladungstransferwiderstands der Elektroden MZ-B-1300-46-5 folgt bei den Erläuterungen zu Abbildung 6.5.

Die Untersuchung des Polarisationswiderstands in Abbildung 6.5 spiegelt die Ergebnisse des Ladungstransferwiderstands wieder. Die Simulation bei 600 °C zeigt eine deutlich höhere Übereinstimmung im Vergleich zu 700 °C. Der Grund für die gute Übereinstimmung der Modellzelle MZ-B-1000-46-5 im Polarisationswiderstand im Gegensatz zu r_{ct} , könnte auf den hohen Anteil des Gasdiffusionswiderstands zurückzuführen sein, welcher zwischen $\sim 80\%$ (700 °C) und $\sim 45\%$ (600 °C) des Gesamtpolarisationswiderstand liegt. Die hohe Abweichung von Simulation und Messung der Elektrode MZ-B-1300-46-5 im Vergleich zu MZ-A-1300-0-5 (Abbildung 6.3) könnte auf Unterschiede im elektrochemisch aktiven Elektrodenvolumen zurückzuführen sein. Das elektrochemisch aktive Volumen der Elektrode MZ-A-1300-0-5 ist, aufgrund des sehr viel größeren Ladungstransferwiderstands, sehr viel mehr in der Elektrode ausgedehnt als das, der Elektrode MZ-B-1300-46-5. Die Oberflächenreaktion ist durch das infiltrierte Nickel in MZ-B-1300-46-5 deutlich verbessert. Damit konzentriert sich die Reaktion näher an der Grenzfläche

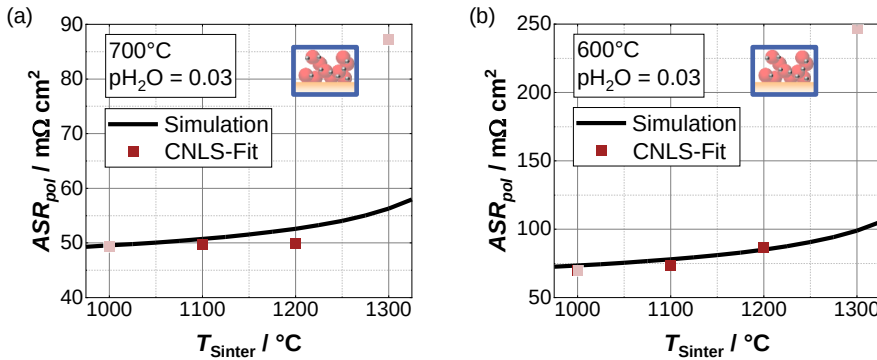


Abbildung 6.5: Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Polarisationswiderstand (zwischen 30 mHz und 10 kHz) (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs B über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Impedanzmodell im Bereich zwischen $1000^{\circ}C$ und $1200^{\circ}C$ hin. Die Ausgangsstruktur bildet die Modellelektrode MZ-B-1100-46-5.

Elektrolyt/Elektrode. Bei einer Sintertemperatur von $1300^{\circ}C$ zeigt sich eine deutliche Ausbildung einer Interdiffusionsschicht zwischen GDC und YSZ (Abbildung 5.14/[Sza18, Sza19]). Es kann angenommen werden, dass diese eine deutlich schlechtere katalytische Aktivität im Gegensatz zu reinem GDC aufweist, da YSZ keine katalytische Aktivität besitzt. Eine Erhöhung des Ladungstransferwiderstands und auch des Polarisationswiderstand folgen daraus. Die Interdiffusionsschicht ist nicht im Kettenleitermodell berücksichtigt. Eine Möglichkeit zur Umsetzung wäre eine Implementierung der Abhängigkeit der Modellparameter von der Elektrodendicke.

Im Vergleich zur nicht-infiltrierten GDC Elektrode (Typ A) zeigt die infiltrierte Elektrode (Typ B) eine geringe Veränderung des Polarisationswiderstands über der Sintertemperatur. Dies ist wie schon zuvor erwähnt hauptsächlich durch den hohen Anteil an der Gasdiffusionspolarisation zu erklären. Während die Elektrode des Typs A bei einer Betriebstemperatur von $700^{\circ}C$ und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff, bei einer Sintertemperatur zwischen $1200^{\circ}C$ und $1000^{\circ}C$ (aufgrund der hohen Abweichung zwischen Modell und Messung bei MZ-B-1300-46-5, erfolgt der Vergleich nur zwischen $1200^{\circ}C$ und $1000^{\circ}C$) mit $110 m\Omega cm^2$ sich um einen Faktor zwei verbessert, verbessert sich die Elektrode des Typs B im gleichen Temperaturbereich um $3 m\Omega cm^2$ und damit um einen vernachlässigbaren Wert.

6.3 Variation der Elektrodendicke

Die Variation der Elektrodendicke stellt eine weitere Methode zur Optimierung der Elektrodenimpedanz dar. In diesem Fall ist es notwendig die Gasdiffusion innerhalb der Poren zu beachten,

da zu dickeren Elektroden auch bei elektrolytgestützten Zellen die Verluste auf nicht vernachlässigbare Werte ansteigen. Die Berechnung dieses Anteils der Gasdiffusion ist in Abschnitt 4.5.4 näher beschrieben. Der Anteil der Gasdiffusion, welcher außerhalb der Elektrode auftritt, im Kontaktnetz, Gaskanal und Stromsammerschicht, ist von der Schichtdicke unabhängig und wird als konstant angenommen. Weiterhin bleibt die Ladungstransferimpedanz z_{ct} nach Gleichung 4.21 konstant und damit unabhängig von der Schichtdicke.

6.3.1 Elektrodentyp A

In Abbildung 6.6 (a) ist der simulierte Polarisationswiderstand, als die Summe von Gasdiffusionswiderstand und Kettenleitermodell bzw. Elektrochemie (schwarze Linie) über der Elektrodenschichtdicke dargestellt. Weiterhin zeigt die gestrichelte Linie den Polarisationswiderstand des Kettenleitermodells und die blaue Linie den Widerstand der Gasdiffusionsimpedanz. Der Betriebspunkt liegt dabei bei 700 °C und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff. Die Ausgangsstruktur bildet in diesem Fall die Elektrode MZ-A-1100-0-5 (c). Zusätzlich zu den simulierten Werten, sind die gemessenen Werte als rote Punkte eingezeichnet (CNLS-Fit). Die gute Übereinstimmung von Simulation und Messung deutet auf ein valides Simulationsmodell hin. Zur Validierung der Simulation bei hohen Schichtdicken (nach dem Optimum des Gesamtpolarisationswiderstands) wurden Modellelektroden mit einer GDC Schichtdicke von 16 µm hergestellt. Probleme aufgrund von Delamination machten eine sinnvolle Vermessung und Auswertung unmöglich.

Durch die Simulation in (a) kann gezeigt werden, dass der Gesamtpolarisationswiderstand bis zu einem Optimum mit steigender Schichtdicke abnimmt und danach wieder ansteigt. Durch die separate Darstellung von Gasdiffusionswiderstand und dem Polarisationswiderstand des Kettenleitermodells, wird ersichtlich, dass der Polarisationswiderstand des Kettenleitermodells zu höheren Schichtdicken sinkt, während die Gasdiffusion ansteigt. Die Verringerung des Polarisationswiderstands des Kettenleitermodells ist durch eine steigende GDC Oberfläche zu erklären, welche dem Ladungstransferprozess zur Verfügung steht. Die Erhöhung des Polarisationswiderstands der Gasdiffusion kann durch verlängerte Transportwege innerhalb der Elektrode erklärt werden. Durch die serielle Verschaltung von Kettenleitermodell und Gasdiffusion, liegt dem Modell die Annahme zu Grunde, dass innerhalb des elektrochemisch aktiven Volumens, keine Verluste durch die Gasdiffusion entstehen. Eine parallele Betrachtung beider Verlustmechanismen könnte durch die Anwendung eines dreikanaligen Kettenleitermodells, wie bereits für die Ni/YSZ Brenngaselektrode entwickelt [Die19a], umgesetzt werden. Dies übersteigt jedoch den Inhalt dieser Arbeit. Durch die zuvor genannte Annahme, entstehen in Elektroden mit einer Dicke kleiner κ (Gleichung 4.9), keine Gasdiffusionsverluste innerhalb der Elektrode. Wie in Abbildung 6.6

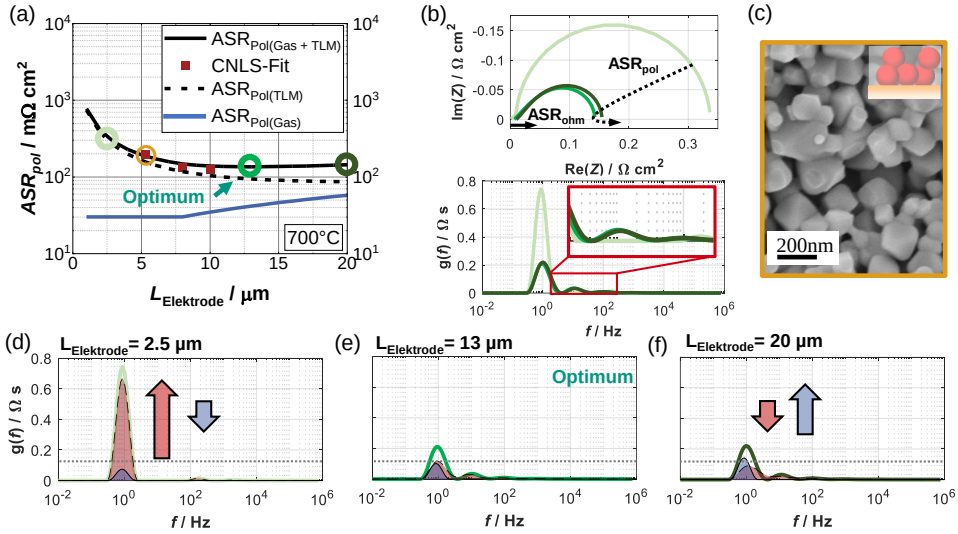


Abbildung 6.6: (a) Simulation des Polarisationswiderstands von der Summe von Gasdiffusionswiderstand und Elektrochemie (TLM) und den einzelnen Widerständen über der Schichtdicke bei 700 °C und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff. (b) Impedanz- und DRT Spektren von drei Schichtdicken, entsprechend farblich markiert in (a). (c) zeigt eine REM Aufnahme der Elektrode MZ-A-1100-0-5, auf welcher die Simulationsstudie basiert. (d-f) visualisieren den Anteil von Gasdiffusion und Elektrochemie in der DRT bei den drei ausgewählten Schichtdicken aus (b).

(a) gezeigt, beträgt daher der Gasdiffusionswiderstand bei geringen Schichtdicken einen konstanten Wert, welcher die Gasdiffusion außerhalb der Elektrode in der Stromsammlerschicht, dem Nickelnetz und den Gaskanälen beschreibt. Bei Elektroden mit einer Dicke größer als κ tritt zusätzlich die Gasdiffusion innerhalb der Elektrode auf, welche durch Gleichung 2.8 berechnet wird.

Die Impedanz- und DRT Spektren bei variierender Schichtdicke, simuliert bei einer Betriebstemperatur von 700 °C und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff, sind in (b) dargestellt. Für diese Simulation wurden drei Schichtdicken gewählt und diese mit grünen Kreisen in (a) markiert. Aus dem Nyquistdiagramm wird ersichtlich, dass, neben dem Badewannenverhalten des Polarisationswiderstands, der ohmsche Widerstand kontinuierlich ansteigt. Dies ist auf verlängerte Transportpfade innerhalb der Elektrode zurückzuführen. Der Einfluss des Kettenleitermodells auf den ohmschen Widerstand wurde bereits in den Simulationsstudien in Abschnitt 4.4 diskutiert. In der DRT sinkt der niederfrequente Peak, während der höherfrequente Anteil sich verringert. Um den Informationsgehalt aus den DRT-Spektren zu erhöhen, sind in (d-f) die DRT Spektren der einzelnen Ersatzschaltbildelemente für Gasdiffusion (RQ-Element) und Elektrochemie (Kettenleitermodell) gezeigt. In (e) ist die optimale Schichtdicke visualisiert. In (d)

sind die DRT Spektren einer Elektrode mit $2.5\text{ }\mu\text{m}$ dargestellt. Es zeigt sich ein signifikanter Anstieg des Widerstands der Elektrochemie bzw. des Ladungstransferprozesses. In diesem Fall dominiert der Widerstandsanteil der Elektrochemie das Spektrum. Der einzelne hohe Peak bei 1 Hz ohne sichtbare Nebenpeaks, ist weiterhin ein Hinweis für die Dominanz des Widerstands des Ladungstransferprozesses im Vergleich zu dem des Ladungstransportprozesses (Detaillierte Simulationsstudie findet sich in Abbildung 4.10). Bei einer Schichtdicke von $20\text{ }\mu\text{m}$ nimmt der Anteil der Elektrochemie im Vergleich zum Optimum ein wenig ab und der Gasdiffusionswiderstand nimmt durch die verlängerten Transportwege innerhalb der Elektrode stark zu.

6.3.2 Elektrodentyp B

Äquivalent zur Variation der Elektrodendicke von Elektrodentyp A, zeigt Abbildung 6.7 eine Simulationsstudie zu Elektrodentyp B. Die Simulationen basieren auf der Elektrode MZ-B-1100-46-5 (c), bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3% Wasserdampf in Wasserstoff. In (a) ist der simulierte Polarisationswiderstand, als die Summe von Gasdiffusionswiderstand und Kettenleitermodell (schwarze Linie) dargestellt. Außerdem sind die einzelnen Polarisationswiderstände von Gasdiffusion in blau und Kettenleitermodell als gestrichelte Linie abgebildet. Der gemessene Wert ist als roter Punkt abgebildet (CNLS-Fit). Auch hier ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die Herstellung einer Elektrode mit einer Dicke von unter $5.3\text{ }\mu\text{m}$ und identischer Mikrostruktur war in dieser Arbeit durch die Siebdrucktechnik und die verwendete Paste nicht möglich. Für Dünnschichten werden in der Regel andere Methoden wie die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapour deposition*, PVD) oder die Kathodenzerstäubung (engl. *sputtern*) verwendet, wobei durch diese Techniken in der Regel dichte und nicht poröse Schichten entstehen [Uhl07].

Das Optimum dieser Elektrode in diesem Betriebspunkt liegt bereits bei $2\text{ }\mu\text{m}$. Zu höheren Schichtdicken dominiert die Gasdiffusion und stellt annähernd den kompletten Polarisationswiderstand dar. Bei einer Schichtdicke von $20\text{ }\mu\text{m}$ liegt der Anteil des Kettenleitermodells am Gesamtpolarisationswiderstand bei 9% . Die Verschiebung des Optimums zu sehr dünnen Schichten, kann durch die elektrochemisch hoch aktive GDC Oberfläche, bzw. dem geringen Ladungstransferwiderstand im Gegensatz zu Abbildung 6.6 erklärt werden. Die Erhöhung der Schichtdicke zeigt wie in der vorherigen Simulation eine Erhöhung des ohmschen Widerstands zu höheren Schichtdicken (b). In der DRT ist ein Anstieg des Peaks zwischen 1 Hz und 10 Hz klar zu erkennen, wobei der Peak bei 100 Hz sich verringert. Die zusätzliche Darstellung der DRT Spektren von Gasdiffusionswiderstand (RQ, blau) und Elektrochemie (Kettenleitermodell, rot) in (d-f) verdeutlicht die Veränderung der Widerstände über der Schichtdicke. Wird die Schichtdicke verringert (von e, dem Optimum zu d) steigt der Anteil durch das Kettenleitermodell stark

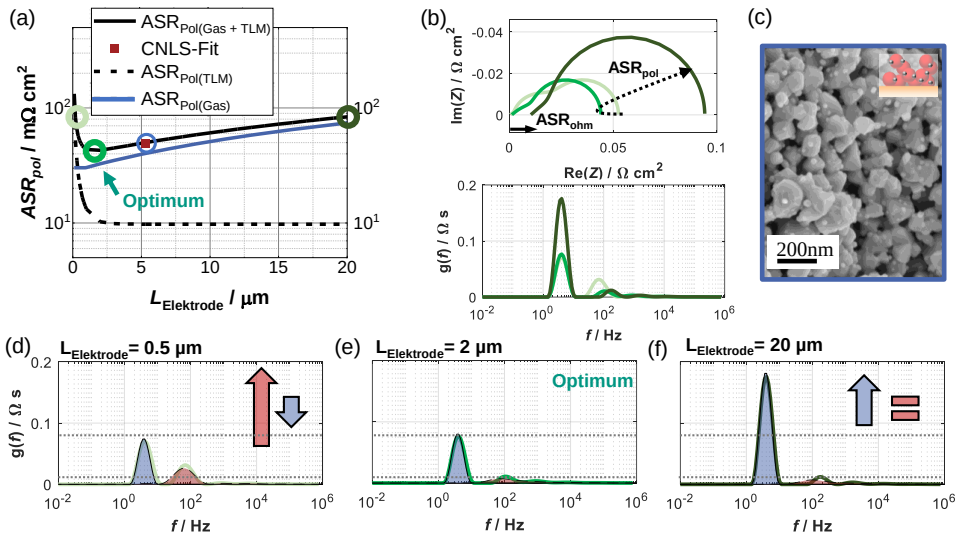


Abbildung 6.7: (a) Simulation des Polarisationswiderstands von der Summe von Gasdiffusionswiderstand und Elektrochemie (TLM) und den einzelnen Widerständen über der Schichtdicke bei 700 °C und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff. (b) Impedanz- und DRT Spektren von drei Schichtdicken, entsprechend farblich markiert in (a). (c) zeigt eine REM Aufnahme der Elektrode MZ-B-1100-46-5, auf welcher die Simulationsstudie basiert. (d-f) visualisieren den Anteil von Gasdiffusion und Elektrochemie in der DRT bei den drei ausgewählten Schichtdicken aus (b).

an, zurückzuführen auf einen erhöhten Ladungstransferwiderstand durch eine verringerte GDC Oberfläche. Der Gasdiffusionswiderstand dagegen sinkt geringfügig. Zu höheren Schichtdicken (f) erhöht sich der Widerstand durch den Gasdiffusionsprozess stark aufgrund der verlängerten Transportwege innerhalb der Poren der Elektrode, während der Polarisationsanteil der Elektrochemie annähernd konstant bleibt. Dies ist darüber zu erklären, dass die GDC Oberfläche bereits für eine vollständige Oberflächenreaktion ausreicht.

6.3.3 Optimierung der Elektrodendicke

Die beiden vorherigen Kapitel haben gezeigt, dass sowohl der Polarisationswiderstand als auch der ohmsche Widerstand stark von der Dicke der Elektroden abhängt. Dabei verhalten sich der Polarisationswiderstand und der ohmsche Widerstand der Elektrochemie bei höheren Schichtdicken gegenläufig. Zu geringen Schichtdicken dominiert der Widerstand, verursacht durch den Ladungstransferprozess, welcher ausschließlich den Polarisationswiderstand erhöht. Zu hohen Schichtdicken steigt der Einfluss des Ladungstransports und erhöht den ohmschen Widerstand. Außerdem

zeigt der Gasdiffusionswiderstand einen signifikanten Einfluss. Da sich Ladungstransfer- und Ladungstransportwiderstand sowie der Gasdiffusionswiderstand mit dem Betriebspunkt ändern, ändert sich damit auch das Optimum der Elektrodendicke.

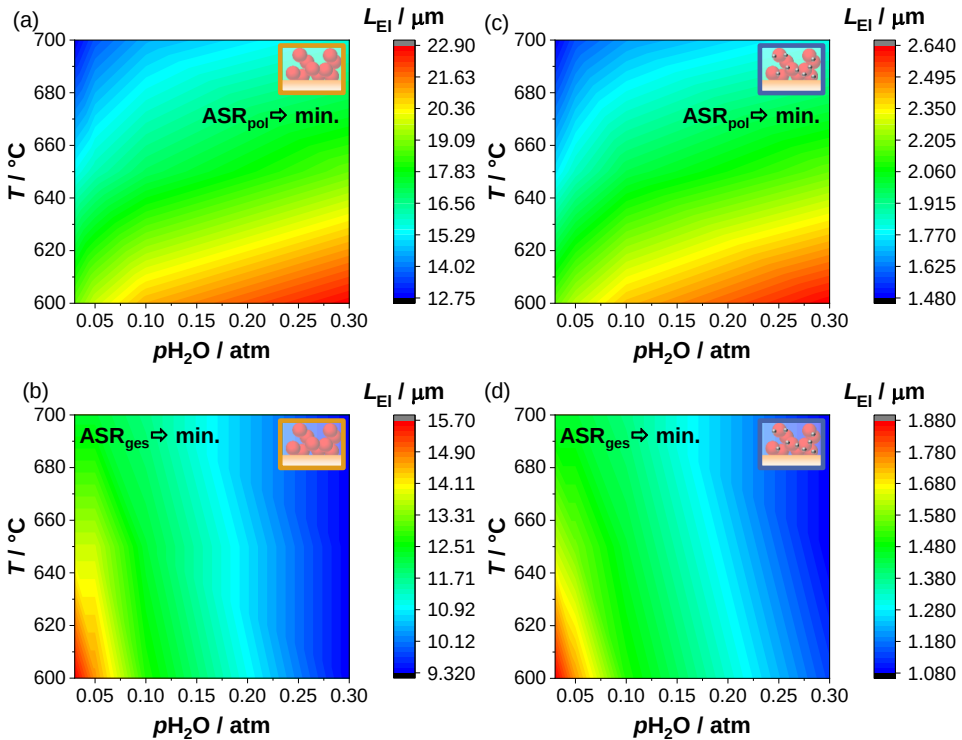


Abbildung 6.8: Optimale Elektrodendicke für den minimalen Polarisations- und Gesamtwiderstand über dem Betriebspunkt auf Basis der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 (a,b) und MZ-B-1100-46-5 (c,d). Die Betriebstemperatur reicht von 700 $^{\circ}\text{C}$ bis 600 $^{\circ}\text{C}$ bei 3 % bis 30 % Wasserdampf in Wasserstoff.

Da Polarisationswiderstand und ohmscher Widerstand beide zum Gesamtwiderstand beitragen und dieser letzten Endes ausschlaggebend für die Leistung der Zelle ist, sind in Abbildung 6.8 die optimalen Schichtdicken sowohl für einen minimalen Polarisationswiderstand (ASR_{pol}), als auch für einen minimalen Gesamtwiderstand (ASR_{ges}) für jeden Betriebspunkt der Elektrode MZ-A-1100-0-X und MZ-B-1100-46-X gegeben. Die x- und y-Achse beschreiben dabei den Wasserdampfgehalt in Wasserstoff bzw. die Temperatur. Die optimale Schichtdicke, für eine Minimierung des Polarisations- bzw. Gesamtwiderstands, ist als farbiger Verlauf visualisiert. Blau steht für geringe Schichtdicken und rot für hohe Schichtdicken.

Der Verlauf der optimalen Elektrodendicke verläuft in beiden Elektrodentypen identisch. Die optimale Schichtdicke für den minimalen Polarisationswiderstand steigt mit sinkender Betriebstemperatur und höheren Wasserdampfpartialdruck in Wasserstoff innerhalb des analysierten Bereichs. Die Erklärung für diesen Trend ist in Abbildung 6.9 zu finden.

In Abbildung 6.9 (a-f) sind beispielhaft für Elektrode MZ-B-1100-46-5, mit einer Schichtdicke von $5.3\text{ }\mu\text{m}$, der Ladungstransferwiderstand r_{ct} , sowie die Kapazität C_{ct} , die Ladungstransportwiderstände r_{ion} und r_{el} , der ohmsche Widerstand ASR_{ohm} und der Gasdiffusionswiderstand R_{gas} über dem Betriebspunkt gezeigt. Die geringere optimale Elektrodendicke bei geringen Wasserdampfpartialdrücken in Abbildung 6.8 (a,c) kann über den hohen Gasdiffusionswiderstand (f) in diesen Betriebsbedingungen erklärt werden. Besonders bei hohen Temperaturen, in denen der Ladungstransferwiderstand (Abbildung 6.9 a) geringer ist und damit das elektrochemisch aktive Volumen klein, ist eine geringe Schichtdicke von Vorteil zur Reduktion des Gasdiffusionswiderstands und damit auch des Polarisationswiderstands.

In Abbildung 6.8 (b, d) wird zusätzlich auch der, durch das Kettenleitermodell erzeugte, ohmsche Widerstand (Abbildung 6.9 e) miteinbezogen. Dadurch sinken bei beiden Elektroden die optimalen Schichtdicken. Die Elektrodendicke befindet sich damit unterhalb des Bereichs, des geringsten Polarisationswiderstands. Außerdem ändert sich der Verlauf der optimalen Schichtdicke. Bei hohen Wasserdampfpartialdrücken ist nun eine geringe Elektrodendicke erstrebenswert. Zu geringeren Partialdrücken und besonders geringen Betriebstemperaturen steigt die Elektrodendicke. Der Verlauf der optimalen Schichtdicke zur Reduktion des Gesamtwiderstands zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Verteilung des Ladungstransferwiderstands in (Abbildung 6.9 a). Je höher der Ladungstransferwiderstand, desto höher die Schichtdicke, da die notwendige GDC Oberfläche für den Ladungstransferprozess ansteigt. Bei geringen Temperaturen und hohen Wasserdampfpartialdrücken zeigt zusätzlich der elektronische Ladungstransportwiderstand bzw. der ohmsche Widerstand eine Erhöhung (Abbildung 6.9 c, e). Ist der elektronische Ladungstransportwiderstand / ohmsche Widerstand hoch, sinkt die Elektrodendicke. Der Gasdiffusionswiderstand spielt eine untergeordnete Rolle. Damit kann der Wert von κ (Gleichung 4.9), welcher die elektrochemisch aktive Schichtdicke bzw. die lokale Verteilung der Transportpfade und der Reaktionen beschreibt, zur Erklärung unterstützen. Steigt der Wert von κ wird ein größeres Elektrodenvolumen für die elektrochemische Reaktion benötigt und damit steigt die erforderliche Schichtdicke.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die optimale Schichtdicke der Elektrode eine starke Abhängigkeit vom Betriebspunkt aufweist. In einem Betriebsfenster zwischen $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $3\text{ }\%$ bis $30\text{ }\%$ Wasserdampf in Wasserstoff kann sich die optimale Elektrodendicke

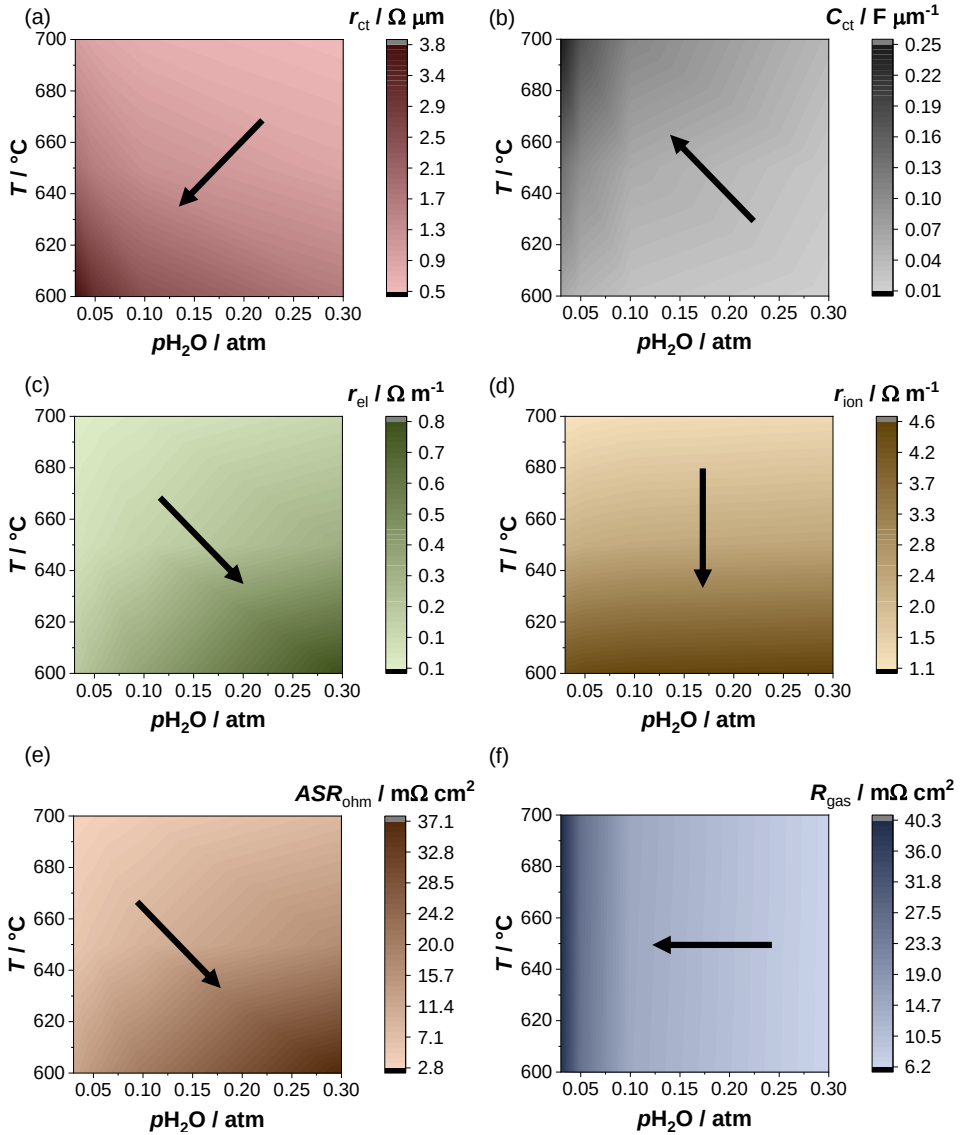


Abbildung 6.9: (a-d,f) Widerstand bzw. Kapazität der Modellparameter des Ladungstransferprozesses und des Gasdiffusionsprozesses über dem Betriebspunkt. (e) visualisiert den ohmschen Widerstand durch das Kettenleitermodell. Die Werte stammen von Simulationen der Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 bei einer konstanten Schichtdicke von $5.3 \mu\text{m}$.

annähernd verdoppeln. Zusätzlich ist für die industrielle Anwendung zu beachten, dass sich die Widerstände über den Stack (Betriebspunkte variieren) und durch mikrostrukturelle Alterung über die Betriebszeit verändern und sich damit die optimale Schichtdicke während des Betriebs

ändert. Diese Eigenschaft sollte bei der Auslegung des Elektrodendesigns beachtet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Vordergrund dieser Arbeit stand die Entwicklung eines physikalisch motivierten und experimentell validierten Impedanzmodells zur elektrochemischen Beschreibung GDC (Gadolinium dotiertes Ceroxid)-basierter Brenngaselektroden für die Anwendung in Festoxidzellen. Mithilfe dieses Modells sollten die Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC, welche als mehrphasiges Komposit bzw. Cermet, (ceramic and metal) in industriell eingesetzten Brenngaselektroden in der Festoxidbrennstoffzelle und Festoxidelektrolysezelle Anwendung finden, und der Einfluss der GDC Oberfläche besser verstanden werden. Zusätzlich sollten für eine Optimierung des Elektrodendesigns unter dem Einsatz des vollständig parametrisierten Impedanzmodells systematisch Elektrodenparameter variiert und der Einfluss auf die Elektrodenimpedanz evaluiert werden. Die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit sind im Folgenden dargestellt.

Herstellung der Modellelektroden

Zur Analyse der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC wurden die Zellparameter während der Herstellung der Modellelektroden systematisch variiert. Nach dem Aufbringen der Elektrodenpaste über das Siebdruckverfahren, konnten über eine Variation der Sintertemperatur zwischen 1000 °C und 1300 °C vier verschiedene Mikrostrukturen der GDC Elektrode realisiert werden. Zur Analyse des Einflusses von infiltriertem Nickel auf den Ladungstransferprozess, wurden alle Sintervarianten zusätzlich mit Nickel infiltriert. Die Variante, gesintert bei 1100 °C, wurde mit drei verschiedenen Lösungen infiltriert. Alle Elektroden enthalten eine Nickel Stromsammelerschicht zur elektronischen Kontaktierung und damit geringste Mengen an Nickel, welche über Diffusion während des Betriebs in die Elektrode gelangen. Messungen an mehreren nominell identischen Zellen zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit (Fehler $\leq 7\%$) und geringe Alterungsraten von $\leq 3.3\% / 100\text{ h}$. Insgesamt konnten damit zehn Elektrodenvarianten unterschiedlicher Mikrostruktur erfolgreich hergestellt werden.

Prozessidentifikation und Modellbildung

Mithilfe einer Sensitivitätsanalyse unter Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde eine mit Nickel infiltrierte GDC Elektrode im symmetrischen Zellaufbau detailliert charakterisiert. Die Charakterisierung beinhaltete eine Temperatur- und Wasserdampfvariation,

sowie ein Vergiftungsexperiment mittels Schwefelwasserstoff. Durch die Methode der Verteilung der Relaxationszeiten (engl. *distribution of relaxation times*, DRT) konnten individuelle Verlustprozesse der Elektrode identifiziert werden. Während der Variation der Betriebstemperatur bei konstanter Gaszusammensetzung zeigte sich ein nahezu unabhängiger Prozess bei einer charakteristischen Frequenz zwischen 1 und 10 Hz. Dieser konnte den Gasdiffusionsverlusten zugeschrieben werden. Im Vergiftungsexperiment mit Schwefelwasserstoff wurde die spezifische Eigenschaft Nickel-basierter Elektroden genutzt, die starke Einschränkung der elektrochemischen Reaktion durch die Oberflächenbedeckung des Nickelkatalysators. Damit konnte der Ladungstransferprozess gekoppelt mit dem Ladungstransport innerhalb der GDC Elektrode auf eine Frequenz zwischen 10 Hz und 10 kHz lokalisiert werden. Der Ladungstransferprozess tritt im Vergleich zum Ladungstransport bei geringeren Frequenzen auf. Mithilfe der Infiltration von Nickel konnten der Gasdiffusionsprozess und der Ladungstransferprozess isoliert analysiert werden, was in konventionellen Ni/GDC Kompositelektroden aufgrund einer Überlappung im Frequenzbereich erschwert ist. Der vernachlässigbare Einfluss im hochfrequenten Anteil des Impedanzspektrums bei ca. 100 kHz, während einer Wasserdampfvariation bei konstanter Betriebstemperatur, deutet auf einen Grenzflächenprozess zwischen Elektrode und Elektrolyt hin. Zur quantitativen Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode dient in dieser Arbeit ein elektrisches physikochemisch motiviertes Impedanzmodell, bestehend aus einem RQ-Element für die Gasdiffusionsverluste und einem dazu seriell verschalteten, zweikanaligen Kettenleitermodell für die komplette Elektrochemie innerhalb der Elektrode, bestehend aus dem Ladungstransferprozess und den zwei Ladungstransportprozessen (elektronisch und ionisch). Die Grenzflächenprozesse und Elektrolytprozesse (Korn- und Korngrenzleitung) sind mittels zwei seriell verschaltener RQ-Elemente und einem ohmschen Widerstand modelliert.

Modellparametrierung und Validierung

Eine alleinige Parametrierung des Kettenleitermodells auf Basis der Impedanzspektroskopie führt in einigen Szenarien zu einer Mehrdeutigkeit des Parametersatzes. Um eine eindeutige Zuordnung zu erzielen, werden in dieser Arbeit verschiedene Methoden zur Parametrierung eingesetzt. Neben der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (AC), finden die DC-Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessung und die FIB-REM Tomographie (Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit einem fokussierten Ionenstrahl) ihren Einsatz. Die Bestimmung der Leitfähigkeit von GDC erfolgt in der Literatur typischerweise an dichten Proben. Diese Arbeit nutzt einen neuen Ansatz, welche eine Messung der Leitfähigkeit an porösen Schichten beinhaltet. Die mikrostrukturelle Ähnlichkeit zwischen der Leitfähigkeitsprobe und der porösen Elektrode gewährleistet eine höhere Aussagekraft für die spätere Parametrierung des Modells. Durch die FIB-REM

Tomographie mit anschließender 3D-Rekonstruktion konnten alle relevanten Mikrostrukturparameter der vier verschieden gesinterten porösen GDC Strukturen ermittelt werden. Der Parametersatz beinhaltet die Materialanteile und Tortuositäten von GDC und Pore, die aktive GDC Oberfläche und den Porenradius. Mithilfe der Tortuosität und des Materialanteils von GDC, den Ergebnissen aus der Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessung an porösen GDC Schichten und Sauerstoff-Nichtstöchiometriedaten aus der Literatur, ließen sich die effektiven elektronischen und ionischen Ladungstransportparameter ermitteln. Zusammen mit der Elektrodendicke, konnten über die elektrochemische Impedanzspektroskopie und der Anwendung des vor-parametrierten Kettenleitermodells, die Gasdiffusionsimpedanz und die Ladungstransferimpedanz ermittelt werden. Über die aktive GDC Oberfläche konnte aus der Ladungstransferimpedanz der, von der Mikrostruktur unabhängige, spezifische Ladungstransferkoeffizient bestimmt werden. Durch die intensive Analyse der verschiedenen Elektrodentypen, konnte der spezifische Ladungstransferkoeffizient zusätzlich als Funktion über der Nickelmenge definiert werden. Dies ermöglicht eine Simulation der Ladungstransferimpedanz beliebiger GDC Strukturen mit beliebigem Nickelgehalt. Anhand der geometrischen und mikrostrukturellen Parametern der GDC Elektrode, sowie der Verwendung von Sauerstoff-Nichtstöchiometriedaten konnte die chemische Kapazität des GDCs ermittelt und erfolgreich in das Modell implementiert werden. Die Bestimmung der charakteristischen Frequenz des Ladungstransferprozesses erfolgt über das Produkt aus Ladungstransferwiderstand und chemischer Kapazität. Die Validierung des vollständig parametrierten Impedanzmodells anhand des Impedanzspektrums aller acht erfolgreich analysierten Elektrodendesigns zeigt eine hohe Übereinstimmung mit einem maximalen Fehler von 6 % im untersuchten Frequenzbereich zwischen 30 mHz und 1 MHz.

Funktionszusammenhänge Ni/GDC

Der Vergleich der Elektrodentypen zeigt signifikante Unterschiede. Die Variation der Nickelmenge wirkt sich nicht nur auf den Polarisations- und Ladungstransferwiderstand aus, sondern auch auf den spezifischen Ladungstransferkoeffizienten, den Homogenitätsfaktor und die charakteristische Frequenz. Die Kapazität des Ladungstransferprozesses weist nur geringfügige Unterschiede zwischen den Elektrodenvarianten und eine hohe Übereinstimmung mit der chemischen Kapazität von GDC auf. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das GDC in der Elektrode vollständig aktiviert ist. Der spezifische Ladungstransferkoeffizient zeigt dagegen eine deutlich höhere katalytische Aktivität der Elektrodenoberfläche mit steigender Menge an Nickel auf der GDC Oberfläche. Durch die Anwesenheit von Nickel auf der Oberfläche verringert sich außerdem der Homogenitätsfaktor. Dies deutet auf Materialinhomogenitäten hin. Während die nicht-infiltrierten GDC Elektroden einen Faktor von annähernd eins aufweisen, was auf eine sehr homogene Oberfläche hindeutet, sinkt der Faktor auf bis zu 0,8, im Falle der infiltrierten Variante, ab. Diese Inhomogenitäten während des Ladungstransferprozesses könnten möglicherweise auf Unterschiede in der lokalen

Verteilung und auf lokale Ansammlungen von Nickel zurückzuführen sein. Hauptsächlich die Unterschiede im spezifischen Ladungstransferkoeffizienten stellen den Grund für die Verschiebung der charakteristischen Frequenz des Ladungstransferprozesses zwischen 100 mHz bis 1 Hz bei der nicht-infiltrierten GDC Elektrode auf bis zu 100 Hz in der infiltrierten Elektrode dar.

Die Variation der GDC Mikrostruktur, welche sich vor allem auf die aktive GDC Oberfläche auswirkt, beeinflusst hauptsächlich den Ladungstransferwiderstand und die charakteristische Frequenz. Sowohl die Kapazität des Ladungstransferprozesses, als auch der spezifische Ladungstransferkoeffizient (Ladungstransferwiderstand pro GDC Oberflächeneinheit) und der Homogenitätsfaktor zeigen wie erwartet einen vernachlässigbaren Einfluss. Der konstante Wert des Homogenitätsfaktors und des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten deutet auf einen gleichbleibenden Ladungstransferprozess unabhängig von der Sintertemperatur hin und damit zu einer vernachlässigbaren Änderung der Oberflächeneigenschaften. Die Erhöhung der charakteristischen Frequenz mit höherer Sintertemperatur und damit geringerer aktiver GDC Oberfläche ist mit der Erhöhung des Ladungstransferwiderstandes zu erklären, welcher eine Abhängigkeit von der GDC Oberfläche aufweist.

Simulationsbasierte Optimierung

Eine Einordnung der ermittelten Ladungstransferwiderstände in eine Literaturübersicht visualisiert den signifikanten Einfluss des Elektrodendesigns und das damit einhergehende Optimierungspotential. Die durchgeführten Studien zeigen sowohl eine intensive Analyse der Variation der Mikrostruktur und der Schichtdicke der mischleitenden Festoxidelektroden, als auch Optimierungsstrategien und die Grenzen des Modells.

Die Mikrostruktur der GDC Elektrode zeigt ein hohes Optimierungspotential. Über eine Variation der Mikrostruktur durch die Sintertemperatur der nicht-infiltrierten und infiltrierten GDC Elektroden kann allgemein festgehalten werden, dass eine geringere Sintertemperatur zu geringeren Ladungstransferwiderständen und damit in den aufgeführten Beispielen zu geringeren Polarisationswiderständen führt (bis zu Faktor 3). Ebenfalls werden physikalisch sinnvolle Grenzwerte aufgezeigt. Die Verwendung von Sintertemperaturen geringer als 1000 °C zeigen nur einen geringen Leistungsgewinn, bergen aber das Risiko von Delaminationen und mikrostruktureller Alterung während des Betriebs. Eine hohe Sintertemperatur führt zu einer starken Versinterung der Elektrode, was zu einer groben und gering performanten Mikrostruktur und zu Interdiffusionszonen an der Grenzfläche mit geringer Leitfähigkeit. Des Weiteren zeigt die nicht-infiltrierte Elektrode ein sehr viel höheres Optimierungspotential im Vergleich zur infiltrierten Elektrode, was durch die Dominanz des Ladungstransferwiderstands am Gesamtwiderstand der nicht-infiltrierten

Elektrode zu erklären ist.

Eine Simulationsstudie zur Schichtdickenvariation bei gleichbleibender Mikrostruktur und Nickelmenge zeigt, dass jede Elektrode eine individuelle optimale Schichtdicke aufweist, welche zum minimalen Polarisations-/Gesamtwiderstand führt. Bei geringen Schichtdicken dominiert der Verlust durch die elektrochemische Reaktion, da die verfügbare Oberfläche des GDC begrenzend wirkt. Zu hohen Schichtdicken dominieren Transportprozesse den Widerstand. Sowohl die Gasdiffusion als auch der elektrische Transport sind durch verlängerte Transportwege stärker verlustbehaftet. Außerdem hat die Simulation gezeigt, dass das Optimum des Polarisationswiderstands nicht nur stark von den Oberflächeneigenschaften der Elektrode abhängt, sondern auch vom Betriebspunkt. Generell gilt, dass bei höheren Betriebstemperaturen und hohen Wasserdampfgehalten bzw. geringeren Ladungstransferwiderständen das Optimum des Gesamtwiderstands eher in dünnen Elektroden liegt, während bei geringeren Temperaturen und geringen Wasserdampfgehalten bzw. erhöhten Widerständen eine höhere Elektrodendicke notwendig ist. Das lässt sich damit erklären, dass bei höherer Temperatur, bzw. geringeren Ladungstransferwiderständen das elektrochemisch aktive Volumen geringer ist. Damit würde bei dicken Elektroden nicht das gesamte Elektrodenvolumen für die Ladungstransferreaktion ausgenutzt werden und die Ladungstransport- und Gasdiffusionswiderstände würden bei Elektroden ohne perkolierende Nickelmatrix einen signifikanten Einfluss auf die Impedanz darstellen. Wird die Elektrode zu dünn gewählt, sind die Ladungstransport- und Gasdiffusionswiderstände vernachlässigbar, aber der Ladungstransferprozess kann nicht ungehindert ablaufen. Daraus folgt ein Anstieg der Impedanz. Die Simulationsstudien haben gezeigt, dass innerhalb des untersuchten Betriebsbereichs zwischen 600 °C bis 700 °C und 3 % bis 30 % Wasserdampf in Wasserstoff sich die optimale Schichtdicke zur Erreichung des geringsten Elektrodenwiderstands verdoppeln kann. Die Schichtdicke der Elektrode muss daher auf die verwendete Elektrode und den Betriebspunkt optimiert werden. In der realen Anwendung im Stack müssen ebenfalls die verschiedenen Betriebspunkte innerhalb der Zelle und zwischen den einzelnen Zellen beachtet werden.

Fazit

Die definierten Ziele, bestehend aus der (i) Entwicklung, Parametrierung und Validierung eines physikalisch motivierten Impedanzmodells zur Analyse und Simulation GDC-basierter Elektroden für den Einsatz in Festoxidzellen, (ii) Analyse der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC, sowie der GDC Oberfläche hinsichtlich der elektrochemischen Reaktion und (iii) simulationsbasierten Optimierung des Elektrodendesigns mit dem Ziel zur Reduktion der Elektrodenimpedanz, konnten erstmals in diesem Umfang erfolgreich realisiert werden.

Die Bestimmung der Leitfähigkeitsparameter an einer porösen statt einer dichten Schicht, gewährleistet eine deutlich höhere Aussagekraft für die Modellierung aufgrund der Vergleichbarkeit der Mikrostruktur zur porösen Elektrode. Durch die Verwendung der FIB-REM Tomographie zur Ermittlung der Mikrostrukturparameter und reproduzierbarer Modellelektroden zur Analyse des Ladungstransferprozesses und der Gasdiffusion, konnten alle Modellparameter hochpräzise ermittelt werden und dienen für eine aussagekräftige Untersuchung der Funktionszusammenhänge zwischen Nickel und GDC und zur Simulation beliebiger Elektrodenstrukturen. Sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie können die gewonnenen Erkenntnisse über die komplexen elektrochemischen Funktionszusammenhänge zum besseren Verständnis GDC-basierter Brenngaselektroden beitragen und als Optimierungsansätze für bestehende Zelltechnologien dienen.

A Anhang

A.1 GDC Mikrostruktur - Oberflächenreaktion (MZ-B)

Dieses Kapitel zeigt die Analyse des Einflusses der GDC Mikrostruktur auf die Oberflächenreaktion bzw. den Ladungstransferprozess anhand von hoch infiltrierten GDC Elektroden (MZ-B-X-46-5). Um eine Variation der GDC Mikrostruktur zu erzeugen, wurden die GDC Elektroden bei verschiedenen Sintertemperaturen zwischen 1000 °C und 1300 °C in 100 °C Schritten gesintert und anschließend mit Nickel infiltriert. Die Analyse der GDC Mikrostruktur befindet sich in Abschnitt 5.2.1. Der Einfluss auf den Polarisationswiderstand und den Ladungstransferwiderstand ist im Folgenden erläutert.

A.1.1 Analyse des Polarisationswiderstands

Der Einstieg in die Analyse des Einflusses der GDC Oberfläche auf den Polarisationswiderstand von infiltrierten GDC Elektroden erfolgt über eine Gegenüberstellung der Impedanz und DRT Spektren bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O in Abbildung A.1. Der ohmsche Widerstand variiert in diesem Elektrodentyp im Vergleich zu Typ A (Abschnitt 5.2) deutlich stärker. Die höchste Abweichung zeigt die Zelle mit der Modellelektrode MZ-B-1000-46-5, wie Tabelle A.1 zu entnehmen.

Um diesen Offset im ohmschen Widerstand näher zu charakterisieren, wird der ohmsche Widerstand Z_{YSZ*} , berechnet nach Gleichung 5.6, über der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck aufgetragen. Zum Vergleich sind zusätzlich die ohmschen Widerstände der anderen Elektrodentypen in der jeweiligen Farbe abgebildet. Die thermische Aktivierung des ohmschen Widerstands in Abbildung A.2 (a) bei 3 % Wasserdampf in Wasserstoff ist bei den verschiedenen Modellelektroden des Typs A und B vergleichbar.

Mit ca. 88 kJ mol⁻¹ sind sie in sehr guter Übereinstimmung mit [Mü04]. Hier wurde die thermische Aktivierung von 8YSZ zwischen 700 °C und 1000 °C auf 85 kJ mol⁻¹ bestimmt. Die

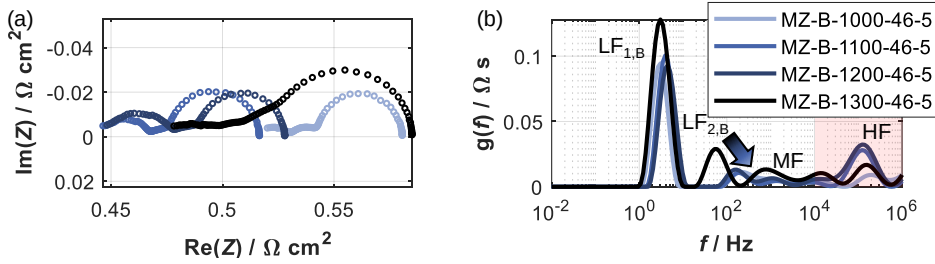


Abbildung A.1: Impedanzspektren und dazugehörige DRT Spektren der vier verschiedenen Modellelektroden des Typs MZ-B-X-46-5 bei variierender Sintertemperatur der GDC Elektrode. Der Betriebspunkt befindet sich bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. (a) zeigt die Impedanzspektren im Nyquistdiagramm. Der ohmsche Widerstand zeigt in dieser Variation starke Unterschiede. Der Polarisationswiderstand dagegen weist nur geringen Einfluss durch die Sintertemperatur auf. Während MZ-B-1000-46-5, MZ-B-1100-46-5 und MZ-B-1200-46-5 nur geringe Unterschiede in der DRT zeigen, steigt der Polarisationswiderstand bei MZ-B-1300-46-5 deutlich an.

Tabelle A.1: Abweichung des ohmschen Widerstands Z_{YSZ*} bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Z_{YSZ*} bezeichnet in diesem Fall den Widerstand des 8YSZ Elektrolyten im Kettenleitermodell und ist über Gleichung 5.6 definiert, dem Widerstand aus $Z_{YSZ*} = Z_{ges} - Z_{gas} - Z_{TLM} - Z_{HF}$.

Modellelektrode	interne Bezeichnung	$Z_{YSZ*} / \Omega \text{cm}^2$	MAD $\Delta Z_{YSZ*} / \%$
MZ-B-1000-46-5	Z9 376	0.52	11.8
MZ-B-1100-46-5	Z9 355	0.45	-3.2
MZ-B-1200-46-5	Z9 375	0.45	-3.2
MZ-B-1300-46-5	Z9 366	0.48	3.2

Modellelektrode des Typs C (MZ-C-1100-0-5, grün) zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der Mehrzahl an vermessenen Zellen. Neben einem erhöhten ohmschen Widerstand aber vergleichbarer Aktivierungsenergie bei 3 % H₂O in H₂ (Abbildung A.2 a), weisen MZ-B-1300-46-5 und MZ-B-1000-46-5 eine deutliche Abweichung im Verhalten über dem Wasserdampfpartialdruck auf (Abbildung A.2 b). Der ohmsche Widerstand bzw. der serielle ohmsche Widerstand im Ersatzschaltbild Z_{YSZ*} , welcher den Widerstand des 8YSZ Elektrolyten abbildet, sollte über den gesamten Wasserdampfpartialdruckbereich konstant sein. Dies trifft bei der Mehrzahl der Zellen zu (Abweichung $\ll 0.03 \Omega \text{cm}^2$). Der ohmsche Widerstand der Zellen mit den Modellelektroden MZ-B-1300-46-5 und MZ-B-1000-46-5 nimmt jedoch deutlich zu höheren Wasserdampfgehalten zu. Während der Widerstand bei 3 % und 5 % annähernd konstant ist, steigt er ab 7 % bis zu 30 % um annähernd $0.1 \Omega \text{cm}^2$ an. Dieses Verhalten ist in beiden Modellelektroden reproduzierbar, wobei die Abhängigkeit in Modellelektrode MZ-B-1000-46-5 sehr viel höher ist, als in MZ-B-1300-46-5.

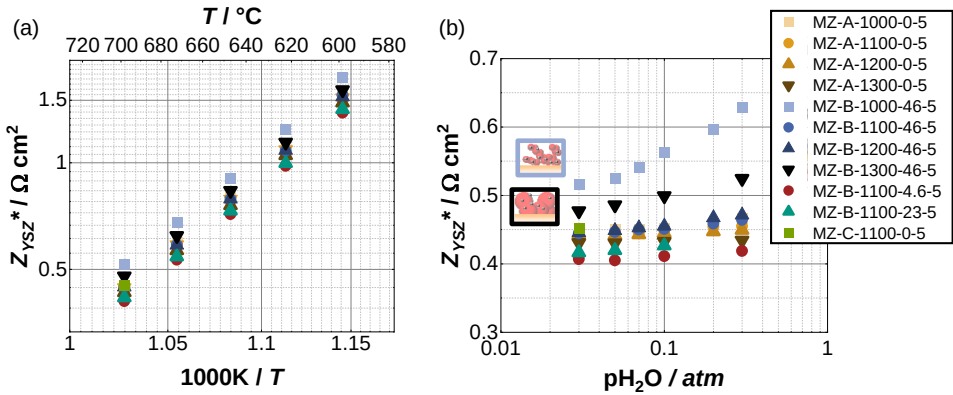


Abbildung A.2: (a) Die Aktivierungsenergie des ohmschen Widerstands Z_{YSZ}^* aller Modellelektroden ist annähernd identisch, wobei die Zellen mit Modellelektroden MZ-B-1300-46-5 und MZ-B-1000-46-5 einen konstanten Offset aufweisen. (b) Eine Wasserdampfpartialdruckvariation zeigt bei fast allen Zellen einen annähernd konstanten ohmschen Widerstand, wie es für 8YSZ erwartbar ist. Die Zellen mit den Modellelektroden MZ-B-1300-46-5 und MZ-B-1000-46-5 zeigen einen Anstieg von bis zu $100 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und deuten damit auf ein Problem hin. Die Berechnung des ohmschen Widerstands erfolgt über $Z_{YSZ}^* = Z_{\text{ges}} - Z_{\text{gas}} - Z_{\text{TLM}} - Z_{\text{HF}}$

Des Weiteren zeigt sich, hier beispielsweise für MZ-B-1000-46-5, einen Anstieg des hochfrequenten Anteils im Impedanzspektrum bis 30 % Wasserdampf in Wasserstoff (Abbildung A.3). Dieses Verhalten ist in den anderen Modellelektroden nicht sichtbar.

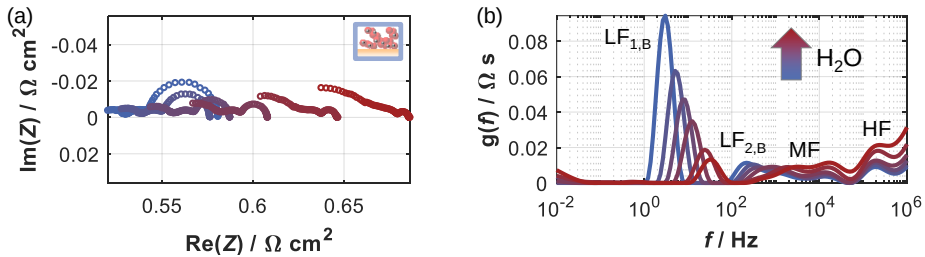


Abbildung A.3: Eine Wasserdampfvariation in Wasserstoff der Modellelektrode MZ-B-1000-46-5 bei 700°C und 97 % H_2 / 3 % H_2O bis 70 % H_2 / 30 % H_2O zeigt eine erhöhte Abhängigkeit des ohmschen Widerstands (a) und des hochfrequenten Anteils im DRT-Spektrum (b).

Der Grund für die Erhöhungen im ohmschen Widerstand und hochfrequenten Anteil des Impedanzspektrums könnte auf eine nur teilweise elektronische Aktivierung der Elektrode zurückzuführen sein. Bei niedrigen Wasserdampfgehalten (niedriger p_{O_2}) ist die elektronische Leitfähigkeit von GDC sehr hoch. Zu höheren Wasserdampfgehalten nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Dadurch sind bei höheren Wasserdampfgehalten mehr Kontaktpunkte für die vollständige Kontaktierung der Elektrode notwendig, da GDC über eine geringe elektronische Querleitfähigkeit verfügt. Da

im Falle der nichtinfiltrierten Elektrode von Typ A, diese Probleme nicht auftreten, muss es auf die Infiltration zurückzuführen sein. Eine Erklärung für die Elektrode MZ-B-1000-46-5 könnte ein geringer Porendurchmesser durch die geringe Sintertemperatur von 1000 °C sein. Einzelne größere Nickelpartikel könnten die Poren verstopfen und damit zu einer Deaktivierung von Teilen der Elektrode führen durch die Unterversorgung mit Brenngas.

Abbildung A.4 zeigt eine Abbildung aus der Masterarbeit von Marius Müller [Mü23] in der, der ohmsche Widerstand zweier identischer GDC (CGO) Elektroden bei 800 °C in verschiedenen Gaszusammensetzungen verglichen wird. Es muss beachtet werden, dass sich die beiden y-Achsen um einen Faktor 10 unterscheiden. Der Unterschied zwischen den Zellen liegt in der Kontaktierung. Während die erste Elektrode in orange ("Ni-free CGO") ohne Stromsammlerschicht direkt über ein Kontaktnetz kontaktiert ist, besitzt die zweite Elektrode in grün ("CGO with contactlayer") eine Nickel Stromsammlerschicht zwischen Elektrode und Kontaktnetz. Damit verfügt die zweite Elektrode durch die Stromsammlerschicht über deutlich mehr Kontaktpunkte. Es wird deutlich, dass der ohmsche Widerstand der ersten Elektrode stark von der Gaszusammensetzung abhängt, während die zweite einen annähernd konstanten ohmschen Widerstand aufweist. Eine Variation zwischen 3 % und 30 % weist eine Erhöhung von $0.7 \Omega \text{cm}^2$ bzw. 50 % auf, hervorgerufen durch eine nur teilweise Aktivierung der Elektrode. Auch bei 3 % H_2 in H_2O und damit einer hohen elektronischen Leitfähigkeit zeigt die Elektrode, welche mit einem Stromsammler kontaktiert ist, einen ohmschen Widerstand, welcher fast eine Größenordnung geringer ist. Eine detaillierte Beschreibung des Einflusses durch die Kontaktierung findet sich in Abschnitt A.2.

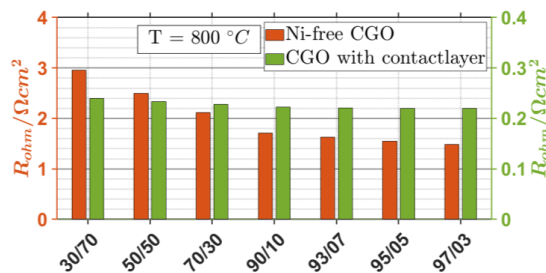


Abbildung A.4: Abbildung aus [Mü23] zeigt einen Vergleich des ohmschen Widerstands zwischen zwei identischen GDC Elektroden. Während die erste Elektrode in orange ("Ni-free CGO") ohne Stromsammlerschicht direkt über das Kontaktnetz kontaktiert ist, besitzt die zweite Elektrode in grün ("CGO with contactlayer") eine Nickel Stromsammlerschicht zwischen Elektrode und Kontaktnetz.

Die Erhöhung des ohmschen Widerstands der Modellelektrode MZ-B-1300-46-5 könnte auf die Interdiffusionsschicht zwischen GDC und YSZ zurückzuführen sein. Ab einer Sintertemperatur von 1300 °C zeigt sich eine deutliche Ausbildung dieser Interdiffusionsschicht (Abbildung 5.14),

welche eine bis zu zwei Größenordnungen geringer Leitfähigkeit aufweist [Sza18, Sza19, Tso00b].

Aufgrund der vergleichbaren Aktivierungsenergie des ohmschen Widerstands der Elektroden MZ-B-1000-46-5 und MZ-B-1300-46-5 zu den anderen untersuchten Elektrodentypen bei 97 % H_2 / 3 % H_2O , erfolgt die Analyse des Polarisationswiderstands nur über der Temperatur. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Polarisationswiderstände der Modellelektroden MZ-B-1000-46-5 und MZ-B-1300-46-5 durch den höheren ohmschen Widerstand leicht verfälscht sein könnten.

Die Änderung des Polarisationswiderstands in Abbildung A.5 zwischen den Sintertemperaturen von 1000 °C und 1200 °C bei 700 °C und 97 % H_2 / 3 % H_2O sind minimal (Abbildung A.5)). Einen Anstieg von 40 % verzeichnet die Modellelektrode MZ-B-1300-46-5. Die geringen Aktivierungsenergien der Modellelektroden mit geringer Sintertemperatur visualisieren einen starken Einfluss der Gasdiffusion auf das Gesamtspektrum. Der erhöhte Anstieg der Aktivierungsenergie der Modellelektrode MZ-B-1300-46-5 könnte auf einen stark erhöhten Ladungstransferwiderstand hinweisen. Die Aktivierungsenergie liegt dennoch unterhalb der erwarteten Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands von ca. 90 kJ mol^{-1} . Das weist darauf hin, dass die Gasdiffusion einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf das Spektrum hat.

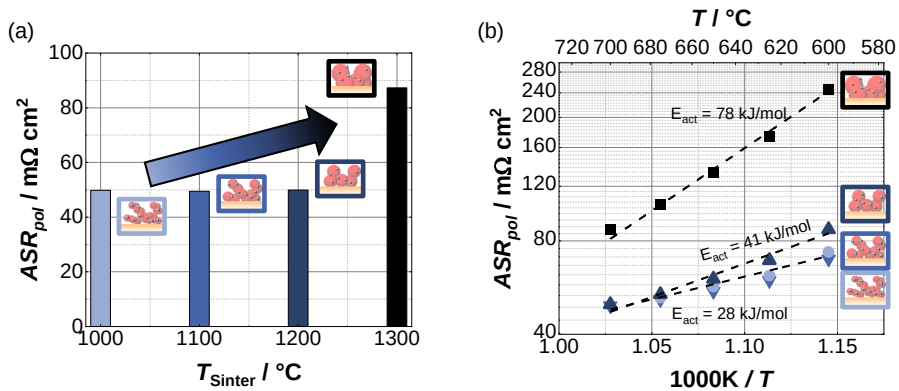


Abbildung A.5: (a) vergleicht den Polarisationswiderstand der Elektrodentypen zwischen 30 mHz und 10 kHz vermessen bei 700 °C und 97 % H_2 / 3 % H_2O . Zu höheren GDC Sintertemperaturen steigt der Polarisationswiderstand stark an. Die Aktivierungsenergie bei 97 % H_2 / 3 % H_2O steigt zu höheren Sintertemperaturen auf 78 kJ mol^{-1} an.

Die Impedanz- und DRT-Spektren während der Temperaturvariation der Modellelektrode MZ-B-1000-46-5 in Abbildung A.6 (a, e) zeigen einen nicht thermisch aktivierten Peak $\text{LF}_{1,B}$, welcher wie schon bei Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 (b, f) auf einen separaten Gasdiffusionspeak

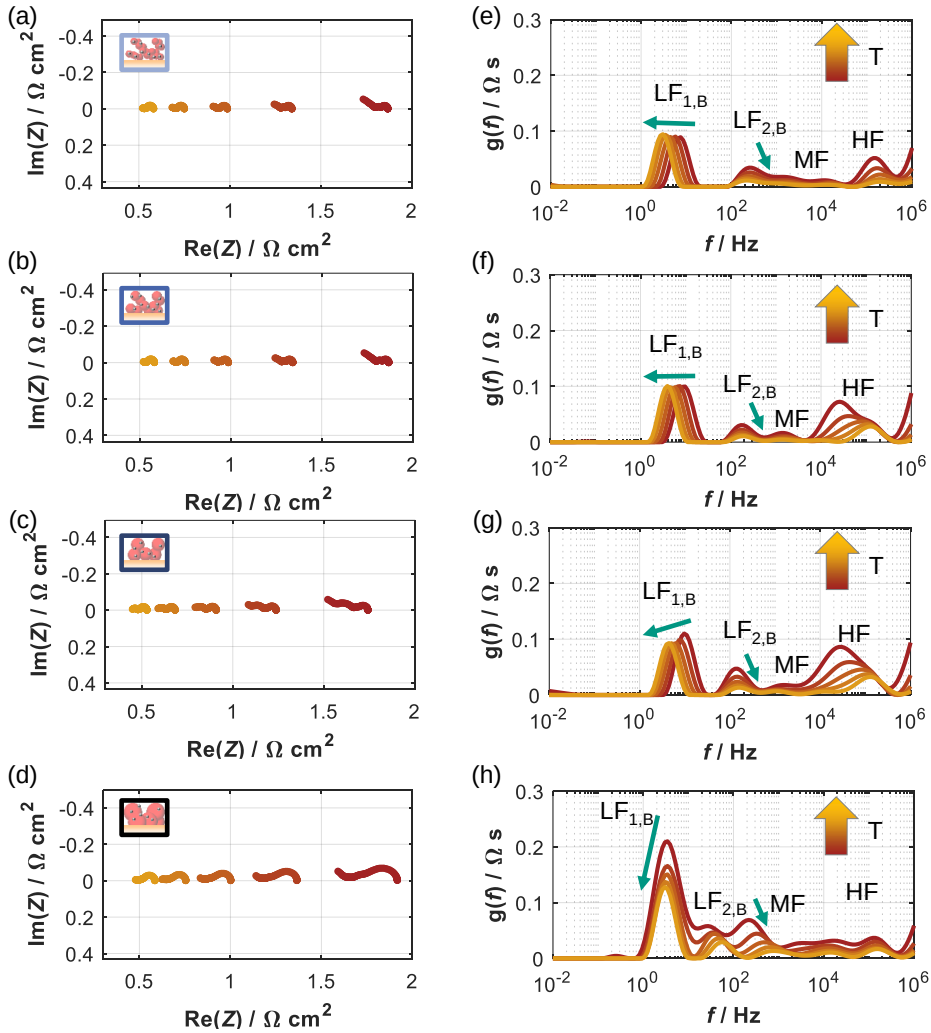


Abbildung A.6: Temperaturvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-B-1000-46-5; b, f: MZ-B-1100-46-5; c, g: MZ-B-1200-46-5; d, h: MZ-B-1300-46-5). Die Betriebstemperatur wird zwischen 600 °C und 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 97 % H₂ / 3 % H₂O variiert. Die thermische Aktivität des Widerstands von Peak LF_{1,B} nimmt dabei mit steigender Sintertemperatur und damit einhergehenden steigenden Ladungstransferwiderständen zu. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle A.2.

hinweist. Zu höheren Sintertemperaturen ist ein Einfluss der Temperatur auf die Peakhöhe zu erkennen. Während MZ-B-1200-46-5 (c, g) hauptsächlich bei geringen Temperaturen einen Einfluss zeigt, ist der Peak in MZ-B-1300-46-5 (d, h) über den gesamten Temperaturbereich thermisch

aktiviert und weist damit auf eine Überlagerung von Ladungstransferprozess und Gasdiffusion hin.

Im Vergleich zur nicht infiltrierten Modellelektrode, ist der Polarisationswiderstand deutlich weniger von der Sintertemperatur beeinflusst. Zu geringeren Sintertemperaturen sind vernachlässigbare Widerstandsänderungen in $LF_{1,B}$ und $LF_{2,B}$ erkennbar und erfordern eine detailliertere Analyse mittels eines physikalisch motivierten Modells. Auf eine Analyse der Impedanzspektren während einer Wasserdampfvariation wird an dieser Stelle, aufgrund der zuvor angesprochenen Problematik des ohmschen Widerstands, verzichtet.

Die Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess aller in diesem Abschnitt behandelten Elektroden ist in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2: Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess. *L.-transfer* steht dabei für Ladungstransferprozess, *L.-transport* für den elektronischen und ionischen Ladungstransport, *Gasdiff.* für den Gasdiffusionsprozess und *Grenzfl.* für die Verlustprozesse, welche der Grenzfläche zwischen 8YSZ und GDC zugeordnet sind.

Zelle	$LF_{1,B}$	$LF_{2,B}$	MF	HF
MZ-B-1300-46-5	Gasdiff. + L.-transfer	L.-transport	L.-transport	Grenzfl.
MZ-B-1200-46-5	Gasdiff.	L.-transfer	L.-transport	Grenzfl.
MZ-B-1100-46-5	Gasdiff.	L.-transfer	L.-transport	Grenzfl.
MZ-B-1000-46-5	Gasdiff.	L.-transfer	L.-transport	Grenzfl.

A.1.2 Analyse des Ladungstransferwiderstands

Analog zur Modellelektrode des Typs A, wird bei der Analyse der infiltrierten Modellelektrode des Typs B zuerst die Validität des Modells anhand der gemessenen Impedanzspektren überprüft. Für die Analyse des Ladungstransferwiderstands wird das physikalisch motivierte Impedanzmodell, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, durch r_{ion} , r_{el} , L_{El} , R_{gas} vor-parametriert. Die Überprüfung der Validität des Modells erfolgt wie in Abschnitt 5.2.3 bei 700 °C und 97 % H_2 / 3 % H_2O .

Abbildung A.7 und Abbildung A.8 zeigen einen Vergleich der gemessenen Impedanz / DRT in grau und dem Model-Fit in schwarz. Außerdem sind die einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Modells einzeln dargestellt. Die Gasdiffusionsverluste in blau, die Ladungstransfer- und Ladungstransportverluste in der Elektrode (TLM) in rot und die Grenzflächenverluste in grün. Der Fehler zwischen Modell und Messung ist in (c, f) in Prozent angegeben.

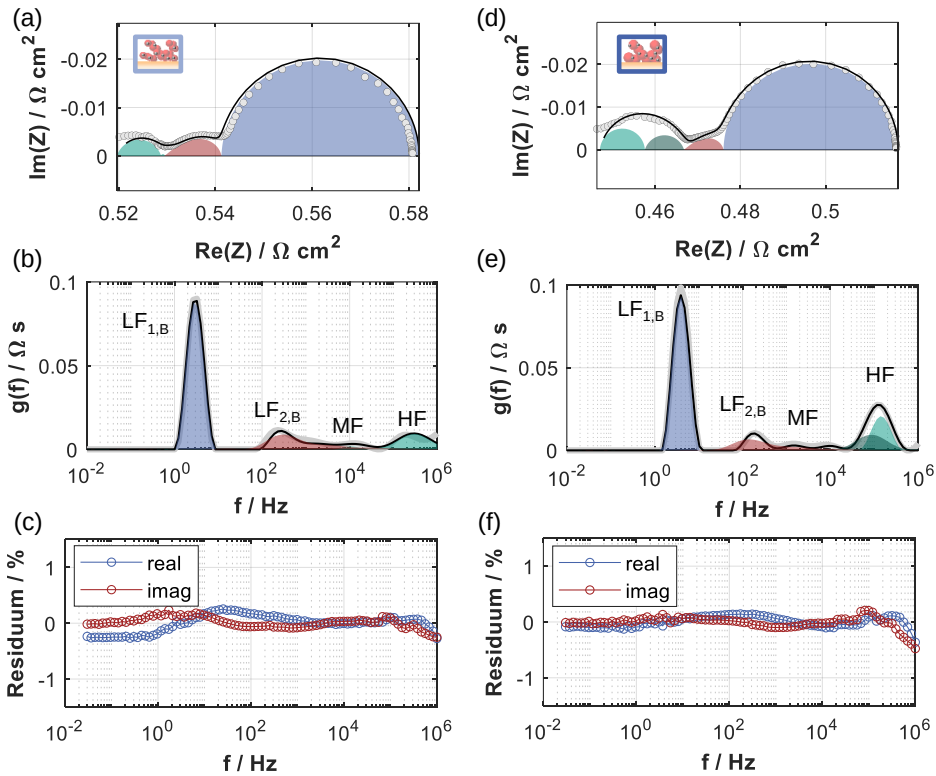


Abbildung A.7: Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Modell-Fit von MZ-B-1000-46-5 in (a-c) und MZ-B-1100-46-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Modell-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit, dem sogenannten Residuum, liegt bei < 1 %.

Bis zu einer Sintertemperatur von 1200 °C bildet die Gasdiffusion einen separaten Peak LF_{1,B} in der DRT aus (Abbildung A.7 (b, e) und Abbildung A.8 (b)). Danach steigt der Ladungstransferprozess stark im Widerstand und die charakteristische Frequenz verringert sich. Dies führt zu einem Überlapp von Gasdiffusion und Ladungstransferprozess in Abbildung A.8 (e) (y-Achse erweitert). Weiterhin liegt die Differenz zwischen Messung und Modell-Fit bis zu 1200 °C bei deutlich unter 0.5 %. Zu 1300 °C steigt der Fehler auf maximal 1 % an, was auf die komplexe Überlagerung zwischen Gasdiffusion und Elektrochemie zurückzuführen sein könnte.

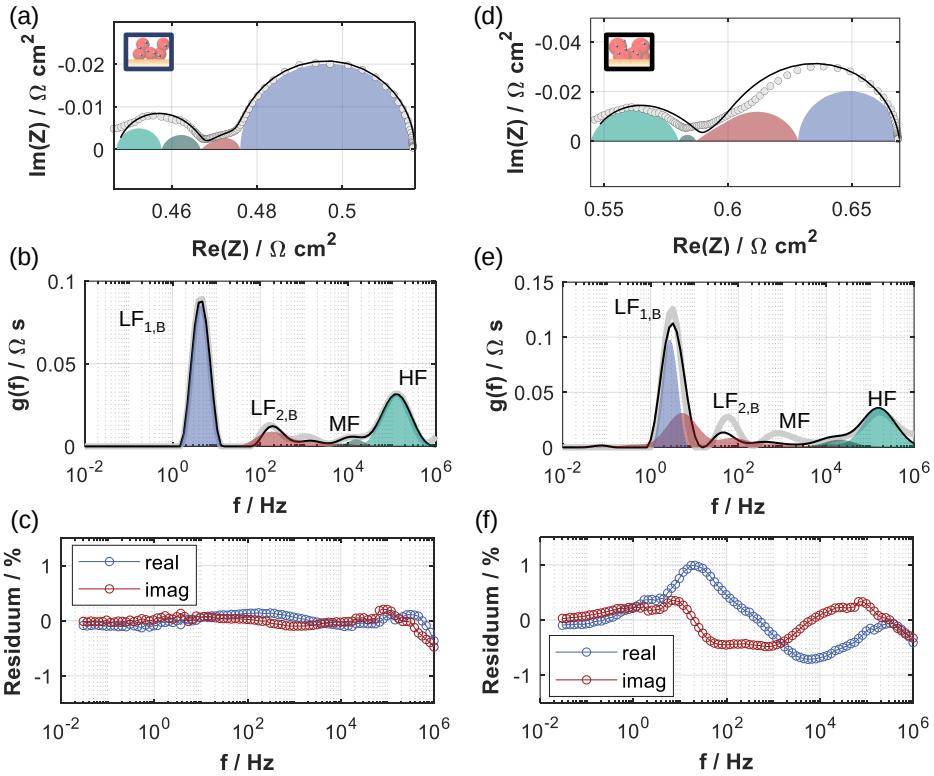


Abbildung A.8: Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Model-Fit von MZ-B-1200-46-5 in (a-c) und MZ-B-1300-46-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Modell-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdifffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit, dem sogenannten Residuum, liegt bei ≥ 1 %.

Abbildung A.9 zeigt den Einfluss der GDC Mikrostruktur auf die Parameter des Ladungstransferprozesses. Bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O (a) liegen die Widerstände der Modellelektroden gesintert bei 1000 °C bis 1200 °C sehr nahe beieinander, während der Ladungstransferwiderstand bei einer Sintertemperatur von 1300 °C stark ansteigt. MZ-B-1100-46-5 zeigt unter den vier Elektrodentypen den geringsten Ladungstransferwiderstand auf. Der Anstieg zu MZ-B-1000-46-5 könnte über die steigende GDC Oberfläche zu erklären sein. Da die gleiche Menge an Nickel infiltriert wird, steht MZ-B-1000-46-5 weniger Nickel pro GDC Oberfläche zur Verfügung was zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität führen könnte, obwohl nach Tabelle 6.1 die Sättigung bereits erreicht sein sollte. Diese Vermutung kann durch (d) durch das Auftragen des spezifischen Ladungstransferkoeffizients über der Nickelmenge pro Oberfläche bestätigt werden.

Eine weitere Erklärung könnte im geringen Porendurchmesser der GDC Elektrode liegen. Der Porendurchmesser im Bereich 10 nm bis 50 nm könnte zu gering für das Eindringen der Nickelnitratlösung sein. Weiterhin muss beachtet werden, dass durch den erhöhten ohmschen Widerstand auch der Ladungstransferwiderstand erhöht sein könnte.

Der Anstieg zu höheren Sintertemperaturen könnte mit einer Verringerung der GDC Oberfläche erklärt werden während die Nickelmenge bereits in der Sättigung ist. Zu höherer Sintertemperatur und mit geringerer GDC Oberfläche steigt die Menge an Nickel pro GDC Oberfläche. Damit steht weniger GDC Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung. Der starke Anstieg zur MZ-B-1300-46-5 könnte auch auf die Veränderung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zurückzuführen sein, wie anhand der Abbildung A.9 (d) erläutert.

Diese Annahmen über eine geringere katalytische bzw. elektrochemische Aktivität der beiden Elektroden können über (c) bestätigt werden. Der spezifische Ladungstransferkoeffizient ρ_{ct} , welcher den Ladungstransferwiderstand bezogen auf die GDC Oberfläche angibt, ist sowohl für die Elektrode MZ-B-1000-46-5, als auch für MZ-B-1300-46-5 im Gegensatz zu den beiden anderen Elektroden, erhöht.

Die Auftragung des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten ρ_{ct} , welcher den Ladungstransferwiderstand unabhängig von der GDC Oberfläche angibt, über der Nickelmenge pro Oberfläche in (d) zeigt wie erwartet einen sinkenden Widerstand zu höherer Nickelmenge pro Oberfläche bis zu einer Sintertemperatur von 1200 °C (MZ-B-1200-46-5). Der spezifische Ladungstransferkoeffizient der Elektrode MZ-B-1300-46-5 zeigt entgegen der Erwartung einen deutlich höheren Widerstand. Der Grund dafür könnte in der geringeren elektrochemischen Aktivität der Metalloxidoberfläche liegen, auf welcher die Nickelpartikel angeordnet sind. Aufgrund der hohen Sintertemperatur von 1300 °C bildet sich am elektrochemisch aktivsten Bereich der Elektrode, dem Übergang Elektrode/Elektrolyt, eine Interdiffusionsschicht aus GDC und YSZ (Abbildung 5.14) aus. Neben der um bis zu zwei Größenordnungen geringeren Leitfähigkeit gegenüber GDC bzw. YSZ [Tso00b], ist auch eine geringere elektrochemische Aktivität zu erwarten. Im Gegensatz zur Modellelektrode des Typs A, nutzt die Elektrode des Typs B aufgrund des geringeren Ladungstransferwiderstands nur ein geringes Volumen der Elektrode nahe an der Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche für die elektrochemische Reaktion. Dies könnte den verstärkten Einfluss dieser Interdiffusionsschicht auf den Ladungstransferwiderstand in Modellelektrode Typ B erklären. Die erhöhte Aktivierungsenergie könnte zusätzlich einen Aufschluss darüber geben, dass sich die Eigenschaften des Ladungstransferprozesses geändert haben. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands steigt in Ni/YSZ Brenngaselektroden auf den Bereich um 99 kJ mol⁻¹

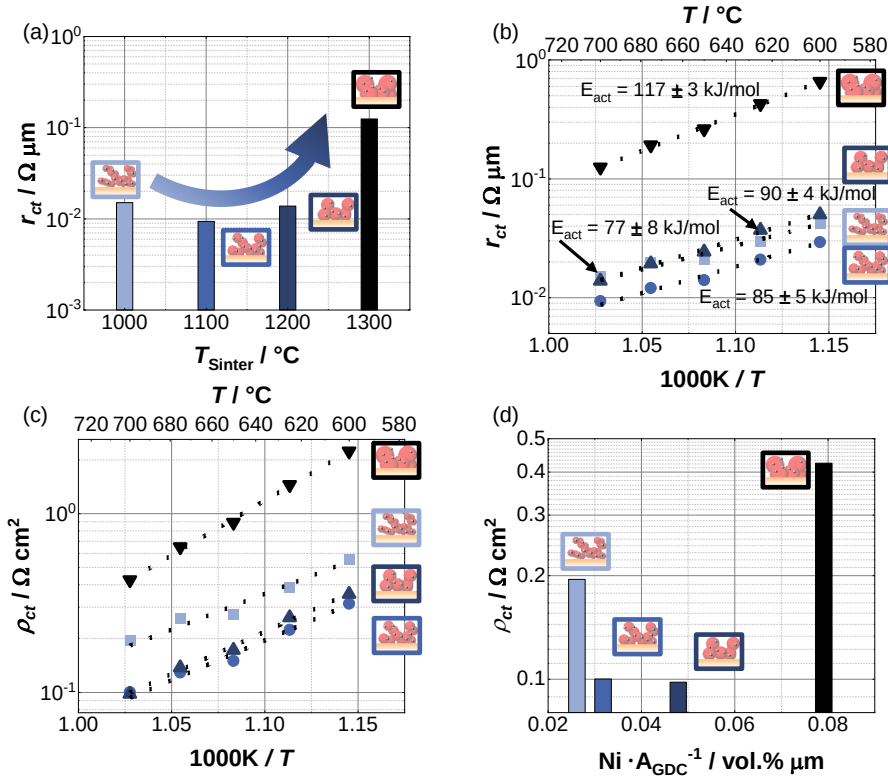


Abbildung A.9: (a) Der Ladungstransferwiderstand erhöht sich mit steigender Sintertemperatur bei 700°C in 97 % H_2 / 3 % H_2O um ca. eine Größenordnung, wobei die Widerstände zwischen 1000 °C und 1200 °C annähernd konstant sind. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen (b) ist in 97 % H_2 / 3 % H_2O schwankt und steigt zu höheren Sintertemperaturen. (c) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient weist bei einer Sintertemperatur zwischen 1100 °C und 1200 °C vergleichbare Werte auf, wobei er zu geringerem und höherer Sintertemperatur ansteigt. (d) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient über der Nickelmenge /Oberfläche sinkt von 1000 °C auf 1200 °C und steigt danach wieder an.

[Die18, Shi16]. Damit könnte die erhöhte Aktivierungsenergie (b) auf einen Ladungstransferprozess an einer Ni/GDC/YSZ Mischphase zurückzuführen sein.

Zuletzt ist der spezifische Ladungstransferkoeffizient aller Elektrodenvarianten über der Nickelmenge pro Oberfläche in Abbildung A.10 dargestellt. Die nichtinfiltrierten Elektroden des Typs A sind in einem gelb Verlauf visualisiert, wobei ein dunklerer Farbton für eine höhere Sintertemperatur steht. Die hochinfiltrierten Elektrodenvarianten des Typs B sind in blau Tönen abgebildet, wobei die Elektrodenvarianten MZ-B-1300-46-5 (dunkelster Blauton) und MZ-B-1000-46-5 (hellster Blauton) transparent visualisiert sind, aufgrund der zuvor beschriebenen Problematik.

Die leicht infiltrierten Elektroden MZ-B-1100-4.6-5 und MZ-B-1100-23-5 sind in rot bzw. grün gezeigt.

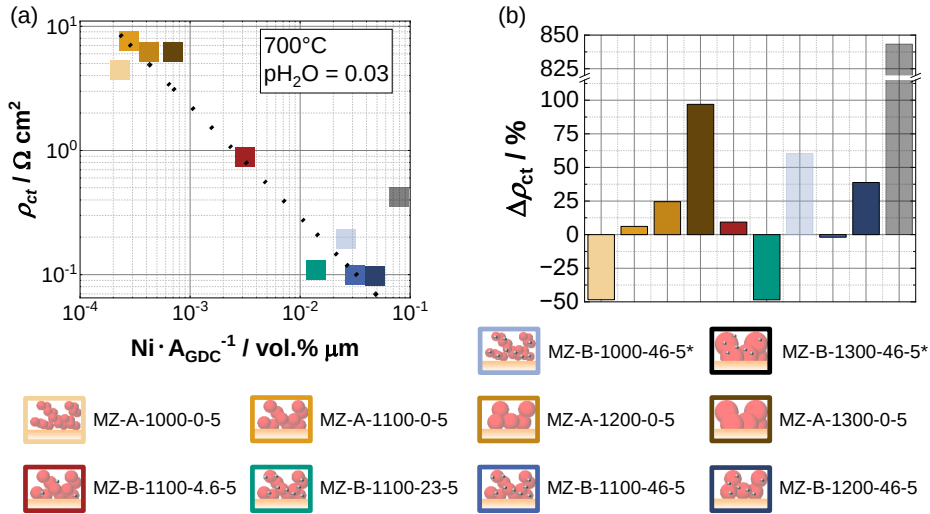


Abbildung A.10: (a) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient, dargestellt bei 700°C in 97 % H_2 / 3 % H_2O , sinkt mit steigender Nickelmenge/GDC Oberfläche. Eine Approximation durch eine Potenzfunktion zeigt deutliche Abweichungen zu den Werten aus dem CNLS-Fit (b), welche auf Grundlage der Ergebnisse dieser Dissertation nicht vollständig zu erklären sind. Für eine physikalisch sinnvolle Interpretation sind weitere mikroskopische Analysen notwendig, welche den Inhalt dieser Dissertation übersteigen.

Durch die schwarz gepunktete Linie, kann ein Trend zwischen den Elektrodenvarianten festgestellt werden, welcher einer Potenzfunktion folgt. Mit steigendem Nickelgehalt auf der GDC Oberfläche sinkt der spezifische Ladungstransferkoeffizient deutlich ab. Die Abbildung des Fehlers in (b) weist jedoch auf teilweise signifikante Abweichungen zwischen dem, aus dem Modell-Fit extrahierten Wert und der Approximation auf. Die deutliche Abweichung der Elektrode MZ-B-1300-46-5 (dunkelster Blauton) könnte wie zuvor beschrieben durch eine veränderte Reaktionsoberfläche (GDC-YSZ) und den erhöhten ohmschen Widerstand erklärt werden. Der Ausreißer von Elektrode MZ-A-1300-0-5 könnte aufgrund der hohen Sintertemperatur ebenfalls auf die Interdiffusion zwischen GDC und YSZ zurückgeführt werden.

Es bleibt zu beachten, dass für eine physikalisch sinnvolle Interpretation der Ergebnisse weitere mikroskopische Analysen der Elektrodenoberflächen notwendig sind, welche den Inhalt dieser Dissertation übersteigt. Die Nickelmenge wurde in dieser Arbeit nur theoretisch berechnet, mit

der Annahme, dass das infiltrierte Nickel während der Probenpräparation und des Betriebs vollständig in der Elektrode bleibt. Weiterhin ist anzunehmen, dass nicht nur die Nickelmenge auf der GDC Oberfläche einen Einfluss auf den spezifischen Ladungstransferkoeffizient zeigt, sondern viel mehr die Oberflächeneigenschaften wie Größe des Nickelpartikels und Abstand zwischen den Nickelpartikeln auf der GDC Oberfläche. Durch die Verwendung eines Nickelstromsammlers im Vergleich zu einem Goldstromsammel zur Kontaktierung der GDC Elektrode konnte bereits eine signifikante Reduktion des Polarisationswiderstands festgestellt werden. Dies wird im folgenden Abschnitt A.2 diskutiert. Unter dem Rasterelektronenmikroskop konnten durch die Verwendung des Nickelstromsammlers keine Nickelpartikel auf der GDC Oberfläche detektiert werden. Dies zeigt, dass bereits geringste Mengen an Nickel bzw. sehr kleine Nickelpartikel oder möglicherweise sogar eine Art Nickelfilm auf der GDC Oberfläche einen großen Einfluss auf die Oberflächenreaktion hat.

A.2 Einfluss der Kontaktierung auf die Elektrodenimpedanz

A.2.1 Ohmschen Widerstand

Zur vollständigen Aktivierung der einphasigen GDC Elektrode muss eine Stromsammlerschicht verwendet werden. Der Grund dafür liegt in der geringen Querleitfähigkeit des GDC gegenüber einem perkolierenden Ni-Cermet. Dabei muss die Stromsammlerschicht neben genügend Feststoffanteil für eine ausreichende elektronische Anbindung der GDC Elektrode auch über ausreichend Porosität verfügen, um eine Gasversorgung der GDC Elektrode zu gewährleisten. Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze getestet, wie in Tabelle A.3 gezeigt. Diese beinhalten zwei verschiedene poröse Stromsammlerschichten (Gold, Nickel), eine gesputterte Goldschicht und die Verwendung eines Goldkontaktnetzes ohne Stromsammlerschicht.

Die Überprüfung der elektronischen Anbindung der GDC Elektrode und damit die vollständige Aktivierung erfolgt durch einen Vergleich mit einer Referenzzelle (schwarz). Die Referenzzelle besteht aus einem 8YSZ Elektrolyten und symmetrischen Platin-Elektroden. Die Elektroden werden bei 1200 °C für 3 h gesintert, um eine möglichst identische thermische Vorgeschichte zu den Elektrolyten der GDC Elektroden zu erhalten. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt über Platin-Netze und stellt damit eine optimale Kontaktierung dar. Die Vermessung in Luft ergibt bei

700 °C einen ohmschen Widerstand von $0.489 \Omega \text{cm}^2$.

Tabelle A.3: Einfluss der Kontaktierung auf den ohmschen Widerstand und damit auf die elektronische Anbindung der GDC Elektrode. Die Kontaktierung des Elektrolyten mit einer Platin Elektrode und einem Platin-Netz stellt dabei die optimale Kontaktierung dar und bestimmt den ohmschen Widerstand des Elektrolyten. Gemessen wurde der Widerstand in Luft. Geringe Abweichungen im ohmschen Widerstand bei der Verwendung von Gold/Nickel Stromsammmler Schichten zeigen eine vollständige Kontaktierung der Elektroden (97/3 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$). Eine Abweichung von fast 3000 % durch die einfache Kontaktierung mit einem Goldnetz stellt eine nicht ausreichende Kontaktierung dar. Eine Kontaktierung durch eine gesputterte 150 – 180 nm dicke Goldschicht zeigt mit fast 570 % ebenfalls nicht akzeptable Abweichungen.

Elektrodentyp	Kontaktierung	Zellnummer	T / °C	$R_{\text{ohm}} / \Omega \text{cm}^2$	$\Delta R_{\text{ohm}} / \%$
MZ-A-1100-0-5	Nickel Stromsammmler	Z9 379	700	0.446	8.04
	Gold Stromsammmler	Z9 392	700	0.454	8.66
	Gold Netz	Z9 326	700	14.66	-2930.93
MZ-A-1300-0-5	Gold Stromsammmler (PVD)	Z9 328	800	3.24	-570.11
Platin Elektrode	Platin Netz	Z12 120	700	0.489	0
			800	0.364	0

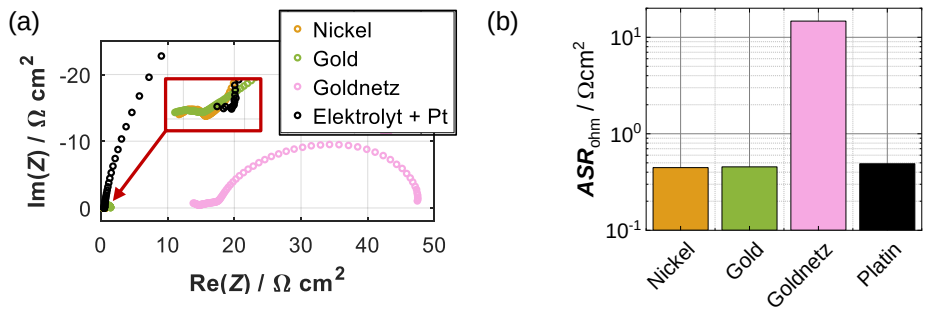


Abbildung A.11: (a) Vergleich des ohmschen Widerstandes der Zellen mit GDC Elektrode bei variierender Kontaktierung. Während eine Kontaktierung mit einem Goldnetz einen erhöhten Widerstand zu Folge hat, zeigen die Zellen welche mit einer Nickel oder Gold-Stromsammmlerschicht kontaktiert wurden einen vergleichbaren Widerstand zur Messung an einem reinen Elektrolyten mit Pt-Stromsammmlerschichten. (b) Vergleich der ohmschen Widerstände der verschiedenen kontaktierten Zellen.

Die Vermessung einer GDC Elektrode, ohne Stromsammmlerschicht zwischen Gold-Kontaktnetz und Elektrode zeigt in Abbildung A.11 eine deutliche Abweichung zur Referenzmessung (pink -

schwarz). Der Unterschied von über einer Größenordnung (Tabelle A.3) lässt darauf schließen, dass die alleinige Kontaktierung der GDC Elektrode mit dem Kontaktnetz aus 1024 Maschen pro cm^2 nicht ausreicht, um die 1 cm^2 GDC Elektrode komplett zu aktivieren [Mü23]. Mit einer Widerstandserhöhung von fast 3000 % (Tabelle A.3) ergibt sich eine aktivierte Fläche von ca. 3 %. Die Kontaktierung der GDC Elektrode durch eine gesputterte 150 – 180 nm dicke Goldschicht zeigt mit einer Widerstandserhöhung von 570 % ebenfalls nicht akzeptable Abweichungen. Mittels des Siebdruckverfahrens hergestellte und *in-situ* gesinterte Nickel bzw. Gold Stromsammlerschichten weisen dagegen einen deutlich geringeren ohmschen Widerstand auf. Beide Zellen zeigen bei 700°C und 97/3 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ einen Unterschied von kleiner 9 % zu Referenzzelle. Der leicht erhöhte Widerstand der Messung mittels Pt-Elektrode könnte auf große Poren in der Platinschicht zurückzuführen sein (Abbildung A.12 e,f). Die Paste wies während des Druckens eine niedrige Viskosität auf, welche auf ein Verdampfen des Binders zurückzuführen ist (Alter der Paste: 9 Jahre). Eine frisch hergestellte Paste sollte verbesserte Ergebnisse liefern.

Da der ohmsche Widerstand der beiden Elektroden, kontaktiert mit einer Stromsammlerschicht aus Nickel und Gold sehr vergleichbare Ergebnisse liefert und im Bereich des erwarteten Widerstands von 8YSZ liegt, werden beide Kontaktierungen als valide angesehen.

Neben der elektronischen Anbindung ist auch eine ausreichende Porosität von Wichtigkeit, um die GDC Elektrode mit ausreichend Brenngas zu versorgen. Eine Aufnahme der Nickel Stromsammlerschicht mittels des REM in Abbildung A.12 (a, b) zeigt eine offenporige Schicht, welche genügend Feststoffanteil beinhaltet für eine Kontaktierung der GDC Elektrode und dabei eine Gasversorgung der GDC Elektrode zulässt.

Die Gold Stromsammlerschicht weist gegenüber der Nickel Stromsammlerschicht weit weniger Porosität auf. Die Schicht besteht aus größeren dichten Platten in deren Zwischenraum die GDC Schicht an der Gasphase offen liegt. Die größeren ovalen Löcher in der Gold Stromsammlerschicht in (c) sind über ein Ablösen der Schicht durch Entfernen des Goldnetzes nach dem Test zu erklären. Anhand der guten Übereinstimmung des ohmschen Widerstands mit dem Elektrolitwiderstand gilt auch diese Stromsammlerschicht als geeignet für eine Kontaktierung der GDC Elektrode. Es ist jedoch mit einem erhöhten Gasdiffusionswiderstand zu rechnen.

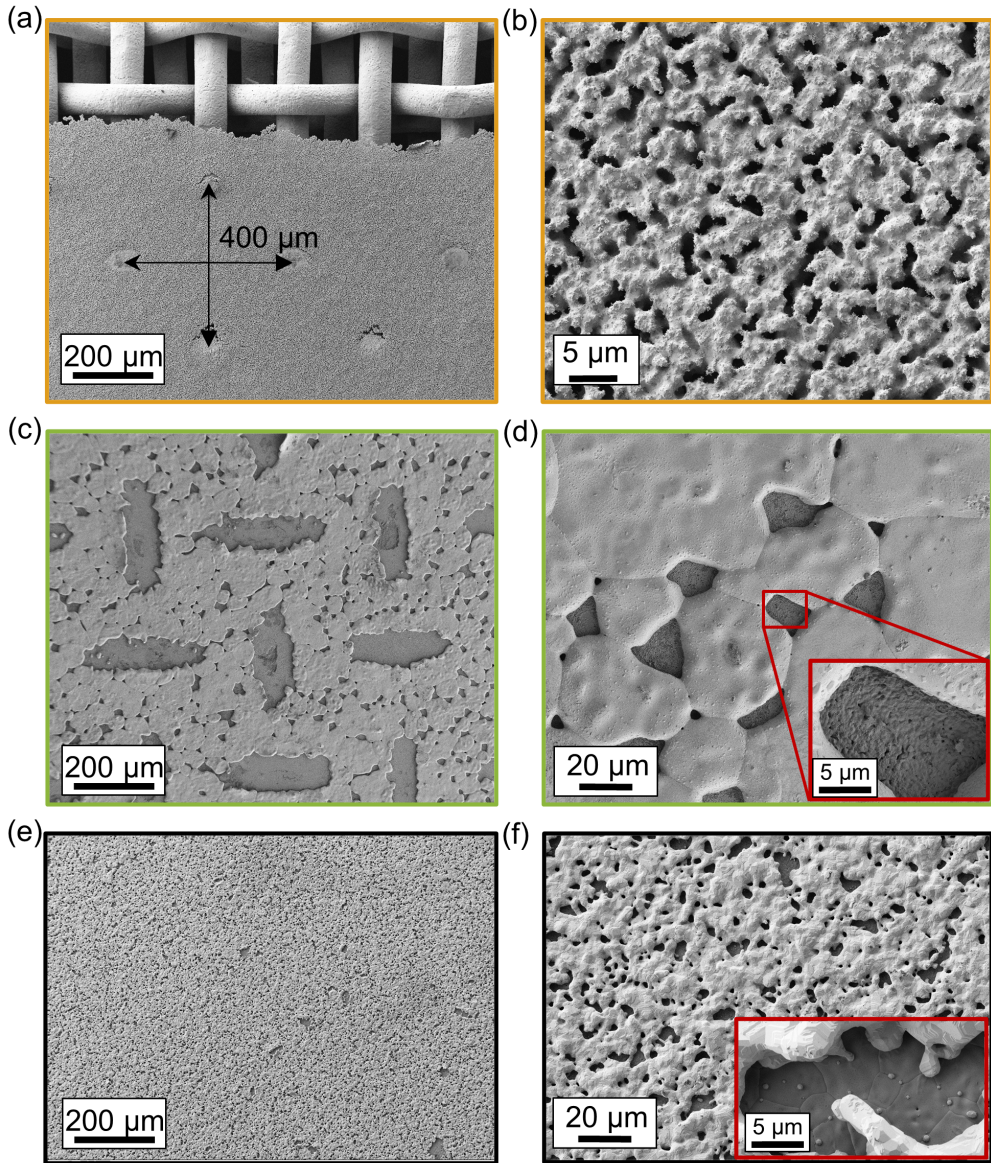


Abbildung A.12: Die Oberfläche der *in-situ* im Prüfstand gesinterten (reduzierten) Nickel (a, b) und Gold (c, d) Stromsammelerschicht aufgenommen mittels des REM. (e, f) zeigt die bei 1200 °C gesinterte Pt-Elektrode nach der Charakterisierung.

A.2.2 Polarisationswiderstand

Abbildung A.13 zeigt den Einfluss des porösen Stromsammlers auf den Polarisationsanteil der Impedanz einer GDC Elektrode gesintert bei 1100 °C.

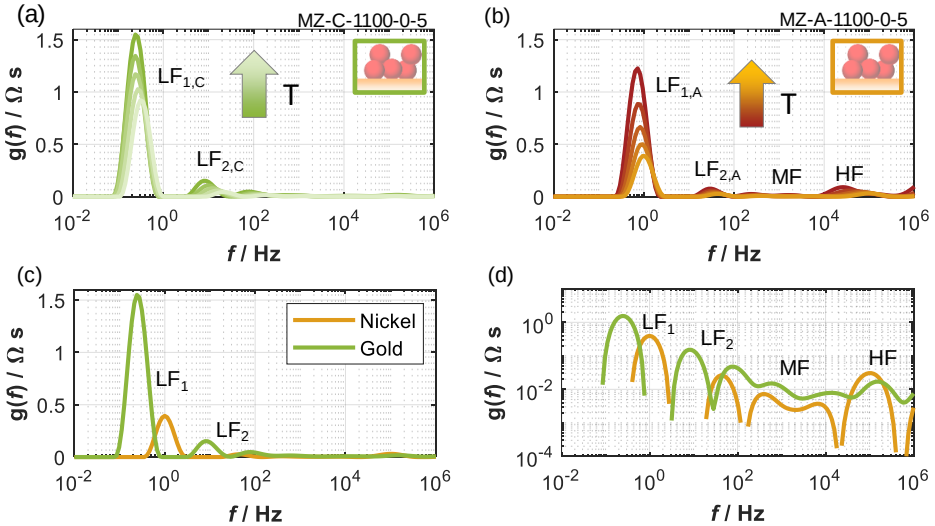


Abbildung A.13: (a) zeigt die DRT einer Temperaturvariation zwischen 700 °C und 800 °C der Modellelektrode MZ-C-1100-0-5, einer GDC Elektrode mit einer Gold-Stromsammlerschicht. In (b) ist eine Temperaturvariation der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 zwischen 600 °C und 700 °C abgebildet. Beide Modellelektroden wurden in einer Gaszusammensetzung von 97 % H₂ / 3 % H₂O vermessen. Der Unterschied im Temperaturbereich ergibt sich aus den Unterschieden im Polarisationswiderstand. Da der Widerstand der MZ-C-1100-0-5 viel höher ist als der der MZ-A-1100-0-5 wurde ein höherer Temperaturbereich gewählt. Ein Vergleich der beiden Modellelektroden findet bei 700 °C statt (c, d). Der Einfluss der Stromsammlerschicht auf den Polarisationswiderstand ist deutlich zu sehen und durch die geringe katalytische Aktivität von Gold im Vergleich zu Nickel zu erklären.

In (a) ist die DRT der Modellelektrode MZ-C-1100-0-5, einer GDC Elektrode mit einer Gold Stromsammlerschicht während einer Temperaturvariation zwischen 700 °C und 800 °C bei 97 % H₂ / 3 % H₂O abgebildet. Die höheren Temperaturen wurden aufgrund der stark erhöhten Polarisationswiderstände gewählt. In der DRT sind hauptsächlich zwei Peaks erkennbar, LF_{1,C} und LF_{2,C}, welche beide thermisch aktiviert sind. Dies deutet auf einen Überlapp von Gasdiffusion und Ladungstransferreaktion hin. Höherfrequente Peaks sind ebenfalls vorhanden, aber aufgrund des geringen Widerstandes nicht sichtbar. Um den Einfluss von Nickelresten im Prüfstand möglichst gering zu halten, wurde vor der Messung das Housing vollständig mit Salpetersäure gereinigt und bei einer Temperatur von 1400 °C für 10 h ausgeheizt. Weiterhin wurde in der Brennkammer kein Platinkatalysator verwendet, um den Einfluss von Katalysatoren möglichst gering zu halten.

Die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5, einer GDC Elektrode mit einer Nickel Stromsammerschicht, in (b) zeigt ebenfalls zwei thermisch aktivierte Peaks, $LF_{1,A}$ und $LF_{2,A}$. Aufgrund der geringen Peakhöhe sind in der linearen DRT Darstellung auch die höherfrequenten Peaks MF und HF sichtbar. Diese zeigen ebenfalls eine thermische Aktivierung. Die gute Übereinstimmung des ohmschen Widerstandes der beiden Elektrodentypen wurde bereits diskutiert und deutet bei beiden Elektrodentypen auf eine vollständige Kontaktierung hin. Der Polarisationswiderstand zeigt dagegen einen deutlichen Unterschied. In der DRT in (c, d) bei 700 °C wird deutlich, dass die niederfrequenten Peaks bei der Anwendung einer Nickel-Stromsammerschicht zu höheren Frequenzen und geringeren Widerständen verschoben sind. Der Vergleich in der logarithmischen Darstellung der DRT zeigt im mittelfrequenten und hochfrequenten Bereich vergleichbare Peakhöhen. Dieses Ergebnis zeigt, dass hauptsächlich die Elektrochemie, bzw. der Ladungstransferwiderstand deutlich durch das Nickel reduziert wurde.

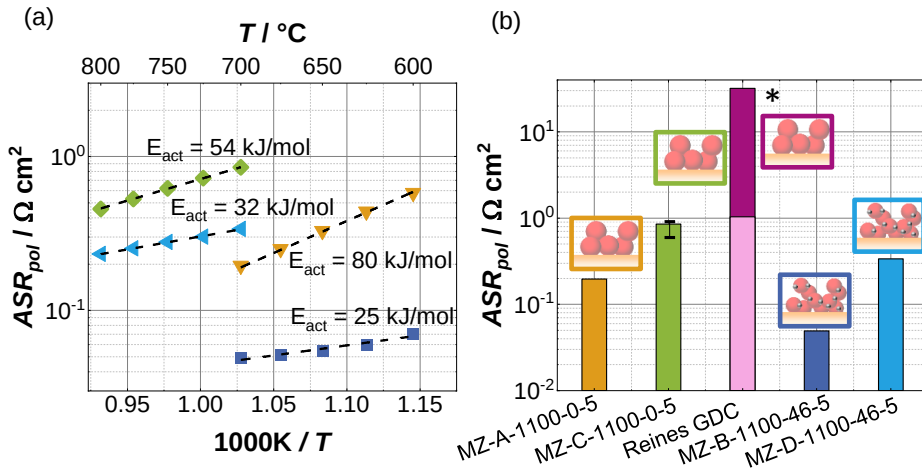


Abbildung A.14: (a) zeigt den Polarisationswiderstand der Modellelektroden mit variierendem Stromsammler im Vergleich über der Temperatur bei 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die Unterschiede in der Aktivierungsenergie verfügen über eine geringe Aussagekraft, da der Polarisationswiderstand die Summe unterschiedlicher Prozesse bildet. Der Vergleich der Modellelektroden in (b) bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Gold Stromsammerschicht führt im Vergleich zwischen MZ-A und MZ-C zu einem signifikant höheren Widerstand erklärbar durch die geringe katalytische Aktivität. Der Vergleich zu einer GDC Elektrode ohne Stromsammerschicht (*50 % H₂ / 50 % H₂O) zeigt einen deutlich höheren Widerstand (dunkel lila). Eine Korrektur durch den stark erhöhten ohmschen Widerstand zeigt einen vergleichbaren Polarisationswiderstand zu einer mit Gold kontaktierten GDC Elektrode (hell lila). Der Unterschied der infiltrierten GDC Elektroden MZ-B und MZ-D sollte größtenteils auf die Gasdiffusionsverluste zurückzuführen zu.

Ein Vergleich des Polarisationswiderstands zwischen 30 mHz und 10 kHz über der Temperatur bei 97 % H₂ / 3 % H₂O ist in Abbildung A.14 (a) dargestellt. Es ergeben sich deutliche Unterschiede in der Aktivierungsenergie der beiden Modellelektroden. Die Unterschiede in der Aktivierungsenergie verfügen über eine geringe Aussagekraft, da der Polarisationswiderstand die Summe unterschiedlicher Prozesse bildet, dennoch gibt die Darstellung Hinweise auf die Verlustanteile im Polarisationswiderstand. Mit der Annahme, dass die Aktivierungsenergie des Ladungstransferprozesses von GDC im Bereich von 85 kJ mol⁻¹ bis 93 kJ mol⁻¹ liegt, kann auf den Anteil der Gasdiffusion in den unterschiedlichen Elektroden geschlossen werden. Eine Verringerung der Aktivierungsenergie von MZ-A-1100-0-5 zu MZ-C-1100-0-5 deutet auf einen höheren Anteil an Gasdiffusion hin. Aufgrund einer höheren Aktivierungsenergie der infiltrierten Modellelektrode MZ-D-1100-46-5 mit Gold Stromsammler im Vergleich zu MZ-B-1100-46-5 mit Nickel Stromsammler lässt sich die große Differenz zwischen den Elektroden mit Gold und Nickel Stromsammler nicht mehr nur auf eine höhere Gasdiffusion durch den Gold Stromsammler erklären. Es ist bekannt, dass bei erhöhten Temperaturen Nickel und Gold eine Legierung eingehen. Diese könnte die elektrochemische Aktivität verringern und damit zusätzlich zum erhöhten Polarisationswiderstand von MZ-D-1100-46-5 beitragen.

Ein Vergleich der Modellelektroden in (b) bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O visualisiert den Unterschied im Polarisationswiderstand von einem Faktor drei bis fünf zwischen MZ-C-1100-0-5 zu MZ-A-1100-0-5. Die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 weist einen Polarisationswiderstand der Elektrode von 196 mΩcm² auf, während die Elektrode der Modellelektrode MZ-C-1100-0-5 über einen Polarisationswiderstand zwischen 600 mΩcm² bis 875 mΩcm² auf (Polarisationswiderstand der stabilsten Elektrode lag bei 850 mΩcm²) verfügt. Der Vergleich zu einer GDC Elektrode ohne Stromsammlerschicht (vermessen in 50 % H₂ / 50 % H₂O) zeigt einen deutlich höheren Widerstand von 32 Ωcm² (dunkel lila). Wie im vorherigen Kapitel gezeigt ist der ohmsche Widerstand ohne Stromsammlerschicht deutlich erhöht. Eine Korrektur des Polarisationswiderstands mittels des ohmschen Widerstand mit einem Faktor berechnet aus: $R_{\text{ohm}}(-)/R_{\text{ohm}}(\text{Gold})$ zeigt einen vergleichbaren Polarisationswiderstand (1036 mΩcm², hell lila) zu einer mit Gold kontaktierten GDC Elektrode. Dadurch kann der sehr hohe Polarisationswiderstand größtenteils auf die Kontaktierung zurückgeführt werden und die katalytische Aktivität der Gold Stromsammlerschicht ist wie zu erwarten gering [Cho19].

Die Charakterisierung der Modellelektrode MZ-C-1100-0-5 gestaltete sich herausfordernd. Weder die Stabilität während des Betriebs, noch die Reproduzierbarkeit (Differenzen im Bereich bis 300 mΩcm²) waren vergleichbar mit den Modellelektroden mit Nickel Stromsammler. Für die Analysen in diesem Kapitel wurde die stabilste der untersuchten Zellen verwendet. Der Grund für die Instabilitäten und geringe Reproduzierbarkeit könnte auf die Agglomeration der

Gold Stromsammlerschicht während des Betriebs zurückzuführen sein, deren Mikrostruktur einen hohen Einfluss auf die Gasdiffusionsverluste hat. Weiterhin könnten geringe Mengen an elektrokatalytisch aktive Partikel in die Elektrode diffundieren und in der Elektrode zu starken Verbesserungen führen. Besonders während der Einfahrprozedur bei 700 °C und 50 % H₂ / 50 % H₂O zu Beginn des Tests wurden vergleichbar starke Verbesserungen der Elektrode erreicht. Der Prüfstand wurde zwar mittels Salpetersäure und thermischer Behandlung gründlich gereinigt und auf ein Platinkatalysator in der Brennkammer verzichtet, trotzdem könnten geringe Mengen an katalytisch aktivem Material den Weg in die Elektrode finden. Aus diesem Grund wird auf eine Auswertung mittels des entwickelten Ersatzschaltbildmodells verzichtet. Dennoch zeigt diese Untersuchung, dass bereits geringste Mengen an Nickel, welche durch die Stromsammlerschicht in die Elektrode bei Typ A diffundieren einen großen Einfluss auf den Ladungstransfer- bzw. Polarisationswiderstand haben.

Zur Minimierung der Agglomeration und Verbesserung der Porosität der Gold Stromsammlerschicht wurde während der Arbeit bereits an einer verbesserten Stromsammlerschicht durch die Zugabe von 8YSZ Pulver und Kohlenstoff gearbeitet. Die Herstellung einer neuen Paste übersteigt jedoch den Inhalt dieser Arbeit und wird im Anschluss an diese Promotion weiter verfolgt.

A.3 Impedanzspektrum einer Hochtemperaturzelle

Ein vollständiges Impedanzspektrum einer Hochtemperatur-Festoxidzelle besteht aus mindestens drei Halbkreisen, wie in Abbildung A.15 gezeigt. Das dargestellte Spektrum zeigt eine Impedanz einer symmetrischen Ni/GDC Cermet Elektrode mit 3YSZ Elektrolyt vermessen bei 400 °C in 25/25/50 H₂/H₂O/N₂. Die vergleichsweise niedrigen Betriebstemperaturen führen dazu, dass hochfrequente Verlustprozesse, wie Ladungstransportprozesse, vom ohmschen Widerstandsanteil in den Polarisationsanteil wandern. Diese Ergebnisse wurden bereits in dieser Form in [Kul22, Kul23b] veröffentlicht.

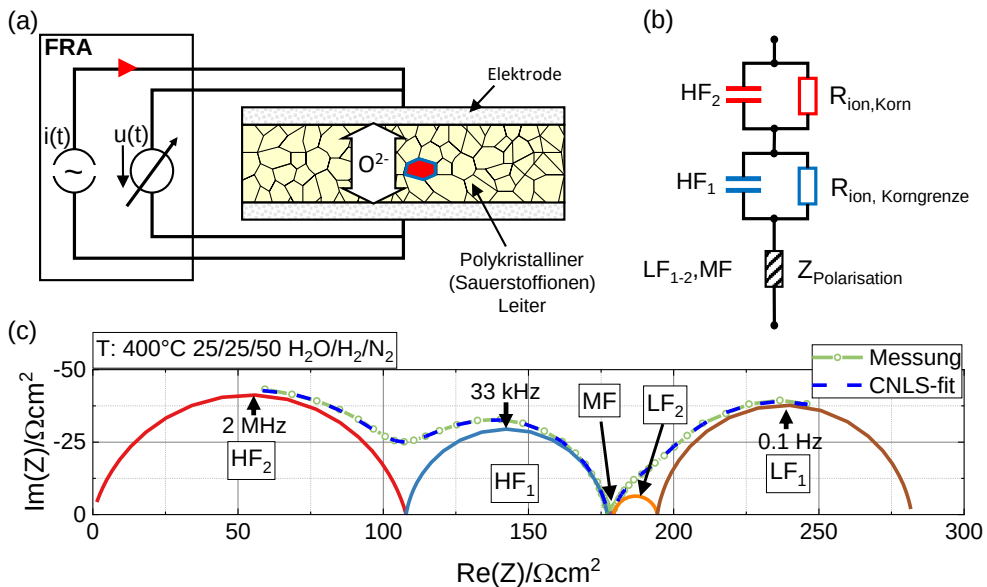


Abbildung A.15: (a) Impedanzmessung an einer Zelle bestehend aus zwei Elektroden und einem polykristallinen ionisch leitenden Elektrolyten. (b) Ersatzschaltbildmodell bestehend aus RC bzw. RQ Gliedern. (c) Impedanzspektrum einer symmetrischen Ni/GDC Cermet Brenngaselektrode mit 3YSZ Elektrolyt vermessen bei 400 °C in 25/25/50 H₂/H₂O/N₂. Verwendete Ersatzschaltbildelemente für die einzelnen Prozesse sind eingezeichnet. [Kul23b]

Abbildung A.15 (a) zeigt schematisch den Messaufbau bestehend aus einem Frequenzgang-Analysegerät (engl. *frequency response analyzer*, FRA) und einer Zelle mit zwei Elektroden und einem polykristallinen ionisch leitenden Elektrolyten, beispielsweise YSZ. Die Leitung kann wie schematisch dargestellt über die Korngrenze (blau) und über das Korn (rot) erfolgen. Die gemessene, komplexe Impedanz der Zelle kann mithilfe des Ersatzschaltbildes in (b) modelliert werden,

wobei jeder Halbkreis/Prozess im Spektrum mit einem RC/RQ Glied (ideal, real) beschreibbar ist [Sch15a]. Die beiden niederfrequenten Halbkreise mit einer charakteristischen Frequenz von < 1 kHz stellen den Polarisationsanteil der Elektrode im Spektrum dar. Dieser Anteil ist auch bei hoher Temperatur als Polarisationsanteil zu sehen. Die beiden hochfrequenten Halbkreise (2 MHz in rot, 33 kHz in blau) dagegen, sind bei hoher Temperatur nicht als Polarisationswiderstand im Impedanzspektrum sichtbar und werden dem ohmschen Widerstand zugeordnet. Sie stellen die Verluste der ionischen Leitung innerhalb des Elektrolyten als Summe der Verluste innerhalb des Korns und Korngrenze dar. Grund hierfür ist die hohe Leitfähigkeit, welche im direkten Zusammenhang mit der Frequenz und der Permittivität steht, wie in Abbildung A.16 und Gleichung A.3 dargestellt.

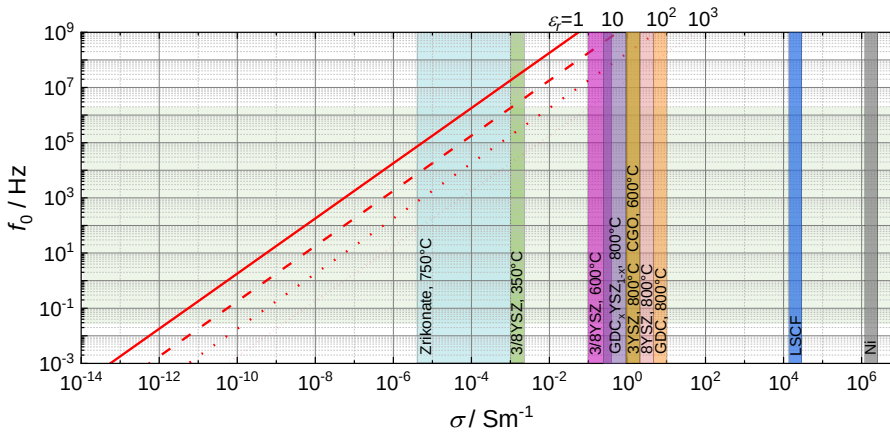


Abbildung A.16: Zusammenhang zwischen der charakteristischen Frequenz und der Leitfähigkeit eines Transportprozesses in Nickel [Pow65], 3YSZ [Sim06], GDC [Wan00, Xia02, Ste00], LSCF [Ste96] und Zweitphasen wie GDC/YSZ [Tso00b] und Zirkonate [Pou92]. Relative Permittivitäten unterhalb von 100 sind für die vorliegenden Materialien zu erwarten. [Kul23b]

Bei hoher Betriebstemperatur (800 °C) liegt die Leitfähigkeit des YSZ bei $> 1 \text{ S m}^{-1}$ und verfügt dabei über eine charakteristische Frequenz im Bereich von $> 100 \text{ MHz}$ bei einer Permittivität von 100. Der Messbereich des verwendeten Frequenzgang-Analysegeräts Solartron 1260 reicht bis maximal 10 MHz, wobei diese hohen Frequenzen zu einem deutlich höheren Messfehler führen, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben. Aus diesem Grund wird der Prozess durch die zu geringe Anregungsfrequenz nicht angeregt und trägt damit nicht zum Polarisationswiderstand bei. Wird die Betriebstemperatur jedoch sehr stark verringert, wie im Beispiel gezeigt auf 400 °C, verringert sich die Leitfähigkeit auf wenige mS m^{-1} und schiebt sich damit mit einer charakteristischen Frequenz von $< 1 \text{ MHz}$ in den Messbereich des Solartrons. Dieser Messbereich ist in Abbildung A.16 grün hinterlegt. Wie in Abbildung A.15 (c) dargestellt können damit sowohl der

Leitungsmechanismus im Korn und als auch an der Korngrenze durch eine Parallelschaltung von einer Kapazität Gleichung A.1 und einem Widerstand Gleichung A.2 beschrieben werden.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (\text{A.1})$$

$$R = \frac{d}{\sigma \cdot A} \quad (\text{A.2})$$

Die Kapazität aus Gleichung A.1 hängt sowohl von der Vakuumpermittivität ϵ_0 , der relativen Permittivität ϵ_r , als auch vom Volumen ab. Der Widerstand in Gleichung A.2 hängt neben dem Volumen von der Leitfähigkeit σ ab. Die charakteristische Frequenz des Leitungsprozesses f_0 ergibt sich im RC-Glied aus Gleichung A.3.

$$f_0 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_0} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot C} = \frac{\sigma}{2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (\text{A.3})$$

Neben der Betriebstemperatur spielt auch die spezifische Leitfähigkeit des Materials eine große Rolle. Zirkonate treten beispielsweise aufgrund ihrer sehr viel geringeren Leitfähigkeit bereits bei hoher Betriebstemperatur innerhalb des Polarisationsanteils der Impedanz auf [Gol22]. Aufgrund der sehr hohen Leitfähigkeiten von Nickel oder LSCF können elektronische Transportverluste mithilfe des vorhandenen Frequenzgenerators nicht als Polarisationswiderstand im Impedanzspektrum aufgelöst werden.

Für weitere Informationen und Analysen wird auf [Kul23b] verwiesen.

A.4 Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die Elektrodenimpedanz

Wie schon im Laufe der Arbeit beschrieben, stellt die Vergiftung durch Schwefelwasserstoff einen zentralen Degradationsmechanismus der Festoxidzelle dar. Besonders für die Anwendung als Brennstoffzelle mit kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen wie Erdgas, muss eine gewisse Schwefeltoleranz der Elektroden für eine technisch sinnvolle Anwendung gegeben sein. Der Einfluss von Schwefelwasserstoff auf die Zellimpedanz wird in zwei unterschiedlichen Betriebsbedingungen analysiert. Im ersten Teil des Kapitels erfolgt die Analyse der GDC Elektroden der Typen A-C bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit 0.05 ppm H_2S . Der zweite Betriebspunkt simuliert ein Model-Dieselreformat ohne CO/CO_2 bei 600 °C in 25 %/25 %/50 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit 0.1 ppm H_2S . Dieser Betriebspunkt enthält sowohl eine Analyse der GDC-Elektroden des Typs A und B, als auch der Ni/GDC Cermet Elektroden [Kul23c, Kul24] (Pastenherstellung und Zellherstellung teilweise am Forschungszentrum Jülich).

A.4.1 Betrieb bei 700 °C

Für die Analyse und den Vergleich der Schwefeltoleranz der verschiedenen Modellelektroden zeigt Abbildung A.17 den Polarisationswiderstand, berechnet zwischen 30 mHz und 10 kHz, aller Elektroden über der Zeit. Vor der Beaufschlagung mit H_2S zum Zeitpunkt $t = 0\text{h}$ erfolgt eine Überprüfung der Alterung bzw. Stabilität der Elektroden über 24 h in Schwefelwasserstoff-freier Atmosphäre. Nur bei einer vernachlässigbaren Alterung, kann der Anstieg während der Vergiftung ausschließlich dem Schwefelwasserstoff zugeordnet werden. Während der Vergiftung weisen alle Elektroden ein ähnliches Verhalten über der Zeit auf, wobei die GDC Elektrode mit Gold Stromsammler (MZ-C-1100-0-5, grün) den geringsten Einfluss zeigt.

Obwohl zum Zeitpunkt $t = 0\text{h}$ der Schwefelwasserstoff dazugeschaltet wird, findet die Erhöhung des Polarisationswiderstands erst nach ca. 7 h statt. Begründet werden kann dies durch eine Ablagerung von Schwefel an den keramischen Zuleitungen und im Nickel Stromsammler bevor er die Elektrode erreicht. Durch die geringen Mengen an H_2S von 0.05 ppm im Brenngas verzögert sich der Einfluss auf die Impedanz im Vergleich zu höheren Mengen, wie in Abbildung A.23 mit 0.1 ppm. Der Anstieg des Widerstands von Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 in blau in Abbildung A.17 erfolgt im Vergleich zu den anderen Elektroden zu einem früheren Zeitpunkt. Dies ist auf eine andere Vorgeschichte zurückzuführen. Diese Elektrode wurde vor der Vergiftung mit 0.05 ppm bereits mit 0.01 ppm vergiftet. Diese Menge an Schwefelwasserstoff zeigte keinen

Einfluss auch die Zellimpedanz, weshalb der Durchfluss erhöht wurde. Trotz der geringen Menge an Schwefelwasserstoff wurde die Zuleitungen und evtl. auch die Nickel-Stromsammlerschicht bereits mit geringsten Mengen an Schwefel bedeckt, wodurch die nachfolgende Vergiftung mit 0.05 ppm schneller erfolgte. Eine stärkere Auswirkung durch die vorherige Vergiftung kann nach [Han08] ausgeschlossen werden.

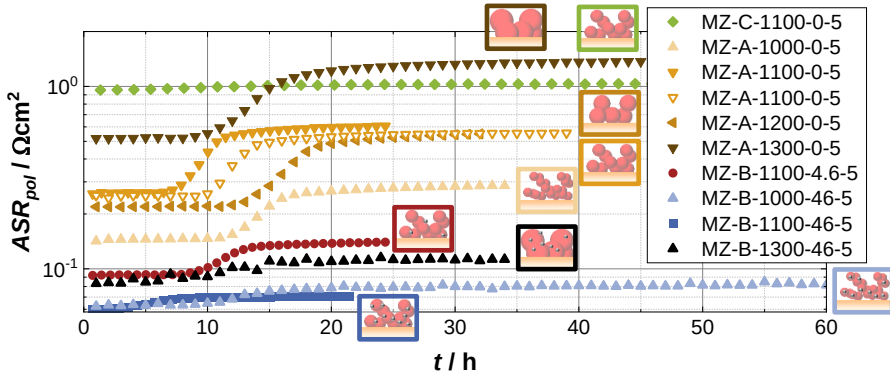


Abbildung A.17: Die Auftragung des Polarisationswiderstands verschiedener Elektrodentypen während einer Schwefelvergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit 0.05 ppm H_2S zeigt vergleichbares Verhalten der Elektroden. Nach der Zugabe von Schwefelwasserstoff in das Brenngas dauert es wenige Stunden bis der Polarisationswiderstand einen abrupten Anstieg erfährt. Gegen Ende des Experiments stellt sich ein konstanter Widerstand ein. Die Elektrode des Typs C, welche theoretisch kein Nickel enthält, zeigt wie erwartet den geringsten Einfluss.

Da der initiale Polarisationswiderstand stark zwischen den Elektrodentypen variiert (Tabelle A.4), ist in Abbildung A.18 der relative Anstieg des Polarisationswiderstands über der Zeit, normiert auf den ersten Wert zum Zeitpunkt $t = 0\text{h}$, dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass der Widerstand der GDC Elektrode mit Gold Stromsammler (MZ-C-1100-0-5) nur minimal mit $< 10\%$ über der Zeit ansteigt. Dieser minimale Anstieg könnte auf das nicht vorhandene Nickel zurückzuführen sein. Aus der Literatur ist bekannt, dass in Nickel basierten Brenngaselektroden, die Dreiphasengrenze zwischen Nickel, ionischer Phase und Gasphase blockiert wird und damit den Ladungstransferwiderstand erhöht [Han08, Hun90, Bar01]. Da in dieser Elektroden theoretisch kein Nickel vorhanden ist, weist diese Messung auf eine hohe Schwefeltoleranz des reinen GDCs hin. In der Literatur wird die erhöhte Schwefeltoleranz darauf zurückgeführt, dass sich der adsorbierte Schwefel in das GDC einbaut [Mul07] und damit die GDC Oberfläche für die Reaktion vollständig zur Verfügung steht.

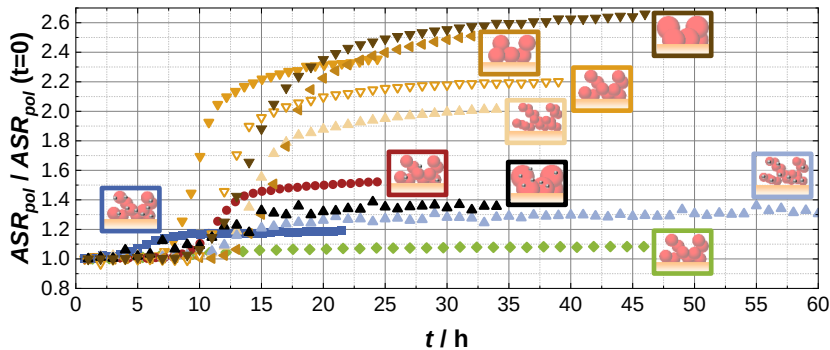


Abbildung A.18: Der relative Anstieg des Polarisationswiderstands über der Zeit während der Schwefelvergiftung bei 700 °C in 89%/3%/8 % H₂/H₂O/N₂ mit 0.05 ppm H₂S zeigt den geringsten Anstieg in der Modellelektrode des Typs C. Werden die Elektroden durch einen Stromsammelner aus Nickel kontaktiert, verringert sich die Schwefeltoleranz mit sinkendem Nickelgehalt. Die Modellelektroden des Typs A zeigen eine Verringerung der Schwefeltoleranz mit steigender GDC Oberfläche.

Tabelle A.4: Polarisationswiderstände der vermessenen Elektrodentypen bei 700 °C zu Beginn und Ende des Betriebs, sowie die Degradation durch die Vergiftung.

	$ASR_{pol}/\Omega\text{cm}^2$	$ASR_{pol}(0.05\text{ ppm})/\Omega\text{cm}^2$	$ASR_{pol}(0.05\text{ ppm})/ASR_{pol}$
MZ-A-1300-0-5	0.52	1.37	2.66
MZ-A-1200-0-5	0.22	0.56	2.51
MZ-A-1100-0-5	0.25	0.56 - 0.61	2.20 - 2.35
MZ-A-1000-0-5	0.14	0.29	2.01
MZ-B-1300-46-5	0.08	0.11	1.36
MZ-B-1100-46-5	0.06	0.07	1.19
MZ-B-1000-46-5	0.06	0.08	1.31
MZ-B-1100-4.6-5	0.09	0.14	1.52
MZ-C-1100-0-5	0.96	1.04	1.08

Die identische GDC Elektrode mit Nickel infiltriert und einem Nickelstromsammelner kontaktiert (MZ-B-1100-46-5) zeigt ebenfalls nur eine leichte Erhöhung des Polarisationswiderstands von 19 %. Mit sinkendem Nickelgehalt scheint der Einfluss auf den Polarisationswiderstands anzusteigen, von MZ-B-1100-46-5 (19 %) über MZ-B-1100-4.6-5 (52 %) zu MZ-A-1100-0-5 (>120 %). Eine Verringerung der Sintertemperatur von GDC in Typ A (MZ-A-1000-0-5) und einer damit verbundenen Erhöhung der GDC Oberfläche wirkt sich nicht nur positiv auf den Polarisationswiderstand im unvergifteten Zustand aus, sondern auch im vergifteten Zustand zeigt sich eine Erhöhung der Schwefeltoleranz gegenüber MZ-A-1100-0-5. Modellelektroden des Typs A mit höherer Sintertemperatur zeigen eine geringere Toleranz gegenüber Schwefel (101 % ... 166 %).

Die verringerte Oberfläche des GDCs könnte zu einer verringerten Aufnahme von Schwefel in das Material führen. Die Veränderung der Sinter Temperatur von GDC in Typ B zeigt im vergifteten Zustand keine signifikanten Unterschiede im Polarisationswiderstand (19 % ... 31 %). Dies und die grundsätzlich geringere Auswirkung von Schwefelwasserstoff auf den Polarisationswiderstand der infiltrierten Elektroden (Typ B) könnte durch einen höheren Anteil der Gasdiffusionsverluste zurückzuführen sein, welche sich durch die Zugabe von Schwefel nicht signifikant verändern sollten.

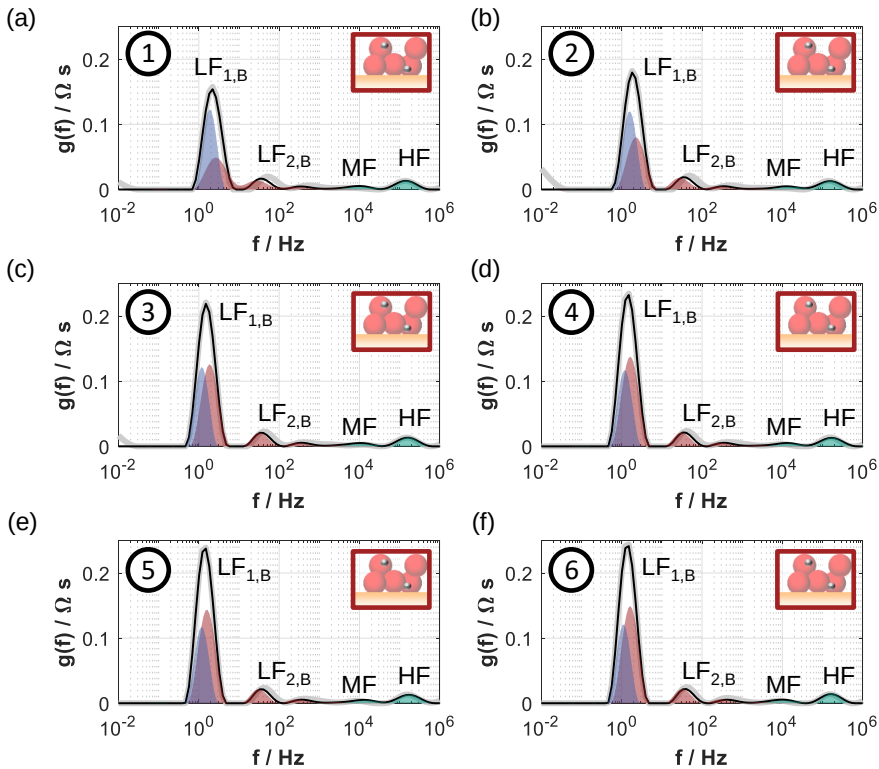


Abbildung A.19: Gemessene DRT-Spektren (grau) und deren Modell-Fit (schwarz) zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Vergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit 0.05 ppm H_2S . Die Modellelektrode MZ-B-1100-4.6-5 zeigt zu Beginn einen dominierenden Gasdiffusionsverlust in $\text{LF}_{1,\text{B}}$ (a). Über der Zeit (a bis f) erhöht sich der Ladungstransferwiderstand (rote Fläche) und dominiert zum Schluss den Gasdiffusionsverlust (blau gefärbte Fläche) und damit Peak $\text{LF}_{1,\text{B}}$.

Die Anwendung des, in dieser Arbeit entwickelten, physikochemischen Ersatzschaltbildmodells ermöglicht die separate Analyse des Ladungstransferwiderstands über der Zeit während der Schwefelvergiftung. Abbildung A.19 zeigt die DRT Spektren (grau) und deren Modell-Fit

(schwarz) zu verschiedenen Zeitpunkten während der Vergiftung. Neben des Fits des kompletten Spektrums, sind die einzelnen Ersatzschaltbildelemente abgebildet. Das hier abgebildete Beispiel der Elektrode MZ-B-1100-4.6-5 weist eine deutliche Überlagerung von Gasdiffusion (blau eingefärbt) und Elektrochemie (rot eingefärbt) in Peak $LF_{1,B}$ auf. Aus der Abbildung wird deutlich, dass zu Beginn der Vergiftung die Gasdiffusion den Peak dominiert. Mit der Zeit in einer Atmosphäre mit Schwefelwasserstoff wird der Ladungstransferprozess deutlich gehemmt und nimmt einen immer größeren Anteil des Peaks $LF_{1,B}$ ein. Zuletzt übersteigt der Ladungstransferwiderstand den Gasdiffusionswiderstand und dominiert Peak $LF_{1,B}$.

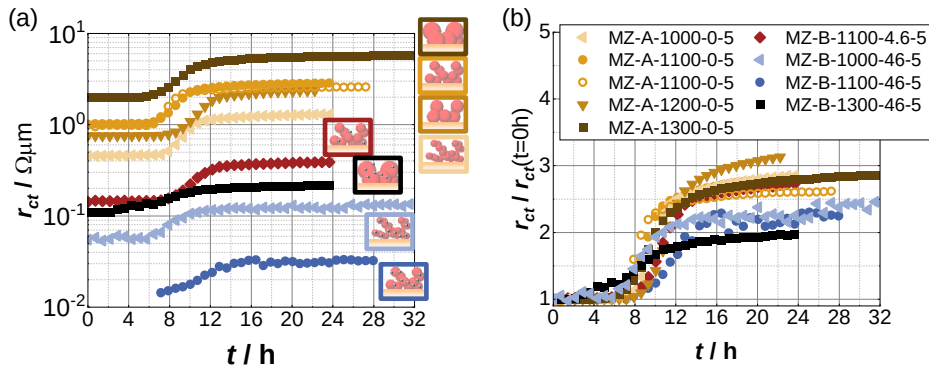


Abbildung A.20: Die Auftragung des Polarisationswiderstands verschiedener Elektrodentypen während einer Schwefelvergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % $H_2/H_2O/N_2$ mit 0.05 ppm H_2S zeigt vergleichbares Verhalten der Elektroden. Nach der Zugabe von Schwefelwasserstoff in das Brenngas dauert es wenige Stunden bis der Ladungstransferwiderstand einen abrupten Anstieg erfährt. Gegen Ende des Experiments stellt sich ein konstanter Widerstand ein. Der Ladungstransferwiderstand der Elektrode MZ-B-1100-46-5 zeigt den geringsten Widerstand vor und während der Vergiftung. Mit sinkendem Nickelgehalt und sinkender GDC Oberfläche erhöht sich der Widerstand. Der Anstieg des Widerstands normiert auf den Wert bei $t = 0h$ weist in der hochinfiltrierten GDC Elektroden (MZ-B) Werte zwischen 200 % bis 250 % auf und zeigt damit eine leicht höhere Schwefeltoleranz gegenüber der Elektroden des Typ A, welche Erhöhungen von 250 bis 300 % erfahren.

Der aus den Fitdaten extrahierte Ladungstransferwiderstand r_{ct} ist in Abbildung A.20 für einige der untersuchten Elektrodentypen abgebildet. Abbildung A.20 (a) zeigt den absoluten r_{ct} über der Zeit. Bei allen Elektroden ist ein ähnliches Verhalten sichtbar. Nach der Zugabe von Schwefelwasserstoff zum Zeitpunkt Null, dauert es zwischen 6 und 8 h bis der Ladungstransferwiderstand ansteigt. Eine signifikante Erhöhung des Ladungstransferwiderstands erfolgt über etwa 5 bis 6 h, gefolgt von einer Stabilisierung im vergifteten Zustand. Der Verlauf der Elektrode MZ-B-1100-46-5 wurde aufgrund der zuvor erwähnten Vorgeschichte in der Zeitachse verschoben. Der Vergleich des relativen Anstiegs des Ladungstransferwiderstands über der Zeit in (b) zeigt geringe Unterschiede zwischen den Elektroden. Die hochinfiltrierten GDC Elektroden (MZ-B) zeigen mit einem Anstieg von ca. 200 % bis 250 % eine leicht höhere Schwefeltoleranz gegenüber der

Elektroden des Typ A, welche Erhöhungen von 250 bis 300 % aufweisen. Der zuvor beschriebene Anstieg der Schwefeltoleranz der Modellelektrode A mit sinkender Sintertemperatur ist hier nicht mehr zu sehen. Außerdem zeigt MZ-B-1100-4.6-5 einen ähnlichen Anstieg wie die Modellelektroden des Typs A. In der Betrachtung des Polarisationswiderstands (Abbildung A.18) waren deutliche Unterschiede zu erkennen. Der Grund dafür liegt im Anteil der Gasdiffusion zum Gesamtpolarisationswiderstand. Dieser steigt mit der Verringerung der Sintertemperatur und dem Einbringen von Nickel. Diese Untersuchung verdeutlicht die Vorteile der Verwendung des Kettenleitermodells und die Wichtigkeit des Einsatzes für eine aussagekräftige Interpretation von Impedanzspektren.

A.4.2 Betrieb bei 600 °C

Die Untersuchungen der Schwefeltoleranz bei 600 °C erfolgen in einem Modell-Diesel-Reformat mit 25 %/25 %/50 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$. Dabei wird CO durch H_2 und CO_2 durch H_2O ersetzt. CO und CO_2 wurden vermieden, um zusätzliche Effekte neben der Schwefelvergiftung durch die Wassergas-Shift-Reaktion zu vermeiden [Kro12, Hag13, He08]. Der Schwefelgehalt variiert zwischen 0.1 und 1 ppm H_2S . Damit liegt der Schwefelgehalt im Bereich des Schwefelgehalts von entschwefelten kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen [Bri11]. Der relativ geringe Gehalt wurde auch hier gewählt, um die Vergiftung zu verlangsamen und den Einfluss auf das Spektrum besser untersuchen zu können. Die Wahl der Temperatur wurde durch den Trend der Firmen Robert Bosch GmbH (bis Anfang 2025)) und Ceres Power Ltd. zu geringen Betriebstemperaturen motiviert [Lea13, Lea21]. Zu den in dieser Arbeit untersuchten einphasigen GDC Elektroden, erfolgt hier ein Vergleich zu Ni/GDC Cermet Elektroden, wie sie in der Industrie Anwendung finden. Diese Ergebnisse wurden bereits in dieser Form in [Kul23c, Kul24] veröffentlicht.

Abbildung A.21 und Abbildung A.22 zeigen die DRT Spektren von vier verschiedenen Modellelektroden. Neben der einphasigen GDC Elektroden in (b) MZ-A-1200-0-5 und (d) MZ-B-1200-46-5 werden zwei Ni/GDC Cermet Elektroden untersucht. Diese unterscheiden sich im Aufbau der Zelle. Die Modellelektrode in (a) verfügt über den Aufbau Ni/GDC - 8YSZ - Ni/GDC. Die Modellelektrode in (c) enthält zusätzlich eine poröse GDC Zwischenschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt und ist zusätzlich mit einer Nickel Stromsammlerschicht versehen (Ni - Ni/GDC - GDC - 8YSZ - GDC - Ni/GDC - Ni). Weitere Details zur Herstellung und Mikrostruktur sind in [Kul23c, Kul24] zu finden.

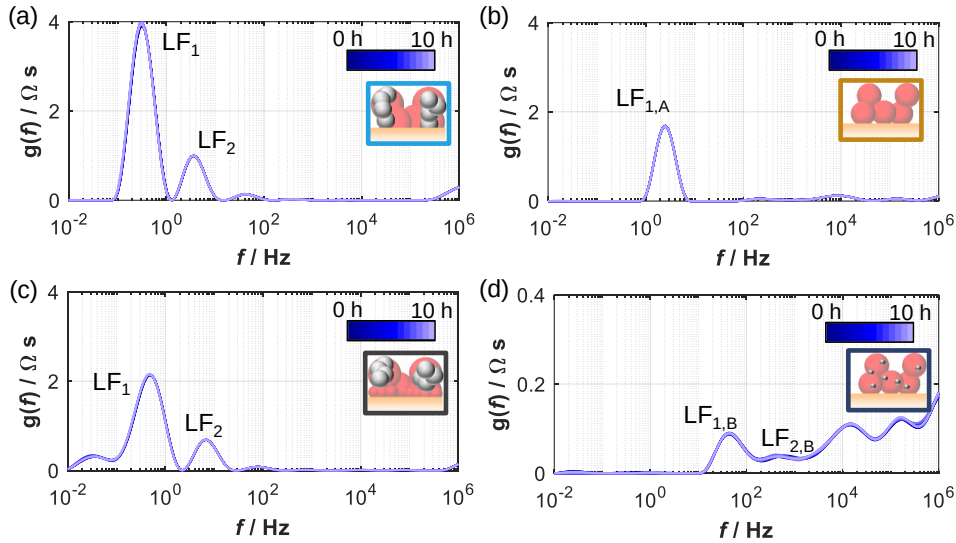


Abbildung A.21: DRT Spektren der vier Elektrodenvarianten vor der Schwefelvergiftung bei 600 °C in 25 %/25 %/50 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$. [Kul24]

Um eine Stabilität im schwefeldfreien Betrieb aller Elektrodentypen zu garantieren, erfolgt im ersten Schritt der Untersuchung, ein Betrieb in schwefeldfreiem Brenngas über 10 h. Nur wenn die Elektroden in schwefeldfreiem Brenngas eine vernachlässigbare Alterung aufweisen, kann im folgenden Schwefeltest die Erhöhung des Polarisationswiderstands ausschließlich auf den Schwefelwasserstoff zurückgeführt werden. Diese Spektren werden in blau in Abbildung A.21 dargestellt.

Mit Beginn der Schwefelbeaufschlagung sind die DRT Spektren in einem rot-Verlauf dargestellt (Abbildung A.22). Die Ni/GDC Elektrode ohne GDC Zwischenschicht zeigt das zu erwartende Verhalten einer Ni/GDC Elektrode. Der Anstieg des Polarisationswiderstands ist hauptsächlich in Peak LF_1 sichtbar und bestätigt den Überlapp von Gasdiffusion und Ladungstransfer im niederfrequentesten Peak. Peak LF_2 dagegen ist nur gering beeinflusst und wird daher keinem Oberflächenprozess zugeschrieben. Durch die Anwendung einer GDC Zwischenschicht und einer Nickel Stromsammlerschicht in (c) kann der Einfluss auf den Polarisationswiderstand der Ni/GDC Cermet Elektrode deutlich gesenkt werden. Dieser Trend ist vergleichbar mit Untersuchungen bei 750 °C [Web16, Web17]. Der Grund für die höhere Schwefeltoleranz könnte auf die fehlenden Dreiphasengrenzen zwischen Nickel - YSZ - Gasphase zurückzuführen sein. Wenn Ni/GDC direkt auf YSZ aufgebracht wird, bilden die aktivsten Dreiphasengrenzen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Dreiphasengrenze mit YSZ, welche deutlich sensibler auf Schwefel reagiert. Eine weitere Erklärung könnte auf die Bildung von kleinen Nickelpartikeln auf der GDC

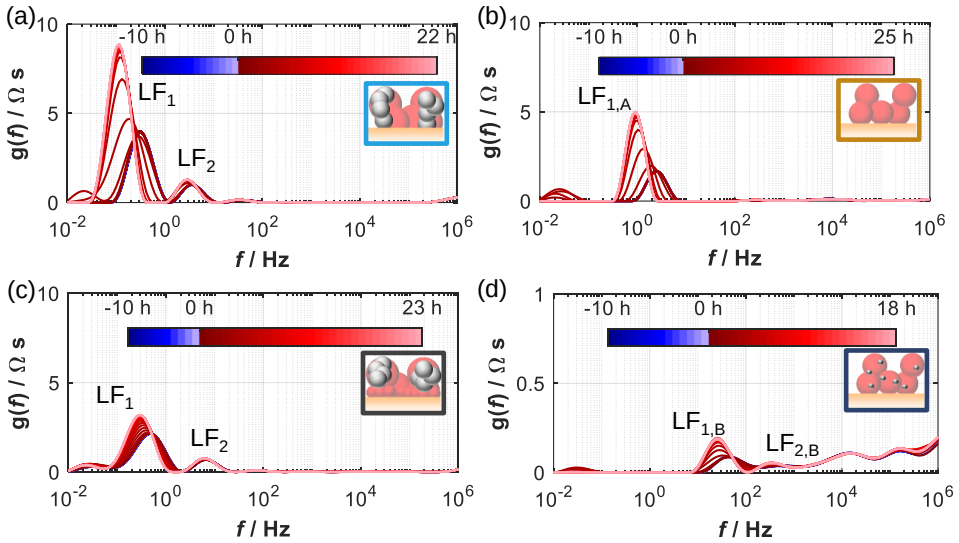


Abbildung A.22: DRT Spektren der vier Elektrodenvarianten während der Schwefelvergiftung bei 600 °C und 0.1 ppm H₂S in 25 %/25 %/50 % H₂/H₂O/N₂. Die Spektren in blau zeigen die Referenzmessungen vor der Vergiftung. Ab t=0h wird H₂S in das Brenngas gegeben, welches zu einem Anstieg des Polarisationswiderstands (rote Spektren) führt.[Kul24]

Oberfläche nahe der Grenzfläche sein. Der aktivste Bereich der Elektrode würde dann einer Modellelektrode des Typs B ähneln, welche eine der höchsten Schwefeltoleranzen in den untersuchten GDC Elektroden bei 700 °C aufweist. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass Schwefel in das GDC diffundiert und damit die Oberfläche frei von Schwefel hält [Ger16, Mul07, Mul15, Ove99].

Der Einfluss von Schwefel auf die Impedanz der Modellelektrode MZ-A-1200-0-5 in (b) zeigt das typische Verhalten einer Elektrode dieses Typs. Der niederfrequente Peak LF_{1,A} steigt über der Zeit an und wird der Überlagerung von Gasdiffusion und Ladungstransferreaktion zugeschrieben. Bei 600 °C zeigt die infiltrierte Elektrode MZ-B-1200-46-5 ein von der Elektrode MZ-B-1100-5, untersucht bei 700 °C (Abbildung 4.6 f), abweichendes Vergiftungsverhalten. In (d) steigt der niederfrequente Peak LF_{1,B} an während LF_{2,B} annähernd konstant bleibt. Die Impedanz der Elektrode MZ-B-1100-46-5 zeigt den Haupteinfluss des Schwefels in LF_{2,B}. Diese Änderung des Verhaltens kann unterschiedliche Gründe haben. Der erste Unterschied liegt in der Temperatur. Durch eine erhöhte Sintertemperatur der GDC Elektrode und einem Betrieb bei 600 °C erhöht sich der Ladungstransferwiderstand, wobei die Gasdiffusionsverluste annähernd konstant bleiben sollten. Außerdem verschiebt sich die Elektrochemie zu geringeren Frequenzen, was einen Überlapp der beiden Prozesse wahrscheinlicher macht (Abbildung A.6). Weiterhin führt die Vergiftung mit 0.1 ppm H₂S zu einer stärkeren Erhöhung des Ladungstransferwiderstands und damit zu einer

größeren Verschiebung zu geringeren Frequenzen. Außerdem ist die Gaszusammensetzung unterschiedlich, welche sowohl auf die Gasdiffusion als auch auf den Ladungstransferprozess Einfluss hat. Dies zeigt, dass die Wahl des richtigen Betriebspunkts essentiell für eine aussagekräftige Analyse des Impedanzspektrums ist.

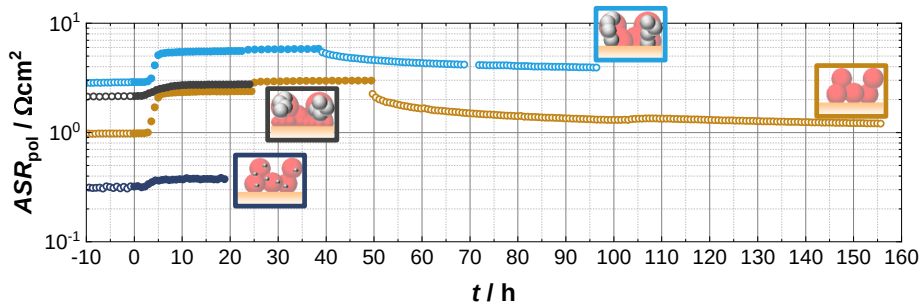


Abbildung A.23: Der Polarisationswiderstand über der Zeit vor, während und nach der Vergiftung zeigt ähnliches Verhalten aller Elektrodentypen. Vor der Vergiftung ist der Polarisationswiderstand konstant und zeigt den durch die Impedanzspektren erwarteten Trend. Bei $t=0\text{h}$ erfolgt das Zuschalten von H_2S , welches mit einer Verzögerung den Polarisationswiderstand ansteigen lässt. Zwei der Varianten werden zusätzlich mit 1ppm H_2S vergiftet, was zu einer leichten Erhöhung des Polarisationswiderstand führt. Nach weiteren 24 h beginnt die Regeneration durch einen Betrieb ohne H_2S währenddessen der Polarisationswiderstand sinkt.[Kul24]

Für einen qualitativen Vergleich der Schwefeltoleranz der Elektrodentypen ist in Abbildung A.23 die Entwicklung des Polarisationswiderstands über der Zeit abgebildet. Im Zeitbereich kleiner Null ist der initiale Polarisationswiderstand der Elektroden im unvergifteten Zustand zu finden. Wie schon in der DRT zu erkennen zeigt die Ni/GDC Cermet Elektrode ohne poröse GDC Zwischenschicht den höchsten Polarisationswiderstand. Einen leicht geringeren Polarisationswiderstand weist die Cermet Elektrode mit GDC Zwischenschicht auf. Die einphasigen GDC Elektroden verfügen dagegen über einen deutlich geringeren Polarisationswiderstand insbesondere die Nickel infiltrierte Elektrode. Zum Zeitpunkt Null wird 0.1 ppm H_2S in das Brenngas zugeführt. Der leicht verzögerte Anstieg ist in jedem Elektrodentyp zu sehen, wobei der relative Anstieg variiert. Den höchsten Anstieg verzeichnet die Modellelektrode MZ-A-1200-0-5, wobei sie immer noch im vergifteten Zustand einen geringeren Polarisationswiderstand aufweist als die beiden Ni/GDC Cermet Elektroden. Die Ni/GDC Elektrode ohne Zwischenschicht zeigt einen leicht geringeren Einfluss. Die poröse Zwischenschicht aus GDC in der Cermet Elektrode verbessert die Schwefeltoleranz deutlich. Die höchste Schwefeltoleranz und gleichzeitig den deutlich geringsten Polarisationswiderstand zeigt die Modellelektrode MZ-B-1200-46-5.

Tabelle A.5: Ohmsche und Polarisationswiderstände der vermessenen Elektrodentypen bei 600 °C an verschiedenen Zeitpunkten während des Betriebs.[Kul24]

ASR in Ωcm^2	Ni/GDC	Ni/GDC + GDC	MZ-A-1200-0-5	MZ-B-1200-46-5
ASR_{ohm}	2.35	1.78	1.63	2.00
ASR_{pol}	2.89	2.15	0.98	0.32
$ASR_{\text{pol}}(0.1 \text{ ppm})$	5.56	2.75	2.37	0.37
$ASR_{\text{pol}}(0.1 \text{ ppm}) / ASR_{\text{pol}}$	1.93	1.28	2.42	1.16

Zwei der vier Elektroden wurden nach der Vergiftung mit 0.1 ppm H_2S mit einer erhöhten Menge von 1 ppm vergiftet. Es ist bei beiden Elektrodentypen ein deutlicher Anstieg zu sehen, welcher jedoch sehr viel geringer ausfällt als der von 0 auf 0.1 ppm. Dies ist über die Oberflächenbedeckung von Nickel erklärbar [Han08]. Nach der Erhöhung des Schwefelwasserstoffs folgt eine Regenerationsphase. Der Polarisationswiderstand beider Elektrodentypen sinkt deutlich, erreicht jedoch nicht den initialen Polarisationswiderstand. Für eine Stabilisation des Polarisationswiderstand war die Zeit zu gering. Die Zeit für die Regeneration wäre für eine industrielle Anwendung zu lang. Die nahezu vollständige Regeneration ist nach [Ras09] ein Hinweis für eine reversible Adsorption von Schwefelwasserstoff ohne signifikant irreversible Reaktionen oder mikrostrukturelle Veränderungen.

A.5 Reproduzierbarkeit und Alterung

Eine hohe Qualität und Reproduzierbarkeit der Messdaten und der zu messenden Elektroden bzw. Schichten ist essentiell für eine aussagekräftige Analyse und darauf aufbauende Modellierung.

A.5.1 Reproduzierbarkeit

A.5.1.1 Brenngaselektrode

Die Reproduzierbarkeit der Elektroden ist von großer Bedeutung für eine aussagekräftige Analyse. Diese soll im Folgenden für die untersuchten Zellen analysiert werden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden von jedem Elektrodentyp mindestens zwei Zellen vermessen.

Die Widerstandswerte der einzelnen Zellen sind in Tabelle A.6 aufgelistet. Neben dem Elektrodentyp und der internen Zellnummer ist der ohmsche Widerstand, der gesamte Polarisationswiderstand, sowie der Polarisationswiderstand <10 kHz angegeben. Des Weiteren ist im Hinblick auf die Überprüfung der Reproduzierbarkeit die mittlere Abweichung vom Median (engl. *median absolute deviation*, MAD) des Polarisationswiderstands <10 kHz aufgelistet. Stark erhöhte ohmsche Widerstände, wie beispielsweise von Z9 383 oder Z9 366 zeigen zusätzlich erhöhte Polarisationswiderstände was auf eine fehlerhafte Kontaktierung hinweisen könnte. Auf denn stark schwankenden Polarisationswiderstand des Elektrodentyps MZ-B-1000-46-5 wurde bereits in Abschnitt A.1 näher eingegangen. Anhand Tabelle A.6 kann bis auf wenige Ausreißer eine hohe Reproduzierbarkeit aller Elektrodentypen festgestellt werden, welche eine aussagekräftige Charakterisierung und Modellierung gewährleistet. MZ-A-1300-0-5 zeigt in Z9.387 bereits zu Beginn eine hohe Alterung, im Gegensatz zu Z9 397. Aus diesem Grund können die beiden Zellen bzgl. der Reproduzierbarkeit nicht verglichen werden. Die Abweichung der anderen Elektrodentypen beträgt maximal $\leq 7\%$ zwischen zwei Zellen des identischen Elektrodentyps.

Abbildung A.24 und Abbildung A.25 zeigen die DRT Spektren der einzelnen Elektrodenvarianten. Dabei werden jeweils die Ausreißer aus Tabelle A.6 nicht mit einbezogen. Alle Elektrodenvarianten zeigen eine hohe Übereinstimmung im Polarisationswiderstand <10 kHz. Der hochfrequente Anteil zeigt nicht-systematische Abweichungen, welche für die Aussagekraft der Arbeit vernachlässigbar sind. Besonders der Peak um 100 Hz des Elektrodentyps B, welcher den Ladungstransferprozess darstellt, zeigt einen verlässlichen Wert. Zusammenfassend ist für alle

Tabelle A.6: Reproduzierbarkeit der Elektroden bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. ASR_{pol}^* entspricht $ASR_{pol}(30 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz})$. Die hervorgehobenen Zellnummern, wurden in dieser Arbeit für die Analysen verwendet.

Elektrodentyp	Zellnummer	R_{ohm}	ASR_{pol}	ASR_{pol}^*	MAD ASR_{pol}^*
Einheit		m Ωcm^2	m Ωcm^2	m Ωcm^2	%
MZ-A-1000-0-5	Z9 378	453	158	120	-7.69
	Z9 398	432	181	140	7.69
MZ-A-1100-0-5	Z9 360	421	220	196	0.00
	Z9 379	444	217	196	0.00
MZ-A-1200-0-5	Z9 352	433	294	270	6.51
	Z9 394	443	246	237	-6.51
MZ-A-1300-0-5	Z9 387	446	900	887	27.44
	Z9 397	437	519	505	-27.44
MZ-B-1100-4.6-5	Z9 369	407	79	66	-5.71
	Z9 372	417	80	70	0.00
	Z9 382	417	91	81	15.71
MZ-B-1100-23-5	Z9 370	438	63	52	2.97
	Z9 373	427	61	49	-2.97
MZ-B-1000-46-5	Z9 363	495	97	51	0.00
	Z9 376	528	61	50	-1.96
	Z9 381	497	74	64	25.49
MZ-B-1100-46-5	Z9 355	454	70	49	0.00
	Z9 371	464	73	48	-2.04
	Z9 383	500	73	57	16.33
	Z9 386	458	64	49	0.00
	Z8 233	459	64	51	0.00
MZ-B-1200-46-5	Z9 350	470	71	55	7.84
	Z9 375	457	79	50	-1.96
MZ-B-1300-46-5	Z9 366	550	123	87	0.58
	Z9 396	488	106	86	-0.58

Elektrodentypen eine hohe Reproduzierbarkeit gegeben und eine aussagekräftige Elektrodencharakterisierung wie auch Modellierung kann vorgenommen werden.

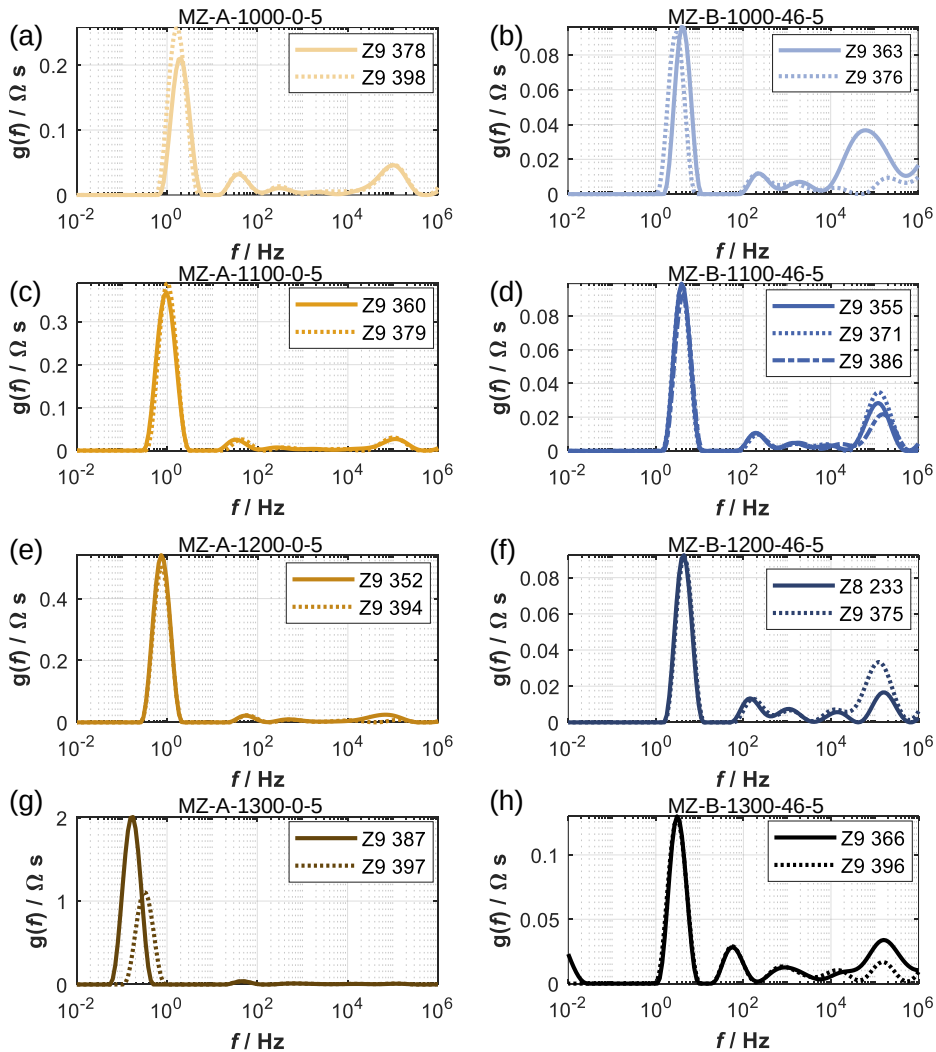


Abbildung A.24: Reproduzierbarkeitsmessungen der verschiedenen Elektrodenvarianten von Typ (a, links) und (b, rechts) gesintert bei 1100 °C. Die Messungen erfolgen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O.

Der hochfrequente Anteil im Impedanzspektrum zeigt keinen klaren Trend zwischen den Zellen wie zum Beispiel eine Abhängigkeit von der Sintertemperatur oder dem Nickelgehalt. Es zeigen sich auch Unterschiede zwischen den nominell identischen Zellen. Auch wenn die Impedanzspektren der nominell identischen Elektroden Unterschiede im hochfrequenten Anteil zeigen, ist die Reproduzierbarkeit im niederfrequenten Anteil hoch. Da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf den niederfrequenten Prozessen (Elektrochemie) liegt, können die Elektroden für eine

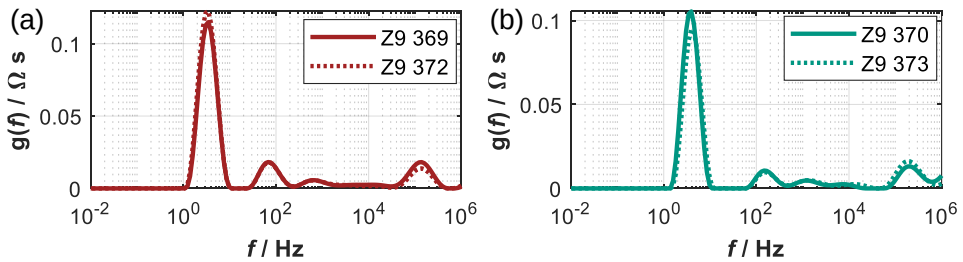


Abbildung A.25: Reproduzierbarkeitsmessungen zweier Elektrodenvarianten des Typs B, gesintert bei 1100 °C. Die Messungen erfolgten bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. (a) MZ-B-1100-4.6-5, (b) MZ-B-1100-23-5.

aussagekräftige Charakterisierung und Modellierung verwendet werden. Die Optimierung von Grenzflächen (meist hochfrequente Prozesse) würde den Inhalt der Arbeit übersteigen. Da Grenzflächen eine sehr wichtige Rolle für die spätere Anwendung darstellen, sollte in nachfolgenden Arbeiten diese näher betrachtet und optimiert werden.

A.5.1.2 Leitfähigkeitsprobe

Die Validität und die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen wurde anhand eines Vergleichs mit Daten aus der Literatur [Gor07, Wan00] und zwei in dieser Arbeit vermessenen Proben gewährleistet. Beide Leitfähigkeitsproben wurden dabei unterschiedlich kontaktiert, um einen Einfluss der Kontaktierung auf das Messergebnis ausschließen zu können. Probe 15.062 wurde mittels Platin beschichteter 8YSZ Schneiden kontaktiert, wie in Abbildung 3.9 (b) gezeigt. Die Kontaktierung der Probe 15.074 erfolgte ohne Platinpaste mittels eines 0.1 mm dicken Platindrahtes, welcher zweimal um die Probe gewickelt wurde (Abbildung 3.9 c). Beide Proben zeigen sowohl bei 700 °C, als auch bei 600 °C eine hohe Übereinstimmung. Im Vergleich zu den Literaturdaten ist die Leitfähigkeit in oxidierender Atmosphäre leicht geringer. In reduzierender Atmosphäre zeigen Literatur und Messdaten eine hohe Übereinstimmung. Gründe für die Unterschiede in der Leitfähigkeit kann auf Unterschiede in der Probengeometrie und auf Unterschiede in der Sintertemperatur zurückzuführen sein. In der Literatur werden für Leitfähigkeitsmessungen meist dicht gesinterte Proben verwendet. Diese erfahren meist vor der Sinterung einen Pressvorgang und nachfolgend eine hohe Sintertemperatur und lange Sinterzeit. In dieser Arbeit wird die Leitfähigkeit an porösen Schichten gemessen, um eine höhere Vergleichbarkeit mit der porösen GDC Elektrode zu erhalten. Damit gelten die Messdaten als valide und können für die Modellparametrierung in dieser Arbeit verwendet werden.

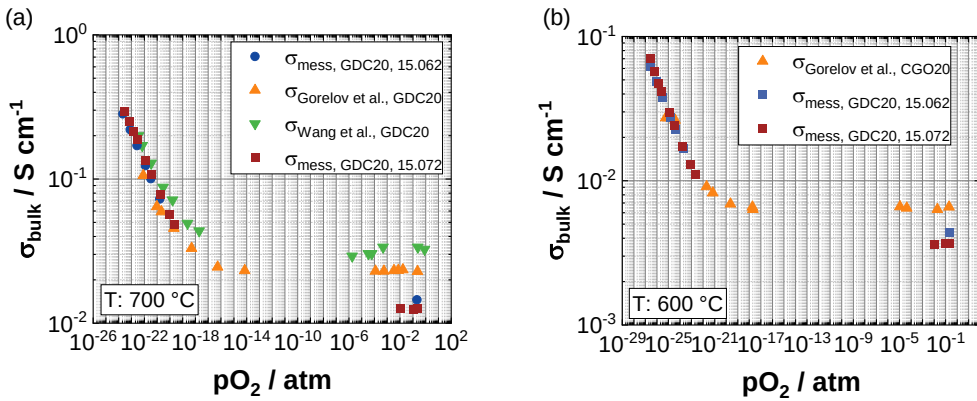


Abbildung A.26: Die Validität und die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen wurde anhand eines Vergleichs mit Daten aus der Literatur [Gor07, Wan00] und zwei in dieser Arbeit vermessenen Proben (15.062, 15.074) gewährleistet. Während die gemessenen Daten und die Literaturdaten in oxidierender Atmosphäre leichte Unterschiede aufweisen, zeigen sie in reduzierender Atmosphäre eine hohe Übereinstimmung. Damit gelten die Messdaten als valide und können für die Modellparametrierung in dieser Arbeit verwendet werden. In Anlehnung an [Kul23a]

A.5.2 Alterung

Neben einer hohen Reproduzierbarkeit, muss auch eine geringfügige Alterung während der Charakterisierung der Elektroden gewährleistet sein. Die Alterung wird durch regelmäßige Referenzmessungen im identischen Betriebspunkt überprüft.

In Tabelle A.7 sind die Polarisationswiderstände $< 10 \text{ kHz}$ zu Beginn der Charakterisierung und am Ende der Charakterisierung angegeben. Außerdem sind die Laufzeit und die Alterung / 100 h gelistet. Die Messungen wurden bei 700°C und $97\% \text{ H}_2 / 3\% \text{ H}_2\text{O}$ aufgezeichnet und zeigen mit einer maximalen Alterung von $3.3\% / 100 \text{ h}$, der für die Modellierung verwendeten Zellen, eine akzeptable Alterung. Damit können alle Impedanzspektren jedes Elektrodentyps für die Charakterisierung verwendet werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die in dieser Arbeit entwickelten Elektroden, keine Optimierung im Punkt Langzeitstabilität erfahren haben. Der ursprüngliche Verwendungszweck der verwendeten Paste liegt in der GDC-Barrierschicht bei der Verwendung von LSCF Lufterlektroden. Daher wurde die Paste als hochleitfähige Schicht entwickelt, welche die Wechselwirkung zwischen Strontium und Zirkoniumdioxid unterbindet.

Tabelle A.7: Alterung der verschiedenen Elektrodenvarianten, überprüft in 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. ASR_{pol}^* beinhaltet den $ASR_{pol} < 10$ kHz. Die hervorgehobenen Zellnummern, wurden in dieser Arbeit für die Analysen verwendet. Z9 394*: Referenzmessung bei 550 °C.

Elektrodentyp Einheit	Zellnummer	ASR_{pol}^* (Start) $m\Omega cm^2$	ASR_{pol}^* (Ende) $m\Omega cm^2$	Laufzeit h	Alterung % / 100 h
MZ-A-1000-0-5	Z9 378	122	120	267	-0.77
	Z9 398	140	xxxxx	xxx	xxxx
MZ-A-1100-0-5	Z9 360	196	99	332	0.44
	Z9 379	196	92	236	-0.81
MZ-A-1200-0-5	Z9 352	270	252	32	-20.83
	Z9 394*	1539	1425	242	-3.06
MZ-A-1300-0-5	Z9 387	887	1289	165	27.5
	Z9 397	505	497	392	-0.44
MZ-B-1100-4.6-5	Z9 369	66	x	36	x
	Z9 372	70	74	168	3.36
	Z9 382	81	x	147	x
MZ-B-1100-23-5	Z9 370	52	53	73	2.96
	Z9 373	49	49	168	-0.12
MZ-B-1000-46-5	Z9 363	50	53	269	2.00
	Z9 376	50	53	322	1.68
	Z9 381	64	x	382	x
MZ-B-1100-46-5	Z9 355	49	52	377	1.77
	Z9 371	49	49	168	-0.18
	Z9 383	57	x	156	x
	Z9 386	49	50	107	2.43
	Z8 233	50	51	36	4.47
MZ-B-1200-46-5	Z9 350	57	55	31	-10.77
	Z9 375	50	55	336	3.20
MZ-B-1300-46-5	Z9 366	87	87	31	-1.10
	Z9 396	86	82	189	-2.58

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
δ	Sauerstoff-Nichtstöchiometrie
ϵ_i	Porosität / Volumenanteil von i
$\eta_{Akt,i}$	Aktivierungsüberspannung
κ	Lokale Verteilung der Transportpfade und der Reaktionen
LF ₁	Low frequency peak 1, Erster niederfrequenter Peak
LF ₂	Low frequency peak 2, Zweiter niederfrequenter Peak
OCV	Open Circuit Voltage (Leerlaufspannung)
μ_i	Mobilität der Spezies i
ω	Kreisfrequenz
Ω_D	Stoßintegral (Molekularer Gasdiffusionskoeffizient)
ω_i	Masseanteil der Spezies i
ϕ_i	Potential der Elektrode i
ρ_{ct}	Spezifischer Ladungstransferwiderstand
ρ_i	Dichte der Spezies i
σ_{Bulk}	Leitfähigkeit des Vollmaterials
$\sigma_{Effektiv}$	Effektive Leitfähigkeit
$\sigma_{el,i}$	Elektronische Leitfähigkeit der Spezies i
σ_{ij}	Charakteristische Länge (Molekularer Gasdiffusionskoeffizient)
$\sigma_{ion,i}$	Ionische Leitfähigkeit der Spezies i
τ_i	Tortuosität von i
τ_{chem}	Zeitkonstante (Gerischer Element)
τ_{diff}	Zeitkonstante (Warburgelement)
τ_{RC}	Zeitkonstante (RC Element)
τ_{RQ}	Zeitkonstante (RQ Element)

A	Fläche
A_{aktiv}	Aktive Elektrodenfläche
A_{GDC}	Aktive GDC Oberfläche
ASR_{ges}	Gesamtwiderstand
ASR_{ohm} / R_{ohm}	Ohmscher Widerstand
ASR_{pol} / R_{pol}	Polarisationswiderstand
C	Kapazität
C_{chem}	Chemische Kapazität
C_{ct}	Kapazität des Ladungstransferprozesses
c_{diff}	Differentielle Kapazität (Waburgelement)
D_i	Diffusionskoeffizient von Spezies i
d_{50}	mittlerer Partikeldurchmesser
$D_{Kn,i}$	Knudsen Diffusion von Spezies i
$D_{mol,ij}$	Molekulare Diffusion von Spezies i und j
d_{Pore}	Porendurchmesser
$D_{x,y,z}$	Diffusion in x, y, z Richtungen
F	Faraday-Konstante
f_{ct}	Frequenz des Ladungstransferprozesses
Ga^+	Gallium-Ion
I	Strom
$j_{0,i}$	Austauschstromdichte jeder Elektrode i
l	Länge
L_{diff}	Diffusionslänge
L_{El}	Elektrodendicke
m_i	Masse von Spezies i
N_i	Stoffmengenzahl von Spezies i
n_{ct}	Homogenitätsfaktor des Ladungstransferprozesses
Q	Konstantphasenelement (CPE)
R_{chem}	Chemischer Widerstand (Gerischer Element)
r_{diff}	Diffusionswiderstand (Warburgelement)
r_{el}	Widerstand der elektronischen Leitung im Kettenleitermodell

$R_{Gas,CNLS}$	Gasdiffusionswiderstand (Model-Fit)
$R_{Gas,Kanal}$	Gasdiffusionswiderstand im Interkonnektor
$R_{Gas,Pore}$	Gasdiffusionswiderstand innerhalb der Poren
R_{Gas}	Gasdiffusionswiderstand
r_{ion}	Widerstand der ionischen Leitung im Kettenleitermodell
T_{Sinter}	Sintertemperatur
U_a	Arbeitsspannung
U_{th}	Theoretische Zellspannung
U_{Zelle}	Zellspannung
V_m	Molares Volumen
$V_{Elektrode}$	Elektrodenvolumen
8YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid mit 8 mol-% Y
AC/DC	alternating current (Wechselstrom) / direct current (Gleichstrom)
ASC	Anode Supported Cell (anodengestützte Zelle)
BOP	Balance of Plant (Systemperipherie)
Cermet	Komposit aus keramischer und metallischer Phase
CNLS	Complex Non-Linear Least Square
CPE	Constant Phase Element (Konstantphasenelement, Q)
DPB	Double Phase Boundary (Zweiphasengrenze)
DRT	Distribution of Relaxation Times (Verteilung der Relaxationszeiten)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
FESC	Fuel Electrode Supported Cell (Brenngaselektroden-gestützte Zelle)
FIB-REM	Fokussierter Ionenstrahl mit Rasterelektronenmikroskop (FIB-SEM)
FRA	Frequency Response Analyzer
GDC10/GDC20	Gadolinium-dotiertes Ceroxid mit 10 bzw. 20 mol-% Gd
HF	High frequency peak, Hochfrequenter Peak
ICD	In-Column-Detektor im REM
InLens	In-Lens-Detektor im REM
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LSC	Lanthan-Strontium-Kobaltoxid

LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisenoxid
LSM	Lanthan-Strontium-Manganoxid
LTi	Linear Time Invariant (linear zeitinvariantes System)
MAD	Mittlere absolute Abweichung
OCV	Open Circuit Voltage (Leerlaufspannung)
PVD	Physical Vapor Deposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskop (SEM)
SDC	Samarium-dotiertes Ceroxid (Samarium-Doped Ceria)
SE2	Sekundärelektronendetektor im REM
SIFT	Scale Invariant Feature Transformation
SOC	Solid Oxide Cell (Festoxidzelle)
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell (Festoxid-Elektrolysezelle)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Festoxid-Brennstoffzelle)
TLM	Transmission Line Model (Kettenleitermodell)
TPB	Triple Phase Boundary (Dreiphasengrenze)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (Yttria-Stabilized Zirconia)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Funktionsprinzip einer Festoxidzelle im Brennstoffzellenmodus bestehend aus einer mischleitenden Luftelektrode beispielsweise $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$, einer Barrierschicht aus $((\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta})$, einem rein ionisch leitenden Elektrolyten (Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid) und einer Brenngaselektrode aus einer mischleitenden keramischen Struktur $((\text{Ce}, \text{Gd})\text{O}_{2-\delta})$ mit elektronisch leitender metallischer Matrix (Nickel). Während an der Luftelektrode die elektrochemische Reaktion (Reduktion von Sauerstoff) ausschließlich an der Zweiphasengrenze (MIEC - Gas Phase) auftritt, stellt die Brenngaselektrode eine Reaktion (Elektrooxidation von Wasserstoff) an der Zweiphasengrenze und Dreiphasengrenze zur Verfügung (Elektronisch leitende Phase - Ionisch leitende Phase - Gas Phase).	9
2.2	Typische Strom-Spannungskennlinie einer Festoxidzelle im Brennstoffzellenmodus aus [IT16]. Die theoretische Zellspannung U_{th} wird durch Überspannungen und Gasumsatz zur Arbeitsspannung U_a verringert.	11
2.3	Kubische 3-D Fluorit-Struktur von stöchiometrischem CeO_2 in Anlehnung an [Mü23]. Die blauen Kugeln repräsentieren die Sauerstoffionen und die roten Kugeln die Cer-Ionen.	18
2.4	2-D Darstellung der Kristallgitterstruktur von (a) CeO_2 und (b) $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-\frac{x}{2}-\delta}$ in oxidierender Atmosphäre und (c) $\text{CeO}_{2-\delta}$ und (d) $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_{2-\frac{x}{2}-\delta}$ in reduzierender Atmosphäre in Anlehnung an [Mü23]. Durch den Sauerstoffausbau, eine teilweise Reduktion des Ce^{4+} oder eine Substitution durch Gd^{3+} werden Transportpfade für Sauerstoffionen und Elektronen ermöglicht.	22
2.5	(1) Adsorption von Wasserstoff auf der GDC Oberfläche. (2) Dissoziation des adsorbierten Wasserstoffs und Bildung von Hydroxylgruppen mit zwei besetzten Sauerstoffplätzen und zwei Ce^{4+} Atomen. Reduktion der Ce^{4+} durch Abgabe von 2 Elektronen. (3) Assoziation von Wasserstoffionen. (4) Desorption von Wasserdampf und Ladungstransport.	24

3.1	Aufbau zur Sinterung der GDC Elektroden. Die Zellen werden freiliegend durch 200 μm dicke ZrO_2 Plättchen über einer MgO Unterlage gesintert. Über der MgO Unterlage befindet sich eine dicke Aluminiumoxid Platte gefolgt von einer dünnen Aluminiumoxid Platte und Siliziumcarbid Platte. Die MgO Sinterunterlage dient zur wechselwirkungsfreien Sinterung der GDC Elektrode. Die restlichen Platten dienen zur homogenen Temperaturverteilung und zum Schutz vor Verunreinigungen.	41
3.2	(a) Infiltrationsprozess einer GDC-Elektrode in einer Vakuumkammer. (b) Zur gleichzeitigen Infiltration von bis zu 5 symmetrischen Zellen dient eine Konstruktion aus Aluminiumoxid.	43
3.3	Ablauf der Probenpräparation der symmetrischen Zellen: Das Trägersubstrat besteht aus 8YSZ. Der erste Schritt besteht aus einem symmetrischen Druck einer GDC Schicht, jeweils auf Vorder- und Rückseite des Substrats, wobei die Schicht bei 70 °C für 24 h getrocknet wird. Danach folgt der Sinterprozess bei verschiedenen Sintertemperaturen. Modellzelle MZ-B und MZ-D werden nach dem Sinterprozess durch eine entsprechende Nitratlösung infiltriert, gefolgt von einem Trocknungsprozess bei 70 °C und Kalzinierungsprozess bei 400 °C. Abschließend wird die GDC Elektrode symmetrisch mit einer NiO- bzw. Au-Stromsammlerschicht versehen, welche erneut bei 70 °C getrocknet und während des Betriebs in Wasserstoffatmosphäre bei 800 °C reduziert und gesintert wird. Im unteren Teil der Abbildung befindet sich beispielhaft ein Foto der symmetrischen Zelle nach jedem Prozessschritt.	44
3.4	(a) Schematische Darstellung der Leitfähigkeitsprobe bestehend aus einem MgO -Substrat und einer porösen GDC Schicht. Die Stromekopplung erfolgt über gesinterte Pt-Kontakte (1050 °C). (b) Foto der Leitfähigkeitsprobe vor dem Einbau in den Leitfähigkeitsprüfstand.	46
3.5	Schematische Darstellung des Prüfstands für Vollzellen des SOFC9 [Die19a]. Der Prüfstand besteht aus einem Ofen der Firma <i>Carbolite</i> . Innerhalb des Ofens befindet sich das Zellhousing und die externe Brennkammer zur Befeuchtung der Wasserstoffatmosphäre auf der Brenngasseite. Die Gasversorgung erfolgt sowohl über eine Prüfstands interne Gasmischbatterie (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , He) als auch über eine externe Gasmischbatterie (Sondergase wie H_2S). Die Impedanzmessung basiert auf einer Vierpunktmessung, welche über einen Frequenzgenerator Solartron 1260 der Firma <i>Amitek</i> realisiert ist.	47

3.6	(a) Foto des unteren Teils des Zellgehäuses mit eingebauter symmetrischer Zelle. Über diesen Aufbau ist eine Gasversorgung beider Elektroden mit identischer Atmosphäre möglich. Die Abdichtung erfolgt durch einen Dichtrahmen aus Al_2O_3 . (b) Keramischer Interkonnektor aus Al_2O_3 mit Nickelkontaktnetz. (c) Schematische Darstellung des Messaufbaus für symmetrische Zellen im Prüfstand SOFC9.	48
3.7	Typischer Beginn einer Charakterisierung der Elektroden-Varianten. Im ersten Schritt erfolgt das Hochheizen auf 800°C in N_2 . Im 2. Schritt wird die Zelle in H_2 reduziert und in (3) auf 700°C und 50% H_2O in H_2 abgekühlt. Dieser Betriebspunkt dient zum Einfahren der Zelle. Es werden kontinuierlich Impedanzen aufgenommen, um die Stabilität der Zelle zu überprüfen. Die Verweilzeit variiert je nach Elektrodentyp. In 4 wird die Gaszusammensetzung auf 97/3 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ geändert. Die Impedanzen in diesem Betriebspunkt dienen als Referenz zur Bewertung der Alterung am Ende des Tests und als Vergleichspunkt zwischen den Elektrodentypen. In Abschnitt 5 ist die eigentliche Charakterisierung bei 97/3 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ dargestellt und zeigt eine Temperaturvariation in 25°C Schritten. Abschnitt 6 stellt die Referenzmessung bei 550°C dar. Nach jeder Temperaturvariation wird der Wasserdampfanteil erhöht.	50
3.8	Schematische Darstellung des Leitfähigkeitsprüfstandes SOFC15 in Anlehnung an [Die19a]. Der Prüfstand besteht aus einem Ofen der Firma <i>Carbolite</i> . Innerhalb des Ofens befindet sich eine Al_2O_3 Glocke, welche mit einer ruhenden Atmosphäre gefüllt ist und die externe Brennkammer zur Befeuchtung der Wasserstoffatmosphäre auf der Brenngasseite. Die Gasversorgung erfolgt über eine Gasmischbatterie (H_2 , N_2 , O_2). Die Gaszusammensetzung bzw. der Sauerstoffpartialdruck in der vorherrschenden Atmosphäre wird über eine Nernstsonde gemessen. Die Leitfähigkeitsmessung basiert auf einer Vierpunktmessung. Über eine Stromquelle der Firma <i>Keithley 220</i> wird ein Gleichstrom auf die äußeren Elektroden der Leitfähigkeitsprobe aufgeprägt. Die Messung des Spannungsabfalls zwischen den inneren Elektroden erfolgt über ein <i>Keysight 34790A</i> Digitalmultimeter.	52
3.9	(a) Schematische Darstellung der Vierpunktmessung. Die Einprägung des Stroms erfolgt über äußere Pt-Kontakte. Der Spannungsabgriff erfolgt über 8YSZ Schneiden. Diese dienen als Substrat für poröse Platin Elektroden, die in direktem Kontakt zum GDC stehen [Kul23a]. (b) Foto des Messaufbaus mit eingebauter Leitfähigkeitsprobe und Kontaktierung über 8YSZ Schneiden. (c) Messaufbau der Leitfähigkeitsprobe mit Pt-Drähten zum Spannungsabgriff.	53

3.10	Impedanzspektrum basierend auf künstlichen Daten aufgetragen im Nyquistdiagramm. Der hochfrequente Schnittpunkt mit der x-Achse stellt typischerweise den ohmschen Widerstand dar. Der Schnittpunkt im niederfrequenten Teil wird als Gesamtwiderstand definiert. Die Differenz der beiden bezeichnet man als Polarisationswiderstand.	55
3.11	Einfluss des Regularisierungsparameters λ auf die DRT-Funktion der Modellzelle MZ-B-1100-4.6-5. Die eingefärbten Bereiche stellen die DRT-Funktionen einzelner Ersatzschaltbildelemente dar und die schwarze Linie visualisiert die DRT der Summe der Einzelelemente. Das Beispiel stammt aus Abbildung 5.10 (d-f).	61
3.12	Einfluss des Regularisierungsparameters λ auf die DRT-Funktion der Modellzelle MZ-B-1100-46-5. Die eingefärbten Bereiche stellen die DRT-Funktionen einzelner Ersatzschaltbildelemente dar und die schwarze Linie visualisiert die DRT der Summe der Einzelelemente. Das Beispiel stammt aus Abbildung 5.11 (d-f).	62
3.13	Schematische Darstellung des CNLS-Fits für ein künstlich generiertes Impedanzspektrum bestehend aus 2 RQ-Elementen, welche durch weißes Rauschen überlagert wurden. Aus der DRT lassen sich zwei Prozesse identifizieren, welche jeweils mit einem RQ-Glied modellierbar sind. Die Eingabe der Startwerte ermöglicht eine Simulation des Spektrums in schwarz. Dieses zeigt eine deutliche Abweichung von der Messung in grau.	63
3.14	Schematische Darstellung des CNLS-Fits für ein künstlich generiertes Impedanzspektrum mittels 2 RQ-Elementen, welche durch weißes Rauschen überlagert wurden. Nach der Anwendung des CNLS-Fits konnte die Qualität des Modell-Fits in schwarz im Vergleich zu Abbildung 3.13 deutlich verbessert werden. Die Oszillation um die x-Achse deutet auf einen erfolgreichen Fit hin.	64
3.15	(a) Impedanzspektrum einer Zelle mit infiltrierter GDC Elektrode (MZ-B-1100-46-5, Z9.355) vermessen bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O dargestellt im Nyquistdiagramm. Im hochfrequenten Anteil des Impedanzspektrums sind Unstetigkeiten zu erkennen. (b) Kramers-Kronig Residuen über der Frequenz von Real und Imaginärteil zeigen Werte < 0.1 % und damit eine hohe Messdatenqualität. (c) Realteil über der Frequenz zeigt einen glatten Verlauf. (d) Imaginärteil über der Frequenz zeigt Unstetigkeiten im hochfrequenten Bereich. (e, f) Zur Berechnung der DRT wird der Realteil der Impedanz benutzt, welche damit nicht von den Unstetigkeiten beeinflusst ist.	70

3.16	Messungenauigkeit bzw. Betrags- und Phasenfehler des Solartron 1260 abhängig vom gemessenen Widerstand und der Frequenz in Anlehnung an [Sol05]. Die gemessenen Widerstände der untersuchten Zellen, beispielhaft MZ-B-1100-46-5, liegen in einem Bereich von $\leq 1\%$ und sind damit als gültig zu bewerten.	71
4.1	Allgemeines zweikanaliges Kettenleitermodell bestehend aus zwei Transportpfaden (χ_1 und χ_2), welche über einen kapazitiven Pfad (ζ) gekoppelt sind.	74
4.2	Vereinfachtes zweikanaliges Kettenleitermodell bestehend aus einem aktiven Transportpfad (χ_2) und einem kurzgeschlossenen Transportpfad, welche über einen kapazitiven Pfad (ζ) gekoppelt sind.	75
4.3	Das Gerischer-Element besteht aus einem kurzgeschlossenen Transportpfad und einem verlustbehafteten Transportpfad. Der kapazitive Pfad besteht aus einem RC-Element.	76
4.4	Das Warburgelement besteht auf einem widerstandsbehafteten und einem kurzgeschlossenen Transportpfad, welche über eine Kapazität gekoppelt sind.	77
4.5	Das Impedanzmodell, welches von Nenning et al. [Nen20] entwickelt wurde, besteht aus einem zweikanaligen Kettenleitermodell mit einem kurzgeschlossenen Transportpfad für die elektronische Leitung. Der ionische Pfad ist durch einen Widerstand dargestellt und die Ladungstransferreaktion durch ein RQ-Element. Zusätzlich dient zur Beschreibung des zweiten niederfrequenten Prozesses ein Widerstand (r_{int}) und eine Kapazität (q_{int}), welche mit dem Kettenleitermodell verschalten sind.	78
4.6	Die Sensitivitätsanalyse der Modellelektrode MZ-1100-46-5 beinhaltet eine $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ Variation bei konstanter Temperatur von 700°C zwischen $97\%/3\%$ und $70\%/30\%$ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (a, b). Zur Lokalisierung von thermisch aktivierten Prozessen wird eine Temperaturvariation bei $97\%/3\%$ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ zwischen 750°C und 850°C durchgeführt. $LF_{1,B}$ kann als alleiniger thermisch leicht deaktivierter Prozess der Gasdiffusion zugeordnet werden (c, d). (e, f) zeigt eine Schwefelvergiftung über der Zeit bei 700°C in $89\%/3\%/8\%$ $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ mit $0.05\text{ ppm H}_2\text{S}$. Der Anstieg des Widerstands bei ca. 100 Hz deutet auf die Ladungstransferreaktion in $LF_{2,B}$ hin.[Kul25]	82
4.7	DRT Spektren der Variationen der Sensitivitätsanalyse aus Abbildung 4.6, aufgetragen in einer logarithmischen y-Achse aufgrund der stark variierenden Peakhöhen.	83

4.8	(a) Schematische Skizze der physikochemischen Verlustprozesse, welche in der infiltrierten GDC Elektrode ablaufen. Der Ladungstransfer innerhalb der Elektrode an der Zweiphasengrenze ist in grün dargestellt. Der Ladungstransfer an der Dreiphasengrenze in lila. (b) zeigt eine Bruchkantenaufnahme durch das REM einer infiltrierten GDC Elektrode mit Nickel Stromsammelerschicht und 8YSZ Elektrolyten. (c) stellt das Impedanzmodell bestehend aus Widerstand und zwei RQ-Elementen für die Verluste innerhalb des Elektrolyten und an der Grenzfläche dar, dem Kettenleiter zur Beschreibung der Elektrochemie und einem RQ Element zur Beschreibung der Gasdiffusion.	85
4.9	Variation des Ladungstransferwiderstandes bei konstantem Widerstand der Leitungspfade führt zu einer Erhöhung von P_1 in der DRT. Der ohmsche Widerstand und P_2 in der DRT sind nur gering beeinflusst.	87
4.10	Variation der Leitungswiderstände (hauptsächlich elektronische Leitung, Simulation einer Wasserdampfvariation) bei konstantem Ladungstransferwiderstand führt hauptsächlich zu einer Erhöhung von P_2 in der DRT und zu einer Erhöhung des ohmschen Widerstands. P_1 in der DRT ist nur geringfügig beeinflusst. Abbildung in Anlehnung an [Kul23a].	88
4.11	Die letzte Analyse beinhaltet eine Variation des Ladungstransferwiderstandes und des ionischen Leitungswiderstands bei konstantem elektronischem Leitungswiderstand. Der Ladungstransferwiderstand wird dabei durch einen Faktor dividiert. Der ionischer Leitungswiderstand wird mit dem identischen Faktor multipliziert. Da der elektronische Leitungswiderstand sehr viel geringer ist, als der ionische Widerstand und κ sehr viel geringer ist als die Elektrodendicke L_{El} , kann die Gleichung zur Berechnung der Kettenleiterimpedanz vereinfacht werden und führt zu einer Multiplikation von Ladungstransferwiderstand und ionischem Leitungswiderstand. Eine Multiplikation bzw. Division um den identischen Faktor resultiert in einer identischen Impedanz.	89
4.12	Links: 2D-Bilderstapel und rechts: daraus generiertes 3D-Volumen der Elektrode MZ-X-1200-X-5 (Rekonstruktion).	92
4.13	Strukturparameter der GDC und Porenphase der GDC Elektrode über der Sintertemperatur. Die gepunktete Linie gibt die Fitfunktion für den jeweiligen Parameter an. Die Punkte stellen Messpunkte dar. Die Abhängigkeiten gelten nur für analysierten Bereich als validiert.	95
4.14	(a) Vergleich zwischen Fit und Messdaten (Bishop et al. [Bis09b]) der Nichtstöchiometrie von GDC10 bei 600 °C. (b) Vergleich zwischen Fit und Messdaten der Nichtstöchiometrie von GDC10 [Bis09b] bei 700 °C. Weiterhin sind Messdaten von Wang et al. zu GDC10 [Wan98] und GDC20 [Wan97] dargestellt.	96

- 4.15 (a) Die Gesamtleitfähigkeit im Vollmaterial σ_{Bulk} wurde zwischen 550°C und 700°C und der Sauerstoffpartialdruck zwischen 0.21atm und 10^{-29} bzw. 10^{-24}atm je nach Temperatur gemessen [Kul25]. (b) Durch den Ansatz von **Wang et al.** [Wan00] kann die elektronische Leitfähigkeit und die ionische Leitfähigkeit aus der Gesamtleitfähigkeit berechnet werden. Während bei hohen Sauerstoffpartialdrücken die ionische Leitfähigkeit dominiert, steigt die elektronische Leitfähigkeit zu geringen Sauerstoffpartialdrücken stark an und übersteigt die ionische Leitfähigkeit. (c) Das Verhältnis von elektronischer zu ionischer Leitfähigkeit liegt im untersuchten Bereich bei allen Temperaturen im Bereich um einen Faktor 10 (farbig hinterlegt). Die Auftragung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit über dem Wasserdampfpartialdruck zeigt, dass je nach Temperatur die elektronische Leitfähigkeit die ionische Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken übersteigt. In der untersuchten Betriebstemperatur erfolgt dies zwischen ca. 50 % und 95 % Wasserdampf in Wasserstoff. 98
- 4.16 (a) Ionischer Widerstand und (b) elektronischer Widerstand über der Temperatur bei verschiedenen Wasserdampfpartialdrücken in Wasserstoff. Während die Aktivierungsenergie des ionischen Widerstands zu geringerem Wasserdampfpartialdruck steigt, sinkt die Aktivierungsenergie des elektronischen Widerstands. Während der ionische Widerstand in (c) eine vernachlässigbare Änderung über dem Sauerstoffpartialdruck zeigt, verzeichnet der elektronische Widerstand eine Steigung von annähernd -0.25 in der doppellogarithmischen Darstellung. 101
- 4.17 Vergleich zwischen der Anwendung eines Warburg-Elements (a, b) und eines RQ-Elements (c, d) zur Beschreibung der Gasdiffusion einer Zelle mit MZ-B-1100-46-5 Elektrode vermessen bei 700°C und 97 %/3 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Aus einem Vergleich der DRT in (a, c) wird ersichtlich, dass Peak $\text{LF}_{1,\text{B}}$ bei der Verwendung eines RQ Elements besser beschrieben wird. Des Weiteren wird $\text{LF}_{2,\text{B}}$ durch das Kettenleitermodell in (c) bei der Verwendung eines RQ-Elements besser abgedeckt als durch ein Warburg Element in (a). Der Fehler zwischen Model-Fit und Messung abgebildet in (b, d) zeigt ebenfalls im Frequenzbereich von $\text{LF}_{2,\text{B}}$ einen größeren Fehler bei der Verwendung des Warburg Elements im Vergleich zum RQ-Element. 103

4.18	(a) DRT-Spektren aufgenommen bei 700 °C während einer Wasserdampfvariation von 3 % bis 30 % in Wasserstoff (blau zu rot). Die grüne Fläche stellt das RQ-Glied dar, welches die Gasdiffusion bestimmt. In (b) ist der relative Fehler über der Frequenz abgebildet. Ein Fehler < 0.25 % deutet auf ein verwendbaren Model-Fit hin. (c) zeigt den Gasdiffusionswiderstand über dem Wasserdampfpartialdruck, extrahiert aus dem Model-Fit.	104
4.19	Die chemische Kapazität von GDC10 aus Nenning et al. [Nen20] in lila im Vergleich zu der im Modell integrierten Gleichung zur Berechnung der chemischen Kapazität auf Basis der Nichtstöchiometriedaten aus Bishop et al. [Bis09b] bei 700 °C (a) und 600 °C (b) über dem Sauerstoffpartialdruck. Aufgrund der Übereinstimmung gilt das Modell als valide. Weiterhin ist in grün die Kapazität des Ladungstransferprozesses C_{ct} nach Gleichung 3.8 der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 gegeben.	106
4.20	(a) DRT-Spektren aufgenommen während einer Temperaturvariation in 3 % Wasserdampf in Wasserstoff bei 600 °C (rot) bis 700 °C (gelb). Die grüne Fläche stellt das Kettenleitermodell (Ladungstransferprozessverluste und Ladungstransportverluste) dar. (b) visualisiert den relativen Fehler zwischen Model-Fit und Messung über der Frequenz. Ein Fehler < 0.25 % im betrachteten Frequenzbereich deutet auf einen verwendbaren Model-Fit hin.	107
4.21	(a) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient der GDC Elektroden über der Menge an infiltriertem Nickel ist durch eine nichtlineare Funktion beschrieben. Die Linie gibt die Fitfunktion an und die Punkte stellen Messpunkte dar, welche in Abschnitt 5.1 durch einen CNLS-Fit bestimmt werden. (b-d) geben den relativen Fehler der einzelnen Modellparameter zwischen simuliertem Wert und dem Wert, welcher aus dem CNLS-Fit extrahiert wurde, an	110
4.22	Validierung des Impedanzmodells an den nicht-infiltrierten Modellelektroden des Typs MZ-A-X-0-5 (a, c, e, g), den hoch infiltrierten Elektroden des Typs MZ-B-X-46-5 (b, d) und der Modellelektroden MZ-B-1100-4.6-5 und MZ-B-1100-23-5 (niedriger infiltriert in f, h). Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Modell hin.	112
4.23	Der Fehler des Imaginärteils (blau) und des Realteils (rot) zwischen Messung und Modell liegt für alle Elektrodentypen bei maximal ± 6 %. Damit gilt das Modell als valide und kann für die nachfolgenden Simulationsstudien verwendet werden.	113
5.1	Bruchkantenaufnahmen mittels des Rasterelektronenmikroskops der vier Modellelektroden mit Nickelstromsammeler in reduziertem Zustand nach dem Vermessen im Prüfstand.	116

- 5.2 Bruchkantenaufnahmen mittels des Rasterelektronenmikroskops der vier Modellelektroden in reduziertem Zustand nach dem Vermessen im Prüfstand mit höherer Vergrößerung. Während Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 keine sichtbaren Nickelpartikel auf der Oberfläche aufweist, zeigen sich auf MZ-B-1100-4.6-5 vereinzelt Partikel. MZ-B-1100-23-5 und MZ-B-1100-46-5 zeigen dagegen deutlich voneinander isolierte Nickelpartikel verteilt über die komplette GDC Oberfläche.[Kul25] 117
- 5.3 Querschnitte von Elektroden mit steigendem Nickelanteil, vermessen mittels der EDX Analysemethode. Von (a, b) MZ-A-1100-0-5 über (c, d) MZ-B-1100-4.6-5 und (e, f) MZ-B-1100-23-5 nach (g, h) MZ-B-1100-46-5 steigt der Anteil. Nickel ist dabei in grün, YSZ und Cer in blau bzw. rot dargestellt. (d, f, h in [Kul25] veröffentlicht) 119
- 5.4 Die EDX Spektren aus Abbildung 5.3 als Signalstärke über der Energie aufgetragen. Die Signalstärke ist auf den Cer Peak normiert. Die Verläufe zeigen eine hohe Übereinstimmung im Energiebereich des Cer und Gadoliniums. Dies deutet auf vergleichbare Messergebnisse hin, da in jeder Elektrode die identische Menge an Cer und Gadolinium vorhanden sein sollte. Der Peak bei 7.5 eV, welcher Nickel zugeschrieben wird, steigt wie erwartet mit höherem Anteil an Nickelhexanitrat in der Infiltrationslösung. Das Verhältnis der gemessenen Atom Prozent steigt von 1:4:8 zwischen den Modellelektroden des Typs B. 121
- 5.5 Der Vergleich der Impedanzspektren im Nyquistdiagramm (a) und der Vergleich der DRT (b) bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O der Elektrodentypen MZ-A-1100-0-5 und MZ-B-1100-(4.6,23,46)-5 zeigt einen stark sinkenden Polarisationswiderstand zu höherem Nickelgehalt. In der DRT ist hauptsächlich der niederfrequente Bereich des Spektrums vom Nickelgehalt abhängig. Der hochfrequenten Anteil zeigt Abweichungen ohne systematischen Trend.[Kul25] 122
- 5.6 Der Vergleich des Polarisationswiderstands über der Menge an Nickel bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O zeigt eine Verbesserung um einen Faktor 3 bis 4 bzw. > 12 im Vergleich zur Modellelektrode MZ-C-1100-0-5 mit Gold Stromsammler hin zu den infiltrierten Elektroden (a). Die Aktivierungsenergie in (b) zeigt eine sinkende Aktivierungsenergie zu höherem Nickelgehalt, was auf eine Änderung des dominierenden Verlustprozesses im Polarisationswiderstand zurückzuführen ist. (In Anlehnung an [Kul25]) 124

5.7	Wasserdampfvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-A-1100-0-5; b, f: MZ-B-1100-4.6-5; c, g: MZ-B-1100-23-5; d, h: MZ-B-1100-46-5). Der Wasserdampfpartialdruck wird in Wasserstoff variiert bei einer konstanten Temperatur von 700 °C zwischen 97 % H₂ / 3 % H₂O und 70 % H₂ / 30 % H₂O. Alle Elektrodentypen zeigen dabei ähnliches Verhalten, wobei beachtet werden muss, dass sich die x-Achsen Skalierung im Nyquistdiagramm zwischen (a) und (b,c,d) unterscheidet. Während der ohmsche Widerstand zu höheren Wasserdampfpartialdrücken steigt, sinkt der Polarisationswiderstand hauptsächlich durch die beiden niederfrequenten Peaks verursacht. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.2.[Kul25]	125
5.8	Temperaturvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-A-1100-0-5; b, f: MZ-B-1100-4.6-5; c, g: MZ-B-1100-23-5; d, h: MZ-B-1100-46-5). Die Betriebstemperatur wird zwischen 600 °C und 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 97 % H₂ / 3 % H₂O variiert. Modellelektroden MZ-A-1100-0-5, MZ-B-1100-4.6-5 und MZ-B-1100-23-5 weisen dabei nur thermische aktivierte Peaks auf. Der niederfrequenteste Peak verringert dabei stetig seine thermische Aktivität und zeigt in Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 keine Aktivität. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.2.[Kul25]	127
5.9	Schwefelvergiftung der drei Modellelektroden (a, e: MZ-A-1100-0-5; b, f: MZ-B-1100-4.6-5; c, g: MZ-B-1100-46-5). Bei konstanter Betriebstemperatur von 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 89 % / 3 % / 8 % H₂/H₂O/N₂ wird das Brenngas mit 0.05 ppm H₂S beaufschlagt. Über eine Zeit von 24 h werden Impedanzen aufgezeichnet. Alle Modellelektroden zeigen einen Anstieg des Polarisationswiderstands über der Zeit. In der DRT wird ersichtlich, dass sich der Frequenzbereich in dem die Erhöhung stattfindet zu höheren Frequenzen mit steigendem Nickelgehalt verschiebt. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.2.[Kul25]	128

- 5.10 CNLS-Fitergebnisse der Variation an Nickel in der GDC Elektrode (a-c: MZ-A-1100-0-5, d-f: MZ-B-1100-4.6-5) bei 650 °C in 97 % H_2 / 3 % H_2O . Die Messpunkte sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und die Model-Fits als schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Der hochfrequente Anteil ist grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, rot und die Gasdiffusion blau hinterlegt. Der Fehler ist mit « 1 % ausreichend gering für eine valide Modellanwendung. Während der Gasdiffusionswiderstand für alle Elektrodentypen konstant gehalten wird, verringert sich der Widerstand der Ladungstransferreaktion signifikant und verschiebt sich zu einer höheren Frequenz.[Kul25] 131
- 5.11 CNLS-Fitergebnisse der Variation an Nickel in der GDC Elektrode (a-c: MZ-B-1100-23-5, d-f: MZ-B-1100-46-5) bei 650 °C in 97 % H_2 / 3 % H_2O . Die Messpunkte sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und die Model-Fits als schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Der hochfrequente Anteil ist grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, rot und die Gasdiffusion blau hinterlegt. Der Fehler ist mit « 1 % ausreichend gering für eine valide Modellanwendung. Beide Impedanzspektren unterscheiden sich nur geringfügig, wobei Peak $LF_{1,B}$ der Gasdiffusion zugeordnet ist, Peak $LF_{2,B}$ und MF der Elektrochemie und HF den Grenzflächenverlusten.[Kul25]132
- 5.12 (a) Der Ladungstransferwiderstand verringert sich mit steigendem Nickelgehalt bei 700°C in 97 % H_2 / 3 % H_2O um fast zwei Größenordnungen. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen (b) ist in 97 % H_2 / 3 % H_2O vergleichbar. Der Ladungstransferwiderstand über dem Wasserdampfpartialdruck in Wasserstoff (c) bzw. die Kapazität des Ladungstransferprozesses im Kettenleitermodell (Wert extrahiert aus dem CNLS-Fit) über dem Sauerstoffpartialdruck (d) zeigen je nach Nickelgehalt unterschiedliche Abhängigkeiten.[Kul25] 134

5.13	Vergleich zwischen Messungen und der Simulation der DRT-Spektren mittels des in Abschnitt 4.5 entwickelten Modells. Die grauen Kurven stellen die Simulation der DRT dar. Der farbige Verlauf zeigt die Messungen, wobei der rot-gelb Verlauf eine Temperaturvariation zwischen 600 °C und 700 °C bei 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O und der blau-rot Verlauf eine Wasserstoffpartialdruckvariation zwischen 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O und 70 % H ₂ / 30 % H ₂ O (90 % H ₂ / 10 % H ₂ O bei Modellelektrode MZ-B-1100-4.6-5) bei 600 °C darstellt. Damit ist der komplette Messbereich der Elektrodencharakterisierung abgedeckt. Sowohl MZ-A-1100-0-5 in (a, b), als auch MZ-B-1100-46-5 (g, h) zeigen eine hohe Übereinstimmung. Eine geringfügige Verringerung der charakteristischen Frequenz des Ladungstransferwiderstands f_{ct} in MZ-B-1100-4.6-5 von (c, d) nach (e, f) führt zu einer hohen Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation.	136
5.14	Aufnahmen der Querschnitte der GDC Elektroden mittels des Rasterelektronenmikroskops unter der Verwendung des InLens-Detektors und die daraus generierte 3D Struktur. (a) zeigt MZ-B-1000-46-5, welche die feinste GDC Mikrostruktur darstellt. Mit steigender Sinter Temperatur (b - 1100 °C), (c - 1200 °C) zu (d - 1300 °C) vergrößert sich die Mikrostruktur. Die Markierung links neben der 2D REM Aufnahme zeigt den Bereich der Elektrode, welcher für die 3D Rekonstruktion verwendet wurde. Das 8YSZ wurde nicht rekonstruiert, jedoch zur Visualisierung als Block hinzugefügt. Das dargestellte rekonstruierte 3D Volumen stellt nur ein Ausschnitt des für die Mikrostrukturanalyse verwendeten Volumens dar, angegeben in Tabelle 4.6.	138
5.15	Impedanzspektren und dazugehörige DRT Spektren der vier verschiedenen Modellelektroden des Typs A mit variierender GDC Sinter Temperatur. Der Betriebspunkt befindet sich bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. (a) zeigt die Impedanzspektren im Nyquistdiagramm. Während der ohmsche Widerstand annähernd konstant bleibt, zeigt der Polarisationswiderstand eine starke Erhöhung zu höheren Sinter Temperaturen. Der größte Einfluss ist dabei im Peak LF _{1,A} in der DRT in (b, linear) und (d, logarithmisch) zu sehen. Eine Vergrößerung der Peaks im Bereich von 100 Hz in (c) zeigt, dass sowohl Peak LF _{2,A} als auch MF zu höherer Sinter Temperatur zuerst sinkt und bei 1300 °C wieder stark ansteigt. Der Widerstand des hochfrequenten Peaks fällt zu höheren Sinter Temperaturen. Dieser soll im weiteren Verlauf nicht weiter behandelt werden. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.4.	139

5.16	(a) Vergleich des Polarisationswiderstands zwischen 30 mHz und 10 kHz der Elektrodentypen, vermessen bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. Zu höheren Sintertemperaturen steigt der Polarisationswiderstand stark an. Die Aktivierungsenergie (b) bei 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O steigt zu höheren Sintertemperaturen auf 90 kJ mol ⁻¹ an.	141
5.17	Temperaturvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-A-1000-0-5; b, f: MZ-A-1100-0-5; c, g: MZ-A-1200-0-5; d, h: MZ-A-1300-0-5). Die Betriebstemperatur wird zwischen 600 °C und 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O variiert. Alle Modellelektroden weisen dabei nur thermisch aktivierte Peaks auf. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle 5.4.	142
5.18	Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Model-Fit von MZ-A-1000-0-5 in (a-c) und MZ-A-1100-0-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Modell-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung sind zusätzlich die Fitfunktionen der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit wird anhand des sogenannten Residuums in Prozent angegeben. Mit einem maximalen Fehler von ± 1 % gilt das Modell als validiert.	144
5.19	Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Model-Fit von MZ-A-1200-0-5 in (a-c) und MZ-A-1300-0-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Modell-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit wird anhand des sogenannten Residuums in Prozent angegeben. Mit einem maximalen Fehler knapp über 1 % gilt das Modell als validiert.	145

5.20	(a) Der Ladungstransferwiderstand erhöht sich mit steigender Sinter- temperatur bei 700 °C in 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O um ca. eine Größenord- nung. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen (b) ist in 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O vergleichbar. Die Ab- hängigkeit des Ladungstransferwiderstands über dem Wasserdampf- partialdruck in Wasserstoff in (c) zeigt gute Übereinstimmung mit der Literatur. Die Kapazität über dem Sauerstoffpartialdruck zeigt mit einer Steigung von ca. -0.25 und -0.30 eine sehr gute Übereinstim- mung mit der chemischen Kapazität von GDC (lila) [Nen20].	146
5.21	Vergleich des (a) Polarisationswiderstands zwischen 30 mHz und 10 kHz und (b) des Ladungstransferwiderstands der Elektroden- typen, vermessen bei 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. Beide Widerstände steigen zu geringeren Nickelgehalten und höheren Sintertemperaturen stark an.	148
5.22	(a) Die Kapazität des Ladungstransferprozesses über dem Sauerstoff- partialdruck bei 700 °C zeigt eine Verringerung bei der Anwesenheit von Nickel. Typ A (gelb-Verlauf) zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der chemischen Kapazität von GDC [Nen20]. (b) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient über der Temperatur bei 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O verringert sich mit der Anwesenheit von Nickel. (c) Der Ho- mogenitätsfaktor über der Temperatur bei 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O zeigt eine Verringerung zu höheren Infiltrationsgraden, erklärbar durch ei- ne Änderung der Reaktion. Auch die charakteristische Frequenz in (d) zeigt einen starken Einfluss durch die Mikrostruktur. Mit höherem Nickelgehalt bzw. höherer GDC Oberfläche erhöht sich die Frequenz.	150
6.1	Einordnung des Ladungstransferwiderstandes, der in dieser Arbeit untersuchten Elektrodenvarianten mit Elektroden aus der Literatur. Die Elektroden aus der Literatur umfassen zwei infiltrierte Metall- gestützte Zellen (Infiltration: Ni/GDC, GDC) von Nielsen et al. [Nie12]. Unter den Elektroden befinden sich drei Nickel-Cermet Elektroden, eine Ni/YSZ Elektrode von Dierickx et al. [Die19b] und zwei Ni/GDC Elektroden von Nenning et al. [Nen20] und Esau et al. [Esa24]. . .	154
6.2	Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem La- dungstransferwiderstand (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs A über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ei- ne valide Modellfunktion im untersuchten Bereich zwischen 1000 °C und 1300 °C hin. Die Ausgangsstruktur, auf welcher das Modell pa- rametriert wurde, bildet die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 bei 700 °C (a) bzw. 600 °C (b) und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff.	156

6.3	Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Polarisationswiderstand (zwischen 30 mHz und 10 kHz) (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs A über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Impedanzmodell im untersuchten Bereich zwischen 1000 °C und 1300 °C hin. Die Ausgangsstruktur bildet die Modellelektrode MZ-A-1100-0-5.	157
6.4	Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Ladungstransferwiderstand (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs B über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Impedanzmodell im untersuchten Bereich zwischen 1000 °C und 1300 °C hin. Die Ausgangsstruktur bildet die Modellelektrode MZ-B-1100-46-5.	159
6.5	Vergleich von simuliertem (schwarze Linie) und gemessenem Polarisationswiderstand (zwischen 30 mHz und 10 kHz) (rote Punkte) der Modellelektrode des Typs B über der Sintertemperatur. Die hohe Übereinstimmung deutet auf ein valides Impedanzmodell im Bereich zwischen 1000 °C und 1200 °C hin. Die Ausgangsstruktur bildet die Modellelektrode MZ-B-1100-46-5.	160
6.6	(a) Simulation des Polarisationswiderstands von der Summe von Gasdiffusionswiderstand und Elektrochemie (TLM) und den einzelnen Widerständen über der Schichtdicke bei 700 °C und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff. (b) Impedanz- und DRT Spektren von drei Schichtdicken, entsprechend farblich markiert in (a). (c) zeigt eine REM Aufnahme der Elektrode MZ-A-1100-0-5, auf welcher die Simulationsstudie basiert. (d-f) visualisieren den Anteil von Gasdiffusion und Elektrochemie in der DRT bei den drei ausgewählten Schichtdicken aus (b).	162
6.7	(a) Simulation des Polarisationswiderstands von der Summe von Gasdiffusionswiderstand und Elektrochemie (TLM) und den einzelnen Widerständen über der Schichtdicke bei 700 °C und 3 % Wasserdampf in Wasserstoff. (b) Impedanz- und DRT Spektren von drei Schichtdicken, entsprechend farblich markiert in (a). (c) zeigt eine REM Aufnahme der Elektrode MZ-B-1100-46-5, auf welcher die Simulationsstudie basiert. (d-f) visualisieren den Anteil von Gasdiffusion und Elektrochemie in der DRT bei den drei ausgewählten Schichtdicken aus (b).	164
6.8	Optimale Elektrodendicke für den minimalen Polarisations- und Gesamtwiderstand über dem Betriebspunkt auf Basis der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 (a,b) und MZ-B-1100-46-5 (c,d). Die Betriebstemperatur reicht von 700 °C bis 600 °C bei 3 % bis 30 % Wasserdampf in Wasserstoff.	165

6.9	(a-d,f) Widerstand bzw. Kapazität der Modellparameter des Ladungstransferprozesses und des Gasdiffusionsprozesses über dem Betriebspunkt. (e) visualisiert den ohmschen Widerstand durch das Kettenleitermodell. Die Werte stammen von Simulationen der Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 bei einer konstanten Schichtdicke von $5.3\text{ }\mu\text{m}$	167
A.1	Impedanzspektren und dazugehörige DRT Spektren der vier verschiedenen Modellelektroden des Typs MZ-B-X-46-5 bei variierender Sintertemperatur der GDC Elektrode. Der Betriebspunkt befindet sich bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $97\text{ }\% \text{ H}_2 / 3\text{ }\% \text{ H}_2\text{O}$. (a) zeigt die Impedanzspektren im Nyquistdiagramm. Der ohmsche Widerstand zeigt in dieser Variation starke Unterschiede. Der Polarisationswiderstand dagegen weist nur geringen Einfluss durch die Sintertemperatur auf. Während MZ-B-1000-46-5, MZ-B-1100-46-5 und MZ-B-1200-46-5 nur geringe Unterschiede in der DRT zeigen, steigt der Polarisationswiderstand bei MZ-B-1300-46-5 deutlich an.	176
A.2	(a) Die Aktivierungsenergie des ohmschen Widerstands $Z_{\text{YSZ}*}$ aller Modellelektroden ist annähernd identisch, wobei die Zellen mit Modellelektroden MZ-B-1300-46-5 und MZ-B-1000-46-5 einen konstanten Offset aufweisen. (b) Eine Wasserdampfpartialdruckvariation zeigt bei fast allen Zellen einen annähernd konstanten ohmschen Widerstand, wie es für 8YSZ erwartbar ist. Die Zellen mit den Modellelektroden MZ-B-1300-46-5 und MZ-B-1000-46-5 zeigen einen Anstieg von bis zu $100\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und deuten damit auf ein Problem hin. Die Berechnung des ohmschen Widerstands erfolgt über $Z_{\text{YSZ}*} = Z_{\text{ges}} - Z_{\text{gas}} - Z_{\text{TLM}} - Z_{\text{HF}}$	177
A.3	Eine Wasserdampfvariation in Wasserstoff der Modellelektrode MZ-B-1000-46-5 bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $97\text{ }\% \text{ H}_2 / 3\text{ }\% \text{ H}_2\text{O}$ bis $70\text{ }\% \text{ H}_2 / 30\text{ }\% \text{ H}_2\text{O}$ zeigt eine erhöhte Abhängigkeit des ohmschen Widerstands (a) und des hochfrequenten Anteils im DRT-Spektrum (b).	177
A.4	Abbildung aus [Mü23] zeigt einen Vergleich des ohmschen Widerstands zwischen zwei identischen GDC Elektroden. Während die erste Elektrode in orange ("Ni-free CGO) ohne Stromsammlerschicht direkt über das Kontaktnetz kontaktiert ist, besitzt die zweite Elektrode in grün ("CGO with contactlayer") eine Nickel Stromsammlerschicht zwischen Elektrode und Kontaktnetz.	178
A.5	(a) vergleicht den Polarisationswiderstand der Elektrodentypen zwischen 30 mHz und 10 kHz vermessen bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $97\text{ }\% \text{ H}_2 / 3\text{ }\% \text{ H}_2\text{O}$. Zu höheren GDC Sintertemperaturen steigt der Polarisationswiderstand stark an. Die Aktivierungsenergie bei $97\text{ }\% \text{ H}_2 / 3\text{ }\% \text{ H}_2\text{O}$ steigt zu höheren Sintertemperaturen auf 78 kJ mol^{-1} an.	179

- A.6 Temperaturvariation der vier Modellelektroden (a, e: MZ-B-1000-46-5; b, f: MZ-B-1100-46-5; c, g: MZ-B-1200-46-5; d, h: MZ-B-1300-46-5). Die Betriebstemperatur wird zwischen 600 °C und 700 °C in konstanter Gasatmosphäre von 97 % H₂ / 3 % H₂O variiert. Die thermische Aktivität des Widerstands von Peak LF_{1,B} nimmt dabei mit steigender Sintertemperatur und damit einhergehenden steigenden Ladungstransferwiderständen zu. Eine Übersicht zur Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess befindet sich in Tabelle A.2. 180
- A.7 Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Model-Fit von MZ-B-1000-46-5 in (a-c) und MZ-B-1100-46-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit, dem sogenannten Residuum, liegt bei < 1 %. 182
- A.8 Die Validierung des Impedanzmodells erfolgt anhand eines Vergleichs zwischen Messung und Model-Fit von MZ-B-1200-46-5 in (a-c) und MZ-B-1300-46-5 in (d-f). Die Messbedingungen liegen bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die gemessenen Impedanzspektren sind im Nyquistdiagramm als graue Kreise dargestellt und der Modell-Fit als eine schwarze Linie. In der DRT ist die Messung als graue und der Model-Fit als schwarze Linie gekennzeichnet. Neben Fit und Messung ist auch der Fit der einzelnen Ersatzschaltbildelemente des Impedanzmodells abgebildet. Dabei ist der hochfrequente Anteil in grün, die Elektrochemie, beschrieben mit dem Kettenleitermodell, in rot und die Gasdiffusion in blau gefärbt. Der Fehler zwischen Messung und Modell-Fit, dem sogenannten Residuum, liegt bei ≥ 1 %. 183

A.9	(a) Der Ladungstransferwiderstand erhöht sich mit steigender Sintertemperatur bei 700 °C in 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O um ca. eine Größenordnung, wobei die Widerstände zwischen 1000 °C und 1200 °C annähernd konstant sind. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransferwiderstands der Elektrodentypen (b) ist in 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O schwankt und steigt zu höheren Sintertemperaturen. (c) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient weist bei einer Sintertemperatur zwischen 1100 °C und 1200 °C vergleichbare Werte auf, wobei er zu geringerem und höherer Sintertemperatur ansteigt. (d) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient über der Nickelmenge /Oberfläche sinkt von 1000 °C auf 1200 °C und steigt danach wieder an.	185
A.10	(a) Der spezifische Ladungstransferkoeffizient, dargestellt bei 700 °C in 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O, sinkt mit steigender Nickelmenge/GDC Oberfläche. Eine Approximation durch eine Potenzfunktion zeigt deutliche Abweichungen zu den Werten aus dem CNLS-Fit (b), welche auf Grundlage der Ergebnisse dieser Dissertation nicht vollständig zu erklären sind. Für eine physikalisch sinnvolle Interpretation sind weitere mikroskopische Analysen notwendig, welche den Inhalt dieser Dissertation übersteigen.	186
A.11	(a) Vergleich des ohmschen Widerstandes der Zellen mit GDC Elektrode bei variierender Kontaktierung. Während eine Kontaktierung mit einem Goldnetz einen erhöhten Widerstand zu Folge hat, zeigen die Zellen welche mit einer Nickel oder Gold-Stromsammlerschicht kontaktiert wurden einen vergleichbaren Widerstand zur Messung an einem reinen Elektrolyten mit Pt-Stromsammlerschichten. (b) Vergleich der ohmschen Widerstände der verschieden kontaktierten Zellen.	188
A.12	Die Oberfläche der <i>in-situ</i> im Prüfstand gesinterten (reduzierten) Nickel (a, b) und Gold (c, d) Stromsammlerschicht aufgenommen mittels des REM. (e, f) zeigt die bei 1200 °C gesinterte Pt-Elektrode nach der Charakterisierung.	190

- A.13 (a) zeigt die DRT einer Temperaturvariation zwischen 700 °C und 800 °C der Modellelektrode MZ-C-1100-0-5, einer GDC Elektrode mit einer Gold-Stromsammlerschicht. In (b) ist eine Temperaturvariation der Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 zwischen 600 °C und 700 °C abgebildet. Beide Modellelektroden wurden in einer Gaszusammensetzung von 97 % H₂ / 3 % H₂O vermessen. Der Unterschied im Temperaturbereich ergibt sich aus den Unterschieden im Polarisationswiderstand. Da der Widerstand der MZ-C-1100-0-5 viel höher ist als der der MZ-A-1100-0-5 wurde ein höherer Temperaturbereich gewählt. Ein Vergleich der beiden Modellelektroden findet bei 700 °C statt (c, d). Der Einfluss der Stromsammlerschicht auf den Polarisationswiderstand ist deutlich zu sehen und durch die geringe katalytische Aktivität von Gold im Vergleich zu Nickel zu erklären. 191
- A.14 (a) zeigt den Polarisationswiderstand der Modellelektroden mit variierendem Stromsammler im Vergleich über der Temperatur bei 97 % H₂ / 3 % H₂O. Die Unterschiede in der Aktivierungsenergie verfügen über eine geringe Aussagekraft, da der Polarisationswiderstand die Summe unterschiedlicher Prozesse bildet. Der Vergleich der Modellelektroden in (b) bei 700 °C und 97 % H₂ / 3 % H₂O zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Gold Stromsammlerschicht führt im Vergleich zwischen MZ-A und MZ-C zu einen signifikant höheren Widerstand erklärbar durch die geringe katalytische Aktivität. Der Vergleich zu einer GDC Elektrode ohne Stromsammlerschicht (*50 % H₂ / 50 % H₂O) zeigt einen deutlich höheren Widerstand (dunkel lila). Eine Korrektur durch den stark erhöhten ohmschen Widerstand zeigt einen vergleichbaren Polarisationswiderstand zu einer mit Gold kontaktierten GDC Elektrode (hell lila). Der Unterschied der infiltrierten GDC Elektroden MZ-B und MZ-D sollte größtenteils auf die Gasdiffusionsverluste zurückzuführen zu. 192
- A.15 (a) Impedanzmessung an einer Zelle bestehend aus zwei Elektroden und einem polykristallinen ionisch leitenden Elektrolyten. (b) Ersatzschaltbildmodell bestehend aus RC bzw. RQ Gliedern. (c) Impedanzspektrum einer symmetrischen Ni/GDC Cermet Brenngaselektrode mit 3YSZ Elektrolyt vermessen bei 400 °C in 25/25/50 H₂/H₂O/N₂. Verwendete Ersatzschaltbildelemente für die einzelnen Prozesse sind eingezeichnet. [Kul23b] 195

A.16	Zusammenhang zwischen der charakteristischen Frequenz und der Leitfähigkeit eines Transportprozesses in Nickel [Pow65], 3YSZ [Sim06], GDC [Wan00, Xia02, Ste00], LSCF [Ste96] und Zweitphasen wie GDC/YSZ [Tso00b] und Zirkonate [Pou92]. Relative Permittivitäten unterhalb von 100 sind für die vorliegenden Materialien zu erwarten. [Kul23b]	196
A.17	Die Auftragung des Polarisationswiderstands verschiedener Elektrodentypen während einer Schwefelvergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % H ₂ /H ₂ O/N ₂ mit 0.05 ppm H ₂ S zeigt vergleichbares Verhalten der Elektroden. Nach der Zugabe von Schwefelwasserstoff in das Brenngas dauert es wenige Stunden bis der Polarisationswiderstand einen abrupten Anstieg erfährt. Gegen Ende des Experiments stellt sich ein konstanter Widerstand ein. Die Elektrode des Typs C, welche theoretisch kein Nickel enthält, zeigt wie erwartet den geringsten Einfluss.	199
A.18	Der relative Anstieg des Polarisationswiderstands über der Zeit während der Schwefelvergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % H ₂ /H ₂ O/N ₂ mit 0.05 ppm H ₂ S zeigt den geringsten Anstieg in der Modellelektrode des Typs C. Werden die Elektroden durch einen Stromsampler aus Nickel kontaktiert, verringert sich die Schwefeltoleranz mit sinkendem Nickelgehalt. Die Modellelektroden des Typs A zeigen eine Verringerung der Schwefeltoleranz mit steigender GDC Oberfläche.	200
A.19	Gemessene DRT-Spektren (grau) und deren Modell-Fit (schwarz) zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Vergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % H ₂ /H ₂ O/N ₂ mit 0.05 ppm H ₂ S. Die Modellelektrode MZ-B-1100-4.6-5 zeigt zu Beginn einen dominierenden Gasdiffusionsverlust in LF _{1,B} (a). Über der Zeit (a bis f) erhöht sich der Ladungstransferwiderstand (rote Fläche) und dominiert zum Schluss den Gasdiffusionsverlust (blau gefärbte Fläche) und damit Peak LF _{1,B}	201

A.20	Die Auftragung des Polarisationswiderstands verschiedener Elektrodentypen während einer Schwefelvergiftung bei 700 °C in 89 %/3 %/8 % H ₂ /H ₂ O/N ₂ mit 0.05 ppm H ₂ S zeigt vergleichbares Verhalten der Elektroden. Nach der Zugabe von Schwefelwasserstoff in das Brenngas dauert es wenige Stunden bis der Ladungstransferwiderstand einen abrupten Anstieg erfährt. Gegen Ende des Experiments stellt sich ein konstanter Widerstand ein. Der Ladungstransferwiderstand der Elektrode MZ-B-1100-46-5 zeigt den geringsten Widerstand vor und während der Vergiftung. Mit sinkendem Nickelgehalt und sinkender GDC Oberfläche erhöht sich der Widerstand. Der Anstieg des Widerstands normiert auf den Wert bei t = 0h weist in der hochinfiltrierten GDC Elektroden (MZ-B) Werte zwischen 200 % bis 250 % auf und zeigt damit eine leicht höhere Schwefeltoleranz gegenüber der Elektroden des Typ A, welche Erhöhungen von 250 bis 300 % erfahren.	202
A.21	DRT Spektren der vier Elektrodenvarianten vor der Schwefelvergiftung bei 600 °C in 25 %/25 %/50 % H ₂ /H ₂ O/N ₂ . [Kul24]	204
A.22	DRT Spektren der vier Elektrodenvarianten während der Schwefelvergiftung bei 600 °C und 0.1 ppm H ₂ S in 25 %/25 %/50 % H ₂ /H ₂ O/N ₂ . Die Spektren in blau zeigen die Referenzmessungen vor der Vergiftung. Ab t=0h wird H ₂ S in das Brenngas gegeben, welches zu einem Anstieg des Polarisationswiderstands (rote Spektren) führt.[Kul24]	205
A.23	Der Polarisationswiderstand über der Zeit vor, während und nach der Vergiftung zeigt ähnliches Verhalten aller Elektrodentypen. Vor der Vergiftung ist der Polarisationswiderstand konstant und zeigt den durch die Impedanzspektren erwarteten Trend. Bei t=0h erfolgt das Zuschalten von H ₂ S, welches mit einer Verzögerung den Polarisationswiderstand ansteigen lässt. Zwei der Varianten werden zusätzlich mit 1ppm H ₂ S vergiftet, was zu einer leichten Erhöhung des Polarisationswiderstand führt. Nach weiteren 24 h beginnt die Regeneration durch einen Betrieb ohne H ₂ S währenddessen der Polarisationswiderstand sinkt.[Kul24]	206
A.24	Reproduzierbarkeitsmessungen der verschiedenen Elektrodenvarianten von Typ (a, links) und (b, rechts) gesintert bei 1100 °C. Die Messungen erfolgten bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O.	210
A.25	Reproduzierbarkeitsmessungen zweier Elektrodenvarianten des Typs B, gesintert bei 1100 °C. Die Messungen erfolgten bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. (a) MZ-B-1100-4.6-5, (b) MZ-B-1100-23-5.	211

A.26 Die Validität und die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen wurde anhand eines Vergleichs mit Daten aus der Literatur [Gor07, Wan00] und zwei in dieser Arbeit vermessenen Proben (15.062, 15.074) gewährleistet. Während die gemessenen Daten und die Literaturdaten in oxidierender Atmosphäre leichte Unterschiede aufweisen, zeigen sie in reduzierender Atmosphäre eine hohe Übereinstimmung. Damit gelten die Messdaten als valide und können für die Modellparametrierung in dieser Arbeit verwendet werden. In Anlehnung an [Kul23a] 212

Tabellenverzeichnis

2.1	Diffusionskoeffizienten für die Knudsen und molekulare Diffusion in einem binären Gasgemisch aus H_2/H_2O , beispielhaft bei 700 °C und bei der Verwendung der Elektrode MZ-B-1100-46-5 (Tabelle 3.4).	14
2.2	Überblick über Aktivitäten in der Industrie und Forschung im Bereich Ni/GDC Cermet Elektroden. Ergänzend werden für jede Industrie- und Forschungseinrichtung beispielhafte Veröffentlichungen genannt, die thematisch in Zusammenhang stehen. Dabei besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit.	28
2.3	Überblick über Degradationsmechanismen der Ni/GDC Brenngas-elektrode. Sowohl im Betrieb als Brennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i> , SOFC), als auch Elektrolyseur (engl. <i>solid oxide electrolysis cell</i> , SOEC) können je nach Betriebspunkt hohe Alterungsraten auftreten.	30
2.4	Überblick der zu diesem Zeitpunkt bekannten Veröffentlichungen über poröse einphasige GDC Elektroden. Es besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit.	31
2.5	Literaturübersicht zu Untersuchungen an einphasigen GDC Brennga-selektroden ohne und mit infiltriertem Nickel. Werte des Polarisati-onswiderstands ASR_{pol} stammen, falls vorhanden aus angegebenen Tabellen oder wurden mittels Origin „Digitalisierer“ ausgelesen.	35
3.1	Das Drucken der GDC Schicht und der drei verschiedenen Strom-sammlerschichten (Nickel, Gold und Platin) erfolgt mittels des Sieb-druckverfahrens. In dieser Tabelle ist die jeweils verwendete Paste, das Sieb mit interner Nummerierung und die Siebdruckparameter wie Absprung, Druck und Geschwindigkeit aufgelistet.	39
3.2	Der Sinterprozess unterscheidet sich je nach Schicht. Während die GDC Elektroden und die Ni bzw. Gold-Stromsammler bei einer Endtemperatur gesintert werden, sind bei der Sinterung der Pt-Elektroden Zwischenschritte eingebaut. Die Sinterparameter wie Temperatur, Aufheiz-/Abkühlrate und Haltezeiten sind für alle Elek-troden / Schichten aufgelistet.	40
3.3	Drei Lösungen mit variierendem Anteil an Nickelhexanitrat dienen zur Infiltration der GDC Elektroden.	42

3.4	Die Bezeichnung der Modellzellen (MZ) unterscheidet zwischen Typ A/C (nicht-infiltriert) und Typ B/D (infiltriert). Die weiteren Angaben enthalten Informationen über den Stromsammler, die Sintertemperatur (T_{Sinter}), die Menge an infiltrierte Nickelnitrat und die ungefähre Schichtdicke.	45
3.5	Parameter der Ionenquelle und des Detektors während der FIB-REM Tomographie. Neben der Pixelgröße ist der Strahlenstrom und die Beschleunigungsspannung angegeben.	68
4.1	Im Impedanzspektrum der Modellelektrode MZ-B-1100-46-5 treten Peaks in verschiedenen Frequenzbereichen auf (600 °C - 700 °C), welche aufgrund unterschiedlicher Abhängigkeiten, physikalischen Prozessen zugeordnet werden können. Je nach Ursprung des Prozesses, ändert sich das verwendete Ersatzschaltbildelement.	84
4.2	Parameter des Kettenleitermodells, welche zu den Impedanzspektren in Abbildung 4.9 führen.	87
4.3	Parameter des Kettenleitermodells, welche zu den Impedanzspektren in Abbildung 4.10 führen.	88
4.4	Parameter des Kettenleitermodells, welche zu den Impedanzspektren in Abbildung 4.11 führen.	89
4.5	Auflistung der einzelnen Modellparameter, deren Modellgleichungen sowie die Methoden zur Bestimmung.	91
4.6	Überblick über die Mikrostrukturparameter der analysierten Elektroden mit einer Sintertemperatur zwischen 1000 °C und 1300 °C. Untersucht wurden Volumenanteil ϵ_i und Tortuosität τ_i der GDC Phase und der Pore, die aktive Oberfläche des GDCs A_{GDC} , die Schichtdicke der GDC Elektrode L_{El} und der Probenradius r_{Pore} . Die rekonstruierten Volumen betragen zwischen 260 μm^3 und 4900 μm^3	94
4.7	Überblick über die Mikrostrukturparameter der Leitfähigkeitsprobe, gesintert bei 1300 °C. Für die Berechnung der Leitfähigkeit des Vollmaterials wurden Volumenanteil ϵ_i und Tortuosität τ_i der GDC Phase bestimmt. Das rekonstruierte Volumen beträgt 2859 μm^3	94
4.8	Vergleich der Gasdiffusionswiderstände: Widerstand innerhalb der Pore der MZ-B-1100-46-5 berechnet über Gleichung 2.8, Widerstand durch CNLS-Model-Fit, Widerstand im Kanal, Nickelnetz und Stromsammler berechnet über Gleichung 4.20.	105
4.9	Funktionsparameter zur Beschreibung des spezifischen Ladungstransferkoeffizienten.	108
4.10	Methoden zur Bestimmung der Modellparameter, verwendet für die Validierung des Impedanzmodells in Abbildung 4.22.	111

5.1	Berechnete Nickelmenge innerhalb der verschiedenen Elektroden des Typs B bei der Annahme, dass alle Poren gefüllt sind. *Nickelmenge der nichtinfiltrierten Modellelektrode MZ-A-1100-0-5 wurde geschätzt, da die Quantifizierung mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich war.	119
5.2	Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess. <i>L.-transfer</i> steht dabei für Ladungstransferprozess, <i>L.-transport</i> für den elektronischen und ionischen Ladungstransport, <i>Gasdiff.</i> für den Gasdiffusionsprozess und <i>Grenzfl.</i> für die Verlustprozesse, welche der Grenzfläche zwischen 8YSZ und GDC zugeordnet sind.	129
5.3	Abweichung des ohmschen Widerstands bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. Z_{YSZ*} bezeichnet in diesem Fall den Widerstand des 8YSZ Elektrolyten im Kettenleitermodell, bzw. wie in Gleichung 5.6 definiert.	140
5.4	Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess. <i>L.-transfer</i> steht dabei für Ladungstransferprozess, <i>L.-transport</i> für den elektronischen und ionischen Ladungstransport, <i>Gasdiff.</i> für den Gasdiffusionsprozess und <i>Grenzfl.</i> für die Verlustprozesse, welche der Grenzfläche zwischen 8YSZ und GDC zugeordnet sind.	143
6.1	Nach Abbildung 4.21 weist Modellelektrode MZ-B-1100-23-5 bereits eine Sättigung des spezifischen Ladungstransferkoeffizients über der Nickelmenge auf. Um zu überprüfen, ob die hoch infiltrierten Elektroden mit variierender Sintertemperatur auch im Sättigungsbereich liegen, wird die minimal notwendige Nickelmenge / Oberfläche berechnet. Der Vergleich zeigt, dass alle Elektroden im Sättigungsbereich liegen.	158
A.1	Abweichung des ohmschen Widerstands Z_{YSZ*} bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. Z_{YSZ*} bezeichnet in diesem Fall den Widerstand des 8YSZ Elektrolyten im Kettenleitermodell und ist über Gleichung 5.6 definiert, dem Widerstand aus $Z_{YSZ*} = Z_{ges} - Z_{gas} - Z_{TLM} - Z_{HF}$	176
A.2	Zuordnung zwischen Peak und physikalischem Prozess. <i>L.-transfer</i> steht dabei für Ladungstransferprozess, <i>L.-transport</i> für den elektronischen und ionischen Ladungstransport, <i>Gasdiff.</i> für den Gasdiffusionsprozess und <i>Grenzfl.</i> für die Verlustprozesse, welche der Grenzfläche zwischen 8YSZ und GDC zugeordnet sind.	181

A.3	Einfluss der Kontaktierung auf den ohmschen Widerstand und damit auf die elektronische Anbindung der GDC Elektrode. Die Kontaktierung des Elektrolyten mit einer Platin Elektrode und einem Platin-Netz stellt dabei die optimale Kontaktierung dar und bestimmt den ohmschen Widerstand des Elektrolyten. Gemessen wurde der Widerstand in Luft. Geringe Abweichungen im ohmschen Widerstand bei der Verwendung von Gold/Nickel Stromsammler Schichten zeigen eine vollständige Kontaktierung der Elektroden (97/3 H ₂ /H ₂ O). Eine Abweichung von fast 3000 % durch die einfache Kontaktierung mit einem Goldnetz stellt eine nicht ausreichende Kontaktierung dar. Eine Kontaktierung durch eine gesputterte 150 – 180 nm dicke Goldschicht zeigt mit fast 570 % ebenfalls nicht akzeptable Abweichungen.	188
A.4	Polarisationswiderstände der vermessenen Elektrodentypen bei 700 °C zu Beginn und Ende des Betriebs, sowie die Degradation durch die Vergiftung.	200
A.5	Ohmsche und Polarisationswiderstände der vermessenen Elektrodentypen bei 600 °C an verschiedenen Zeitpunkten während des Betriebs.[Kul24] . . .	207
A.6	Reproduzierbarkeit der Elektroden bei 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. ASR_{pol}^* entspricht $ASR_{pol}(30 \text{ mHz} < f < 10 \text{ kHz})$. Die hervorgehobenen Zellnummern, wurden in dieser Arbeit für die Analysen verwendet.	209
A.7	Alterung der verschiedenen Elektrodenvarianten, überprüft in 700 °C und 97 % H ₂ / 3 % H ₂ O. ASR_{pol}^* beinhaltet den $ASR_{pol} < 10 \text{ kHz}$. Die hervorgehobenen Zellnummern, wurden in dieser Arbeit für die Analysen verwendet. Z9 394*: Referenzmessung bei 550 °C.	213

Veröffentlichungen und betreute Arbeiten

Betreute Arbeiten und studentische Hilfskräfte

- Oliver Fritz, „CO₂-Elektrolyse einer Festelektrolytzelle“, *Bachelorarbeit*, 01.07.2021 - 30.09.2021
- Luis Salamon, „Untersuchung von Grenzflächen- und Elektrolytprozessen der SOFC“, *Bachelorarbeit*, 01.01.2022 - 07.04.2022
- Marius Müller, „Charakterisierung von Ni/CGO Anodenstrukturen“, *Masterarbeit*, 15.05.2022 - 11.01.2023
- Kea Limbeck, „Herstellung und Charakterisierung von CGO-basierten Brenngaselektroden“, *Bachelorarbeit*, 15.06.2023 - 30.10.2023
- Luis Salamon: Probenpräparation, Aufbau und Wartung von Prüfständen, Elektrochemische Charakterisierung von SOFC Einzelzellen, *Studentische Hilfskraft*, 08.2021 - 12.2021, 05.2022 - 08.2024
- Esther Heil: Elektrochemische Charakterisierung von SOFC Einzelzellen, *Studentische Hilfskraft*, 05.2021 - 12.2022.
- Carla Springer: Probenpräparation, Elektrochemische Charakterisierung von SOFC Einzelzellen, *Studentische Hilfskraft*, 12.2021 - 10.2022.
- Phillip Reichert: Erstellung von Skripten in Matlab, Herstellung von Kontaktnetzen, Elektrochemische Charakterisierung von SOFC Einzelzellen, *Studentische Hilfskraft*, 02.2023 - 05.2024.
- Kea Limbeck: Literaturrecherchen, Elektrochemische Charakterisierung von SOFC Einzelzellen, *Studentische Hilfskraft*, 11.2023 - 04.2024.

Journalartikel

- **F. Kullmann**, C. Grosselindemann, L. Salamon, F. Fuchs, and A. Weber, „Investigation of interface and electrolyte processes of a state-of-the-art SOFC“, *Proceedings of the 15th European SOFC and SOE Forum (EFCF)*, 05.07. - 08.07.2022.
- C. Grosselindemann, **F. Kullmann**, T. Lehnert, H. Pöpke, and A. Weber, „Comparison of an SOC with Ni/CGO Fuel Electrode during Operation with H₂/H₂O and CO/CO₂“, *Proceedings of the 15th European SOFC and SOE Forum (EFCF)*, 05.07. - 08.07.2022.
- **F. Kullmann**, A. Schwieters, M. Juckel, N.H. Menzler, and A. Weber, „Influence of Microstructure on the Sulfur Tolerance of Ceria-Based Anodes in Low Temperature SOFC“, *ECS Transactions*, **111** (6), 1013 (2023).
- D. Esau, C. Grosselindemann, S. P. Sckuhr, **F. Kullmann**, L. Wissmeier, and A. Weber, „Characterization of a Nickel/Gadolinia Doped Ceria Fuel Electrode for Co-Electrolysis“, *ECS Transactions*, **111** (6), 871 (2023).
- **F. Kullmann**, C. Grosselindemann, L. Salamon, F. Fuchs, and A. Weber, „Impedance analysis of electrolyte processes in a solid oxide cell“, *Fuel Cells*, **23**, 420 (2023).
- **F. Kullmann**, M. Mueller, A. Lindner, S. Dierickx, E. Mueller and A. Weber, „DRT analysis and transmission line modeling of ceria based electrodes for solid oxide cells“, *Journal of Power Sources*, **587**, 233706 (2023).
- C. Grosselindemann, **F. Kullmann**, T. Lehnert, O. Fritz, F.-M. Fuchs, and A. Weber, „Comparison of a solid oxide cell with nickel/gadolinium-doped ceria fuel electrode during operation with hydrogen/steam and carbonmonoxide/carbon dioxide“, *Fuel Cells*, **23**, 442 (2023).
- **F. Kullmann**, A. Schwieters, M. Juckel, N.H. Menzler, and A. Weber, „Enhancement of Performance and Sulfur Tolerance of Ceria-Based Fuel Electrodes in Low Temperature SOFC“, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 044511 (2024).
- D. Esau, C. Grosselindemann, S. P. Sckuhr, **F. Kullmann**, A. Lindner, Z. Liang, F. M. Fuchs, and A. Weber, „Electrochemical characterization of nickel/gadolinia doped ceria fuel electrodes under H₂/H₂O/CO/CO₂-atmospheres“, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 054522 (2024).
- **F. Kullmann**, K. Limbeck, S. Dierickx and A. Weber, „The role of Nickel in ceria-based fuel electrodes“, *Proceedings of the 16th European SOFC and SOE Forum (EFCF)*, 02.07. - 05.07.2024.

- **F. Kullmann**, D. Esau, K. Limbeck, S. Dierickx, A. Lindner, H. Störmer and A. Weber, „Impact of nickel on the surface reaction in ceria-based electrodes for solid oxide cells“, *Journal of Power Sources*, **625**, 235621 (2025).

Konferenzbeiträge

- **F. Kullmann**, C. Grosselindemann, L. Salamon, F. Fuchs, and A. Weber, „Investigation of interface and electrolyte processes of a state-of-the-art SOFC“, 15th European SOFC and SOE Forum (EFCF, Luzern, Switzerland), 05.07. - 08.07.2022 (Poster)
- C. Grosselindemann, **F. Kullmann**, D. Esau, and A. Weber, „Experimental Characterization of metallic interconnectors with potential Probes“, Workshop on Corrosion and protection of interconnects in connection with 15th European SOFC and SOE Forum (EFCF, Luzern, Switzerland), 05.07.2022 (Poster).
- C. Grosselindemann, **F. Kullmann**, T. Lehnert, H. Pöpke, and A. Weber, „Comparison of an SOC with Ni/CGO Fuel Electrode during Operation with H_2/H_2O and CO/CO_2 “, 15th European SOFC and SOE Forum (EFCF, Luzern, Switzerland), 05.07. - 08.07.2022 (Poster)
- F. Wankmüller, T. Lehnert, **F. Kullmann**, Y. Liu, A. Weber, H. Störmer, M. Juckel, N. H. Menzler, and D. Gerthsen, „Microstructural changes of Ni/GDC fuel electrodes during operation (SOFC)“, 23rd International Conference on Solid State Ionics (SSI-23, Boston, USA), 17.07. - 22.07.2022 (Poster)
- D. Esau, C. Grosselindemann, **F. Kullmann**, T. Lehnert, and A. Weber, „Electrochemical Characterization of a SOC with Ni/CGO Fuel Electrode in H_2O -, CO_2 - and Co-Electrolysis“, 1. H_2 Giga Statuskonferenz (Frankfurt, Germany), 07.09. - 08.09.2022 (Poster)
- **F. Kullmann**, M. Müller, S. Dierickx, and A. Weber, „Transmission line modeling of ceria-based fuel electrodes“, 19th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (ModVal23, Duisburg Germany), 21.03. - 23.03.2023 (Poster)
- A. Koksharov, C. Grosselindemann, M. Riegraf, **F. Kullmann**, D. Esau, N. Russner, R. Costa, A. Weber, A. Latz, and Thomas Jahnke, „2D transient electro-chemical model of steam electrolysis with Ni/Gd-Doped ceria (CGO) fuel electrode“, 19th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation (ModVal23, Duisburg Germany), 21.03. - 23.03.2023 (Poster)

- **F. Kullmann**, A. Schwiers, M. Juckel, N.H. Menzler, and A. Weber, „Influence of Electrode Design on the Sulfur Tolerance of Ceria-based Anodes in low Temperature SOFC“, 18th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC XVIII, Boston, USA), 28.05 - 02.06.2023 (Präsentation)
- D. Esau, C. Gosselindemann, S. P. Sckuhr, **F. Kullmann**, L. Wissmeier, and A. Weber, „Characterization of a Nickel/Gadolinia Doped Ceria Fuel Electrode for Co-Electrolysis“, 18th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC XVIII, Boston, USA), 28.05 - 02.06.2023 (Präsentation gehalten von D. Esau)
- **F. Kullmann**, K. Limbeck, S. Dierickx, and A. Weber, „The role of nickel in GDC fuel electrodes“, 16th European SOFC and SOE Forum (EFCF, Luzern, Switzerland), 02.07. - 05.07.2024 (Poster)
- A. Weber, **F. Kullmann**, D. Esau, „Interaction of SOFC Fuel Electrodes with different Fuels and therein contained Impurities“, 24th International Conference on Solid State Ionics (SSI-24, London, UK), 15.07. - 19.07.2024 (Präsentation gehalten von A. Weber)
- **F. Kullmann**, A. Lindner, and A. Weber, „Status update in InCa-M“, The 9th German-Japanese Joint Workshop on Advanced Secondary Battery Technologies (Aachen, Germany), 16.09. - 18.09.2025 (Präsentation)
- **F. Kullmann**, B. Hauck, A. Lindner, S. Dierickx, and A. Weber, „Physicochemical impedance modeling of multiphase electrodes in all-solid-state electrochemical devices“, Pacific rim meeting on electrochemical and solid state science (ECS Prime, Hawaii), 06.10. - 11.10.2024 (Präsentation)
- **F. Kullmann**, and A. Weber, „Physicochemical impedance modeling of solid oxide cells“, (IEA Meeting, Hawaii), 11.10.2024 (Präsentation)
- **F. Kullmann**, B. Hauck, A. Lindner, S. Dierickx, and A. Weber, „Optimization of multiphase electrodes in all-solid-state batteries by physicochemical impedance modeling“, 21st Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies (ModVal25, Karlsruhe, Germany), 11.03. - 12.03.2025 (Poster)
- **F. Kullmann**, A. Lindner, S. Dierickx, and A. Weber, „How the electrode design impacts the impedance of ceria-based fuel electrodes“, 19th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC XIX, Stockholm, Schweden), 13.07 - 18.07.2025 (Präsentation)
- **F. Kullmann**, B. Hauck, A. Lindner, S. Dierickx, and A. Weber, „Improving all-solid-state battery efficiency: The role of thickness and microstructure in energy and power density“,

248th The Electrochemical Society Meeting (ECS, Chicago, USA), 12.10 - 16.10.2025 (Präsentation)

- A. Weber, and **F. Kullmann**, „Impedance based analysis and modeling of multiphase electrodes“, The 5th International Symposium on the Frontiers of Functional Materials Research: solid-state ionics and solid-state batteries (Sendai, Japan), 04.02.2026 (Präsentation gehalten von A. Weber und F. Kullmann)
- **F. Kullmann**, A. Lindner, and A. Weber, „Status update in InCa-M“, The 10th German-Japanese Joint Workshop on Advanced Secondary Battery Technologies (Sendai, Japan), 05.02. - 06.02.2026 (Präsentation)
- **F. Kullmann**, A. Lindner, S. Dierickx, and A. Weber, „Design guidelines for ceria-based fuel electrodes: Connecting 3D microstructure and cell performance“, 22nd Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies (Mod-Val26, Lausanne, Switzerland), 10.03. - 11.03.2026 (Präsentation)

Literaturverzeichnis

- [Adl96] Adler, S. B., Lane, J. A. und Steele, B. C., „Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes“. *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 143, S. 3554–3564, 1996
- [Att05] Attryde, P., Baker, A., Baron, S., Blake, A., Brandon, N. P., Corcoran, D., Cumming, D., Duckett, A., El-Koury, K., Haigh, D., Harrington, M., Kidd, C., Leah, R., Lewis, G., Matthews, C., Maynard, N., McColm, T., Selcuk, A., Schmidt, M., Trezona, R. und Verdugo, L., „Stacks and systems based around metal supported SOFCs operating at 500–600°C“. *Proceedings - Electrochemical Society*, Bd. PV 2005-07, S. 113–122, 2005
- [Bab09] Babaei, A., Jiang, S. P. und Li, J., „Electrocatalytic Promotion of Palladium Nanoparticles on Hydrogen Oxidation on Ni/GDC Anodes of SOFCs via Spillover“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, S. B1022–B1029, 2009
- [Bad87] Badwal, S. P., „Effect of dopant concentration on the grain boundary and volume resistivity of yttria-zirconia“. *Journal of Materials Science Letters*, Bd. 6, S. 1419–1421, 1987
- [Bad92] Badwal, S. P., „Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity“. *Solid State Ionics*, Bd. 52, S. 23–32, 1992
- [Bad13] Badwal, S. P., Giddey, S. und Munnings, C., „Hydrogen production via solid electrolytic routes“. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, Bd. 2, S. 473–487, 2013
- [Bar01] Bartholomew, C. H., „Mechanisms of catalyst deactivation“. *Applied Catalysis A: General*, Bd. 212, S. 17–60, 2001
- [Bat01] Batawi, E., „Cell Manufacturing Processes at Sulzer Hexis“. *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells VII*, Bd. 2001-16, S. 140–147, 2001
- [Bau69] Bauerle, J. E., „Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method“. *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 30, S. 2657–2670, 1969
- [Bec06] Becker, M., *Parameterstudie zur Langzeitbeständigkeit von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2006

- [Ber22] Bergmann, T. G. und Schlüter, N., „Introducing Alternative Algorithms for the Determination of the Distribution of Relaxation Times“. *ChemPhysChem*, Bd. 23, S. e202200012, 2022
- [Ber23] Bergmann, T. und Schlüter, N., „Improved DRT Determination Through a Modified Sparse Spike Deconvolution“. *ECS Transactions*, Bd. 111, S. 413–418, 2023
- [Bes06a] Bessler, W. G., „Gas Concentration Impedance of SOFC Anodes“. *Proceedings of the 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, S. P0707, 2006
- [Bes06b] Bessler, W. G., „Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 153, S. A1492, 2006
- [Bes07] Bessler, W. G. und Gewies, S., „Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 154, S. B548, 2007
- [Bis99] Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F. und Compte, A., „Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 1, S. 429–435, 1999
- [Bis09a] Bishop, S. R., Duncan, K. L. und Wachsman, E. D., „Defect equilibria and chemical expansion in non-stoichiometric undoped and gadolinium-doped cerium oxide“. *Electrochimica Acta*, Bd. 54, S. 1436–1443, 2009
- [Bis09b] Bishop, S., Duncan, K. und Wachsman, E., „Surface and bulk oxygen non-stoichiometry and bulk chemical expansion in gadolinium-doped cerium oxide“. *Acta Materialia*, Bd. 57, S. 3596–3605, 2009
- [Blu70] Blumenthal, R. N. und Panlener, R. J., „Electron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide at high temperatures“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 31, S. 1190–1192, 1970
- [Bou93] Boukamp, B. A., „Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry“. *Solid State Ionics*, Bd. 62, S. 131–141, 1993
- [Bou03] Boukamp, B. A. und Bouwmeester, H. J. M., „Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics“. *Solid State Ionics*, Bd. 157, S. 29–33, 2003
- [Bou06] Boukamp, B. A., Verbraeken, M., Blank, D. H. und Holtappels, P., „SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance?“. *Solid State Ionics*, Bd. 177, S. 2539–2541, 2006

- [Bri11] Brightman, E., Ivey, D. G., Brett, D. J. und Brandon, N. P., „The effect of current density on H₂S-poisoning of nickel-based solid oxide fuel cell anodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, S. 7182–7187, 2011
- [Cad24] Cademartori, D., Clematis, D. und Carpanese, M. P., „Microstructural and electrochemical properties of Ni-impregnated GDC10 and 8YSZ freeze tape cast scaffolds as fuel electrodes for solid oxide cells“. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 50, S. 1050–1063, 2024
- [Cer] „Homepage der Firma Ceres Power Ltd.“, <https://www.ceres.tech/who-we-are/our-partners/>, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Cha88] Chang, E. K. und Blumenthal, R. N., „The nonstoichiometric defect structure and transport properties of CeO_{2-x} in the near-stoichiometric composition range“. *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 72, S. 330–337, 1988
- [Che14] Chen, D., Bishop, S. R. und Tuller, H. L., „Nonstoichiometry in oxide thin films operating under anodic conditions: A chemical capacitance study of the praseodymium-cerium oxide system“. *Chemistry of Materials*, Bd. 26, S. 6622–6627, 2014
- [Cho19] Choi, Y., Cha, S. K., Ha, H., Lee, S., Seo, H. K., Lee, J. Y., Kim, H. Y., Kim, S. O. und Jung, W. C., „Unravelling inherent electrocatalysis of mixed-conducting oxide activated by metal nanoparticle for fuel cell electrodes“. *Nature Nanotechnology*, Bd. 14, S. 245–251, 2019
- [Chu09] Chueh, W. C. und Haile, S. M., „Electrochemical studies of capacitance in cerium oxide thin films and its relationship to anionic and electronic defect densities“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 11, S. 8144–8148, 2009
- [Chu12] Chueh, W. C., Hao, Y., Jung, W. und Haile, S. M., „High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria-Pt and ceria-Ni composite anodes“. *Nature Materials*, Bd. 11, S. 155–161, 2012
- [Cle] „Strategic Research and Innovation Agenda 2021 - 2027, Clean Hydrogen Joint Undertaking“, https://www.clean-hydrogen.europa.eu/about-us/key-documents/strategic-research-and-innovation-agenda_en, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Dar15] Daroukh, M. A., Tietz, F., Sebold, D. und Buchkremer, H. P., „Post-test analysis of electrode-supported solid oxide electrolyser cells“. *Ionics*, Bd. 21, S. 1039–1043, 2015

- [Die17] Dierickx, S., Mundloch, T., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „How Sulfur Tolerance of Two-Layered Ni/YSZ Anodes is Governed by Variations in Microstructure and Thickness“. *ECS Transactions*, Bd. 78, S. 1273–1284, 2017
- [Die18] Dierickx, S., Joos, J., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „Advanced impedance modelling of Ni/8YSZ cermet anodes“. *Electrochimica Acta*, Bd. 265, S. 736–750, 2018
- [Die19a] Dierickx, S., *Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation von mehrschichtigen Brenngaselektroden in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2019
- [Die19b] Dierickx, S., Mundloch, T., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 415, S. 69–82, 2019
- [Die20] Dierickx, S., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells“. *Electrochimica Acta*, Bd. 355, S. 136764, 2020
- [dM25] de Moragas, A. L., *General rights Performance and Durability of Fuel Electrode Supported and Electrolyte Supported Solid Oxide Cells containing Ni-GDC electrodes*, Dissertation, DTU Energy, 2025
- [Dog19] Dogdibegovic, E., Wang, R., Lau, G. Y. und Tucker, M. C., „High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 410-411, S. 91–98, 2019
- [Dun07] Duncan, K. L., Wang, Y., Bishop, S. R., Ebrahimi, F. und Wachsman, E. D., „The role of point defects in the physical properties of nonstoichiometric ceria“. *Journal of Applied Physics*, Bd. 101, S. 044906, 2007
- [Egu92] Eguchi, K., Setoguchi, T., Inoue, T. und Arai, H., „Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells“. *Solid State Ionics*, Bd. 52, S. 165–172, 1992
- [Elc] „Homepage der Firma Elcogen“, <https://elcogen.com/>, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [End14] Ender, M., *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014

- [Eps89] Epstein, N., „On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media“. *Chemical Engineering Science*, Bd. 44, S. 777–779, 1989
- [ES11] Endler-Schuck, C., *Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2011
- [Esa24] Esau, D., Grosselindemann, C., Sckuhr, S. P., Kullmann, F., Lindner, A., Liang, Z., Fuchs, F. M. und Weber, A., „Electrochemical Characterization of Nickel/Gadolinia Doped Ceria Fuel Electrodes under $H_2/H_2O/CO/CO_2$ -Atmospheres“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 054522, 2024
- [Esc05] Esch, F., Fabris, S., Zhou, L., Montini, T., Africh, C., Fornasiero, P., Comelli, G. und Rosei, R., „Chemistry: Electron localization determines defect formation on ceria substrates“. *Science*, Bd. 309, S. 752–755, 2005
- [Eul60] Euler, J. und Nonnenmacher, W., „Stromverteilung in porösen Elektroden“. *Electrochimica Acta*, Bd. 2, S. 268–286, 1960
- [Ewa24] Ewald, D., Grosselindemann, C., Esau, D., Fuchs, F.-M. und Weber, A., „Stack-like Contacting in Solid Oxide Cells: Electrochemical Characterization and Modeling“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 044506, 2024
- [Fab76] Faber, J., Seitz, M. A. und Mueller, M. H., „Defect characterization in CeO_{2-x} at elevated temperatures-I. X-Ray diffraction“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 37, S. 903–907, 1976
- [Fab89] Faber, J., Geoffroy, C., Roux, A., Sylvestre, A. und Abélard, P., „A Systematic investigation of the dc electrical conductivity of rare-earth doped ceria“. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, Bd. 49, S. 225–232, 1989
- [Fen14] Feng, Z. A., Gabaly, F. E., Ye, X., Shen, Z. X. und Chueh, W. C., „Fast vacancy-mediated oxygen ion incorporation across the ceria-gas electrochemical interface“. *Nature Communications*, Bd. 5, S. 4374, 2014
- [Fra21] Franchini, C., Reticcioli, M., Setvin, M. und Diebold, U., „Polarons in materials“. *Nature Reviews Materials*, Bd. 6, S. 560–586, 2021
- [Fri21] Fritz, O., „CO₂-Elektrolyse einer Festoxidzelle mit Ni/CGO Brenngaselektrode“, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie
- [Gei19] Geipel, C., Hauptmeier, K., Herbrig, K., Mittmann, F., Münch, M., Pötschke, M., Reichel, L., Strohbach, T., Seidel, T., Surrey, A. und Walter, C., „Stack Development and Industrial Scale-Up“. *ECS Transactions*, Bd. 91, S. 123–132, 2019

- [Geo] „Homepage der GeoDict Software“, <https://www.math2market.com/>, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Ger16] Gerstl, M., Nenning, A., Iskandar, R., Rojek-Wöckner, V., Bram, M., Hutter, H. und Opitz, A. K., „The sulphur poisoning behaviour of gadolinia doped ceria model systems in reducing atmospheres“. *Materials*, Bd. 9, S. 649, 2016
- [Gol22] Golani, S., Wankmüller, F., Herzhof, W., Dellen, C., Menzler, N. H. und Weber, A., „Impact of GDC interlayer microstructure on strontium zirconate interphase formation and cell performance“. *15th European SOFC and SOE Forum*, S. A0901, 2022
- [Gol25] Golani, S., Renugopal, V. U. und Weber, A., „Electrochemical Impedance Analysis and Modeling of Electrolyte Supported Solid Oxide Fuel Cells with LSM Air Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 172, S. 064513, 2025
- [Gon07] Gong, M., Liu, X., Tremblay, J. und Johnson, C., „Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application“. *Journal of Power Sources*, Bd. 168, S. 289–298, 2007
- [Gor07] Gorelov, V. P., Balakireva, V. B., Yaroslavl'tsev, I. Y., Kazantsev, V. A. und Vaganov, E. G., „Conductivity and thermal expansion of the $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ solid electrolyte in the oxidizing and reducing atmospheres“. *Russian Journal of Electrochemistry*, Bd. 43, S. 888–893, 2007
- [Gor13] Gore, C. M., Lee, K. T., Yoon, H. S. und Wachsman, E. D., „Porous GDC Scaffold Anodes for Lower Temperature, Hydrocarbon-Fueled Solid Oxide Fuel Cells“. *ECS Transactions*, Bd. 50, S. 53–62, 2013
- [Gre08] Green, R. D., Liu, C. C. und Adler, S. B., „Carbon dioxide reduction on gadolinia-doped ceria cathodes“. *Solid State Ionics*, Bd. 179, S. 647–660, 2008
- [Gri13] Grieshammer, S., Zacherle, T. und Martin, M., „Entropies of defect formation in ceria from first principles“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 15, S. 15935–15942, 2013
- [Gri21] Grieshammer, S., „The effect of defect interactions on the reduction of doped ceria“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 23, S. 10321–10325, 2021
- [Gro21] Grosselindemann, C., Russner, N., Dierickx, S., Wankmüller, F. und Weber, A., „Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni/Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 168, S. 124506, 2021
- [Gro23] Grosselindemann, C., Kullmann, F., Lehnert, T., Fritz, O., Martin Fuchs, F. und Weber, A., „Comparison of a solid oxide cell with nickel/gadolinium-doped ceria fuel electrode

- during operation with hydrogen/steam and carbon monoxide/carbon dioxide“. *Fuel Cells*, Bd. 23, S. 442–453, 2023
- [Gro24] Grosselindemann, C., Reddy, M. J., Störmer, H., Esau, D., Dorn, M., Bauer, F. M., Ewald, D., Wissmeier, L., Froitzheim, J. und Weber, A., „Impact of CeCo-Coated Metallic Interconnectors on SOCs Towards Performance, Cr-Oxide-Scale, and Cr-Evaporation“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 054508, 2024
- [Hab10] Haberko, K., Jasinski, M., Pasierb, P., Radecka, M. und Rekas, M., „Structural and electrical properties of Ni-YSZ cermet materials“. *Journal of Power Sources*, Bd. 195, S. 5527–5533, 2010
- [Hag13] Hagen, A., „Sulfur Poisoning of the Water Gas Shift Reaction on Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 160, S. F111–F118, 2013
- [Hag23] Hagen, A., Padinjarethil, A. K. und Heijne, J., „Experimental deconvolution of resistance contributions in commercial solid oxide cells with Ni-CGO electrode“. *Electrochimica Acta*, Bd. 461, S. 142672, 2023
- [Han08] Hansen, J. B., „Correlating sulfur poisoning of SOFC nickel anodes by a temkin isotherm“. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11, S. B178–B180, 2008
- [Han14] Hansen, H. A. und Wolverson, C., „Kinetics and Thermodynamics of H₂O Dissociation on Reduced CeO₂(111)“. *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 118, S. 27402, 2014
- [Han24] Han, F., Lang, M., Szabo, P., Geipel, C., Walter, C. und Costa, R., „Performance and Degradation of Electrolyte Supported SOECs with Advanced Thin-Film Gadolinium Doped Ceria Barrier Layers in Long-Term Stack Test“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 054515, 2024
- [Hau14] Hauch, A., Hagen, A., Hjelm, J. und Ramos, T., „Sulfur Poisoning of SOFC Anodes: Effect of Overpotential on Long-Term Degradation“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, S. F734–F743, 2014
- [Hay12] Hayd, J., *Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2012
- [Hay13] Haydn, M., Ortner, K., Franco, T., Menzler, N. H., Venskutonis, A. und Sigl, L. S., „Development of metal supported solid oxide fuel cells based on powder metallurgical manufacturing route“. *Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems*, Bd. 8, S. 382–387, 2013

- [Hay18] Hays, T., Hussain, A. M., Huang, Y. L., McOwen, D. W. und Wachsman, E. D., „Improved Sulfur Tolerance of SOFCs through Surface Modification of Anodes“. *ACS Applied Energy Materials*, Bd. 1, S. 1559–1566, 2018
- [He08] He, H. P., Wood, A., Steedman, D. und Tilleman, M., „Sulphur tolerant shift reaction catalysts for nickel-based SOFC anode“. *Solid State Ionics*, Bd. 179, S. 1478–1482, 2008
- [Heb52] Hebb, M. H., „Electrical conductivity of silver sulfide“. *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 20, S. 185–190, 1952
- [Hja11] Hjalmarsson, P. und Mogensen, M., „La_{0.99}Co_{0.4}Ni_{0.6}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95} as composite cathode for solid oxide fuel cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, S. 7237–7244, 2011
- [Hja23] Hjalmarsson, P., Macauley, C., Zerfa, A., Methley, I., Ryley, J., Harman, J., Hargrove, C. und Selby, M., „Current Status of Ceres Electrolysis Programme“. *ECS Transactions*, Bd. 111, S. 977–989, 2023
- [Hol11] Holzer, L., Iwanschitz, B., Hocker, T., Münch, B., Prestat, M., Wiedenmann, D., Vogt, U., Holtappels, P., Sfeir, J., Mai, A. und Graule, T., „Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, S. 1279–1294, 2011
- [Hun90] Huntley, D. R., „The decomposition of H₂S on Ni(110)“. *Surface Science*, Bd. 240, S. 13–23, 1990
- [Ill14] Illig, J., *Physically based impedance modelling of lithium-ion cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014
- [Ina96] Inaba, H. und Tagawa, H., „Ceria-based solid electrolytes“. *Solid State Ionics*, Bd. 83, S. 1–16, 1996
- [Irv90] Irvine, J. T., Sinclair, D. C. und West, A. R., „Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy“. *Advanced Materials*, Bd. 2, S. 132–138, 1990
- [IT16] Ivers-Tiffée, E., *Batterien und Brennstoffzellen*, Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik, 2016
- [IT17] Ivers-Tiffée, E. und Weber, A., „Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times“. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Bd. 125, S. 193–201, 2017

- [Jam99] Jamnik, J., Maier, J. und Member, E. S. A., „Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, S. 4183–4188, 1999
- [Jam01] Jamnik, J. und Maier, J., „Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: Chemical capacitance and its implications“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 3, S. 1668–1678, 2001
- [Jan17] Jang, I., Kim, C., Kim, S. und Yoon, H., „Effect of Gd infiltration on NiO-CeO₂ anode substrates for intermediate-temperature solid oxide fuel cells“. *Ceramics International*, Bd. 43, S. 9552–9558, 2017
- [Jia12] Jiang, S. P., „Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges“. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 37, S. 449–470, 2012
- [Joo17] Joos, J., *Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017
- [Jun14] Jung, W., Gu, K. L., Choi, Y. und Haile, S. M., „Robust nanostructures with exceptionally high electrochemical reaction activity for high temperature fuel cell electrodes“. *Energy and Environmental Science*, Bd. 7, S. 1685–1692, 2014
- [Kaw02] Kawada, T., Suzuki, J., Sase, M., Kaimai, A., Yashiro, K., Nigara, Y., Mizusaki, J., Kawamura, K. und Yugami, H., „Determination of Oxygen Vacancy Concentration in a Thin Film of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} by an Electrochemical Method“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 149, S. E252, 2002
- [Ker] „Homepage der Firma Kerafol, Keramische Folien GmbH und Co. KG“, <https://www.kerafol.com/>, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Kil82] Kilner, J. A. und Brook, R. J., „A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides“. *Solid State Ionics*, Bd. 6, S. 237–252, 1982
- [Kil83] Kilner, J. A., „Fast Anion Transport in Solids“. *Solid State Ionics*, Bd. 8, S. 201–207, 1983
- [Kil00] Kilner, J. A., „Fast oxygen transport in acceptor doped oxides“. *Solid State Ionics*, Bd. 129, S. 13–23, 2000
- [Kim89] Kim, D.-J., „Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide“. *Journal American Chemical Society*, Bd. 72, S. 1415–1421, 1989

- [Kle11] Klemensø, T., Nielsen, J., Blennow, P., Persson, A. H., Stegk, T., Christensen, B. H. und Søndersby, S., „High performance metal-supported solid oxide fuel cells with Gd-doped ceria barrier layers“. *Journal of Power Sources*, Bd. 196, S. 9459–9466, 2011
- [Klo12a] Klotz, D., *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2012
- [Klo12b] Klotz, D., Schmidt, J. P., Kromp, A., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „The Distribution of Relaxation Times as Beneficial Tool for Equivalent Circuit Modelling of Batteries and Fuel Cells“. *ECS Transactions*, Bd. 41, S. 25–33, 2012
- [Klo17] Klotz, D., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells“. *Electrochimica Acta*, Bd. 227, S. 110–126, 2017
- [Kor21] Kornely, M., *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2021
- [Kro56] Kroeger, F. A. und Vink, H. J., „Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids“. *Solid State Physics*, Bd. 3, S. 307–435, 1956
- [Kro12] Kromp, A., Dierickx, S., Leonide, A., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „Electrochemical Analysis of Sulfur-Poisoning in Anode Supported SOFCs Fuelled with a Model Reformat“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 159, S. B597–B601, 2012
- [Kro13a] Kromp, A., Nielsen, J., Blennow, P., Klemensø, T. und Weber, A., „Break-down of losses in high performing metal-supported solid oxide fuel cells“. *Fuel Cells*, Bd. 13, S. 598–604, 2013
- [Kro13b] Kromp, A., *Model-based interpretation of the performance and degradation of reformat fueled solid oxide fuel cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [Kul22] Kullmann, F., Grosselindemann, C., Salamon, L., martin Fuchs, F. und Weber, A., „B1507 Investigation of interface and electrolyte processes of a state-of-the-art SOFC“. *15th European SOFC and SOE Forum*, S. B1507, 2022
- [Kul23a] Kullmann, F., Mueller, M., Lindner, A., Dierickx, S., Mueller, E. und Weber, A., „DRT analysis and transmission line modeling of ceria based electrodes for solid oxide cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 587, S. 233706, 2023

- [Kul23b] Kullmann, F., Grosselindemann, C., Salamon, L., Fuchs, F.-M. und Weber, A., „Impedance analysis of electrolyte processes in a solid oxide cell“. *Fuel Cells*, Bd. 23, S. 420, 2023
- [Kul23c] Kullmann, F., Schwiers, A., Juckel, M., Menzler, N. H. und Weber, A., „Influence of Microstructure on the Sulfur Tolerance of Ceria-based Anodes in Low Temperature SOFC“. *ECS Transactions*, Bd. 111, S. 1013–1023, 2023
- [Kul24] Kullmann, F., Schwiers, A., Juckel, M., Menzler, N. H. und Weber, A., „Enhancement of Performance and Sulfur Tolerance of Ceria-Based Fuel Electrodes in Low Temperature SOFC“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 044511, 2024
- [Kul25] Kullmann, F., Esau, D., Limbeck, K., Dierickx, S., Lindner, A., Störmer, H. und Weber, A., „Impact of nickel on the surface reaction in ceria-based electrodes for solid oxide cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 625, S. 235621, 2025
- [Kur07] Kurokawa, H., Sholkapper, T. Z., Jacobson, C. P., Jonghe, L. C. D. und Visco, S. J., „Ceria nanocoating for sulfur tolerant Ni-based anodes of solid oxide fuel cells“. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 10, S. 135–138, 2007
- [Lai05] Lai, W. und Haile, S. M., „Impedance spectroscopy as a tool for chemical and electrochemical analysis of mixed conductors: A case study of ceria“. *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 88, S. 2979–2997, 2005
- [Lan20] Lang, M., Raab, S., Lemcke, M. S., Bohn, C. und Pysik, M., „Long-Term Behavior of a Solid Oxide Electrolyzer (SOEC) Stack“. *Fuel Cells*, Bd. 20, S. 690–700, 2020
- [Las14] Lasia, A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, NY, 2014
- [Lau17] Laurencin, J., Hubert, M., Sanchez, D. F., Pylypko, S., Morales, M., Morata, A., Morel, B., Montinaro, D., Lefebvre-Joud, F. und Siebert, E., „Degradation mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite electrode operated under solid oxide electrolysis and fuel cell conditions“. *Electrochimica Acta*, Bd. 241, S. 459–476, 2017
- [Lea05] Leah, R. T., Brandon, N. P. und Aguiar, P., „Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600°C“. *Journal of Power Sources*, Bd. 145, S. 336–352, 2005
- [Lea13] Leah, R., Bone, A., Lankin, M., Selcuk, A., Pierce, R., Rees, L., Corcoran, D., Muhl, P., Dehaney-Steven, Z., Brackenbury, C., Selby, M. und Mukerjee, S., „Low-Cost,

- REDOX-Stable, Low-Temperature SOFC Developed by Ceres Power for Multiple Applications: Latest Development Update“. *ECS Transactions*, Bd. 57, S. 461–470, 2013
- [Lea21] Leah, R., Bone, A., Hjalmarsson, P., Selcuk, A., Lankin, M., Rahman, M., Clare, A., Reade, G., Felix, F., Vero, J. D., Wang, X., Mukerjee, S. und Selby, M., „Commercialization of the Ceres Power SteelCell® Technology: Latest Update“. *ECS Transactions*, Bd. 103, S. 679–684, 2021
- [Len22] Lenser, C., Zhang, J., Russner, N., Weber, A., Guillon, O. und Menzler, N. H., „Electrochemo-mechanical analysis of a solid oxide cell based on doped ceria“. *Journal of Power Sources*, Bd. 541, S. 231505, 2022
- [Leo08] Leonide, A., Sonn, V., Weber, A. und Ivers-Tiffée, E., „Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, S. B36–B41, 2008
- [Leo09] Leonide, A., Apel, Y. und Ivers-Tiffée, E., „SOFC Modeling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy“. *ECS Transactions*, Bd. 19, S. 81–109, 2009
- [Leo10] Leonide, A., *SOFC Modelling and Parameter Identification by means of Impedance Spectroscopy*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2010
- [Lin] „Homepage des IAM-ET, LinKK Software“, <https://www.iam.kit.edu/et/LinKK.php>, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Liu23a] Liu, Y., Juckel, M., Menzler, N. H. und Weber, A., „Ni / GDC Fuel Electrode for Low Temperature SOFC and its Aging Behavior under Accelerated Stress“. *ECS Transactions*, Bd. 111, S. 1855, 2023
- [Liu23b] Liu, Y., Wankmüller, F., Lehnert, T. P., Juckel, M., Menzler, N. H. und Weber, A., „Microstructural changes in nickel-ceria fuel electrodes at elevated temperature“. *Fuel Cells*, Bd. 23, S. 430–441, 2023
- [Liu24] Liu, Y., Juckel, M., Menzler, N. H. und Weber, A., „Ni/GDC Fuel Electrode for Low-Temperature SOFC and its Aging Behavior Under Accelerated Stress“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 054514, 2024
- [Loh08] Lohsoontorn, P., Brett, D. J. und Brandon, N. P., „The effect of fuel composition and temperature on the interaction of H₂S with nickel-ceria anodes for Solid Oxide Fuel Cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 183, S. 232–239, 2008
- [Lom13] Lomberg, M., Ruiz-Trejo, E., Offer, G., Kilner, J. A. und Brandon, N. P., „Characterization of a Novel Ni-Impregnated GDC Electrode for Solid Oxide Fuel Cell and Electrolysis Cell Applications“. *ECS Transactions*, Bd. 57, S. 1349–1357, 2013

- [Lom14] Lomberg, M., Ruiz-Trejo, E., Offer, G. und Brandon, N. P., „Characterization of Ni-Infiltrated GDC Electrodes for Solid Oxide Cell Applications“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, S. F899–F905, 2014
- [Mac87] Macdonald, J. R., *Impedance spectroscopy*, Wiley Interscience, New York, 1987
- [Mac05] Macdonald, J. R. und Barsoukov, E., *Impedance Spectroscopy*, John Wiley und Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2.. Aufl., 2005
- [Mai03] Mai, A., Haanappel, V. A. C., Tietz, F., Vinke, I. C. und Stöver, D., „Microstructural and electrochemical characterization of LSCF-based cathodes for anode-supported solid oxide fuel cells“. *Electrochemical Society Proceedings*, Bd. 07, S. 525–532, 2003
- [Mai05] Mai, A., Haanappel, V. A., Uhlenbruck, S., Tietz, F. und Stöver, D., „Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition“. *Solid State Ionics*, Bd. 176, S. 1341–1350, 2005
- [Mai06] Mai, A., Haanappel, V. A., Tietz, F. und Stöver, D., „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, S. 2103–2107, 2006
- [Mar99a] Marina, O. A., Bagger, C., Primdahl, S. und Mogensen, M., „A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: Preparation and performance“. *Solid State Ionics*, Bd. 123, S. 199–208, 1999
- [Mar99b] Marina, O. A. und Mogensen, M., „High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria-gold electrode“. *Applied Catalysis A: General*, Bd. 189, S. 117–126, 1999
- [Mar21] Marmet, P., Holzer, L., Grolig, J. G., Bausinger, H., Mai, A., Brader, J. M. und Hocker, T., „Modeling the impedance response and steady state behaviour of porous CGO-based MIEC anodes“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 23, S. 23042–23074, 2021
- [Maz21] Mazzanti, N., *Ceria-based thin film electrodes for sustainable hydrogen production*, Dissertation, DTU Energy, 2021
- [Men20] Menzler, N. H., Sebold, D., Sohn, Y. J. und Zischke, S., „Post-test characterization of a solid oxide fuel cell after more than 10 years of stack testing“. *Journal of Power Sources*, Bd. 478, S. 228770, 2020
- [Min95] Minh, N. Q. und Takahashi, T., *Science and technology of ceramic fuel cells*, Elsevier Science, 1995

- [Mir11] Mirfakhraei, B., Birss, V. I., Thangadurai, V., Paulson, S., Béré, K. E. und Gitzhofer, F., „Electrochemical Performance and H₂S Poisoning Study of Mo-Doped Ceria (CMO) SOFC Anodes“. *ECS Meeting Abstracts*, Bd. MA2011-01, S. 805–805, 2011
- [Mir13] Mirfakhraei, B., Paulson, S., Thangadurai, V. und Birss, V., „Enhanced hydrogen oxidation activity and H₂S tolerance of Ni-infiltrated ceria solid oxide fuel cell anodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 243, S. 95–101, 2013
- [Mit17] Mitzel, J. und Friedrich, K. A., „Wasserstoff und Brennstoffzellen“. *BWK Magazin*, Bd. 69, S. 124–134, 2017
- [Mog89] Mogensen, M. und Bentzen, J. J., „Oxidation of Methane on Oxide Electrodes at 800–1000°C“. *Proceedings - Electrochemical Society*, Bd. PV 1989-19, S. 99–110, 1989
- [Mog93] Mogensen, G. und Mogensen, M., „Reduction Reactions in Doped Ceria Ceramics Studied by Dilatometry“. *Thermochimica Acta*, Bd. 214, S. 47, 1993
- [Mog00] Mogensen, M., Sammes, N. M. und Tompsett, G. A., „Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria“. *Solid State Ionics*, Bd. 129, S. 63–94, 2000
- [Mul07] Mullins, D. R. und McDonald, T. S., „Adsorption and reaction of hydrogen sulfide on thin-film cerium oxide“. *Surface Science*, Bd. 601, S. 4931–4938, 2007
- [Mul15] Mullins, D. R., „The surface chemistry of cerium oxide“. *Surface Science Reports*, Bd. 70, S. 42–85, 2015
- [Myu12] Myung, D. H., Hong, J., Yoon, K., Kim, B. K., Lee, H. W., Lee, J. H. und Son, J. W., „The effect of an ultra-thin zirconia blocking layer on the performance of a 1- μ m-thick gadolinia-doped ceria electrolyte solid-oxide fuel cell“. *Journal of Power Sources*, Bd. 206, S. 91–96, 2012
- [Mü04] Müller, A. C., *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2004
- [Mü23] Müller, M., „Charakterisierung von Ni/CGO Anodenstrukturen“, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie
- [Nai78] Naik, I. K. und Tien, T. Y., „Small-polaron mobility in nonstoichiometric cerium dioxide“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 39, S. 311–315, 1978

- [Nen20] Nenning, A., Bischof, C., Fleig, J., Bram, M. und Opitz, A. K., „The Relation of Microstructure, Materials Properties and Impedance of SOFC Electrodes: A Case Study of Ni/GDC Anodes“. *Energies*, Bd. 13, S. 987, 2020
- [Nen21] Nenning, A., Holzmann, M., Fleig, J. und Opitz, A. K., „Excellent kinetics of single-phase Gd-doped ceria fuel electrodes in solid oxide cells“. *Materials Advances*, Bd. 2, S. 5422–5431, 2021
- [Nie12] Nielsen, J., Klemenso, T. und Blennow, P., „Detailed impedance characterization of a well performing and durable Ni:CGO infiltrated cermet anode for metal-supported solid oxide fuel cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 219, S. 305–316, 2012
- [Nie14] Nielsen, J. und Hjelm, J., „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
- [Nie16] Nielsen, J., Sudireddy, B. R., Hagen, A. und Åsa H. Persson, „Performance Factors and Sulfur Tolerance of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells with Nanostructured Ni:GDC Infiltrated Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 163, S. F574–F580, 2016
- [Nol06] Nolan, M., Fearon, J. E. und Watson, G. W., „Oxygen vacancy formation and migration in ceria“. *Solid State Ionics*, Bd. 177, S. 3069–3074, 2006
- [Ora17] Orazem, M. E. und Tribollet, B., *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley and Sons Inc., Hoboken, NJ, USA, 2017
- [Ota03] Otake, T., Yugami, H., Yashiro, K., Nigara, Y., Kawada, T. und Mizusaki, J., „Nonstoichiometry of $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0.5x-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$)“. *Solid State Ionics*, Bd. 161, S. 181–186, 2003
- [Ove99] Overbury, S. H., Mullins, D. R., Huntley, D. R. und Kundakovic, L., „Chemisorption and Reaction of Sulfur Dioxide with Oxidized and Reduced Ceria Surfaces“. *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 103, S. 11308–11317, 1999
- [Pan93] Panhans, M. A. und Blumenthal, R. N., „A thermodynamic and electrical conductivity study of nonstoichiometric cerium dioxide“. *Solid State Ionics*, Bd. 60, S. 279–298, 1993
- [PC07] Pérez-Coll, D., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J. C., Núñez, P., Abrantes, J. C. und Frade, J. R., „Reducibility of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ in prospective working conditions“. *Journal of Power Sources*, Bd. 173, S. 291–297, 2007

- [Pol07] Poling, B. E., Prausnitz, J. M. und O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, NY, 5th. Aufl., 2007
- [Pou92] Poulsen, F. W. und van der Puil, N., „Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates“. *Solid State Ionics*, Bd. 53-56, S. 777–783, 1992
- [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, S. 679–688, 1965
- [Pri98] Primdahl, S. und Mogensen, M., „Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, S. 2431–2438, 1998
- [Pri99] Primdahl, S. und Mogensen, M., „Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 146, S. 2827–2833, 1999
- [Pri02a] Primdahl, S. und Liu, Y. L., „Ni Catalyst for Hydrogen Conversion in Gadolinia-Doped Ceria Anodes for Solid Oxide Fuel Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 149, S. A1466–A1472, 2002
- [Pri02b] Primdahl, S. und Mogensen, M. B., „Mixed conductor anodes: Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion“. *Solid State Ionics*, Bd. 152-153, S. 597–608, 2002
- [Qia13] Qian, J., Tao, Z., Xiao, J., Jiang, G. und Liu, W., „Performance improvement of ceria-based solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia as an electronic blocking layer by pulsed laser deposition“. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 38, S. 2407–2412, 2013
- [Ram10] Ramosa, T., Thydéna, K. und Mogensen, M., „Electrochemical Characterization of Ni/(Sc)YSZ Electrodes“. *ECS Transactions*, Bd. 28, S. 123–139, 2010
- [Ram14] Ramos, T., Søggaard, M. und Mogensen, M. B., „Electrochemical Characterization of Ni/ScYSZ Electrodes as SOFC Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 161, S. F434–F444, 2014
- [Ras09] Rasmussen, J. F. und Hagen, A., „The effect of H₂S on the performance of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 191, S. 534–541, 2009
- [Rie17a] Riegraf, M., Costa, R., Schiller, G. und Friedrich, K. A., „Sulfur Poisoning of Ni/CGO Anodes: A Long-Term Degradation Study“. *ECS Transactions*, Bd. 78, S. 1285–1291, 2017

- [Rie17b] Riegraf, M., Hoerlein, M. P., Costa, R., Schiller, G. und Friedrich, K. A., „Sulfur Poisoning of Electrochemical Reformate Conversion on Nickel/Gadolinium-Doped Ceria Electrodes“. *ACS Catalysis*, Bd. 7, S. 7760–7771, 2017
- [Rie17c] Riegraf, M., Yurkiv, V., Costa, R., Schiller, G. und Friedrich, K. A., „Evaluation of the Effect of Sulfur on the Performance of Nickel/Gadolinium-Doped Ceria Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes“. *ChemSusChem*, Bd. 10, S. 587–599, 2017
- [Rie17d] Riegraf, M., Zekri, A., Yurkiv, V., Costa, R., Schiller, G. und Friedrich, K. A., „Assessment of Sulfur Poisoning of Ni/CGO-Based SOFC Anodes“. *ECS Transactions*, Bd. 77, S. 149–156, 2017
- [Rie19] Riegraf, M., Costa, R., Schiller, G., Friedrich, K. A., Dierickx, S. und Weber, A., „Electrochemical Impedance Analysis of Symmetrical Ni/Gadolinium-Doped Ceria (CGO10) Electrodes in Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, S. F865–F872, 2019
- [Rie20] Riedel, M., Heddrich, M. P. und Friedrich, K. A., „Investigation of the Long-term Stability of Solid Oxide Electrolysis Stacks under Pressurized Conditions in Exothermic Steam and Co-electrolysis Mode“. *Fuel Cells*, Bd. 20, S. 592–607, 2020
- [Rie23] Riegraf, M., Develos-Bagarinao, K., Biswas, I. und Costa, R., „The influence of sulfur impurities in industrial CO_x gases on solid oxide electrolysis cell (SOEC) degradation“. *Journal of Power Sources*, Bd. 559, S. 232669, 2023
- [Rie24] Riegraf, M., Szabo, P., Lang, M., Costa, R., Rothe, S., Megel, S. und Kusnezoff, M., „Reversible Long-Term Operation of a MK35x Electrolyte-Supported Solid Oxide Cell-Based Stack“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 171, S. 104505, 2024
- [Rie25] Riegraf, M., Surrey, A., Sata, N. und Costa, R., „Cerium silicate formation in solid oxide electrolysis cells: Effects on durability and mitigation strategies“. *Chemical Engineering Journal*, Bd. 518, 2025
- [Rin17] Rinaldi, G., Diethelm, S., Oveisi, E., Burdet, P., herle, J. V., Montinaro, D., Fu, Q. und Brisse, A., „Post-test Analysis on a Solid Oxide Cell Stack Operated for 10,700 Hours in Steam Electrolysis Mode“. *Fuel Cells*, Bd. 17, S. 541–549, 2017
- [Rud58] Rudolph, J., „Über den Leitungsmechanismus oxydischer Halbleiter bei hohen Temperaturen“. *Zeitschrift für Naturforschung A*, Bd. 14, S. 727–737, 1958
- [RW16] Rojek-Wöckner, V. A., Opitz, A. K., Brandner, M., Mathé, J. und Bram, M., „A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells“. *Journal of Power Sources*, Bd. 328, S. 65–74, 2016

- [Sae94] Saeki, M. J., Uchida, H. und Watanabe, M., „Noble metal catalysts highly-dispersed on Sm-doped ceria for the application to internal reforming solid oxide fuel cells operated at medium temperature“. *Catalysis Letters*, Bd. 26, S. 149–157, 1994
- [Sal07] Salmang, H. und Scholze, H., *Keramik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [Sal22] Sala, E. M., Mazzanti, N., Mogensen, M. B. und Chatzichristodoulou, C., „Current understanding of ceria surfaces for CO₂ reduction in SOECs and future prospects – A review“. *Solid State Ionics*, Bd. 375, 2022
- [Sal23] Sala, E. M., Mazzanti, N., Chiabrera, F. M., Sanna, S., Mogensen, M. B., Hendriksen, P. V., Ma, Z., Simonsen, S. B. und Chatzichristodoulou, C., „Unravelling the role of dopants in the electrocatalytic activity of ceria towards CO₂ reduction in solid oxide electrolysis cells“. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 25, S. 3457–3471, 2023
- [Sas08] Sasaki, K., „Thermochemical Stability of Sulfur Compounds in Fuel Cell Gases Related to Fuel Impurity Poisoning“. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Bd. 5, S. 1–8, 2008
- [Sch97] Schneider, D., Gödickemeier, M. und Gauckler, L. J., „Nonstoichiometry and Defect Chemistry of Ceria Solid Solutions“. *Journal of Electroceramics*, Bd. 1, S. 165–172, 1997
- [Sch02] Schichlein, H., Müller, A. C., Voigts, M., Krügel, A. und Ivers-Tiffée, E., „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, 2002
- [Sch12] Schubert, S. K., Kusnezoff, M., Michaelis, A. und Bredikhin, S. I., „Comparison of the performances of single cell solid oxide fuel cell stacks with Ni/8YSZ and Ni/10CGO anodes with H₂S containing fuel“. *Journal of Power Sources*, Bd. 217, S. 364–372, 2012
- [Sch13] Schmidt, J. P., *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2013
- [Sch14] Schönleber, M., Klotz, D. und Ivers-Tiffée, E., „A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests“. *Electrochimica Acta*, Bd. 131, S. 20–27, 2014
- [Sch15a] Schoenleber, M. und Ivers-Tiffée, E., „Analyzing Capacitive Characteristics of Lithium-Ion Batteries Using a Distribution Function of the Differential Capacity“. *ECS Transactions*, Bd. 69, S. 45–50, 2015

- [Sch15b] Schönleber, M. und Ivers-Tiffée, E., „Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis“. *Electrochemistry Communications*, Bd. 58, S. 15–19, 2015
- [Sch17] Schefold, J., Brisse, A. und Poepke, H., „23,000 h steam electrolysis with an electrolyte supported solid oxide cell“. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 42, S. 13415–13426, 2017
- [Sch20] Schmitt, R., Nenning, A., Kraynis, O., Korobko, R., Frenkel, A. I., Lubomirsky, I., Haile, S. M. und Rupp, J. L., „A review of defect structure and chemistry in ceria and its solid solutions“. *Chemical Society Reviews*, Bd. 49, S. 554–592, 2020
- [Sha23] Shaur, A., Drazkowski, M., Zhu, S., Boukamp, B. und Bouwmeester, H. J., „A single-phase gadolinium-doped ceria cathode for highly efficient CO₂ electrolysis“. *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 11, S. 25020–25030, 2023
- [Shi12] Shimonosono, T., Kishimoto, H., Brito, M. E., Yamaji, K., Horita, T. und Yokokawa, H., „Phase transformation related electrical conductivity degradation of NiO doped YSZ“. *Solid State Ionics*, Bd. 225, S. 69–72, 2012
- [Shi16] Shin, E. C., Ma, J., Ahn, P. A., Seo, H. H., Nguyen, D. T. und Lee, J. S., „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, J., „Das elektrische Betriebsverhalten der Hochtemperatur- Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) bei Temperaturen deutlich unterhalb der Betriebstemperatur“, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie
- [Ska19] Skaife, T. L., Guan, Z., Machala, M. L., Gopal, C. B., Monti, M., Martinez, L., Stamate, E., Sanna, S., Torres, J. A. G., Crumlin, E. J., García-Melchor, M., Bajdich, M., Chueh, W. C. und Graves, C., „Selective high-temperature CO₂ electrolysis enabled by oxidized carbon intermediates“. *Nature Energy*, Bd. 4, S. 846–855, 2019
- [Sol05] „Solartron Analytical, Solartron 1260 Handbuch“, 2005
- [Son08a] Sonn, V., Leonide, A. und Ivers-Tiffée, E., „Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, S. B675–B679, 2008
- [Son08b] Sonn, V. und Ivers-Tiffée, E., „Degradation in Ionic Conductivity of Ni/YSZ Anode Cermets“. *Proc. 8th Eur. SOFC Forum*, Bd. B1005, 2008

- [Ste96] Stevenson, J. W., Armstrong, T. R., Carneim, R. D., Pederson, L. R. und Weber, W. J., „Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M = Sr, Ba, Ca)“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, S. 2722–2729, 1996
- [Ste00] Steele, B. C. H., „Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C “. *Solid State Ionics*, Bd. 129, S. 95–110, 2000
- [Ste01] Steele, B. C. H. und Heinzel, A., „Materials for fuel-cell technologies“. *Nature*, Bd. 414, S. 345–352, 2001
- [Sun21] „Sunfire, Successful test operation of the world’s largest high-temperature electrolysis module“, 2021, <https://www.sunfire.de/en/news/detail/successful-test-operation-of-the-worlds-largest-high-temperature-electrolysis-module>, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Sza18] Szasz, J., Wankmüller, F., Wilde, V., Störmer, H., Gerthsen, D., Menzler, N. H. und Ivers-Tiffée, E., „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, S. F898–F906, 2018
- [Sza19] Szasz, J. T., *Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2019
- [Tab18] Tabish, A. N., Patel, H. C., Schoonman, J. und Aravind, P. V., „A detailed look into hydrogen electrochemical oxidation on ceria anodes“. *Electrochimica Acta*, Bd. 283, S. 789–797, 2018
- [Thy] „Strategische Partnerschaft zwischen Thyssenkrupp nucera und IKTS“, https://www.ikts.fraunhofer.de/de/industrieloesungen/strategische_partnerschaft_SOEC_technologie.html, (Letzter Zugriff am: 31.10.2025)
- [Tie02] Tietz, F., Buchkremer, H.-P. und Stöver, D., „Components manufacturing for solid oxide fuel cells“. *Solid State Ionics*, Bd. 152–153, S. 373–381, 2002
- [Tri19] Trini, M., Jørgensen, P. S., Hauch, A., Bentzen, J. J., Hendriksen, P. V. und Chen, M., „3D Microstructural Characterization of Ni/YSZ Electrodes Exposed to 1 Year of Electrolysis Testing“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 166, S. F158–F167, 2019

- [Tso99] Tsoga, A., Naoumidis, A., Gupta, A. und Stöver, D., „Microstructure and interdiffusion phenomena in YSZ-CGO composite electrolyte“. *Materials Science Forum*, Bd. 308-311, S. 794–799, 1999
- [Tso00a] Tsoga, A., Gupta, A., Naoumidis, A. und Nikolopoulos, P., „Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: Regarding their application for SOFC technology“. *Acta mater*, Bd. 48, S. 4709–4714, 2000
- [Tso00b] Tsoga, A., Naoumidis, A. und Stöver, D., „Total electrical conductivity and defect structure of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ solid solutions“. *Solid State Ionics*, Bd. 135, S. 403–409, 2000
- [Tuc07] Tucker, M. C., Lau, G. Y., Jacobson, C. P., DeJonghe, L. C. und Visco, S. J., „Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes“. *Journal of Power Sources*, Bd. 171, S. 477–482, 2007
- [Tul75] Tuller, H. L. und Nowick, A. S., „Doped Ceria as a solid oxide electrolyte“. *J. Electrochem. Soc.*, Bd. 122, S. 255, 1975
- [Tul77] Tuller, H. L. und Nowick, A. S., „Small polaron electron transport in reduced CeO_2 single crystals“. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 38, S. 859–867, 1977
- [Uch96] Uchida, H., Mochizuki, N. und Watanabe, M., „High-Performance Electrode for Medium-Temperature Operating Solid Oxide Fuel Cells: Polarization Property of Ceria-Based Anode with Highly Dispersed Ruthenium Catalysts in Gas“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 143, S. 1700–1704, 1996
- [Uch98] Uchida, H., Suzuki, S. und Watanabe, M., „High - Performance Electrode for Medium - Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Effects of Composition and Microstructures on Performance of Ceria - Based Anodes“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 145, S. 615–620, 1998
- [Uch99] Uchida, H., Arisaka, S. I. und Watanabe, M., „High performance electrode for medium-temperature solid oxide fuel cells. $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ cathode with ceria interlayer on zirconia electrolyte“. *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 2, S. 428–430, 1999
- [Uec23] Uecker, J., Unachukwu, I. D., Vibhu, V., Vinke, I. C., Eichel, R. A. und de Haart, L. G. B., „Performance, electrochemical process analysis and degradation of gadolinium doped ceria as fuel electrode material for solid oxide electrolysis cells“. *Electrochimica Acta*, Bd. 452, S. 142320, 2023

- [Uec24] Uecker, J., Unachukwu, I. D., Vibhu, V., Vinke, I. C., de Haart, L. G. und Eichel, R.-A., „Gadolinium Doped Ceria as Nickel Free Fuel Electrode in High Temperature CO₂-Electrolysis“. *ChemElectroChem*, Bd. e202300617, S. 1–15, 2024
- [Uhl07] Uhlenbruck, S., Jordan, N., Sebold, D., Buchkremer, H. P., Haanappel, V. A. und Stöver, D., „Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O_{2-δ} interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells“. *Thin Solid Films*, Bd. 515, S. 4053–4060, 2007
- [Vel95] Veldsink, J. W., van Damme, R. M., Versteeg, G. F. und van Swaaij, W. P., „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, S. 115–125, 1995
- [Wan97] Wang, S., Inaba, H. und Tagawa, H., „Non-stoichiometry Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95}“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 144, S. 4076–4080, 1997
- [Wan98] Wang, S., Inaba, H., Tagawa, H., Dokiya, M. und Hashimoto, T., „Nonstoichiometry of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-x}“. *Solid State Ionics*, Bd. 107, S. 73–79, 1998
- [Wan00] Wang, S., Kobayashi, T., Dokiya, M. und Hashimoto, T., „Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 147, S. 3606–3609, 2000
- [Wan21] Wankmüller, F., *Mehrskalige Charakterisierung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2021
- [Wat94] Watanabe, M., Uchida, H., Shibata, M., Mochizuki, N. und Amikura, K., „High Performance Catalyzed-Reaction Layer for Medium Temperature Operating Solid Oxide Fuel Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 141, S. 342–346, 1994
- [Web02] Weber, A., *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2002
- [Web16] Weber, A., Dickel, T. und Ivers-Tiffée, E., „Sulfur-Tolerance of Ceria-based Anodes“. *12th European SOFC and SOE Forum*, S. B0507, 2016
- [Web17] Weber, A., Dierickx, S., Russner, N. und Ivers-Tiffée, E., „Sulfur Poisoning of Ni-Based SOFC-Anodes – Short and Long Term Behavior“. *ECS Transactions*, Bd. 77, S. 141–147, 2017
- [Web21a] Weber, A., „Fuel flexibility of solid oxide fuel cells“. *Fuel Cells*, Bd. 21, S. 440–452, 2021

- [Web21b] Weber, A., „Impedance analysis of porous electrode structures in batteries and fuel cells“. *Technisches Messen*, Bd. 88, S. 1–16, 2021
- [Web22] Weber, A., „Testing of solid oxide cells at high current densities“. *Technisches Messen*, Bd. 89, S. 97–106, 2022
- [Wee92] Weese, J., „A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization“. *Computer Physics Communications*, Bd. 69, S. 99–111, 1992
- [Wep77] Weppner, W., „Electronic Transport Properties and Electrically Induced p-n Junction in“. *Journal of Solid State Chemistry*, Bd. 20, S. 305–314, 1977
- [Wil22] Williams, N. J., Seymour, I. D., Leah, R. T., Banerjee, A., Mukerjee, S. und Skinner, S. J., „Non-equilibrium thermodynamics of mixed ionic-electronic conductive electrodes and their interfaces: a Ni/CGO study“. *Journal of Materials Chemistry A*, Bd. 10, S. 11121–11130, 2022
- [Xia02] Xia, C. und Liu, M., „Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ and GDC-Ni anodes for low-temperature SOFCs“. *Solid State Ionics*, Bd. 152-153, S. 423–430, 2002
- [Xu11] Xu, C., Gansor, P., Zondlo, J. W., Sabolsky, K. und Sabolsky, E. M., „An H_2S -tolerant Ni-GDC Anode with a GDC Barrier Layer“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 158, S. B1405–B1416, 2011
- [Yah89] Yahiro, H., Eguchi, K. und Arai, H., „Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell“. *Solid State Ionics*, Bd. 36, S. 71–75, 1989
- [Yun10] Yun, J. W., Yoon, S. P., Han, J., Park, S., Kim, H. S. und Nam, S. W., „Ceria Coatings Effect on H_2S Poisoning of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells“. *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 157, S. B1825–B1830, 2010
- [Zek17] Zekri, A., Herbrig, K., Knipper, M., Parisi, J. und Plaggenborg, T., „Nickel Depletion and Agglomeration in SOFC Anodes During Long-Term Operation“. *Fuel Cells*, Bd. 17, S. 359–366, 2017
- [Zha10] Zhang, L., Jiang, S. P., He, H. Q., Chen, X., Ma, J. und Song, X. C., „A comparative study of H_2S poisoning on electrode behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC anodes of solid oxide fuel cells“. *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 35, S. 12359–12368, 2010

- [Zha16] Zhao, Z., Uddi, M., Tsvetkov, N., Yildiz, B. und Ghoniem, A. F., „Redox Kinetics Study of Fuel Reduced Ceria for Chemical-Looping Water Splitting“. *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 120, S. 16271–16289, 2016
- [Zho04] Zhou, X. D., Scarfino, B. und Anderson, H. U., „Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zirconia ceramics and thin films“. *Solid State Ionics*, Bd. 175, S. 19–22, 2004