

Ortsaufgelöste Charakterisierung von Festelektrolyt-Brennstoffzellen

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Patrick Metzger

aus Heilbronn

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr.-Ing. (habil.) Hans Müller-Steinhagen
DLR, Universität Stuttgart
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. (habil.) Gerhard Eigenberger
Universität Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 24.02.2010

Institut für Technische Thermodynamik
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

2010

Vorwort und Danksagungen

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand von Dezember 2002 bis Oktober 2005 am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt.

Mein besonderer Dank gilt Herr Prof. Dr. Dr.-Ing. Hans-Müller Steinhagen für die Übernahme der Hauptberichterstattung, die Ermöglichung der Arbeit an seinem Institut sowie die anregenden inhaltlichen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Eigenberger danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung und die interessanten Anregungen, die die Struktur der Arbeit wesentlich verbessert haben.

Der Hochtemperaturbrennstoffzellengruppe möchte ich für das angenehme Arbeitsklima und die fachliche und personelle Unterstützung bei der Bearbeitung der Arbeitsstellung danken. Hierbei gebührt besondere Anerkennung dem Gruppenleiter Herrn Dr. Schiller, der die Arbeit jederzeit tatkräftig unterstützt hat, Ideen einbrachte und es zu keiner Zeit an notwendigen Ressourcen hat fehlen lassen. Herrn Dr. Henne und Herrn Prof. Friedrich danke ich für eine offene Auseinandersetzung mit der Dissertation und eine problemlose Arbeit im gruppenübergreifenden Kontext. Es gebührt auch Dank Herrn Dr. Lang, der mit seinem grundlegenden Überlegungen die Basis für die Arbeit geschaffen hat. Meine besondere Wertschätzung gilt Herrn Dr. Schnurnberger, der durch seine Betreuung im „Doks-Club“ und während der Erstellung der Dissertation wesentliche neue Ideen für diese gegeben und strukturelle Verbesserungen ermöglicht hat. Besonders hervorzuheben ist auch Frau Zeiffer, die mit Ihrer fordernden Art und tollen Ideen sowohl im praktisch-theoretischen als auch im sozialen Bereich eine nachhaltige Prägung hinterlassen hat und eine Bearbeitung der Arbeit in konstruktiver und angenehmer Atmosphäre ermöglichte.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr. Wetzl und Herrn Dr. Höfler für das rege Interesse und die Unterstützung durch die BMW AG bedanken.

Nicht nur innerhalb der Gruppe, sondern auch in direkter kollegialer Bearbeitung war eine weitreichende Unterstützung vorhanden. Deshalb richte ich meinen besonderen Dank an Herrn Dipl.-Phys. A. O. Störmer, mit dem jederzeit eine effiziente Arbeitsorganisation zu jeglichen Themen möglich war. Frau N. Bundschuh ist für die enge Kooperation im Bereich der Diffusionsmessungen und Simulation und die schönen Tanzstunden zu danken, die wiederum auf das Arbeitsklima positiv rückwirkten. Allen Diplomanden und Praktikanten sei ein nachhaltiger Dank ausgesprochen, da ohne sie die Arbeit in der vorgegebenen Zeit unmöglich zu bewältigen gewesen wäre: Hannes Weckmann, Marco Wyskowski, Marek Wolf, Gregor Dachs, Mario Cannata, Thorsten Franke, Jingcheng Li, Olaf Patz, Patrick Fertl, Dominik Fürbas und Wladimir Lamparter.

Ein umfassender Dank sei auch an meine Eltern gerichtet, die mir während der Zeit meiner Dissertation Vertrauen schenkten und mich auf direktem und indirektem Wege anspornten.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort und Danksagungen	3
Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	25
Liste der Formelzeichen	27
Indices der Formelzeichen	29
Kurzfassung	31
Abstract	33
1 Einleitung und Aufgabenstellung	35
2 Grundlagen	39
2.1 Brennstoffzellen, die Festelektrolytbrennstoffzelle und Anwendungsfelder.....	39
2.2 Zellreaktionen bei der SOFC.....	40
2.3 Thermodynamik und Elektrochemie einer SOFC.....	41
2.3.1 Stromdichte und Zelleistung	42
2.3.2 Wirkungsgrade	44
2.3.3 Kinetik: Parametrisierung und auftretende Verlustmechanismen.....	45
2.4 Die SOFC-Funktionsschichten	49
2.4.1 Elektrolyt.....	50
2.4.2 Anode.....	51
2.4.3 Kathode	53
2.4.4 Kathodenkontaktschicht und Zwischenschichten.....	56
2.5 Herstellung von SOFCs und verwendete Trägermaterialien	56
2.6 Interkonnektor	57
2.7 Grundlagen der Impedanztheorie.....	57
2.7.1 Impedanzelemente und Ersatzschaltbilder.....	59
2.7.2 Simulation von Widerständen durch elektrochemische Modelle	61
2.8 Bilanzbetrachtung.....	62
2.9 Prinzipien der Fehlerrechnung.....	63
2.9.1 Statistische Fehler	63
2.9.2 Systematische Fehler	64
2.9.3 Gesamtfehler eines Messergebnisses	65

3	Entwicklung des Messsystems und Experimente	67
3.1	Isolationsschichten	68
3.1.1	Herstellung	69
3.1.2	Thermoschock und strukturelle Untersuchungen.....	70
3.1.3	Elektrische Charakterisierung	72
3.1.4	Ergebnis der Isolationsschichtuntersuchungen	73
3.2	Dichtmaterial.....	74
3.2.1	Mehrkomponenten-Systeme	74
3.3	Optimierung des Aufbaus hinsichtlich der Impedanzmessungen	75
3.4	Aufbau 1: Kathodisch segmentierter Messkopf.....	76
3.5	Aufbau 2: Kathodisch und anodisch segmentierter Messkopf	77
3.6	Teststand mit Messkomponenten	80
3.6.1	Verschaltung der Komponenten und des Teststands.....	82
3.7	Elektrochemische Charakterisierung.....	85
3.8	Mikrostrukturelle Untersuchungen	85
4	Verifikation des ortsauflösenden Messsystems.....	87
4.1	Betrachtung der Impedanz durch eine Dummyzelle	87
4.1.1	Impedanzmessungen.....	88
4.2	Fehleranalyse	90
4.2.1	U(i)-Kennlinie.....	91
4.2.2	Impedanz	92
4.2.3	Temperaturmessung.....	96
4.2.4	Gaschromatographie	96
4.2.5	Gegenseitige Beeinflussung.....	96
4.3	Nichtideale Verschaltung der Segmente	97
5	Verlustmechanismen und Wirkungsgrad der Zelle	101
5.1	Thermodynamik	101
5.2	Kontaktierung.....	101
5.3	Elektrolyt.....	103
5.4	Leckagen	104
5.5	Elektroden.....	110
5.5.1	Veränderung der Gaskonzentration entlang des Strömungsweges	110
5.5.2	Veränderung der Betriebsbedingungen / Systematische Variationen und resultierende Elektrodenkinetik.....	113
5.5.2.1	Änderung des Wasserstoffanteils und des Wasserdampfgehalts.....	113
5.5.2.2	Variation des Sauerstoffanteils.....	131
5.5.2.3	Temperaturvariation	135
5.5.2.4	Variation der Belastung	139
5.5.3	Mikrostrukturelle Einflüsse	146
5.5.4	Material	152
5.5.5	Verknüpfung verschiedener Messgrößen.....	156
5.5.6	Zusammenfassung der Elektrodeneffekte.....	157
5.6	Reduktion zu Betriebsbeginn	158
5.7	Zeitabhängiges Verhalten und Degradation.....	162

6	Systemuntersuchungen.....	169
6.1	Optimierung der Strömungsführung und Erhöhung der Brenngasausnutzung	169
6.1.1	Kritische Zellbedingungen und Stabilität der Elektroden	180
6.2	Regelstrategien	182
6.2.1	Transientes Verhalten: Schnelle Lastwechsel.....	183
6.2.2	Betrieb mit Kohlenwasserstoffen.....	190
7	Simulation und Auswirkung der Verlustmechanismen.....	203
7.1	Verluste der Zelle.....	203
7.1.1	Temperaturanstieg während der U(i)-Kennlinie	203
7.1.2	Separierung der Widerstandsanteile bei der U(i)-Kennlinie	205
7.2	Einfluss der Struktur.....	211
7.3	Integrierte Simulation der Elektrochemie und der Diffusion	215
7.3.1	Der verwendete Ansatz	215
7.3.2	Simulationsergebnisse der verschiedenen Teilmodelle.....	218
7.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse und kritische Würdigung des Ansatzes.....	227
8	Zusammenfassung und Empfehlungen	229
9	Anhang.....	237
10	Literaturverzeichnis	247
11	Lebenslauf.....	269

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Typischer Verlauf der U(i)-Kennlinie einer SOFC [23].	43
Abbildung 2-2:	Funktionsprinzip einer Festelektrolytbrennstoffzelle SOFC [57].	49
Abbildung 2-3:	Ersatzschaltbild für die mathematischen Anpassung der Impedanzspektren.	60
Abbildung 2-4:	Bilanzelement der segmentierten SOFC.	62
Abbildung 3-1:	Schematischer Aufbau des konzipierten Infrarot-Thermoschock-Teststandes.	70
Abbildung 3-2:	Röntgendiffraktogramme von un behandelter und IR-geschockter Al ₂ O ₃ /MgO-Probe.	71
Abbildung 3-3:	Exemplarischer Versuchsaufbau zur Messung der Isolations- und Kontaktwiderstände.	72
Abbildung 3-4:	Schema des Aufbaus 1 mit ausschließlich kathodischer Segmentierung des metallischen Messkopfes. Bei diesem Aufbau war die anodische Kontaktierung unabhängig von der Segmentierung der Zelle an der Anode durchgängig, d. h. es herrschten einheitliche Bedingungen der Spannung an der Anode.	77
Abbildung 3-5:	Schema des Aufbaus 2 mit anodischer und kathodischer Segmentierung des metallischen Messkopfes. Durch den Verbleib des anodischen Teils des Messkopfes im Teststand konnte eine dauerhafte und zuverlässige Integration der Gaschromatographiekapillaren erreicht werden.	78
Abbildung 3-6:	Explosionsdarstellung des metallischen Aufbaus 2.	79
Abbildung 3-7:	Aufbau der Kontaktwiderstandsmessung.	79
Abbildung 3-8:	Schematischer Aufbau des ortsauflösenden Messsystems mit den wichtigsten Komponenten.	81
Abbildung 3-9:	Schema der Verschaltungsmöglichkeiten zwischen den drei möglichen Messmethoden: Impedanz, U(i)-Kennlinie und OCV-Verteilung.	83
Abbildung 3-10:	Verschaltung der Impedanzmesskomponenten PP240 und IM6 durch den PMUX [252].	84
Abbildung 4-1:	Verwendete Kupfer-Platine (DURAVER-E-Cu, 177) (a)-(b), Eagle-Platinenschaltplan zum Ätzen der Leiterbahnen (c) und realisierte Dummyzelle mit Kontakt-U-Kupferbauteilen (d).	88
Abbildung 4-2:	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Fehleranteile bei der Impedanzmessung von SOFCs im Messsystem zur orts aufgelösten Charakterisierung.	89
Abbildung 4-3:	Mit dem segmentierten Messsystem über die gesamte Umschaltperipherie („gemuxt“) oder direkt am Testsystem bestimmten Realteile der Impedanzen der Dummyzelle bei unbelasteter (OCV) und belasteter Messung (Bel. 200 mA/cm ²), f= 151,37 kHz.	90
Abbildung 4-4:	Genauigkeitsangabe der IM6 bei Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der Frequenz (lila + grün, Quelle: Zahner Elektrik GmbH & Co. KG).	92
Abbildung 4-5:	Vergleich der integral gemessenen Impedanz und der aus den 16 Einzelsegmenten berechneten Impedanz einer elektrolytgetragenen Zelle mit beidseitig segmentierten Elektroden bei OCV und bei einer Belastung von 200 mA/cm ² . Aktive Zellfläche: 73,96 cm ² . Obere Grenzfrequenzen: Gemessen - 150000 Hz, Berechnet - 500000 Hz.	94

- Abbildung 4-6: Vergleich von mittels verschiedenen Methoden bestimmten Impedanzspektren einer anodengetragenen Zelle bei identischem Betriebspunkt. Obere Grenzfrequenz: Direktmessung - 1500000 Hz, Gemessen - 150000 Hz, Berechnet - 500000 Hz. 94
- Abbildung 4-7: Vergleich von Direktmessung und Messung mit Umschaltkasten und Power Multiplexer (Standardmessung) verschiedener Segmente bei einer anodengetragenen Zelle. Obere Grenzfrequenz: Standardmessung - 500000 Hz, Direktmessung - 786000 Hz. Aktive Zellfläche: 4,6225 cm². 95
- Abbildung 4-8: Elektrische Verschaltung der Stromleitungen der einzelnen Segmente beim Betriebsmodus U(i)-Kennlinie. 98
- Abbildung 4-9: Gegenüberstellung der berechneten Werte einer anodengetragenen Zelle für die Stromdichte (a) und die Spannung (b) bei Verwendung der Gesamtwiderstände und ausschließlicher Verwendung der Innenwiderstände. 800 °C. Integrale Spannung: 0,600 V. Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Brenngasausnutzung: 83,4 %. 100
- Abbildung 5-1: Verlauf des O₂-, H₂- und H₂O-Partialdrucks senkrecht zur Strömungsrichtung in einer SOFC mit nur gering durchlässiger Kathode bei OCV [55]. Sowohl Anodengas als Kathodengas sind befeuchtet. Die Gradienten werden durch Gasleckageströme über den Elektrolyt verursacht. 105
- Abbildung 5-2: OCV-Verteilung einer anodengetragenen Zelle mit Gasleckagen entlang der Segmentreihe der Segmente 13-16 bei Referenzgasströmen. 106
- Abbildung 5-3: OCV-Verteilungen einer dichten anodengetragenen Zelle. Trockenes Brenngas (50 % H₂/ 50 % N₂) tritt bei den Segmenten 1, 5, 9, 13 in die Zelle ein, Lufteintritt erfolgt an den Segmenten 4, 8, 12, 16. a) ½ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: 0,897 A/cm²), Segmente galvanisch getrennt; b) wie a), jedoch sind die Segmente kurzgeschlossen/ parallelgeschaltet. c) ¼ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: 0,449 A/cm²), Segmente galvanisch getrennt; d) wie c), jedoch sind die Segmente kurzgeschlossen/ parallelgeschaltet. 107
- Abbildung 5-4: Mit den OCV-Verteilungen korrespondierende Stromdichteverteilungen aus Abbildung 5-3 der dichten anodengetragenen Zelle. Segmente sind kurzgeschlossen. a) ½ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: 0,897 A/cm²). c) ¼ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: 0,449 A/cm²). 107
- Abbildung 5-5: Betrachtung der Stromdichte und der Spannung an der Segmentreihe 9-12 über der Zeit bei teilweiser Belastung der segmentierten Zelle an den Segmenten 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14. 111
- Abbildung 5-6: a) Darstellung der Abweichungen der Spannungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten an den Segmenten 10-12 bei Erhöhung der Stromdichte an den Segmenten 1, 5, 9, 15 der Zelle aus Abbildung 5-5.; Ausgangswerte der Berechnung sind der OCV-Verteilung in Teilbild b) entnommen. 112

- Abbildung 5-7: Einflüsse der Belastung verschiedener Segmente mit einer flächenbezogenen Belastung von 800 mA/cm^2 auf die Spannungsdifferenzen zwischen befeuchtetem Betrieb ohne Belastung und Betrieb mit Belastung der Segmente 9-12 der Zelle aus Abbildung 5-5. Die Buchstaben indizieren gemeinsam mit den übereinstimmenden Farben die im jeweiligen Fall belasteten Segmente. 113
- Abbildung 5-8: $R_{\text{ges}}(i)$ - und $p(i)$ -Kennlinien bei einer Variation des Wasserstoffanteils im Anodengas; Quadrate mit x hinterlegt stellen die mittels Impedanzspektroskopie bestimmten Widerstände dar. 114
- Abbildung 5-9: Abhängigkeit des Polarisationswiderstands vom Wasserstoffanteil der Segmente 5-8 bei einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode. $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Belastung: 50 mA/cm^2 (2-10 % H_2), 200 mA/cm^2 (20-100 % H_2). Die Unstetigkeitsstelle resultiert aus der Änderung der flächenspezifischen Belastung, die ein Kompromiss aus repräsentativer Belastung und Vermeidung kritischer Zellbedingungen (vgl. Kapitel 6.1.1) darstellt. Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent (50 % $\text{H}_2/ \text{N}_2 + 3 \text{ \% H}_2\text{O}$), $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. 116
- Abbildung 5-10: Änderung der Anteile der Polarisationswiderstände mit dem Wasserstoffanteil der Zelle aus Abbildung 5-9. a) hochfrequenter Widerstandsanteil (R_1). b) niederfrequenter Widerstandsanteil (R_3). 117
- Abbildung 5-11: Änderung des mittelfrequenten Widerstands und der Hochzahl des CPEs mit dem Wasserstoffanteil der Zelle aus Abbildung 5-9. Darstellung einer um die Stromdichte korrigierten Funktion für das Segment 5. 118
- Abbildung 5-12: Leistungsdichteverteilung, Brenngasausnutzung und gemessene und berechnete Wasserstoffkonzentration entlang des Strömungsweges der elektrolytgetragenen Zelle ESC2 (INDEC) bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Gasflüsse: $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ \% H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5. a) Leistungsdichteverteilung und Brenngasausnutzung bei einer integralen Zellspannung von $0,6 \text{ V}$. b) Wasserstoffkonzentration bei einer integralen Belastung von 200 mA/cm^2 . 120
- Abbildung 5-13: Einfluss des Wassergehalts und der Gasdurchflussmenge auf a) die Strom-Spannungskennlinien, Brenngasausnutzung und das theoretische Nernst-Potenzial, b) auf die Impedanz bei OCV und c) auf die Impedanz bei einer integralen Belastung von 200 mA/cm^2 . Anodischer Durchfluss: $0,025 \text{ SlpM/cm}^2$, kathodischer Durchfluss: $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$. 122
- Abbildung 5-14: Vergleich der OCV und der Impedanz bei OCV an den Segmenten 5-8 einer anodengetragenen Zelle. Die obere OCV-Verteilung korrespondiert mit dem oberem der beiden Teilbilder, die untere entsprechend mit dem unteren. a) Unbefeuchteter Betrieb; b) Betrieb mit einer Befeuchtung von 3 % H_2O . Anodischer Durchfluss: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent (50 % H_2 / N_2), kathodischer Durchfluss: $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$. Gegenstrom. Brenngaseintritt an Segment 5. 123

- Abbildung 5-15: Abhängigkeit der Impedanz von der Belastung im unbefeuchteten Betrieb bei einer elektrolytgetragenen Zelle mit geringfügigen Leckagen im Randbereich. 124
- Abbildung 5-16: Abhängigkeit der Impedanz von der Belastung im unbefeuchteten Betrieb bei einer elektrolytgetragenen Zelle mit starken Leckagen im Randbereich. 124
- Abbildung 5-17: Veränderung des Polarisationswiderstands bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle, 800 °C. Belastung: 200 mA/cm². Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² O₂ + N₂. 131
- Abbildung 5-18: Vergleich der Z-HIT Messpunkte eines gemessenen Impedanzspektrums und der mathematisch an das Ersatzschaltbild in Abbildung 2-3 angepassten Widerstandsanteile des Segments 8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode. 133
- Abbildung 5-19: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von der Temperatur, Belastung: 200 mA/cm². Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. a) Ohmsche Leitfähigkeit (σ_{Ω}). b) Leitfähigkeit im hochfrequenten Bereich (σ_1). 135
- Abbildung 5-20: Abhängigkeit des mittelfrequenten Widerstands (R_2) und der Hochzahl des CPEs (n_2) der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von der Temperatur. Belastung: 200 mA/cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. 137
- Abbildung 5-21: $R_{ges}(i)$ - und $p(i)$ -Kennlinien entlang des Strömungsweges; die offenen Symbole stellen die mittels Impedanzspektroskopie bestimmten Widerstände dar. 140
- Abbildung 5-22: Abhängigkeit der Impedanz von der Belastung des leakagebehafteten Segments 16. Darstellung der um den Anteil der Induktivität korrigierten mathematisch angepassten Spektren. 141
- Abbildung 5-23: Auftragung der ZHIT-Messpunkte des Spektrums, der mathematisch angepassten Kurve und der verschiedenen Widerstandsanteile des Segments 16 bei 560 mA/cm². 141
- Abbildung 5-24: Abhängigkeit der Widerstandsanteile der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von der Stromdichte bei 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. a) Mittelfrequenter Widerstand (R_2) und Hochzahl des CPEs (n_2). b) Hochfrequenter Widerstand (R_1). Darstellung mit Fehlerbalken der mathematischen Annäherung. c) Niederfrequenter Widerstand (R_3). 143
- Abbildung 5-25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von anodengetragenen Zellen. a) Oberfläche einer Probe, aus deren Anoden-Cermet das Nickel herausgeätzt wurde (Sekundärelektronenbild, 2000-fache Vergrößerung). b) Bruchbild durch das YSZ der Anode (Rückstreuelektronenbild, 4000-fache Vergrößerung). 147

- Abbildung 5-26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von anodengetragenen Zellen (Rückstreuelektronenbilder, 4000-fache Vergrößerung). a) Zelle mit YSZ-Elektrolyt und LSM-Kathode. b) Zelle mit dichtem YSZ- und porösem YDC-Elektrolyt und LSCF-Kathode. 148
- Abbildung 5-27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer anodengetragenen Zelle (Sekundärelektronenbilder, 8000-fache Vergrößerung). a) Zelle mit YSZ-Elektrolyt und LSM-Kathode. b) Zelle mit dichtem YSZ- und porösem YDC-Elektrolyt und LSCF-Kathode. 148
- Abbildung 5-28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche einer anodengetragenen Zelle (Sekundärelektronenbild, Bruch, 1000-fache Vergrößerung). a) Stereobild aus links und rechts gekippter Probe ($\pm 5^\circ$ Kippwinkel). b) Höhenfarbverteilung zur Darstellung des Höhenprofils: helle Farben (gelb-weiß) indizieren relative Höhen und dunkle Farben (blau) indizieren relative Tiefen. 149
- Abbildung 5-29: DOM (Digitales Oberflächen-Modell) der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche der anodengetragenen Zelle, erstellt aus dem Stereobild in Abbildung 5-28 a). Eine Skala kann aufgrund der räumlichen Ansicht nicht angegeben werden. 150
- Abbildung 5-30: Aus dem Stereobild (Abbildung 5-28 b) und dem DOM (Abbildung 5-29) einer anodengetragenen Zelle bei einer 1000-fachen Vergrößerung gewonnene Ergebnisse. Abtragung der Dreieckschenkellänge r gegenüber der Dreiecksoberfläche A . a) Mittleres Rauigkeitsprofil. b) Fraktale Dimension; Abtragung über den Porendurchmesser r . 151
- Abbildung 5-31: $U(i)$ -Kennlinien von anodengetragenen Zellen gleichen Typs mit unterschiedlicher Kathode bei Variation der Gaszusammensetzung bei 800°C . Gasflüsse: $1,795\text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025\text{ SlpM/cm}^2\text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08\text{ SlpM/cm}^2\text{ O}_2 + \text{N}_2$. 153
- Abbildung 5-32: Vergleich der Impedanz von anodengetragenen Zellen gleichen Typs mit unterschiedlicher Kathode. Belastung: 200 mA/cm^2 , 800°C . Gasflüsse: $1,795\text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $50\% \text{ H}_2/ 50\% \text{ N}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08\text{ SlpM/cm}^2$ Sauerstoff. 154
- Abbildung 5-33: Vergleich der Impedanz von anodengetragenen Zellen gleichen Typs mit unterschiedlicher Kathode bei Variation des Sauerstoffanteils. Belastung: 200 mA/cm^2 , 800°C . Gasflüsse: $1,795\text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $50\% \text{ H}_2/ 50\% \text{ N}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08\text{ SlpM/cm}^2\text{ O}_2 + \text{N}_2$. 154
- Abbildung 5-34: Darstellung der Spannung über der Zeit während der Reduktion einer anodengetragenen Zelle mit einer $560\text{ }\mu\text{m}$ dicken NiO/YSZ-Anode; Reduktionsprogramm gemäß Abbildung 9-4. 159
- Abbildung 5-35: OCV-Verteilung einer anodengetragenen Zelle mit einer $270\text{ }\mu\text{m}$ dicken NiO/YSZ-Anode während der Reduktion bei einer Wasserstoffkonzentration von $1,25\%$. Brenngaseintritt bei den Segmenten 1, 5, 9, 13. 160
- Abbildung 5-36: Darstellung der Spannung über der Zeit während der Reduktion einer elektrolytgetragenen Zelle mit einer $46\text{ }\mu\text{m}$ dicken NiO/GDC-Anode; Reduktionsprogramm gemäß Abbildung 9-4. 161

- Abbildung 5-37: a) OCV- und b) Temperatur-Verteilung der elektrolytgetragenen Zelle aus Abbildung 5-36 nach Ende der Reduktion. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂, 0,08 SlpM/cm² Luft. Gegenstromdesign. Brenngaseintritt an den Segmenten 1, 5, 9, 13. 162
- Abbildung 5-38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Verteilungen von Anoden einer elektrolytgetragenen Zelle in 2000-facher Vergrößerung. Elemente in den EDX-Verteilungen: **Ni (rot)**, **O (grün)** und **Zr (blau)**. a) Rückstreuelektronenbild nach der Herstellung. b) Rückstreuelektronenbild nach 534 h Betriebszeit, Segment am Brenngasausgang. c) Elementverteilung nach der Herstellung. d) Elementverteilung nach 534 h Betriebszeit, Segment am Brenngasausgang. 164
- Abbildung 5-39: Zeitliche Änderung der Widerstandsanteile der Segmente 5-8, 16 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂ + 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Belastung: 200 mA/cm². a) Ohmscher Widerstand (R_{Ohm}). b) Hochfrequenter Widerstand (R₁). 165
- Abbildung 6-1: Vergleich der mittleren Leistungsdichten, der Brenngasausnutzung (Faraday), der Differenzen zwischen den mittleren Werten der Stromdichte und der Spannung an Brenngasein- und Brenngasausgang einer anodengetragenen Zelle bei Variation der Durchflüsse. Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Integrale Zellspannung: 0,65 V. 172
- Abbildung 6-2: Leistungsdichteverteilung und Brenngasausnutzung entlang des Strömungsweges einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei 800 °C. Integrale Zellspannung: 0,7 V. Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O (Brenngas [BG]), 0,08 SlpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 13. Die Referenzbedingungen werden durch 1 BG und 1 Luft dargestellt. 173
- Abbildung 6-3: Veränderung des mittelfrequenten Widerstandsanteil (R₂) und der Hochzahl des CPEs einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei Variation der Gasmenge. Belastung: 200 mA/cm². Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5. 174
- Abbildung 6-4: Betrachtung der Leistungsdichte, verschiedener Brenngasausnutzungen und gemessener und berechneter Brenngaskonzentrationen entlang des Strömungswegs bei viertel Referenzgasvolumenströmen bei einer elektrolytgetragenen Zelle. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 12. Gegenstromdesign. 175

- Abbildung 6-5: Vergleich der Leistungsdichte- und Temperaturverteilung einer anodengetragenen Zelle im rein kathodisch segmentierten Design (vgl. Kapitel 3.4, Aufbau 1). Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Integrale Zellspannung: 0,6 V, Segmentfläche: 4,623 cm². a), c), e) Gegenstrom, $f_u = 36,1$ %. b), d), f) Gleichstrom, $f_u = 32,5$ %. 176
- Abbildung 6-6: Vergleich der Leistungsdichte- und Temperaturverteilung einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode im beidseitig segmentierten Design (vgl. Kapitel 3.5). Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Integrale Zellspannung: 0,65 V, Segmentfläche: 4,623 cm². a), c), e) Gegenstrom, $f_u = 81,7$ %. b), d), f) Gleichstrom, $f_u = 82,2$ %. 179
- Abbildung 6-7: Abhängigkeit der Spannungen der Segmente am Brenngasein- und Brenngasausgang einer anodengetragenen Zelle von der Brenngasausnutzung (Faraday) und dem Strömungsdesign bei Variation der Durchflüsse. Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Integrale Zellspannung: 0,65 V. 180
- Abbildung 6-8: Vergleich von U(i)-Kennlinie und Messwerten bei schnellem Wechsel der Belastung oder des Gasvolumenstroms bei halber und viertel Referenz-Gasvolumenstrom. Darstellung einer möglichen Systemregelung (1-3). 184
- Abbildung 6-9: Anschaltvorgang einer anodengetragenen Zelle. Belastung auf 360 mA/cm² (80,2 % Brenngasausnutzung). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16). Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Segmentfläche: 4,623 cm². Brenngaseintritt bei Segment 9. 185
- Abbildung 6-10: Abschaltvorgang einer anodengetragenen Zelle. Entlastung von 400 mA/cm². (89,1 % Brenngasausnutzung). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16). Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Segmentfläche: 4,623 cm². Brenngaseintritt bei Segment 9. 185
- Abbildung 6-11: Erhöhung der Belastung einer anodengetragenen Zelle bei konstantem Gasstrom. Belastung von 350 mA/cm² auf 400 mA/cm² (f_u von 78,0 % auf 89,1 %). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16). Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Segmentfläche: 4,623 cm². Brenngaseintritt bei Segment 9. 187
- Abbildung 6-12: Erhöhung der Gasvolumenströme auf die doppelte Menge bei einer anodengetragenen Zelle bei konstanter Belastung von 400 mA/cm² (f_u von 89,1 % auf 44,6 %). Gasflüsse zu Beginn: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Segmentfläche: 4,623 cm². 188

- Abbildung 6-13: Relative Erhöhung der Gasvolumenströme einer anodengetragenen Zelle um 20 % bei konstanter Belastung von 400 mA/cm² (f_u von 89,1 % auf 74,3 %). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16). Gasflüsse zu Beginn: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Segmentfläche: 4,623 cm². Brenngaseintritt bei Segment 9. 188
- Abbildung 6-14: Gleichzeitige Erhöhung der Belastung und der Gasvolumenströme einer anodengetragenen Zelle zur Kompensation. Erhöhung der Belastung von 350 mA/cm² auf 400 mA/cm². Erhöhung der Gasvolumenströme um 20 %. Die Brenngasausnutzung f_u verbleibt nahezu konstant (von 78,0 % auf 74,3 %). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16). Gasflüsse zu Beginn: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Segmentfläche: 4,623 cm². Brenngaseintritt bei Segment 9. 189
- Abbildung 6-15: Vergleich der Leistungsdichten und der offensichtlichen spezifischen Gesamtwiderstände (aus U(i)-Kennlinien) in Abhängigkeit von der Stromdichte. Aktive Zellfläche: 73,96 cm². Gaskonzentrationen (Stromdichteäquivalente): Ideal: 20% H₂, 23% CO (1,54 A/cm²), Real-1: 22% H₂, 23,5% CO, 1% CH₄ (1,77 A/cm²), Real-4: 21% H₂, 22,5% CO, 3% CH₄ (1,98 A/cm²), Real-5: 20% H₂, 21,5% CO, 5% CH₄ (2,20 A/cm²), Real-6: 17,5% H₂, 19% CO, 10% CH₄ (2,74 A/cm²). 192
- Abbildung 6-16: Vergleich der Leistungsdichte und der Brenngasausnutzung entlang des Strömungsweges bei Variation der flächenbezogenen Belastung bei einer anodengetragenen Zelle, Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Brenngaseintritt an Segment 9, Gegenstrom. Gaskonzentrationen/ -flüsse (Stromdichteäquivalent): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft. 193
- Abbildung 6-17: Vergleich der Wasserstoff, Methan- und Wasserkonzentration entlang des Strömungsweges bei Variation der Belastung, Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Gegenstrom. Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalent): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft. 194
- Abbildung 6-18: Vergleich der Produkt- und Eduktkonzentrationen entlang des Strömungsweges bei einer Belastung von 435 mA/cm² einer anodengetragenen Zelle. Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Gegenstrom. Siehe auch Abbildung 9-5. Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalent): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft. 195
- Abbildung 6-19: Betrachtung der Änderung der Spannung bei Dauerbelastung einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode. Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Brenngaseintritt an Segment 9, Gegenstrom. Belastung (f_u): 0,330-0,335 A/cm² (74,3-75,3 %). Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalent): 53,5% N₂, 22% H₂, 23,5% CO, 1% CH₄ (0,44 A/cm²) + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. 199

Abbildung 6-20:	Gleichgewichte des C-H-O-Systems bei 800 °C [33].	200
Abbildung 6-21:	Rasterelektronenmikroskopisches Bild einer plasmagespritzten, metallsubstratgetragenen Zelle nach der Herstellung, Ansicht der Anode und des Elektrolyts, 1000-fache Vergrößerung. a) Rückstreuielektronenbild. b) Elementverteilungsbild: Ni – rot, O – grün, Zr – blau.	201
Abbildung 6-22:	Rasterelektronenmikroskopisches Bild der plasmagespritzten, metallsubstratgetragenen Zelle aus Abbildung 6-21 nach dem Betrieb mit kohlenstoffhaltigem Gas, Ansicht der Anode und des Metallsubstrats, 1000-fache Vergrößerung. a) Rückstreuielektronenbild. b) Elementverteilungsbild: Ni – rot, O – grün, Zr – blau.	201
Abbildung 7-1:	Änderung der Leistungsdichte und der Temperatur in Abhängigkeit von Zeit und Luftvolumenstrom bei einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode. Ofentemperatur 800 °C. Aktive Zellfläche: 73,78 cm ² . Gasflüsse: 3,599 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 100 % H ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Anfangsvolumenstrom Luft. Erhöhung an den markierten Stellen.	204
Abbildung 7-2:	Gemessene und berechnete U(i)-Kennlinien der zur Ermittlung der Kinetik verwendeten Segmente 5-8 der anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode mit Aufspaltung der Kennlinie nach Verlustanteilen. Selbe Kennlinien der Segmente 13-16, mit starken Leckagen an den Segmenten 13 und 16. Gasflüsse: 0,449 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 50 % H ₂ / 50 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft. Aktive Zellfläche: 73,78 cm ² . 800 °C. 1666 h Betriebszeit.	208
Abbildung 7-3:	Aufteilung der Widerstandsanteile bei den Segmenten 5 (Teilbild a)) und 16 (Teilbild b)) der anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode aus Abbildung 7-2. Gasflüsse: 0,449 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 50 % H ₂ / 50 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft. Aktive Zellfläche: 73,78 cm ² . 800 °C. 1666 h Betriebszeit.	210
Abbildung 7-4:	Gemessene und um den Kontaktwiderstand korrigierte U(i)-Kennlinien einer degradierten anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode.	211
Abbildung 7-5:	Schema für die Berechnung der Konzentrationen an einem einzelnen Segment. Die berechneten Gasräume korrelieren mit den Bereichen Anode, Kathode und Kathodenkontaktschicht. Darstellung ist nicht maßstäblich.	213
Abbildung 7-6:	Simulation der Wasserstoffkonzentration an Steg und Strömungskanal bei 800 °C. Gasflüsse: 0,718 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 10 % H ₂ / 90 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,16 SlpM/cm ² Luft. Aktive Zellfläche: 73,78 cm ² . Belastung: 300 mA/cm ² .	214
Abbildung 7-7:	Prozessschritte bei der Simulation von segmentierten Messdaten mit MATLAB und gPROMS.	215
Abbildung 7-8:	Das für die Simulation verwendete Ersatzschaltbild.	216
Abbildung 7-9:	Vergleich von Simulation und Experiment bei Referenzgasflüssen und Gleichstrom.	218
Abbildung 7-10:	Vergleich von Simulation und Experiment bei 0,5 Gasflüssen und Gleichstrom.	219
Abbildung 7-11:	Vergleich von Simulation und Experiment bei 0,25 Gasflüssen und Gleichstrom. Darstellung der Segmente 9-12.	219

- Abbildung 7-12: Vergleich von Simulation und Experiment bei 0,25 Gasflüssen und Gleichstrom. Darstellung der Segmente 1-4. 220
- Abbildung 7-13: Simulierte Änderung des Gesamtwiderstands bei 700 °C und 800 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom. 221
- Abbildung 7-14: Simulierte Widerstandsanteile bei 700 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom. 222
- Abbildung 7-15: Simulierte Widerstandsanteile bei 800 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom. 223
- Abbildung 7-16: Simulierte Widerstandsanteile der Anode bei 800 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit dünner Anode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom. 223
- Abbildung 7-17: Simulierte Wasserstoffkonzentrationsverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von 0,542 A/cm² (mittlere Spannung: 0,762 V), Temperatur : 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. 224
- Abbildung 7-18: Simulierte Wasserdampfkonzentrationsverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von 0,542 A/cm² (mittlere Spannung: 0,762 V), Temperatur : 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. 225
- Abbildung 7-19: Simulierte Sauerstoffkonzentrationsverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von 0,542 A/cm² (mittlere Spannung: 0,762 V), Temperatur : 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Ohne Berücksichtigung des Füllmaterials zwischen den Stegen. 226
- Abbildung 7-20: Simulierte Stromdichteverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von 0,542 A/cm² (mittlere Spannung: 0,762 V), Temperatur : 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. 227
- Abbildung 9-1: Verlauf der OCV an den Segmenten 1-8 und an der Gesamtzelle nach Abschaltung der Gasvolumenströme (Referenzbedingungen) bei der elektrolytgetragenen Zelle CKS1X050401-2 mit beidseitiger Segmentierung. 237
- Abbildung 9-2: Vergleich der U(i)-Kennlinien einer im Elektrolyse- und im Brennstoffzellenmodus betriebenen elektrolytgetragenen Zelle bei verschiedenen Volumenströmen. 238

- Abbildung 9-3: Vergleich der U(i)-Kennlinien verschiedener Segmente einer anodengetragenen Zelle im Elektrolyse- und im Brennstoffzellenmodus; Brenngaseingang an Segment 9, Gegenstromdesign. 241
- Abbildung 9-4: Einheitliches Reduktionsprogramm für anoden- und elektrolytgetragene Zellen mit Resultaten der Reduktion einer elektrolytgetragenen Zelle. Dargestellt ist ein Screenshot aus der zugrunde liegenden Datenbank. 243
- Abbildung 9-5: Vergleich der Produkt- und Eduktkonzentrationen entlang des Strömungsweges einer anodengetragenen Zelle bei verschiedenen Belastungen. Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Brenngaseintritt bei relativer Länge 0, Gegenstrom. Siehe auch Abbildung 6-18. Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalente): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft. a) 0 mA/cm², b) 100 mA/cm², c) 200 mA/cm², d) 400 mA/cm². 245

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Thermodynamische Daten verschiedener Reaktionen bei drei verschiedenen Temperaturniveaus und Standarddruck (Berechnung erfolgt nach http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html und thermodynamischen Daten nach Chase [38].	42
Tabelle 2-2:	SOFC-Funktionsschichten – Materialien und charakteristische Eigenschaften.	49
Tabelle 2-3:	Aktivierungsenergie ($\Delta H_{D,bulk}$) und Vorfaktor des Selbstdiffusionskoeffizienten D_0^{Bulk} , Daten der elektrischen (σ_{Tot}) und der ionischen (σ_{Ion}) Leitfähigkeit bei $p_{O_2}=1$ und 800 °C – einer Arrhenius-Beziehung folgend.	54
Tabelle 3-1:	Wärmeleitfähigkeit, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Werkstoffempfindlichkeit der im Rahmen dieser Arbeit für den Einsatz im ortsauflösenden Messsystem untersuchten Isolationsmaterialien bei verschiedenen Temperaturen [210].	69
Tabelle 3-2:	Parametersätze zur Herstellung der Isolationsschichten mit dem Vakuumplasmaspritzverfahren an der VPS-Anlage DC1 des DLR [221]-	69
Tabelle 3-3:	Ergebnisse der Widerstandsmessung der Isolationsschichten in Abhängigkeit der Lagenzahl und der Schichtdicke.	73
Tabelle 3-4:	Ergebnisse der Charakterisierung verschiedener Isolationsschichtmaterialien auf CroFer22APU-Substraten. Isolationswiderstände sind gemittelt aus den Werten bei 800 °C des ersten Thermozyklus. * Ergebnisse beruhen auf nur 2 Thermochockversuchen, Beschichtung mit 10 Lagen.	73
Tabelle 4-1:	Ergebnisse der mathematischen Anpassung nach Abbildung 2-3 zur möglichen Auswahl von Bauteilen für die Dummyzellmessung.	87
Tabelle 5-1:	Vergleich der ohmschen und Gesamtwiderstände bei 200 mA/cm^2 für eine Auswahl der in dieser Arbeit charakterisierten Zellen bei 800 °C . Gasflüsse: $132,74\text{ A}$ Stromdichteäquivalent, $50\% \text{ H}_2/ 50\% \text{ N}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08\text{ SlpM/cm}^2$ Luft.	103
Tabelle 5-2:	Erzielte Ergebnis der mathematischen Anpassung des Segments 5 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei Verwendung des Ersatzschaltbilds aus Kapitel 2.7.1, $n_1=0,63$, $n_3=0,96$. Variation des Wasserstoffanteils bei 200 mA/cm^2 für 100% , 50% und 20% H_2 und 50 mA/cm^2 für 10% , 5% , 2% H_2 -Anteil. 800 °C . Gasflüsse: $0,025\text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3\% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08\text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5.	115
Tabelle 5-3:	Anpassungsparameter der nach der Gleichung 2-33 bestimmten Abhängigkeit des Widerstands R_3 vom Wasserstoffanteil für verschiedene Segmente bei 20% und $50\% \text{ H}_2$.	118
Tabelle 5-4:	Anpassungsparameter der nach der Gleichung 2-33 bestimmten Aktivierungsenergien und des Werts b des ohmschen Widerstands R_Ω und des hochfrequenten Prozesses R_1 für die Segmentreihe mit den Segmenten 5-8 im Temperaturbereich von 650 °C bis 800 °C .	136
Tabelle 5-5:	Erzielte Ergebnisse der mathematischen Anpassung des Segments 8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei Verwendung des Ersatzschaltbilds aus Kapitel 2.7.1, $n_1=0,63$, $n_3=0,96$. Variation der Belastung, 800 °C , Gasflüsse: $0,025\text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2/ 50\% \text{ N}_2$	

	+3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5.	144
Tabelle 5-6:	Vergleich der mit der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Porositätswerte von Anode und Substrat der uncharakterisierten und charakterisierten anodengetragenen Zellen. Bei den geätzten Proben wurde das Nickel aus dem Cermet entfernt (vgl. Kapitel 3.8 und [282]). Alle Proben befinden sich im reduzierten Zustand.	149
Tabelle 5-7:	Aus dem digitalen Oberflächemodell berechnete fraktale Dimension für Anoden und unterschiedliche Kathoden bei unterschiedlichen Vergrößerungen.	152
Tabelle 5-8:	Abhängigkeit der Widerstandsanteile einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von verschiedenen Betriebsgrößen gemäß der Bestimmung in den Kapiteln 5.5.2, 5.5.2.2, 5.5.2.3, 5.5.2.4, 5.7. In Tabelle 7-1 sind die mathematischen Abhängigkeiten der Widerstandsanteile R ₁ -R ₅ , R _{pol} und R _{Ohm} von den Betriebsgrößen dargestellt.	157
Tabelle 5-9:	Einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode zugeordnete Prozesse gemäß der Bestimmung in den Kapiteln 5.5.2, 5.5.2.2, 5.5.2.3, 5.5.2.4, 5.7.	157
Tabelle 5-10:	Leistungsdichten einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei verschiedenen Bezugswerten in Abhängigkeit der Betriebszeit. Gasflüsse: 1,795 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 50 % H ₂ / 50 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft. 800°C.	163
Tabelle 6-1:	Gegenüberstellung der Leistungsdichten und der Brenngasausnutzung bei Variation der Gasvolumenströme und der Strömungsrichtung einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei 800°C und einer mittleren Zellspannung von 0,7 V. Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 50 % H ₂ / 50 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft.	170
Tabelle 6-2:	Übersicht über durchgeführte Lastwechselvariationen mit zugehörigen Brenngasausnutzungen in Abhängigkeit der Belastung und des relativen Volumenstroms zur Beschreibung des Verhaltens unter praxisnahen Bedingungen. Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 50 % H ₂ / 50 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft. Integrale Zellspannung: 0,65 V.	184
Tabelle 6-3:	Vergleich der Stromdichten einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei verschiedenen Spannungen des idealen Reformats (ideal gemessen), dessen Einzelbestandteilen und der mathematischen Überlagerung dieser Einzelkennlinien (ideal berechnet).	191
Tabelle 7-1:	Abhängigkeit der Widerstandsanteile einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von verschiedenen Betriebsgrößen gemäß der Bestimmung in den Kapiteln 5.5.2, 5.5.2.2, 5.5.2.3, 5.5.2.4, 5.7. S _w indiziert die Segmentposition entlang des Strömungsweges, wobei S _w Werte zwischen 0 und 3 annimmt (0 entspricht dem ersten Segment).	206
Tabelle 9-1:	Gegenüberstellung der Leistungsdichten und der Brenngasausnutzung bei Variation der Gasvolumenströme und der Strömungsrichtung einer elektrolytgetragenen Zelle bei 800 °C und einer mittleren Zellspannung von 0,7 V. Gasflüsse bei Referenz: 1,759 A/cm ² Stromdichteäquivalent, 50 % H ₂ / 50 % N ₂ + 3 % H ₂ O, 0,08 SlpM/cm ² Luft.	243

Tabelle 9-2:	Ergebnisse der Parameterschätzung des gPROMS Modells vor Verwendung der Quecksilberporosimetriewerte.	246
Tabelle 9-3:	Ergebnisse der Parameterschätzung des gPROMS Modells nach Verwendung der Quecksilberporosimetriewerte.	246

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFC	engl.: Alkaline Fuel Cell; Alkalische Brennstoffzelle
AG	Aktiengesellschaft
APS	engl.: Atmospheric Plasma Spraying; Atmosphärisches Plasmaspritzen
APU	engl.: Auxiliary power unit; zusätzlicher Energieversorger
ASR	engl.: area specific resistance; flächenspezifischer Widerstand
BASIC	engl.: British American Scientific International Commercial; Abkürzung für Programmiersprache
BMW	Bayrische Motorenwerke
BZ	Brennstoffzelle
Cermet	engl.: ceramic and metal, Keramik und Metall
CFD	engl.: computational fluid dynamics; rechnergestützte Fluiddynamik
CNLS	engl.: complex nonlinear least squares; komplexe, nicht-lineare, kleinste Fehlerquadrate
Co.	Company
CPE	engl.: Constant phase element; konstantes Phasenelement
DC	engl.: direct current; Gleichstrom
DIN	Deutsche Industrie Norm
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DOM	Digitales Oberflächenmodell
ECE	engl.: Economic Commission for Europe
EDX	engl.: energy dispersive x-ray analysis; energiedispersive Röntgenanalyse
EIS	Elektrische Impedanzspektroskopie
EL	Elektronische Last
EMK	Elektromotorische Kraft
EPFL	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
EPOC	engl.: electrochemical promotion of catalysis; elektrochemische Unterstützung der katalytischen Aktivität
FU	engl.: Fuel utilisation; Brenngasausnutzung
FVM	Finiten-Volumen-Methode
GC	Gaschromatographie
GDC	Gadoliniumoxid-dotiertes Ceroxid
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
gPROMS	engl.: General Process Modelling and Simulation Tool
HCI	engl.: high current interrupt; Hochstrom-Unterbrechung
HIT	Hilbert-Transformation
HF	hochfrequent
IC	engl.: integrated circuit; integrierter Schaltkreis
IKTS	Institut für keramische Technologien und Systeme
IM	Impedanzspektroskop/ Impedanzspektroskopie
IR	Infrarot
Kfz	Kraftfahrzeug
KG	Kommanditgesellschaft
LAN	engl.: local area network; lokales Netzwerk
LCCF	Lanthan calciumcobaltferrit
LSC	Lanthanstrontiumcobaltit

LSCF	Lanthanstrontiumkobaltferrit
LSF	Lanthanstrontiumferrit
LSM	Lanthanstrontiummanganit
MCFC	engl.: Molten Carbonate Fuel Cell; Schmelzkarbonat-BZ
MF	mittelfrequent
MFC	engl.: Mass Flow Controller; Durchflusskontroller
MOB	Messschaltkasten zur orts aufgelösten Brennstoffzellen- Charakterisierung
MOCVD	engl.: Metal organic chemical vapour deposition; Metall-organische chemische Dampfabscheidung
MS	Microsoft
NEMCA	engl. non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity; Nicht-Faradaysche elektrochemische Modifikation der katalytischen Aktivität
NF	niederfrequent
OCV	engl. Open circuit voltage; offene Zellspannung
PAFC	engl. Phosphoric Acid Fuel Cell; Phosphorsaure BZ
PC	engl.: Personal computer; persönliche Rechenmaschine
PEMFC	engl. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; Polymermembran BZ
PMUX	engl. Power Multiplexer, Leistungs-Messstellenumschaltung
POX	partielle Oxidation
PP	Power Potentiostat
PS	Plasmaspritzen
QUICK	engl.: Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics; Diskretisierungsverfahren bei Simulationsrechnungen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDC	Samariumoxid-dotiertes Ceroxid
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
SOFC	engl.: Solid Oxide Fuel Cell; Festelektrolyt-BZ
SPS	Speicher programmierbare Steuerung
SMT	engl.: Surface Mounted Technology; oberflächenflächenmontierte Technologie
STAR	engl. simulation of turbulent flow in arbitrary regions, Simulationss- software für turbulente Strömungen
TPB	engl.: triple phase boundary, Dreiphasengrenze
TZ3Y	mit Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid
ULSM	unterstöchiometrisches LSM
UD	engl.: Upwind Differencing; Diskretisierungsverfahren bei Simulationsrechnungen
US	engl.: United States; Vereinigte Staaten
USK	Umschaltkasten
VEE	engl.: Virtual Engineering Environment, Virtuelle Konstruktionsumgebung
VPS	engl. Vacuum Plasma Spraying; Vakuumplasmaspritzen
WinCC	Windows Control Center
YDC	Yttriumoxid-dotiertes Ceroxid
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid
Zeus	Zellen und Stacks

Liste der Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit/Dimension
A	Fläche	m ²
A	Edukte	-
A	Präfaktor bei Aktivierungsenergie	S·K·m ⁻¹
a	Stöchiometriekoeffizient der Edukte	-
a	Aktivität	mol·m ⁻³
a	Oberfläche/Volumen	m ⁻¹
a	Verhältnis des Teilstroms zum Austauschstrom	-
ad	freie Adsorptionsstelle	-
B	Produkte	-
b	Stöchiometriekoeffizient der Produkte	-
b	Achsenabschnitt bei Geradengleichungen	-
C	Kapazität	F
c	Konzentration	mol·m ⁻³
D	Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
d	Änderungs-/ Differenzialzeichen	-
d	Abstand	m
d	Dimension	-
d	Dicke	m
E	Energie	J·mol ⁻¹
E	Thermoneutrale Zellspannung	V
E	Elastizitätsmodul	Pa
F	Faraday-Konstante	[96489] C·mol ⁻¹
f	Brennstoffmenge	mol
f	Frequenz	s ⁻¹
G	Freie Gibbs'sche Enthalpie	J·mol ⁻¹
H	Enthalpie	J·mol ⁻¹
I	Strom	A
i	Stromdichte	A·m ⁻²
j	Molstrom einer Reaktionskomponente	mol s ⁻¹
k	Oberflächenaustauschkoeffizient	-
k	Boltzmann Konstante	[1,38·10 ⁻²³] J·K ⁻¹
k	Präfaktor bei Aktivierungsenergie	s m ⁻²
L	Gesamtlänge einer Zelle	m
l	Länge	m
M	molare Masse	g·mol ⁻¹
M	Mittelwert	verschieden
m	Geradensteigung	-
n	Anzahl übertragener Elektronen	-
n	Anzahl der Messwerte/ Wiederholungen der Messung	-
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
p	Ordnung	-
Q	Kapazität des CPE	F
q	aus Messwerten berechnete Größe	verschieden
R	allg. Gaskonstante	[8,314] J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
R	Widerstand	Ω

R	Werkstoffempfindlichkeit	K
r	Radius	m
S	Entropie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S	Klebekoeffizient	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
u	Geschwindigkeit des Gasstroms	m s^{-1}
V	Volumen	m^3
V	Volumenparameter nach Fuller et al. [1]	-
v	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
W	Arbeit	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
W	Warburgfaktor	
x	Anteil, Molanteil	%
x	unabhängige Variable	-
x	Messwert	verschieden
x	Länge	m
y	abhängige Variable	-
y	Messwert	verschieden
Z	Impedanz	Ω
z	Höhe	m
Δ	Änderungszeichen	-
α	thermischer Ausdehnungskoeffizienten	K^{-1}
α	Durchtrittsfaktor	-
α	Hochzahl des CPE	-
γ	Oberflächenspannung	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
δ	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht	m
δ	Unsicherheit	verschieden
ε	Porosität	-
ε	Dielektrizitätskonstante	$\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$
ζ	Diffusionslänge	m
Θ	Benetzungswinkel	$^\circ$
η	elektrochemisches Potenzial	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
η	Wirkungsgrad	%
λ	freie Weglänge	m
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
μ	chemisches Potenzial	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ν	Stöchiometrikoeffizient	-
ν	Poisson-Zahl	-
Π	Summationszeichen	-
ρ	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ	Stoßdurchmesser eines Gases	m
σ	Standardabweichung der Einzelmessung	verschieden
σ	Spannung	Pa
τ	Tortuositätsfaktor	-
φ	Galvanipotenzial	V
χ	Porosität	%
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

Indices der Formelzeichen

Symbol	Bedeutung
Aktiv	Aktivierung bei Ladungsdurchtritt
Akt	Aktivierung der Kathode
A	Anode
A-B	von A in B
ad	adsorbiert
a	Aktivierung eines Prozesses/ einer Reaktion
alle	alle Segmente
ausw	ausgewählte/ dargestellte Segmente
best	Bestwert
bulk	Bulk
C	Kapazität
c	kritisch
c	Kontakt
CR	Indiz für maximalen Temperatursprung
ct	engl.: charge transfer; Ladungsübertragung/ Ladungsdurchtritt
D	Diffusion
Diff.	Diffusion
Diss.	Dissoziation
ec	elektrochemisch
el	elektrisch
eff	effektiv
F	Fläche
f	Fraktale
g	gasförmig
g	Grenz
ges	Gesamt
HW	Heizwert
i	Index für Reaktionsedukte
i	Index für Segmente
ion	ionisch
j	Index für Stoff
K	Kathode
k	Index für Reaktionsprodukte
k	Index für Reaktionskomponente
L	Induktivität
LA	anodische Leitung
Leck	durch Nebeneffekte nicht zur Verfügung stehender Anteil
LK	kathodische Leitung
l	Betriebspunkt Gasvolumenstrom
M	gemittelt
M ⁿ⁺	reagierende Ionen
max	maximal
Ni	Nickel
n	Index für Summation
O	Oberfläche
rev	reversibel
s	Index für maximalen Temperatursprung

sub	untergeordnet
sys	systematisch
TPB	Dreiphasengrenze
t	elektrisch
th	thermodynamisch
theo	theoretisch
tot	total
Z	Zelle
zuf	zufällig
Ω	ohmsche
0	Standardbedingungen
0	Austausch
'	Wärmeübergangsabhängigkeit
*	Platzhalter bei Modifikation eines Parameters

Kurzfassung

Die Detailprozesse in Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC= Solid Oxide Fuel Cell) werden bis heute nur unzureichend verstanden und sind ausgesprochen zeit- und ortsabhängig. Zur Bestimmung dieser Prozesse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Messsystem zur ortsauflösenden Charakterisierung von Festelektrolytbrennstoffzellen entwickelt und für Charakterisierungen entlang des Strömungsweges in Brennstoffzellensystemen eingesetzt. Das Ziel dabei war, eine hohe Integration verschiedener messtechnischer Verfahren in einem einzelnen Aufbau zu erreichen, um damit umfassende und verlässliche Aussagen für die Weiterentwicklung von SOFCs und die Kalibrierung von Simulationsmodellen zu erhalten. Das System liefert orts aufgelöste und integrale Spannungen, Stromdichten, Temperaturen, Gaskonzentrationen an der Anode und Impedanzen an 16 Segmenten (4x4 Matrix) entlang des Brenngasströmungswegs. Außerdem können durch die Strömungsumkehr im System Aussagen zur Verbesserung des Strömungsdesigns getroffen werden.

Die Entwicklung des Messsystems erforderte die Identifikation und Charakterisierung von hochleistungsfähigen Schichten zur Isolation und Gasdichtigkeit. Als geeignete Schicht wurde $MgAl_2O_4$ bestimmt. Das metallische Gehäuse setzte außerdem eine hohe räumliche Integration der Messabgriffe voraus. Das gesamte Messsystem wurde einem umfassenden Qualifikations- und Verifikationsprozess unterzogen. Die Impedanzmessung konnte schließlich eine höhere Güte als bei typischen Einzelzellmessungen erzielen.

Durch die Zugrundelegung eines Bilanzmodells konnten die Effekte der stromaufwärts liegenden Segmente auf die folgenden zuverlässig abgebildet werden. Dabei spielt die Bestimmung des Wassergehalts über die offene Zellspannung (OCV = Open Circuit Voltage) eine wichtige Rolle. Auf Basis der Erkenntnisse des Bilanzmodells können die auftretenden Verlustmechanismen in der Zelle ortsabhängig beschrieben werden. Als prinzipielle Verlustmechanismen sind die Kontaktierung, Leckagen, die ohmschen Verluste des Elektrolyts und die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen in den Elektroden anzusehen. Die Verlustmechanismen und der damit verbundenen Verlustfaktoren wurden als Eingangsgrößen für die Simulationsmodelle, zur Kalibrierung dieser und zur eigentlichen Brennstoffzellensimulation eingesetzt.

In den detaillierten Untersuchungen zur Kinetik des Systems konnten die Prozesse einer anodentragenden Zelle orts aufgelöst bestimmt und deren Änderung bei Veränderung der Betriebsbedingungen mathematisch erfasst werden. Nur durch die Segmentierung konnten lokale Effekte erfasst werden, die bei einer nicht segmentierten Zelle nicht eindeutig zugeordnet werden können. Als bestimmende Prozesse wurden für den niederfrequenten Bereich bei 0,1-5 Hz eine Adsorptionslimitierung des Wasserstoffs an der Anode oder eine Diffusionslimitierung einer Reaktionszwischenpezies im Material bzw. an der Materialoberfläche der Anode identifiziert. Der mittelfrequente Prozess von 10-100 Hz ist auch hauptsächlich auf die Anode zurückzuführen, wobei eine Gasdiffusion als wahrscheinlichste Ursache anzuführen ist. An der Kathode wirkt in diesem Frequenzbereich die Sauerstoffionendiffusion im Material limitierend. Im hochfrequenten Bereich (3-40 kHz) ist wiederum die Anode limitierend. In diesem Bereich erfolgt die Ladungsübertragung. Als charakteristischer Limitierungsbereich wurde abhängig vom Volumenstrom eine segmentbezogene Brenngasausnutzung von 10-14 % gefunden. Bei dieser Brenngasausnutzung kommt zu einem starken Anstieg des aus dem mittelfrequenten und insbesondere des niederfrequenten Prozess resultierenden Widerstands. Bei der anfänglichen Reduktion der Zelle konnten 0,750 V als charakteristische Gleichgewichtszellspannung des Ni-NiO-

System gemessen werden. Insbesondere die Degradation zeigte sich dabei zeit- und ausgeprägt ortsabhängig und wurde negativ von hohen Wasserdampfgehalten beeinflusst.

Das Gegenstromdesign wurde im Hinblick auf Homogenität der Temperatur- und Leistungsdichteverteilung und mit einer Brenngasausnutzung von 87,1 % bei 274 mW/cm² (0,7 V) als überlegen gegenüber dem Gleichstromdesign identifiziert. Im Kohlenwasserstoffbetrieb konnte durch die lokalen Stromdichtemessungen und Gasanalysen eine vollständige Komponentenbilanz entlang des Strömungsweges erstellt und ein positiver kinetischer Effekt des Stromflusses auf die Kohlenwasserstoffreformierung (NEMCA-Effekt) identifiziert werden. Kritische lokale Bedingungen wurden dabei identifiziert und Vorschläge zu deren Vermeidung erarbeitet. Die Messdaten werden abschließend anhand von drei verschiedenen Simulationsansätzen zur zuverlässigen Beschreibung des ortsauflösenden Systemverhaltens eingesetzt.

Die vorliegende Arbeit ermöglicht durch die erfolgreiche Entwicklung des universell einsetzbaren Messsystems eine zuverlässige Bestimmung der ortsabhängigen Brennstoffzellenprozesse. Die erhaltenen Messdaten können damit sowohl direkte Rückmeldung für die Entwicklung und Verbesserung der Brennstoffzellen als auch der Weiterentwicklung dieser durch genauere Simulationsmodelle geben.

Abstract

The detailed processes of solid oxide fuel cells (SOFC) to date are understood insufficiently and depend substantially on time and location. Within the scope of the present thesis to determine those processes a measuring system for spatially resolved characterisation of solid oxide fuel cells has been developed. This system has been used to characterise SOFC along the flow path. The aim was to achieve a high integration of different measurement techniques in a single system to obtain reliable results to continue the development of SOFC and to calibrate simulation models. The system provides integral and spatially resolved voltages, current densities, temperatures, gas concentrations at the anode side and impedances of 16 segments (4x4 matrix) along the fuel flow path. Also the flow design can be optimised by changing the flow direction from co-current flow to counter flow.

The development of the measurement system required the identification and characterisation of powerful layers for isolation and gas tightness. MgAl_2O_4 was identified as a layer that suits this requirements. For the metallic housing a high integration of the space of the measuring elements was demanded. The whole system was exposed to a qualification and verification process. At the end of the optimisation process the impedance spectroscopy could obtain a higher quality than typical single cell measurements.

The effects of the segments at the entrance of the gas flow on the ones following at the exit of the flow channel could be reproduced using a balance model. Also the identification of the water concentration by the open circuit voltage (OCV) played an important role. Based on the results of the balance model the occurring losses in the cell can be described locally. As principal loss mechanisms can be considered the contact, the leakage, and the ohmic losses of the electrolyte and the kinetics of the electrochemical reaction. The principal loss mechanisms and the associated loss factors were used as input for modelling, the calibration of those and the simulation of the fuel cell.

In the detailed investigations on the kinetics of the system the local processes of an anode supported cell could be found and their variation with the change of the operation conditions could be described mathematically. Only due to the segmentation of the cell local effects could be identified that with a non-segmented cell could not have been associated directly. As dominating processes have been identified an adsorption limitation of the hydrogen on the anode or a diffusion limitation of an intermediate species in the material or the surface of the material of the anode as low frequent effect in the range of 0.1-5 Hz. The dominating effect in the medium frequency band of 10-100 Hz is also depending on the anode. The most probable effect is a gas diffusion limitation. In the same frequency range the oxygen diffusion on the cathode is limiting. In the high frequency range of 3-40 kHz the anode is again limiting. In this range the charge transfer is dominant. Depending on the volume flows a fuel utilisation of 10-14 % was identified as a characteristic range for the limitation. At such fuel utilisation there is a strong increase of the resistance resulting from the medium frequent and especially the low frequent process. At the initial reduction of the cell 0,750 V could be measured as characteristic balance cell voltage of the Ni-NiO system. Especially the degradation was depending on the operation time and extremely on the local conditions, and was affected adversely by the water vapour concentration.

The counter flow design was identified as superior to the co-current flow design with respect to the homogeneity of the temperature and the power density distribution at a fuel utilisation of 87,1 % with 273 mW/cm² (0,7 V). A complete balance of the different reaction species along the flow path for the operation with hydrocarbons could be established by means of the

local current density measurements and the gas analysis. Thereby, a positive kinetic effect of the current flow on the reformation of the hydrocarbons was found. Also critical local conditions could be identified and proposals to avoid them elaborated. The measurement data finally are used for three different simulation models to describe the local behaviour of the system.

Via the successful development of the universally applicable measuring system the present thesis facilitates a reliable identification of the spatially resolved processes in a fuel cell. The achieved measuring data enables as well a direct feedback for the development and improvement of the fuel cells as a further development of those by more accurate simulation model.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die zunehmende Verknappung fossiler Energieträger und strengere Emissionsvorschriften stellen eine Herausforderung für die Entwicklung neuer Energiewandlungstechnologien sowohl im stationären als auch im mobilen Bereich dar. Eine vielversprechende Möglichkeit bietet dabei der Einsatz von Energiewandlungssystemen, die nicht den prinzipbedingten, physikalischen Limitierungen des Wirkungsgrads [2] der derzeit sowohl im mobilen als auch im stationären Bereich dominierenden Wärmekraftprozesse zur Umwandlung in elektrischer Energie unterliegen. Eine aussichtsreiche Technologie stellt hierbei die Brennstoffzelle (BZ) dar. Gegenüber den derzeit effizientesten Technologien, die einen elektrischen Wirkungsgrad von 45 % im stationären und 17 % im mobilen Bereich erzielen [2, 3], haben Brennstoffzellen bereits 47 % elektrischen Wirkungsgrad erzielt, wobei bis zu 55 % erreichbar erscheinen [4]. In einfachen Hybrid-Konfiguration könnten Brennstoffzellen bis zu 65 % elektrischen Wirkungsgrad erzielen, in mobilen Systemen bis 55 % [5], mit optimierten Prozesstemperaturen werden sogar 80 % elektrischer Wirkungsgrad als erreichbar angesehen [6]. Eine Umstellung der Energieerzeugung auf Brennstoffzellen würde deshalb die Emissionen bei der Energieerzeugung signifikant verringern [7].

Da Wasserstoff als Primärenergieträger nicht natürlich vorkommt, ist eine kostengünstige Gewinnung über andere Primärenergieträger, meist über den Zwischenschritt der elektrischen Energie (Strom), für die Etablierung einer Wasserstoffwirtschaft entscheidend. Unter ökologischen Gesichtspunkten und zur Entwicklung einer nachhaltigen Energiewirtschaft muss die Gewinnung zukünftig mit erneuerbaren Energieträgern erfolgen [8]. Als sensibelste Komponente für die Wasserstoffproduktion wird den vorgenannten Ausführungen folgend der Strompreis angesehen [9, 10], wobei bei Strompreisen von 1,3-4,6 US cent/kWh und dem Einsatz der Hochtemperaturelektrolyse Wasserstoffgestehungskosten von 0,58-2,03 US\$/kg Wasserstoff bzw. in alternativen Prozessen einem Äquivalent von 29-101,5 US\$/barrel crude oil (Preis der Back-stop Technologie) zu realisieren sind [11]. Bei einer langfristigen Voraussage des Ölpreisniveaus bei 120 US\$/barrel im Jahr 2030 [12], erscheinen die Technologien somit aus heutigen Gesichtspunkten als wirtschaftlich. Eine weitere Option ist die Produktion von Wasserstoff über Solarkonzentratoren und Hochtemperaturelektrolyse, wobei von Gesteungskosten von 3,63 US\$/kg \pm 25 % ausgegangen wird [13]. Derzeit wird der Großteil des Wasserstoffs über eine Reformierungsreaktion und die Aufspaltung von fossilen Energieträgern hergestellt.

Eine flächendeckende Wasserstoffherzeugung und -versorgung ist derzeit noch nicht aufgebaut, weshalb derzeit sogenannte Brückentechnologien verstärkt in den Fokus rücken, die effizienter als die derzeit etablierten Technologien mit den momentan dominierenden Energieträgern arbeiten, aber auch mit dem zukünftig weiter verbreiteten Wasserstoff betrieben werden können. Vielversprechend ist dabei insbesondere die Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC= solid oxide fuel cell), die sich derzeit noch im Entwicklungsstatus befindet und neben Wasserstoff auch mit Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffen versorgt werden kann.

Entsprechend des Entwicklungsstatus sind Festelektrolytbrennstoffzellen derzeit noch zu teuer, um in großer Stückzahl eingesetzt werden zu können. In einem aktuellen staatlichen Forschungsprojekt wird deshalb eine Reduzierung der Kosten von Festelektrolytbrennstoffzellen von derzeit 2000-4000 US\$/kW auf 400 US\$/kW durch eine Erhöhung der Leistungsdichte angestrebt [14, 15]. Das gleiche Kostenziel wurde bereits in einem früheren US-Projekt formuliert [16], das außerdem bis zum Jahre 2010 eine Kommerzialisierung der BZ-Technologie für

stationäre und Anwendungen als zusätzlicher Energieversorger (APU= Auxiliary Power Unit) ermöglichen soll. Ebenso soll die SOFC in Lastkraftwagen, für militärische Belange [17] und in Kraftfahrzeugen (Kfz) [18, 19] eingesetzt werden. Der politischen Unterstützung folgend wird der Brennstoffzellemarkt auf 1 Mrd. US\$ im Jahre 2012 geschätzt [20]. In Deutschland wird in einem Forschungsverbund mit dem öffentlich geförderten Projekt Zellen und Stacks II (ZeuS II) angestrebt, eine motorunabhängige Bordstromversorgung für Kfz zu entwickeln [21].

Bis die Festelektrolytbrennstoffzellen Marktreife zu wettbewerbsfähigen Preisen erreichen und damit die derzeitige Energieversorgung ergänzen und ersetzen können, sind weitere Entwicklungsschritte notwendig, die sowohl auf makroskopischen als auch auf mikroskopischen Verbesserungen aufbauen müssen. Diese Verbesserungen werden durch die Formulierung anwendungsspezifischer Ziele in Entwicklungsprojekten angestrebt. Die Fortschritte bei der Entwicklung und die Entwicklung selbst erfordern leistungsfähige Werkzeuge (Messtechnik), die nachträglich und projektbegleitend eine Aussage über die Zielerreichung ermöglichen und somit zur Steuerung und Kontrolle der Entwicklung beitragen.

Im Fokus dieser Arbeit steht deshalb der Einsatz eines neu entwickelten Messinstrumentes im Bereich der Festelektrolytbrennstoffzelle, das auf der für die Entwicklung sehr wichtigen elektrochemischen Charakterisierung aufbaut. Dieses weiterentwickelte Messwerkzeug erlaubt die Abbildung von Effekten, insbesondere bei hohen Brenngasumsätzen, entlang der Reaktionstrajektorie (Strömungsweg) und damit Aussagen zum effizienten und praxisgerechten Betrieb des Systems. Die gleichzeitige Integration einer Vielzahl von Messkomponenten ermöglicht systemübergreifende Aussagen, die für eine umfassende und zuverlässige Verbesserung der Brennstoffzellen unerlässlich sind.

Insbesondere erlaubt das ortsauflösende Messsystem durch die Kombination von Einzeldaten über die Spannungsniveaus, Stromdichten, Temperaturen, Gaskonzentrationen an der Anode und der Impedanz die Auflösung und Korrelation von zentralen, praxisnahen Effekten entlang des Brenngasströmungswegs. Der Einsatz des Messsystems kann zur Klärung der Brenngasumsetzung entlang des Strömungsweges und zur Identifikation der möglicherweise damit verbundenen degradativen Effekte eingesetzt werden. Daneben empfiehlt es sich zur Identifikation des besseren Strömungsdesigns zwischen Gleich- und Gegenstrom. Durch die Verknüpfung der verschiedenen Messdaten kann auch auf „elektrische Leckage“ und Gasleckage zurück geschlossen werden. Weitere Entwicklungsfelder sind die Untersuchung der internen Reformierung und möglicher Effekte der Homogenisierung der Leistungsdichteverteilung bei hohen Brenngasausnutzungen und der quantitative Vergleich der Kinetik von Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidoxidation. Auch für die Auslegung von Regelsystemen für die Brennstoffzelle bei dynamischem Betrieb im Kfz, hauptsächlich bei Lastwechseln und zur Steuerung der Reformierung, kann die Messtechnik herangezogen werden. Der Systemgedanke steht auch bei der Frage nach Temperaturgradienten im System und der Möglichkeit, die Reaktionswärme abzuführen, im Vordergrund. Durch eine geeignete Korrelation der Größen und angepasster Messwerterfassung können auch die Verlustbestandteile des Systems detaillierter bestimmt werden, als dies bei anderen Systemen möglich ist. Abschließend ermöglicht das Messsystem die Kalibrierung von Simulationsmodellen und damit die Möglichkeit, Entwicklungsprozesse durch den Ersatz von Experimenten durch Simulation effizienter zu gestalten.

Die vorgenannten Entwicklungsbereiche werden nach einer Übersicht über die Entwicklung und die Verifizierung des Messsystems selbst eingehend behandelt werden. Dadurch

soll gezeigt werden, dass das ortsauflösende Messsystem belastbare Messdaten in einer einzigartigen Kombination für die Entwicklung von SOFCs liefert. Durch einen umfassenden Einsatz des ortsauflösenden Messsystems mit angepasster Versuchsplanung und tragfähiger Deutung der Resultate können die SOFC-Entwicklung deutlich beschleunigt und damit die hochgesteckten Projektziele einfacher erreicht werden.

2 Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen, die Festelektrolytbrennstoffzelle und Anwendungsfelder

Brennstoffzellen sind elektrische Anlagen, die die chemisch gebundene Energie von Brennstoffen in einer chemischen Reaktion direkt in elektrische Energie umwandeln [22]. Carrette ordnet Brennstoffzellen den galvanischen Zellen zu und präzisiert die umwandelbare Energie als Freie Energie der chemischen Reaktion ΔG [23]. Aufgrund der kontinuierlichen Zufuhr von Brennstoff und Oxidationsmittel sind sie zu den tertiären Elementen/ Zellen zu zählen.

Für den Einsatz im stationären und mobilen Bereich wurden diverse Brennstoffzellentypen entwickelt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Betriebstemperatur und dem eingesetzten ionenleitenden Elektrolyt. Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) genauso wie die Alkalische BZ (AFC) wurden für den mobilen Einsatz entwickelt, während die Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC), die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) ursprünglich für den stationären Einsatz als Blockheizkraftwerke oder als Kraftwerke vorgesehen waren [24]. Eine detailliertere Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen findet sich in der Literatur [23, 25].

Die SOFC, die bei 700-1000 °C betrieben wird, weist im Vergleich mit anderen Brennstoffzellen Vorteile durch den Einsatz eines relativ kostengünstigen Katalysatormaterials für die Wasserstoffoxidation (Nickel) und der Toleranz gegenüber CO-Verunreinigungen auf – vielmehr ist CO ein Brennstoff für die SOFC-, weshalb vorreformierte Kohlenwasserstoffe gasförmig ohne weitere Reinigungsschritte direkt als Brenngas eingesetzt werden können. Weiterhin ist eine interne Reformierung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (mindestens bis C₂-Ketten) in der SOFC möglich, wodurch eine externe Reformierung nicht mehr nötig wäre. Als wesentlicher Nachteil sind die hohen Anforderungen an alle eingesetzten Materialien zu nennen, die teilweise in oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen beständig sein müssen.

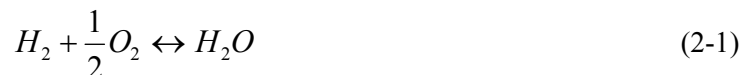
Im Gegensatz zu den traditionellen Anwendungsfeldern der BZ-Typen wird ein weitergehender Einsatz der SOFC als APU in Kraftfahrzeugen [26-28], Baumaschinen, Lastkraftwagen [16], Schiffen/Yachten, Wohnmobilen und Flugzeugen [29, 30] angestrebt [22]. Deshalb rücken bei diesen BZ-Typen zusätzliche Kriterien, wie z. B. das Leistungsgewicht stärker in den Fokus. Beispielsweise würde bei Kraftfahrzeugen bei einem weiteren Einsatz des bisherigen Energieerzeugungssystems aus Lichtmaschine und Batterie der stark ansteigende Energiebedarf [19] große Batterieeinheiten erfordern und dem genannten Ziel der Gewichtsreduzierung zur Kraftstoffeinsparung zuwider laufen.

Eine APU bietet gegenüber der konventionellen Erzeugung von Elektrizität in Kraftfahrzeugen weit reichende Vorteile. Neben der Effizienzsteigerung des Energieumwandlungsprozesses und der damit verbundenen Kraftstoffeinsparung von geschätzten 1,34 Liter/100 km beim ECE-Fahrzyklus eines BMW 750i [31] werden noch weitere Funktionen ermöglicht, die vom Kunden als Vorteile angesehen werden können.

Eine Übersicht über die verschiedenen SOFC-Konzepte findet sich in einigen Übersichtswerken [22, 23]. In dieser Arbeit wird das planare Zelldesign eingesetzt (vgl. Kapitel 3.4 und 3.5).

2.2 Zellreaktionen bei der SOFC

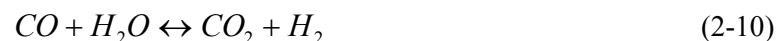
In der SOFC laufen einige prinzipielle, gewünschte Zellreaktionen beim Einsatz von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan ab. Die Wasserstoff-Sauerstoffreaktion läuft bei den Temperaturen der SOFC spontan ab - bei stöchiometrischen Sauerstoff-Wasserstoffgemischen liegt die Zündgrenze bei 1 bar bei 540 °C [32]. Zum Brenngas wird meist Wasser zu mindestens 3 % zugegeben, wobei dieses auch nach Gleichung 2-1 erzeugt werden kann. Als Oxidationsmittel wird immer reiner bzw. der in der Luft enthaltene Sauerstoff verwendet. Die Gleichung 2-3 wird als Wasser-Gas-Shiftreaktion bezeichnet, während die Gleichung 2-4 die Dampfreformierung darstellt. Der Wasserdampf kann hierbei vollständig oder teilweise durch Kohlenstoffdioxid ersetzt werden (Gleichung 2-5).



Als unerwünschte Nebenreaktionen laufen die Boudouard-Reaktion (Gleichung 2-6) und das Methan cracking ab (Gleichung 2-7):



Die Dampfreformierung nach Gleichung 2-4 läuft dabei in folgenden Einzelschritten ab [33]:



Dabei sei bemerkt, dass das Methan cracking einen Teilschritt der gesamten Dampfreformierung darstellt, der je nach katalytischer Aktivität der Anodenmaterialien ein lokales Minimum der Reaktion abbilden kann, so dass keine weitere Reaktion mehr stattfindet. Insbesondere Nickel weist eine hohe katalytische Aktivität auf, die zu Kohlenstoffablagerungen über Methan cracking führen kann [34].

Beim Einsatz als APU ist der Vorteil der SOFC die direkte Verwendung vorreformierter Diesels, Benzins oder Kerosins. Die partielle Oxidation (POX) von flüssigen Kohlenwasserstoffen führt je nach Ausgangsstoff zu unterschiedlichen Anteilen an Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlendioxid und Restmengen an Methan und Stickstoff. Daneben kann auch Schwefelwasserstoff im Gas gefunden werden, der bereits in Spurenkomponenten als Katalysatorgift wirkt und aus dem Brenngas entfernt werden muss [22].

2.3 Thermodynamik und Elektrochemie einer SOFC

Einer Brennstoffzelle werden verschiedene Energieträger zugeführt (vgl. Kapitel 2.2), die in elektrochemischen Reaktionen elektrische Energie freisetzen können. Sowohl die Reaktionsprodukte als auch die Edukte zeichnen sich durch ein chemisches Potenzial aus. Werden in die zwei Reaktionsräume der SOFC, die gasdicht über eine sauerstoffionenleitfähige Membran voneinander getrennt sind, das Reduktions- und das Oxidationsmittel eingeleitet, dann findet eine Leitung von Sauerstoffionen durch die Membran statt, bis sich das aufbauende elektrische Feld mit dem chemischen Potenzial im Gleichgewicht befindet. Das sich einstellende Potenzial ist die Zellspannung, die in undurchflossenen Zellen früher als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet wurde [35]. Die Summe aus chemischem Potenzial μ_j und reversibler elektrischer Arbeit $n_j F \varphi$ ist das elektrochemische Potenzial η_j , das über die gesamte Zelle konstant ist, da sich die Reaktionen nahezu zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht befinden [35, 36].

$$\eta_j = \mu_j + n_j \cdot F \cdot \varphi = \text{const.} \quad (2-11)$$

Die Gibbs'sche Freie Enthalpie wird zur Berechnung der reversiblen Zellspannung bei Standarddruck und dem entsprechenden Temperaturniveau verwendet. Die Gibbs'sche Enthalpieänderung ist bei der Brennstoffzelle in der Summe immer negativ, wobei Teilreaktionen auch eine positive Gibbs'sche Enthalpieänderung aufweisen können.

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2-12)$$

$\Delta G^0(T)$:	freie Reaktionsenthalpie bei Standarddruck in Abh. von T [J/mol]
ΔH^0 :	Reaktionsenthalpie bei Standarddruck [J/mol]
ΔS^0 :	Reaktionsentropie bei Standarddruck [J/(mol·K)]
T:	thermodynamische Temperatur [K]

Die elektrische Arbeit einer Brennstoffzelle ist das Produkt aus Ladung und Spannung, die im Falle eines vollständigen reversiblen Prozesses gleich der negativen freien Reaktionsenthalpie ist.

$$W_t = n \cdot F \cdot U \quad (2-13)$$

$$W_{t,\max} = -\Delta G = n \cdot F \cdot U_{\text{rev}} \quad (2-14)$$

U_{rev} :	reversible thermodynamische Zellspannung [V]
n:	Anzahl der bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen [-]
F:	Faraday-Konstante = 96489 C mol ⁻¹

Die in der Brennstoffzelle stattfindenden Reaktionen lassen sich allgemein beschreiben:



A, B:	Reaktionsedukte, -produkte
a, b:	Stöchiometrikoeffizienten

Durch Berücksichtigung der Gleichung 2-14 erhält man mit der Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie (Absolutdruck <5 bar) die Nernst-Gleichung (Gleichung 2-17), wobei die reversible Zellspannung (Gleichgewichtselektrodenpotenzial nach Vetter [35]) bei Standarddruck

$$U_{\text{rev}}^0(T) = -\frac{\Delta G^0(T)}{n \cdot F}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{\prod_k (p_k)^{b_k}}{\prod_i (p_i)^{a_i}} \quad (2-16)$$

$$U_{rev} = U_{rev}^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\prod_k (p_k)^{b_k}}{\prod_i (p_i)^{a_i}} \quad (2-17)$$

Die verschiedenen Volumenanteile der an der Reaktion beteiligten Stoffe (natürlicher Logarithmus) können durch die Massenwirkungskonstante K ersetzt werden. Im Falle des Brennstoffzellenbetriebs mit Wasserstoff und Sauerstoff kann die Nernst-Gleichung zu Gleichung 2-18 vereinfacht werden. Durch die Berechnung der Elektrodenpotenziale kann die Nernst-Spannung für alle Reaktionen in allgemeiner, praktischer Form nach Gleichung 2-19 ausgedrückt werden [33, 37]. In Tabelle 2-1 sind die thermodynamischen Daten für die wichtigsten SOFC-Zellreaktionen einander gegenübergestellt.

$$U_{rev} = U_{rev}^0 - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left(\frac{x_{H_2O}}{\sqrt{x_{O_2} x_{H_2}}} \right) \quad (2-18)$$

$$U_{rev} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{p_{O_2, Kathode}}{p_{O_2, Anode}} \right) \quad (2-19)$$

Tabelle 2-1: Thermodynamische Daten verschiedener Reaktionen bei drei verschiedenen Temperaturniveaus und Standarddruck (Berechnung erfolgt nach <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html> und thermodynamischen Daten nach Chase [38]).

Reaktion	T^0	ΔS^0	ΔH^0	ΔG^0	U_{rev}	E	η_{th}
	[K]	[J/mol·K]	[kJ/mol]	[kJ/mol]	[V]	[V]	[%]
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	923	-87,35	-282,93	-202,31	1,048	1,466	71,5
	1073	-86,77	-282,35	-189,25	0,968	1,463	67,0
	1173	-86,39	-281,92	-169,60	0,936	1,461	64,1
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	923	-54,77	-247,36	-196,81	1,021	1,282	79,6
	1073	-55,71	-248,29	-188,52	0,981	1,287	75,9
	1173	-56,19	-248,83	-180,59	0,948	1,289	73,5
$\frac{1}{2}CH_4 + O_2 \rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + H_2O$	923	0,24	-800,24	-800,46	1,037	1,037	100,0
	1073	-0,34	-800,82	-800,46	1,037	1,038	100,0
	1173	-0,79	-801,33	-800,40	1,037	1,038	99,9
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	923	251,92	224,78	-7,7	-	-	-
	1073	253,56	226,41	-45,66	-	-	-
	1173	254,16	227,08	-71,05	-	-	-

2.3.1 Stromdichte und Zelleistung

Um Zellen mit unterschiedlicher Größe und Geometrie miteinander vergleichen zu können, wird der Zellstrom auf die aktive Zellfläche bezogen. Die technische Stromdichte i wird durch Gl. 3.24 bestimmt.

$$i = \frac{I}{A} \quad (2-20)$$

I: Zellstrom [A]
A: Elektrodenfläche [cm²]

In der Praxis wird die Zellspannung häufig als Funktion der technischen Stromdichte, wie in Abbildung 2-1, dargestellt. Da die Reaktionen in der SOFC schnell sind, stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht (Gleichung 2-11) auch während der elektrischen Belastung der U(i)-Kennlinie in jedem Betriebspunkt der Zelle ein. Zur theoretischen Bestimmung der Stromdichte müssen die im Zellbetrieb jeweils vorherrschenden Verlustmechanismen nach Kap. 5 mit betrachtet werden [39]. Aus der Steigung der U(i)-Kennlinie, die in dieser Arbeit immer anhand der Belastungskennlinie bestimmt wird, ergibt sich der Flächenwiderstand $R_F(i)$ der Zelle zu

$$R_F(i) = \frac{\Delta U(i)}{\Delta i} \quad (2-21)$$

$R_F(i)$ ist von der Zellpolarisation abhängig und kann nach Verlusten an Kathode, an der Grenzfläche Kathode–Elektrolyt, im Elektrolyt, an der Grenzfläche Anode–Elektrolyt und an der Anode unterschieden werden. Die Schrittweite bestimmt dabei, welcher Widerstand ermittelt wird. Wird ein infinitesimal kleiner Bereich ausgewählt, entspricht der Flächenwiderstand dem Widerstand, der durch die Impedanzspektroskopie (vgl. Kapitel 2.7) bestimmt wird. Werden hingegen die Differenz zwischen dem Belastungszustand und dem Zustand ohne Belastung gebildet, so wird durch den Widerstand das Gesamtzellverhalten beschrieben.

Die erzielbare Leistung P einer Brennstoffzelle ist das Produkt aus Spannung U , Stromdichte i und Fläche A . Alternativ wird die flächenbezogene Leistung $p(i)$ angegeben.

$$P = U(i) \cdot i \cdot A \quad (2-22)$$

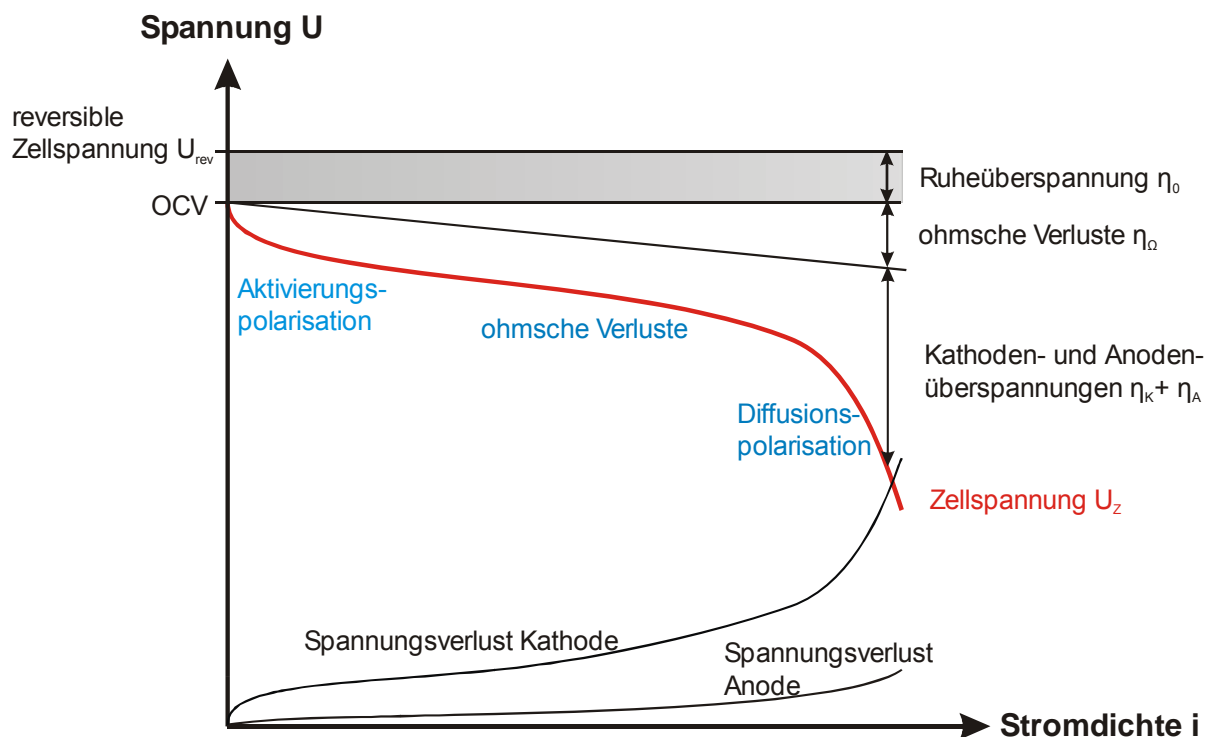


Abbildung 2-1: Typischer Verlauf der U(i)-Kennlinie einer SOFC [23].

2.3.2 Wirkungsgrade

Bei der Betrachtung der Effizienz einer Brennstoffzelle treten verschiedene Bezugsgrößen und Wirkungsgrade in Erscheinung. Grundsätzlich muss zwischen dem Gesamtwirkungsgrad der Zelle, der die Prozesse in der Zelle beschreibt, und dem Systemwirkungsgrad, der alle Komponenten (Reformer, Stack) berücksichtigt, unterschieden werden.

Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle

Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} der Brennstoffzelle betrachtet sämtliche in der Zelle ablaufenden Vorgänge und ist definiert als das Produkt aus Heizwertwirkungsgrad η_{HW} , thermodynamischen η_{th} , elektrischen η_{el} und faradayschen Wirkungsgrad η_{Fa} und der Brenngasausnutzung.

Der Heizwert-Wirkungsgrad ist bestimmt durch das Verhältnis der im Brenngas zur Stromerzeugung zur Verfügung stehenden Enthalpie ΔH_{el} zu der im Brenngas insgesamt zur Verfügung stehenden Enthalpie ΔH_{ges} . Jedoch muss er nur berücksichtigt werden, wenn die Reaktionsgase Verunreinigungen, andere brennbare Stoffe oder inerte Gase enthalten, die von der Brennstoffzelle nicht zur Elektrizitätserzeugung genutzt werden können.

$$\eta_{ges} = \eta_{th} \cdot \eta_{ec} \cdot \eta_{Fa} \cdot \eta_{HW} \cdot \beta_f \quad (2-23)$$

$$\eta_{HW} = \frac{\Delta H_{el}}{\Delta H_{ges}} \quad (2-24)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad

Der thermodynamische Wirkungsgrad wird als das Verhältnis zwischen der freien Enthalpie und der gesamten, der Zellreaktion zur Verfügung stehenden Enthalpie einer Reaktion (Gibbs'sche Reaktionsenthalpie) beschrieben. Er ist abhängig von Eigenschaften der jeweiligen Reaktionspartner sowie dem Temperatur- und Druckniveau, bei dem die Reaktion stattfindet.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (2-25)$$

Der elektrochemische Wirkungsgrad

Der elektrochemische Wirkungsgrad wird aus dem Quotient aus Zellspannung U und reversibler Zellspannung U_{rev} gebildet. Die verantwortlichen Verlustmechanismen, die zu einer Verringerung der reversiblen Zellspannung führen, sind in Kapitel 5 beschrieben.

$$\eta_{ec} = \frac{U}{U_{rev}} \quad (2-26)$$

Der Faraday-Wirkungsgrad

Der Faraday-Wirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis der von der Zelle gelieferten Stromdichte i und der theoretischen Stromdichte i_{theo} , die mit der tatsächlich umgesetzten Brennstoffmenge korrespondiert.

$$\eta_{Fa} = \frac{i}{i_{theo}} = \frac{i}{\frac{n \cdot F}{A} \left(\frac{df}{dt} \right)_{umgesetzt}} = \frac{i}{\frac{n \cdot F}{A} \cdot \dot{f}_{umgesetzt}} \quad (2-27)$$

$$i = \frac{I}{A} \quad (2-28)$$

f: Brennstoffmenge [mol]
t: Zeit [s]

Die Brenngasausnutzung

Die Brenngasausnutzung bestimmt sich aus dem Verhältnis des in der Zelle umgesetzten Brennstoffs zu dem der Zelle zugeführten Brennstoff.

$$\beta_f = \frac{i_{theo}}{i_{max}} = \frac{\frac{n \cdot F}{A} \left(\frac{df}{dt} \right)_{umgesetzt}}{\frac{n \cdot F}{A} \left(\frac{df}{dt} \right)_{zugeführt}} = \frac{\frac{n \cdot F}{A} \cdot \dot{f}_{umgesetzt}}{\frac{n \cdot F}{A} \cdot \dot{f}_{zugeführt}} \quad (2-29)$$

2.3.3 Kinetik: Parametrisierung und auftretende Verlustmechanismen

Bei einer elektrochemischen Reaktion weicht das Gleichgewichtselektrodenpotenzial (reversible Zellspannung U_{rev}), das über die Nernst-Gleichung bestimmt wird (Gleichung 2-17), meist von dem realen Elektrodenpotenzial (Betriebsspannung U) ab. Die auftretende Abweichung wird als Überspannung bezeichnet [35]:

$$\eta = U_{rev} - U \quad (2-30)$$

Wenn mehrere Reaktionen gleichzeitig stattfinden, weicht das Elektrodenpotenzial ohne Stromfluss (offene Zellspannung, engl. open circuit voltage = OCV) $U(0)$ von dem Gleichgewichtselektrodenpotenzial U_{rev} ab. In diesem Falle spricht man bei der Differenz aus stromlosem Potenzial $U(0)$ und dem stromabhängigen Elektrodenpotenzial $U(i)$ von der Polarisation η [35].

Um die Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionskinetik) einer SOFC und damit die Überspannungsanteile (bzw. Polarisation) zu erfassen, wird die Impedanzmessung verwendet (vgl. Kapitel 2.7). Zur Darstellung der Abhängigkeiten zwischen einem Variationsparameter und dem Widerstandsverhalten, das die Überspannung bedingt, wird auf eine Parametrisierung zurückgegriffen. Diese Parametrisierung kann linear (Gleichung 2-31), logarithmisch (Gleichung 2-32) oder doppelt-logarithmisch (Gleichung 2-33) erfolgen:

$$y = m \cdot x + b \quad (2-31)$$

$$y = e^b \cdot e^{m \cdot x} \quad (2-32)$$

$$y = e^b \cdot x^m = b^* \cdot x^m \quad (2-33)$$

Alternativ kann auch der Gesamtwiderstand bei einer beliebigen Überspannung bzw. bei einer beliebigen Stromdichte, die über die $U(i)$ -Kennlinie miteinander verknüpft sind (vgl. Kapitel 2.3.1), bestimmt werden. Die Widerstandskurve wird durch eine mathematische Überführung

der $U(i)$ -Kennlinie in ein Polynom mit anschließender Ableitung erreicht. Mit den im Rahmen dieser Arbeit verfügbaren Programmen stellt die Verwendung eines Polynoms 6. Grades die beste Abbildung der Messkurve durch eine Funktion dar. Die in einer SOFC auftretenden Verlustmechanismen werden in verschiedene Kategorien unterteilt [39]:

Ruheüberspannung

Die OCV stellt die höchste tatsächlich abgreifbare Zellspannung dar und ist immer geringer oder gleich der reversiblen Zellspannung U_{rev} . Diese Abweichung wird als Ruheüberspannung η_0 bezeichnet. Gründe für die Abweichung können die erwähnte Mischpotenzialbildung durch mehrere gleichzeitig stattfindende Reaktionen sein, wobei auch Oxidbildungen an Sekundärmaterialien (z. B. Interkonnektor, siehe Kapitel 2.5) Einfluss haben können. Weitere Ursachen können Gasleckage oder eine geringe Elektronenleitung durch den Elektrolyt sein [25].

$$U(0) = OCV = U_{rev} - \eta_0 \quad (2-34)$$

Ohmsche Polarisierung

Die ohmsche Polarisierung ist von den ablaufenden Elektrodenreaktionen unabhängig und tritt nur bei einer Belastung der Zelle auf. Der ohmsche Gesamtwiderstand der Zelle R_Ω setzt sich aus den elektronischen Widerständen der Zellkomponenten des Systems sowie aus dem ionischen Leitungswiderstand des Elektrolyts zusammen. Die ohmsche Polarisierung ergibt sich durch die Multiplikation des ohmschen Gesamtwiderstands R_Ω mit dem Zellstrom I .

$$\eta_\Omega = I \cdot R_\Omega \quad (2-35)$$

Die ohmschen Widerstände weisen eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Während die Widerstandsanteile etwaiger metallischer Komponenten mit der Temperatur tendenziell zunehmen, nimmt der ionische Widerstand des Elektrolyts ab (vgl. Kapitel 2.4.1). Die ohmschen Kontaktwiderstände zeigen oft auch ein ausgeprägtes Temperaturverhalten, das dem des Elektrolyts ähnelt. Durch die Dominanz des Elektrolytwiderstands geht der ohmsche Widerstand mit steigender Temperatur zurück [25, 37, 39].

Obwohl der ohmsche Widerstand eigentlich vom elektrischen Stromfluss unabhängig ist, kommt es durch die Freisetzung von Wärme, bedingt durch die verschiedenen Widerstandsanteile, zu einer Erwärmung der Zelle und dadurch wiederum zu einer Verringerung der ohmschen Polarisierung. Bei allen praxisnahen Untersuchungsbedingungen lassen sich temperaturbedingte Effekte feststellen. Zur Kompensation der Erwärmung wird bei der Impedanzspektroskopie die Ofentemperatur erniedrigt und bei der $U(i)$ -Kennlinie die Belastungskennlinie verwendet. Die Entlastungskennlinien indizieren meist eine höhere Leistungsfähigkeit des Systems.

Durchtrittsüberspannungen (Aktivierungspolarisation)

Durchtrittsüberspannungen beschreiben den Spannungsabfall aufgrund der Geschwindigkeitslimitierung des Ladungstransportes in bzw. durch einen Festkörper oder in einer der Elektrodenreaktionen [40]. Anstatt des Begriffs Durchtrittsüberspannung η_{ct} wird auch oft von der Aktivierungspolarisation bzw. von der Aktivierungsüberspannung η_{Aktiv} gesprochen [25, 41,

42]. Da die Aktivierungsüberspannung jedoch nur die restlichen, unbekanntenen Überspannungsanteile nach Abzug der Diffusionsüberspannung und der Widerstandspolarisation darstellt, ist die Verwendung des Begriffs eigentlich unzweckmäßig [35].

Für den Fall, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Reaktion einen Ladungsdurchtritt darstellt, bestimmt die Butler-Volmer Gleichung [43] die nichtlineare Abhängigkeit der Stromdichte i_{ct} von der Überspannung η_{Aktiv} [35]. Die Gleichung wird durch die Betrachtung der elektrochemischen Enthalpieänderung bei einem Ladungsdurchtritt durch eine starre Doppelschicht unter Vernachlässigung der diffusen Doppelschicht ermittelt [35]. Bei der Betrachtung werden die anodische und kathodische Teilstromdichte bestimmt, die für die Reduktions- und die Oxidationsreaktion anzusetzen sind. Bei Gleichgewichtselektrodenpotenzial sind die kathodische und die anodischen Stromdichte gleich und werden als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet.

$$i_{ct} = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha \cdot F \cdot n}{R \cdot T} \eta_{Aktiv}} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot F \cdot n}{R \cdot T} \eta_{Aktiv}} \right] \quad (2-36)$$

i_{ct} :	Stromdichte bei geschwindigkeitsbestimmender Ladungsdurchtrittsreaktion [mA/cm ²]
i_0 :	Austauschstromdichte [mA/cm ²]
α :	Durchtrittsfaktor [-]
η_{Aktiv} :	Durchtrittsüberspannung (engl.: charge transfer) [V]

Unter der Voraussetzung von großen Überspannungen folgt aus der Butler-Volmer-Gleichung die Tafel-Gleichung (Gleichung 2-37) und unter Voraussetzung von kleinen Überspannungen folgt die lineare Strom-Spannungs-Relation (Gleichung 2-38) [42]:

$$\eta_{Aktiv} = -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln i_0 + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln i \quad (2-37)$$

$$\eta_{Aktiv} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot i_0} \cdot i \quad (2-38)$$

Für die Durchführung der Tafel-Analyse ist die Linearisierung von Gleichung 2-37 nach Gleichung 2-31 notwendig [41]:

$$\eta_{Aktiv} = a + b \ln i \quad (2-39)$$

$$a \approx -\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln i_0 \quad b \approx \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad (2-40)$$

Diffusionsüberspannungen (Diffusions-, Konzentrationspolarisation)

Diffusionsüberspannungen werden durch Druck-, Massen- und Konzentrationsgradienten verursacht, wenn die Ladungsflüsse einer stofflichen Limitierung der Reaktanden unterliegen. Diffusionslimitierungen treten insbesondere bei hohen Brenngasausnutzungen in Erscheinung. Weiter werden die Diffusionsüberspannungen durch die mikrostrukturelle Beschaffenheit der Elektroden, wie die Porosität und die Tortuosität beeinflusst [44].

Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} bei einer Diffusion durch ein poröses Material setzt sich aus dem binären Diffusionskoeffizienten $D_{Binär,A-B}$ und dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten $D_{Knudsen,k}$ unter Berücksichtigung der Porosität ε und der Tortuosität τ

des durchströmten Materials zusammen. Der binäre Diffusionskoeffizient beschreibt die Wechselwirkung der Gasmoleküle miteinander, während der Knudsen-Diffusionskoeffizient die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Wand umfasst. Die Knudsen-Diffusion kommt zum Tragen, wenn der Porendurchmesser des durchströmten Mediums kleiner als die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle ist. Die mittleren freien Weglängen können bei verschiedenen Autoren nachgelesen werden [45, 46]. Während die Porosität des durchströmten Materials meist bekannt ist, ist die Tortuosität als Geometriefaktor meist unbekannt und wird zur Anpassung der Messungen an die Berechnung gemäß Modellvorstellung verwendet [47]. Dies steht nur im teilweisen Gegensatz zu der Annahme, dass die Tortuosität eine Materialkonstante ist. Denn diese soll von Temperatur, Druck und diffundierender Spezies abhängen [48]. Übliche Werte der Tortuosität bei SOFCs sind 1,5-8 [49-51].

Bei einem Vergleich von binären Gasmodellen [52] basierend auf einer Gegenüberstellung von Poling [53], zeigte sich das Modell nach Fuller et al. [54] als das zuverlässigste, weshalb hier nur dieses Modell verwendet wird.

$$D_{Binär,A-B} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{p \cdot \sqrt{\frac{2}{1/M_A + 1/M_B}} \cdot (V_{d,A}^{1/3} + V_{d,B}^{1/3})^2} \quad (2-41)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnet sich nach Gleichung 2-42 zu [2]:

$$D_{Knudsen,k} = -\frac{2}{3} \cdot r_{Anode} \cdot \sqrt{8 \cdot \mathfrak{R} \cdot T / (\pi \cdot M_k)} \quad (2-42)$$

Für Wärmeübergang, Stoffübertragung und die Unterscheidung zwischen turbulenter und laminarer Strömung werden meist die Prandtl-, Schmidt- und Reynoldszahlen verwendet [50, 52, 55, 56].

Im Bereich der Diffusionslimitierung wird die so genannte Grenzstromdichte i_l erreicht. Dabei kommt es zu einem starken Rückgang der Zellspannung [25]. Die Grenzstromdichte i_g kann durch Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes vereinfacht bestimmt werden (Gleichung 2-43). Die Diffusionsüberspannung η_{Diff} hängt vom Verhältnis der Stromdichte i zur Grenzstromdichte i_g ab:

$$i_g = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot a_{M^{n+}}}{\delta} \quad (2-43)$$

$$\eta_{Diff} = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_g} \right) \quad (2-44)$$

i_g :	Grenzstromdichte [A/m ²]
D:	Diffusionskoeffizient der reagierenden Ionen M ⁿ⁺ [m ² /s]
$a_{M^{n+}}$:	Aktivität der reagierenden Ionen M ⁿ⁺ [mol/m ³]
δ :	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht [m]

Reaktionsüberspannungen (Reaktionspolarisation)

Reaktionsüberspannungen entstehen durch die Hemmung einer elektrochemischen Teilreaktion in der Elektrodenbruttoreaktion [35]. Als gehemmte Reaktionen kommen Ad- oder Desorptionsprozesse, die nicht mit der Diffusionsüberspannung zu verwechseln sind, Aufspaltung, u.

a. in Frage. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsüberspannungen und Stromdichte hängt stark von der Reihenfolge und dem Ablauf der Reaktionsschritte ab [25].

2.4 Die SOFC-Funktionsschichten

Brennstoffzellen bestehen aus drei wesentlichen Funktionsschichten: Elektrolyt, Anode und Kathode. An diesen Funktionsschichten laufen die verschiedenen Teilreaktionen ab. In Abbildung 2-2 ist der Aufbau einer Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC) mit dem Ablauf der Wasserstoffoxidation dargestellt.

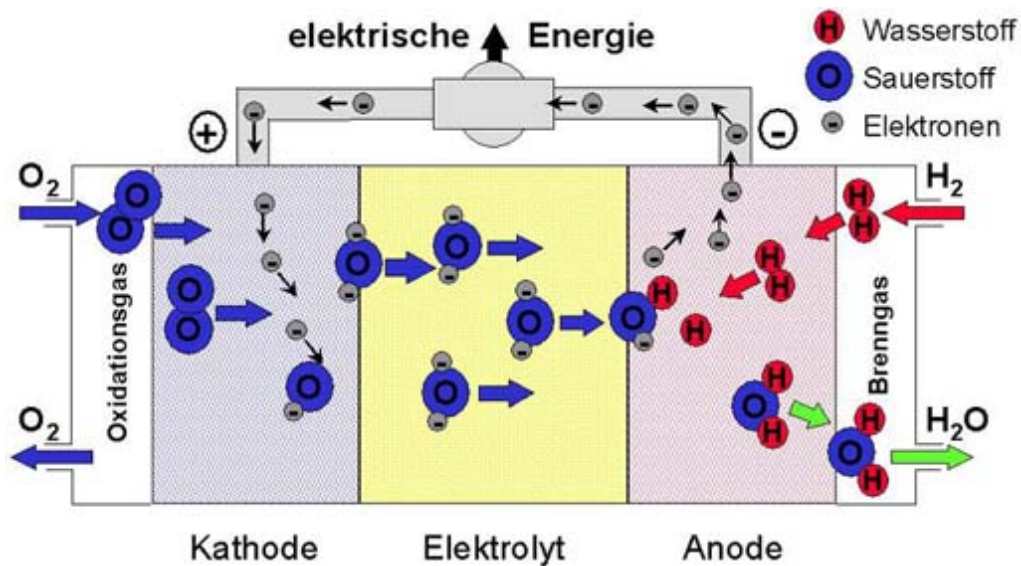


Abbildung 2-2: Funktionsprinzip einer Festelektrolytbrennstoffzelle SOFC [57].

An der Kathode wird der Sauerstoff durch die Aufnahme zweier Elektronen reduziert, während an der Anode die Oxidation des Wasserstoffs oder des Kohlenstoffs einer Kohlen(wasserstoff-)verbindung unter Abgabe zweier freier Elektronen und die Wasser- und Kohlendioxidbildung stattfindet. Der Elektrolyt leitet die zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen von der Kathode an die Anode. Bei der Leitung der Elektronen von der Anode an die Kathode können diese Arbeit verrichten, die als elektrische Energie genutzt werden kann. Die Funktionsschichten müssen deshalb einige Anforderungen erfüllen, um die Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten.

Tabelle 2-2: SOFC-Funktionsschichten – Materialien und charakteristische Eigenschaften.

Funktionsschicht	Chemische Zusammensetzung	Materialbezeichnung	Charakteristische Eigenschaften
Anode	$\text{Ni} + (\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$	Cermet (ceramic metal) Keramik-Metallverbundstruktur	porös, elektronenleitend (Ni), ionenleitend (YSZ), katalytisch aktiv für H_2 , CO , CH_4
Elektrolyt	$(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$ Alternative Dotierung: Sc_2O_3 , CaO	Keramik aus Yttriumoxid- stabilisiertem Zirkoniumdi- oxid (YSZ)	gasdicht, ionenleitend, elektrisch isolierend, beständig in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
Kathode	$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_3$ $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	Lanthanstrontiummanganit (LSM); Lanthanstrontiumcobaltitferrit (LSCF)	porös, elektronen- und ionenleitend, katalytisch aktiv für O_2
Kathodenkontakt-schicht	$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_3$	Unterstöchiometrisches Lanthanstrontiummanganit (ULSM)	porös, elektronenleitend, duktile Auftragung, Ausgleich von Unebenheiten

Neben den drei erwähnten Schichten wird noch auf eine Kathodenkontaktschicht bei der SOFC verwiesen, die eine leistungsgerechte elektrische Anbindung der Kathode an das metallische Gehäuse ermöglicht. In Tabelle 2-2 sind die Eigenschaften der SOFC-Funktionsschichten und die derzeit am häufigsten eingesetzten Materialien festgehalten.

2.4.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt muss die in der Tabelle 2-2 aufgelisteten Eigenschaften aufweisen, insbesondere den Anoden- und Kathodengasraum gasdicht voneinander trennen. Bei den hohen Betriebstemperaturen der SOFC wird dies durch eine Keramik bewerkstelligt. Zirkoniumoxid-basierte Elektrolyte gehören dabei zu den am besten bekannten Sauerstoffionenleitern, deren ionische Leitfähigkeit sehr stark von der Konzentration der Dotierungselemente abhängig ist [58]. Das Standardmaterial ZrO_2 weist eine Dotierung von 8 bis 10 Mol.% Y_2O_3 auf, wodurch eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit gewährleistet ist und eine einheitliche Materialphase (hier: die kubische Hochtemperaturphase) im gesamten Temperaturbereich stabilisiert wird [59]. Man spricht aufgrund dieser Stabilisierung auch von Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ). Die ionische Leitfähigkeit folgt einer Arrhenius-Beziehung und ist deshalb stark temperaturabhängig [60]. Niedrige Temperaturen, wie sie für die metallischen Gehäusekomponenten vorteilhaft wären, führen zu hohen Widerständen und damit zu geringen Leistungen. Mit der ionischen Leitfähigkeit des YSZ (Gleichung 2-45) ergibt sich der temperaturabhängige Elektrolytwiderstand (Gleichung 2-46) zu [25]:

$$\sigma_{\text{ionisch}} = \sigma_{0,\text{ionisch}} \cdot e^{\frac{-E_{\text{Aktiv,Elek}}}{9R \cdot T}} = \frac{A_{\sigma}}{T} \cdot e^{\frac{-E_{\text{Aktiv,Elek}}}{9R \cdot T}} \quad (2-45)$$

$$R_{\text{Elektrolyt}} = \frac{d_{\text{Elektrolyt}}}{\sigma_{\text{ionisch}}} \quad (2-46)$$

A_{σ} : materialabhängiger Präexponentialfaktor [$\text{S} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^{-1}$]
 d: Dicke [m]

Die Aktivierungsenergie $E_{\text{Aktiv,Elek}}$ von YSZ beträgt dabei 0,74-0,93 eV [25, 41, 59, 61]. Die zugehörige ionische Leitfähigkeit bei der derzeit bevorzugten Standardtemperatur von 800 °C erreicht dabei $2\text{-}4 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [58, 62-64]. Eine Verringerung der Elektrolytdicke bedingt eine direkte Abnahme des Elektrolytwiderstands. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Elektrolyts erfolgt durch die Substitution von YSZ durch Ceroxid (GDC, CeO_2) oder LSGM (Lanthan Strontium Gallium Magnesiumoxid) [65].

Die Leitfähigkeit wird dabei meist auch von Verunreinigungen des Materials bestimmt, wobei die Segregation an der Oberfläche deutlich stärker als an den Korngrenzen ist [66]. Dabei gilt, dass die Leitfähigkeit sich aus Oberflächen- und Bulkleitfähigkeit zusammensetzt, die wiederum aus Korngrenzdiffusion und Korndiffusion besteht. Die Verunreinigungen haben einen hohen Einfluss auf den Sauerstoffaustauschkoeffizient mit der Oberfläche, da sich diese an der Oberfläche sammeln und bereits bei monolagiger Bedeckung dazu führen, dass kein Austausch mehr auftritt. Geringleitfähige Schichten wurden bei eingehenden Untersuchungen identifiziert [67, 68]. Durch die Verunreinigungen wird sowohl die Oberflächenleitfähigkeit verringert als auch der Grenzflächenwiderstand zwischen Kathode und Elektrolyt erhöht.

Der Sauerstoffübergang von der LSM-Kathode in den YSZ-Elektrolyt wird allgemein als einer der reaktionsratenbestimmende Teilschritte in der SOFC-Gesamtreaktion in Abhängigkeit des Kathoden- und Elektrolytmaterials angesehen. Die Reaktionsrate des Sauerstoffübergangs nimmt durch Degradation über eine längere Betriebsdauer ab. Die Degradation resultiert aus Verunreinigungen an den Korngrenzen des YSZ und an der Grenzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt. Diese entstehen bei höheren Temperaturen und stellen eine isolierende Phase dar [25, 67]. Weiter kann Degradation von elektrostatischen Wechselwirkungen im Gefüge verursacht werden, wobei sich Tripole zwischen Sauerstoffionen und YSZ ausbilden. Diese sind nach außen, als Molekül, neutral und verhindern damit den Ladungstransport [69]. Da diese Degradationsprozesse stark temperaturabhängig sind, ist eine Absenkung der Betriebstemperatur erstrebenswert.

Auch das bei niedrigen Temperaturen besser leitfähige dotierte Ceroxid weist eine starke Beeinflussung der ionischen Leitfähigkeit von der Konzentration der Dotierung auf [58]. Die Aktivierungsenergie von YDC (CeO_2)_{0.8}(Y_2O_3)_{0.2} beträgt je nach Herstellungsverfahren 0,66 eV (MOCVD) oder 0,86 eV (Sinterung) [70], wobei sie meist geringer ist als die von YSZ [62]. Die Aktivierungsenergie variiert zwischen 0,77 und 1,07 eV bei einer Variation der Y_2O_3 -Dotierung zwischen 0,05 % und 15 % [71, 72]. Die Leitfähigkeit bei 800 °C in Luft beträgt rund $7,7\text{-}8\cdot 10^{-2}$ S/cm und damit mindestens das Doppelte wie bei YSZ [73, 74]. Allgemein zeigt die Leitfähigkeit von dotiertem Ceroxid folgende Reihenfolge: SDC (Samariumoxid-dotiertes Ceroxid) > GDC (Gadoliniumoxid-dotiertes Ceroxid) > YDC [71, 73].

Die Leitfähigkeit von Ceroxid basierten Elektrolyten ist bei 800 °C bis hinab zu einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-16} bar konstant [72]. Darunter steigt sie aufgrund von mischleitfähigem Verhalten an. Bei höheren Temperaturen setzt dieser Prozess früher ein. Da entsprechende Bedingungen an der Anode auftreten können, ist Ceroxid nur bedingt in den reduzierenden Bedingungen der Anode stabil. Da YSZ und Ceroxid keine Reaktionen an der Phasengrenzfläche zeigen [75, 76], werden oft Materialkombinationen aus YSZ und Ceroxid basierten Elektrolyten zur Optimierung des Leitfähigkeitsverhaltens eingesetzt. Eine Übersicht über die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolytmaterialien [62] und außergewöhnliche Materialkombinationen findet sich in der Literatur [77].

Die gewählte Standardmaterialzusammensetzung (YSZ) der Funktionsschicht Elektrolyt besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 11,0\cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [25]. Eine möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit ist wichtig, um den unerwünschten Elektronenfluss zwischen Anode und Kathode zu unterbinden und damit Potenzialabsenkungen an den Elektroden der Zelle zu vermeiden.

2.4.2 Anode

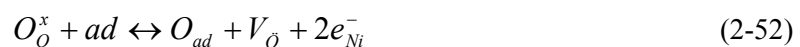
Die zentrale Aufgabe der Anode ist es, Reaktionszentren für die Oxidation des Brennstoffes bereitzustellen und dabei die An- und Ableitung der Reaktionsgase, der Elektronen und Sauerstoffionen zu gewährleisten (vgl. Tabelle 2-2). Daneben sollte eine chemische Kompatibilität des Elektrolyts und der Elektrodenmaterialien vorhanden sein. Weiterhin muss der thermische Ausdehnungskoeffizient an den Elektrolyt angepasst sein, damit thermisch induzierte mechanische Spannungen innerhalb des Schichtverbunds vermieden werden.

Dies wird bei der Anode dadurch erreicht, dass sowohl das YSZ als auch das Nickel durchgängige Phasen ausbilden und das YSZ-Gerüst die Ausdehnung bestimmt. Für eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit muss der Nickelgehalt gemäß der Perkolations-theorie bei

mindestens 30-40 % liegen [78, 79]. Die Leitfähigkeit erreicht bei 782 °C und einem Nickelanteil von 32 % $594 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [78]. Die Temperaturabhängigkeit, ausgedrückt durch die Aktivierungsenergie, beträgt dabei 5,76 kJ/mol (0,06 eV) und damit nur einem Bruchteil der Temperaturabhängigkeit des Elektrolyts. Eine theoretische Betrachtung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Anteilen von Nickel und YSZ findet sich in der einschlägigen Literatur [80].

Die Mikrostruktur spielt in Bezug auf die Leistungsfähigkeit und deren zeitliche Konstanz eine wichtige Rolle, da es zu einer Agglomeration von Nickelpartikeln kommen kann, was zu einer Erhöhung der Widerstände in der Elektrode führt [79]. YSZ ist deshalb in der Anode auch verantwortlich für die Stabilität und die Verhinderung der Sinterung der Nickelpartikel. Die anodisch bedingte Leistungsfähigkeit ist allgemein von der Länge der Dreiphasengrenze von Gasraum, Nickel und YSZ abhängig, an der die Reaktion des Wasserstoffs und der Sauerstoffionen unter Bildung von Wasser stattfindet [40, 81-85]. Diese Dreiphasengrenze sollte möglichst extensiv ausgeprägt sein, wobei die elektrochemisch aktive Schicht auf wenige Mikrometer beschränkt ist [86]. Die Poren in der Anode nehmen dabei meist 50 % des Volumens ein [87]. Sie entstehen überwiegend durch die Reduktion des Ausgangsmaterials NiO zu Ni zu Beginn des Betriebs. Eine Feinstrukturierung der Anode trägt hauptsächlich zur Verringerung des Ladungsdurchtrittswiderstands bei [88]. Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien sind bei der Strukturierung der Anode zu minimieren. Im Nickel können schon geringfügige Verunreinigungen zu deutlich höheren Polarisationswiderständen in der Anode führen [89].

Eine Gegenüberstellung verschiedener postulierter Anodenreaktionsmodelle findet sich in der einschlägigen Fachliteratur [90, 91]. In dieser Arbeit soll nur auf das Modell von Bieberle [91, 92] verwiesen werden, das auf experimentellen Daten im System Pt, H₂-H₂O aufbaut. Das Modell beinhaltet folgende Reaktionsschritte:



Dabei sind die Schritte 2-47 und 2-48 Adsorption/Desorption, 2-49 bis 2-51 Oberflächenreaktionen und 2-52 eine Grenzflächenreaktion, wobei „ad“ eine freie Adsorptionsstelle, O_O^x ein Sauerstoffzwischengitteratom und V_O eine Sauerstoffleerstelle darstellt. Eine zusätzliche Erweiterung der Reaktion könnte die Berücksichtigung des katalytischen Effekts des Sauerstoffs auf die Anodenreaktion darstellen [93]. Der Sauerstoffanteil an der Anode wird auch von anderen Autoren als wichtig für deren katalytische Eigenschaften angesehen [25, 84, 94, 95]. Die bei Temperaturen bis 700 °C stattfindende Chemisorption von Wasser führt zu einer deutlichen Erhöhung der protonischen Oberflächenleitfähigkeit des YSZ [96]. Bei Anwesenheit von Wasserstoff hingegen lagern sich OH-Moleküle auf den Sauerstoffstellen an der Oberfläche des YSZ ab, wodurch sich die Oberflächenleitfähigkeit verringert. Dabei ist dieser Effekt jedoch immer im Gleichgewicht zu betrachten und wurde hauptsächlich bei Temperaturen < 600 °C beobachtet.

Die Abhängigkeit der Reaktion von der Oberflächenbedeckung wird durch eine Reaktion des Typs Langmuir-Hinshelwood bestimmt [97, 98]. Die Gleichgewichtsoberflächenbelegungen in einem solchen Modell hängen von den Gaskonzentrationen, der Temperatur, dem „sticking coefficient“ (S = Haftkoeffizient: Anteil von Molekülen, die auf freien Oberflächenplätzen adsorbiert werden), der Adsorptionsenergie und der Reaktionsrate für Rekombination ab [87]. Die Aufenthaltszeit von H_{ad} ist dabei nur wenige Nanosekunden. Übereinstimmend wird in der einschlägigen Literatur nicht davon ausgegangen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt an der Anode Diffusion ist [87, 99].

Ein weiteres potenzielles Material für die Anode neben Nickel ist $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-\delta}$ (GDC), das beim Betrieb mit Kohlenwasserstoffen Vorteile gegenüber Nickel aufweist [34, 100]. Die Verwendung einer Kombination aus Nickel und GDC erscheint auch aussichtsreich [100], insbesondere wenn Brenngase, z. B. Methan, intern reformiert und die Vorteile beider Materialien kombiniert werden sollen. Alternativ kann auch mit Nickel überzogenes Graphit im Rahmen des Plasmaspritzprozesses [18] als Material Anwendung finden. Auch Anoden mit Kupferanteilen wurden als aussichtsreich bei Kohlenwasserstoff-Betrieb identifiziert [101].

Als weitgehend exotisches Material ist auch der Einsatz von WC denkbar, das jedoch wegen Phaseninstabilitäten, geringerer elektrochemischer Aktivität und schlechter Benetzung an YSZ eher ein Schattendasein führt [102].

2.4.3 Kathode

Auch die Kathodenwerkstoffe müssen gemäß der Indikationen in Tabelle 2-2 eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen. Als Werkstoff kommen fast ausschließlich Perowskite zum Einsatz. Die zu erfüllenden Eigenschaften sind in die Kategorien Strukturparameter, ionische und elektronische Leitfähigkeit durch geeignete Dotierung der Keramik, thermodynamische Stabilität bei den vorherrschenden Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken, einen an den Elektrolyten angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten und chemische Verträglichkeit mit den angrenzenden bzw. wechselwirkenden Materialien einzuteilen. Auch an der Kathode sollte eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Gasraum und den als Standardmaterialien eingesetzten LSM und YSZ vorhanden sein (Dreiphasengrenze), da LSM bei 800 °C ausreichend elektronen-, aber nur gering sauerstoffionenleitend ist [40].

Folglich haben die Mikrostruktur [103] und die Herstellungsmethode [37, 104] einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit. Bevorzugt werden dabei dünne Kathoden zur Verringerung der ohmschen Verluste eingesetzt. Als Alternative zu reinem LSM ist auch der Einsatz einer LSM/YSZ-Mischkathode möglich, die an die hohe Effizienz des Alternativmaterials Lanthanstrontiumkobaltferrit (LSCF) nahezu heranreicht. So haben Ostergard et al. bei einer Addition von 20 Gew.% feinem YSZ zu LSM eine Verringerung des Widerstands von $2,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $0,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 1000 °C in Luft festgestellt [105]. De Souza et al. haben durch eine Feinstrukturierung der LSM/YSZ-Kathode auf NiO-YSZ/9 μm YSZ-Proben Leistungsdichten von $1,4 \text{ W/cm}^2$ bei 0,7 V und 800 °C bei H_2 /Luft-Betrieb erreicht [106]. Von Juhl et al. konnten bei 850 °C eine exponentielle Verringerung des Polarisationswiderstands der LSM-YSZ-Kathode bis zu einer optimalen Dicke von 12 μm bei 850 °C gefunden werden [107].

Als alternative Materialien sind Lanthanstrontiumferrit (LSF), Lanthanstrontiumcobaltit (LSC), LSCF und andere möglich. Eine Übersicht über eine Vielfalt von Kathodenmaterialien und die Entwicklungen im Bereich der Kathoden ist in der Literatur [108, 109] zu finden.

Teilweise müssen für diese Materialien jedoch Zwischenschichten eingebracht werden, um unerwünschte Reaktionen an den Phasengrenzen – z. B. Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [25] – zu vermeiden. Diese Reaktionen können die Leitfähigkeit bzw. den Ladungstransport herabsetzen. Zwischenschichten aus Ceroxid-basierten Materialien führen zu einer chemischen Kompatibilität von Kathoden auf Basis $(\text{La},\text{Sr})\text{M}_{\text{Sub}}\text{O}_3$ ($\text{M}_{\text{Sub}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) und dem YSZ [37, 110].

LSCF-Kathoden mit einer GDC-Zwischenschicht eröffnen das Potenzial zur Temperaturabsenkung auf 700 °C , wodurch eine längere Langzeitbeständigkeit der Interkonnectoren auf metallischer Basis (vgl. Kapitel 2.5) erreicht wird [111]. Bei LSCF-Kathoden ist die Reaktionszone über die TPB (engl. Triple Phase Boundary, Drei-Phasen-Grenze) hinaus ausgeht, da neben der hohen elektronischen Leitfähigkeit auch eine hohe ionische Leitfähigkeit vorliegt. Adler et al. haben hingegen gezeigt, dass auch bei den besten Kathodenmaterialien die Reaktionszone nur auf wenige μm ausgedehnt wird [112]. Bei LSC-Kathoden konnte Adler [113] eine Reaktionszone von $0,3\text{-}10\ \mu\text{m}$ ermitteln. Die Leistungsfähigkeit von mischleitfähigen Materialien wie LSCF wird hauptsächlich durch Oberflächenaustausch und Sauerstoffleitfähigkeit bestimmt [77]. Das Leistungsvermögen von LSCF kann durch Addition von Edelmetallen nochmals deutlich erhöht werden [114, 115].

Damit lassen sich die generellen Reaktionsmechanismen sowohl der LSM- als auch der LSCF-Kathoden in die Schritte Adsorption des Sauerstoffs, Oberflächenaustausch, Festkörperdiffusion und Übergang vom Kathoden- auf das Elektrolytmaterial einteilen, wobei angenommen wird, dass der Oberflächenaustauschkoeffizient und der Selbstdiffusionskoeffizient über das Verhältnis von ionischer und elektronischer Leitfähigkeit verbunden sind [116]. Ein Vergleich der Oberflächendiffusion, der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit der für diese Arbeit relevanten Materialien findet sich in Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3: Aktivierungsenergie ($\Delta H_{\text{D,bulk}}$) und Vorfaktor des Selbstdiffusionskoeffizienten D_0^{Bulk} , Daten der elektrischen (σ_{Tot}) und der ionischen (σ_{Ion}) Leitfähigkeit bei $p_{\text{O}_2}=1$ und 800 °C – einer Arrhenius-Beziehung folgend.

	$\Delta H_{\text{D,bulk}}$ (kJ/mol)	D_0^{Bulk} ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	σ_{Tot} ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	σ_{Ion} ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Quelle
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$	270 ± 13 296	$10^{-1\pm 0,6}$	ca. 200	$8\cdot 10^{-8}$	[122-124]
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$	#253				[124]
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3-\delta}$	278		ca. 130		[123, 124]
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_{3-\delta}$	265				[124]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	205	431	330	$1\cdot 10^{-3}$ *	[125-127]

* 750 °C .

Der Oberflächenaustausch, ausgedrückt durch die Oberflächenaustauschstromdichte $i_{0,O}$, kann durch die Bulkkonzentration der Oxidionen c_{O_2} und den Oberflächenaustauschkoeffizienten k bestimmt werden [87]:

$$i_{0,O} = 2 \cdot F \cdot k \cdot c_{\text{O}_{\text{bulk}}}^2 \quad (2-53)$$

Die Oberflächenaustauschstromdichten bei 850 °C für die hier eingesetzten Materialklassen betragen [87, 114, 117]: $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$: $3\cdot 10^{-4}\text{ A/cm}^2$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$: $1,2\cdot 10^{-1}\text{ A/cm}^2$, Pt: 25 A/cm^2 , $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (700 °C): $1,2\cdot 10^{-2}\text{ A/cm}^2$.

Die genauen Reaktionsmechanismen an der Kathode sind immer noch umstritten, weshalb der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sehr unterschiedlich angegeben wird. Die Leistungsfähigkeit von LSM wird gemäß verschiedener Autoren durch Dissoziation von Sauerstoff [118] oder Diffusion im Kathodenmaterial [119] oder eine Kombination aus Dissoziation von Sauerstoff und Diffusion oder Ladungsübertragung [120] oder Adsorption und Dissoziation [103, 121] bestimmt.

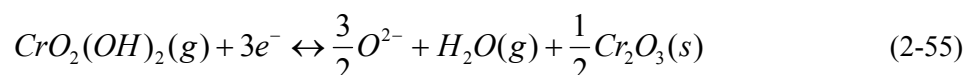
Wang & Mogensen haben LSCF/GDC-Kathoden auf GDC/YSZ-Elektrolyten untersucht, die bei 700 °C eine 5 mal höhere Leistungsfähigkeit aufwiesen als LSM-Standardelektroden [128]. Noch geringere Widerstände wurden auf GDC-Elektrolyten identifiziert, wobei die Nano- bzw. Submikrostruktur einen deutlichen Einfluss haben soll. Auch Doshi et al. empfehlen GDC/LSCF-Kathoden zur weiteren Absenkung der Betriebstemperatur der SOFC [129]. Die Mikrostruktur von LSCF-Kathoden bedarf dabei einer besonderen Aufmerksamkeit, damit diese während des Zellbetriebs stabil bleibt. Andere Autoren haben bei GDC/LSCF-Kathoden einen um den Faktor 10 verringerten Widerstand (700 °C: 0,03 Ω·cm²) gegenüber reinen LSCF-Kathoden (100-fach gegenüber LSM) identifiziert [130]. Der Rückgang des Widerstands ist auf einen Rückgang des Widerstands des Ladungsübertragungsprozesses zurückzuführen. Die optimale Zusammensetzung wurde dabei zu 50 % LSCF/50 % GDC bestimmt. Dusastre & Kilner haben hingegen eine optimale Zusammensetzung von 36 Vol.% GDC bestimmt [131]. Der Widerstand konnte gegenüber LSCF um den Faktor 4 verringert werden. Der Sauerstoffpartialdruck hat dabei Einfluss auf die Unstöchiometrie [132-134]. Der selbe Effekt, der bei LSCF-Kathoden auftritt, kann durch eine Imprägnierung von LSM mit GDC erreicht werden [135]. Simner et al. setzen zur Optimierung ihrer Kathoden auf Mischungen aus Samariumoxid-dotiertem Ceroxid und LSF [136]. Ein typischer Widerstand einer LSF-Kathode auf GDC bei 800 °C beträgt 0,1 Ω·cm² [137].

Eine Möglichkeit zur mathematischen Bestimmung des Kathodenwiderstands bietet das Modell von Adler et al. [112], das von Steele et al. [49] zur Identifikation der optimalen Kathodenstrukturparameter und damit als Entwicklungstool verwendet wurde:

$$R_{chem} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F^2} \sqrt{\frac{\tau}{(1 - \varepsilon) \cdot a \cdot c_0^2 \cdot D^{Bulk} \cdot k}} \quad (2-54)$$

τ	Tortuosität= 1,5 [-]
ε	die normierte Porosität= 0,3 (fractional porosity) [-]
a	Oberfläche/Volumen= 200 [m ⁻¹]
c_0	Sauerstoffkonzentration [mol·m ⁻³]
D^{bulk}	Sauerstoffionen-Selbstdiffusionskoeffizient [m ² ·s ⁻¹]
k	Sauerstoff-Oberflächenaustauschkoeffizient [m·s ⁻¹]

Bei den derzeitig eingesetzten metallischen Interkonnektoren aus chromhaltigen Stählen (vgl. Kapitel 2.5) kann es zu Chromabdampfung kommen [138]. An der Kathode findet dann eine Chromablagerung statt - bei LSM insbesondere auf der Oberfläche des Elektrolyts und bei LSCF auf der eigenen Oberfläche [121, 139]. Chromoxid scheidet sich außerdem an der Dreiphasengrenze ab und behindert (inhibiert) in allen Fällen die Sauerstoffreduktion. Beispielsweise kommt es zu einer Ablagerung durch:



Alternativ wird direkt gasförmiges CrO_3 abgelagert. Eine Verringerung der Chromfreisetzung kann durch keramische Schichten auf Lanthanchromitbasis erreicht werden [140, 141]. Jüngst entwickelte Stähle auf der vorteilhaften Basis FeCrMn(La, Ti) [142] unterbinden die Chromabdampfung ebenso (vgl. Kapitel 2.5).

2.4.4 Kathodenkontaktschicht und Zwischenschichten

Um die unebene Oberfläche flächig zu kontaktieren und damit die unter dem Begriff Kontaktwiderstände summierten Effekte möglichst gering zu halten, wird eine Kontaktpaste eingesetzt, die auch eine Kontaktierung in Vertiefungen ermöglicht [18]. Eine hohe Reproduzierbarkeit der Auftragung der Kontaktpaste wird in dieser Arbeit durch den Einsatz eines Siebdrucknetzes in Kombination mit einer programmierbaren Siebdruckmaschine erreicht.

Durch den Einsatz von Zwischenschichten und damit der Optimierung der Grenzflächen zwischen den Elektroden können die Eigenschaften des Schichtverbunds deutlich verbessert werden. So konnte beispielsweise durch den Einsatz einer YDC-Doppelschicht in Kombination mit der Standardelektrode ein System aus $\text{Ni-YSZ/YDC/YSZ (1-1,5 } \mu\text{m)/YDC (4-8 } \mu\text{m)/LSM}$ erhalten und sowohl an der Anode als auch an der Kathode eine verbesserte Leistungsfähigkeit erreicht werden [143]. Hinzu tritt die höhere Leitfähigkeit von YDC. Auf der Anodenseite wird von einer verbesserten Leistungsfähigkeit durch die Mischleitfähigkeit und/oder einer verbesserten Kinetik berichtet. Auf der Kathodenseite steigt durch die Verwendung von YDC der Sauerstoff-Oberflächenaustauschkoeffizient (vgl. Kapitel 5.5.2.2, 5.5.4 und 2.4.3). Die Leistungsfähigkeit einer solchen Zelle beträgt 300 mW/cm^2 bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und 870 mW/cm^2 bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. YDC konnte den Grenzflächenwiderstand bei Verwendung von LSC als Kathode deutlich verringern und zeigte teilweise einen besseren Effekt als beim Einsatz von GDC [144].

2.5 Herstellung von SOFCs und verwendete Trägermaterialien

Das verbreitetste Verfahren zur Herstellung von SOFCs ist die Sinterung. Dabei werden als Trägermaterial meist der Elektrolyt [128] oder die Anode [106], manchmal auch die Kathode eingesetzt [145]. Die tragende Schicht wird dabei zuerst über ein Foliengieß-Verfahren hergestellt [31], woran sich die Sinterung im Bereich $1100\text{-}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ anschließt [55]. Vorteilhaft für das dichte Sintern sind lange Sinterzeiten, feinkörnige Pulver und hohe Temperaturen [146]. Die restlichen Schichten werden meist durch Siebdruck in einem oder zwei Arbeitsprozessen mit anschließender Sinterung aufgetragen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von SOFC sind Plasmaspritzverfahren. Dabei werden nahezu ausschließlich metallische Trägersubstrate zur Auftragung der Zellschichten verwendet [147]. Die metallischen Trägersubstrate, die eine Porosität bis zu 80 % aufweisen, besitzen einen deutlichen Einfluss auf die Zelleistung [148-150]. Als Verfahren kommen Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) [151, 152], Vakuumplasmaspritzen (VPS) [153] und Induktionsplasmaspritzen [154] zum Einsatz. Im Falle von plasmagespritzten Elektrolyten [155] ist eine Nachverdichtung des Elektrolyten zur Erreichung akzeptabler offener Zellspannungen bei niedrigen Elektrolytdicken ($40 \mu\text{m}$) unablässig. Dabei kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz [156, 157].

2.6 Interkonnektor

Der Interkonnektor hat die Funktion, die verschiedenen Zellebenen elektrisch miteinander zu verschalten. Eine Verschaltung mehrere Zellebenen wird als Stack bezeichnet. Neben chemischer Stabilität in reduzierender und oxidierender Atmosphäre bei Betriebstemperatur muss der Stahl auch die notwendige mechanische Stabilität in allen Temperaturbereichen gewährleisten. Ein an die Funktionsschichten angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient beugt thermisch induzierter mechanischer Spannung vor. Da die Reaktionsräume von Anode und Kathode zuverlässig getrennt sein müssen, ist eine Gasundurchlässigkeit obligatorisch.

Als Material für die Grund-, Deck- und Bipolarplatten wurde der ferritische Stahl CroFer22APU (ThyssenKrupp VDM, Werdohl) ausgewählt, der aufgrund seines Mangan-Anteils und der geringen Aluminium- und Siliziumanteile eine vor Chromabdampfung schützende, elektrisch leitfähige Chrom-Mangan-Spinell-Schicht bildet [158]. Diese Eigenschaften hat er mit Stählen ähnlicher Zusammensetzung gemein [159]. Die Betriebstemperatur der SOFC sollte jedoch $< 850\text{ °C}$, möglichst 700 °C betragen. Der angepasste Ausdehnungskoeffizient des CroFer22APU empfiehlt ihn für einen zuverlässigen Einsatz in Brennstoffzellen-Stacks.

2.7 Grundlagen der Impedanztheorie

Anhand der Strom-Spannungs-Kennlinie (vgl. Kapitel 2.3.1) können nur Aussagen über die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle und durch die erste Ableitung der Kennlinie auch des Gesamtwiderstands in jedem Betriebspunkt gewonnen werden. Aussagen zu den einzelnen Verlustmechanismen sind nicht möglich. An diesem Punkt setzt die elektrochemische Impedanzspektroskopie an, die es während des laufenden Betriebs ermöglicht, das Widerstandsverhalten zerstörungsfrei durch die Impedanz Z in Abhängigkeit der Frequenz zu beschreiben. Durch die Herstellung von Analogien, z. B. über Ersatzschaltbilder, kann dadurch auf Prozesszeiten ablaufender Reaktions-(teil-)schritte geschlossen werden. Dabei befindet sich das System im Gleichgewicht und wird durch das Anlegen einer kleinen Störung (Wechselspannung oder -strom) charakterisiert. Die Wechselspannung produziert in der Zelle ein Antwortsignal, dessen zeitliche Verschiebung zum Ausgangssignal bestimmt wird. Dadurch errechnet sich die Impedanz bei der zugehörigen Frequenz. Das Wechselspannungssignal (5-10 mV) muss entsprechend klein sein, damit die Wirkung auf das System gering ist und ein lineares Antwortsignal erhalten wird [160, 161]. Die Impedanz $Z(\omega)$ wird beschrieben durch [161]:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \operatorname{Re}(Z(\omega)) + i \cdot \operatorname{Im}(Z(\omega)) = |Z|(\cos(\rho) + i \cdot \sin(\rho)) \quad (2-56)$$

$U(\omega)$	komplexe Wechselspannung [V]
$I(\omega)$	komplexer Wechselstrom [A]
$\operatorname{Re}(Z(\omega))$	Realteil der Impedanz [Ω]
$\operatorname{Im}(Z(\omega))$	Imaginärteil der Impedanz [Ω]
ω	Kreisfrequenz = $2 \cdot \pi \cdot f$
ρ	Phasenverschiebung [-]

Diese Gleichungen basieren auf den Prinzipien der Kausalität, d. h. das Antwortsignal resultiert nur vom Störungssignal, der Linearität, wodurch das Antwortsignal von der Höhe des Anregungssignal unabhängig sein muss, und der zeitlichen Invarianz, wodurch die Rückkehr des Systems in den Zustand vor Aufprägung der Störung beschrieben wird [162]. Außerdem

muss die Impedanz in den Grenzfällen $\omega \rightarrow \infty$ und $\omega \rightarrow 0$ und allen Zwischenfrequenzen einen endlichen Wert annehmen [162]. Die Kramers-Kronig-Relation überprüft die Einhaltung dieser Prinzipien und muss folglich im gesamten Frequenzbereich erfüllt sein. Durch die Relation kann aus dem Realteil der Impedanz der zugehörige Imaginärteil berechnet werden (bzw. in die entgegengesetzte Richtung), der dann wieder mit dem Messwert verglichen werden kann.

Da die Anwendung der Kramers-Kronig-Relationen bei praktischen Messungen durch die hierfür notwendige Extrapolierung des gemessenen Impedanzspektrums große Schwierigkeiten bereitet [163], wird alternativ die Z-HIT Abschätzung eingesetzt, die eine Extrapolierung nicht benötigt. Die Z-HIT Abschätzung stellt ebenso einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Phasenverschiebung und der Impedanz her und kann damit die Einhaltung der vorgenannten Prinzipien der Impedanzmessung überprüfen [164]. Die Berechnung basiert dabei auf einer modifizierten Hilbert-Transformation [165]. Die Z-HIT Funktion wird hier nahezu ausnahmslos für die Auswahl der Messpunkte für die Simulation der Impedanzspektren verwendet (siehe Kapitel 2.7.1), wobei stark abweichende Messpunkte durch Einflüsse des magnetischen Feldes des Stromleitungspaars auf das Spannungsleitungspaar bei der Vier-Elektroden-Messung unberücksichtigt bleiben bzw. korrigiert werden (vgl. Kapitel 4.2.2).

Für die Messung der niederohmigen Brennstoffzellensysteme wird wie zuvor angesprochen eine 4-Punkt-Messanordnung angeraten, damit Leitungseffekte nicht die Messung selbst verfälschen [166]. Gleichzeitig wird dabei die Notwendigkeit der Leitungsführung zur Minimierung der gegenseitigen Beeinflussung der Leitungspaare betont. Die Abschätzung des Frequenzlimits f_g zur Bestimmung des ohmschen Widerstands eines Systems kann folgendermaßen erfolgen [167]:

$$f_g \approx 1\text{MHz} \cdot |Z|_{\min} / \Omega \quad (2-57)$$

Oberhalb dieses Limits sind die Interferenzen so stark, dass die Widerstandsbestimmung nicht mehr zuverlässig erfolgen kann. Durch die Strom-Unterbrechungs-Technik (engl. Current Interrupt Technique) kann dieses Limit um den Faktor 3-10 zu höheren Frequenzen verschoben werden.

Die Visualisierung der aufgenommenen Spektren erfolgt üblicherweise im Bode- oder Nyquist-Diagramm. In zweiterem, welches dem komplexen Zeigerdiagramm entspricht, lassen sich Vorgänge durch die Auftragung des Imaginärteils der Impedanz über dem Realteil besser separieren. Weiter lassen sich daraus direkt der ohmsche und der Gesamtwiderstand sowie der Polarisationswiderstand indirekt ablesen. Dem hingegen wird im Bode-Diagramm die Frequenzabhängigkeit des gesamten Systems durch die Darstellung der doppelt-logarithmisch aufgetragenen Impedanz und der linear aufgetragenen Phasenverschiebung über der Frequenz betont.

Eine Übersicht über Methoden zur Bestimmung der Impedanz und kommerziell verfügbare Messsysteme findet sich in der einschlägigen Literatur [166, 168].

2.7.1 Impedanzelemente und Ersatzschaltbilder

Neben dem Widerstand treten als prinzipielle Elemente die Induktivität L (Gleichung 2-58) und die Kapazität C (Gleichung 2-59) in Erscheinung, die Blindwiderstände (Imaginäranteile der Impedanz) in einem System hervorrufen.

$$Z_L'' = \omega \cdot L \quad (2-58)$$

$$Z_C'' = -\frac{1}{\omega \cdot C} \quad (2-59)$$

Für einen Plattenkondensator – bzw. eine Doppelschichtladung (engl. Double Layer Capacitance) in der SOFC – kann die Kapazität C_{Kond} folgendermaßen angegeben werden [91]:

$$C_{Kond} = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (2-60)$$

ε	Dielektrizitätskonstante [$F \cdot m^{-1}$]
A	Fläche [m^2]
D	Abstand der Platten [m]

Da in Brennstoffzellensystemen im Falle der Festelektrolyte keine glatten Oberflächen vorliegen, kann die Kapazität nicht stellvertretend für einen Ladungsdurchtritt verwendet werden [169]. Stattdessen wird ein zusätzliches Element, das konstante Phasenelement (engl. Constant Phase Element = CPE) eingeführt, das durch die Variation der Hochzahl α während der numerischen Anpassung der Messdaten an ein Ersatzschaltbild (siehe drittletzter Abschnitt dieses Kapitels) in verschiedene andere Impedanzelemente übergehen kann. Das CPE, mit seiner Kapazität Q , ist als Platzhalter bis zur näheren Beschreibung von Impedanzvorgängen zu verstehen, das auch nicht-ideale Bedingungen beschreiben kann [170]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (i \cdot \omega)^\alpha} \quad (2-61)$$

Für die Hochzahl $\alpha=1$ geht das Element in eine Kapazität, für die Hochzahl $\alpha=0$ in einen Widerstand über und für die Hochzahl $\alpha=0,5$ beschreibt es eine Warburg-Impedanz. Die Warburg-Impedanz wird durch die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes, die die Diffusionsgleichung für eine eindimensionale Diffusion in einer unendlich dicken Elektrode beschreibt, erhalten [171]. Die allgemeine Form der Warburg-Impedanz beschreibt die Diffusion in endlichen Elektroden, wobei die Gleichung für unendliche Diffusion eine Spezialform für gewisse geometrische Randbedingungen darstellt. Die Warburg-Impedanz in einer SOFC-Anode kann folgendermaßen angegeben werden [172]:

$$Z_W(\omega) = \frac{W}{\sqrt{i \cdot \omega}} \quad (2-62)$$

$$W = \frac{v_k \cdot p_k \cdot \mathfrak{R} \cdot T \cdot a}{n^2 \cdot F^2 \cdot c_k \cdot \sqrt{D_k} \cdot A} \quad (2-63)$$

v_k	Stöchiometriezahl [-]
p_k	Ordnung [-]
c_k	Konzentration des Stoffes S_k [mol/m ³]
D_k	Diffusionskonstante [m ² /s ⁻¹]
A	Oberfläche [m ²]
a	Verhältnis des Teilstroms I_k zum Austauschstrom I_0 [-]

Zur Auswertung der aus der Messung resultierenden Daten wird ein aus Widerständen, Kondensatoren, Induktivitäten und CPEs bestehendes Ersatzschaltbild erstellt. Dies wird über eine Softwareanwendung numerisch einer Lösung angenähert. Dabei werden die Werte der einzelnen Komponenten bestimmt. Das verwendete numerische Verfahren ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (complex nonlinear least squares = CNLS) [173]. Idealerweise verhält sich das Impedanzmodell abhängig von der Frequenz genauso wie das physikalische System [163]. Ein Grundersatzschaltbild, bestehend aus ohmschen Widerständen und CP-Elementen, wie es zur Modellierung verwendet wird, ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Die Abbildung entspricht der von vielen Autoren verwendeten Anordnung dreier paralleler RC-Glieder [98, 99, 174, 175]. Das gezeigte Ersatzschaltbild kann in viele in der Literatur angeführte Formen überführt werden, da Ersatzschaltbilder nicht eindeutig sind und mathematisch parallele und serielle Verschaltungen ineinander überführt werden können [36]. Auch Barsoukov & Macdonald haben die gleichen Ergebnisse aus verschiedenen Modellen erhalten und konnten diese rechnerisch in andere Ersatzschaltbilder umrechnen [176]. Die Widerstände R_1 bis R_n werden in einem späteren Schritt mit den Prozessen in der Zelle in Verbindung gebracht und werden vom hoch- in den niederfrequenten Bereich aufsteigend gezählt.

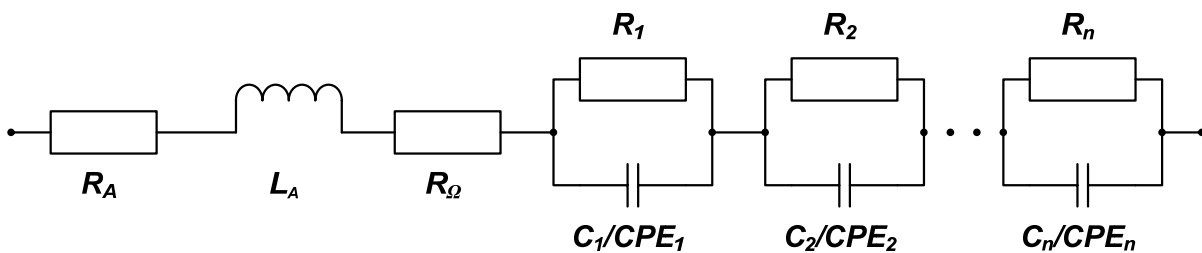


Abbildung 2-3: Ersatzschaltbild für die mathematische Anpassung der Impedanzspektren.

Die charakteristische Frequenz (Frequenzmaximum) einer Parallelschaltung aus RC berechnet sich aufgrund der Definition des CPEs von Zahner [177]:

$$f_{\max} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt[\alpha]{\frac{1}{R \cdot Q \cdot (2 \cdot \pi \cdot 1000)^{1-\alpha}}} \quad (2-64)$$

Alternativ wird in der Literatur oft auch ein Porenimpedanz-Modell zur Beschreibung der Elektroden verwendet [163, 172]. Das Porenmodell stellt ein Leitermodell für poröse Gas-Elektroden dar, bei denen die TPB über die gesamte Elektrode verteilt ist.

2.7.2 Simulation von Widerständen durch elektrochemische Modelle

Neben dem Einsatz von Ersatzschaltbildern können Impedanzspektren auch durch den Einsatz elektrochemischer Reaktionsdiffusionsmodelle angepasst werden [178]. Beispielsweise wurde im „state-space modelling“ Ansatz von Bieberle [91, 92] erstmalig ein elektrochemisches Modell verwendet, das eine Simulation von Impedanzspektren an Nickel-Pattern-Anoden ermöglicht. Die gute Übereinstimmung von Modell und Messdaten deutet auf die Eignung des Modells zur Beschreibung des Impedanzverhaltens hin. Der Nachteil ist gemäß den Autoren die Verwendung eines einzigen Ansatzes und die nur geringfügige Stabilität des Modells aufgrund der zahlreichen Gleichungen, resultierend aus parallelen Reaktionswegen. Als weiteren Nachteil des Modells kann gesehen werden, dass es keine katalytische Wirkung des Wasserdampfes einschließt (vgl. Kapitel 2.4.2).

Einen einfacheren Ansatz hat Sunde verfolgt, der eine auf der Theorie poröser Elektroden und der Perkolation basierte Monte-Carlo-Simulation durchgeführt hat, die ein dickenabhängiges Widerstandsverhalten der Elektrode ergab [95]. Mit einer ebenso einfachen Betrachtung des Elektroden/Elektrolytinterface mittels eines dreidimensionalen Netzwerks konnte Sunde in einer anderen Arbeit die Impedanz berechnen [179]. Aufgrund der Unvollständigkeit des Modells konnten damit allerdings nur Prozesse im niederfrequenten Bereich abgedeckt werden, die in ihrer Deutung außerdem zu hinterfragen sind. Ein weiterer Ansatz zur Simulation von Widerständen findet sich in Kapitel 7.3 dieser Arbeit.

2.8 Bilanzbetrachtung

Zur Betrachtung der Vorgänge in einer segmentierten Zelle ist es hilfreich, mit einem Bilanzmodell zu arbeiten. Das Bilanzmodell ist ein unabdingbares Werkzeug, das zur Erfassung der Wechselwirkungen der in einer Strömungsreihe aufeinander folgenden Segmente benötigt wird. Die Bilanzierung soll dabei der Einfachheit halber nur die Materialbilanz umfassen. Die Stoffkonzentrationen werden dazu verwendet, die Nernstsche Spannung, die Brenngasausnutzung, etc. entlang des Strömungsweges zu berechnen.

In Abbildung 2-4 ist der Bilanzraum bei einer Versorgung der Zelle mit einem Gemisch aus Wasserstoff, Stickstoff und Wasserdampf anodenseitig und mit Sauerstoff und Stickstoff kathodenseitig dargestellt.

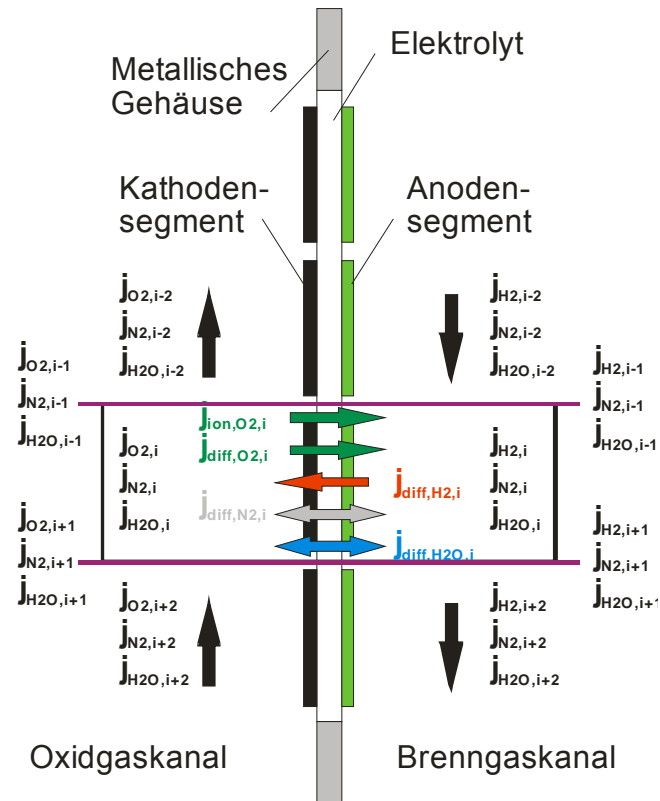


Abbildung 2-4: Bilanzelement der segmentierten SOFC.

Aus Vereinfachungsgründen werden in diesem Bilanzansatz die Konzentrationen an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrode nicht bestimmt, obwohl diese deutlich von den Bulkkonzentrationen abweichen können [51, 55]. Die Effekte der Limitierung der Versorgung der Elektroden werden anhand der vorgestellten Diffusionslimitierung (vgl. Kapitel 7.2) bei der Diskussion der limitierenden Effekte trotzdem berücksichtigt. Bei der Durchströmung der Zelle werden Bilanzelemente um jedes Segment gezogen und zusätzlich die Materialströme ($j_{k,i+1}$, $j_{k,i-1}$) zwischen den Segmenten erfasst. Anhand der Bilanzpunkte zwischen den Segmenten ist es möglich, die Brenngasausnutzung segmentbezogen anzugeben, während die gemittelten Konzentrationen der Komponenten k über das Segment ($j_{k,i}$), als arithmetischen Mittel der beiden Bilanzpunkte (Gleichung 2-68), für einen Vergleich mit den messtechnisch bestimmten Anteilen der Gaschromatographie (vgl. Kapitel 3.6) herangezogen werden. Innerhalb des Bilanzraumes eines Segmentes kommt es zu Diffusion von der Anoden- auf die Kathodenseite und umgekehrt. Außerdem kann ein ionischer Sauerstoffstrom von der Kathoden- auf die Anodenseite stattfinden. Die übertretenden Gase, die in der Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion (Gleichung 2-1) vorkommen, treten nur als Wasserdampf in Erscheinung, da auf der Kathodenseite Sauerstoff und auf der Anodenseite Wasserstoff im Überschuss vorliegen. Die gemäß des Reaktionsgleichgewichts über die Gibbs'sche Enthalpie (vgl. Gleichung 2-16) bestimmten Restgehalte der übertretenden Gase im Bereich vom 10^{-16} - 10^{-20} bar werden vernachlässigt.

Anhand der folgenden Gleichungen und der Betrachtung für das Element Sauerstoff sollen die Überlegungen zur Bilanzbetrachtung erklärt werden. Die Diffusion wird anhand des effektiven Diffusionskoeffizienten der Komponente k über den Elektrolyt bestimmt, während der ionische Teilchenstrom nur von dem äußeren Stromfluss I_i des Segments abhängt:

$$j_{\text{Ion},O_2,i} = \frac{I_i}{n \cdot F} \quad (2-65)$$

$$j_{\text{Diff},k,i} = \frac{-D_{\text{eff},k,\text{Elektrolyt}}}{\mathfrak{R} \cdot T} \cdot \frac{\Delta p_{k,\text{Elektrolyt}}}{d_{\text{Elektrolyt}}} \quad (2-66)$$

$$j_{O_2,i-1} = j_{O_2,i+1} - j_{\text{Diff},O_2,i} - j_{\text{Ion},O_2,i} \quad (2-67)$$

$$j_{O_2,i} = \frac{j_{O_2,i-1} + j_{O_2,i+1}}{2} \quad (2-68)$$

2.9 Prinzipien der Fehlerrechnung

In der Messtechnik ist der Begriff des „Fehlers“ nicht wie im Allgemeinen gleichbedeutend mit falsch (von Ergebnissen) oder Fehlverhalten (des Messenden), sondern gibt Ungenauigkeiten und Unsicherheiten der Messung wieder [180]. Nach Deutscher Industrie Norm (DIN) spricht man bei Fehlern von Abweichungen, Unsicherheiten werden als die Fehler bei der Angabe der Messergebnisse bezeichnet. Bei sämtlichen Messungen ist ein Fehler vorhanden, da keine Messung absolut genau ist. Da Messungenauigkeiten einen sehr großen Einfluss auf die Qualität von wissenschaftlichen Messungen haben, ist es notwendig, sie zu kennen und sie unter der Nebenbedingung der Angemessenheit so klein wie nur möglich zu halten. Messfehler werden allgemein in statistische und in systematische Fehler unterteilt. Bei statistischen Fehlern handelt es sich um eine stochastische Streuung um den Messwert, die durch häufige Wiederholung der Messung verringert werden können. Im Rahmen der Fehlerrechnung werden diese quantifiziert. Systematische Fehler sind Fehler die aufgrund der Eigenschaft eines Messgerätes, des Experimentators oder durch die Nichtberücksichtigung eines Einflussfaktors die Messungen immer in eine Richtung positiv oder negativ beeinflussen.

2.9.1 Statistische Fehler

Bei der Angabe eines Messwertes sollte immer dessen Genauigkeit mit angegeben werden. In dieser Arbeit werden die Fehler einmalig in Kapitel 4 angegeben. Damit ein Messwert statistisch abgesichert ist, muss die Messung n mal wiederholt werden. Der erhaltene Wert nennt sich Bestwert. Bei den in dieser Arbeit angegebenen Werten handelt es sich immer um Bestwerte.

$$x_{\text{Best}} = \frac{1}{n} \cdot \sum_n x_i \quad (2-69)$$

Da die alleinige Angabe des Messwertes nicht ausreicht, sollte bei wissenschaftlichen Messungen immer eine Unsicherheit mit angegeben werden. Diese Angabe kann als absolute Größe δx oder als relative Unsicherheit angegeben werden, wobei δx den wahrscheinlichen Be-

reich des Messwertes wiedergibt ($x_{\text{gemessen}} = x_{\text{Best}} \pm \delta x$). Die relative Unsicherheit erhält man durch die Division des wahrscheinlichen Bereichs durch den Bestwert.

Bei der Angabe von Bestwert und Unsicherheit muss auf die Angabe von signifikanten Stellen geachtet werden, da ansonsten eine nicht vorhandene Genauigkeit vorgetäuscht wird. Dabei gilt, dass die letzte signifikante Stelle des Bestwertes dieselbe Größenordnung hat wie die Messunsicherheit.

Als Maß für die Zuverlässigkeit der einzelnen Messwerte, die eine Art Streuung der Messwerte einer Messreihe um den Bestwert (zufällige Abweichung vom Bestwert) beschreibt, wird die Standardabweichung der Einzelmessung σ_x angegeben. Sie wird häufig als ‚mittlerer Fehler der Einzelmessung‘ bezeichnet,

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{Best}})^2} \quad (2-70)$$

Viele Messergebnisse werden aus mehreren Messsignalen und verschiedenen Messeinrichtungen bestimmt. Um den eigentlichen Messwert zu erhalten, ist eine mathematische Behandlung verschiedener Messwerte notwendig, womit sich die Frage der Fortpflanzung der Einzelfehler und des Gesamtfehlers des Messergebnisses stellt.

Bei der Bestimmung der Unsicherheiten ist in jedem Fall entscheidend, ob sie unabhängig und zufällig oder systematisch auftreten. Falls die Fehler abhängig sind und nicht zufällig, basiert die Rechnung in der einfachen Summe der Unsicherheiten. Falls sie unabhängig und zufällig sind, wird die quadratische Summe zur Ermittlung herangezogen.

Zur Vereinfachung wird an dieser Stelle nur die allgemeine Gleichung zur Berechnung von Unsicherheiten einer beliebigen Funktion angegeben. Vereinfachte Gleichungen finden sich in der einschlägigen Literatur [180].

Die gewünschte Größe q mit der Unsicherheit δq soll aus den gemessenen Werten x, \dots, z mit den zugehörigen Unsicherheiten $\delta x, \dots, \delta z$ berechnet werden. Wenn die Unsicherheiten unabhängig und zufällig sind, berechnet sich δq nach Gleichung 2-71. Die Unsicherheit δq ist auf jeden Fall nicht größer als die Summe der Einzelunsicherheiten (Gleichung 2-72).

$$\delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x} \cdot \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \cdot \delta z\right)^2} \quad (2-71)$$

$$\delta q \leq \left|\frac{\partial q}{\partial x}\right| \cdot \delta x + \dots + \left|\frac{\partial q}{\partial z}\right| \cdot \delta z \quad (2-72)$$

2.9.2 Systematische Fehler

Für systematische Abweichungen/ Fehler gibt es keine allgemeingültige Theorie, wie diese vermindert werden können. Das einzig anwendbare Prinzip systematischer Fehler ist, dass sie identifiziert und so lange vermindert werden müssen, bis sie wesentlich kleiner sind als die geforderte Präzision des Ergebnisses. Somit können diese Fehler nicht durch wiederholtes Messen aufgedeckt und eliminiert werden, insbesondere weil sie nicht direkt ersichtlich sind. Das Entfernen oder Vermindern dieser Ungenauigkeiten ist schwierig und kann nur durch systematische Überlegungen und die Überprüfung der Messeinrichtungen mit exakteren erfolgen – genauere Messgeräte sind jedoch oft nicht verfügbar. Eine praktikable Methode ist die Fest-

setzung von systematischen Fehlern für verschiedene Messgeräte [180]. Nur in diesem Falle ist der Effekt in Rechnungen quantifizierbar. Diese Vorgehensweise ist jedoch nicht begründbar und stellt deshalb nur die erwähnte praktische Arbeitsgrundlage dar. Der systematische Fehler wird in dieser Arbeit nicht für die Bestimmung der Fehleranteile eingeschlossen. Für die Deutung der Ergebnisse werden systematische Fehler jedoch als mögliche Erklärungsgrundlage herangezogen.

Für den Fall, dass alle das Messergebnis beeinflussenden systematischen Abweichungen $\delta y_{\text{sys},i}$ unabhängig voneinander sind, kann die quadratische Summe für die Berechnung dieser systematischen Unsicherheit δx_{sys} verwendet werden.

$$\frac{\delta x_{\text{sys}}}{x} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\delta y_{\text{sys},i}}{y} \right)^2} \quad (2-73)$$

2.9.3 Gesamtfehler eines Messergebnisses

Da durch die Berechnungen des Kapitels 2.9.1 der zufällige oder statistische Fehler bekannt ist und durch Überlegungen in dem vorherigen Kapitel ein Schätzwert für den systematischen Anteil geliefert wurde, lässt sich die Unsicherheit eines Messergebnisses δx nach Gleichung 2-74 bestimmen. Der systematische Fehler gewinnt insbesondere an Bedeutung, wenn der statistische Fehler durch eine hohe Zahl von Messungen weitgehend minimiert wurde. Dann stellt der systematische Fehler aufgrund der quadratischen Addition der jeweiligen Unsicherheiten die Untergrenze für den Gesamtfehler dar. Der systematische Fehler wird in dieser Arbeit aufgrund der Unwägbarkeiten bei dessen Bestimmung ausgeklammert.

$$\delta x = \sqrt{(\delta x_{\text{zuf}})^2 + (\delta x_{\text{sys}})^2} \quad (2-74)$$

3 Entwicklung des Messsystems und Experimente

Ortsaufgelöste Messungen sind weit verbreitet bei Niedertemperaturbrennstoffzellen, bei denen Kontaktwiderstände [181], Stromdichteverteilungen [182-188], Gaskomponentenverteilungen [189, 190], Impedanzen [191-193], Überspannungen oder Kombinationen der verschiedenen Messungen durchgeführt werden. Die Kombination der Messverfahren übersteigt meist die Zahl drei nicht [194]. Eine bewährte Kombination ist die Untersuchung der Stromdichteverteilung, des lokalen Anpressdrucks bzw. der Temperatur, der Kontaktwiderstände [191, 195] und deren gegenseitiger Beeinflussung. Bei der Darstellung mehrerer verschiedener Messungen gleichzeitig erfolgt jedoch meist keine gleichzeitige Untersuchung an einem Messsystem, was einen wesentlich höheren Erklärungsgehalt verspricht.

Im Bereich der SOFC sind lokalen Untersuchungen der Spannungen [55, 196], Stromdichten [196, 197] [196] und der Temperaturen [51, 198, 199] bekannt. GC-Messungen zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in Einzelzellen finden sich auch in der Literatur [10]. Jedoch kombiniert keines der Messsysteme die Untersuchung all dieser Messparameter in einem einzigen System. Ein Messsystem, das die Bestimmung von lokalen und integralen Strömen, Spannungen, Impedanzen, Temperaturen und Gaskonzentrationen ermöglicht, wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt [200-206].

Das ortsaufgelöste Messsystem dieser Arbeit geht auf Vorentwicklungen im Bereich der Messung einzelner Spannungen an SOFC zurück [55]. Auch wurden erste Messungen der Temperaturverteilung und der Stromdichteverteilung durchgeführt [207, 208]. Um jedoch das Ziel eines mehrfach einsetzbaren Messsystems zu erreichen, in dem SOFC aus verschiedenen Fertigungsverfahren mit verschiedenen Zelldicken schnell und reproduzierbar eingebaut und charakterisiert werden können, war eine weit reichende Neuentwicklung notwendig. Gleichzeitig sollte das System möglichst praxisnah Zellen für mobile Anwendungen charakterisieren können, wodurch zusätzliche Anforderungen an das System zu stellen sind.

Durch die Anforderung an ein praxisnahes System konnten nur metallische Gehäusekomponenten eingesetzt werden. Damit die Segmente unterschiedliche Messsignale liefern können, müssen diese elektrisch voneinander isoliert werden, was durch eine Isolationsbeschichtung des Stahls erreicht wird. Dem möglichen Einsatz für ein mobiles System wird durch eine hohe Thermoschockbeständigkeit der Isolations- und Dichtschicht Rechnung getragen. Durch den wiederholten Einsatz des Messgehäuses bei verschiedenen Charakterisierungen müssen die Eigenschaften auch während mehrerer 1000 Betriebsstunden erhalten bleiben. Die entwickelten Isolationschichten wurden deshalb mit neuartigen Testständen hinsichtlich der geforderten Eigenschaften untersucht (Kapitel 3.1). Durch den flexiblen Höhenausgleich zur Anpassung an verschiedene Zelldicken war auch die Entwicklung bzw. der Einsatz eines neuen Dichtsystems notwendig (Kapitel 3.2). Eine gesonderte Optimierung musste der Messaufbau hinsichtlich der Impedanzmessung erfahren (Kapitel 3.3), da bei Hochtemperaturmessungen keine optimalen Messbedingungen für niederohmige Objekte vorliegen und somit die Höhe der Messfehler den eigentlichen Messwert übersteigen kann. Die Vorarbeiten münden in dem Design des Messkopfes im Aufbau 1 (Kapitel 3.4), der eine reine kathodische Segmentierung darstellt. Dieser wird in vielen Eigenschaften und einer zusätzlichen anodischen Segmentierung vom Aufbau 2 übertroffen (Kapitel 3.5). Die eingesetzten Messkomponenten am Teststand und die verschiedenen Betriebsweisen sind Thema des Kapitels 3.6. In den Kapiteln 3.7 und 3.8 werden der Ablauf einer Messung und weitere eingesetzte Messverfahren beschrieben.

3.1 Isolationsschichten

Die Isolationsschichten stellen eine zentrale Komponente im ortsauflösenden Messsystem dar. Sie ermöglichen die betriebssichere Trennung der elektrischen Messsignale jedes einzelnen Segments, d.h. sie verhindern Kurzschluss- und Austauschströme in der leitfähigen Bipolarplatte zwischen den Segmenten.

Die Schichten wurden mit dem Plasmabeschichtungsverfahren (PS-Verfahren) auf dem Substratmaterial abgeschieden. Durch die geeignete Kombination der thermischen und mechanischen Eigenschaften des Grund- und Beschichtungswerkstoffes kann die Lebensdauer eines Bauteils erhöht oder ihm erst bestimmte Eigenschaften ermöglicht werden [209]. Für das ortsauflösende Messsystem wird ein leitfähiges Grundmaterial mit einer verschleißfesten aber hauptsächlich bei hohen Temperaturen isolierenden Beschichtung versehen. Durch die dünne Auftragung der Schicht können grundlegende Eigenschaften des Materials CroFer22APU, das auch identisch in Brennstoffzellen-Stacks eingesetzt wird, z.B. die Wärmeleitfähigkeit, erhalten werden. Die Schichtdicke und viele weitere Parameter bestimmen neben dem Material die Eigenspannungen [55, 209] und damit die Ausfallwahrscheinlichkeit im Einsatz, z. B. die Widerstandsfähigkeit gegenüber Thermoschocks.

Diese Werkstoffempfindlichkeit kann mittels verschiedener Parameter beschrieben werden, die je nach den vorgegebenen Randbedingungen gültig sind. Für einen unendlich großen, also idealen Wärmeübergang beschreibt der Parameter R_S den maximalen Temperatursprung ΔT_{CR} , den ein Material ohne Schaden überstehen kann [210]:

$$R_S = \frac{\sigma_c \cdot (1 - \nu)}{\alpha \cdot E} = \Delta T_{CR} \text{ [K]} \quad (3-1)$$

Die Poisson-Zahl ν gibt das Verhältnis zwischen Längendehnung und Querkontraktion an. Je kleiner R_S ist, desto größer wird die Thermoschockempfindlichkeit. σ_c ist die kritische Spannung, bei deren Überschreiten der Bruch des Materials folgt. α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient und E der Elastizitätsmodul. Für einen konstanten Wärmeübergang wird die Gleichung mit der Wärmeleitfähigkeit λ erweitert [210]:

$$R_S' = \frac{\lambda \cdot \sigma_c \cdot (1 - \nu)}{\alpha \cdot E} = \lambda \cdot R_S \text{ [W/m]} \quad (3-2)$$

Bei einem Vergleich der verschiedenen Beschichtungsmaterialien zur Herstellung der Isolationsschichten kann dem stabilisierten Zirkoniumdioxid die höchste Widerstandsfähigkeit zugesprochen werden (vgl. Tabelle 3-1). YSZ wird aufgrund seiner Thermowechselbeständigkeit bereits für Kolben in Verbrennungsmotoren eingesetzt [211]. Erfolgt jedoch der Einbezug der Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung 3-2 (R_S'), sind andere Materialien zu bevorzugen. Die Wärmeleitfähigkeit spielt insbesondere dann eine Rolle, wenn eine lokale Wärmequelle vorliegt, wie z.B. in einem Brennstoffzellensystem der Ort der elektrochemischen Reaktion. Bei einer mangelnden Wärmeleitfähigkeit kann es zu lokaler Überhitzung und zu starken Temperaturgradienten im Material kommen, wodurch ein erhöhtes Risiko für das Versagen des Materials besteht. Neben den betrachteten Parametern spielt auch die Schichthaftung auf dem Substrat eine wichtige Rolle.

Neben dem Einsatz von reinen Isolationswerkstoffen wurde auch der kombinierte Einsatz von Glaslotfolie, die sowohl Dicht- als auch Isolationsfunktion übernimmt, und Isolations-schichten untersucht. Dadurch soll die Zuverlässigkeit der Isolation erhöht werden. Denn bei der Glaslotfolie kann es durch lokale Unebenheiten beim Fügen des Systems zu Kurz-schlüssen kommen. Bei einer darunter liegenden Isolations-schicht ist ein Versagen der Isolati-onswirkung nahezu ausgeschlossen. Für den Schichtverbund ist jedoch die Frage der Haftung und der chemischen Kompatibilität zu klären.

Um Extremsituation, die im Laufe des Brennstoffzellenbetriebs auftreten können, ef-fektiv nachzuempfinden, werden in dieser Arbeit alle Materialien mit Hilfe eines Thermo-shockmessstands überprüft. Nach einer mechanischen Sichtprüfung folgt dann anschließend die elektrische Charakterisierung, die Auskunft über die Eignung des Materials für das ortsauf-lösende Messsystem ermöglicht. Auch ein späterer Einsatz der im Rahmen dieser Arbeit ent-wickelten Isolations-schichten für Serienbrennstoffzellen ist denkbar.

Tabelle 3-1: Wärmeleitfähigkeit, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Werkstoffempfind-lichkeit der im Rahmen dieser Arbeit für den Einsatz im ortsauflösenden Messsystem untersuchten Isolationsmaterialien bei verschiedenen Temperaturen [210].

Werkstoff	Größe/ Einheiten	$\lambda_{100^\circ\text{C}}$	$\alpha_{30-1000^\circ\text{C}}$	$R_{S\ 100^\circ\text{C}}$	$R_{S'\ 100^\circ\text{C}}$	$R_{S\ 1000^\circ\text{C}}$	$R_{S'\ 1000^\circ\text{C}}$
		W / K cm	$10^{-6} / \text{K}$	K	W / cm	K	W / cm
Aluminiumoxid Al_2O_3		7,2	8,8	37	2,7	40	0,6
Magnesiumoxid MgO		8,6	13,5	22	1,9	26	0,45
Al_2MgO_4 Spinell		3,6	7,6	32	1,15	32	0,45
Yttriumoxid-stabilisiertes Zir-koniumdioxid – $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2$		0,47	10,0	66	0,31	53	0,29

3.1.1 Herstellung

Die Herstellung der Schichten erfolgt mit den Vakuumplasmaspritzverfahren (VPS-Verfahren) und den in Tabelle 3-1 beschriebenen Materialien. Zur Beschreibung von Plasmen, Plas-maspritzverfahren und VPS sei auf die einschlägige Literatur [212-215] verwiesen. Da das VPS eine Vielzahl an einstellbaren Parameter besitzt, ist eine Optimierung sehr zeitaufwändig und/oder erfordert viel Erfahrung und/oder eine statistische Versuchsplanung. Für die Herstel-lung der Schichten wurde auf eine Vielzahl von Vorstudien im Rahmen dieser Arbeit, die sich mit der erfolgreichen Herstellung von segmentierten Zellen auf metallischen Trägersubstraten [216-218], neuartigen Anoden [219] und dichten Elektrolyten [157] beschäftigt hat, und auf Literatur zur Herstellung keramischer Spritzschichten [220] zurückgegriffen. Die in den Ar-beiten eingeschlossenen Studien über Elektrolytwerkstoffe (insbesondere YSZ) sind aufgrund der Verwandtheit der Anwendung und dem möglichen Einsatz als Isolations-schicht direkt für die Parameterstudien dieser Arbeit zu gebrauchen. Die ausgewählten Plasmaspritzparameter sind in Tabelle 3-2 hinterlegt.

Tabelle 3-2: Parametersätze zur Herstellung der Isolations-schichten mit dem Vakuumplas-maspritzverfahren an der VPS-Anlage DC1 des DLR [221]-

VPS-Parametervariation	Plasmabildende Gase [SlpM]	Brenner-leistung	Druck	Abstand vom Sub-strat	Überfahr-geschwindigkeit
Parameterstudie 1	42 Ar/ 3 H ₂	22 kW	200 mbar	120 mm	125 mm/s
Parameterstudie 2	35Ar/ 4H ₂	30 kW	130 mbar	220 mm	400 mm/s

3.1.2 Thermoschock und strukturelle Untersuchungen

Bei einem Thermoschock werden die untersuchten Komponenten einer möglichst raschen Änderung der Temperatur unterzogen. Die dabei zentrale Idee ist die Praxisnähe des Aufheiz- oder Abkühlverhaltens. Da die durchgeführten Untersuchungen in die Entwicklung der Brennstoffzellen für mobile Anwendungen eingebettet waren, spielt nur eine schnelle Aufheizung von Raum- auf Betriebstemperatur eine Rolle. Beim Abkühlen wirkt sich die umgebende Isolierung auf die Abkühlgeschwindigkeit aus, die entsprechend langsam ist. Da geforderte Aufheizzeiten im mobilen Bereich [19, 27, 222] von 2-20 Minuten das gesamte System betreffen, muss jede einzelne Komponente diese Vorgaben übererfüllen. Außerdem kann durch schnellere Aufheizung eine erhöhte Ausfallwahrscheinlichkeit früher entdeckt werden. Zur Feststellung des Schadensbilds und der Vorgänge bei den Thermoschocks wird auf optische (Mikroskopie, optische Sichtprüfung) und strukturelle Verfahren (Röntgendiffraktometrie, EDX-Analysen) zurückgegriffen.

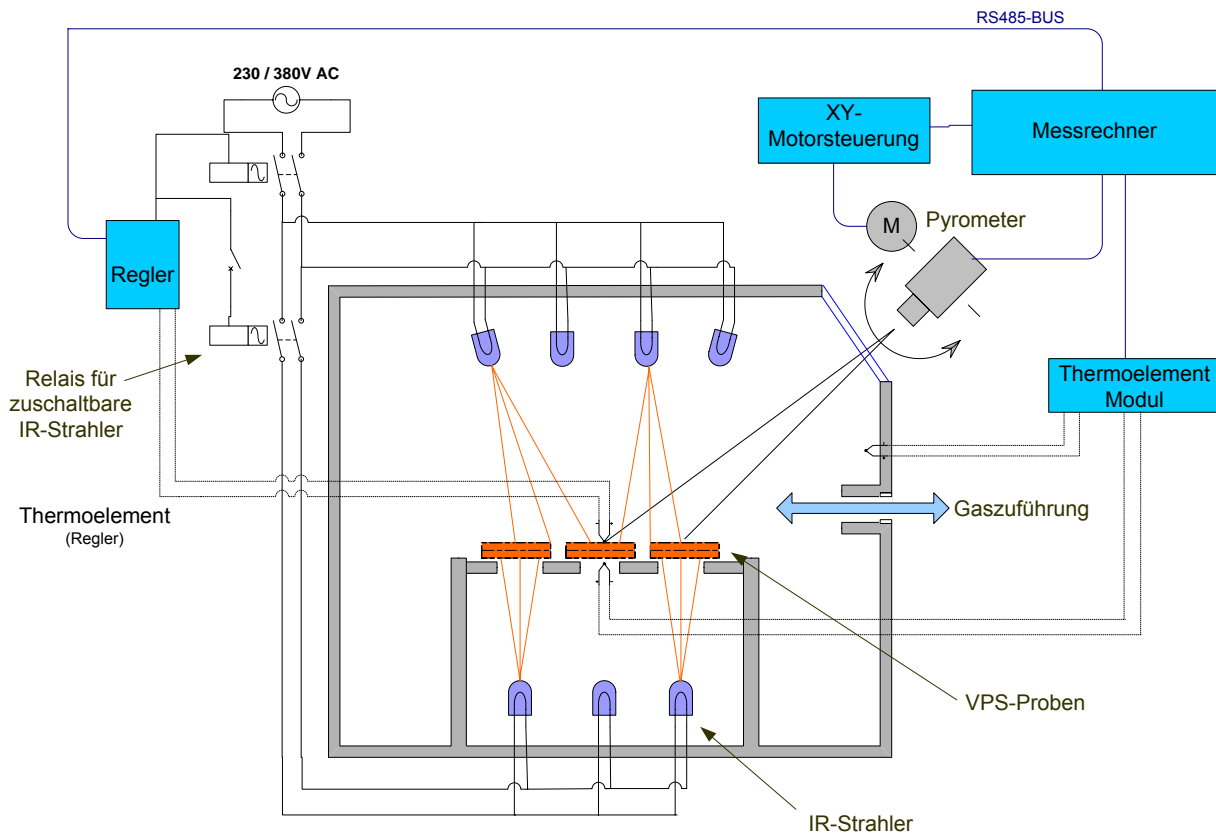


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau des konzipierten Infrarot-Thermoschock-Teststandes.

In dieser Arbeit wurde mit zwei Verfahren die schnelle Aufheizung realisiert: durch einen Infrarotstrahlungsofen und durch die VPS-Anlage. Der in dieser Arbeit konzipierte und aufgebaute Infrarotstrahlungsofen ermöglicht eine Aufheizung von Raumtemperatur auf 800 °C bei Brennstoffzellenkassetten [3, 18, 19, 55] und Metall-Schichtstrukturen mit Metaldicken bis 2 mm innerhalb von bis zu 50 Sekunden. Ähnliche Raten wurden bereits von Kendall & Prica [223] erreicht. Die Aufheizgeschwindigkeit ist hauptsächlich von dem Absorptions- und Emissionsverhalten der aufgetragenen Schichten abhängig. Der schematische Aufbau des Ofens ist

in Abbildung 3-1 zu sehen. Neben den Infrarotstrahlungslampen enthält der Ofen ein Pyrometer, das so gewählt wurde, dass der spektrale Messbereich nur geringfügig von der direkten Strahlung der Lampen beeinflusst wird und das über eine x-y-Steuerung die 9 Probenplätze abtastet und somit zeitnah Rückmeldung über die Oberflächentemperatur der Probe ermöglicht. Thermoelemente überwachen zeitgleich die Proben- und verschiedene Ofentemperaturen. Eine spezielle Auflage im Ofen ermöglicht dabei auch die beidseitige Bestrahlung der Proben, die zu einem homogeneren Wärmeeintrag ins Material führt. Eine auf Agilent VEE-basierende Steuerung ermöglicht die automatisierte Durchführung von Rampen und damit den Serienversuch einer Vielzahl von Thermoschocks. Lediglich die Sichtprüfung auf Beschädigung der Proben muss manuell erfolgen. Für den detaillierten Aufbau sei auf die Arbeit von Dachs [224] verwiesen. Die VPS-Versuche wurden an der VPS-Anlage DC1 des DLR in Stuttgart durchgeführt [148, 153, 221, 225].

Mit dem Plasmastrahl sind Aufheizgeschwindigkeiten von 10-12 Sekunden von Raumtemperatur auf 800 °C möglich, während beim Thermoschockofen 50 Sekunden eine charakteristische Zeit darstellen. Hinsichtlich der Ergebnisse sei bereits hier auf die zusammengefasste Bewertung der Schichten in Tabelle 3-4 verwiesen.

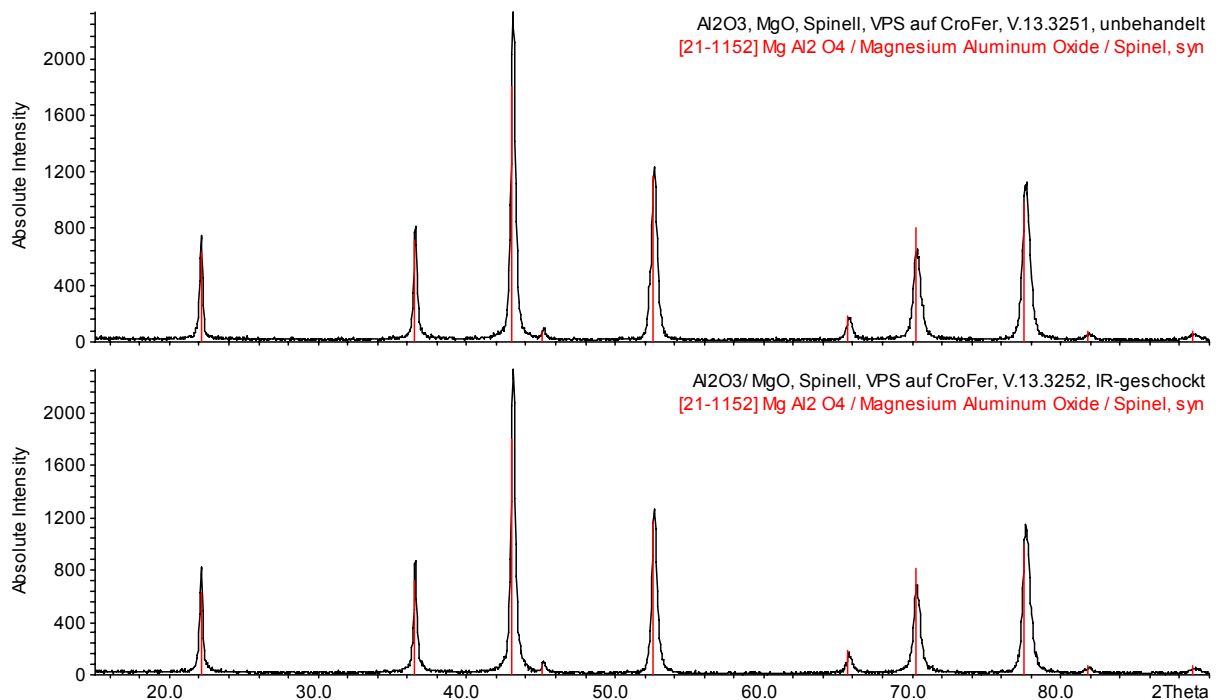


Abbildung 3-2: Röntgendiffraktogramme von unbehauelter und IR-geschockter $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -Probe.

Beispielhaft sei hier als strukturelle Untersuchung die Röntgendiffraktometrie angeführt. Von den Aluminiumoxid-basierten Werkstoffen verändert sich die Kristallstruktur des untersuchten $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ bei thermischer Behandlung, während die Kristallstruktur des in Abbildung 3-2 gezeigten $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ während des Infrarot- als auch des Plasmathermoschocks unverändert bleibt. Außerdem wurde die Schicht über die Röntgendiffraktometrie als Al_2MgO_4 -Spinellschicht identifiziert. Damit wird eine wichtige Voraussetzung für die Dauerstabilität der Isolation erfüllt: eine Veränderung während des Betriebs findet nicht statt. Schichten, die Phasenumwandlungen aufweisen, müssen hingegen durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung in eine bei Betriebstemperatur stabile Schicht überführt werden, was aufgrund des begrenzten Einsatzbereichs des verwendeten Stahls (Substrat) nicht immer möglich ist.

3.1.3 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung fand in einem Kammerofen, der mit Messplätzen für 1 cm² große Proben ausgerüstet ist, statt. Dabei wurden Doppelmessplätze im selben Ofen verwendet. Durch eine Doppelmessung soll die statistische Unsicherheit verringert werden. Einer der dabei verwendeten Aufbauten ist in Abbildung 3-3 zu sehen. Das CroFer-Substrat, respektive Probenblech wird durch eine Schweißung mit der Messleitung verbunden, während die VPS-Schicht durch den Einsatz von Pasten und verschiedener leitfähiger Netze flächig kontaktiert wird. Druckstempel ermöglichen die Untersuchung des Einflusses des Anpressdruckes auf den Widerstand. Der Einfluss war bei Isolationsschichtuntersuchungen nicht vorhanden, wenn leitfähige Pasten eingesetzt wurden. Beim Einsatz von Netzen variierten mit dem Anpressdruck die Anzahl der Kontaktstellen (vgl. Kapitel 5.2) und damit der sogenannte Engewiderstand als resultierender Widerstand der Querschnittsflächen der Kontakte [226]. Bei den Untersuchungen wurde somit auch die Kontaktierung variiert und der Einfluss des Kontaktierungsgestricks separat untersucht. Zum Einsatz kamen verschiedene Netze (Ni-Netz, Pt-Netz) und verschiedene Pasten (LSM-Paste, Pt-Paste).

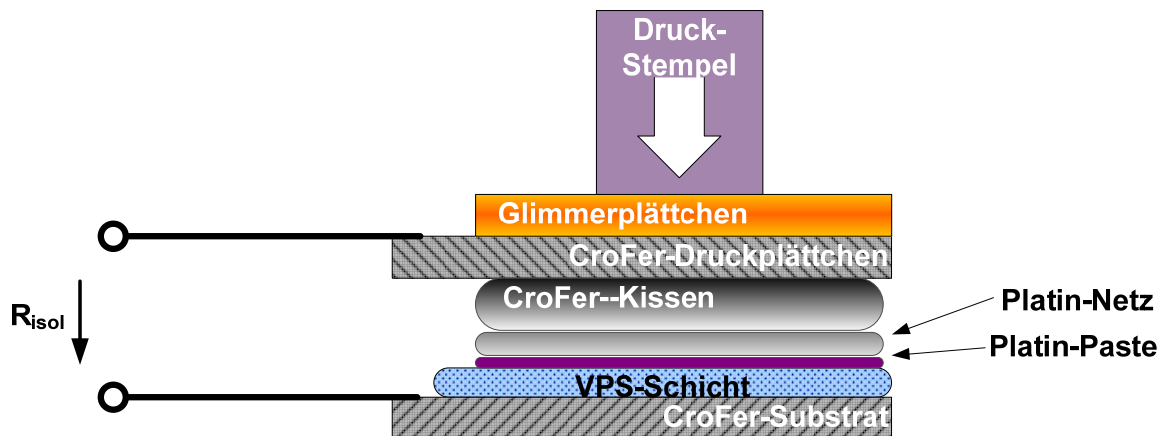


Abbildung 3-3: Exemplarischer Versuchsaufbau zur Messung der Isolations- und Kontaktwiderstände.

Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung der Schichten sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst. Da alleine die Lagenzahl keine signifikanten Aussagen für die Isolationswiderstände liefern konnte, wurde noch zusätzlich die charakteristische Schichtdicke bestimmt. Bei einer Zunahme der Lagenzahl kommt es zuerst zu einem überproportionalen Anstieg des Widerstands. 30 Lagen konnten nicht mit allen Materialien aufgetragen werden, da die Schichthaftung nicht gewährleistet war. Bei YSZ konnten unter 30 Lagen keine guten Isolationswerte erzielt werden. Der Grund für den überproportionalen Anstieg ist, dass mit 5 oder 10 Lagen oft noch nicht zuverlässig eine gleichmäßige Schicht aufgetragen werden konnte, die eine flächige Isolierung ermöglicht hätte. Dies ist auf Unebenheiten im Substrat und ein ungleichmäßiger Schichtauftrag bei der Herstellung zurückzuführen. Am Besten schneidet aus Sicht der elektrischen Isolierung das Al₂O₃ ab. Die dotierten Materialien zeigen immer ein geringeres Isolationsvermögen.

Nach den Thermoschocks konnten oft höhere Isolationswiderstandswerte festgestellt werden. Insbesondere das Al₂O₃ zeigte einen deutlichen Anstieg des Widerstands nach der thermischen Behandlung. Grund hierfür waren sich ausbildende Risse, die parallel zur Ober-

fläche verlaufen sind und zu einer von außen unsichtbaren Beschädigung der Schicht geführt haben. Da die Schichten nicht mehr flächig verbunden sind, steigt der Isolationswiderstand an.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der Widerstandsmessung der Isolationsschichten in Abhängigkeit der Lagenzahl und der Schichtdicke.

Schichtmaterial	Al ₂ O ₃ /MgO		Al ₂ O ₃ /TiO ₂		Al ₂ O ₃		YSZ	
	R/kΩ·cm ²	d/μm	R/kΩ·cm ²	d/μm	R/kΩ·cm ²	d/μm	R/kΩ·cm ²	d/μm
5 Lagen	35	20	15	20	20	15	–	–
10 Lagen	50	30	85	40	60	28	–	–
20 Lagen	150	86	145	85	280	80	–	–
30 Lagen	130	120	–	–	–	–	35	64

3.1.4 Ergebnis der Isolationsschichtuntersuchungen

Die Ergebnisse der Isolationsschichtuntersuchungen sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Unter Berücksichtigung der drei Kategorien Isolationswiderstand bei 800 °C, VPS-Schichthaftung und Thermoschockbeständigkeit überzeugt am meisten der MgAl₂O₄-Spinell. Die graduelle, qualitative Unterscheidung der Ergebnisse in der Tabelle soll die relative Vorteilhaftigkeit der Materialien im Vergleich zu den Ansprüchen von Seiten des Aufbaus wiedergeben. Insbesondere die VPS-Schichthaftung, die abgesehen vom Material stark von der Vorbehandlung der Probenoberfläche abhängt, ist eine wichtige Kenngröße. Alle Proben wurden für diese Untersuchung gleich vorbehandelt. Aufgrund der Geometrie der Bipolarplatte muss auf den parallel zum Plasmastrahl ausgerichteten Flächen mit Winkel aufgespritzt werden. Dabei kann nicht vermieden werden, dass die planaren, senkrechten Flächen mit weiteren Lagen an Schichtmaterial versehen werden. Insgesamt weisen somit die Flanken nur 15 Lagen während die planaren Flächen bereits mit 50 Lagen versehen sind. Damit ist die Schichtlagenzahl als eine kritische Komponente aufgrund der Eigenheit der Herstellung zu benennen. Die höhere Stabilität des MgAl₂O₄-Spinells konnte auch durch die strukturellen Untersuchungen bestätigt werden. Unter den Nebenbedingungen der Herstellung ist es das einzige Material, dass eine Langzeitstabilität im Betrieb aufweisen kann.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse und nach Überprüfung der Eignung der verschiedenen Isolationsschichtmaterialien ist der MgAl₂O₄-Spinell für den Einsatz im segmentierten Messsystem ausgewählt worden. Da die Aussagen auf kurzen Testreihen beruhen ist die statistische Unsicherheit hoch. Allerdings konnten die Ergebnisse der Widerstandsmessung durch Isolationsmessung der Gehäusekomponenten (vgl. Abbildung 3-4) verifiziert werden.

Tabelle 3-4: Ergebnisse der Charakterisierung verschiedener Isolationsschichtmaterialien auf Crofer22APU-Substraten. Isolationswiderstände sind gemittelt aus den Werten bei 800 °C des ersten Thermozyklus. * Ergebnisse beruhen auf nur 2 Thermoschockversuchen, Beschichtung mit 10 Lagen.

Material 20 Lagen	Isolations- widerstand	VPS-Schichthaftung	Thermoschock- beständigkeit
Al ₂ O ₃	> 210 kΩ·cm ²	Bis 20 Lagen	Ca. 30 Zyklen
Al ₂ O ₃ / TiO ₂	> 150 kΩ·cm ²	Bis 20 Lagen	> 40 Zyklen
Al ₂ O ₃ / MgO	> 200 kΩ·cm ²	Bis 50 Lagen	> 40 Zyklen
Glaslot AF45mod	> 120 kΩ·cm ²	-	Ca. 30 Zyklen*

3.2 Dichtmaterial

Die Dichtmaterialien wurden in dieser Arbeit hinsichtlich der Eignung für das ortsauflösende Messsystem untersucht. Da das System praxisnah ausgelegt wurde, musste neben der Untersuchung des Isolationsverhaltens und der Leckdichtigkeit auch die Beständigkeit bei thermischen Zyklen betrachtet werden. Insbesondere die Komplexität des beidseitig segmentierten Messaufbaus (vgl. Kapitel 3.5) und die daraus resultierenden Anforderungen an die permanente Dichtung der Anodenseite haben zur Betrachtung von Mehrkomponenten-Dichtsystemen geführt. Als Dichtungswerkstoffe können Glimmerdichtungen [227-229], Glaslote [230-232] und keramische, nicht schwindende Dichtpasten zum Einsatz kommen [224, 233].

Insbesondere durch die Erweiterung des segmentierten Messsystems auf eine beidseitige Segmentierung (vgl. Kapitel 3.5) wurde ein Dichtungssystem benötigt, das reversibel arbeitet, d.h. bei dem die eingesetzten metallischen Komponenten im Teststand verbleiben können. Um dies zu erreichen, sind zwei Wege möglich: Einerseits der Einsatz eines vollständig reversiblen Systems, das in erweitertem Umfang Toleranzen von mindestens 50 µm ausgleichen muss. Andererseits der Einsatz eines kombinierten Systems, bei dem das Absetzen der Zellen (Kontaktierung und Dichtung der Zellen) wie bisher durch das Glaslot bewerkstelligt wird und eine zweite Dichtungskomponente die reversible Funktion der Dichtung übernimmt und somit bei den angrenzenden Flächen nahezu keine Rückstände hinterlässt

Die Forderung nach thermischer Zyklierbarkeit rückt Glimmerdichtungen in den Fokus [234], die jedoch aufgrund der hohen Dichtkräfte für den gewählten Aufbau als nicht geeignet erscheinen. Neben dem in Tabelle 3-4 betrachteten Glaslot AF 45 mod. des Fraunhofer IKTS in Dresden sind weitere Dichtwerkstoffe untersucht worden. Der Vergleich von verschiedenen Glaslotfolien [216], Dichtpasten [224] und Golddichtungen [235] hinsichtlich der Leckrate, des Isolationsverhaltens und der Thermozyklenbeständigkeit im Rahmen dieser Arbeit hat das Glaslot AF45 mod. als einzig zuverlässiges Dichtmaterial herauskristallisiert. Die mit dem Glaslot bestimmten Leckraten betragen $1,72 \cdot 10^{-5} - 3,78 \cdot 10^{-5} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Da aufgrund der komplexen Einbauten während des Fügeprozesses [148] ein elektrischer Kurzschluss möglich ist, wurde an kritischen Stellen eine weitere isolierende Schicht eingeführt. Das austauschbare Schichtsystem wurde dabei aufgrund der guten Erfahrungen von Dinnes [236] mit einem gasdruckbefüllten Wills Ring® aus Inconel 600 realisiert [237]. Dieser Ring wurde speziell an die Dimensionen des ortsauflösenden Messsystems angepasst und ist aufgrund des verwendeten Materials für Abdichtungen bis 850 °C geeignet. Seine Nickelbeschichtung erhöht dabei die materialschlüssige Abdichtung. Die Vorgaben des Herstellers an den Anpressdruck können nur im kalten Zustand beim Aufbau des Systems eingehalten werden. Im Betrieb erfolgt die Pressung durch Gewichte oder durch spezielle Hochtemperaturverschraubungen. Zum Detailaufbau sei auf das Kapitel 3.5 verwiesen.

3.2.1 Mehrkomponenten-Systeme

Wie weiter oben erläutert wurde, soll durch den gleichzeitigen Einsatz einer Isolationsschicht, die mit dem Plasmabeschichtungsverfahren aufgebracht wird, und des Glaslots neben der zuverlässigen Dichtung auch eine absolut verlässliche elektrische Isolierung bei den widrigen Bedingungen des ortsauflösenden Messsystems (Unebenheiten) gewährleistet werden.

Bei der Charakterisierung eines Verbundes aus CroFer22APU-Bipolarplatte mit aufgespritzter MgAl_2O_4 -Schicht und Glaslotfolie AF45 mod. stellt sich ein konstanter Endwiderstand von $0,76 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ein, der im Vergleich zu den Innenwiderständen der SOFC (ca. $1 \Omega\cdot\text{cm}^2$) sehr groß ist. Die Werte wurden durch Rechnung und unter Berücksichtigung der Fläche auch weitgehend bestätigt [224]. Mit signifikanten elektronischen Leckagen über das Schichtsystem aus Glaslot und Isolationsschicht ist in einer SOFC somit nicht zu rechnen. Für das Glaslot konnten im Schichtverbund mit der Isolationsschicht die gleichen Leckraten erreicht werden wie bei einem direkten Einsatz auf Stahl.

3.3 Optimierung des Aufbaus hinsichtlich der Impedanzmessungen

Die elektrische Impedanzspektroskopie (EIS) ist heute ein leistungsfähiges Werkzeug für die Charakterisierung elektrochemischer Feststoffsysteme, wie beispielsweise die SOFC [163]. Bei niederohmigen Systemen können parasitäre Effekte, insbesondere bei hohen Frequenzen, die eigentliche Messung deutlich überlagern. Als Fehlerursachen sind „common mode interference“ und Koppelinduktivitäten zu nennen [37, 238]. Im Falle der Koppelinduktivitäten spricht Boananos von seriellen Streukomponenten, von denen insbesondere die Induktivität schwer eliminiert werden kann [239]. Der erste Fehler kann durch die Optimierung des Messinstruments und durch die Verwendung von dicken und kurzen Messleitungen unterdrückt werden. Aufgrund des zur Verfügung stehenden Messsystems mit der Impedanzanlage IM6 von Zahner elektrik GmbH & Co. KG (vgl. Kapitel 3.6) und des Aufbaus im heißen Ofenbereich besteht hierbei nur begrenzter Spielraum. Die Koppelinduktivitäten, die sich durch eine Gegeninduktivität im Impedanzspektrum ausdrücken können, werden durch die geometrische Anordnung des Messobjekt und der Messleitungen bestimmt. Deshalb musste bei der Entwicklung des Messsystems besondere Vorsicht auf die korrekte Leitungsführung der Messleitungen, insbesondere im heißen Bereich gelegt werden [172]. Auch der Messkopf selbst (vgl. Kapitel 3.4 und 3.5) musste geometrisch optimiert werden. Die induzierten magnetischen Felder der Stromleitungen werden am wirkungsvollsten durch eine Verdrillung des Leitungspaares kompensiert, da dadurch der rückfließende Strom mit seinem Feld dem Feld der Zuleitung entgegengerichtet ist [238]. Weiterhin sollten die spannungsführenden Leitungen in einer möglichst großen Distanz von den Stromleitungen und ihrerseits verdrillt angeordnet werden. Dadurch wird einem Einwirken von magnetischen Feldern, die auch aus anderen externen Ursachen, wie z. B. dem Ofen resultieren können, vorgebeugt. Im heißen Bereich konnte eine Verdrillung zwar nicht realisiert werden, jedoch sind die Leitungen für Strom und Spannung paarweise parallel geführt und vom jeweils anderen Typ räumlich getrennt. Dies führte auch zu einer entsprechenden Minimierung des von dem Leitungspaar aufgespannten Feldes durch Integration der Messleitungen in den Messkopf (vgl. Abbildung 3-6). Die Berechnung der magnetischen Flussdichten und Berechnungsansätze für die Koppelinduktivität finden sich bei Patz [240]. Da die parasitäre Induktivität der Zuleitungen nicht vollständig eliminiert werden können [241], sollte eine Korrektur der Induktivität erfolgen [172]. Entsprechende Betrachtungen finden sich in Kapitel 4.2.2.

Für eine zuverlässige Separierung der anodischen und kathodischen Teileffekte einer SOFC bieten sich drei Elektrodenmessungen an, wobei die Anordnung der Elektroden eine zentrale Rolle spielt [37, 242-244]. Als optimale Anordnung wird die so genannte Luggin-Probe bezeichnet, die zentral in einer Vertiefung des Elektrolyts platziert wird [245]. In dem segmentierten Messaufbau wurde für diese Arbeit keine Referenzelektrode verwendet, die eine

direkte Aufteilung der Impedanz in den anodischen und kathodischen Anteil ermöglicht. Prinzipielle Möglichkeiten bieten sich bei entsprechender Gestaltung der Elektroden [245-248] unter Rückgriff auf die Einbringung eines zusätzlichen Spannungsabgriffs bzw. einer zusätzlichen Referenzelektrode (vgl. Kapitel 3.5). Aufgrund der geringen Dicke des Elektrolyts ist eine Luggin-Probe geometrisch nicht unterbringbar, weshalb besondere Aufmerksamkeit auf den Versatz der Referenzelektroden gegeneinander gelegt werden sollte [37, 239].

3.4 Aufbau 1: Kathodisch segmentierter Messkopf

Der so genannte Aufbau 1 stellte die erste Entwicklungsstufe des ortsauflösenden Messsystems nach den Vorarbeiten von Finkenwirth [55] und den assoziierten Arbeiten von Kuhn und Eberhard [207, 208] dar. Im Gegensatz zu den vorherigen Messaufbauten, die eine orts aufgelöste Messung von Strom, Spannung und Temperatur ermöglichten, ist der Aufbau 1 deutlich fortgeschritten (vgl. Abbildung 3-4). Die wesentliche Verbesserung ist die optimierte Messleitungsführung der Strom- und Spannungsleitungen im Gehäuse des Materials CroFer22APU (vgl. Kapitel 2.6), die erstmals zu deutungsfähigen Impedanzspektren bei ortsauflösenden Systemen im Bereich der SOFC geführt haben. Weitere Verbesserungen betreffen den Einsatz eines optimierten Gehäuses, das anstatt 6 mm des normalen Gehäuses ohne Segmentierung nun verhältnismäßig geringe 18 mm in der Höhe aufweist und durch die planare Form mit derselben Gewichtsbelastungseinrichtung auch für Stacks eingesetzt werden kann. Frühere Messaufbauten hatten Dicken von 60 mm und sind aufgrund der abweichenden Wärmekapazität nur bedingt mit dem Standardgehäuse ohne Segmentierung vergleichbar. Außerdem konnten im Messsystem dieser Arbeit neben plasmabeschichteten Zellen [216] auch sinterkeramisch hergestellte Einheiten vermessen werden [217]. Bei dem Design wurde nur eine kathodische Segmentierung durchgeführt, die Anode war unsegmentiert und befand sich in jedem Moment auf einem einheitlichen Bezugspotenzial. Im Gegensatz zu den Messeinrichtungen der anderen, zuvor erwähnten Arbeiten konnte eine hohe Zuverlässigkeit bei Messungen des Segmentstroms und der Temperatur bewerkstelligt werden. Durch das überarbeitete Design war außerdem ein Ein- und Ausbau des Messsystems an einem Tag möglich. Gleichzeitig sollte mit dem Design eine Integration von Gaskapillaren auf die Anodenseite erfolgen, um die lokalen Gaskonzentrationen im Strömungskanal entnehmen zu können und damit die Brenngasumsetzung entlang des Strömungsweges zu beobachten. Die Integration der Gaskapillaren über Glaslot erwies sich aufgrund der unkontrollierbaren Undichtigkeiten als nicht gangbarer Weg und kompensierte die Vorteile in der Aufbauzeit vollständig, wodurch ein Aufbau sich über Wochen hinzog [216]. Die Gaszuführung erfolgt über einen Gaszwischenraum mit einem Fingerverteiler gleichmäßig parallel an alle Segmente. Es werden im Gegenstrombetrieb zwei Einströmöffnungen und eine Ausstromöffnung verwendet. Damit ist der Einströmquerschnitt doppelt so groß wie der Ausstromquerschnitt.

Der wesentliche Nachteil des Aufbaus 1 neben dem Problem der Integration der Gaskapillaren ist eine verfälschte Bestimmung des lokalen flächenspezifischen Widerstands an den Segmenten ($\text{area specific resistance} = \text{ASR}$) bei einigen Zellkonfigurationen. Dabei wird durch den Einbezug einer höheren elektrochemisch aktiven Fläche der ASR unterschätzt. Dieses Problem trat bei allen Zellen mit einer hohen Querleitfähigkeit an der Anode auf: metallsubstratgetragene Zellen, anodentragene Zellen und teilweise unsegmentierte elektrolytgetragene Zellen. Die besten und zuverlässigsten Ergebnisse wurden durch elektrolytgetragene, beid-

seitig segmentierte Zellen erreicht. Durch die Konfiguration des Aufbaus 1 können kathodische und anodische Impedanzeffekte nicht aufgelöst werden.

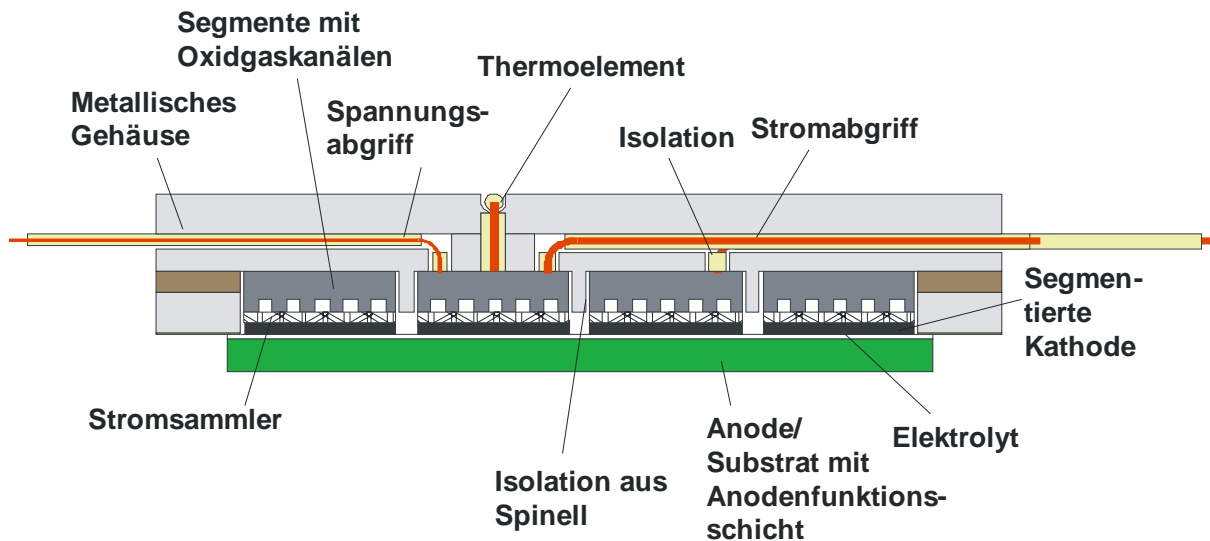


Abbildung 3-4: Schema des Aufbaus 1 mit ausschließlich kathodischer Segmentierung des metallischen Messkopfes. Bei diesem Aufbau war die anodische Kontaktierung unabhängig von der Segmentierung der Zelle an der Anode durchgängig, d. h. es herrschten einheitliche Bedingungen der Spannung an der Anode.

3.5 Aufbau 2: Kathodisch und anodisch segmentierter Messkopf

Die Weiterentwicklung des Aufbaus 1 erfolgte durch den Aufbau 2. Dieser verwendet weiterhin den Messkopf zur kathodischen Segmentierung des Aufbaus 1 (vgl. Abbildung 3-4). Der Aufbau 2 basiert jedoch auf einem vollständigen Neudesign des Messgehäuses aus Cro-Fer22APU und der anodischen Basisplatte. Durch dieses Neudesign liegt eine beidseitige Segmentierung vor. Da der neue Aufbau durch eine intelligente Kombination der Dichttechnik (vgl. Kapitel 3.2) einen Verbleib der vorherigen Grundplatte [148] im Teststand erlaubt, kann eine zuverlässige Integration der Gaskapillarrohre zur Bestimmung der Gaskonzentrationen an der Anodenseite durch Schweißverbindungen erreicht werden (vgl. Abbildung 3-5). Durch die optimierte Führung der Impedanzmessleitungen in der Grundplatte der Anodenseite konnten die Messsignale erneut verbessert werden (vgl. Kapitel 4.2.2). In Abbildung 3-5 ist auch die Isolierung der anodischen Segmente von der Grundplatte durch die Spinellschicht und das Glaslot skizziert. Durch diese Materialkombination konnten bei Betriebstemperatur Isolationswiderstände von größer 1 k Ω erreicht. Dieser Wert liegt unterhalb des in Kapitel 3.2.1 angegebenen Wertes, da eine zusätzliche Verringerung des Isolationswiderstands entlang des gesamten Weges der Spannungsleitungen, der Stromleitungen und der Gaskapillaren stattfindet. In die kathodischen Messsegmente ist zusätzlich ein Thermoelement in ein Sackloch eingeführt, das die Bestimmung der mittleren Segmenttemperatur ermöglicht. Die Kontaktierung der Kathode erfolgt durch Aufdrucken einer LSM-Leitfähigkeitspaste (LSP16, Empa Dübendorf) und Einlegen von Pt-Netzen im feuchten Zustand. An das Segment werden direkt Pt-Netze aufgepunktet, so dass bei ausreichendem Anpressdruck eine Berührung der Pt-Netze verschiedener Dicke vorliegt. An der Anodenseite erfolgt die Kontaktierung mit dem besonders geeigneten Nickelnetz [249].

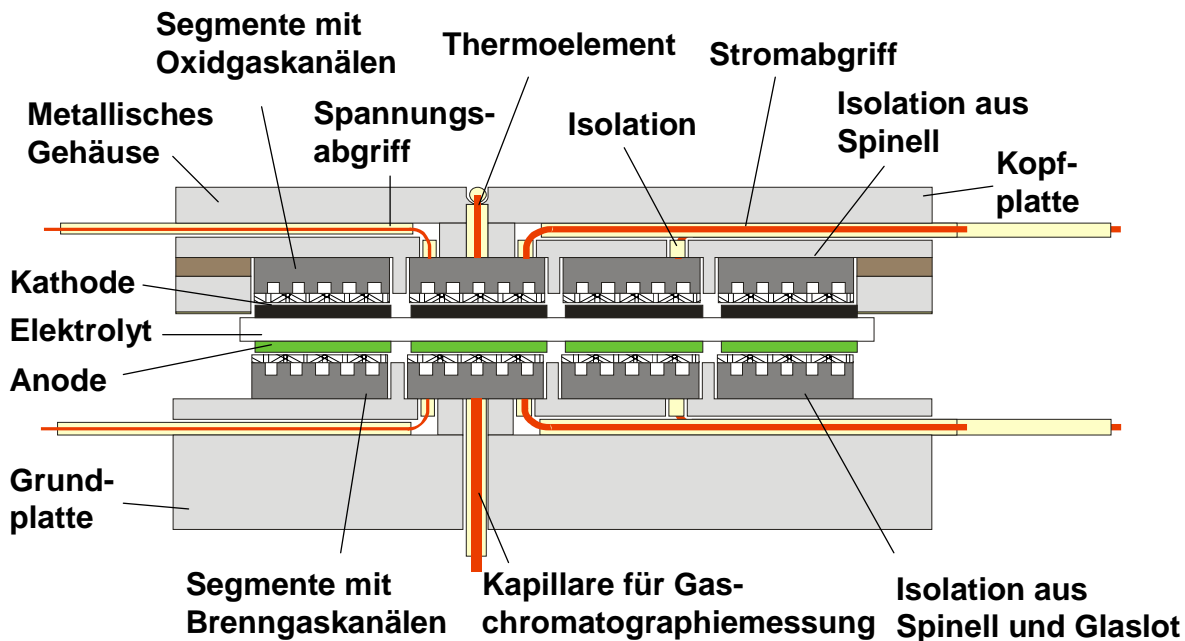


Abbildung 3-5: Schema des Aufbaus 2 mit anodischer und kathodischer Segmentierung des metallischen Messkopfes. Durch den Verbleib des anodischen Teils des Messkopfes im Teststand konnte eine dauerhafte und zuverlässige Integration der Gaschromatographiekapillaren erreicht werden.

Der ofeninterne Aufbau ist in einer Explosionsdarstellung in Abbildung 3-6 nochmals detaillierter dargestellt. Dabei ist die Grundplatte hervorzuheben, in der der gasdruckbefüllte Dichtring eingelegt wird. Darauf folgt der Dichtrahmen, der in der Höhe an die Zelldicke angepasst werden kann. Durch die Höhenanpassung lassen sich jegliche Arten von Zellen vermessen. Auf den Dichtrahmen wird das Glaslot aufgebracht, das einen formschlüssigen Verbund mit der Kopfplatte und der Zelle bildet. Dadurch kann der Anodengasraum zuverlässig vom Kathodengasraum separiert werden. Abschließend wird der Kathodenmesskopf zur orts aufgelösten Charakterisierung aufgesetzt. Sowohl in die Grund- als auch in die Kopfplatte sind Gasverteiler eingearbeitet, die für eine relativ gleichmäßige Verteilung des Gases in die parallel angeordneten Gaskanäle sorgen. Die Stege zwischen den Segmenten sind etwas abgesenkt und werden mit keramischen Faserplatten aufgefüllt, um einen Gasvolumenstrom über die Stege zu verhindern. Details zum Aufbau und Einbau von Zellen können der Arbeit von Fertl [237] entnommen werden. Details zu der Konstruktion des Messsystems sind bei Fürbas [250] zu finden. Da der gasdruckbefüllte Dichtring zum Erzielen der Dichtfunktion eine Anpresskraft benötigt, wird der Aufbau, noch ohne Zelle, zu Beginn der Messung mit einem Spannsystem gequetscht. Dadurch kommt es zu einer Kaltverformung des Dichtrings, der anschließend im heißen Betrieb mit einer einfachen Gewichtsauflage von 30 kg dicht gehalten werden konnte. Alle Gehäusekomponenten (Grundplatte, Dichtrahmen, Kopfplatte, Kathodenmesskopf und Messsegmente) sind aus dem Material CroFer22APU gefertigt.

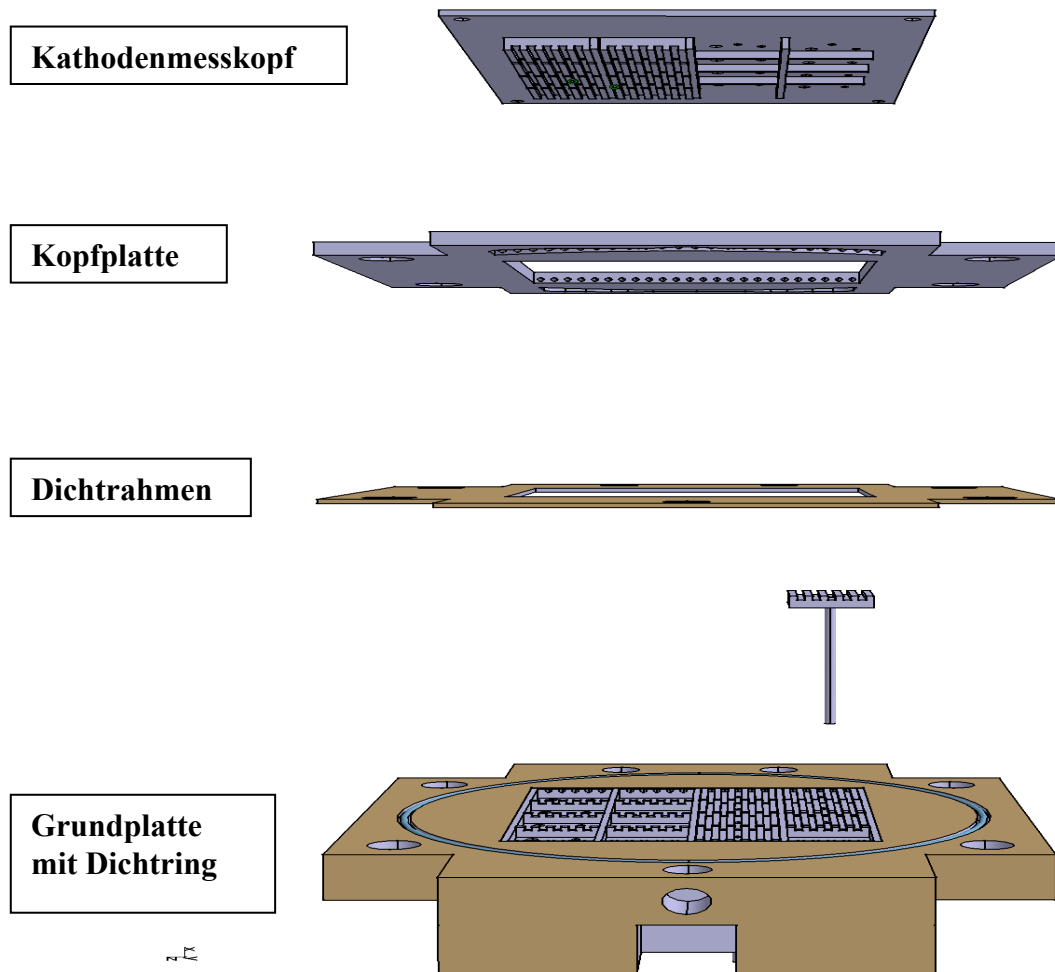


Abbildung 3-6: Explosionsdarstellung des metallischen Aufbaus 2.

In Abbildung 3-7 ist eine weitere Besonderheit des Messaufbaus dargestellt. Bei einer Durchbohrung der metallischen Segmente der Kopfplatte kann direkt eine Messleitung auf die Kathodenoberfläche geführt werden. Anhand der Differenz zwischen dem Spannungssignal der Kathodenoberfläche und des eigentlichen Spannungssignal des Segments kann der Kontaktwiderstand zwischen Segment und Kathode berechnet werden.

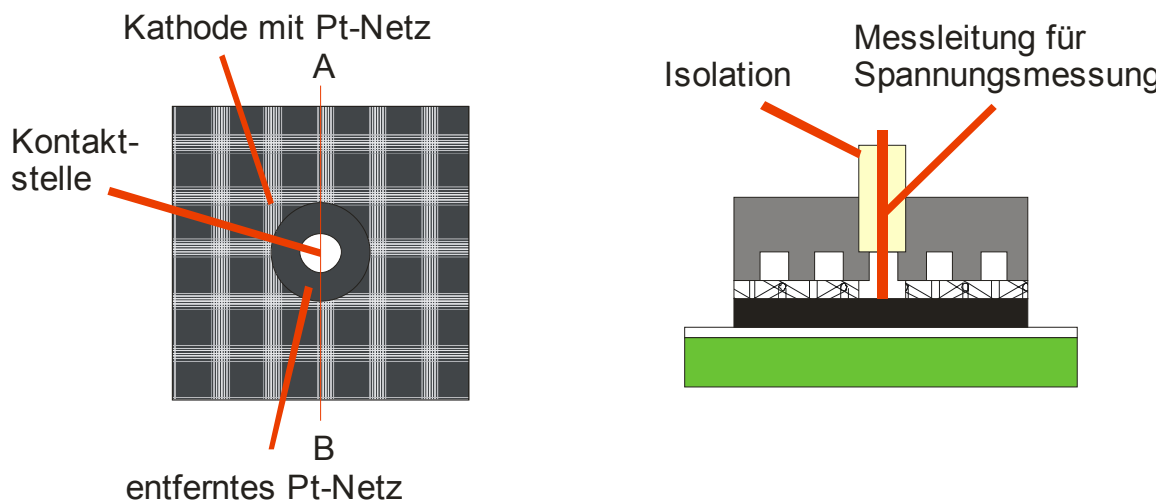


Abbildung 3-7: Aufbau der Kontaktwiderstandsmessung.

3.6 Teststand mit Messkomponenten

Der segmentierte Messaufbau setzt sich aus einer Vielzahl verschiedener Messsysteme zusammen, die zentral über eine Softwareoberfläche verwaltet und überwiegend gesteuert werden. In Abbildung 3-8 sind alle beteiligten Messsysteme inklusive einer Skizzierung des Messaufbaus im heißen Bereich dargestellt. Der detaillierte Aufbau im heißen Bereich wird in den Kapiteln 3.4 und 3.5 vorgestellt.

Der PC für Messumschaltung, Datenerfassung und Auswertung übernimmt die zentrale Steuerungsfunktion. Dort ist eine eigens im Rahmen dieser Arbeit erstellte MS Access Datenbank für die Messdatenerfassung und die spätere Auswertung hinterlegt. Die Datenbank steuert die Umschaltung zwischen Impedanzanlage, Strom-Spannungsmessung und Messung der offenen Zellspannung (vgl. Abbildung 3-9) automatisiert durch die Einbindung der Steuerungssoftware Agilent VEE 6.1, für die eigens eine Oberfläche für die orts aufgelöste Auswertung entwickelt wurde. Durch ein weiteres Kommandosignal wird die Messung im Falle der Impedanzspektroskopie und der offenen Zellspannung automatisch gestartet; im Falle der Strom-Spannungskennlinie ist nur ein zusätzliches Signal am Teststand mit WinCC Software notwendig. Die automatisierte Steuerung ist durch das erstellte Skript der Zahner elektrisch-Impedanzanlage in der Programmiersprache andiBASIC möglich, das das Ein- und Auslesen von Daten über das Netzwerk und damit die individualisierte Steuerung und Rückgabe der Datenwerte an die MS Access Datenbank ermöglicht. Die Datenbank zeichnet sowohl sämtliche Betriebspunkte, und damit die Abfolge der Messungen, als auch die Eckdaten der Messungen, wie Spannung, Strom und Temperatur, auf. Später kann durch einfache Auswahl in Drop-Down-Menüs die Auswertung in Excel wiederum für Strom-Spannungskennlinien und Impedanzen sowohl integral als auch orts aufgelöst erfolgen. Neben der Steuerung der Umschaltung erfolgt durch die der Datenbank untergeordnete Agilent VEE 6.1-Software die orts aufgelöste Darstellung der Temperatur, Spannung, Stromdichte, Leistungsdichte und/oder des Spannungsabfalls, die durch zwei Agilent Multimeter 34970A mit 6 Messkarten erfasst werden. Weiterhin kann über die Software die so genannte „Hochgeschwindigkeitsmessung“ gestartet werden, bei der zwei 16-fach Multiplexerkarten der Agilent-Messgeräte 250 mal pro Sekunde den Kanal wechseln können und damit eine höhere zeitliche Auflösung ermöglichen.

Das Impedanzmesssystem besteht aus mehreren Anlagenkomponenten. Die Impedanzanlage IM6 wird mit einem Messbereich von 10 μHz – 8 MHz und einer möglichen Amplitude von 1 - 1000 mV angegeben. Die Stromgenauigkeit des Potentiostaten, der bis 3 A Belastung aufprägen kann, beträgt dabei $\pm 0,5\%$ bei einem Strom $< 200\text{ mA}$ und $\pm 1\%$ bei einem Strom $> 200\text{ mA}$. Der Power Potentiostat PP240 kann Ströme bis zu 40 A darstellen. Die Stromgenauigkeit beträgt dabei $\pm 0,25\%$, die Genauigkeit des Spannungssignals $\pm 0,1\%$ oder $\pm 1\text{ mV}$. Die Obergrenze des Messbereichs ist 150 kHz. Die Impedanzmessung erfolgt mit einer 4-Punktmessanordnung, die den geringen Widerständen des Messobjektes gerecht wird [166]. Das Impedanzmesssystem und das Zusammenwirken der einzelnen Komponenten wird in Kapitel 3.6.1 weiter beschrieben.

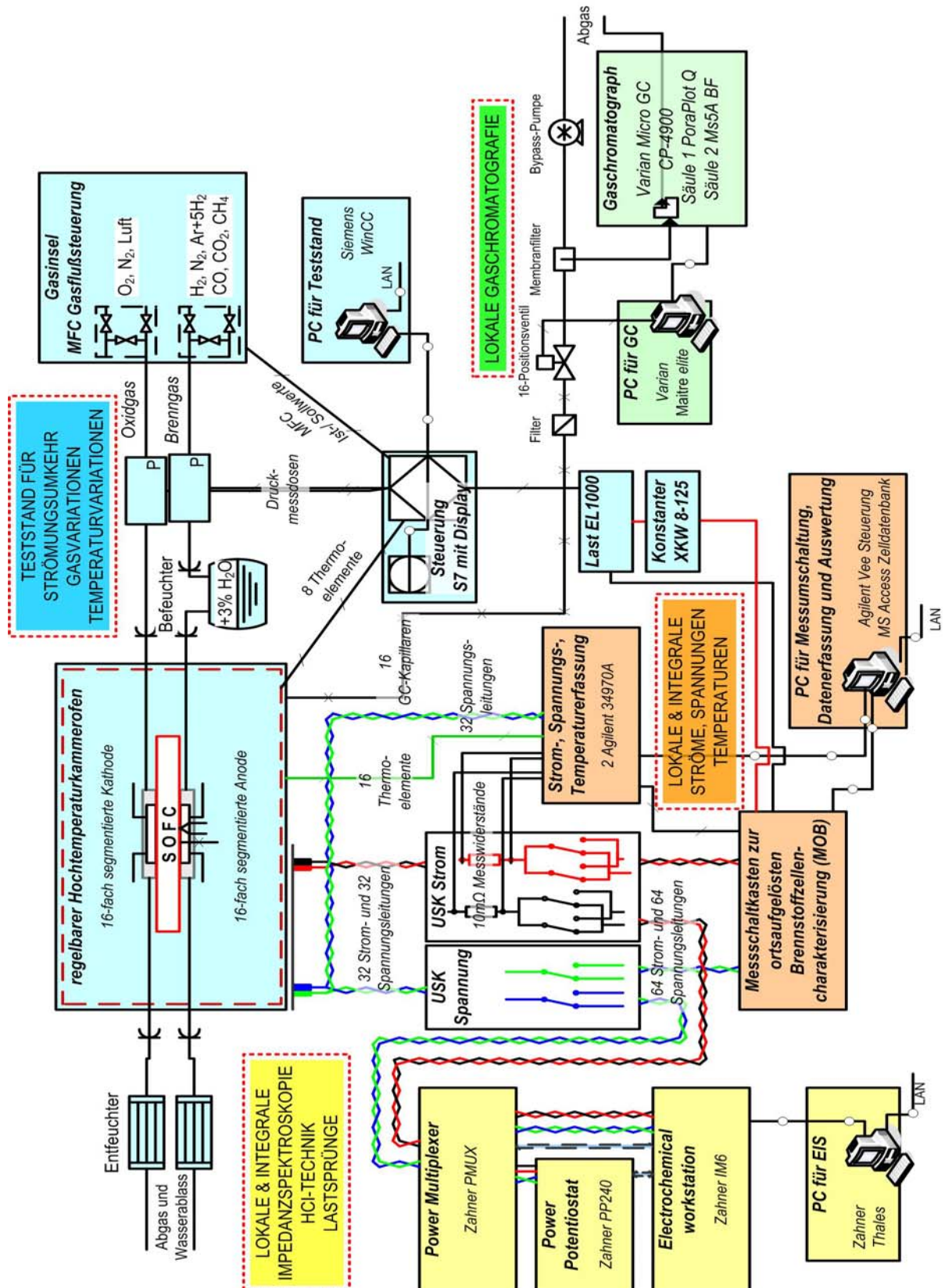


Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau des ortsauflösenden Messsystems mit den wichtigsten Komponenten.

Für die Messung der integralen Strom-Spannungskennlinien wird auf eine elektronische Last EL1000 von Zentro Elektrik, Pforzheim und einen Spannungskonstanter XKW 8-125 von Xantrex, Burnaby, zurückgegriffen. Der Aufbau enthält hierzu zwei so genannte Mittelwert-

bildnerkarten, die aus den Spannungssignalen der einzelnen Segmente an jeder Elektrode ein synthetisches Messsignal generieren, das den Mittelwert aller Einzelspannungen darstellt und als Steuerungssignal für die elektronische Last des Teststands dient. Die Mittelwertbildnerkarten bestehen dabei aus Widerständen und Signalverstärkern. Durch hohe Eingangswiderstände im Bereich einiger $k\Omega$ wird eine gute Trennung der Messsignale auch bei gleichzeitiger Impedanzmessung erreicht. Der Strom der Einzelsegmente wird über den Messschaltkasten zur orts aufgelösten Brennstoffzellencharakterisierung (MOB) zusammengefasst. Die meisten Komponenten sind in dem Teststand DLR 5 untergebracht, der außerdem die Mass Flow Controller (MFC) zur Mischung verschiedener Brenngas- und Oxidgasgemische, eine weitere Messwerterfassung und die Steuerung der Gasflüsse, der Last und die Überwachung der Sicherheitsfunktionen über die WIN CC Softwareoberfläche beinhaltet. Eine autarke Sicherheitsüberwachung erfolgt über eine Siemens Simatic S5 95 U SPS, in der die Notabschaltfunktionen hinterlegt sind, um den Teststand jederzeit in einen sicheren Betriebszustand zu überführen. Das Gas wird nach einer optionalen Befeuchtung im Gegenstrom über die Zelle geführt, wobei innerhalb von Sekunden durch Schnellkupplungen ein Wechsel der Strömungsrichtung möglich ist. Das Abgas wird anschließend entfeuchtet und gelangt in den Abzug.

Die Gaschromatographiemessung erfolgt an 16 Messpunkten und ist in den 16 Segmenten der Anodenseite des Aufbaus 2 untergebracht (vgl. Kapitel 3.5). Die 16 Gaskapillaren führen über eine Grobfilter in ein 16-fach Multipositionsventil, das automatisiert über eine Softwareroutine des Gaschromatographen geschaltet werden kann. Von dort wird eine einzelne Leitung in den Membranfilter geführt, der für flüssiges Wasser undurchlässig ist. Durch die angeschlossene Bypasspumpe wird ständig Gas aus dem Testaufbau entnommen und mit dem flüssigen Wasser von der Membran des Filters weggeführt. Im Falle einer Analyse erfolgt 20 Sekunden lang eine Probenentnahme durch den Gaschromatographen auf der trockenen Seite des Filters, wobei die Probe durch den Filter gesaugt wird. Der Mikrogaschromatograph CP 4900 von Varian Inc., Palo Alto, ist für die Gasanalyse und die gesamte Steuerung zuständig. Die Analyse einer Probe dauert 90 Sekunden, zu denen eine Vorpumpzeit von 50 Sekunden der Bypasspumpe und 20 Sekunden der GC-Pumpe zu addieren sind. Mit dem Gaschromatographen können über zwei Säulen und das Trägergas Argon die Gase N_2 , H_2 , O_2 , CO , CH_4 , CO_2 , H_2S , COS und sämtliche Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kettenlänge von C8 bestimmt werden. Die Kalibrierung erfolgt automatisch über ein weiteres Multipositionsventil mit Kalibriergasen von Air Liquide, Griesheim. Die Analyse aller Segmente ist nach einem Startsignal ebenso vollautomatisch. Die Genauigkeit der Bestimmung erreicht bis zu 1 ppm.

3.6.1 Verschaltung der Komponenten und des Teststands

Die Vielfalt an Messmöglichkeiten erfordert bei der segmentierten Messung den Einsatz einer automatisierten Messumschaltung, die sowohl ein zuverlässiges Umschalten zwischen den verschiedenen Messmodi als auch eine nur geringfügige Beeinflussung der Messung selbst gewährleistet. Deshalb wurde nach der Mitentwicklung, Optimierung [208, 216] und Modifikation des MOB ein zusätzliches Umschaltsystem benötigt. Der MOB führt die Stromleitungen der 16 Segmente jeweils auf Anoden- und Kathodenseite auf einer Leitung zusammen, die mit der elektronischen Last des Teststands verbunden ist. Die Umschaltung der drei möglichen Messmodi wird mit den so genannten Umschaltkästen (Abbildung 3-9) realisiert, die für Strom und Spannung unterschiedlich ausgeführt wurden. Dies resultiert aus den verschiedenen An-

forderungen an die Qualität hinsichtlich des Impedanzmesssignals, an die Strombelastbarkeit beim Stromsignal und die Anzahl an Schalterstellungen. Die Umschaltung wird durch Relais realisiert. In den Stromumschaltkästen sind zusätzlich 10 m Ω Hochpräzisionswiderstände (Typ: S14 A-N-R010-E14K2-0.1; Isabellenhütte, Dillenburg) untergebracht, mit deren Hilfe der elektrische Strom bestimmt werden kann. Der detaillierte Aufbau der Umschaltkästen wird in anderen Arbeiten abgehandelt [250, 251]. Die drei Modi sind:

- Impedanzmessung: Die Zelle ist mit der Impedanzanlage verbunden.
- Strom-Spannungskennlinie: Die Zelle ist mit dem MOB und damit mit dem Teststand verbunden.
- OCV-Messung: Die Stromleitungen sind galvanisch getrennt. Das Spannungssignal wird lokal und integral erfasst.

Die Steuerung der Umschaltung erfolgt durch IC-Bausteine und eine digitale Agilent Messschaltkarte automatisiert über die Agilent VEE Software. Neben den hier behandelten „Hauptumschaltungen“ eröffnet das Impedanzmesssystem weitere Schaltmöglichkeiten.

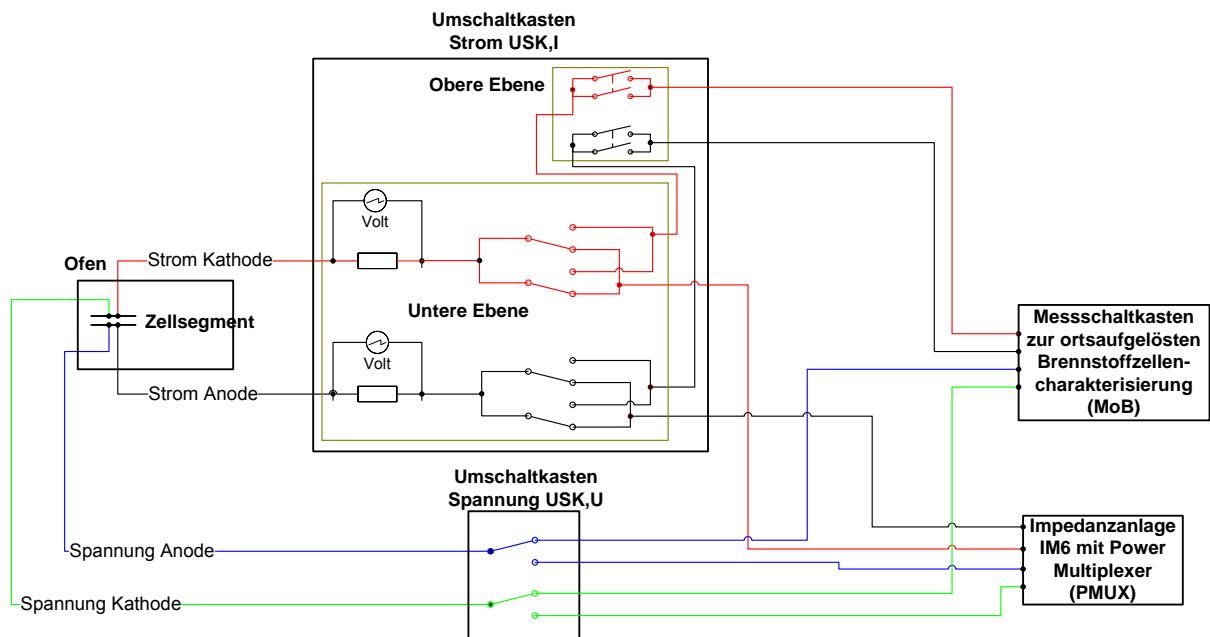


Abbildung 3-9: Schema der Verschaltungsmöglichkeiten zwischen den drei möglichen Messmethoden: Impedanz, $U(i)$ -Kennlinie und OCV-Verteilung.

Der in Abbildung 3-10 dargestellte Aufbau der Impedanzmessung ermöglicht die Bestimmung der Impedanzen der gesamten Zelle oder eines einzelnen Segments durch eine Steuerung über die Zahner Anlagensoftware. Dabei kann zwischen zwei Modi unterschieden werden. In Modus 1 sind alle Segmente parallel geschaltet und werden über den PP240 charakterisiert. Eine direkte Verbindung zwischen der Impedanzanlage IM 6 und der Zelle besteht nicht. Mittels der Kombination aus IM6 und PP240 erfolgt die Impedanzmessung der gesamten Zelle (alle angeschlossenen Messkanäle des Power Multiplexers [PMUX] gleichzeitig). Im Modus 2 wird ein Segment aus dem Verbund herausgeschaltet und direkt mit der IM6 verbunden. In diesem Messmodus erfolgt durch den PP240 eine gemeinsame Gleichstrom-Hintergrundbelastung aller Segmente, die im Verbund verbleiben. Bei Impedanzmessung bei OCV ist der PP240 ausgeschaltet. Zeitgleich erfolgt nun die Charakterisierung des Segments bei Belastung oder

OCV über die IM6. Durch den zweiten Messmodus kann also eine lokale Charakterisierung einzelner Segmente bei einem relativ einheitlichen Spannungszustand der Zelle erfolgen.

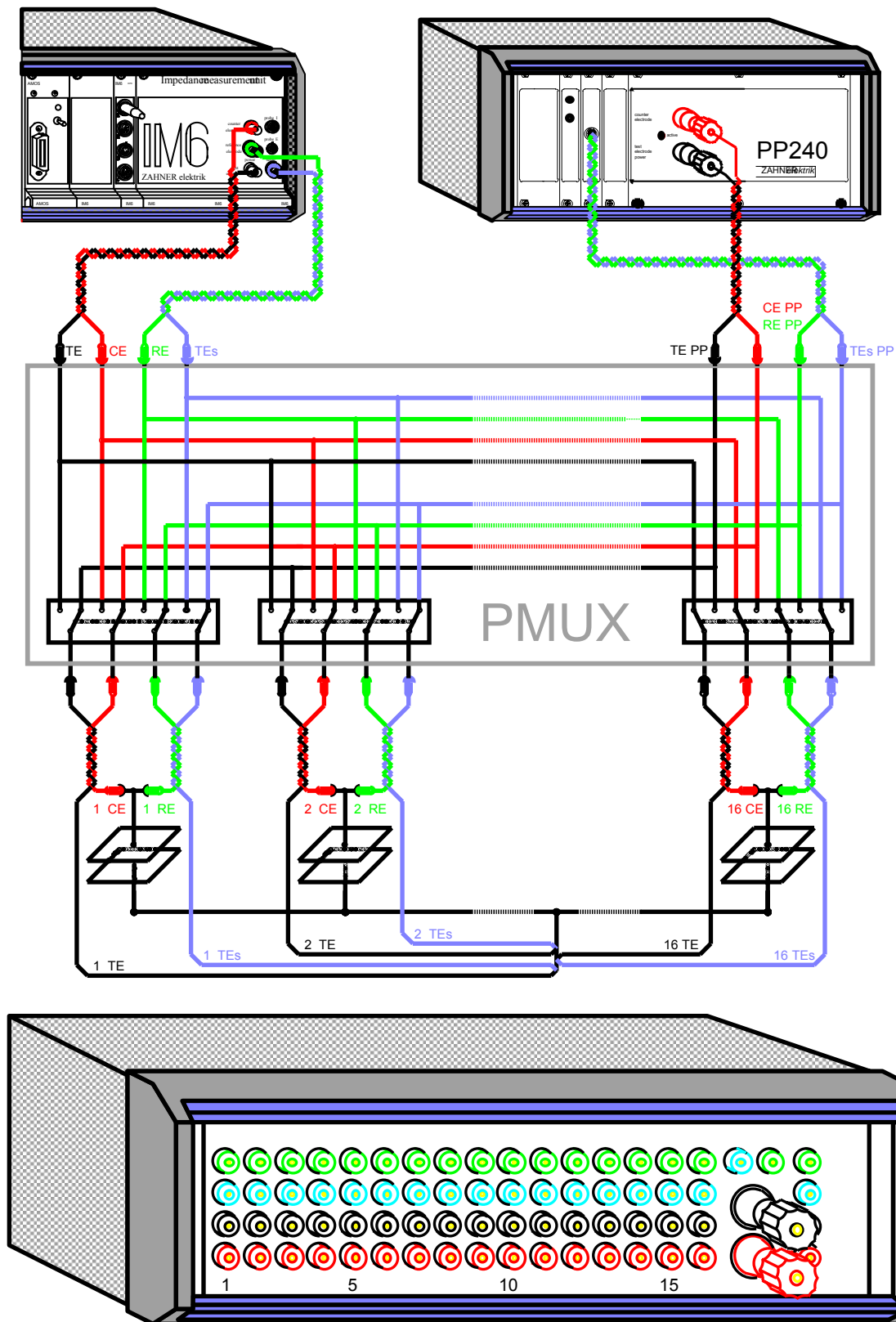


Abbildung 3-10: Verschaltung der Impedanzmesskomponenten PP240 und IM6 durch den PMUX [252].

3.7 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung findet mit dem in Kapitel 3.6 vorgestellten Messsystem statt. Die Charakterisierung einer Zelle besteht aus folgenden Einzelschritten:

- Voruntersuchung der Zellen durch Mikroskopie, etc..
- Einbau der Zelle mit Aufbringung der Kontaktpaste im Siebdruckverfahren.
- Aufheizen der Zelle auf eine Fügetemperatur des Glaslots von 870 °C und nachfolgender Abkühlung auf Betriebstemperatur (800 °C).
- Reduktion der Zelle nach einheitlichem Reduktionsprogramm (siehe Abbildung 9-4 im Anhang).
- Aktivierung der Zelle durch initiale Strom-Spannungskennlinie und anschließende Dauerbelastung mit 300 (200) mA/cm² über 24 bzw. 48 Stunden (abhängig vom Zelltyp).
- Integrale und lokale Charakterisierung der Zelle mit Strom-Spannungskennlinien (Verwendung der Belastungskennlinie zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit), Impedanzmessungen und Gaschromatographie. Systematische Variationen: Temperaturvariation, Wasserstoffvariation, Sauerstoffvariation, Strömungsrichtung, Befeuchtung, Reformate und Strombelastung (bei Impedanz). Impedanzmessungen immer unbelastet und bei einer Belastung von 200 mA/cm². Dauerbelastung mit 200-400 mA/cm², wenn keine Charakterisierung stattfindet.
- Abfahren des Teststands und Ausbau der Zellen.
- Nachuntersuchung der Zellen (Mikrostrukturelle Untersuchungen, Lichtmikroskopie, etc.).

3.8 Mikrostrukturelle Untersuchungen

Durch die mikrostrukturelle Analyse werden Aussagen über die Zusammensetzung der Elektroden und etwaige Änderungen während des Betriebs ermöglicht. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Bruchproben passender Größe hergestellt. Um die Phasenanteile von Nickel und YSZ und deren Größenverteilungen besser zu bestimmen, wurde das Nickel aus der Anode herausgeätzt [247] und die entstandenen Proben erneut hinsichtlich der Porenverteilung untersucht.

Zur Bestimmung der Porosität der Elektroden der SOFC wurde auf die Quecksilberporosimetrie zurückgegriffen. Quecksilber verhält sich gegenüber den meisten Materialien als nicht benetzende Flüssigkeit. Durch das Aufbringen einer Druckdifferenz gegenüber der Umgebung kann unter der Annahme zylindrischer Poren, Konstanz der Oberflächenspannung und des Benetzungswinkels, Gleichgewicht des Systems und Nicht-Deformierbarkeit der Probe der Porenradius berechnet werden. Der Zusammenhang wird über die Washburn-Gleichung beschrieben [253]:

$$r = \frac{2\gamma \cdot \cos(\Theta)}{\Delta p} \quad (3-3)$$

r:	Porenradius [nm]
γ:	Oberflächenspannung [mN cm ⁻¹]
Θ:	Benetzungswinkel [°]
Δp:	aufzubringende Druckdifferenz [bar]

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) können hoch auflösende Aufnahmen der Probenoberfläche erzeugt werden. In einem Rasterelektronenmikroskop werden durch eine Strahlungsquelle Elektronen emittiert, die entweder selbst rückgestreut werden (Rückstreuungselektronen) oder ein Teil ihrer Energie auf andere Elektronen übertragen (Sekundärelektronen). Durch das Auffangen und Verstärken der Signale der jeweiligen Elektronen werden die hochauflösenden Bilder erzeugt. Details zu Funktionsweise und Aufbau des eingesetzten Gerätes sind bei anderen Autoren zu finden [148, 254]. Rückstreuungselektronen zeigen Unterschiede in der Dichte der Materialien und damit in der Phasenverteilung an, während Sekundärelektronen Auskunft über die Topographie der betrachteten Bruch- bzw. Oberfläche ermöglichen.

In dem Rasterelektronenmikroskop ist auch die Einheit zur Durchführung der Energie-dispersiven Röntgenmikroanalyse (energy dispersive X-ray analysis, EDX) untergebracht. Mit Hilfe des Analyseinstruments lassen sich die Elemente des Periodensystems ab Bor aufwärts darstellen. Das System ist detaillierter bei Fertl [237] dargestellt. Der Anwendungsbereich ist hier die Darstellung der Flächenverteilung (MAP) der Elemente [255].

Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit von Elektroden werden hier Fraktale eingesetzt. Dazu werden im Rasterelektronenmikroskop Stereobildpaare (Sekundärelektronen) mit einem Kippwinkel von 5° in 1000 bis 8000-facher Auflösung erzeugt. Die Theorie der Fraktale geht zurück auf Mandelbrot [256]. Er hat unter diesem Namen Naturphänomene zusammengefasst, die von der klassischen Mathematik nicht erfasst werden konnten. Eine Beschreibung der Ableitung von Fraktalen aus Abbildungen findet sich beispielsweise bei Lu [257]. Kurven als Basis von Oberflächen werden hinsichtlich ihrer fraktalen Eigenschaften von Tri-cot [258] beschrieben.

Die Berechnung der fraktalen Dimension erfolgt nach der „triangular prism surface area method“ [259] mit der Software Mex 4.2 von Alicona. Dabei wird die Dreiecksoberfläche A mit der so genannten Boxmethode für eine bestimmte Dreieckschenkellänge r berechnet. Durch die Variation der Dreieckschenkellänge werden unterschiedliche Werte für die Oberfläche der Dreiecke erhalten. Aus den erhaltenen Werten wird eine doppelt-logarithmische Grafik mit der Abtragung der Oberflächen gegenüber der Schenkellänge hergestellt. Zu der (negativen) Steigung der Geraden der mathematischen Anpassungskurve durch die Wertepaare der Grafik wird dann der Wert 2 addiert. Das Ergebnis ist die fraktale Dimension.

Das Funktionsprinzip der Röntgendiffraktometrie beruht auf der quantitativen Erfassung von Röntgeninterferenzintensitäten über einen Strahlungsdetektor. Dabei treffen die Röntgenquanten der Primärstrahlung auf die Probenatome und regen deren Elektronen zu harmonischen Schwingungen an. Diese Atome senden eine Sekundärstrahlung mit der Frequenz der anregenden Strahlung aus. Außerdem erfolgt eine Reflexion der eintreffenden Strahlung an den Gitterebenen. Diese Reflexion führt zu einer charakteristischen Beugung der Strahlung. Durch den Vergleich mit hinterlegten Spektren können die Phasen des untersuchten Werkstoffs identifiziert [260] und durch Abtragung der Intensität über den Beugungswinkel können Aussagen zum kristallographischen Gitteraufbau getätigt werden.

4 Verifikation des ortsauflösenden Messsystems

Damit die Produktentwicklung zielsicher fortgeführt werden kann, müssen die eingesetzten Analysewerkzeuge einer umfassenden Überprüfung unterzogen werden. Neben der eigentlichen Funktionsprüfung ist eine Aussage über die Verlässlichkeit der eingesetzten Analyse-methode unabdingbar.

Deshalb müssen Fehlerbetrachtungen und gegenseitige Beeinflussungen innerhalb des Messsystems identifiziert und nach Möglichkeit quantifiziert werden. In diesem Kapitel wird der Aufbau eines Dummy-Messsystems zur Bestimmung der Fehleranteile der Impedanzmessung durch Bauteile mit bekannten Widerständen behandelt (Kapitel 4.1). Auf Basis der statistischen Versuchsanalyse werden anschließend anhand der Herstellerangaben die Gesamtfehler für die verschiedenen Messarten ermittelt und systeminhärente Fehler des Impedanzmesssystems bei der orts aufgelösten Messung von niederohmigen Messobjekten bestimmt (Kapitel 4.2). Das Teilkapitel 4.3 beleuchtet abschließend den Einfluss der nichtidealen Parallelver-schaltung des orts aufgelösten Messsystems zur Charakterisierung der SOFC auf die Strom-dichte- und Spannungsverteilung.

4.1 Betrachtung der Impedanz durch eine Dummyzelle

Um die Fehler des segmentierten Messaufbaus quantitativ zu erfassen, sollen Bauteile mit bekannten Widerständen und Kapazitäten in dem Messaufbau (vgl. Kapitel 3.5 und 3.6) eingebaut werden. Zur Verifizierung des Bauteilverhaltens wurden deren Eigenschaften vor dem Einbau in den Teststand in einem hochpräzisen Messaufbau mit der Impedanzanlage bestimmt. Das dabei verfolgte Ziel war, das Widerstandsverhalten durch Einsatz von Bauelementen gemäß des Ersatzschaltbildes in Abbildung 2-3 nachzubilden. Nach einer Vorauswahl von Bauteilen, die den Ergebnisse der mathematischen Anpassung nach Tabelle 4-1 entsprechen, wurde ein Schaltplan für eine Dummyzelle zur Anordnung der Kondensatoren und Widerstände erstellt. Die Maßgabe war dabei, ähnliche oder gleiche geometrische Bedingungen wie bei der eigentlichen Zelle herzustellen. Damit können geometrisch Einflussfaktoren auf die Ergebnisse vernachlässigt werden.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der mathematischen Anpassung nach Abbildung 2-3 zur möglichen Auswahl von Bauteilen für die Dummyzellmessung.

R_{Ω} in m Ω	R_1 in m Ω	C_1 in mF	R_2 in m Ω	C_2 in mF	R_3 in m Ω	C_3 in F
130	15	10 – 30	27	100 – 200	68	0,5 – 2

Aufgrund der hohen Kapazitäten der Prozesse in der SOFC (vgl. Tabelle 4-1) können prinzipiell nur elektrolytische Kondensatoren, die nach dem Doppelschichtprinzip (elektrostatische Helmholtzschicht [35]) funktionieren, verwendet werden. Die Charakterisierung der am Markt verfügbaren Typen, die außerdem die maximalen Dimensionen der Zelle und der Segmente einhalten mussten, ergab keine reproduzierbaren Ergebnisse und starke Abweichungen des kapazitiven Verhaltens von den Herstellerangaben. Während einige der Kondensatoren ein Warburg-Diffusionsverhalten aufwiesen, zeigten die besten Kondensatoren ein nahezu ideales Verhalten zwischen planaren und endlich porösen Elektroden [240, 261]. Da ohne Bestimmung der Werte der Kapazitäten die Fehlerbestimmung nicht zuverlässig mit diesen Bauteilen durchgeführt werden kann, wurde der Aufbau vereinfacht und nur reine Widerstände mit 50

und $500\text{ m}\Omega$ (SMT, Toleranz 1 %, Isabellenhütte) verwendet. Die Widerstände haben eine Induktivität von kleiner 10 nH . Aus dem Vergleich des aus den Herstellerangaben ermittelten und des gemessenen Widerstandsverhaltens bei verschiedenen Aufbauten soll dann der Fehler des Messsystems quantitativ bestimmt werden. Auch durch die ausschliessliche Verwendung von Widerständen kann eine Fehlerbestimmung ermöglicht werden.

Die $100 \times 100 \times 1,6\text{ mm}^3$ große Platine, die eine beidseitige verzinnte $35\text{ }\mu\text{m}$ Kupferschicht aufwies, wurde mit einem Platinenschaltbild versehen und danach mit den Widerständen und Kupferstücken in U-Form zur Reduzierung der Kontaktwiderstände mit dem angrenzenden Messkopf versehen (Abbildung 4-1).

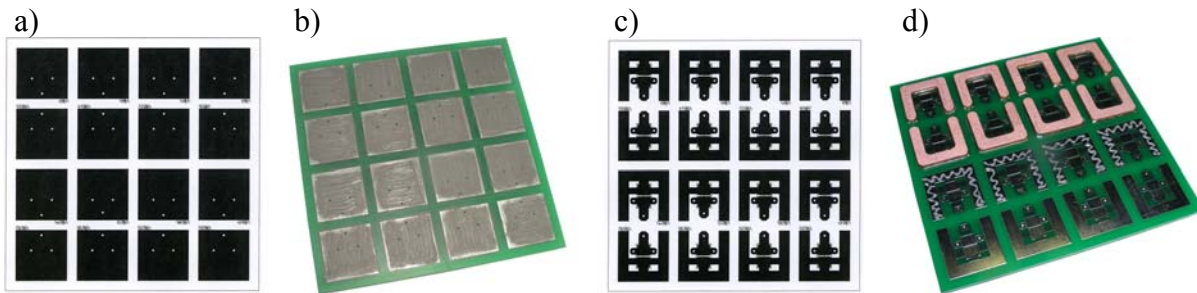


Abbildung 4-1: Verwendete Kupfer-Platine (DURAVER-E-Cu, 177) (a)-(b), Eagle-Platinenschaltplan zum Ätzen der Leiterbahnen (c) und realisierte Dummyzelle mit Kontakt-U-Kupferbauteilen (d).

4.1.1 Impedanzmessungen

Die Impedanzmessung wurde an verschiedenen Messpunkten durchgeführt. Neben einer Messung außerhalb des Ofens an Messbuchsen des Teststands im kalten Bereich erfolgten auch Messungen der Platine oder mit der gesamten Peripherie (vgl. Kapitel 3.6.1). Der schematische Aufbau mit den Messpunkten findet sich in Abbildung 4-2.

Die bei Einsatz der $500\text{ m}\Omega$ -Messwiderstände bestimmten Widerstände der einzelnen Segmente sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Als großes Problem hat sich trotz der Verwendung von Kontaktpasten und hochwertigen Materialien, wie Kupfer und Platin, die Kontaktierung der Dummy-Zelle und des segmentierten Messkopf herausgestellt. Die Messergebnisse streuen deshalb erheblich (bis $585\text{ m}\Omega$). Der bei der gewählten Frequenz von $151,37\text{ kHz}$ messbare Phasenwinkel liegt im Bereich $10\text{-}16^\circ$. Die Betrachtung des Impedanzverhaltens kann bei Patz nachgelesen werden [240]. Als wichtigstes Ergebnis wurde das Stromflussabhängige Verhalten der hochfrequenten Störungen identifiziert. Diese Störungen schlagen von einem induktiven Verhalten bei OCV in ein gegeninduktives Verhalten bei hohen Strömen (ab 200 mA/cm^2) um. Entsprechend ist es schwierig, die Störungseffekte quantitativ zu erfassen. Die Fehler zwischen Messung mit (genannt „gemuxt“, nach dem Namen des Power Multiplexers, vgl. Abbildung 3-10) und ohne (direkt) Umschaltperipherie weichen deutlich voneinander ab. Aufgrund der längeren Kabel und der stärkeren Beeinflussung der Messung „gemuxt“ sind die Fehler dieser Messung wesentlich stärker ausgeprägt (vgl. Kapitel 4.2.2). Bis zum Abschluss der Arbeit konnte kein geeigneter Ansatz gefunden werden, die Störungen mathematisch zu erfassen, weshalb eine Fehlerkorrektur des Messsystems über diesen Ansatz nicht möglich ist.

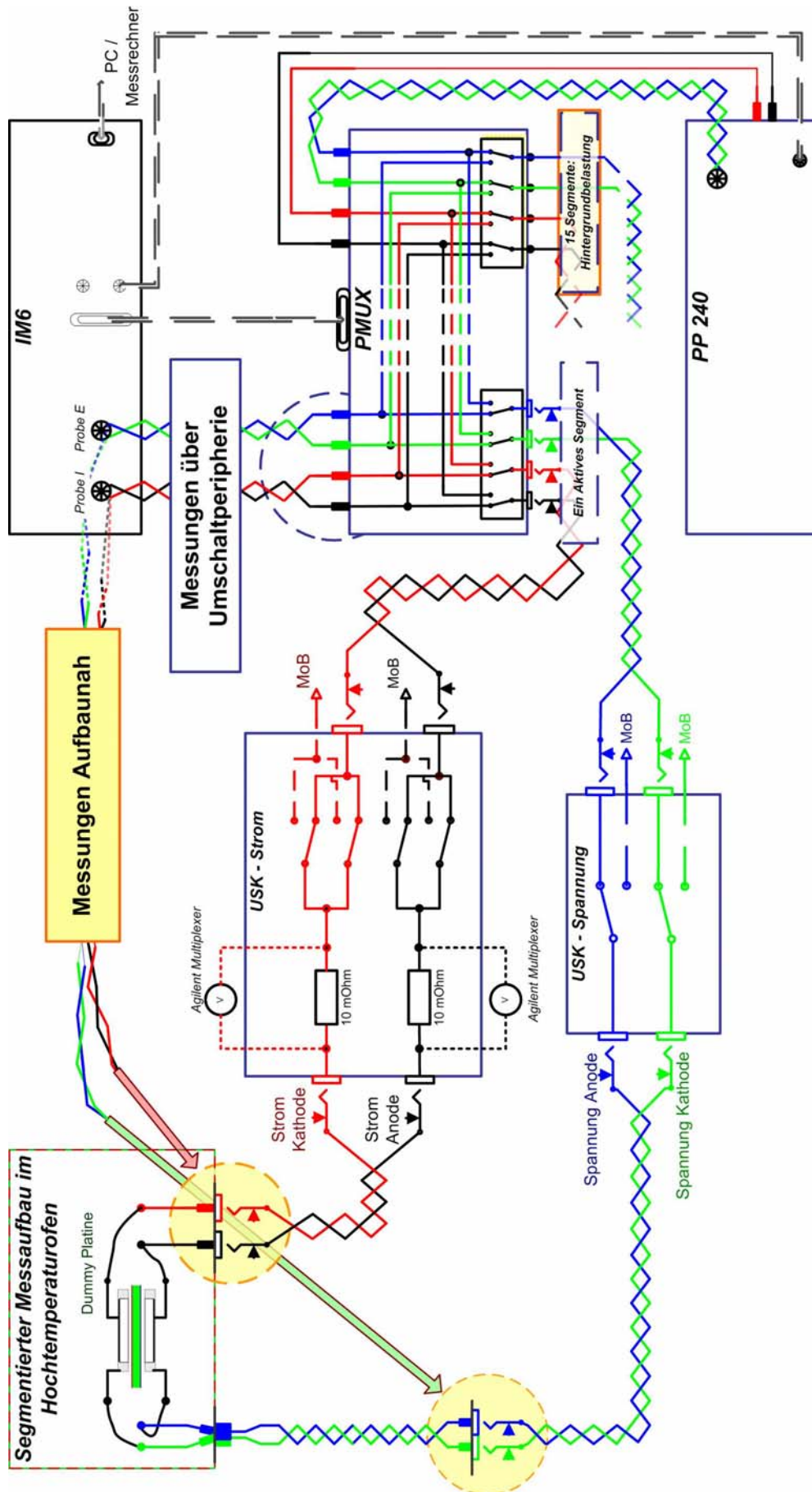


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Fehleranteile bei der Impedanzmessung von SOFCs im Messsystem zur ortsauflösenden Charakterisierung.

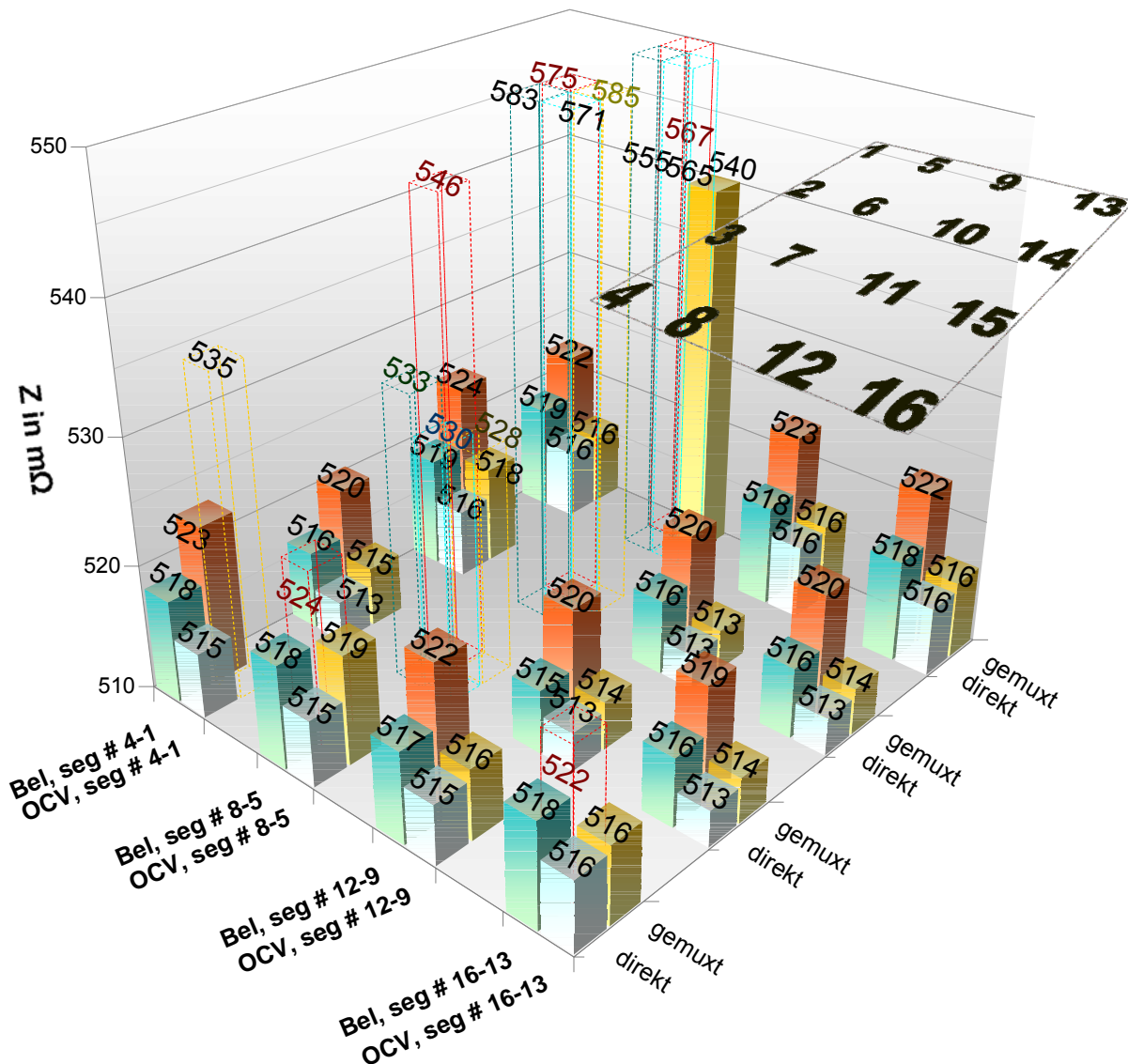


Abbildung 4-3: Mit dem segmentierten Messsystem über die gesamte Umschaltperipherie („gemuxt“) oder direkt am Testsystem bestimmten Realteile der Impedanzen der Dummyzelle bei unbelasteter (OCV) und belasteter Messung (Bel. 200 mA/cm²), $f = 151,37$ kHz.

4.2 Fehleranalyse

Im Rahmen dieses Kapitels soll das Messsystem zur ortsaufgelösten elektrochemischen Charakterisierung ausgiebig überprüft und, wo möglich, die auftretenden Fehler quantifiziert werden. Mit diesen Maßnahmen soll das leistungsfähige Messsystem für die Folgeuntersuchungen in den Kapiteln 5-7 und damit für die eigentliche Produktentwicklung qualifiziert und weiter etabliert werden. Für die Quantifizierung der Fehler soll der Einsatz von statistischen Methoden mit Angabe von Vertrauensbereichen erfolgen. Der Inhalt des Kapitels deckt folgende Untersuchungen ab:

- Diskussion möglicher Fehlerquellen und der Eigenheiten des segmentierten Messsystems.
- Fehlerbetrachtung der eingesetzten Komponenten am Teststand mit Angabe des Gesamtfehlers des Systems, ausgedrückt durch die Auswirkung auf die mit dem ortsauflösenden Messsystem bestimmten Messwerte.

- Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und der Gaschromatographie beim Betrieb einer realen SOFC im Teststand mit dem ortsauflösenden Messsystem. Darstellung kritischer Betriebsbedingungen und Abschätzen des Effekts der beeinflussenden Gasentnahme auf die Leistungsfähigkeit des Systems.

4.2.1 U(i)-Kennlinie

Die Berechnung der Messunsicherheit für die U(i)-Kennlinie basiert auf der Messunsicherheit des Spannungssignals und der Messunsicherheit des Stromsignals. Hierbei muss die Betrachtung der integralen Kennlinie von den orts aufgelösten Kennlinien unterschieden werden, da andere Hardwarekomponenten des Messsystems betroffen sind.

Das Spannungssignal der integralen Kennlinie wird durch die Messunsicherheit der so genannten Mittelwertbildnerkarte (vgl. Kapitel 3.6), die aus den Einzelspannungssignalen ein synthetisches Mittelwertsignal für die elektronische Last generiert, und der Messunsicherheit des Eingangssignals des Interbuses und der SPS-Steuerung gebildet. Der Digitalisierungsfehler der SPS ist vernachlässigbar [251], wodurch nur der allgemeine Fehler des Phoenix-Contact-Moduls, Blomberg (Interbus) herangezogen werden muss. Dieser Fehler setzt sich aus Offset-, Verstärkungs-, Linearitäts- und Driftfehler des Eingangssignals zusammen. Aufgrund des komplexen Aufbaus der Mittelwertbildnerkarte [251] ist die Fehlerrechnung komplex. Als Messunsicherheit für die Mittelwertbildnerkarte wird ein Wert von 3,68 % erhalten [251]. Zu diesem muss die Messunsicherheit des Phoenix-Contact-Moduls DB D IB ST (ZF) 24 BAI 8/U von 0,75 % addiert werden. Es folgt nach Gleichung 2-71 eine Messunsicherheit von δU_U von 4,43 %.

Das Stromsignal der integralen Kennlinie ist als Regelgröße mit dem Spannungssignal verbunden. Trotzdem ist die Messung des Stromsignals vom Spannungssignal unabhängig. Eine etwaige Korrelation der Messunsicherheiten der Größen Strom und Spannung [180] und damit eine einheitliche Streuung in dieselbe Richtung wird ausgeschlossen. Dadurch sind für die Messunsicherheit die Werte der elektronischen Last und, da die Regelung über die SPS und das aus der elektronischen Last eigene Spannungssignal erfolgt, eines Phoenix-Contact-Moduls (wie bei der Spannungsmessung) zu berücksichtigen. Insgesamt ergibt sich mit dem Fehler der elektronischen Last EL1000 von Zentro Elektrik, Pforzheim, von 0,1 % eine Messunsicherheit δI_{ges} von 0,85 %. Der Fehler der integralen Leistung als Produkt der unabhängigen Größen Strom und Spannung ergibt sich nach Gleichung 2-71 zu:

$$\delta P_{Ui} = \sqrt{(\delta U_{ges})^2 + (\delta I_{ges})^2}$$

$$\delta P_{Ui} = 4,51\%$$

Dabei wird die Kennlinie nicht in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt, da das Temperatursignal sowohl den Spannungswert als auch den Stromwert beeinflusst und keine direkte Gleichung angegeben werden kann, die eine gegenseitige Kompensation der Messfehler abbilden könnte [180]. Die temperaturabhängige Darstellung kann für jede Zelle verschieden sein. Für die hier untersuchte Zelle sei auf Kapitel 7.1.2 verwiesen.

Bei den orts aufgelösten Signalen geht für die Spannung nur die Messunsicherheit der Agilent Messkarten und des Agilent Messgerätes ein. Da die Messunsicherheit des Span-

nungssignals nur $\delta U_{U_0} = 6 \cdot 10^{-6}$ V beträgt und damit wesentlich geringer ist als die signifikanten Stellen des Messsignals, kann sie vernachlässigt werden.

Bei der Messung des Stromsignals jedes Segments muss die Unsicherheit des Hochpräzisionsmesswiderstands von $\delta U_P = 0,1 \%$ und aufgrund der Umwandlung in ein Spannungssignal die Messunsicherheit der Agilent Messkarte von $0,0050 \%$ für das Lesen der Daten und $0,0040 \%$ für den Datenbereich (100 mV) berücksichtigt werden. Da die Unsicherheiten unabhängig voneinander sind, ergibt sich eine Gesamtunsicherheit des Messsignals bei Stromwerten größer 1 A von $\delta I_0 = 0,154 \%$. Eine entsprechende Rundung auf die Anzahl der signifikanten Stellen ist bei der Angabe des Messwerts zusätzlich vorzunehmen.

4.2.2 Impedanz

Neben der Betrachtung von Fehleranteilen bei der Impedanzmessung, die bei jeder Art von Impedanzmessung auftreten, müssen auch konstruktionsbedingte Fehler, die auf das ortsauflösende Messsystem zurückzuführen sind, Berücksichtigung finden. Neben der Betrachtung der Verschaltungsart in Kapitel 4.3 treten weitere Fehler im System auf. Die Messunsicherheit der Impedanzanlage ist dabei in dem untersuchten Bereich dieser Arbeit von 0,01 Hz – 1 MHz als Schraffur in der Abbildung 4-4 hinterlegt. Bei Messungen im Bereich kleiner 1 kHz ist mit einer Messunsicherheit von 0,5 % zu rechnen, während oberhalb von 1 kHz eine Messunsicherheit von 2 % anzusetzen ist. Eine Übersicht über Messfehler findet sich beispielsweise bei Fafilek & Breiter [262].

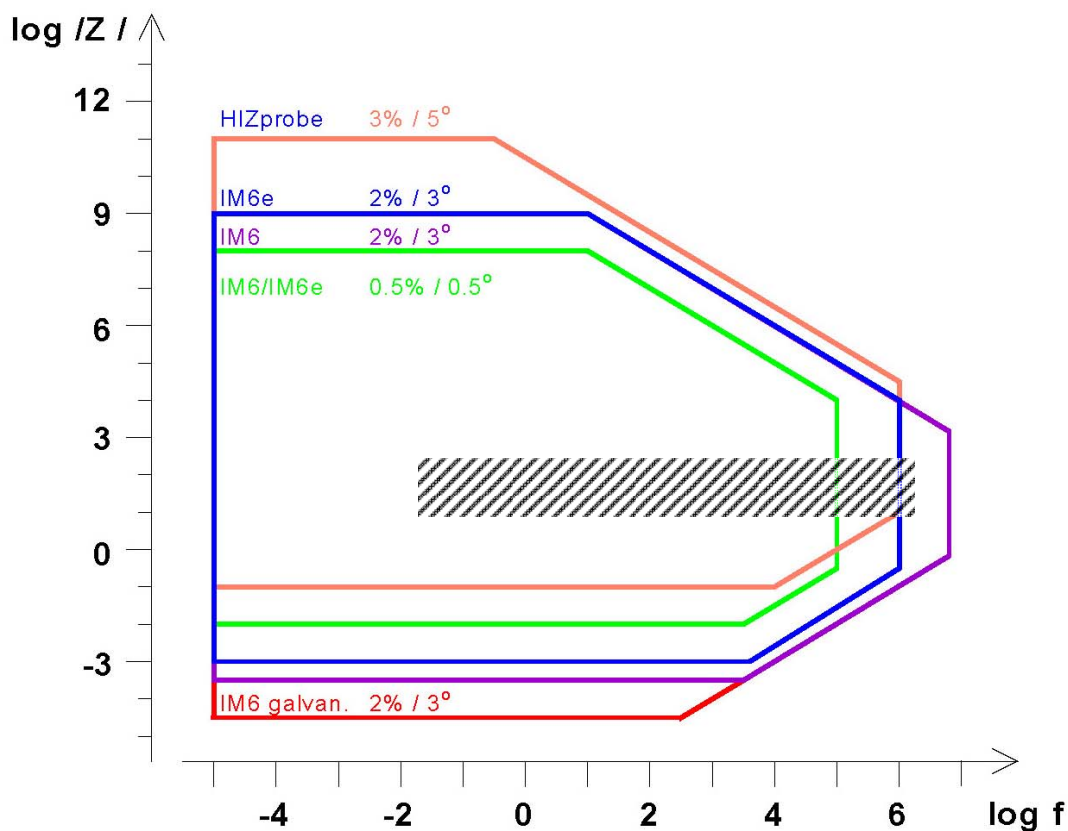


Abbildung 4-4: Genauigkeitsangabe der IM6 bei Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der Frequenz (lila + grün, Quelle: Zahner Elektrik GmbH & Co. KG).

Zu den „klassischen“ Fehlern sind die Induktivität der Leitungen und die Koppelinduktivität zu zählen. Diese Fehleranteile können durch eine geeignete Kabelführung und durch ein Verdrillen der Messleitungen, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, minimiert werden. Die Fehler treten erst im hohen Frequenzbereich bzw. im Bereich niedriger Widerstandsanteile der Zelle auf. Das Frequenzlimit zur Bestimmung des ohmschen Widerstandsanteils (Gleichung 2-57) sollte dabei beachtet werden. Insbesondere sind damit Zellen mit einem geringen ohmschen Anteil von diesen Fehlern betroffen. Deshalb werden die Ergebnisse anodengetragener Zellen, die aufgrund des dünnen Elektrolyten einen geringen ohmschen Widerstand aufweisen, sehr stark durch diese Fehler beeinflusst. Da die Fehler absolute Werte aufweisen, kann deren Auftreten aufgrund der Konstanz des flächenspezifischen Widerstands (ASR) als Produkt aus Widerstand und Fläche durch die Verringerung der Zell- bzw. Messfläche verringert werden. Die relativen Fehler, die an Einzelsegmenten im Vergleich zu einer Gesamtzelle mit der 16-fachen Zellfläche auftreten, betragen deshalb auch nur 1/16. Die Leitungsführung übt bei verschiedenen Spannungen bzw. hauptsächlich bei verschiedenem elektrischem Stromfluss unterschiedlichen Einfluss auf diese absoluten Fehler aus. Da sich auch die Zellwiderstände je nach Messbedingung (z. B. zeitabhängig) ständig verändern, ist die Bestimmung ihrer relativen Fehleranteile nicht trivial und müsste für jede Messung neu durchgeführt werden.

Die Fehler aus dem segmentierten Messaufbau der Zelle selbst und der dabei verwendeten Anlagentechnik treten im niederfrequenten Zellbereich auf (systematische Fehler). Der Grund hierfür ist einerseits die Durchführung der Messung selbst und andererseits der nicht-ideale Aufbau des Power Multiplexer (PMUX) der Firma Zahner elektrik GmbH (vgl. Anlagenordnung Abbildung 3-8 und Abbildung 3-10). Im Falle der Messung der Gesamtzelle bei einer gleichzeitigen Parallelschaltung aller 16 Segmente werden manche Segmente im Elektrolyse- und andere im Brennstoffzellenmodus betrieben, je nachdem ob die OCV des Einzelsegments höher oder niedriger ist als der Mittelwert aller Segmente (Gesamtzellspannung). Bei den Einzelsegmenten wird die Impedanzmessung bei der individuellen OCV durchgeführt. Im Falle des PMUX gilt, dass aufgrund der Parallelverschaltung der Spannungsleitungen auch über diesen Ausgleichströme fließen können. Der Grund liegt in der Endlichkeit der Leitfähigkeit der Strommessleitungen und damit in der nicht idealen Parallelverschaltung der Segmente und daraus resultierender unterschiedlicher Spannungen der Segmente (vgl. Kapitel 4.3). Dies ist ein inhärentes Problem der SOFC, da die Messtechnik aufgrund der hohen Zelltemperaturen nur mit deutlichem Abstand vom Ofen platziert werden kann und somit die Messleitungen relativ lang sein müssen. Außerdem können im heißen Bereich nicht die bei Raumtemperatur sehr gut leitfähigen Materialien, wie z. B. Kupfer, verwendet werden. Bei belasteter Messung treten zusätzliche Abweichungen in Erscheinung. Um die Segmente entlang des Strömungsweges besser miteinander vergleichen zu können, werden diese einzeln mit jeweils z.B. 200 mA/cm² belastet. Bei der integralen Messung (Parallelschaltung der Segmente) stellen sich bei einer mittleren Belastung auch unterschiedliche Ströme an den Segmenten und nicht nur unterschiedliche Spannungen ein. Zur Bestimmung des Gesamtzellwiderstands können einerseits die Impedanzen der Einzelsegmente rechnerisch zusammengefasst oder andererseits direkt die Gesamtzelle gemessen werden.

In Abbildung 4-5 können die Unterschiede aus gemessenen und rechnerisch aus den Impedanzen der Einzelsegmente bestimmten Impedanzspektren nicht durch eine Querleitfähigkeit der Elektroden erklärt werden, da die Elektroden vollständig segmentiert sind (vgl. Kapitel 4.3). Eine Querleitfähigkeit kann bei einer nicht-segmentierten Zelle zu einem Unter-

schätzen des flächenspezifischen Widerstands führen, da die wahre elektrochemisch aktive Fläche höher ist als die Segmentfläche.

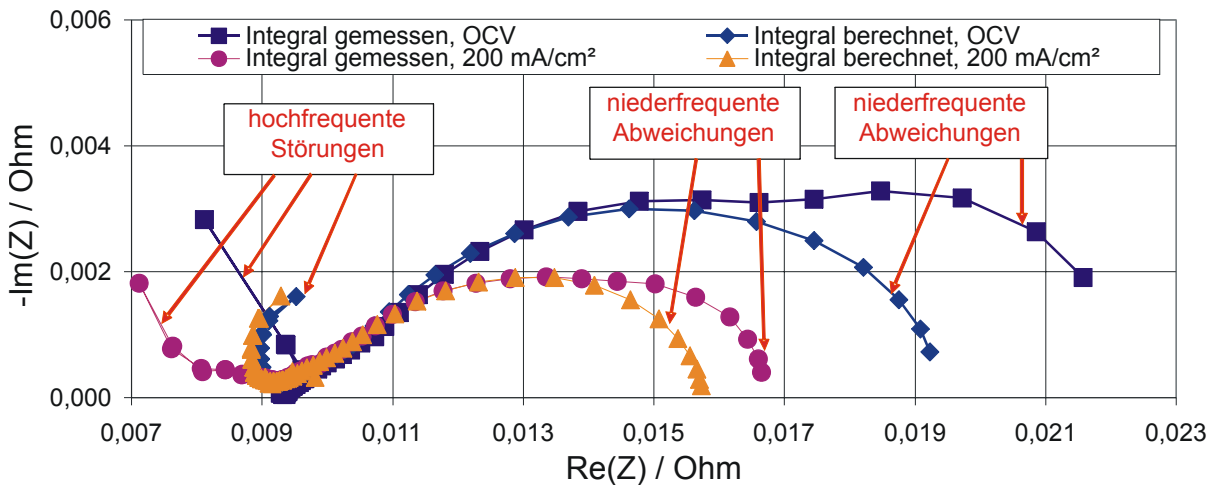


Abbildung 4-5: Vergleich der integral gemessenen Impedanz und der aus den 16 Einzelsegmenten berechneten Impedanz einer elektrolytgetragenen Zelle mit beidseitig segmentierten Elektroden bei OCV und bei einer Belastung von 200 mA/cm². Aktive Zellfläche: 73,96 cm². Obere Grenzfrequenzen: Gemessen - 150000 Hz, Berechnet - 500000 Hz.

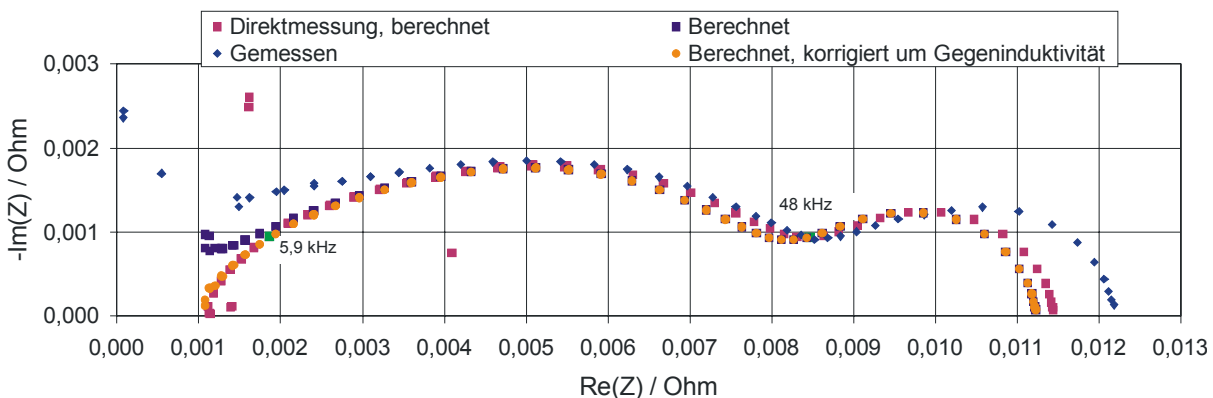


Abbildung 4-6: Vergleich von mittels verschiedenen Methoden bestimmten Impedanzspektren einer anodengetragenen Zelle bei identischem Betriebspunkt. Obere Grenzfrequenz: Direktmessung - 1500000 Hz, Gemessen - 150000 Hz, Berechnet - 500000 Hz.

Die niederfrequenten Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Messbedingungen zurückzuführen. So kommt es bei einer Messung der Gesamtzelle bei OCV zu einer Überführung einiger Segmente in den Elektrolysebetrieb, wodurch deren Widerstand erheblich ansteigt. Da sich der Stromfluss im Power Multiplexer nicht nach den Innenwiderständen, sondern nach der Parallelschaltung der in Reihe geschalteten Leitungs- und Innenwiderstände aufteilt, findet keine Kompensation des Effekts durch eine Verlagerung der Ströme statt. Dieser Effekt tritt aufgrund des Gradienten des Widerstands bei Veränderung des Stromflusses ($\delta R/\delta R_i$) bei OCV stärker ausgeprägt in Erscheinung als bei hohen Belastungen (200 mA/cm²).

Im mittelfrequenten Bereich kann zwischen allen vier Kennlinien eine hohe Übereinstimmung gefunden werden, was die Validität des Vergleichs bestätigt. Die hochfrequenten Störungen resultieren aus den relativ größeren Fehlern bei Messung der Gesamtzellfläche, deren absoluter Widerstand nur 1/16 des Widerstands der Einzelsegmente beträgt. Aber auch bei der rechnerischen Ermittlung kommt es zu Störungen im hochfrequenten Bereich. Diese

sollen anhand von Abbildung 4-6 diskutiert werden. Damit das Verhältnis aus Fehler zu Widerstand besonders deutlich wird, erfolgt der Rückgriff auf Daten einer anodengetragenen Zelle (kleiner ohmscher Widerstand). Bei der Direktmessung werden jegliche automatisierte Anlagenbauteile, die zur Beschleunigung der Messungen eingesetzt wurden, ausgeklammert und die Impedanzanlage in einem kurzen Abstand direkt an die Zelle angeschlossen.

Die Störungen bei der Messung der Gesamtzellkennlinie „gemessen“ treten bei niedrigen Widerständen im Bereich $0,001 \Omega$ besonders deutlich in Erscheinung. Und trotz des geringeren Frequenzbands bei dieser Messung kommt es zu deutlichen Abweichungen, die bereits im Bereich $0,005 \Omega$ beginnen und sich bis zur Nichtbestimmbarkeit des ohmschen Widerstandanteils im hochfrequenten Bereich fortsetzen. Das Streuen der Messdaten ist erheblich. Die Berechnung des Widerstands aus den Einzelimpedanzen der 16 Segmente zeigt bereits bessere Ergebnisse (Kennlinie „berechnet“), jedoch kann auch bei dieser Messung der ohmsche Widerstand nur abgeschätzt werden. Die Direktmessung, bei der keine Umschaltkästen und kein Power Multiplexer zwischen IM6 und Zelle geschaltet sind, zeigt die optimierte Leitungsführung im kalten Bereich, da der ohmsche Widerstand nun zuverlässig mit $0,0011 \Omega$ (Messunsicherheit von 2 %) bestimmt werden kann. Die Gegeninduktivität wird anhand einer Punktprobe im hochfrequenten Bereich ermittelt und von dem Impedanzspektrum „berechnet“ subtrahiert [172]. Dadurch ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit der Direktmessung. Da die absoluten Werte der Gegeninduktivitäten bei einer bestimmten Strombelastung weitgehend konstant sind, kann durch die einmalige Bestimmung bei einer Zelle eine Korrektur der Messdaten vorgenommen werden. Dies soll jedoch nur bei der Berechnung der einzelnen Widerstandsanteile erfolgen (vgl. Kapitel 5.3 und 5.5). Die Unterschiede zwischen der integralen Messung („gemessen“) und der berechneten Werte resultieren wiederum aus der Verschaltung der Leitungen im Power Multiplexer und damit aus dem Umstand, dass aufgrund der Leitungswiderstände der Stromleitungen (nicht ideale Verschaltung der Segmente – siehe Kapitel 4.3) auch Ausgleichsströme über die Spannungsleitungen fließen, die die Impedanzmessung hinreichend beeinflussen können. Erstaunlich sind die auftretenden Unterschiede der Berechnung und der berechneten Werte aus der Direktmessung in der Gesamtimpedanz. Dieses Phänomen wird in Abbildung 4-7 an den Einzelsegmenten untersucht.

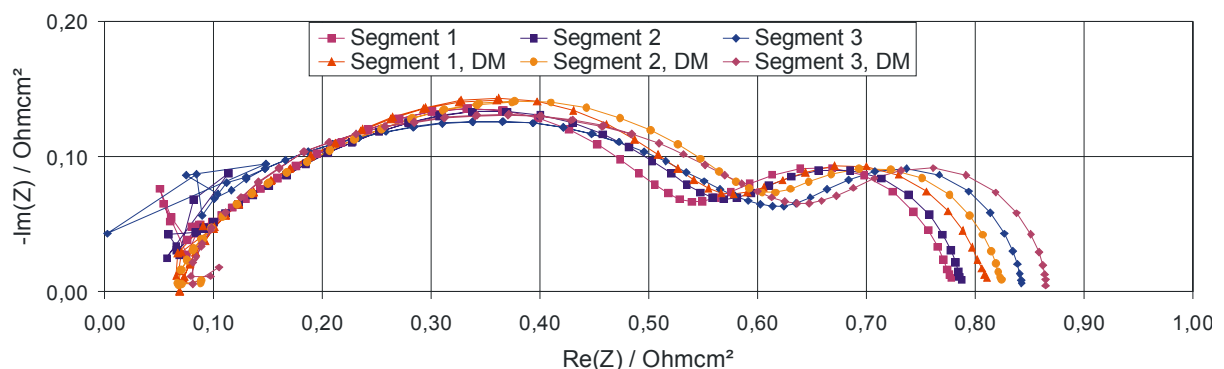


Abbildung 4-7: Vergleich von Direktmessung und Messung mit Umschaltkasten und Power Multiplexer (Standardmessung) verschiedener Segmente bei einer anodengetragenen Zelle. Obere Grenzfrequenz: Standardmessung - 500000 Hz, Direktmessung - 786000 Hz. Aktive Zellfläche: $4,6225 \text{ cm}^2$.

In der erwähnten Abbildung sind drei Segmente gegenübergestellt, die jeweils ohne und mit Umschaltboxen und Power Multiplexer (PMUX) vermessen wurden. Das Ergebnis zeigt, dass der PMUX und die Art der Verbindung der Komponenten von Zahner zu systematischen Fehl-

lern von $0,004 \Omega$ führen. Ergänzende Messungen nur ohne Umschaltkasten (USK) haben keinen Fehler im niederfrequenten Bereich ergeben. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden. Es ist denkbar, dass dies mit der Erdung der verschiedenen Komponenten (PP240, IM6, Zelle) und der Kanaltrennung in den Messinstrumenten zu tun hat. Da dieser Fehler 5 % des Messwertes bei dieser Zelle ausmacht, ist dieser Fehleranteil in keinem Falle zu vernachlässigen.

4.2.3 Temperaturmessung

Die bestimmte Messunsicherheit der Temperaturmessung von $\delta T=4 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt sich aus der Messunsicherheit der Thermoelemente des Typs K und des Agilentmessgeräts zusammen.

4.2.4 Gaschromatographie

Der Mikro-GC besitzt zahlreiche Fehlerquellen. Da zur Analyse eines bestimmten Gases mit bekannten Stoffen, jedoch unbekanntem Anteil, vorher eine Kalibrierung des GCs mit Kalibriergasen stattfinden muss, sind in einem ersten Schritt die Fehleranteile des Kalibriergases und des Mikro-GCs bei der Ermittlung der Kalibrierkurven zu bestimmen. Der relative Fehler der Kalibriergase beträgt 3 %, der Fehler der Bestimmung der so genannten Peakfläche 0,13 % und der maximale Fehler bei der mathematischen Ableitung der Kalibrierkurve 4 %. Dabei müsste eigentlich für jedes Gas ein eigener Fehleranteil bestimmt werden, da die Kalibrierkurve aufgrund verschiedenartiger Abhängigkeiten linear oder polynomisch verläuft. Zur Vereinfachung wird jedoch der Fehler des am schlechtesten kalibrierten Gases angegeben. Bei der Bestimmung des Analysewertes muss wiederum die Messunsicherheit bei der Peakfläche angesetzt werden. Insgesamt ergibt sich somit ein relativer Fehler von $\delta X_{GC}=7 \%$. Die unteren Bestimmungsgrenzen von 1 ppm bzw. 10 ppm je nach eingesetzter Säule und die Verunreinigungen der Trägergase spielen hierbei keine Rolle. Bei der GC-Messung können aufgrund der schwer erfüllbaren Notwendigkeit, die Gasleitungen von der Zelle bis zum GC gasdicht zu führen, systematische Fehler aufgrund der Beimischung von Umgebungsluft auftreten. Ein weiterer systematischer Fehler kann durch eine Wasserbelegung der eingesetzten Membran zur Wasserabscheidung erfolgen. Dann kommt es zu einer Lösung der Gase in dem Wasserfilm und zu einem verzögerten Übergang in die so genannte Sample-Line des GCs, aus der die Analyse erfolgt. Dadurch werden die Signale aufeinander folgender Messungen nicht mehr sauber getrennt und die Werte fehlerhaft angegeben. Da die GC-Messungen immer 2-5 mal wiederholt wurden, konnte ein solcher Fehler durch signifikant unterschiedliche Anteile in den aufeinander folgenden Messungen meist erkannt werden.

4.2.5 Gegenseitige Beeinflussung

Die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von Messungen ist wichtig, um mathematisch, a priori nicht bestimmbar Einflüsse zu erfassen, die sich aus der eigentlichen Elektrochemie der Zelle ergeben. Hierbei ist insbesondere die Abhängigkeit der Werte von der Temperatur anzugeben (vgl. Tabelle 7-1). Weiterhin dienen die Untersuchungen zur Evaluierung des Messprogramms und insbesondere für deren zeitliche Optimierung (gleichzeitige Durchführung von Messung zur Zeitersparnis). Außerdem muss bei jedem Betriebspunkt gewähr-

leistet sein, dass sich die Messbedingungen während der Messung nicht verändern. Ansonsten sind die Ergebnisse, beispielsweise des zuerst gemessenen Segments, nicht mehr mit den Ergebnissen eines später gemessenen Segments vergleichbar.

Aus diesen Bedingungen resultiert die Notwendigkeit, Impedanzmessung und Gaschromatographie zeitgleich zu betreiben. Die Entnahme des Gaschromatographen aus einem einzelnen Messkanal beträgt $20,0 \pm 2,0$ ml/min, wobei durch einen Kanal bei Standardbedingungen $92,5 \pm 2,8$ ml/min fließen. Bei geringeren Gasflüssen (Viertelgasvolumenstrom) wird somit nahezu das gesamte Gas eines Kanals entnommen. Da jedes Segment durch 5 Kanäle versorgt wird (Annahme: jeder Kanal wird mit der gleichen Menge durchströmt, da das Design symmetrisch ist und die Gasverteilung zwischen den Kanälen nicht experimentell bestimmt werden konnte), würde dies bei Viertelgasvolumenstrom eine Verringerung der zur Verfügung stehenden Gasmenge um $17,3 \pm 2,3$ % bedeuten. Wenn die Entnahme von der Impedanzmessung aus gesehen stromaufwärts im Kanal stattfindet, ist somit eine signifikante Beeinflussung zu erwarten. Andererseits muss auch der Einfluss der Impedanzmessung auf die GC-Messung betrachtet werden, da bei einer Impedanzmessung periodisch die Gaskonzentrationen aufgrund der überlagerten Sinuswelle verändert werden. Jede Messung wird aus statistischen Gründen 10 mal wiederholt.

Der Vergleich der Ergebnisse der Impedanzmessung bei einer Belastung von 200 mA/cm^2 und gleichzeitiger GC-Messung haben nur eine gegenseitige Beeinflussung der Messverfahren bei viertel Gasvolumenstrom ergeben. Bei halbem Gasvolumenstrom und Referenzgasvolumenstrom ist der Einfluss der GC Messungen auf die Impedanzmessungen kleiner als der eigene Messfehler der Impedanzmessanlage von 0,5 % bzw. 2,0 %, je nach Frequenzbereich [251]. Bei viertel Gasvolumenstrom hingegen kommt es zwar auch zu keinen größeren Abweichungen als dem Fehlerbereich der Impedanzmessung, jedoch kommt es zu Streuungen der Messwerte, z.B. bei 0,4 Hz. Dadurch ist zeitpunktsbezogen ein Messfehler von bis zu $\pm 2,3$ % feststellbar. Da durch eine geeignete Abfolge dieser Zustand vermieden werden kann, sollen die angeführten Diskussionen nur die maximalen Fehlerbereiche identifizieren. Die Beeinflussung der GC-Messung durch die Impedanzmessung ist bei Standardbedingungen mit maximal 0,2 % vernachlässigbar, bei Viertelgasmenge wird eine maximale Abweichung von 0,7 % erzielt. Damit ist auch dieser Fehler vernachlässigbar.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass eine gegenseitige Beeinflussung von Impedanzspektroskopie und GC-Messung nur in Extremfällen stattfindet. Der Einfluss ist dann allerdings gering. Wenn die Algorithmen der Segmentmessung so gewählt werden, dass GC-Messung und Impedanzmessung zeitgleich in anderen Segmentreihen stattfinden, ist keine Beeinflussung zu erwarten.

Der Temperatureinfluss durch den Messfehler der Thermoelemente auf die $U(i)$ -Kennlinie und die Impedanzmessung ist wie bereits erwähnt zellspezifisch (vgl. Untersuchungen in 5.5.2.3) und wird deshalb hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

4.3 Nichtideale Verschaltung der Segmente

Zur Bestimmung der systematischen Fehler, die aus der nicht-idealen Verschaltung der Segmente über die Stromleitungen folgen, müssen die Widerstände zwischen Zelle und der Zusammenführung der Einzelmessleitungen im Messumschaltkasten auf der Stromsammelschiene (vgl. Abbildung 3-8) bestimmt werden. Die Verschaltung der einzelnen Segmente ist schematisch in Abbildung 4-8 dargestellt.

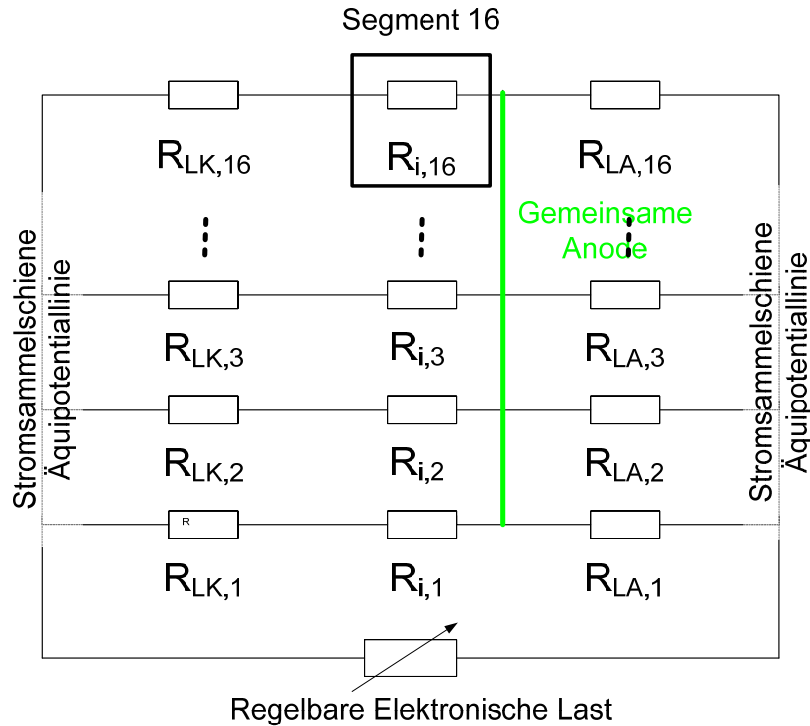


Abbildung 4-8: Elektrische Verschaltung der Stromleitungen der einzelnen Segmente beim Betriebsmodus U(i)-Kennlinie.

Da sich der Strom in einer Parallelverschaltung entsprechend des Widerstandsanteils der Einzelleitung im Verhältnis zum Gesamtwiderstand aufteilt, können sich die Stromflüsse in allen Messleitungen j unterscheiden.

Der Widerstand einer Leitung j setzt sich aus dem Innenwiderstand der Zelle (Index i) und den Widerständen der anodischen (LA) und kathodischen (LK) Messleitungen zusammen. Die Widerstände der Messleitungen beinhalten auch sämtliche Kontaktwiderstände, die zwischen Teststand und Messsegment, an dem der Innenwiderstand gemessen wird, auftreten.

$$I_j = \frac{\frac{1}{R_j}}{\sum_j \frac{1}{R_j}} \cdot I_{ges} \quad (4-1)$$

$$R_j = R_{LA,j} + R_{i,j} + R_{LK,j} \quad (4-2)$$

Da nur bei einer idealen Verschaltung der Segmente mit $R_{LA} = R_{KA} = 0$ die Äquipotentiallinie bei den Innenwiderständen und damit in der Zelle liegen würde, können auch unterschiedliche Spannungsniveaus an den Segmenten auftreten. Dies resultiert aus der Tatsache, dass der Strom sich nach der Summe der Widerstände aufteilt und keine Ausgleichsströme innerhalb des Systems zwischen den Segmenten stattfinden können. Eine Ausnahme stellt die anodenge-tragene Zelle dar, die eine unsegmentierte Anode aufweist und somit Ausgleichsströme im System zulässt, die zu einem einheitlichen Spannungsniveau der Elektrode führen. Das gleiche gilt natürlich für jede unsegmentierte Zelle, sofern sie eine ausreichende Querleitfähigkeit

aufweist. Bei anodengetragenen Zellen ist dies gegeben, bei unsegmentierten Kathoden kann aufgrund der geringen Dicke und der geringeren elektronischen Leitfähigkeit (typabhängig!) ein vollständiger Ausgleich nicht stattfinden.

Um die Effekte zu quantifizieren, wurden die Leitungswiderstände bestimmt, die während einer Messung weitgehend konstant sind. Gleichzeitig wurden die Innenwiderstände aus einer Integration der $U(i)$ -Kennlinien ermittelt, da für jeden Punkt der Messung in Abhängigkeit des Stromflusses der über die gesamte Kennlinie wirkende Widerstand eine Integration über alle Impedanzen des Systems bis zum Betriebspunkt darstellt. Die Werte der Impedanzmessung sind nicht geeignet, da diese nur die lokale Steigung in einem bestimmten Betriebspunkt reflektieren. Da für die Messungen anodengetragene Zellen herangezogen wurden, trennt sich der Strom nur entsprechend der Summe aus Kathodenleitungswiderstand und Innenwiderstand auf, der Anodenleitungswiderstand bleibt unberücksichtigt (vgl. Gleichung 4-2). Dieses Phänomen ist allen segmentierten anodischen Zellen gemein: die Stromdichteverteilung bei Parallelverschaltung resultiert mehr aus dem Kontaktwiderstand zwischen Segment und Zelle als aus einer elektrochemisch begründeten Verteilung. Vielmehr bilden sich sämtliche Effekte der Anodenseite auf die kathodische Segmentierung ab.

Bei einem Vergleich der berechneten Stromdichte- und Spannungsniveaus unter Verwendung der OCV, der Leitungs- und Innenwiderstände (segmentierte Zelle) einerseits und nur der Innenwiderstände (Betrachtung wie eine unsegmentierte Zelle) andererseits können die Effekte der Änderung der Stromdichte- und Spannungsverteilung mit und ohne Segmentierung dargestellt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-9 zu sehen. Die berechneten Werte für die Stromdichte und die Spannung über die Gesamtwiderstände wurden außerdem mit den Messwerten der orts aufgelösten Charakterisierung verglichen, um einen Aussage über die Datenqualität zu erhalten. Die Standardabweichung für die Stromdichte beträgt $10,3 \text{ mA/cm}^2$ (2,8 %), die Standardabweichung für die Spannung $0,018 \text{ V}$ (3,0 %) und die mittlere Zellspannung weicht um $0,005 \text{ V}$ ab. Insgesamt wird durch die Berechnung die Messung gut wiedergegeben. In der Abbildung 4-9 zeigt sich, dass der Gradient der Stromdichte über die Innenwiderstände wesentlich stärker ausfällt, während sich die Spannungsniveaus weitgehend angleichen. Dies entspricht weitgehend dem Fall einer unsegmentierten Zelle. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der nicht-idealen Verschaltung werden die Stromdichten angeglichen, wohingegen die Spannungen deutlich voneinander abweichen. Der Grund hierfür ist, wie bereits angeführt, die nicht vorhandene Querleitfähigkeit in der Kathode durch die Segmentierung. Beispielsweise bei einer Betrachtung der Stromdichte in dem Strömungskanal der Segmente 13, 14, 15, 16 beträgt der maximale Unterschied zwischen den Segmenten im unsegmentierten Fall $367,2 \text{ mA/cm}^2$, wohingegen bei der Segmentierung der Unterschied auf $214,2 \text{ mA/cm}^2$ zurückgeht, mithin nur 58,2 % des Wertes der unsegmentierten Zelle. Stattdessen fällt die Spannung von einem Niveau von $0,600 \text{ V}$ an Segment 16 auf $0,362 \text{ V}$ zurück. Die Leistung als Produkt aus Stromdichte und Spannung bleibt dabei weitgehend konstant, wobei sie im unsegmentierten Fall bei gleicher elektrochemisch aktiver Fläche 2,6 % höher liegen würde. Bei Brenngasausnutzungen bis 50 % ist der Unterschied zwischen den Segmenten geringer ausgeprägt. Durch die sehr geringen Innenwiderstände bei reinem Wasserstoffbetrieb einer anodengetragenen Zelle wird die Verteilung nahezu nur durch die Leitungswiderstände bestimmt. Der Innenwiderstand beträgt in solch einem Falle nur knapp 17 %, bei Ausreißern (schlechte Verschweißung) können es jedoch auch 35 % sein. In dem hier betrachteten Fall (Abbildung 4-9) beträgt der Innenwiderstand im Mittel 45,9 % des Gesamtwiderstands und hat damit einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung.

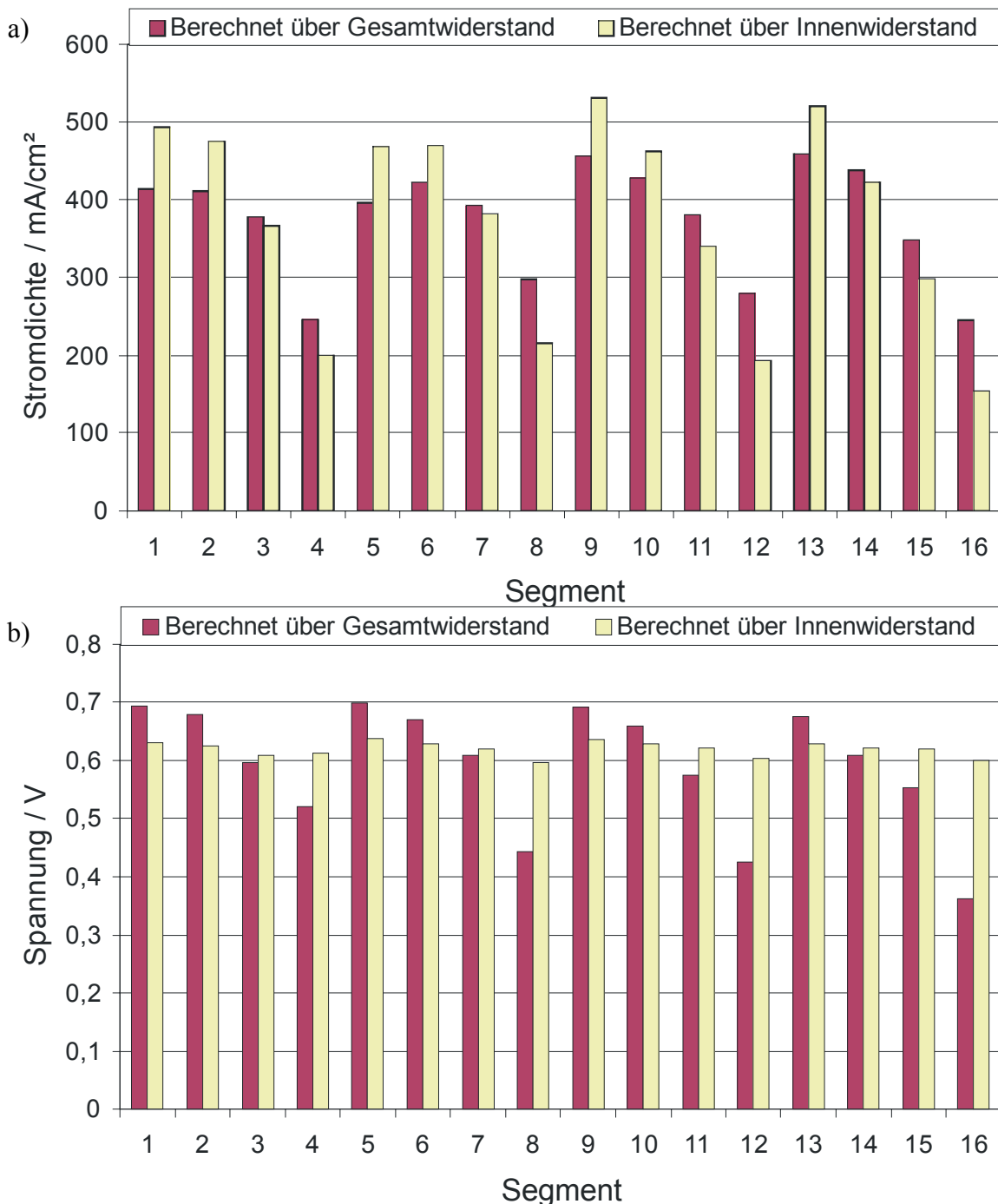


Abbildung 4-9: Gegenüberstellung der berechneten Werte einer anodengetragenen Zelle für die Stromdichte (a) und die Spannung (b) bei Verwendung der Gesamtwiderstände und ausschließlicher Verwendung der Innenwiderstände. 800 °C. Integrale Spannung: 0,600 V. Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft. Brenngasausnutzung: 83,4 %.

In diesem Teilkapitel wurden die systematischen Unterschiede, die durch das ortsauflösende Messsystem auf SOFCs aufgeprägt werden, betrachtet. Unter Berücksichtigung der auftretenden Effekte und unter der Nebenbedingung der Konstanz der Leitungswiderstände, die sich wiederum aus der Konstanz des Widerstandsverhaltens der verwendeten Messleitungen während des Betriebs und bei Temperaturänderung ergibt, kann das ortsauflösende Messsystem zielsicher und verlässlich zur Identifizierung von Effekten entlang des Strömungsweges eingesetzt werden.

5 Verlustmechanismen und Wirkungsgrad der Zelle

In diesem Kapitel werden die wesentlichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten, die in einer SOFC zur Verringerung des Wirkungsgrads führen, behandelt. Das Kapitel baut dabei auf den prinzipiellen Verlustmechanismen, die im Grundlagenteil abgehandelt sind, auf. Hauptsächlich geht es dabei um die Interpretation der Messwerte, die mit dem ortsauflösenden Messsystem ermittelt wurden, und weitergehend um die Identifikation der „Verluste“, die zu einer Verringerung der in Kapitel 2.3.2 besprochenen Effizienzkennzahlen (Wirkungsgrade) führen. Ziel des Kapitels ist es weiterhin, mittels der wesentlichen Betriebsparameter die Verluste einer SOFC mathematisch zu beschreiben, so dass durch Simulation das Zellverhalten entlang des Strömungswegs vorausgesagt werden kann. Hierbei muss klar zwischen der Erarbeitung der Methodik, die für den Einsatz des Messsystems bei jeglichen Zellen anwendbar ist, und den Messergebnissen, die zellspezifisch sind, unterschieden werden. Jedoch sind auch die Messergebnisse durch ihre charakteristischen Eigenschaften auf andere Zellen prinzipiell übertragbar. Es kann jedoch bei anderen Zellen durch abweichende Material- und Struktureigenschaften vorkommen, dass diese Effekte nicht dominant und damit nicht sichtbar sind.

Als prinzipielle Verlustmechanismen und Effekte, die zu einer Verminderung des Wirkungsgrads führen, sind die Thermodynamik, die ohmschen Verluste über die Kontaktierung und den Elektrolyt, Gasleckage durch Porosität und die zellinternen Widerstände zu nennen. Die zellinternen Widerstände sind dabei von strukturellen Eigenschaften, dem Aufbau, den eingesetzten Materialien, etc. abhängig. Die Verlustmechanismen hängen vom Spannungsniveau im System ab und können sich zeitlich ändern, weshalb deren Abhängigkeit von etwai- gen Faktoren zusätzlich zu erfassen ist.

5.1 Thermodynamik

Bereits in Kapitel 2.3.2 wurden der thermodynamische Wirkungsgrad und die thermoneutrale Zellspannung als beeinflussende Kennzahlen für eine Brennstoffzelle angesprochen. Je nach Edukten, Reaktionsgleichgewicht und –geschwindigkeit kommt es bei der Reaktion zu einer Erhöhung, einer Erniedrigung oder einer Konstanz der Entropie. Die Änderung der Entropie führt zu keiner Temperaturänderung bei der Reaktion und stellt unvermeidbar die Energiemenge dar, die nicht für die elektrochemische Energieerzeugung genutzt werden kann. Sie stellt den nicht nutzbaren Energieanteil dar. Die Effizienz eines Systems kann somit zum Beispiel durch die Verwendung von Methan als Brenngas gesteigert werden, da die Änderung des entropischen Anteils des Gases gering ist (vgl. Kapitel 2.3). Durch eine optimierte Gas- mischung, unter der Nebenbedingung der Langzeitbeständigkeit der SOFC (vgl. Kapitel 6.2.2 und 2.3), können so in einem Brennstoffzellensystem höhere Wirkungsgrade erzielt werden.

5.2 Kontaktierung

Die Kontaktierung der Zelle bedingt einen zusätzlichen ohmschen Widerstandsanteil. Im Spezialfall der Ausweitung der elektrochemisch aktiven Zellfläche auf den Kontaktierungsbereich bei Verwendung katalytisch wirksamer Materialien kann die Kontaktierung auch einen Polarisationsanteil im Impedanzspektrum bedingen [148]. Vereinfachend wird für den Kontaktwiderstand jedoch nur von einem ohmschen Widerstandsanteil ausgegangen, der durch Elektronenleitung hervorgerufen und hauptsächlich durch die Kontaktfläche zwischen Elektrode und

Bipolarplatte bzw. hier des Segments beeinflusst wird. Die Kontaktfläche wiederum wird von der Ebenheit der Zelle und der Bipolarplatte, dem Anpressdruck und der Duktilität des Kontaktmaterials bestimmt. Die leitfähige Kontaktfläche A_C entspricht bei der theoretischen Berechnung des Widerstandsanteils dem Querschnitt eines Kontaktpunktes/Mikrospitze (a-spot) multipliziert mit der Anzahl der Kontaktpunkte [226, 263, 264]. Mit der Berücksichtigung der Leitfähigkeit bzw. des spezifischen Widerstands ρ_f der Materialien an der Kontaktstelle und der Dicke der Schicht s erhält man den sogenannten Engwiderstand R_f .

$$R_f = \frac{\rho_f \cdot s}{A_C} \quad (5-1)$$

Die Kontaktierung bedingt eine Umwandlung der elektrischen Energie in Wärme und eine Verringerung der nutzbaren Zellspannung bei Belastung. Der ohmsche Widerstandsanteil der Kontaktierung ist Bestandteil des ohmschen Widerstands, der mittels der Impedanzspektroskopie bestimmt wird. Damit verfälscht der Kontaktwiderstand sehr stark die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit der Zelle und kann bei ungeeigneter Kontaktierung diese um ein Mehrfaches übersteigen. Der Anpressdruck wurde in einigen Studien als maßgeblich für die Kontaktwiderstände bei der SOFC [207, 263] oder bei segmentierten PEFC [181, 184] angesehen. Einige Arbeiten beschäftigen sich auch mit der Separierung der Widerstandsanteile bei der SOFC [37, 247, 248]. Auch die sogenannte Stromsammlerschicht, die die Elektronen der Funktionsschicht „einsammelt“ und an die Bipolarplatte abgibt, insbesondere deren Material, übt wesentlichen Einfluss auf den Kontaktwiderstand an Anode und Kathode aus [158, 249]. Steigt der Kontaktwiderstand an, können dadurch auch die Polarisationswiderstände ansteigen, z. B. wenn einzelne Bereiche der Zelle nicht mit Elektronen „versorgt“ werden [265, 266]. Die Kontaktfläche sollte auf der anderen Seite auch nicht zu hoch gewählt werden und die Struktur muss optimiert sein, damit weiterhin eine optimale Gasversorgung erfolgt. Deshalb sind zur Bestimmung der optimalen Kontaktierung umfangreiche Experimente oder der direkte Einsatz von Simulationsmodellen angezeigt [267].

Die in dieser Arbeit verwendete Kontaktierung an der Kathode aus Pt-Netz und LSM-Paste ist darauf ausgerichtet, geringfügige Unterschiede im Anpressdruck durch Unterschiede der Segmenthöhen ($<20 \mu\text{m}$) auszugleichen. Die Bestimmung des kathodenseitigen Kontaktwiderstandsanteils gemäß Abbildung 3-7 ergab einen Widerstand von $0,070 \pm 0,006 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die von Weber [37] bestimmten Kontaktwiderstände von Pt-Netz + Pt-Paste ($0,007 \Omega \cdot \text{cm}^2$) und von Pt-Netz, grob + fein ($0,01 \Omega \cdot \text{cm}^2$) bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, die einen Teil des in dieser Arbeit gemessenen Widerstands darstellen, bestätigen die Größenordnung dieser Werte. Auch ein Vergleich mit dem Rechnungsansatz in Kapitel 5.5.2.3 zeigt eine Übereinstimmung der Größenordnung der Werte. Die anodenseitige Kontaktierung mit Nickelnetz wird als nur geringfügig verlustbehaftet angenommen [37] und deswegen vernachlässigt.

Autoren, die sich der Messung von Kontaktwiderständen in Systemen zugewandt haben, fanden durchweg höhere Widerstände. Jiang fand beispielsweise einen Widerstand von $0,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $0,83 \Omega \cdot \text{cm}^2$ zwischen verschiedenen Spannungsproben auf der Kathodenseite, von denen er vermutet, dass sie auf Kontaktwiderstände zurückgehen [247]. In einer späteren Arbeit gibt der selbe Autor $0,32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ für die LSM-Kathode bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ an [248]. Durch Variation der Webung und des Netztyps wurde bei einer Variation der Kontaktfläche von 4,6 % bis 27,2 % ein Kontaktwiderstand von $0,19 - 1,43 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gefunden [266]. Es ist davon auszu-

gehen, dass durch den hier gewählten Verbund dieser Verlustmechanismus gegenüber gängigen Ansätzen deutlich reduziert werden konnte.

5.3 Elektrolyt

Der ohmsche Widerstand des Elektrolyts trägt im Falle einer anoden- oder metallsubstratgetragenen Zelle nur geringfügig zu den gesamten Verlusten der Zelle bei (vgl. Kapitel 5.5.2). Bei einer elektrolytgetragenen Zelle kann er hingegen den wesentlichen Widerstandsanteil ausmachen. Bei elektrolytgetragenen Zellen stellt die Bestimmung des ohmschen Widerstands aufgrund des hohen Absolutwertes auch bei großen Zellflächen kein Problem dar, bei anodengetragenen Zellen mit dünnen Elektrolyten muss jedoch eine für die Bestimmung geeignete, aufwändigere Messung durchgeführt werden.

Tabelle 5-1: Vergleich der ohmschen und Gesamtwiderstände bei 200 mA/cm² für eine Auswahl der in dieser Arbeit charakterisierten Zellen bei 800 °C. Gasflüsse: 132,74 A Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft.

Name der Zelle	Kategorie	Trägermaterial	Anode	Kathode	Elektrolyt	R _Ω	R _{ges}
		-	-	-	-	Ω·cm ²	Ω·cm ²
CKS1X050401-2	Elektrolyt		NiO/GDC	LSM	90 μm TZ3Y	0,50	1,15
NAB4212/23	Elektrolyt		NiO/YSZ	LSM	160 μm YSZ	0,40	2,00
KS4X050609-7	Anode		NiO/YSZ	LSCF	7/7 μm YSZ/YDC	0,04	0,43
CY26A05-12	Anode		NiO/YSZ	LSM	8 μm YSZ	0,05	0,68
KS5C041027-1	Anode		NiO/YSZ	LSM/YSZ	7 μm YSZ	0,04	0,66
NT107B02	Metallsubstrat		NiC/YSZ	LSCF	55 μm YSZ	0,45	1,25

In der Tabelle 5-1 sind die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Zelltypen mit ihren unterschiedlichen Schichten gegenübergestellt. Die elektrolyt- und metallsubstratgetragenen Zellen weisen ohmsche Widerstände auf die ungefähr 10 mal so hoch sind wie die der anodengetragenen Zellen. Die ohmschen Widerstände sind nahezu ausschließlich auf den Elektrolyt zurückzuführen. Zur Verifikation der Elektrolytwiderstände sei auf die Leitfähigkeitswerte aus Kapitel 2.4.1 und die Literatur verwiesen. Für 7 μm YSZ ergibt sich beispielsweise ein theoretischer Widerstand von 0,018-0,035 Ω·cm², was gut mit den Messwerten übereinstimmt. Bei anodengetragenen Zellen mit einer YSZ-Elektrolytdicke von 10 μm wurde der ohmsche Gesamtwiderstand zu 0,07 Ω·cm² mit einer Aktivierungsenergie von 65 KJ/mol (0,67 eV) bestimmt [41]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den hier angegebenen Werten.

Zur Bestimmung des Elektrolytwiderstands kann zum einen die Impedanzmessung als auch die „High Current Interrupt (HCI)“-Technik herangezogen werden. Der mit diesen Techniken bestimmte ohmsche Widerstand enthält neben dem Elektrolytwiderstand den ohmschen Widerstand der Elektroden und den Kontaktwiderstand (vgl. Kapitel 5.2). Der Vorteil der „High Current Interrupt“-Technik gegenüber der Impedanzmessung ist eine um einen Faktor 3-10 höheres Frequenzlimit [268], bei der die Bestimmung des Widerstands zuverlässig vorgenommen werden kann. In dieser Arbeit steht zusätzlich die Möglichkeit der Berechnung der Impedanzspektren aus den Einzelkennlinien zur Verfügung (vgl. Kapitel 4.2.2). Die HCI-Technik konnte in dieser Arbeit nicht erfolgreich eingesetzt werden, da der gemessene ohmsche Widerstand immer unrealistisch groß war und mit keinerlei Bezugsgrößen, z.B. der Elektrolytdicke der Zellen in Übereinstimmung gebracht werden konnte. Der vorliegende systematische Fehler, der wahrscheinlich aus dem Messaufbau resultierte, wurde nicht weiter untersucht und stattdessen die aus den überlagerten Einzelspektren bestimmten Werte verwendet.

5.4 Leckagen

Unzureichende Dichtungen am Rand der Zelle oder eine zu hohe Porosität des Elektrolyts führen zu Gasleckagen, die sich durch einen ungewünschten Übertritt der Brenngase in den Reaktionsraum des Oxidationsmittels und umgekehrt ausdrücken [55, 207]. Dieser unerwünschte Gasaustausch führt zu einer direkten Reaktion der Brenngase mit dem Oxidationsmittel und damit zu einer Verringerung der Energiemenge, die für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Dabei wirkt sich dieser beidseitige Übertritt auf den Faraday-Wirkungsgrad (Brenngasausnutzung) aus. Sofern eine ausreichende Porosität der Elektroden vorliegt, wirkt sich nur die Sauerstoffdiffusion (Oxidationsmittel) auf die Anodenseite auf das Nernst-Potenzial (Gleichungen 2-17 und 2-18) aus. Bei zu geringer Porosität der Kathode kann es zusätzlich auch zu einer Verringerung des Sauerstoffgehalts an der Dreiphasengrenzfläche der Kathode kommen, was wiederum die Zellspannung sinken lässt [55]. Das Modell von Finkenwirth [55] konnte bisher nur bei plasmagespritzten Zellen Anwendung finden, da dort die erwähnten Effekte aufgrund höherer Permeationskoeffizienten des Elektrolyten und einer zu geringen Permeabilität der plasmagespritzten Kathoden andere Effekte übersteigen. Die dabei auftretenden Konzentrationsprofile sind in Abbildung 5-1 dargestellt. Bei anoden- und elektrolytgetragenen Zellen, die in dieser Arbeit eingesetzt werden, spielt dieser Effekt normalerweise keine Rolle. Nur in Ausnahmefällen, bei einer undichten Randdichtung, kombiniert mit einer ungeeigneten Kontaktierung durch eine zu dicke oder zu unporöse Kathodenkontaktpaste (vgl. Kapitel 2.4.4, und 3.5), kann es zu einer Potenzialverringerung an der Kathode an einzelnen Segmenten kommen. Der Diffusionsvolumenstrom j_j^D ist abhängig von der Permeabilität der Schicht, den Konzentrationsgradienten dc_j^M und der Diffusionslänge ζ . Die Diffusionslänge wird durch die Multiplikation der Dicke mit einem Geometriefaktor, der Tortuosität, bestimmt. Zu näheren Erläuterungen sei auf die Kapitel 7.2 und 7.3 verwiesen. Neben der binären Gasdiffusion kann auch die Knudsen-Diffusion auftreten, weshalb in der Praxis meist ein effektiver Diffusionskoeffizient verwendet wird. Der zusammengefasste Diffusionsansatz lautet:

$$j_j^{Diff} = -D_j^M \frac{dc_j^M}{d\zeta}. \quad (5-2)$$

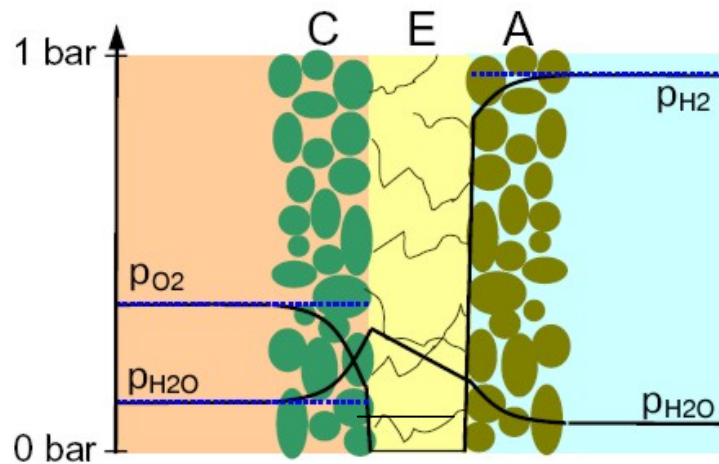


Abbildung 5-1: Verlauf des O_2 -, H_2 - und H_2O -Partialdrucks senkrecht zur Strömungsrichtung in einer SOFC mit nur gering durchlässiger Kathode bei OCV [55]. Sowohl Anodengas als Kathodengas sind befeuchtet. Die Gradienten werden durch Gasleckageströme über den Elektrolyt verursacht.

Zur Bestimmung der Gasleckagen sind verschiedene Ansätze möglich. Als Methoden sind die Abschaltmessung, bei der die Gasversorgung abgeschaltet und die Zellspannung über die Zeit beobachtet wird, die Elektrolyse, bei der eine Umwandlung des anodenseitigen Wasseranteils in Wasserstoff durch Stromfluss erfolgt, oder die OCV-Messung, bei der der Wasseranteil nach der Nernst-Gleichung bestimmt wird, möglich. Die beiden erstgenannten Methoden wurden vergleichend im Anhang (Kapitel 9) dargestellt, während hier nur die OCV-Messung eingehend behandelt werden soll.

Die einfachste Messmethode zur Bestimmung des Wassergehalts ist die OCV-Messung. Durch Auflösung der Nernst-Gleichung (Gleichung 2-18) nach dem Wasseranteil kann durch Einsetzen der OCV direkt das Wasser bestimmt werden. Dieses Verfahren ist allgemein anerkannt für die Bestimmung des Wassergehalts [37, 269].

Bei der Bestimmung des Wassergehalts wird auch die Abnahme des Wasserstoffgehalts an der Anodenseite durch die elektrochemische Reaktion berücksichtigt. Dabei gelten die Eingangsbedingungen dieses Kapitels. Eine typische OCV-Verteilung einer anodentragenden Zelle mit nur bedingt dichtem Elektrolyt bei Überströmung mit trockenem Brenngas ist in Abbildung 5-2 zu sehen. Die Zunahme des Wassergehalts an der Anode entlang des Strömungsweges ist für die kontinuierliche Abnahme der OCV vom Brenngaseingang zu -ausgang verantwortlich. Dabei konnte jedoch, dem Bilanzgedanken folgend, keine allgemeingültige Leckage für alle Zellregionen definiert werden, die einen linearen Anstieg des Wassergehalts vom Eingang zum Ausgang zur Folge hätte. Hingegen sind die OCV und der damit korrespondierende Wassergehalt ortsabhängig und müssen für jedes Segment einzeln bestimmt werden. Da diese lokalen Leckagen das Ergebnis bestimmen und nicht bei jeder Segmentreihe der kontinuierliche Abfall der OCV vom Brenngaseingang zum -ausgang zu beobachten ist, wie anhand der Segmente 15 und 16 gesehen werden kann, kann die Zunahme des Wassergehalts entlang des Strömungsweges nur als ein Teileffekt gesehen werden. Vergleiche verschiedener Betriebsparameter haben gezeigt, dass der Wassergehalt direkt an der Dreiphasengrenze maßgeblich für die OCV sein muss. Nach der Bestimmung des Wassergehalts anhand der OCV bei einem Betriebsparameter kann die OCV der anderen Betriebsparameter mit einer Genauigkeit von <10 mV vorausgesagt werden, wobei meist die Abweichung nur <2 mV beträgt.

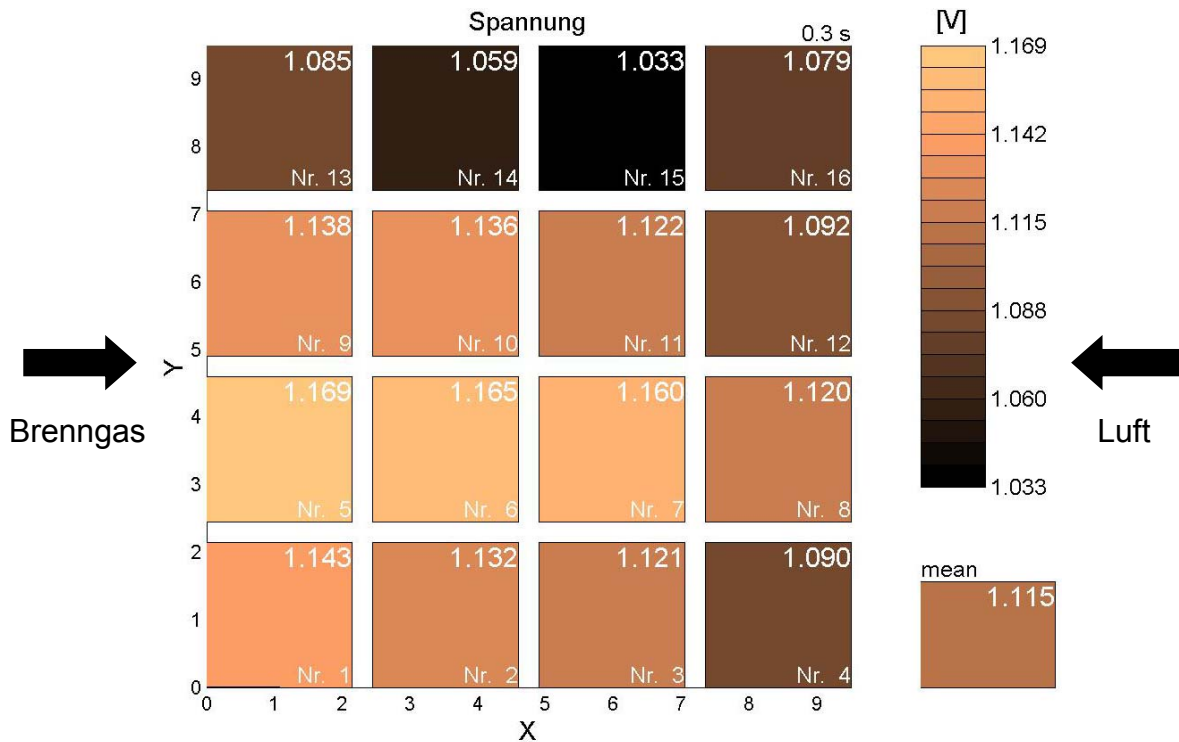


Abbildung 5-2: OCV-Verteilung einer anodengetragenen Zelle mit Gasleckagen entlang der Segmentreihe der Segmente 13-16 bei Referenzgasströmen.

In der Abbildung 5-3 sind die OCV-Verteilungen bei verschiedenen Gasströmen mit und ohne galvanischer Trennung der Segmente gegenübergestellt (vgl. Kapitel 4.3 und 3.5). Die Verteilungen sind typisch für eine anodengetragene Zelle, die einen im Vergleich zu elektrolytgetragenen Zellen nur mäßig dichten Elektrolyt aufweist und bei der Gasleckagen an der Glaslotdichtung im Randbereich der Zelle zu einer Reduzierung der OCV beitragen. Entsprechend sind die Spannungen der mittleren Segmentlinien mit den Segmenten 5-12 deutlich höher als die Spannungen der Segmente in den Außenbahnen der Strömungsrichtung. Auch der Spannungsabfall entlang des Strömungsweges ist der logarithmischen Nernst-Gleichung (Gleichung 2-18) folgend bei einer ähnlichen Grundleckage aller Segmente an den mittleren Segmenten höher. Die Spannungsdifferenzen werden demzufolge innerhalb der Segmentreihen (z. B. Segmente 1-4) von Eingang zum Ausgang geringer. Interessant erscheint auch der Effekt bei einer Parallelschaltung der Segmente. Durch die Ermöglichung von Ausgleichströmen fließt Strom von Segmenten mit einer höheren OCV zu Segmenten mit einer niedrigeren OCV. Dadurch kommt es zu einem teilweisen Angleichen der Spannungsniveaus. Eine vollständige Kompensation der unterschiedlichen OCV-Niveaus findet nicht statt. Der Grund ist die Verschaltung der Segmente außerhalb des Ofens und der ohmsche Widerstand der Messleitungen, die gemeinsam zu dieser Nichtidealität führen. Der ohmsche Widerstand der Messleitungen kann je nach Zelltyp sogar einen höheren Widerstand als die Messzelle selbst aufweisen (vgl. auch Kapitel 4.3). Es sei ergänzend darauf hingewiesen, dass auch bei einer unsegmentierten Zelle keine idealen Verhältnisse vorliegen, da die Querleitfähigkeit der Elektroden und damit die Möglichkeit für Ausgleichsströme begrenzt sind. Durch die Ausgleichsströme verringert sich die maximale Spannungsdifferenz innerhalb der Zelle im Falle a) und b) von 204 mV auf 60 mV. Bei befeuchtetem Anodengas (vgl. auch Kapitel 5.5.2) sind auch ohne Parallelschaltung der Segmente maximale Spannungsdifferenzen von weniger als 10 mV Standard.

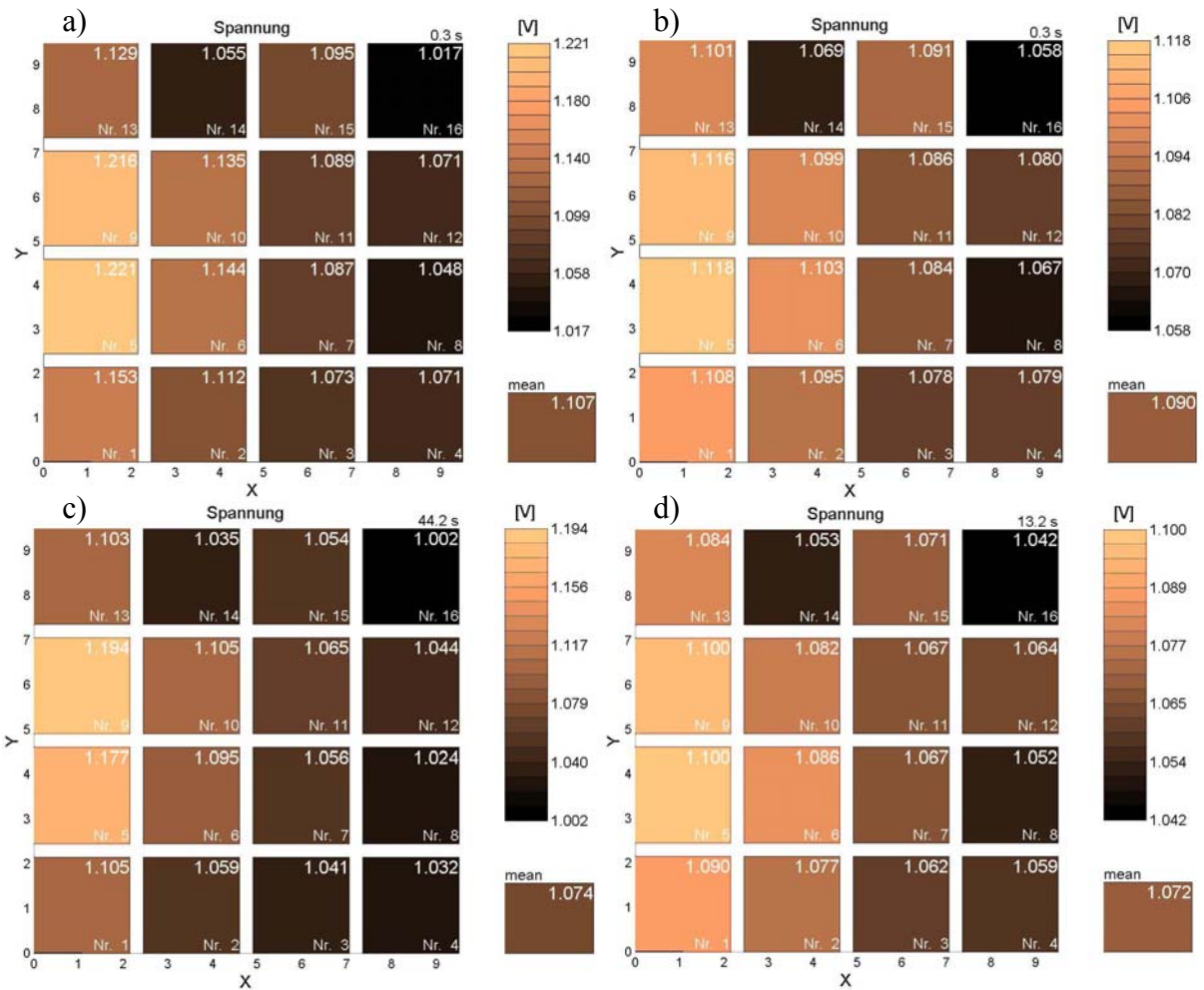


Abbildung 5-3: OCV-Verteilungen einer dichten anodengetragenen Zelle. Trockenes Brenngas (50 % H_2 / 50 % N_2) tritt bei den Segmenten 1, 5, 9, 13 in die Zelle ein, Lufteintritt erfolgt an den Segmenten 4, 8, 12, 16.

a) $\frac{1}{2}$ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: $0,897 \text{ A/cm}^2$), Segmente galvanisch getrennt; b) wie a), jedoch sind die Segmente kurzgeschlossen/ parallelgeschaltet.
 c) $\frac{1}{4}$ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: $0,449 \text{ A/cm}^2$), Segmente galvanisch getrennt; d) wie c), jedoch sind die Segmente kurzgeschlossen/ parallelgeschaltet.

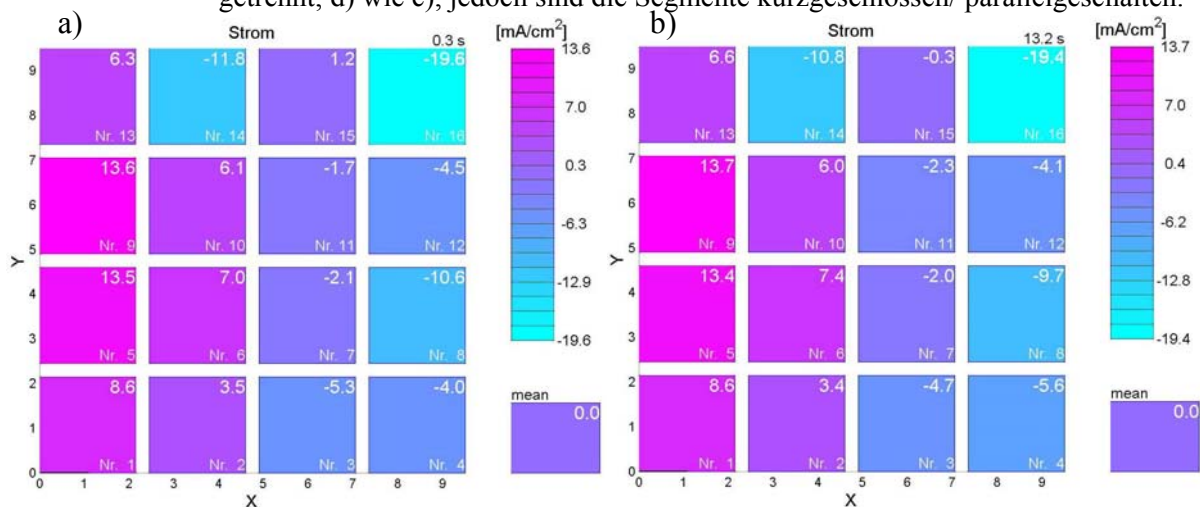


Abbildung 5-4: Mit den OCV-Verteilungen korrespondierende Stromdichteverteilungen aus Abbildung 5-3 der dichten anodengetragenen Zelle. Segmente sind kurzgeschlossen.
 a) $\frac{1}{2}$ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: $0,897 \text{ A/cm}^2$).
 c) $\frac{1}{4}$ Referenzgasmenge (Stromdichteäquivalent: $0,449 \text{ A/cm}^2$).

Die durch das Parallelschalten fließenden Ausgleichsströme sind in der Abbildung 5-4 dargestellt. So führen beispielsweise $13,6 \text{ mA/cm}^2$ an Segment 9 zu einer Verringerung der Spannung um 100 mV (Abbildung 5-3), wobei an Segment 14 $11,8 \text{ mA/cm}^2$ nur zu einer Anhebung des Spannungsniveaus um 14 mV führen. Zur Interpretation der jeweiligen Spannungsanhebung oder -absenkung ist eine kombinierte Anwendung der Methoden zur Umrechnung der Stromflüsse in Wassermengen (Elektrolyse) und der Interpretation der Spannungsniveaus und der zugehörigen Wassermengen mit der Nernst-Gleichung nötig. In einem ersten Schritt wird im Zustand der galvanischen Trennung der Segmente mit der Nernst-Gleichung (Gleichung 2-18) aus der Zellspannung der Wassergehalt berechnet. Anhand der Umrechnung des Gasvolumenstroms in den elektrischen Stromfluss (Gleichung 2-28) kann aus dem zuvor bestimmten Wassergehalt eine korrespondierende Stromdichte ermittelt werden. Im zweiten Schritt wird derselbe Vorgang bei Parallelschaltung der Segmente wiederholt. Die Differenz der erhaltenen Stromdichten ohne und mit Parallelschaltung kann dann mit der messtechnisch bestimmten Stromdichte verglichen werden. Eine Umkehr der Berechnung kann für die Bestimmung des Wassergehalts eingesetzt werden. Es sei darauf verwiesen, dass bei den hier durchgeführten Untersuchungen keine hohen Überspannungen vorliegen und keine Limitierungseffekte, wie in Kapitel 6.1, zu identifizieren waren.

Die OCV bei galvanischer Trennung ($1,216 \text{ V}$) ergibt nach Gleichung (2-18) an Segment 9 einen Wassergehalt von $0,13 \%$ und eine Stromdichte zur vollständigen Umsetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff nach Gleichung 2-28 von $2,4 \text{ mA/cm}^2$. Nach der Parallelschaltung korrespondiert die Spannung ($1,116 \text{ V}$) bei Vernachlässigung von Verlusten aus der mit dem Stromfluss verbundenen elektrochemischen Reaktion mit einem Wassergehalt von $1,12 \%$ und einer Stromdichte von $20,2 \text{ mA/cm}^2$. Die Differenz des umsetzbaren Stroms beträgt damit $17,8 \text{ mA/cm}^2$, verglichen mit einem Messwert von $13,6 \text{ mA/cm}^2$. Da die Verluste aus der elektrochemischen Reaktion vernachlässigt wurden, ist das Ergebnis akzeptabel und innerhalb der Erwartungen. Der Wassergehalt ist basierend auf der Spannung theoretisch um $0,99 \%$ angestiegen. Wird die gleiche Betrachtung für das Segment 14 durchgeführt, dann ergeben sich Werte von $3,96 \%$ ($71,1 \text{ mA/cm}^2$) bei galvanischer Trennung und $2,99 \%$ ($53,7 \text{ mA/cm}^2$) bei der Parallelschaltung. Auch hier ist der Messwert für die Stromdichte geringer als die Differenzrechnung der umsetzbaren Stromdichten in beiden Zuständen. Der Wassergehalt hat gemäß der Spannungsniveaus um $0,97 \%$ abgenommen. Obwohl deutliche unterschiedliche Spannungsdifferenzen an den verschiedenen Segmenten bei Trennung und Parallelschaltung vorliegen, stimmt die Änderung des Wassergehalts bei ähnlichen gemessenen Stromflüssen mit den Differenzen aus den Spannungen weitestgehend überein. Solange die Zellspannungen bei der galvanischen Trennung nur geringe Abweichungen zeigen ($< 40 \text{ mV}$), stimmen die Zellspannungen bei der Trennung und bei der Parallelschaltung überein, da sich alle Segmente in ähnlichen Widerstandsbereichen befinden. Dies ist der Standardfall bei befeuchteten, dichten Zellen. Bei unbefeuchteten ist die Zellspannung bei Parallelschaltung immer geringer, da große Spannungsdifferenzen gegen kleine Spannungsdifferenzen auf einem niedrigeren Spannungsniveau „getauscht“ werden. Dies ist eine Folge der logarithmischen Abhängigkeit der Nernst-Gleichung von den Reaktionskomponenten (vgl. Gleichung 2-17). Eine korrekte Mittelwertbildung der Spannung (vgl. Kapitel 4.3) müsste deshalb diese Effekte beachten und die Wasserbilanz der Anodenseite als konstant ansetzen. Stattdessen wird hier das Mittelwertsignal durch ein arithmetisches Mittel der Zellspannungen berechnet. Aus dieser Vereinfachung resultierende Abweichungen des galvanisch gemessenen Span-

nungsniveaus werden in dieser Arbeit akzeptiert und nicht weiter vertieft, da diese Abweichungen bei höheren Stromdichten keine Rolle mehr spielen.

Die Variationen des Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdrucks zeigt klar, dass es sich bei den hier beschriebenen Effekten um Diffusionseffekte handeln muss. Anhand der OCV-Messwerte kann gesehen werden, dass der Wasserdampfanteil bei der Wasserstoffvariation gleichbleibt. Bei der Sauerstoffvariation steigt der relevante Konzentrationsgradient hingegen an und es kommt durch erhöhte Diffusion zu verstärkter oder verminderter Wasserdampfbildung auf der Anodenseite. Bei der Zelle aus Abbildung 5-3 verdreifacht sich beispielsweise der Wasseranteil bei Umstellung von Luft auf reinen Sauerstoff. Durch diese Ergebnisse kann ausgeschlossen werden, dass die unterschiedlichen OCV-Gehalte auf eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyts und damit auf einen konstanten „elektronischen Leakagestrom“ durch den Übertritt von Elektronen auf die Anodenseite über den Elektrolyt, unabhängig von den Gaszusammensetzungen, zurückgehen. Die elektronische Leitfähigkeit wurde bei verschiedenen Autoren als Quelle für die Wasserbildung auf der Anodenseite und damit für die OCV für andere Elektrolytmaterialien als YSZ beobachtet [270] und auch für YSZ vermutet [51]. Trotz dieser Ergebnisse wird als Ansatz für das derzeitige Reaktionsmodell (vgl. Kapitel 7.3) eine elektronische Leitfähigkeit angesetzt, da diese stellvertretend für die Wasserproduktion eingesetzt werden kann und der genannte Ansatz einer elektronischen Leitfähigkeit zur Begründung der OCV erst zum Ende der Arbeit widerlegt werden konnte. Änderungen des Ansatzes sind für die Zukunft geplant.

Die hier beschriebenen Beobachtungen sollten generell bei Messung von Impedanzen bei OCV beachtet werden. Da die meisten Autoren zwar die Zellspannung absenken, um einen Eintritt der Zelle durch die Wechsellspannungsamplitude in den Elektrolysebereich zu verhindern, jedoch die zelleigenen Ausgleichsströme ausklammern, können einzelne Regionen dieser Zellen trotzdem in den Elektrolyse-Modus eintreten. Bei hohen Befeuchtungen und kleinen Zellflächen ist die Wahrscheinlichkeit dafür sehr gering, sollte jedoch im Einzelfall überprüft werden. Bei Eintritt in den Elektrolysemodus ist bei kleinen Überspannungen gemäß der durchgeführten Messungen keine wesentliche Änderung der Reaktionskinetik zu befürchten (vgl. Kapitel 9). Es sei auch noch darauf hingewiesen, dass innerhalb einzelner Segmente natürlich auch Ausgleichströme fließen werden, die durch die begrenzte Diskretisierung jedoch nicht aufgelöst werden können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die lokale OCV den an der Dreiphasengrenze der Anode vorliegenden Wassergehalt sehr gut abbilden kann. Es konnte außerdem ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Ausgleichströmen in einer Zelle, der Spannung und dem Wassergehalt gefunden werden. Die Änderungen der OCV bei Änderung der Volumenströme zeigen eindeutig, dass die beobachteten Effekte auf eine Gasleckage und nicht auf eine elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen sind.

5.5 Elektroden

In dieser Arbeit werden komplette Zellen, bestehend aus Anode, Elektrolyt und Kathode eingesetzt. Bei diesen Zellen ist der Vorgang der Zuordnung verschiedener Bereiche des Impedanzspektrums zu Elektroden und zu Prozessen besonders schwierig, da es zu einer Überlagerung kathodischer und anodischer Effekte kommt. Deshalb finden sich in der Literatur nur wenige Arbeiten über komplette SOFCs, in denen eine Zuordnung der Prozesse vorgenommen wurde [36, 37, 147, 271-277]. Entsprechend ist es bei Untersuchungen an kompletten Zellen entscheidend, die von einer Variation nicht betroffene Elektrode während der Messungen konstant zu halten [163]. Dies wird am Besten im galvanostatischen Modus mit konstanten Stromdichten erreicht. Dann können die Auswirkungen einer Gasvariation exklusiv einer Elektrode zugeordnet werden. Für die Teilkapitel 5.5.2-5.5.4 wurde beim mathematischen Anpassen mit dem Ersatzschaltbild nach Kapitel 2.7.1 die Hochzahl für den hochfrequenten Prozess zu 0,63 und für den niederfrequenten Prozess zu 0,96 konstant gesetzt. Dieses Vorgehen wird generell für die Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse der Impedanzelemente angewandt [98, 170, 269]. Da in dieser Arbeit nur drei Prozesse eindeutig identifiziert werden konnten, aber für ganze Zellen mehr als drei Prozesse maßgeblich sein sollen [36, 37, 274], wurde in dieser Arbeit die Hochzahl des mittelfrequenten Prozesses nicht fixiert. Damit kann sich dieser Prozess, der auch mehrere Prozesse beinhalten kann, an die sich ändernden Bedingungen anpassen. Durch die starke Variation der Hochzahl während der Versuche wurde die Vermutung bestätigt, dass im mittelfrequenten Bereich mehr als ein Prozess vorliegt. Bei der Lastvariation und bei der Sauerstoffvariation wurden zwei weitere Prozesse identifiziert, die nur bei sehr hohen Stromflüssen bzw. bei einer Sauerstoffverarmung in Erscheinung treten.

Eine Zusammenfassung aller im Folgenden abgeleiteten empirischen Beziehungen zwischen den Variationsparametern und den Widerständen (Prozessen) findet sich in Kapitel 7.1 und dient dort zur Berechnung des lokalen Widerstandsverhaltens bei verschiedenen Betriebsparametern und in jedem Betriebspunkt der $U(i)$ -Kennlinie. Eine Zusammenfassung der Abhängigkeiten der Prozesse von den Variationsparametern findet sich in Kapitel 5.5.6.

5.5.1 Veränderung der Gaskonzentration entlang des Strömungsweges

Neben den bereits in Kapitel 5.4 betrachteten Einflüssen der Leckage auf die OCV-Verteilung übt die elektrochemische Reaktion selbst Einfluss auf die Spannungen der stromabwärts folgenden Segmente und damit auf deren Kinetik und auch deren OCV aus. Zentral für die Beschreibung der Phänomene entlang des Strömungsweges ist die Bilanzbetrachtung in Kapitel 2.8. Aus dieser wird ersichtlich, dass die elektrochemische Reaktion im Falle von Wasserstoff zum Entstehen von Wasserdampf führt, der mit der Strömung in das nächste Bilanzelement (Segment) transportiert wird. Dort ändert sich sodann aufgrund der Nernst-Gleichung (Gleichung 2-18) die gemessene Zellspannung.

In Abbildung 5-5 ist die Belastung der ersten beiden Segmentreihen brenngaseingangsseitig (Segmente 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14) gezeigt. Die restlichen Segmente verbleiben im unbelasteten Zustand. Die Belastung führt zu einer Verringerung der Zellspannung an den Segmenten 9-12, die beispielhaft ausgewählt wurden. Die Auswirkung auf die belasteten Segmente 9 und 10 ist im Allgemeinen größer als auf die Segmente 11 und 12, da dort die widerstandsbehaftete elektrochemische Reaktion stattfindet. Anhand der Variation der Strombelastung kann

gesehen werden, dass die Spannung an den stromabwärtsliegenden Segmenten bei Erhöhung der Last stetig absinkt. Dadurch wird deutlich, dass eine Berücksichtigung der Brenngasumsetzung entlang des Strömungsweges insbesondere bei hohen Brenngasausnutzungen notwendig ist, um die Kinetik und/ oder limitierende Effekte zu beschreiben. Daraus folgt, dass sich auch ein leckbehaftetes Segment auf die Zellspannung der stromabwärts liegenden Segmente auswirkt, weshalb die Gaskonzentrationen entsprechend anzupassen sind.

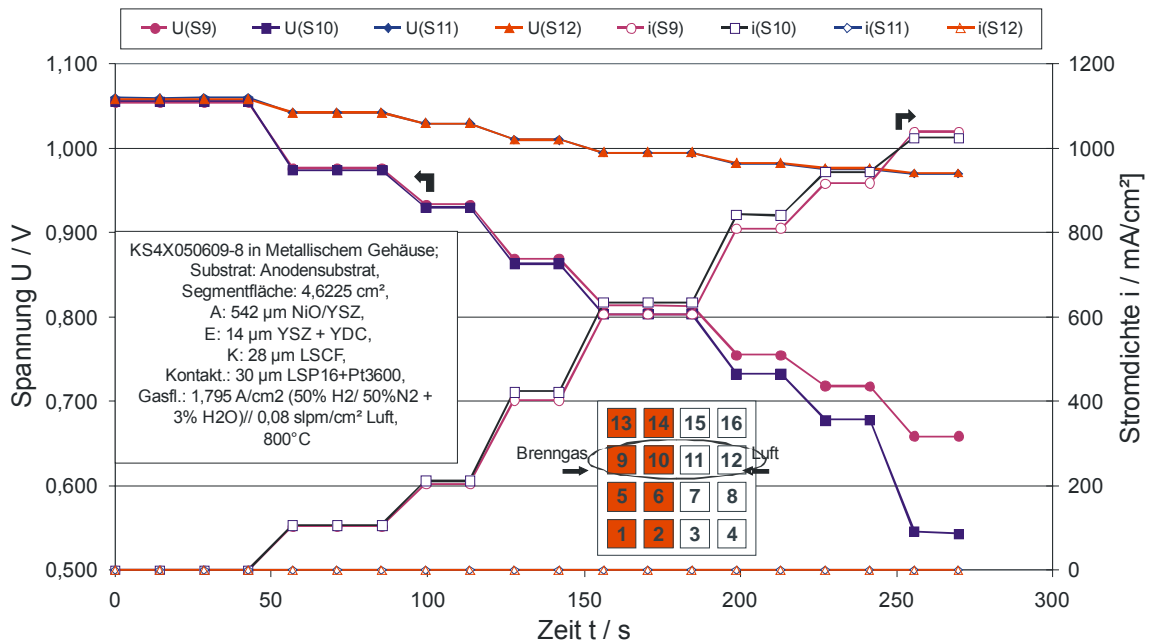


Abbildung 5-5: Betrachtung der Stromdichte und der Spannung an der Segmentreihe 9-12 über der Zeit bei teilweiser Belastung der segmentierten Zelle an den Segmenten 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13, 14.

Nachdem die Abhängigkeit der Zellspannung der stromabwärtsliegenden Segmente vom Belastungszustand der stromaufwärtsliegenden messtechnisch gezeigt wurde, stellt sich nun die Frage, ob die Zellspannung mit der Kenntnis der Brenngasumsetzung an den stromabwärts folgenden Segmenten vorausgesagt werden kann. Hierzu sei auf Abbildung 5-6 verwiesen. Dort erfolgt eine Darstellung der Abweichungen zwischen der Verringerung der offenen Zellspannung an den Segmenten 10 – 12 durch die elektrochemische Reaktion an Segment 9 und der gemessenen OCV. Die Berechnung der Brenngasumsetzung erfolgt wiederum mit den Gasströmen, der Strombelastung und dem Faraday-Wirkungsgrad (Gleichung 2-27), wie bereits in Kapitel 5.4 gezeigt wurde. Basis der Berechnung ist die eingangs erwähnte Bilanzbetrachtung. Zur Bestimmung der Anfangswassermengen an den Segmenten wird die OCV in Teilbild b) mit den Methoden nach Kapitel 5.4 verwendet. Die Variation der Strombelastung zeigt eine Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte von kleiner 1,2 mV bis 1000 mA/cm². An Segment 10 überschätzt die Rechnung die Spannung. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist die Nähe zum belasteten Segment und eine dadurch mögliche Verringerung der Oberflächenkonzentration an Edukten durch Diffusion. Der Grund für die höhere Spannung der Ausgangssegmente kann nicht in der ungleichmäßigen Verteilung der Strömung zwischen den Segmentreihen liegen, da der Effekt in allen Segmentlinien gleich auftritt. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen der Einzelsegmente wäre, dass ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen Anode und Kathode hergestellt wird. Dadurch, dass Segment 10 eine geringere Spannung hat, müssen 11 und 12 diese mit einer höheren kompensie-

ren. Zur Beantwortung dieser Frage wäre jedoch eine Simulation der Potenzialverteilung notwendig. Es sei zusätzlich erwähnt, dass auch die Segmentlinie mit Leckage (Segmente 13-16) perfekt berechnet werden konnte. Interessant in Teilbild b) ist auch, dass ein Anstieg der OCV von Brenngasein- zu -ausgang erfolgen kann, womit gezeigt wäre, dass für die OCV hauptsächlich die Konzentrationen an der TPB ausschlaggebend sind und zusätzlich die Kathodenteilpotenziale zu berücksichtigen sind, die sich allerdings zumindest aufgrund der Verringerung des Sauerstoffanteils entlang des Strömungsweges nicht signifikant ändern sollten. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Abweichung in der OCV zwischen Berechnung und Messung maximal knapp 1 mV betragen, was eine sehr hohe Zuverlässigkeit der angewandten Methode beweist.

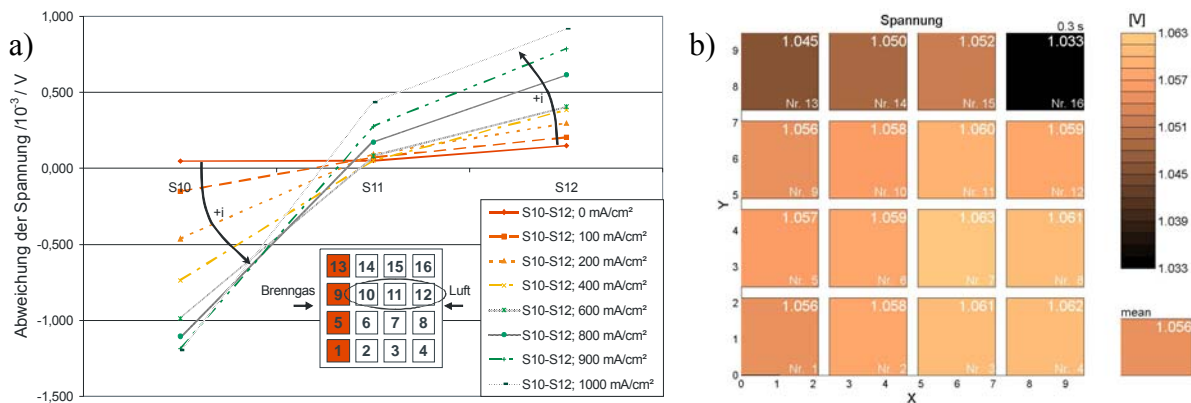


Abbildung 5-6: a) Darstellung der Abweichungen der Spannungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten an den Segmenten 10-12 bei Erhöhung der Stromdichte an den Segmenten 1, 5, 9, 15 der Zelle aus Abbildung 5-5.; Ausgangswerte der Berechnung sind der OCV-Verteilung in Teilbild b) entnommen.

In Abbildung 5-7 sollen nun abschließend Quereffekte, z. B. zwischen verschiedenen Gaskanälen, betrachtet werden. Dazu wird kontinuierlich die Auswirkung der Belastung verschiedener Segmentgruppen auf die Segmente 9-12 untersucht. Bei Fall a) werden die Ergebnisse von zuvor (Abbildung 5-6) nochmals verifiziert. Der Spannungsabfall von Segment 9 ist wegen der zusätzlichen elektrochemischen Reaktion erhöht. Bei Fall b) zeigen die stromaufwärts liegenden Segmente 9 und 10 nahezu keine Abhängigkeit von der Belastung der Segmente 11 und 12 (Verringerung 1 mV). Damit wäre gezeigt, dass Ausgleichströme innerhalb der unsegmentierten Anode der hier dargestellten anodengetragenen Zelle nur marginal stattfinden und somit nur geringfügig auf die Spannung rückwirken. Bei OCV und externer Parallelschaltung konnte zuvor gezeigt werden, dass Ausgleichströme stattfinden (vgl. Abbildung 5-4). Segment 12 zeigt im Falle b) auch eine starke Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung des Spannungswertes. Im Falle c) erfolgt die Belastung in einem parallel verlaufenden Strömungskanal. Es ist eine geringe Querbeeinflussung zu sehen, die zu einer kontinuierlichen Verringerung der Spannung entlang des Strömungsweges führt. Wahrscheinlich ist dies auf eine Diffusion von Gasspezies, die entlang des Strömungsweges entsprechend des wachsenden Konzentrationsgefälles und der Zunahme der schon ausgetauschten Menge immer stärker zunimmt, zurückzuführen. Es findet in jedem Falle, aufgrund der Ergebnisse aus Fall b), kein Ausgleich durch Elektronenfluss statt. Der Effekt bei Fall c) ist für sich betrachtet nicht vernachlässigbar. Die Praxisrelevanz ist jedoch gering, da aufgrund einer gleichmäßigen Belastung der Zelle und der dadurch geringeren Konzentrationsunterschiede zwischen den Strö-

mungskanälen Diffusionseffekte ebenso gering sein sollten. Im Fall d) kommt es zu keiner Beeinflussung, da keine merkliche Querdiffusion über die Distanz stattfindet. Für den Fall d) erfolgt keine Rechnung, da der Effekt nicht messbar ist.

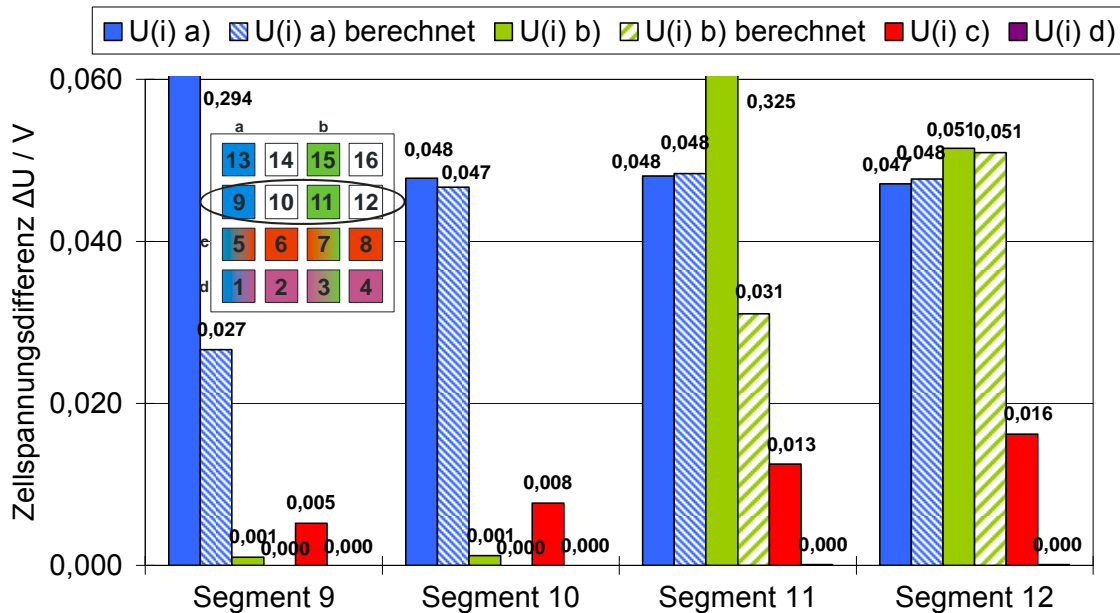


Abbildung 5-7: Einflüsse der Belastung verschiedener Segmente mit einer flächenbezogenen Belastung von 800 mA/cm^2 auf die Spannungsdifferenzen zwischen befeuchtetem Betrieb ohne Belastung und Betrieb mit Belastung der Segmente 9-12 der Zelle aus Abbildung 5-5. Die Buchstaben indizieren gemeinsam mit den übereinstimmenden Farben die im jeweiligen Fall belasteten Segmente.

5.5.2 Veränderung der Betriebsbedingungen / Systematische Variationen und resultierende Elektrodenkinetik

5.5.2.1 Änderung des Wasserstoffanteils und des Wasserdampfgehalts

Abweichend von den anderen Kapiteln dieser Arbeit soll in diesem Teilkapitel eine Trennung der Ergebnisse und der zugehörigen Diskussion vorgenommen werden. Dies ist wichtig, um die Effekte der Wasserstoffvariation, der Befeuchtung und des Betriebs bei Elektrolyse auf ähnliche oder gleiche Effekte zurückzuführen. Dem entsprechend folgen die verschiedenen Ergebnisse und werden anschließend unter zu Hilfenahme der Literatur diskutiert. Dieses Teilkapitel ist mit am wichtigsten für Systembetrachtungen bei hoher Brenngasausnutzung (Kapitel 6.1), da sich bei hoher Brenngasumsetzung hauptsächlich der Wasserstoffanteil entlang des Strömungswegs verändert.

Variation des Wasserstoffanteils

Die Variation des Wasserstoffanteils, als wichtigstes Gas zur Versorgung von Brennstoffzellen, dient zur Beantwortung von Fragestellungen über die Veränderung der Kinetik und zur Überprüfung der Eignung einer Brennstoffzelle für einen effizienten Betrieb (Brenngasausnutzungen $\sim 80\%$). In Abbildung 5-8 sind die erste Ableitung der $U(i)$ -Kennlinie und Impedanzmesswerte bei Variation des Wasserstoffanteils im Brenngas dargestellt. Die Punktwerte der

U(i)-Kennlinie werden durch ein Polynom 6. Grades ersetzt, dessen erste Ableitung gebildet wird. Das Ergebnis ist der scheinbare Widerstand der Zelle. Die Belastung bei den Impedanzmessungen wurde so gewählt, dass eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Datenpunkten gewährleistet ist und eine untere Grenzspannung von 0,6 V nicht unterschritten wurde. Diese resultiert in zwei unterschiedlichen Belastungsniveaus. Die gleichzeitige Darstellung der Gesamtwiderstände aus den Impedanzmessungen bei 50 mA/cm² und 200 mA/cm² zeigt bei hohen Wasserstoffgehalten eine gute Übereinstimmung (Fehler < 10 %) zwischen dem Messwert und der Berechnung. Bei geringen Wasserstoffgehalten zeigt sich die nicht adäquate Darstellung der Kennlinie durch ein Polynom 6. Grades bei der Berechnung der Ableitung der U(i)-Kennlinie. Die hohe Anzahl an Wendepunkten in der Originalkurve kann durch die mathematische Approximation nicht abgebildet werden. Deswegen sollte die erhaltene Kurve bei 2 % Wasserstoffanteil auch nicht exakt als charakteristisch für das Zellverhalten angesehen werden. Bei 5 % Wasserstoffanteil kommt es aufgrund desselben Fehlers zu einer „Überzeichnung“ der auftretenden Effekte, d. h. die Steigungen werden extremer abgebildet als diese in Wirklichkeit sind.

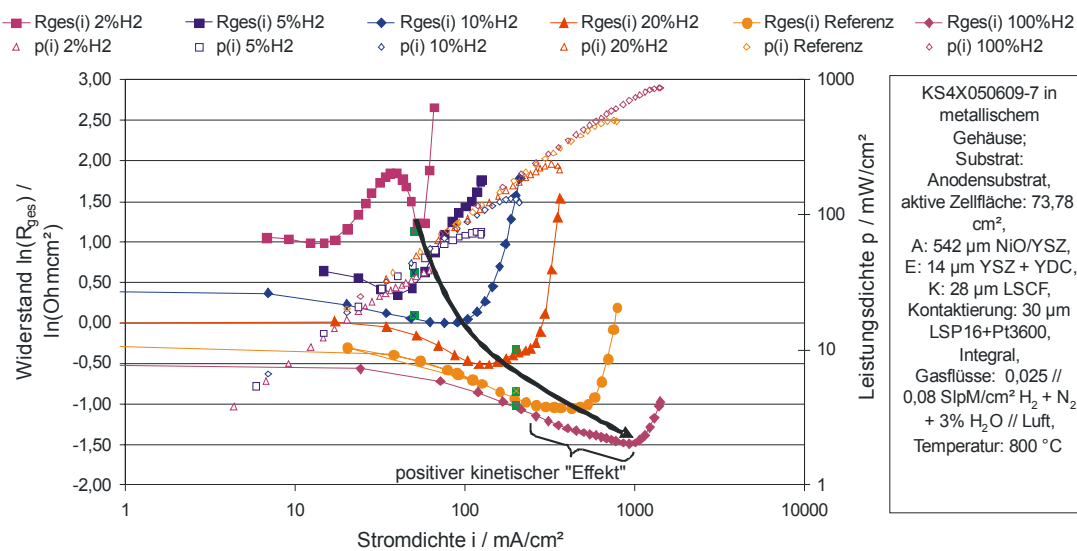


Abbildung 5-8: $R_{ges}(i)$ - und $p(i)$ -Kennlinien bei einer Variation des Wasserstoffanteils im Anodengas; Quadrate mit x hinterlegt stellen die mittels Impedanzspektroskopie bestimmten Widerstände dar.

Insgesamt verbessert sich die Reaktionskinetik mit zunehmendem Wasserstoffgehalt. Ein zusätzlicher positiver Effekt, der zu einer Verringerung des Widerstands führt, tritt erst bei hohen Stromdichten in Erscheinung. Um diese hohen Stromdichten zu erreichen, sind hohe Wasserstoffpartialdrücke notwendig, wodurch der Effekt bei den geringen Wasserstoffgehalten nur ansatzweise beobachtet werden kann. Die Höhe des Widerstandsrückgangs kann in diesem Bereich mit einer Temperaturerhöhung durch die hohe Stromdichte (vgl. auch Kapitel 7.1.1) und den Aktivierungsenergien aus Kapitel 5.5.2.3 nahezu vollständig erklärt werden. Der Pfeil in der Abbildung kennzeichnet die „Wanderung“ des Effekts bei Änderung des Partialdrucks. Bei einer weiteren Erhöhung der Stromdichten kommt es bei jedem dargestellten Wasserstoffgehalt zu einem starken Anstieg des Widerstandes. Die Steigungen der Kennlinien in diesem Bereich sind ähnlich, was auf eine identische Limitierung bzw. einen identischen Reaktionsmechanismus hindeutet. Bei einem umfassenden Vergleich der Segmente konnte der Übergang in den steilen Anstiegsbereich auf die segmentbezogene Brenngasausnutzung zurückgeführt

werden. Die Beobachtungen sind konsistent für den Bereich 5-50 % H₂-Anteil und haben Brenngasausnutzungen von 10-14 % als limitierend ergeben. Dieser Wert ändert sich bei einer Änderung des Volumenstroms und damit der Verweilzeit der Gase im Aufbau. Hierzu sei auf die Kapitel 6.1 und 7.1 verwiesen.

In den Abbildungen 5-9 bis 5-11 sind der Polarisationswiderstand und dessen Anteile, die durch die mathematischen Anpassung des zugrunde liegenden Ersatzschaltbildes (vgl. Kapitel 2.7.1) bestimmt wurden, der Segmente 5-8 bei einer Variation des Wasserstoffanteils im Brenngas (2 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 %, 100 %) dargestellt. Die untersuchte Zelle wies eine sehr hohe Dichtigkeit auf (<0,3 % H₂O-Anteil am Brenngasausgang bei Versorgung mit trockenem Brenngas, gemessen bei OCV). Die Einzelanteile können für das Segment 5 der Tabelle 5-2 entnommen werden. Bei 50 % H₂-Konzentration beträgt für das Segment 5 beispielsweise der Anteil des hochfrequenten Widerstands R₁ 10,0 % des jeweiligen Gesamtwiderstands, die Anteile für den mittelfrequenten (R₂), den niederfrequenten (R₃) und den ohmschen (R_{Ohm}) Anteil betragen jeweils 21,5 %, 43,5 % und 25,0 %. Der Widerstand R₃ ist nach Tabelle 5-2 in allen Konzentrationsbereichen der dominierende Widerstandsanteil. Auch bei den anderen Segmenten liegt das gleiche Verhalten vor. Die Frequenzen werden bei allen drei Prozessen bei Verringerung des Wasserstoffanteils geringer. Bei 2 % H₂-Anteil im Brenngas konnten nur die Widerstände der Segmente 5 und 7 zuverlässig bestimmt werden. Bei der Interpretation der Widerstände wird von Prozessen gesprochen werden, die für das Auftreten der Widerstände verantwortlich sind. Diese sind den Widerständen R₁ bis R_n zugeordnet und werden vom hoch- in den niederfrequenten Bereich aufsteigend gezählt (vgl. Kapitel 2.7.1)

Tabelle 5-2: Erzielte Ergebnis der mathematischen Anpassung des Segments 5 einer anodentragenden Zelle mit LSCF-Kathode bei Verwendung des Ersatzschaltbildes aus Kapitel 2.7.1, n₁= 0,63, n₃= 0,96. Variation des Wasserstoffanteils bei 200 mA/cm² für 100 %, 50 % und 20 % H₂ und 50 mA/cm² für 10 %, 5 %, 2 % H₂-Anteil. 800 °C. Gasflüsse: 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5.

Wasserstoffpartialdruck		Prozess 1 (HF)			Prozess 2 (MF)				Prozess 3 (NF)		
x _{H2}	ln(x _{H2})	R ₁	Q ₁	f ₁	R ₂	Q ₂	n ₂	f ₂	R ₃	Q ₃	f ₃
%	-	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	Hz	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	-	Hz	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	Hz
2,0	-3,91	0,038	2,0E-03	3267	1,076	3,8E-03	0,555	2,852	3,446	0,130	0,255
5,0	-2,996	0,028	1,0E-03	15534	0,399	4,8E-03	0,507	7,354	0,871	0,183	0,748
10,0	-2,303	0,030	1,1E-03	11739	0,288	5,6E-03	0,505	10,384	0,566	0,199	1,077
20,0	-1,609	0,030	5,5E-04	36282	0,150	6,7E-03	0,493	24,058	0,293	0,226	1,865
50,0	-0,693	0,043	5,3E-04	21784	0,092	8,5E-03	0,554	56,546	0,186	0,222	3,0533
100,0	0	0,053	5,5E-04	14626	0,078	1,1E-02	0,611	66,785	0,157	0,205	3,9553

Die Polarisationswiderstände in Abbildung 5-9 steigen kontinuierlich mit abnehmendem Wasserstoffanteil an. An Segment 7 beispielsweise beträgt der Polarisationswiderstand bei 100 % H₂ 0,268 Ω·cm² und steigt auf 3,431 Ω·cm² bei 2 % Wasserstoffgehalt an. Es sollte bei der Betrachtung zusätzlich berücksichtigt werden, dass der Wasserstoffanteil auch bei der Durchströmung der Zelle kontinuierlich abnimmt (vgl. hierzu Kapitel 5.5.1 und auch Abbildung 5-12). Der Wasserstoff tritt an Segment 5 ein. Die Segmente 6, 7, 8 folgen der logischen Abfolge, die aus einer negativen Abhängigkeit des Polarisationswiderstands vom Wasserstoffgehalt unter Berücksichtigung der Umsetzung entlang des Weges (vgl. Abbildung 5-12) hervorgeht, und zeigen bis 100 % (ln(x_{H2})= 0) ansteigende Widerstände entlang des Strömungswe-

ges. Nur das Segment 5 folgt diesem Verhalten nicht und zeigt höhere Widerstände als die Segmente 6 und 7. Bei einer Verringerung der Wasserstoffkonzentration auf 20 % ($\ln(x_{H_2}) = -1,61$) verringern sich diese Differenzen allerdings. Insgesamt ist über den gesamten Wasserstoffkonzentrationsbereich kein Verhalten feststellbar, das durch eine lineare, logarithmische oder eine inverse Beziehung zwischen Wasserstoffanteil und Polarisationswiderstand beschrieben werden könnte. Die inverse Darstellung zeigt die beste Linearisierung in der Darstellung aller Methoden und wurde deshalb ausgewählt. Auch bei der inversen Abbildung kann eine zusammenhängende Darstellung über den gesamten Konzentrationsbereich nicht erfolgen, da die Belastungen variieren.

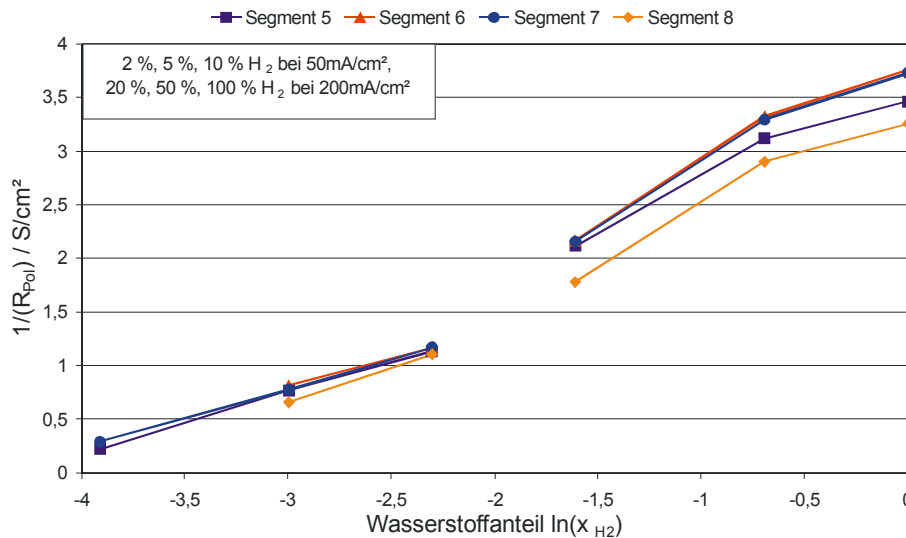


Abbildung 5-9: Abhängigkeit des Polarisationswiderstands vom Wasserstoffanteil der Segmente 5-8 bei einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode. 800 °C. Belastung: 50 mA/cm² (2-10 %H₂), 200 mA/cm² (20-100 % H₂). Die Unstetigkeitsstelle resultiert aus der Änderung der flächenspezifischen Belastung, die ein Kompromiss aus repräsentativer Belastung und Vermeidung kritischer Zellbedingungen (vgl. Kapitel 6.1.1) darstellt. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent (50 % H₂/ N₂ + 3 % H₂O), 0,08 SlpM/cm² Luft.

In Abbildung 5-10 a) ist der Anteil R_1 , der den Prozess im hochfrequenten Bereich repräsentiert, dargestellt. Der Prozess zeigt ein positives Widerstandsverhalten mit dem Wasserstoffanteil. Höhere Wasserstoffanteile führen zu einer Erhöhung des R_1 -Widerstands. Durch die Änderung der Belastung von 200 mA/cm² auf 50 mA/cm² ist eine große Unstetigkeitsstelle entstanden, bei der die Verbindungslinien nicht gedanklich weitergeführt werden können. Die Steigungen der Kennlinien sind bei 200 mA/cm² höher als bei 50 mA/cm². Dieses Verhalten wird im Kapitel 5.5.2.4, bei der systematischen Variation der Strombelastung, auch zu beobachten sein. Der Prozess im hochfrequenten Bereich ist dort linear vom Logarithmus der Strombelastung abhängig. Das sinnvollste wäre eine mathematische Korrektur der hier erhaltenen Messwerte mit der Stromabhängigkeit nach Kapitel 5.5.2.4, um sowohl die Unstetigkeitsstelle zu beseitigen als auch die Abfolge der Segmente anzupassen. Diese Korrektur war nicht direkt möglich, da die Degradation des Prozesses 1 mit der Zeit (vgl. Kapitel 5.7) einen direkten Vergleich der zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführten Wasserstoffmessungen und der Lastvariation erschwert. Trotzdem konnten schließlich die berechneten Werte mit einer prozentualen Berücksichtigung des Stromeffekts korrigiert werden. Durch einen Vergleich

mit den Ergebnissen anderer Zellen wurde nach der Berücksichtigung des Stromeffekts die logarithmische Abhängigkeit zwischen 50 %- und 20 %-Anteil als charakteristisch für die Änderung des Widerstandsverhaltens bei Wasserstoffanteilen bis 50 % bestimmt. Die Abfolge der Kennlinien in der Abbildung sollte nicht als repräsentativ für einen Effekt entlang des Strömungsweges angesehen werden, da die Reihenfolge sich während der Zeitdauer des Betriebs der Zelle umkehrt.

Abbildung 5-10 b) zeigt einen Rückgang des niederfrequenten Widerstandsanteils mit Zunahme der Wasserstoffkonzentration. Bei einem Vergleich der Kennlinien der verschiedenen Segmente zeigen sich keine großen Unterschiede. Eine Darstellung der Abhängigkeit über eine Geradengleichung kann nicht über den gesamten Frequenzbereich erfolgen, da eine Korrektur mit den Belastungswerten aus Abbildung 5-24 c), wie diese auch bei dem Widerstand R_2 erfolgte, keine sinnvollen Ergebnisse lieferte. Die Abhängigkeiten sind anscheinend nicht unabhängig voneinander und können deswegen nicht einfach subtrahiert werden. Um trotzdem eine mathematische Abhängigkeit für den relevanten Widerstandsbereich bei Standardbetrieb (50 % H_2) anzugeben, werden nur die Datenpunkte bei 50 % und 20 % verwendet. Die statistische Unsicherheit ist durch die Verwendung von 2 Datenpunkten für die Beschreibung des Widerstandsverhaltens über alle Wasserstoffanteile hoch. Diesem Umstand wird jedoch durch die Berechnung der Abhängigkeit für zwei Segmentreihen Rechnung getragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 hinterlegt. Es kann eindeutig gesehen werden, dass die Abhängigkeit des Widerstands vom Wasserstoffgehalt entlang des Strömungsweges größer wird, da die Hochzahl m kleiner wird und der x -Wert gemäß Gleichung 2-33 kleiner als 1 ist. Der Anstieg in der Reihe der Segmente 9-12 ist allgemein höher als der Anstieg der Segmente 5-8. Allgemein erscheint die Kinetik stark von den lokalen Eigenschaften der Segmente und übergeordnet von den Segmentreihen abhängig zu sein.

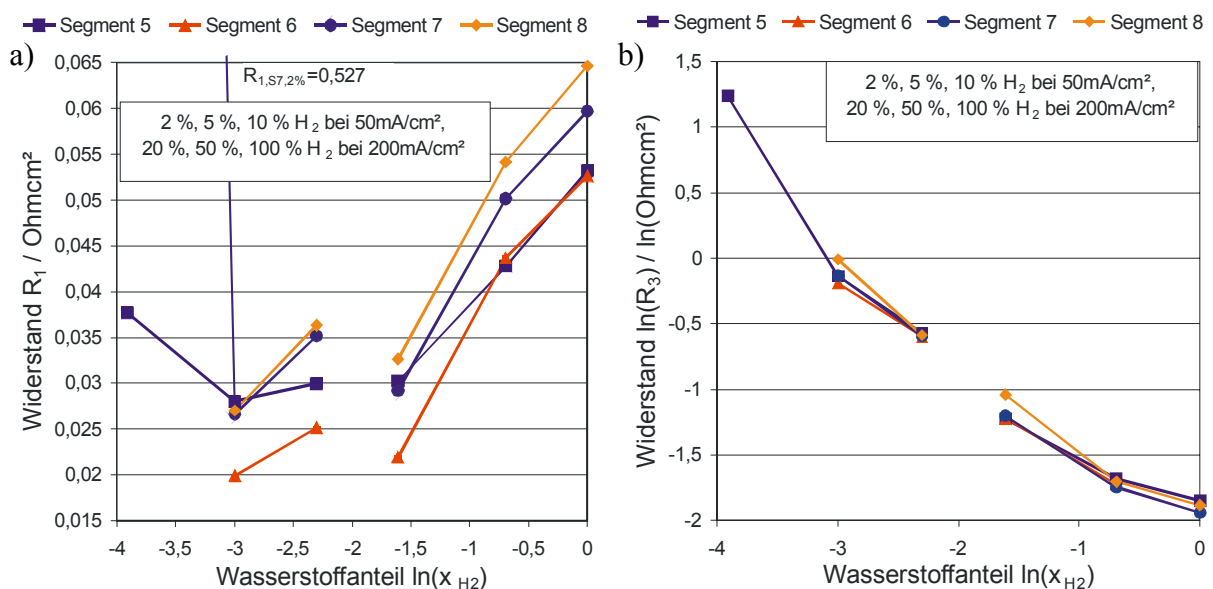


Abbildung 5-10: Änderung der Anteile der Polarisationswiderstände mit dem Wasserstoffanteil der Zelle aus Abbildung 5-9.

a) hochfrequenter Widerstandsanteil (R_1).

b) niederfrequenter Widerstandsanteil (R_3).

Tabelle 5-3: Anpassungsparameter der nach der Gleichung 2-33 bestimmten Abhängigkeit des Widerstands R_3 vom Wasserstoffanteil für verschiedene Segmente bei 20 % und 50 % H_2 .

Koeffizient	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
m	-0,4965	-0,547	-0,5955	-0,7223	-0,5302	-0,6548	-0,8713	-0,8699
b	-2,0256	-2,1043	-2,1599	-2,2044	-2,0283	-2,2777	-2,5231	-2,3611

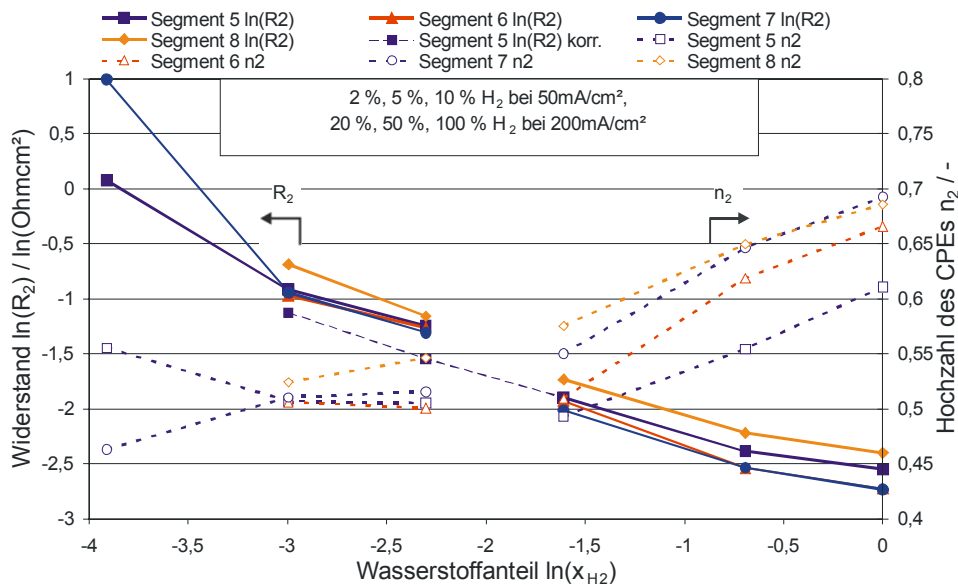


Abbildung 5-11: Änderung des mittelfrequenten Widerstands und der Hochzahl des CPEs mit dem Wasserstoffanteil der Zelle aus Abbildung 5-9. Darstellung einer um die Stromdichte korrigierten Funktion für das Segment 5.

Abbildung 5-11 zeigt die Verringerung des mittelfrequenten Prozesses bei gleichzeitigem Anstieg der Hochzahl des mittelfrequenten Prozesses. Die Hochzahl steigt kontinuierlich von einem mittleren Wert von 0,5 bei 2 % H_2 auf einen Wert zwischen 0,61 und 0,69, je nach Segment, bei 100 % H_2 an und zeigt in der doppelt-logarithmischen Darstellung ein lineares Verhalten. Der Widerstand R_2 scheint auch von der Unterbrechung der Kennlinien durch den Wechsel der Belastung beeinflusst zu sein. Wird beispielsweise der Unterschied zwischen 200 mA/cm^2 und 50 mA/cm^2 anhand der Rohdaten für die mathematische Anpassung bei Belastung (vgl. Abbildung 5-24 a)) zu $0,075 \Omega \cdot cm^2$ berechnet, dann folgt für Segment 5 nach Tabelle 5-2 ein Wert von $0,213 \Omega \cdot cm^2$. Das Ergebnis wurde anhand der korrigierten Kurve beispielhaft für Segment 5 in Abbildung 5-11 dargestellt. Somit kann im Bereich von 5 % bis 50 % Wasserstoff eine lineare Geradengleichung des Typs nach Gleichung 2-33 bestimmt werden. Der Wert für den Faktor b^* beträgt $e^{-2,7727 \pm 0,0281}$, der exponentielle Faktor m beträgt $-0,5433 \pm 0,0135$. Die Korrektur mit den Belastungswerten erscheint erlaubt, da der Widerstand keine zeitliche Änderung erfährt (vgl. Kapitel 5.7). Die Abfolge der Segmente ist gleich wie bei der Abbildung 5-10 a), die Steigungen bewegen sich in einem ähnlichen Bereich. Damit ist die mathematische Approximation der Kennlinie für alle Segmente gleichermaßen anwendbar. Bei niedrigen H_2 -Anteilen nähern sich die Widerstände am Brenngaseingang (Segment 5) den Widerständen der Segmente 6, 7 an.

Bei einem zusätzlichen Vergleich von unbelasteten und belasteten Spektren (nicht dargestellt) fällt auf, dass selbst bei 2 % Wasserstoffanteil ohne Belastung keine Limitierung, wie sie bei der Belastung gesehen werden konnte, auftritt. Es erfolgt lediglich eine weitere Zu-

nahme des niederfrequenten Prozesses. Bei 5 % ist erstmalig die belastete Impedanz gleich groß wie die unbelastete, bei 2 % übersteigt die belastete sogar die unbelastete. Entlang des Weges sind bei OCV nahezu keine Unterschiede feststellbar (nur der Widerstand des Ausgangssegments ist leicht erhöht). Bei Belastung hingegen steigt die Gesamtimpedanz, bei 5 % hauptsächlich aufgrund des Widerstands R_3 , an. Bei 2 % sind unter Belastung sehr interessante Effekte feststellbar. Nun steigt der hochfrequente Widerstand R_1 entlang des Weges an und dominiert beim Ausgangssegment den Gesamtprozess.

In Abbildung 5-12 sind die Leistungsdichten und die Brenngasausnutzungen einer elektrolytgetragenen Zelle entlang des Strömungswegs dargestellt. Im Teilbild b) erfolgt der Vergleich von berechneten Konzentrationen in der Zelle und Messwerten des Gaschromatographen (GC). Die korrekte Berechnung der Gaskonzentrationen an den verschiedenen Segmenten wurde durch das Kapitel 5.5.1 gezeigt, wo die Beeinflussung der stromabwärts liegenden Segmente von den Eingangssegmenten in Abhängigkeit von der Leckage erarbeitet wurde. Bei hohen Wasserstoffgehalten sind die Leistungsdichte und die Brenngasausnutzung (f_u) entlang des Strömungswegs weitgehend konstant. Bei geringen Wasserstoffgehalten und Zunahme der Brenngasausnutzung macht sich die lokale Abnahme der Wasserstoffkonzentration bemerkbar und die Ausgangssegmente zeigen geringere Leistungsdichten und segmentbezogene Brenngasausnutzungen als die Eingangssegmente [202, 203, 206]. Limitierende Effekte, folgend aus der Zellkinetik, treten bei geringeren H_2 -Gegehalten bereits bei geringeren Stromdichten in Erscheinung. Dies geht aus den logarithmischen Abhängigkeiten der Widerstände R_2 und R_3 hervor. Einschränkend sei darauf hingewiesen, dass die bestimmten Abhängigkeiten der zuvor beschriebenen Zelle für die in dieser Abbildung betrachtete Zelle nochmals verifiziert werden müssten. Die in der Abbildung 5-12 betrachtete Zelle verfügt nämlich über eine abweichende Anode, bestehend aus Nickel/GDC mit einer Dicke von 46 μm , gegenüber einer 560 μm Anode der Ni/YSZ-Zelle, für die die Reaktionskinetik bestimmt wurde. Da die Zelle außerdem elektrolytgetragen ist, wirken sich anodenseitigen Änderungen geringfügiger auf den Gesamtwiderstand aus als bei einer anodengetragenen Zelle. Da in dieser Arbeit eine mathematische Beschreibung aber nur für eine anodengetragene Zelle erarbeitet wurde, werden die erhaltenen Abhängigkeiten auch für die elektrolytgetragene Zelle angewandt. Bei 10 % Wasserstoffanteil folgt trotz einer kumulierten Brenngasausnutzung von knapp 80 % lediglich ein Abfall der Leistungsdichte um ca. 20 % entlang des Strömungsweges (von 184,3 mW/cm^2 auf 149,5 mW/cm^2). Für die Berechnung der Brenngasausnutzung wird immer von einer Gleichverteilung der Gase zwischen den vier Segmentlinien ausgegangen, da die wahre Verteilung messtechnisch nicht bestimmt werden konnte. Bei 2 % Wasserstoffanteil werden dadurch in der betrachteten mittleren Segmentreihe rechnerisch über 100% Brenngasausnutzung erreicht. Die Annahme der Gleichverteilung ist deswegen zu hinterfragen, da entsprechende Werte real nicht möglich sind. Auch eine Ungenauigkeit der MFCs kann als Ursache für diese Abweichung in Frage kommen. Die Abbildung 5-12 b) zeigt eine gute Übereinstimmung der berechneten und der mit dem GC gemessenen Wasserstoffkonzentration. Da Vergleiche über nahezu den gesamten Konzentrationsbereich aufgeführt wurden, ist von einer hohen Zuverlässigkeit sowohl der Messung als auch der Berechnung auszugehen. Die Verringerung der Wasserstoffkonzentration entlang des Strömungsweges erfolgt aufgrund der Umsetzung des Wasserstoffs in der elektrochemischen Reaktion (Gleichung 2-1). Bei der hier gewählten Berechnung wurden Gasleckageeffekte nicht berücksichtigt. Die beobachteten GC-Konzentrationen sind höher, da ein Konzentrationsgradient vom Bulk zur aktiven Zellfläche auftritt, der sich in Unterschieden zwischen den berechneten und den gemessenen Werten äußert.

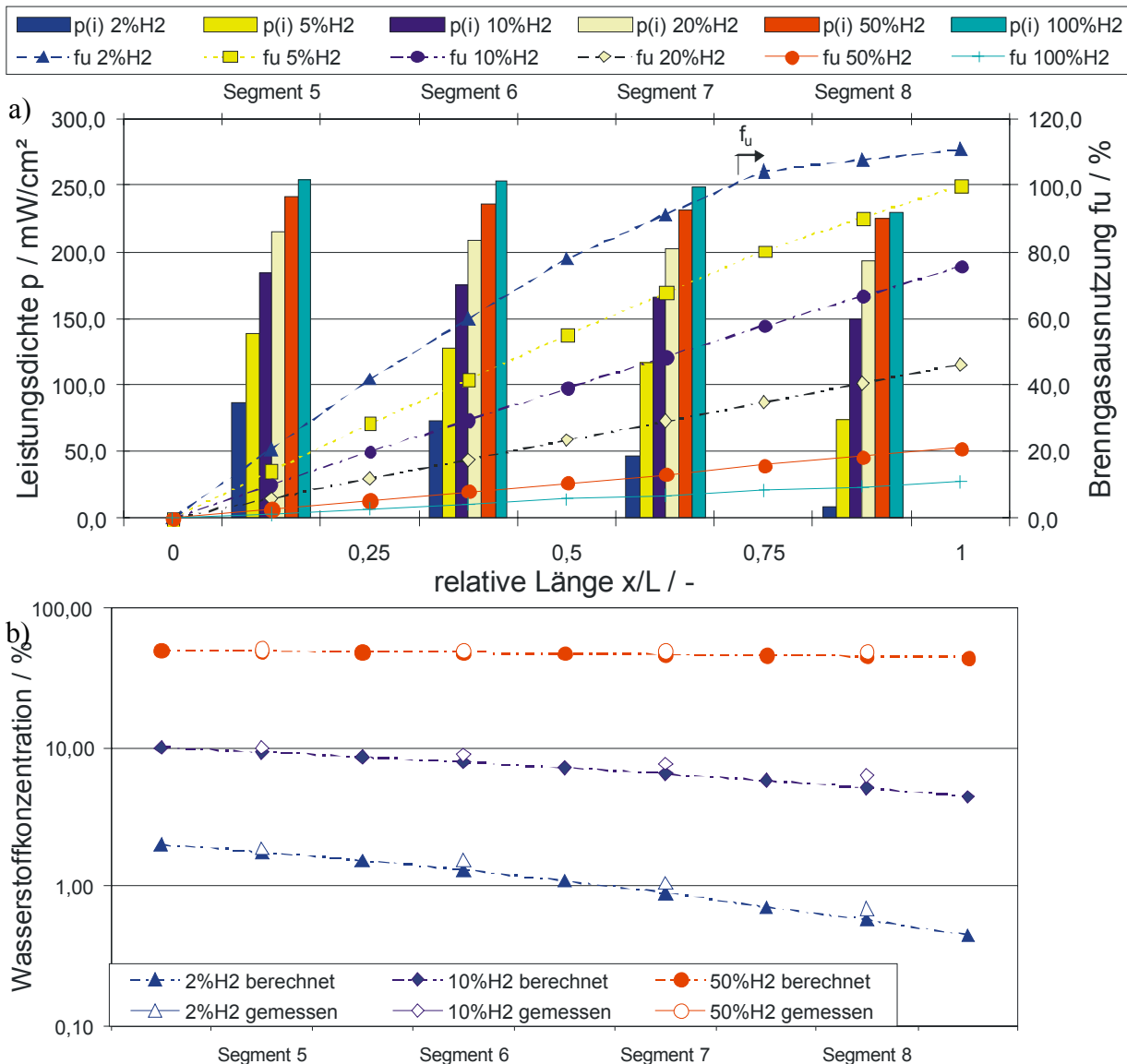


Abbildung 5-12: Leistungsichte- und Brenngasausnutzungsverteilung und gemessene und berechnete Wasserstoffkonzentration entlang des Strömungsweges der elektrolytgetragenen Zelle ESC2 (INDEC) bei 800 °C. Gasflüsse: 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5.

a) Leistungsichte- und Brenngasausnutzung bei einer integralen Zellspannung von 0,6 V.

b) Wasserstoffkonzentration bei einer integralen Belastung von 200 mA/cm².

Änderung des Wasserdampfanteils: Trockener und befeuchteter Betrieb

Der Wasseranteil wurde in dieser Arbeit nicht als eigenständiger Variationsparameter zur Untersuchung des Zellverhaltens variiert. Insbesondere im Anfangsbereich der Kennlinie ist die Auswirkung des Wassergehalts auf das Zellverhalten jedoch stark ausgeprägt und darf deshalb nicht vernachlässigt werden. Bei einer Gegenüberstellung der $U(i)$ -Kennlinien in Abbildung 5-13 Teilbild a) zeigen sich unterschiedliche Anfangssteigungen der Kennlinien bei gleichen Gasvolumenströmen im trockenen und befeuchteten Zustand. Die Kennlinien für gleiche Gasvolumenströme zeigen eine deutliche Abweichung bis 100 mA/cm², danach konvergieren sie. Aufgrund des Anstiegs des Wassergehalts bei Verringerung des Gasvolumenstroms (vgl. Kapitel 5.4) ist die Anfangssteigung bei Referenzgasmenge auch deutlich größer als bei einem

Viertel der Gasflüsse. Die Berechnung von $U(i)$ -Kennlinien aus dem theoretischen Nernst-Potenzial zeigt, dass die theoretisch berechnete Kurve den qualitativen Verlauf der Messkurve abbildet, jedoch auf einem unterschiedlichen Niveau verläuft. Die Abweichungen sind auf ohmsche und Polarisationsverluste zurückzuführen. Die Zunahme des Betrags der Steigung der $U(i)$ -Kennlinie bei 350 mA/cm^2 bei einem Viertel der Gasflüsse deutet beim Vergleich der Berechnung und der Messung darauf hin, dass zusätzlich ein Konzentrationsgradient zwischen Bulkkonzentration und Dreiphasengrenze auftritt. Dieser wird innerhalb des einfachen Bilanzmodells (vgl. Kapitel 2.8), das zur Berechnung verwendet wurde, nicht berücksichtigt. Die Anfangssteigungen sind auch für die großen Differenzen der Anfangswiderstände verantwortlich, die im Teilbild b) gegenübergestellt sind. Wie an den Impedanzspektren im trockenen Betrieb in Teilbild b) gesehen werden kann, ist der Verlauf bei übereinstimmender Gasmenge zwischen trockenem und befeuchtetem Gas bis $0,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nahezu identisch. Bei niedrigen Frequenzen, respektive hohen Gesamtwiderständen, ist hauptsächlich der Prozess R_3 von dem Wassergehalt beeinflusst. Dieser nimmt korrespondierend zum starken Abfall, der im Anfangsbereich der $U(i)$ -Kennlinie gesehen werden kann, sehr hohe Werte an. Bei weiteren Vergleichen von 3 % Befeuchtung und unbefeuchtetem Betrieb, die hier nicht aufgeführt sind, konnte auch eine geringfügige Beeinflussung des hochfrequenten Prozesses R_1 festgestellt werden. Eine Befeuchtungsvariation konnte aufgrund der Möglichkeiten der Testanlage nicht durchgeführt werden.

Die Abweichung der Spektren zwischen den verschiedenen Gasmengen soll an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden, jedoch scheint die beobachtete Abweichung auf den mittleren Frequenzbereich zurückzugehen. Es sei dazu auf die weiterführenden Betrachtungen in Kapitel 6.1 verwiesen. Abbildung 5-13 c) zeigt die Impedanzspektren bei einer Belastung von 200 mA/cm^2 . In diesem Bereich wirkt sich der positive Effekt des Wassergehalts, der bereits in Abbildung 5-8 gesehen wurde, auf die Kinetik aus. Als Ergebnis weisen die beiden befeuchteten Spektren niedrigere Gesamtwiderstände auf, die auf einen geringer ausgeprägten Prozess (R_3) im niedrigen Frequenzbereich und im höheren Frequenzband (R_1) zurück gehen. Der Effekt der höheren OCV, der unter anderem für eine höhere Leistung der Zelle im unbefeuchteten Zustand bei geringen Stromdichten verantwortlich war, wirkt sich in diesem Bereich nicht mehr aus. In dieser Darstellung wird auch deutlich, dass bei einem Viertel der Gasvolumenströme im Vergleich zu den Referenzgasmengen sowohl der hochfrequente als auch der mittelfrequente Prozess stärker ausgeprägt sind. Der niederfrequente Prozess ist dabei gleich und erscheint nur durch die Überlagerung mit dem mittelfrequenten Prozess als erhöht. Dabei sollte beachtet werden, dass die hier aufgeführte Zelle nicht exakt mit der Reaktionskinetik der kinetisch untersuchten Zelle mit LSCF-Kathode verglichen werden kann. Die hier gezeigte Zelle ist nämlich mit einer LSM-Kathode versehen. Bei einer LSM-Kathode hat die Sauerstoff-Gasvariation einen stärkeren Effekt, aufgrund der höheren Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (vgl. Kapitel 5.5.2.2, 5.5.4 und 6.1). Die generellen Aussagen der Änderung des Wasserdampfanteils im Brenngas sind aufgrund der gleichen Anode der Zellen mit LSM und LSCF Kathode zwischen den Zellen übertragbar. Die relative Bedeutung für die Zellen ist jedoch verschieden, da die Prozesse im mittelfrequenten Bereich bei einer LSCF Kathode wesentlich geringere Bedeutung haben und somit die in diesem Teilkapitel beobachteten Effekte geringer überlagern. Die Effekte haben deshalb bei einer anodenträglichen Zelle mit LSCF Anode einen höheren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit.

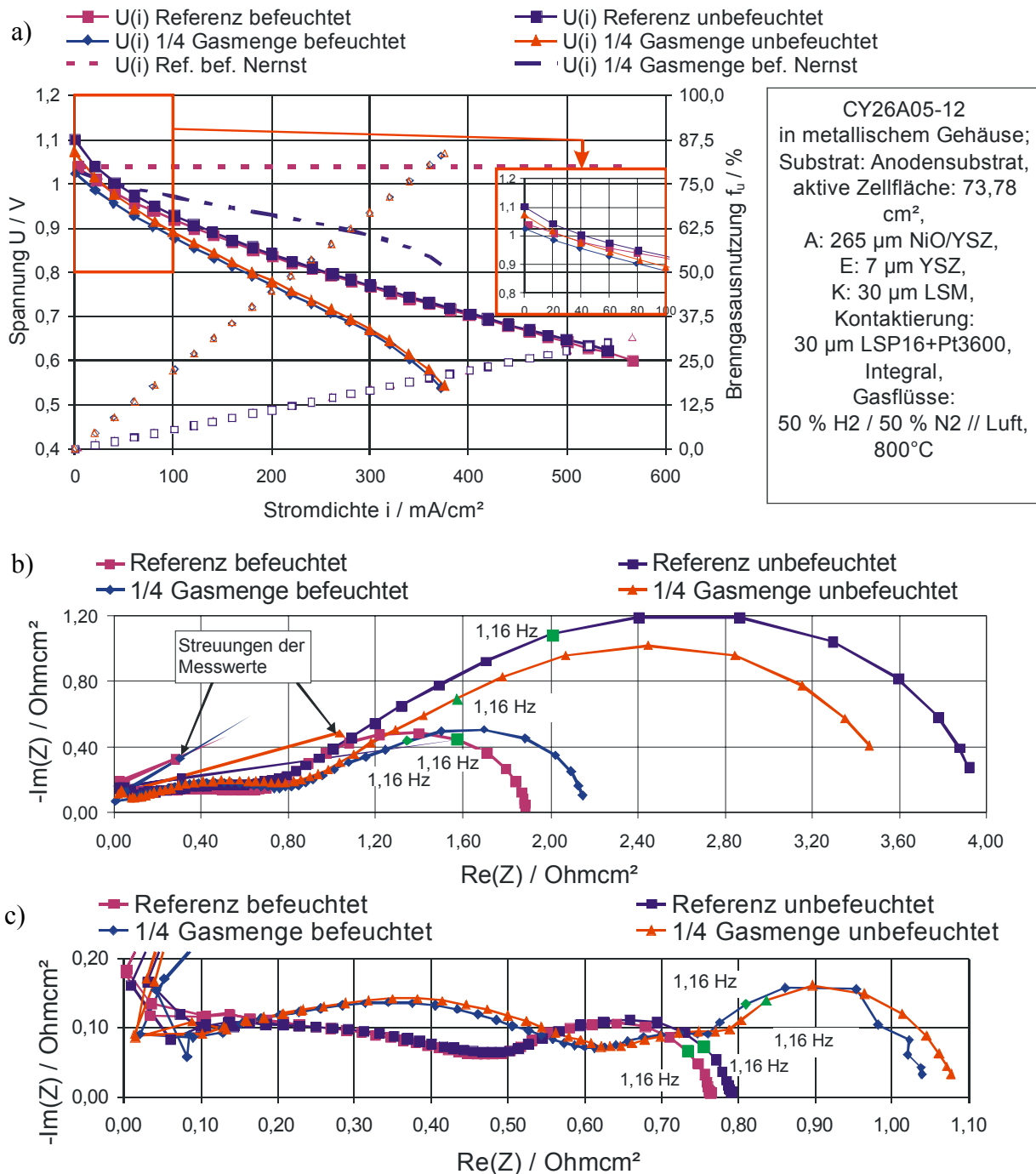


Abbildung 5-13: Einfluss des Wassergehalts und der Gasdurchflussmenge auf
 a) die Strom-Spannungskennlinien, Brenngasausnutzung und das theoretische Nernst-Potenzial,
 b) auf die Impedanz bei OCV und
 c) auf die Impedanz bei einer integralen Belastung von 200 mA/cm².
 Anodischer Durchfluss: 0,025 SlpM/cm², kathodischer Durchfluss: 0,08 SlpM/cm².

In der Abbildung 5-14 ist eine ausgewählte Segmentreihe für den orts aufgelösten Vergleich der Impedanzen mit und ohne Befeuchtung dargestellt. Die gleichzeitig dargestellten OCV-Verteilungen zeigen, dass die maximalen Spannungsunterschiede von 215 mV vor der Befeuchtung auf 38 mV nach der Befeuchtung deutlich zurückgehen. Die Tendenz des Spannungsabfalls vom Brenngaseingangs- zum Brenngasausgangssegment entlang der Strömungs-

richtung bleibt erhalten. Diese deutlichen Differenzen machen sich auch im Teilbild a) in der Ausprägung des wasserdampfabhängigen, niederfrequenten Prozesses stark bemerkbar (zur Einschätzung der Frequenzbereiche ist auch ein Vergleich mit den Angaben in Abbildung 5-15 interessant). Die Reihenfolge der Widerstände folgt der Abfolge der Spannungen. Der hochfrequente Bereich mit kleinen auftretenden Gesamtwiderständen ist, wie bereits bei der letzten Abbildung festgestellt wurde, nur geringfügig vom Wasserdampfanteil beeinflusst. Der Gesamtwiderstand ändert sich jedoch durch die deutlich unterschiedlichen Wassergehalte bis zu einem Faktor 4. Im Teilbild b), bei Befeuchtung, sind die Unterschiede zwischen den Segmenten deutlich geringer. Die Abfolge der Segmente bleibt gleich, das Brenngaseingangssegment 5 zeigt den höchsten Widerstand, der nur 22 % des Widerstandswerts des unbefeuchteten Falles erreicht. Auch in diesem Teilbild wird deutlich, dass hauptsächlich der niederfrequente Prozess vom Wassergehalt abhängt. Durch den niederfrequenten Prozess wird außerdem im Falle der Segmente 5 und 6 der mittelfrequente Prozess teilweise überlagert.

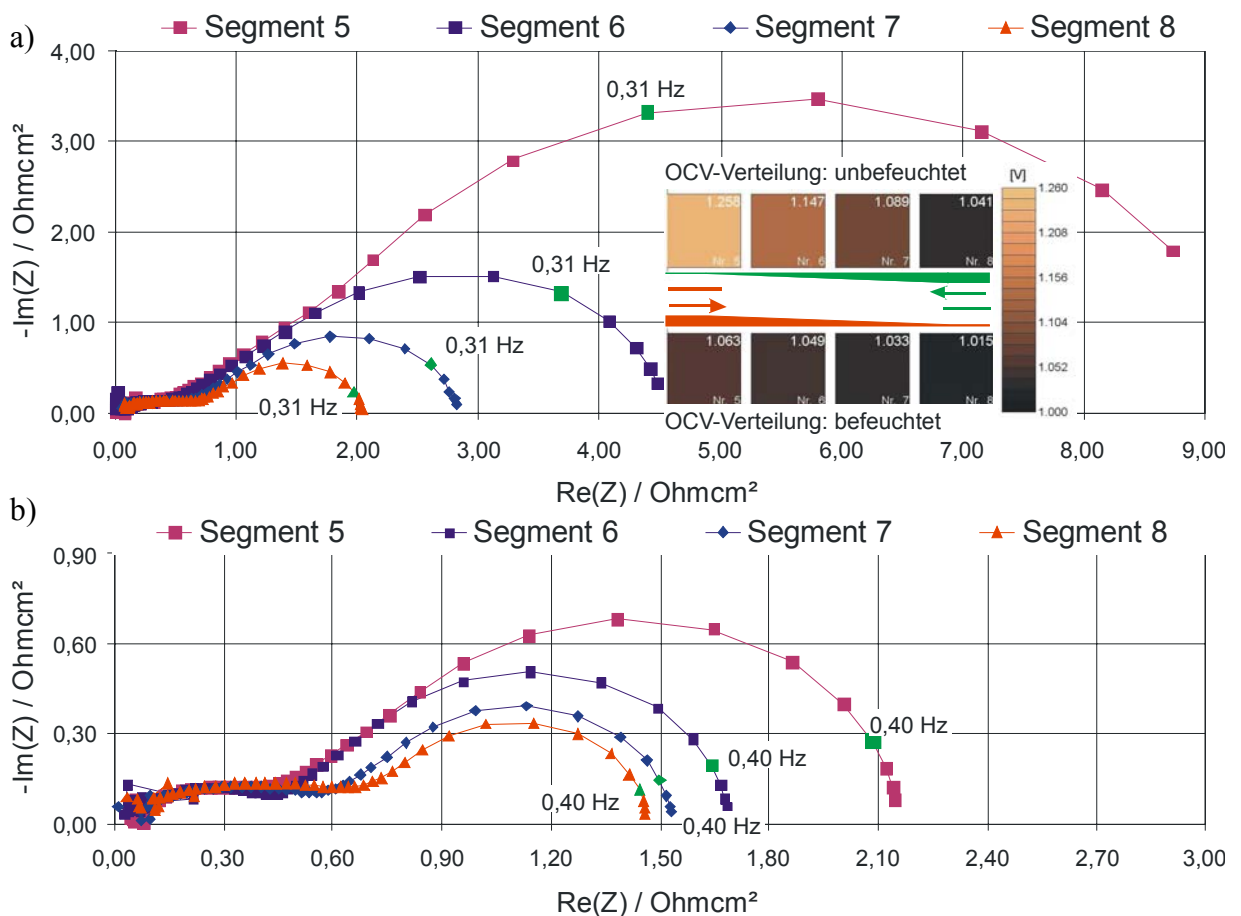


Abbildung 5-14: Vergleich der OCV und der Impedanz bei OCV an den Segmenten 5-8 einer anodenträglichen Zelle. Die obere OCV-Verteilung korrespondiert mit dem oberem der beiden Teilbilder, die untere entsprechend mit dem unteren.

a) Unbefeuchteter Betrieb; b) Betrieb mit einer Befeuchtung von 3 % H_2O .
 Anodischer Durchfluss: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent (50 % H_2 / N_2),
 kathodischer Durchfluss: $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$.
 Gegenstrom. Brenngaseintritt an Segment 5.

Elektrolyse

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen des Elektrolysebetriebs auf die Impedanz betrachtet werden. Es ist wichtig, diese Auswirkungen zu betrachten, da bei OCV-Betrieb der Zelle sich einige Segmente im Brennstoffzellenmodus und andere im Elektrolysemodus befinden (vgl. Kapitel 5.4). Interessant erscheint der Vergleich einer Zelle mit geringfügigen Leckagen im Randbereich (Abbildung 5-15) und einer Zelle mit starken Leckagen (Abbildung 5-16). Aufgrund der generell höheren Dichtigkeit des Elektrolyts werden für den Vergleich elektrolytgetragene Zellen herangezogen. Gemäß der Betrachtungen im Anhang – Teil Elektrolyse – (Kapitel 9) sollte bei der Zelle mit geringfügigen Leckagen eine Annäherung an den bei Elektrolyse limitierenden Grenzstrom (Gleichung 9-1) möglich sein, wohingegen bei starken Leckagen keine deutliche Limitierung des Stromflusses auftritt.

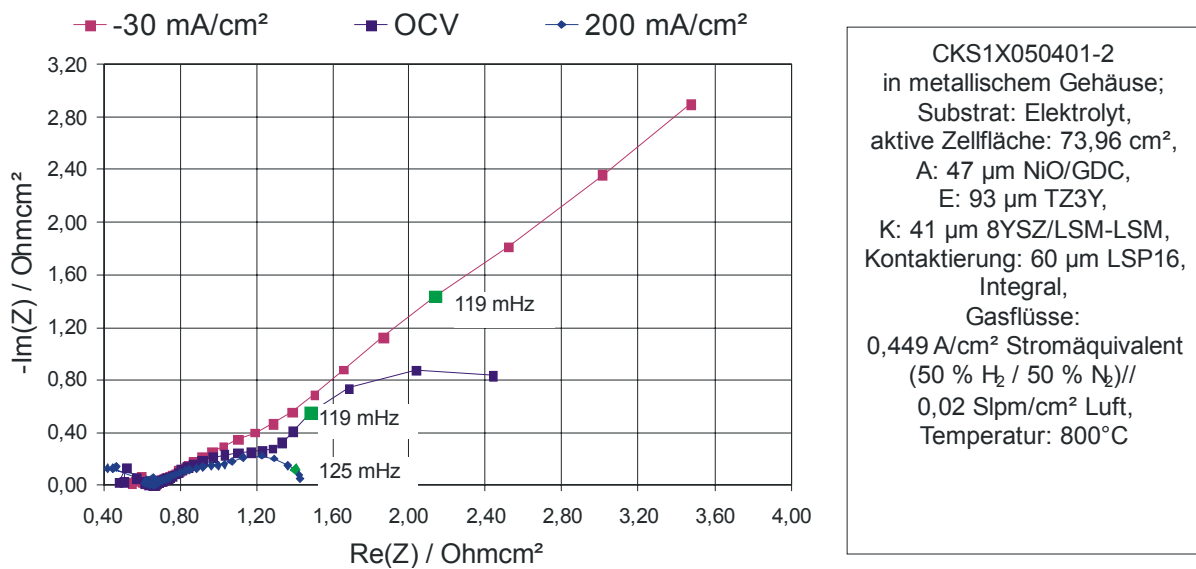


Abbildung 5-15: Abhängigkeit der Impedanz von der Belastung im unbefeuchteten Betrieb bei einer elektrolytgetragenen Zelle mit geringfügigen Leckagen im Randbereich.

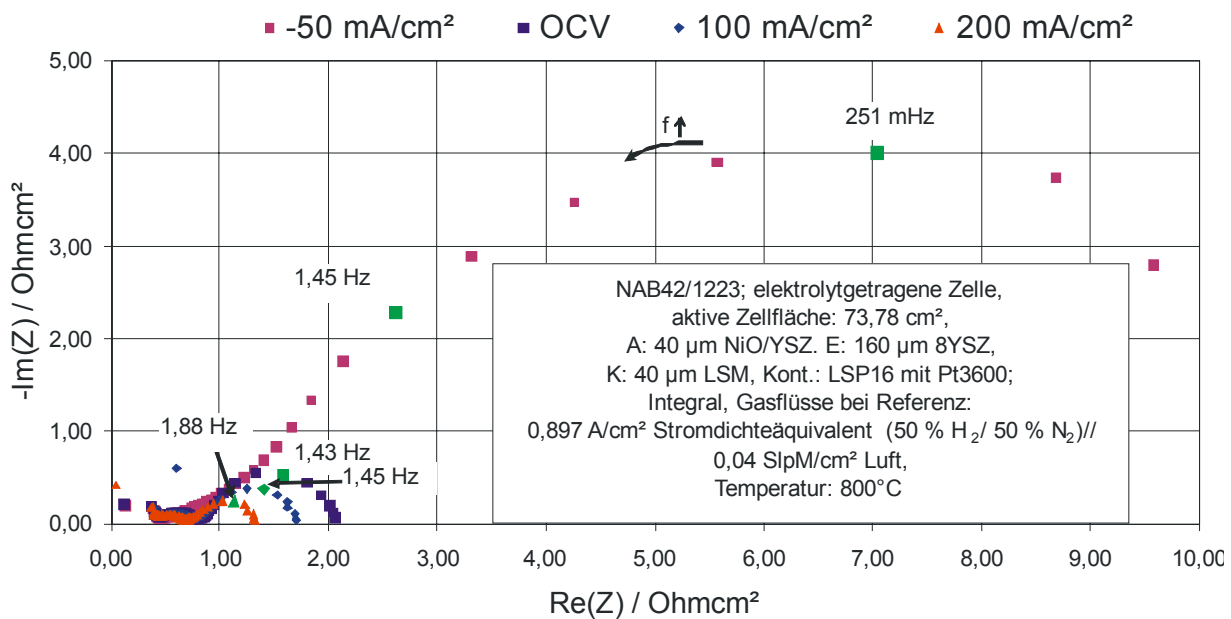


Abbildung 5-16: Abhängigkeit der Impedanz von der Belastung im unbefeuchteten Betrieb bei einer elektrolytgetragenen Zelle mit starken Leckagen im Randbereich.

Wird zuerst Abbildung 5-15 für die Diskussion herangezogen, dann zeigt sich, dass der bereits bei OCV relativ hohe niederfrequente Anteil der Impedanz bei einer Belastung von -30 mA/cm^2 so stark ansteigt, dass selbst bei einer Messung bis zu einer unteren Grenzfrequenz von 10 mHz der Prozess nicht ansatzweise aufgelöst werden kann. Bei starken Leckagen ist bei OCV bereits ein hoher Anteil an Wasserdampf an der Anode vorhanden. Entsprechend ist das Impedanzspektrum bei OCV in Abbildung 5-16 den Spektren unter Belastung bei Zellen mit geringeren Leckagen relativ ähnlich. Während in Abbildung 5-15 der niederfrequente Prozess sehr dominant war, ist diese Dominanz bei hohen Leckagen nicht so stark ausgeprägt. Genauso verhält es sich im Elektrolysemodus. Bei -50 mA/cm^2 kann der niederfrequente, idealisierte Halbkreis weiterhin hervorragend aufgelöst werden. Wie bereits in der Abbildung 5-15 zeigt sich bei diesem Prozess eine Änderung der Zeitkonstante hin zu niedrigeren Zeiten. Diese Änderung der Prozesszeiten betrifft das relative Maximum des einzelnen Prozesses gemäß des Bode-Diagramms jedoch nicht, sondern resultiert aus der Überlagerung der Halbkreise in der Nyquist-Darstellung.

Generell verstärken sich somit die bereits bei einer unbefeuchteten Zelle entlang des Strömungsweges (vgl. Abbildung 5-14) beobachteten Effekte bei einem Übergang in den Elektrolysemodus. Ergänzend sei erwähnt, dass ein Vergleich der Impedanzen verschiedener Segmente bei einer dichten Zelle keine deutlichen Unterschiede ergeben hat.

Diskussion der Ergebnisse bei Variation des Wasserstoffs und Wasserdampfanteils

Aufgrund der angenommenen Konstanz des kathodenseitigen Prozesses wird für die Diskussion dieses Teilkapitels ausschließlich Literatur zu Anoden oder kompletten Zellen herangezogen. Es herrscht allgemeine Übereinstimmung über den Prozess im hochfrequenten Bereich (Ladungsübertragung), jedoch gibt es deutliche Unterschiede bei der Interpretation des niederfrequenten Prozesses. Dieser wird teilweise katalytischen Effekten des Wasserstoffs, des Wassers oder von Zwischenspezies oder einem Diffusionseffekt zugeschrieben. Die Begriffe hoch- und niederfrequent sind immer relativ für die gemessenen Spektren der Autoren anzusehen. Meist korrelieren diese auch mit Prozessen aus dieser Arbeit. Darauf wird bei der Diskussion eingegangen werden. Wie bereits zuvor erwähnt werden den Widerständen Prozesse zugeordnet und vom hoch- in den niederfrequenten Bereich aufsteigend gezählt.

Eine Vielzahl von Autoren haben mindestens drei Prozesse an Ni/YSZ-Anoden identifiziert [81, 86, 98, 278, 279], wobei zwei absolut parallele Prozesse im Impedanzspektrum als nur ein einziger erscheinen würden. Dies gilt natürlich auch in dieser Arbeit für Prozesse, die mit der gleichen Relaxationsfrequenz an Anode und Kathode stattfinden. Bei Parametervariationen werden die überlagerten Prozesse jedoch meist identifiziert. Das größte Problem beim Vergleich von Messdaten verschiedener Autoren ist, dass die experimentellen Bedingungen nie übereinstimmen [92]. Allgemein herrscht weiterhin keine Übereinstimmung über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an der Anode. Die Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen kann insbesondere bei Holtappels et al. [86] eingesehen werden, der unterschiedliche Reaktionsmechanismen bzw. deren Dominanz für verschiedene Temperaturbereiche postuliert. Ein abschließendes Verständnis der Anodenprozesse wurde bis heute nicht erreicht [25, 87, 91, 98, 178, 280]. Verschiedene Autoren gehen dabei davon aus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht die Diffusion ist [87, 99]. Bei Temperaturen von $800 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ wird oft die Ladungsübertragung als geschwindigkeitsbestimmend angegeben [86, 275]. Bei der Beschreibung der Impedanz von ganzen Zellen konnten in der Literatur bis zu 5 Prozesse aufgelöst werden [36, 275, 276].

Die hier identifizierten Frequenzbereiche für 5 % bis 100 % Wasserstoffanteil mit 11-36 kHz (R_1), 10-76 Hz (R_2), 0,9-4 Hz (R_3) stimmen sehr gut mit den von Primdahl [90] angegebenen Frequenzbereichen von 1-50 kHz für den hochfrequenten Prozess, 10 Hz – 1 kHz für den mittelfrequenten Prozess und 0,1-10 Hz für den niederfrequenten Prozess überein. Die starke Streuung der Relaxationsfrequenzen konnte auch von Bieberle beobachtet werden [91]. Untersuchungen mit niedrigeren Wasserstoffanteilen, die mit höheren pO_2 -Gleichgewichtsgehalten an der Anode einher gehen (Gleichung 2-16), sind in der Literatur aufgrund der möglichen Schädigung der Anode nicht zu finden [281].

Die Hochzahlen sind bei den Autoren verschieden belegt. Während hier mit $n_1 = 0,63$, $n_2 = 0,49-0,61$, $n_3 = 0,96$ gearbeitet wird, wird in der Literatur [175] $n_1 = 0,8$, $n_2 = 0,75$, $n_3 = 1$, [99] $n_1 = 0,5$, $n_2 = 1$, $n_3 = 0,75$, [170] $n_1 = 0,76$, $n_3 = 0,67$ und [98] $n_1 = 0,78$, $n_2 = 0,85$ angegeben. Damit ist eine breite Vielfalt gegeben, die insbesondere bei Prozess 2 eine starke Abweichung von den Ergebnissen dieser Arbeit zeigt. Da die Autoren jedoch nur Halbzellen verwenden und in dieser Arbeit ganze Zellen eingesetzt werden, deuten die Unterschiede im Prozess 2 auf einen zusätzlichen Kathodenprozess hin (vgl. Kapitel 5.5.2.2, 5.5.2.3), der logischerweise bei Anoden-Halbzellen nicht auftreten kann. Bei anderen Zellen wurden in dieser Arbeit auch Hochzahlen von 0,78-0,8 für den Prozess R_1 gefunden, was mit den Literaturwerten besser übereinstimmt. Primdahl [90] konnte außerdem bei einer Vielzahl von gemessenen Zellen Hochzahlen finden, die den gesamten hier beobachteten Bereich einschließen. Da mikrostrukturelle Effekte eine wesentliche Auswirkung auf das Widerstandsverhalten haben [79, 84, 91, 98, 282, 283] ist die beobachtete Beeinflussung bei Primdahl nicht verwunderlich.

Der in Abbildung 5-8 dargestellte Effekt der Verringerung des Gesamtwiderstands bei steigender Stromdichte und hohen H_2 -Anteilen könnte auf einen weiteren positiven Effekt des erzeugten Wasserdampfs auf die elektrochemische Reaktion neben dem bereits erwähnten positiven Temperatureffekt (vgl. Kapitel 5.5.2.3 und 7.1.1) zurückzuführen sein. Bei geringen Wasserdampfanteilen, wie sie bei konstantem Volumenstrom mit geringen H_2 -Anteilen auftreten, kommt dieser Effekt nicht zur Ausprägung. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte kommt es zu einem starken Anstieg des Widerstands. Da der limitierende Effekt bei allen Wasserstoffanteilen mit gleichen Steigungen im Endbereich der Kennlinie auftritt, sollte er immer aus dem gleichen Prozess resultieren. Es scheint sich damit um eine stoffliche Limitierung des H_2 an der TPB zu handeln. Diese Theorie wird auch durch den im Vergleich stärksten Anstieg bei dem Widerstand R_3 (0,2-4 Hz) bei hohen Stromdichten unterstützt (vgl. Kapitel 5.5.2.4). Die Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil spricht für eine Adsorptions-/ Diffusionslimitierung an der Elektrode, wobei aufgrund der hohen Diffusionskoeffizienten des gebundenen Wasserstoffs am Nickel [86, 99] es sich im Falle einer Diffusion um eine Diffusion im YSZ oder durch eine Gasgrenzschicht um der Elektrode handeln sollte. Müller konnte bei einer simulierten hohen Brenngasausnutzung durch Zugabe von bis zu 80 % Wasserdampf eine Verbesserung der Reaktionskinetik, insbesondere bei Prozess R_3 (ca. 2 Hz), feststellen [36]. Da der Autor jedoch gleichzeitig keine Belastung aufprägte, widerlegt seine Erkenntnis den hier beobachteten Anstieg nicht. Bei einer Stromvariation bis 2,5 A/cm², jedoch mit maximal 4 % Brenngasausnutzung, konnten von dem gleichen Autor nur geringfügige Anstiege der Widerstände bemerkt werden. Da der Anstieg nicht einfach durch eine hohe Brenngasausnutzung oder eine Last begründet werden kann, wird mit diesen Teilergebnissen auf das Kapitel 5.5.2.4 verwiesen, wo die stromabhängigen Effekte bei der Impedanz besprochen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Anstieg einer Diffusionslimitierung ähnelt.

Der Gesamtwiderstand konnte am besten durch eine reziproke (logarithmische) Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil beschrieben werden, während andere Autoren exponentielle Abhängigkeiten [90, 91] angeben. Dies kann teilweise auf die unterschiedlichen Wasserstoffanteile in den Arbeiten zurückgehen. Die Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt und vom Wasserdampfanteil wird bei stärkerer Belastung der Zelle insgesamt geringer [91]. Die Unterschiede werden bei der Beschreibung der Teilwiderstände deutlicher werden. Bei hohen Wasserstoffanteilen, respektive geringen Brenngasausnutzungen, sind für die Leistungsfähigkeit der Segmente Gasleckagen an den Segmenten (Kapitel 5.4), die Kontaktierung (Kapitel 5.2 und 7.1) oder mikrostrukturelle Gesichtspunkte (Kapitel 5.5.3) mit entscheidend. Wird die Brenngasausnutzung an der Gesamtzelle erhöht, kommt es an den Segmenten in Richtung Gasausgang zu einer Verringerung des Wasserstoffgehalts (vgl. Abbildung 5-12). Dies führt zu einer Erhöhung der Widerstände der Ausgangssegmente (siehe auch Kapitel 7.3) und zu einer Annäherung der Impedanzen der Segmente bei niedrigen Wasserstoffanteilen (Abbildung 5-9 und Abbildung 5-11). Dieses Verhalten konnte bei der Verwendung unbelasteter Spektren wesentlich schwächer ausgeprägt beobachtet werden, was die Auswirkung der elektrochemischen Reaktion auf die Spektren bestätigt. Demgegenüber sollte sich die Erhöhung des Wasserdampfanteils positiv auf die Kinetik der stromabwärts liegenden Segmente auswirken. Da der beobachtete Gesamteffekt jedoch negativ ist, wird von einem stärkeren Effekt der Wasserstoffverringering als der Wasserdampferhöhung, wohlgermerkt unter Belastung, ausgegangen.

Die berechneten Abhängigkeiten von R_2 und R_3 vom Wasserstoffpartialdruck werden später für die empirische Berechnung der Verluste bei der $U(i)$ -Kennlinie eingesetzt (Kapitel 7.1), ebenso die angenommene Abhängigkeit des Prozesses 1 (R_1). In dieser Arbeit konnte für die Widerstände R_2 und R_3 eine Abnahme bei Erhöhung des Wasserstoffanteils im Brenngas festgestellt werden. Die Wasserstoffanteil-Widerstands-Kurven knicken einheitlich bei einer Erhöhung des Wasserstoffanteils von 50 % auf 100 % ab, was auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus hindeutet. Der Widerstand R_1 nimmt bei Erhöhung des Wasserstoffanteils zu. Primdahl konnte einen Rückgang aller drei Widerstände bei Erhöhung des Wasserstoffanteils im Brenngas feststellen [90]. Die Änderung des Reaktionsmechanismus bei 50 % Wasserstoff konnte bei ihm nur für die Widerstände R_2 und R_3 identifiziert werden. Bei Boer wurde die selbe Abhängigkeit (50 % H_2 -Schwelle, Abnahme des Widerstands mit steigendem H_2) für den Widerstand R_2 gefunden [98]. Von ihm wurde außerdem eine Steigung m von -0,62 im doppelt-logarithmischen Diagramm bestimmt, welche gut mit den mittleren Werten (Bereich: -0,5-0,87) in dieser Arbeit übereinstimmt.

Für die Interpretation des Wassereffekts wird auf die folgenden Überlegungen aufgebaut: Da das x_{H_2O}/x_{H_2} -Verhältnis und damit der Sauerstoffanteil an der Anode bzw. die Wassermenge selbst die elektrokatalytische Reaktion beschleunigen [84, 170] führt eine Erhöhung der Wassermenge zu einem Abflachen der $U(i)$ -Kurve im Anfangsbereich (vgl. Abbildung 5-13). Eine Anfangspolarisation, auch Aktivierungspolarisation genannt [41], ist kaum mehr wahrnehmbar.

Bei der Variation der Anodenstruktur konnten von Primdahl auch Anoden hergestellt werden, die einen Anstieg des hochfrequenten Widerstands mit zunehmenden H_2 -Anteil zeigten [90]. Eine Erklärung für das abweichende Verhalten gegenüber seinen Standardanoden konnte der Autor hierfür nicht geben. Die Zunahme des hochfrequenten Widerstands R_1 bei steigendem Wasserstoffgehalt in dieser Arbeit könnte zum Beispiel mit einer Blockierung der YSZ-Oberfläche für Wasser durch Wasserstoff erklärt werden [96]. In den Untersuchungen

von Raz zeigte sich nämlich, dass Wasser einen positiven Effekt auf die Oberflächenleitfähigkeit des YSZ hat und Wasserstoff die Bindung von Wasserdampf behindert [96]. Allerdings sei angemerkt, dass bei den gewählten Temperaturen die Bulkleitfähigkeit des YSZ überwiegt. Da jedoch der Reaktionsmechanismus an der Ni/YSZ-Elektrode immer noch nicht vollständig verstanden wird, erscheint bei einer entsprechenden Beteiligung des YSZ auch eine negative Beeinflussung der TPB-Reaktion denkbar. Auch eine Beeinflussung der Kathode durch einen höheren Wasserstoffübertritt auf die Kathodenseite erscheint möglich, soll hier jedoch nicht weiterverfolgt werden. In Anbetracht der Änderung der Abfolge der relativen Leistungsfähigkeit der Segmente im Laufe der Zeit konnte bei weiteren Variationen in dieser Arbeit eine Korrelation zwischen Wasserdampfgehalt und Widerstandsverhalten identifiziert werden (vgl. Kapitel 5.5.2.4 und 5.7). Die festgestellte Abhängigkeit besagt eine Widerstandsreduktion bei höheren Wasserdampfgehalten entlang des Weges, allerdings bewirkt der Effekt auch eine höhere Degradation, die zu einer höheren Temperaturabhängigkeit führt (vgl. Kapitel 5.5.2.3 und 5.7). Nach der bisherigen Betrachtung erscheint der Prozess im hochfrequenten Bereich (R_1) von der Ladungsübertragung bzw. der YSZ-Oberfläche abzuhängen und von Wasserdampf- und Wasserstoffpartialdruck beeinflusst zu sein [85, 278]. Die Beeinflussung des Prozesses durch eine Zugabe von H_2S unterstützt die These eines Ladungsübertragungsprozesses [82]. Die Wasserdampf-abhängige Ladungsübertragung des Prozesses R_1 folgt somit nach Übereinstimmung verschiedener Autoren einer Butler-Volmer Kinetik [36, 82, 163]:

$$R_{ct} \propto \frac{1}{P_{H_2O}^\alpha \cdot P_{H_2}^{1-\alpha}} \quad (5-3)$$

Die Hochzahl (Ladungsübertragungskoeffizient) α wurde von Geyer et al. zu 0,6 bestimmt [82]. Sie ist in Übereinstimmung mit der Wasserstoffladungsübertragung [2].

Der niederfrequente Bereich (R_3) weist die stärkste Wasserstoffabhängigkeit auf und scheint auf einer Diffusions- oder eine Adsorptionslimitierung des Wasserstoffs zu beruhen. Die Desorption und auch die Diffusion von Wasserdampf aus der Anode scheint nicht limitiert zu sein, da selbst bei hohen Umsatzraten, bei Stromdichten von $1,5 \text{ A/cm}^2$ ($100 \% H_2$), keine Limitierungen in den Bereichen auszumachen sind, in denen bei geringeren Wasserstoffanteilen Limitierungen zu finden sind. Dies wird auch durch die hohen Strombelastungen von $2,5 \text{ A/cm}^2$ in der Arbeit von Müller [36] bestätigt (vgl. auch zuvor). Der dort verzeichnete leichte erneute Anstieg des niederfrequenten Prozesses (verantwortlich für den Widerstand R_3) bei einer unbelasteten Zelle bei 80% Wasseranteil, der bei 20% Wasseranteil nahezu verschwunden ist, könnte auf den gleichen Effekt zurückzuführen sein, der für die Verringerung der Leistungsfähigkeit der Zellen in dieser Arbeit bei hohen Brenngasumsatzraten und damit hohen Wasserdampfanteilen verantwortlich ist (vgl. Abbildung 5-13). Allerdings wird in der Literatur [278] berichtet dass bis 50% Wasseranteil an der Elektrode der niederfrequente Prozess weiterhin zurückgeht. Dieses Phänomen könnte auch auf die Änderung der Gasatmosphäre und die Änderung des binären Diffusionskoeffizienten zurückgehen, wie dies bei der Variation der Inertgase, die einen Einfluss auf die Impedanz im Bereich 40 Hz bzw. 100 Hz haben, gesehen werden kann [36, 278]. Der Frequenzbereich bei der Inertgasvariation deutet jedoch eher auf den Prozess im mittelfrequenten Bereich hin und nicht auf den in diesem Abschnitt diskutierten niederfrequenten.

Dass die Dicke der Anode nur einen geringfügigen Einfluss auf den niederfrequenten Prozess R_3 hat, konnte bei einem Vergleich von anodengetragenen Zellen mit Dicken von 260 μm und 560 μm gesehen werden, bei denen der Widerstandsanteil sich nicht unterschieden hat. Es sei außerdem darauf hingewiesen, dass die von vielen Autoren verwendeten Ansätze für die Gaskonversionsimpedanz oder die Kanalimpedanz, die eine Gasdiffusion beschreiben, auf undurchströmte Bereiche des Messsystems zurückgehen [82, 278, 284]. Bei der hohen Strömungsgeschwindigkeit in dem hier verwendeten Aufbau kann diese Begründung nicht für die unzureichende Versorgung mit Brenngas herangezogen werden. Bei den von Primdahl & Mogensen verwendeten Amplituden von 20-40 mV [269] gegenüber den bei dieser Arbeit eingestellten 10 mV wäre bei der Anwendung der Theorie der Gaskonversionsimpedanz der Effekt in jedem Falle geringer einzuschätzen, insbesondere da in dieser Arbeit die Messung bei Belastung durchgeführt wird, bei der eine Änderung der Konzentration der Edukte und Produkte eine geringfügigere Rolle spielt als bei der Messung bei OCV (vgl. Kapitel 5.5.2.4).

Der niederfrequente Prozess R_3 , der von dem Wasseranteil am stärksten beeinflusst wird, könnte somit einer Adsorptionskinetik bzw. einer Oberflächendiffusion zugeordnet werden (vgl. auch Kapitel 5.5.2.3). Dies würde bei abnehmender Konzentration von Wasserstoff, bei einer katalytischen Limitierung des Prozesses durch den Wasserstoffanteil (vgl. Abbildung 5-10), auch unterschiedliche Limitierungen erklären können. Hinsichtlich des H_2O ist der Effekt jedoch am sensibelsten. Eine Erhöhung der Wassermenge führt zu einer höheren Wasserdampf-/Sauerstoffoberflächenkonzentration (Gleichungen 2-16 unter der Nebenbedingung der Spezies aus Gleichung 2-18), zu einer schnelleren Adsorptionskinetik und damit zu einer höheren Oberflächenbelegung bzw. einem höheren Oberflächenaustausch. Dabei wird von einer Beteiligung von Reaktionszwischenpezies ausgegangen [170]. In der Literatur ist es dabei gebräuchlich, die Oberflächenbelegung durch Adsorbate durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zu beschreiben und damit die Änderung der Reaktionsrate zu erklären [92, 97]. Dass eine dissoziative Adsorption von Wasserstoff unter der Beteiligung von Wasserdampf eine starke Verminderung der Adsorptionsenergie gegenüber reinem Wasserstoff aufweist, wurde verschiedentlich angeführt [93, 285]. Dies Effekt wurde als Spillover-Mechanismus bezeichnet, bei dem ein Übergang eines adsorbierten Teilchens (hier: Sauerstoffatom O_{ads}) auf ein anderes Material stattfindet [84, 93, 286]. Die Oberflächendiffusion dominiert bei hohen Brenngasumsetzungen, wenn die Diffusionszeiten länger sind als die Bindungszeiten von adsorbierten Spezies [44]. Die Bindungszeiten von H_{ads} liegen im Bereich einiger Nanosekunden, während die Oberflächendiffusion von Wasserstoff an Nickel im Bereich 10^{-4} - 10^{-5} s liegt [44, 86]. Damit wird die elektrochemisch aktive Zone über die TPB hinaus ausgedehnt. Auch Holtappels ordnet dem Bereich um 1 Hz der Änderung der Oberflächenbedeckung durch verschiedene Reaktionsspezies, z. B. durch Adsorption/ Desorption oder Hydroxylbildung, zu [86]. Diese Interpretation wird auch von dem Umstand gestützt, dass der Prozess von einer Zugabe von H_2S unbeeinflusst ist [82].

Die hohe Abhängigkeit vom Wassergehalt führt zusammen mit den Erfahrungen über den Zusammenhang von Wassergehalt und OCV aus dem Kapitel 5.4 bei gasleckagebehafteten anodengetragenen Zellen zu einer starken Abhängigkeit der Impedanz im niedrigen Frequenzbereich vom Ort. Insgesamt zeigte der gesamte Polarisationswiderstand in der Literatur eine deutliche Abhängigkeit vom Wassergehalt und verfünffachte sich bei einer Verringerung von 0,03 % auf 0,003 % [272]. Deshalb sind entsprechend große Differenzen auch zwischen den Segmenten im unbefeuchteten Betrieb feststellbar (Abbildung 5-14), die nach der Be-

feuchtung nur teilweise erhalten bleiben. Die Unterschiede in den Spektren würden wohl erst bei Befeuchtungsgraden von 10 % oder mehr verschwinden, wenn die lokale Wasserproduktion sehr klein gegenüber der Befeuchtung ist.

Aufgrund der genannten Frequenzen (10-100 Hz) erfolgt die Zuordnung des mittelfrequenten Prozesses (R_2) zu einer Gasdiffusion [36, 90, 172, 175, 275]. Die bei unterschiedlichen Anodendicken in dieser Arbeit auftretenden Polarisationsunterschiede unterstützen diese Annahme. Auf den Prozess haben zusätzlich das Nickelnetz an der Anode und damit eine Änderung des Strömungsweges vom Strömungskanal zur TPB messbaren Einfluss [278]. Auch das Anodengefüge und damit die Diffusionslänge in der Anode selbst spielen eine Rolle [36]. Verarmungseffekte in Höhe der Kontaktierungsrippen können einen weiteren Einfluss im Impedanzspektrum ergeben [198]. Der benannte Diffusionsprozess wird bei niedrigeren Temperaturen jedoch von einem anderen Effekt überlagert, da ein linearer Anstieg über $1/T$ erfolgt (vgl. Kapitel 5.5.2.3). Diffusionsprozesse weisen hingegen nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit auf. Diese Erkenntnis wird auch durch die Annäherung der Hochzahl des Prozesses bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken bestätigt. Dort nimmt die Hochzahl einen Wert nahe 0,5 an, was mit einer Warburg-Diffusion in Verbindung gebracht werden kann [86, 99]. Der Warburg-Parameter weist ebenso wie der hochfrequente Anteil als Nernst-Diffusionsimpedanz eine reziproke Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil auf [172]. Die Änderung des Diffusionskoeffizienten/ Prozesses bei Änderung der Porosität und Geometrie der Anode [36] und der Gasatmosphäre (Abhängig vom Mischungsanteil: H_2O , N_2 , Ar) [55, 175, 278] bestätigt die Zuordnung des Prozesses zu einer Diffusion in der Anodenstruktur oder durch ein Gaspolster (Grenzschicht) um die Anode selbst. Die aus dem Prozess resultierende Überspannung kann auch über einen direkten Ansatz berechnet werden [90]. Der Ansatz gilt jedoch nur für kleine Stromdichten (nahe OCV) und nicht bei einer Verarmung von Edukten an der Elektrodenoberfläche. Bei dem Ansatz wird die Überspannung jeweils sehr groß, wenn die Konzentrationen von Wasserstoff oder Wasserdampf im Strömungskanal sehr klein werden. Weitere Einflussfaktoren stellen die Porosität ε und der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} dar:

$$\eta_{Diff} = \left(\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \right) \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot D_{eff}} \left(\frac{1}{x_{H_2, Bulk}} + \frac{1}{x_{H_2O, Bulk}} \right) \cdot i \quad (5-4)$$

Die zusätzlichen Erkenntnisse aus den belasteten und unbelasteten Spektren zusammen mit einem Knick in der $U(i)$ -Kennlinie, der bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken beobachtet werden konnte, führen zu weiterführenden Deutungen. Der Wasserstoffgehalt übt zusammen mit dem Ausnutzungsgrad und der Stromdichte einen Einfluss auf die Kinetik aus (vgl. auch Kapitel 6.1). Die Erhöhung der aus den Prozessen R_2 und R_3 resultierenden Widerstände wird bei Überschreiten des Knickpunktes in der $U(i)$ -Kennlinie, der auch in den ähnlichen Anstiegen bei hohen Strombelastungen in der Abbildung 5-8 gesehen werden kann, durch eine Erhöhung des Prozesses R_1 abgelöst. Alternativ wäre auch eine beginnende Oxidation des Nickels möglich (vgl. Kapitel 5.5.6 und 6.1.1), wodurch eine Ausdehnung der Reaktion aus der TPB hinaus stattfinden könnte. Dafür würde auch die starke Erhöhung des Elements Q_1 (vgl. Ersatzschaltbild in Abbildung 2-3) entlang des Strömungsweges sprechen.

Eine weitere Verringerung des Wassergehalts durch den Elektrolysebetrieb bedeutet, dass der niederfrequente Prozess R_3 weiter ansteigt, was gleichzeitig mit einer Verringerung

der Frequenz einhergeht. Die Adsorptionskinetik wird durch die Verringerung des Wasseranteils stark verlangsamt. Daraus folgt auch die relativ langsame Einstellung des für die Impedanzmessung notwendigen Gleichgewichts bei Vorgabe eines bestimmten Potentials zu Beginn der Messung. Andererseits kann bei den Überspannungen der Impedanzmessung von 0,4 V (Abbildung 5-15) der bei Elektrolyse-Kennlinien (vgl. Kapitel 9) vermutete kapazitative Effekt in Erscheinung (Gleichung 2-60) treten, der sich durch entsprechende lange Lade- und Entladezeiten bemerkbar macht. Ein erneuter Anstieg von R_1 , wie bei einer Verarmung an Wasserstoff, wurde nicht beobachtet. Wenn hingegen aufgrund von Undichtigkeit bereits viel Wasser (>3-4 %) bei OCV an der Anode vorhanden ist, kann auch im Elektrolysebetrieb die Kinetik vergleichsweise schnell ablaufen, da Restwassermengen die Reaktion beschleunigen (vgl. Abbildung 5-16). Jensen et al. berichten von Veränderungen der Anode im Frequenzbereich von 3 kHz bei längerem Elektrolysebetrieb [287]. Diese Beobachtungen sind nicht mit den hier gemachten Erfahrungen in Einklang zu bringen.

5.5.2.2 Variation des Sauerstoffanteils

Neben dem Wasserstoffanteil ist der Sauerstoff die zweite wesentliche Spezies, die an der Brennstoffzellenreaktion teilnimmt. Untersuchungen des Sauerstoffgehalts sind hilfreich, um Limitierungen der Gesamtzellreaktion von Seiten der Kathode zu identifizieren und diese in einem weiteren Schritt zu eliminieren. Die Abhängigkeiten werden auch hier mathematisch erfasst und für die Simulation des Brennstoffzellverhaltens in Kapitel 7.1.2 eingesetzt.

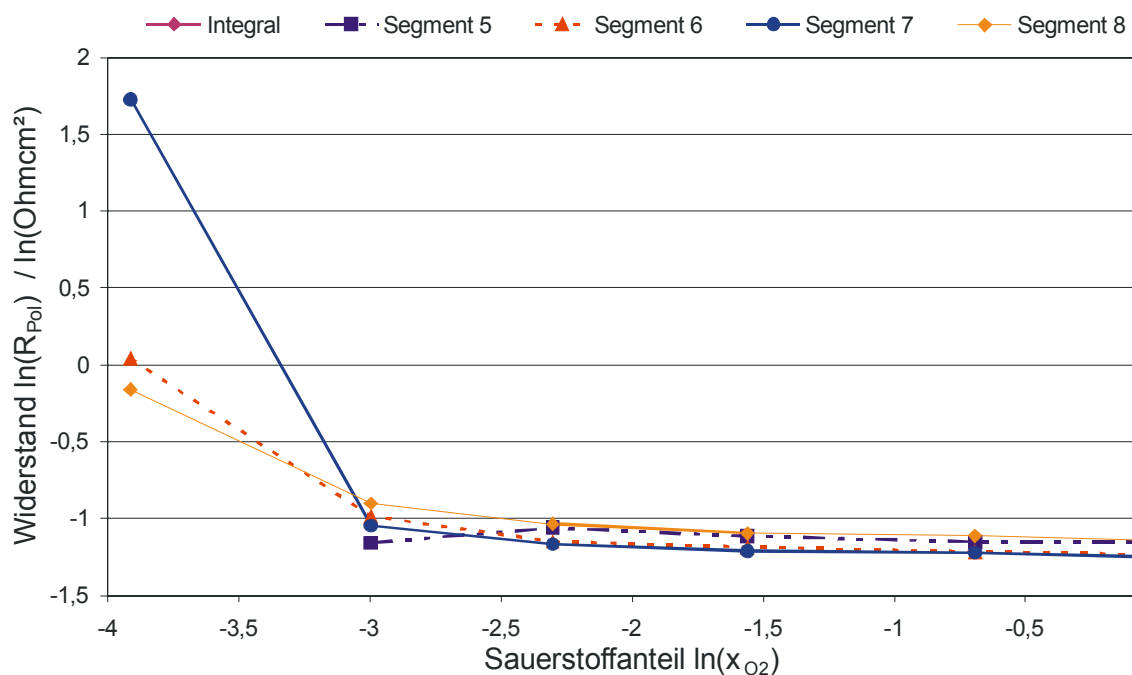


Abbildung 5-17: Veränderung des Polarisationswiderstands bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle, 800 °C. Belastung: 200 mA/cm². Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² O₂ + N₂.

In Abbildung 5-17 ist die Abhängigkeit des Polarisationswiderstands vom Sauerstoffanteil dargestellt. Im Bereich zwischen 5 % und 100 % Sauerstoffanteil ist der Polarisationswiderstand nahezu unabhängig vom Sauerstoff. Die geringfügigen Abweichungen zwischen den

Segmenten bei hohen Sauerstoffanteilen sind vermutlich auf eine höhere Diffusion von Sauerstoff auf die Anodenseite (vgl. Kapitel 5.4) und damit einem höheren Wasseranteil und einer Verringerung der Widerstände an den jeweiligen Segmenten verbunden (vgl. Kapitel 5.5.2). Bei 2 % kommt es zu einem deutlichen Anstieg des Widerstands, der bei einem Vergleich der Spektren mit der Wasserstoffvariation ähnlich abzulaufen scheint. Da die Zelle im Standardbetrieb mit Luft mit einem λ von 2,7 betrieben wird, ist selbst bei hohen Brenngasausnutzungen von über 80 % lediglich mit einer Sauerstoffausnutzung von ungefähr 30 % zu rechnen. Dies bedeutet bei einem Betrieb mit Luft eine Sauerstoffkonzentration von 14,7 % am kathodischen Gasausgang. Da an den Oberflächen wesentlich geringere Konzentrationen vorliegen können (vgl. Kapitel 7.2), sollte der Untersuchungsbereich trotzdem nicht nur auf den Bereich von 14,7-21 % beschränkt werden. Deshalb wird bei der Betrachtung für praktische Betriebssituationen der Konzentrationsbereich zwischen 5 % und 20 % beachtet. Die Abfolge der Segmente ist im hohen Konzentrationsbereich gleich wie beim Wasserstoffanteil (vgl. Abbildung 5-9). Obwohl der Eintritt der Luft an dem Segment 8 erfolgt, steigt der Polarisationswiderstand des Segments gegenüber den anderen Segmenten bei einem Absenken des Anteils auf 5 % überproportional an. Eine Annäherung der Messkurven wie bei der Wasserstoffvariation ist nicht feststellbar (vgl. Kapitel 5.5.2). Bei 2 % Sauerstoffanteil beträgt die Sauerstoffausnutzung erst 43,6 % bei der verwendeten Belastung von 200 mA/cm². Dass es sich trotzdem um einen Verarmungseffekt von Sauerstoff an der Oberfläche handeln sollte, wird deutlich, wenn die Impedanzspektren bei OCV und bei Belastung verglichen werden (hier nicht gezeigt). Bei einem solchen Vergleich kann festgestellt werden, dass zwischen 2 % und 100 % Sauerstoff bei OCV kein Anstieg des Polarisationswiderstands erfolgt. Vielmehr sind alle Spektren zwischen 2 % und 21 % bei OCV nahezu gleich, bis auf eine kleine Differenz bei 2 % Sauerstoffanteil, wo ein kleiner zusätzlicher Prozess (R_4) im niederfrequenten Bereich erscheint (f_4 : 0,03-0,05 Hz, vgl. auch Abbildung 5-18). Dieser zusätzliche Prozess ist ausschliesslich bei geringen Sauerstoffanteilen beobachtbar. Der Prozess R_4 nimmt bei Belastung deutlich zu und führt bei 5 % und insbesondere bei 2 % zu einem sehr großen Anstieg des Polarisationswiderstands. Die Prozessfrequenz von Prozess R_4 sinkt minimal auf 0,003 Hz für Segment 7 ab, während die anderen Segmente die zuvor erwähnten Frequenzen für diesen Prozess aufweisen.

Die Verteilung der Widerstandsanteile an Segment 8 bei 2 % O₂-Anteil ist in Abbildung 5-18 zu sehen. Wie bei der Wasserstoffvariation dominiert der Anteil des Widerstands R_3 , der niederfrequente Anteil (R_4) konnte aufgrund der Messung bis minimal 0,1 Hz nicht vollständig aufgelöst werden. Auch ist die Gegeninduktivität (-4 nH) zu sehen, die den hochfrequenten Prozess überlagert. Bei Direktmessungen wurden die Werte für R_1 und die Legitimität der Gegeninduktivität zur Beschreibung der hochfrequenten Abweichungen (siehe auch Kapitel 4.2.2) bestätigt. Der ohmsche Widerstand ist komplett unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck [25, 37] und beträgt im Mittel für die Segmente 6-8 $0,0621 \pm 0,002 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und für Segment 5 $0,1047 \pm 0,005 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Widerstände R_1 und R_2 sind im gesamten Sauerstoffkonzentrationsbereich unabhängig vom Sauerstoffanteil. Lediglich bei Widerstand R_3 ist ein leichter Anstieg zu bemerken. Ebenso erfahren die Frequenzen keine Änderungen. Diese liegen für die Segmente 5-8 im Bereich 1,8-2,8 Hz (f_3), 18-75 Hz (f_2) und 19-39 kHz (f_1), wobei der Frequenzbereich für R_3 bei Berücksichtigung des Widerstands R_4 bereits bei 5 % O₂-Anteil, und nicht erst bei 2 %, bei 2,3-2,8 Hz und damit in einem noch engeren Bereich liegen würden. Damit findet bei der O₂-Variation im Gegensatz zur H₂-Variation (vgl. Kapitel 5.5.2) keine Änderung des Frequenzverhaltens statt.

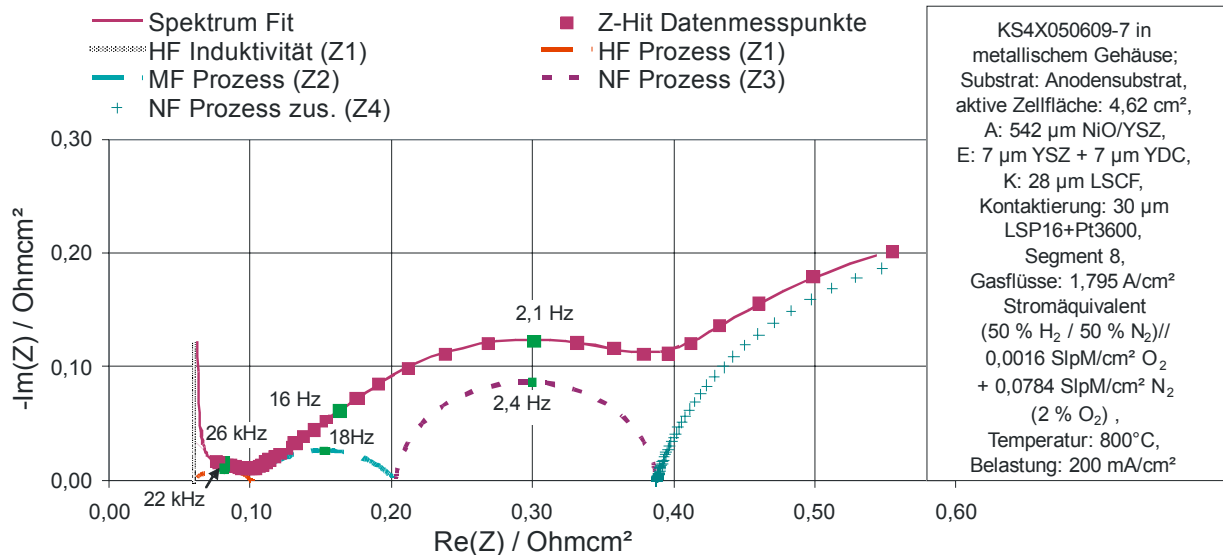


Abbildung 5-18: Vergleich der Z-HIT Messpunkte eines gemessenen Impedanzspektrums und der mathematisch an das Ersatzschaltbild in Abbildung 2-3 angepassten Widerstandsanteile des Segments 8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode.

Die Abfolge der Widerstände in Abbildung 5-17 entspricht nicht der Reihenfolge der Segmente in der Strömungsreihe. Vielmehr ist das Segment 7, das insgesamt eine ähnliche Dichtigkeit wie die anderen Segmente aufweist, bei 2 % O_2 -Anteil deutlich schlechter (höherer R_{pol}) als das stromabwärts folgende Segment 6. Der Widerstand an Segment 5 konnte bei dieser Konzentration nicht bestimmt werden, da keine stabilen Bedingungen mit der Impedanzanlage bei 200 mA/cm² eingestellt werden konnten. Als konsistente Schlussfolgerung erscheint, dass das Impedanzverhalten in diesem Bereich nicht vom Strömungsweg, sondern von der individuellen Mikrostruktur der Segmente und der Versorgung aus dem Gasraum durch die angrenzende Kathodenkontaktpaste hindurch abhängt. Ein starker Struktureffekt von Zellen aus der gleichen Herstellungscharge ist aus der Literatur bekannt [275]. Die Gesamtwiderstände, die der Zelle bei den verschiedenen O_2 -Anteilen zugrunde liegen, können auch der Abbildung 5-33 entnommen werden.

Obwohl die Sauerstoffreduktion bereits umfassend untersucht wurde, sind die Reaktionen immer noch nicht im Detail verstanden [288]. Bei der Verwendung von ganzen Zellen können die Einzelprozesse durch Kenntnis der Kathodenprozesse bei symmetrischen Zellen extrahiert werden [275]. Im Folgenden sollen deshalb Ergebnisse von Kathodenstudien an LSCF oder an mischleitenden Materialien (vgl. auch Kapitel 5.5.4) präsentiert werden.

An LSCF-Kathoden bei 750 °C haben Perry Murray et al. zwei Prozesse (2 kHz, 20 Hz) identifiziert [130]. Den hochfrequenten Prozess bringen sie mit einer Ladungsübertragung in Verbindung, während der niederfrequente Prozess einem diffusionskontrollierten Prozess zugeordnet wird. Die Sauerstoffabhängigkeit des Polarisationswiderstands war bei den Autoren zwischen 100 % und 2 % sehr gering (Steigung m ca. -0,05 in der doppelt-logarithmischen Darstellung), darunter steigt m auf einen Wert von ca. -1 an. Hwang et al. konnten eine Abhängigkeit des LSCF bei 800 °C von $m=0,8$ im doppelt-logarithmischen Diagramm zwischen 1 % und 100 % feststellen [289]. Auch Mineshige et al. haben bei dem artverwandten LSC eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei kleiner 1 % O_2 -Anteil festgestellt [290]. Bei 800 °C liegen die Frequenzmaxima bei 4-10 Hz und bei 300 Hz [291]. Dusastre & Kilner haben bei LSCF-Kathoden zwei Prozesse ausgemacht [131]. Den Prozess im niederfrequenten Bereich verbinden sie mit Sauerstoffdiffusion, den Prozess

im hochfrequenten Bereich mit Ladungsübertragung. Jiang hat bei 700 °C nur einen hochfrequenten Prozess dem Spektrum zugeordnet [121]. Dieser hat eine Frequenz von 250 Hz, die Hochzahl ist 0,74. Bei genauerem Hinsehen kann jedoch auch der Ansatz des niederfrequenten Prozesses der anderen Autoren gesehen werden. Von Charojrochul et al. [144] konnten Prozesse im Bereich von 500 Hz bis 8 Hz bei 772 °C für das Interface aus LSC/YDC/YSZ, das den hier verwendeten Materialien sehr ähnlich ist, gefunden werden. Der Grenzflächenwiderstand beträgt bei ihnen, je nach Temperaturbehandlung bei der Fertigung, bei 800 °C Betriebstemperatur 0,038 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ oder 0,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Adler hingegen hat bei einer Berechnung der Elektrodenprozesse und dem Vergleich mit experimentellen Daten die Ladungsübertragung als geschwindigkeitsbestimmenden Prozess bei der LSC-Kathode verneint [113]. Die Reaktionen sind vielmehr oberflächenaustausch- und diffusionskontrolliert, wobei die Diffusion über einen Leerstellendiffusionskoeffizienten beschrieben wird. Dies wurde auch später von Jiang und Adler [121, 292] bestätigt. Preis et al. haben demgegenüber in eigenen Berechnungen bei LSC-Kathoden bei 725 °C die Ladungsübertragung als wichtigen Effekt hervorgehoben, wobei abhängig von der Geometrie auch der Oberflächenaustausch und die Diffusion starken Einfluss haben können [293].

Die chemische Impedanz von Adler et al. beträgt bei den von ihnen untersuchten Lanthan-calciumcobaltferrit- (LCCF-) Zellen 0,63 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ bei 700 °C, die Frequenz beträgt 2 Hz [112]. Mit den Daten von Kim et al. ergibt sich eine Frequenz von 1,4-2,8 Hz [111]. Für eine Variation des Sauerstoffpartialdrucks von 0,0055-1 bar haben Adler et al. ein Diffusionsgesetz ableiten können, das die Diffusion in den Gaskanälen vernachlässigt und nur den Durchtritt durch eine Grenzschicht berücksichtigt. Die vereinfachte Form dieser Abhängigkeit ist:

$$R_{gas} \propto \frac{1 - x_{O_2}}{x_{O_2}} \quad (5-5)$$

Bei einem Vergleich der Literaturwerte und der hier beobachteten Abhängigkeiten erscheint die von Perry Murray et al. ermittelte Sauerstoffabhängigkeit ($m = -0,05$) am ehesten zuzutreffen [130]. Die Abhängigkeit von 0,23 bei 800 °C beispielsweise von Esquirol et al. [291] konnte nicht nachvollzogen werden. Der niederfrequente Prozess bei 10 Hz hatte bei Esquirol et al. gar einen exponentiellen Faktor von 1,42, der hochfrequente ca. einen Faktor von 0,23 bei 700 °C [294]. Allerdings erscheint auch die Erhöhung des Widerstands R_3 durch eine Verringerung des Übertritts von Sauerstoff auf die Anodenseite (vgl. Kapitel 5.4) und damit ein Anstieg des niederfrequenten Widerstands eine gute Erklärung zu sein. Alternativ wäre auch ein Ansatz nach Adler denkbar (vgl. Kapitel 2.4.3), der sich aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit der LSCF-Kathode erst bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auswirkt. Die Frequenz würde sogar sehr gut mit dem hier beobachteten Frequenzverhalten übereinstimmen. Die Unterschiede entlang des Weges im niedrigen Frequenzbereich sollten auf Herstellungsunterschiede zurückgehen. Unbestritten ist, dass die Konzentrationen an den Elektroden deutlich unter die Gasphasenkonzentrationen absinken, da der zusätzliche niederfrequente Prozess erst bei niedriger Konzentration unter Belastung auftritt. Die eindeutige Zuordnung des Prozesses zu einem Effekt ist jedoch unklar. Eine eigene Interpretation der Prozesse erfolgt in Kapitel 5.5.4. Ein abschließender Vergleich mit der von Tu et al. bestimmten Überspannung von 120 mV bei 200 mA/cm² für die LSCF-Kathode deutet auf eine höhere Leistungsfähigkeit der Kathode in dieser Arbeit hin [295].

5.5.2.3 Temperaturvariation

Aufgrund des Zielkonflikts der Absenkung der Betriebstemperaturen zur Verwendung kostengünstiger und langzeitstabiler Materialien für die SOFC und der Temperaturerhöhung zur Leistungssteigerung und Erhöhung der Brenngasausnutzung ist es entscheidend, anhand der Temperaturvariation den optimalen Parametersatz für eine Zelle zu bestimmen. Bei der Änderung der Betriebstemperatur kann es außerdem zu einer Änderung der Limitierung der Zellreaktionen durch eine sich ändernde Dominanz verschiedener Prozesse kommen. Durch die Temperaturvariation soll deshalb das Widerstandsverhalten beschrieben und eine Änderung in der Limitierung der Reaktion identifiziert werden. Die erhaltenen Daten dienen zur schrittweisen Optimierung der Zelle, des Betriebs des SOFC-Systems und dessen Simulation.

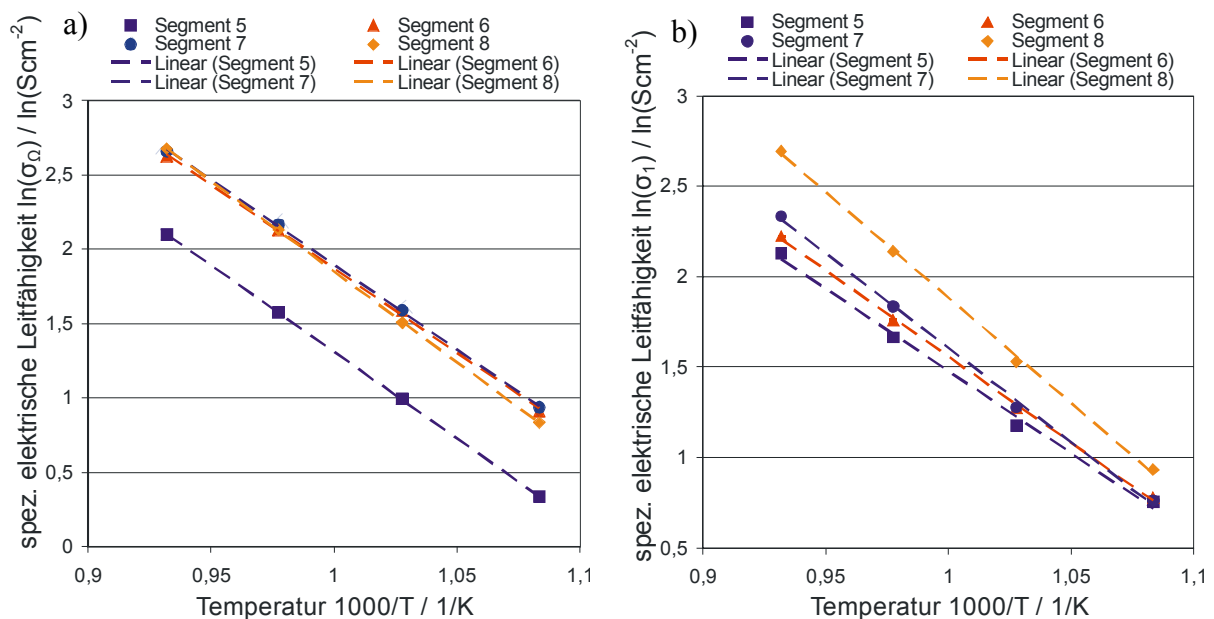


Abbildung 5-19: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von der Temperatur, Belastung: 200 mA/cm^2 . Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

a) Ohmsche Leitfähigkeit (σ_Ω).

b) Leitfähigkeit im hochfrequenten Bereich (σ_1).

In Abbildung 5-19 sind die ohmsche Leitfähigkeit und die Leitfähigkeit des hochfrequenten Prozesses R_1 aufgetragen, deren Temperaturabhängigkeiten einer Arrhenius-Beziehung (vgl. Gleichung 2-45) folgen. Die aus der linearen Regression mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmte Ausgleichsgerade und die zugehörigen Aktivierungsenergien mit den zugehörigen Standardabweichungen für die Segmente 5-8 sind in Tabelle 5-4 festgehalten. Gleichzeitig ist der Faktor b nach Gleichung (2-32) bestimmt, der die Hochzahl für den exponentiellen Vorfaktor darstellt. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Datenpunkten und Ausgleichsgeraden, ausgedrückt durch geringe Standardabweichungen. Für die ohmsche Leitfähigkeit ergeben sich Aktivierungsenergien im Bereich von 1 eV . Die Aktivierungsenergien der gesamten Polarisationswiderstände liegen zwischen $0,35 \text{ eV}$ und $0,45 \text{ eV}$. Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit des hochfrequenten Prozesses 1 (korrespondierend mit dem Widerstand R_1) nehmen entlang des Brenngasströmungsweges von Segment 5 nach Segment 8 zu, genauso verhält es sich mit den Vorfaktoren der ohmschen Leitfähigkeit und

des Prozesses 1. Die Zunahme der Aktivierungsenergie bedeutet eine Zunahme der Temperaturabhängigkeit und ist insbesondere bei Prozess 1 sehr auffällig. Die Zunahme von 0,784 eV an Segment 5 auf 1,005 eV an Segment 8 beträgt knapp 28 %. Das Frequenzmaximum nimmt entlang des Strömungsweges zu und geht mit sinkender Temperatur zurück. Für Segment 5 liegen die Frequenzen im Bereich 1,8-3,2 kHz und für Segment 8 im Bereich 3,7-23 kHz.

Tabelle 5-4: Anpassungsparameter der nach der Gleichung 2-33 bestimmten Aktivierungsenergien und des Werts b des ohmschen Widerstands R_{Ω} und des hochfrequenten Prozesses R_1 für die Segmentreihe mit den Segmenten 5-8 im Temperaturbereich von 650 °C bis 800 °C.

Koeffizient	S5: R_{Ω}	S6: R_{Ω}	S7: R_{Ω}	S8: R_{Ω}	S5: R_1	S6: R_1	S7: R_1	S8: R_1
E_a (eV)	1,003 $\pm 0,006$	0,972 $\pm 0,020$	0,982 $\pm 0,013$	1,005 $\pm 0,005$	0,784 $\pm 0,038$	0,822 $\pm 0,018$	0,898 $\pm 0,027$	1,005 $\pm 0,022$
B	12,954 $\pm 0,070$	13,154 $\pm 0,236$	13,291 $\pm 0,151$	14,037 $\pm 0,058$	10,582 $\pm 0,444$	11,097 $\pm 0,212$	12,032 $\pm 0,318$	13,551 $\pm 0,256$

Der Widerstand R_2 in Abbildung 5-20 zeigt eine umgekehrte, nahezu lineare Abhängigkeit von T . Der Widerstand steigt genauso wie die Hochzahl bei Abnahme der Temperatur an. Nur das Segment 6 zeigt einen stetigen Anstieg. Die Abweichung der anderen Segmente von einer linearen Steigung bei 700 °C sollte auf Ungenauigkeiten der mathematischen Anpassung oder der Messungen zurückzuführen sein. Das Segment 6 kann mit einer Steigung von $-33,03 \pm 4,75 \text{ K} \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$ und einem Faktor b von $42,01 \pm 4,79 \text{ K} \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2$ angegeben werden. Die Frequenzen bewegen sich im Bereich 14-44 Hz und nehmen bei der Variation der Temperatur kontinuierlich ab. Es ist zwar eine geringe Tendenz zu abnehmenden Frequenzen entlang des Brenngasströmungsweges feststellbar, jedoch kann daraus kein systematisches Verhalten abgeleitet werden.

Der niederfrequente Prozess R_3 zeigte keine systematische Temperaturabhängigkeit bei allen Segmenten und verharrt im Mittel im Bereich $0,168 \pm 0,022 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ mit einer Frequenz zwischen 2,7 Hz und 4,1 Hz. Die Frequenz ändert sich bei Variation der Temperatur nicht. Lediglich das Segment 5 zeigt einen kontinuierlichen Rückgang des Widerstands bei Temperaturabsenkung.

Die erhaltenen Werte für den ohmschen Widerstand können nur teilweise auf den Elektrolytwiderstand zurückgeführt werden. Die Aktivierungsenergie liegt über den typischen Aktivierungsenergien von Yttrium dotiertem Ceroxid (YDC) mit 0,83-0,86 eV [73, 74] und von YSZ mit 0,74-0,9 [41, 58, 59, 82]. Bei YDC kann allerdings die Aktivierungsenergie, je nach Zusammensetzung, die hier nicht bekannt ist, zwischen 0,77 eV und 1,07 eV liegen [71]. Von Kim et al. wurde die Aktivierungsenergie des gesamten ohmschen Widerstand einer kompletten anodengetragenen Zelle mit LSM/ YSZ- Kathode zu 0,67 eV bestimmt [41]. Trotz der abweichenden Kathode sollte der Wert aufgrund der Übereinstimmung der restlichen in dieser Arbeit verwendeten Materialien als Vergleichswert dienen. Zu Unterschieden als Folge des strukturellen Aufbaus zwischen der Zelle von Kim und den hier untersuchten Zellen kann keine Aussage getroffen werden. In einer Messung von Anoden auf YSZ-Substraten konnte allerdings auch eine Aktivierungsenergie von 1,0 eV gefunden werden [85], was darauf hindeuten könnte, dass die Aktivierungsenergie des ohmschen Widerstands bei kompletten Zellen etwas gegenüber der Einzelmessung des Elektrolyts abweichen.

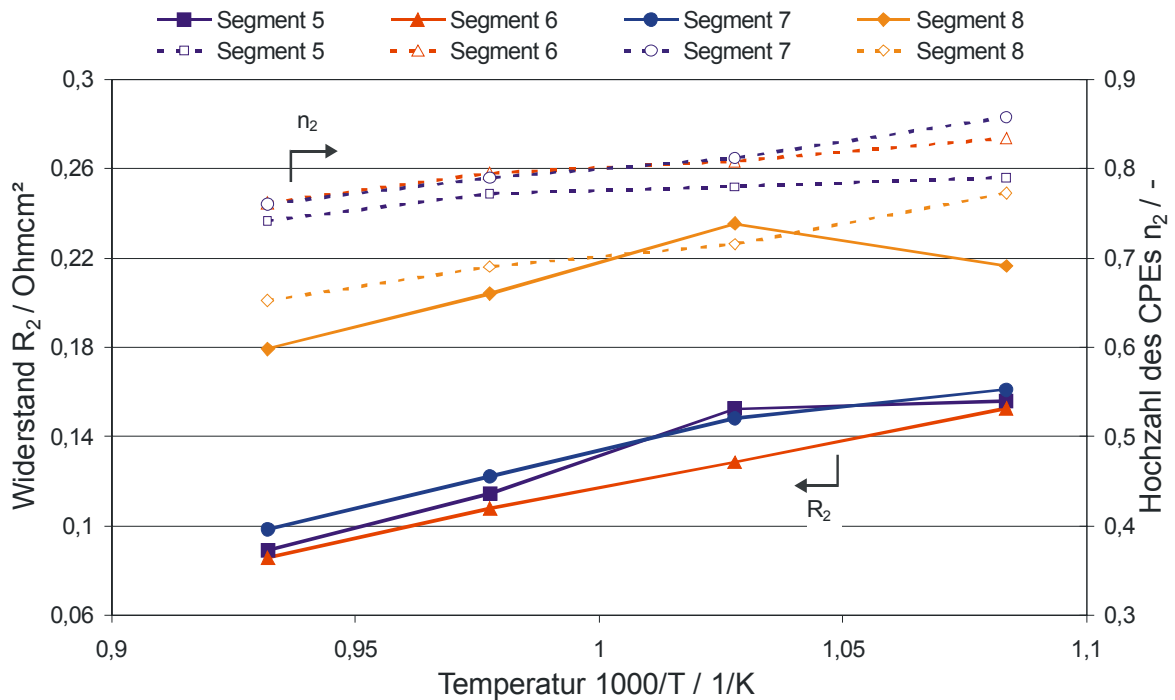


Abbildung 5-20: Abhängigkeit des mittelfrequenten Widerstands (R_2) und der Hochzahl des CPEs (n_2) der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von der Temperatur. Belastung: 200 mA/cm^2 , Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

Wird mit den ionischen Leitfähigkeiten aus der Literatur [58, 73] und einer jeweiligen Dicke von $7 \mu\text{m}$ der ohmsche Widerstand bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet, dann ergibt sich $0,028 \Omega\cdot\text{cm}^2$ für die YSZ- und $0,009 \Omega\cdot\text{cm}^2$ für die YDC-Schicht. Der anhand der Impedanzspektren ermittelte Widerstand beträgt $0,068\text{-}0,073 \Omega\cdot\text{cm}^2$ und liegt damit deutlich über dem berechneten Wert. Dies könnte damit zu tun haben, dass der ohmsche Widerstand während des Betriebs ansteigt. Zu Beginn der Laufzeit der Zelle lag dieser bei $0,06 \Omega\cdot\text{cm}^2$ (vgl. Kapitel 5.7). Der spezifische Widerstand von LSCF bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet aus der Leitfähigkeit beträgt $0,003 \Omega\cdot\text{cm}$ [127] und der der Anode mindestens $0,006 \Omega\cdot\text{cm}$ [266]. Damit sind Beiträge der Elektroden in Bezug auf die elektronische Leitfähigkeit zu Beginn des Betriebs der Zelle nicht sehr wahrscheinlich. Die Ausdehnung der reaktiven Zone der Anode beträgt normalerweise weniger als $10 \mu\text{m}$ [25, 87, 296]. Für den Anteil des YSZ in der Anode werden nochmals $10 \mu\text{m}$ angesetzt, wobei das YSZ ca. 47 % Volumenanteil einnimmt (vgl. Kapitel 5.5.3). Dies ergibt zusätzlich $0,017 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Entsprechende Rechnungen für LSM/YSZ können beispielsweise bei Murray et al. eingesehen werden [103]. Auch die Ausdehnung der Reaktionszone in der LSCF-Kathode, die für die hier eingesetzte Lanthanstöchiometrie bei dem ähnlichen LSC $2 \mu\text{m}$ beträgt [113], muss berücksichtigt werden. Bei einem Ansatz der Porosität von 30 % und der Hälfte der Reaktionszone folgt mit einer ionischen Leitfähigkeit des LSCF von $0,003 \text{ S/cm}$ bei Hochrechnung auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [125] ein zusätzlicher Anteil von $0,047 \Omega\cdot\text{cm}^2$, der im Vergleich sehr hoch erscheint. Die von Adler [113] dabei beobachtete starke Abhängigkeit der Dicke der Reaktionszone vom Sauerstoffanteil konnte in dieser Arbeit nicht nachvollzogen werden (vgl. Kapitel 5.5.2.2), weshalb der Ansatz verworfen wird. Bei diesem Autor schlägt sich außerdem die Änderung des ionischen Widerstandsanteils im Polarisationswiderstand nieder. Dies erscheint logisch, da an der LSCF-Elektrode alle Prozesse parallel ablaufen. Für die LSCF-Kathode könnte bei einem entsprechenden ohmschen Beitrag die Aktivierungsenthalpie des Selbstdiffusionskoeffizienten eine Rolle spielen. Diese beträgt $2,1 \text{ eV}$ [126] und könnte damit für die

Abweichung der gemessenen Aktivierungsenergie von den Werten der Elektrolytwerkstoffe verantwortlich sein. Ein Kontaktwiderstand als Beitrag der in dieser Arbeit eingesetzten LSM-Kontaktpaste ist aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von 200 S/cm [123] der LSM-Paste nicht zu erwarten.

Interessant erscheint die Leitfähigkeit des Prozesses R_1 . Dieser Prozess ist auch hauptsächlich für die Degradation der Zelle verantwortlich (vgl. Kapitel 5.7). Die Aktivierungsenergie ist eindeutig von der Strömung abhängig und steigt vom Brenngaseingang zum Brenngasausgang stetig an. Diese beiden Erkenntnisse schränken den Suchbereich auf kathodische oder anodische Prozesse, die in diesem Frequenzbereich degradieren, ein. Da der Prozess auch vom Wasserstoffanteil und vom Stromfluss (vgl. Kapitel 5.5.2 und 5.5.2.4) beeinflusst ist, soll hier zuerst nach einem Anodenprozess gesucht werden. Geyer et al. konnten für den hochfrequenten Prozess eine Aktivierungsenergie von 1,01 eV finden [82]. Von Geyer et al. wurde gleichzeitig eine starke Abhängigkeit des Widerstands von dem Wasseranteil beobachtet. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte am Brenngasausgang als auch der Rückgang des Widerstandsanteils entlang des Strömungsweges stimmen mit diesen Erkenntnissen von Geyer et al. gut überein. Auch die Frequenzbereiche zeigen eine gute Übereinstimmung. Dies steht jedoch im Gegensatz zur Wasserstoffvariation in dieser Arbeit, bei der der Widerstand keinen kontinuierlichen Rückgang entlang des Anodenströmungskanal aufweisen konnte. Einen Grund hierfür könnte die fortgeschrittene Betriebszeit der hier untersuchten Zelle sein. Bei Müller hat der Prozess eine Aktivierungsenergie von 0,85 eV [36]. Bei Primdahl tritt eine Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Verringerung des Wasserstoffpartialdrucks auf [90]. Für die Aktivierungsenergien konnte Primdahl Werte von 0,7 eV und 0,9 eV ermitteln. Bei Variation des Wasserstoffanteils zwischen 97 % und 50 % stieg die Aktivierungsenergie um 0,1 eV. Primdahl & Mogensen haben für den hochfrequenten Prozess eine Aktivierungsenergie von 0,8 eV bestimmt [278]. Die typischen Aktivierungsenergien von LSCF-Kathoden liegen im Bereich 1,38-1,76 eV [130, 131, 291]. Da die Prozesse an der Kathode oberflächenaustausch- und volumendiffusionskontrolliert sind (vgl. Kapitel 2.4.3 und 5.5.4), wäre nur die Aktivierungsenergie des Oberflächenaustauschkoeffizienten mit 1,01 eV (gegenüber 1,79 eV bei Tracerdiffusion) mit den hier beobachteten Prozessen in Übereinstimmung zu bringen [291]. Neben den eben genannten Prozessen haben De Florio et al. bei 600 °C zusätzlich einen Prozess mit einer Aktivierungsenergie von 1,11 eV gefunden [297], der bei hohen Temperaturen auch in dem untersuchten Bereich liegen könnte. Steele & Bae haben außerdem eine Aktivierungsenergie von 1,2 eV für den gesamten Polarisationswiderstand der LSCF-Kathode berechnet [298]. Damit konnte abschließend jedoch keine übereinstimmende Aktivierungsenergie für den hochfrequenten Prozess an der Kathode gefunden werden. Da außerdem die Frequenzbereiche nicht übereinstimmen und auch keine Sauerstoffabhängigkeit des Prozesses feststellbar war (vgl. Kapitel 5.5.2.2), ist dieser Ansatz zu verwerfen. Mit diesen Erkenntnissen erscheint es am wahrscheinlichsten, dass der hochfrequente Prozess unter Beachtung der Ergebnisse aus Kapitel 5.5.2 auf einen Ladungsdurchtritt an der Anode zurückgeht. Wenn diese Annahme nun für die Interpretation des Anstiegs der Aktivierungsenergie entlang des Strömungsweges verwendet wird, bleibt aufgrund der generellen Abnahme des Widerstands bei Wasserdampfzunahme (Stromfluss) und bei Rückgang des H_2 -Anteils (vgl. Kapitel 5.5.2 und 5.5.2.4) nur die Interpretation, dass sich diese Effekte ebenso auf die Aktivierungsenergie auswirken und zu einem überproportionalen Anstieg der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen führen. Es findet somit auch eine Änderung der Aktivierungsenergie durch den Wasser- und/oder den Wasserdampfgehalt statt.

Mit der Temperaturvariation konnten keine eindeutigen Ergebnisse für den mittelfrequenten Bereich gewonnen werden. Mit der Annahme einer Gasdiffusion in der Anode (vgl. Kapitel 5.5.2), die einen kathodischen Prozess in diesem Bereich überlagert, kann das nicht gefundene exponentielle Verhalten erklärt werden. Dies liegt daran, dass der mittelfrequente Anodenprozess als Diffusion nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit aufweist. Auch der Anstieg der Hochzahl und die nur geringfügig Abweichung von einer Warburg-Impedanz mit Hochzahl 0,5 spricht für diese Interpretation. Diese Interpretation soll verwendet werden, obwohl der Gesamtprozess mit 40 Hz deutlich niedriger liegt als der Kathodenprozess bei 200-500 Hz oder gar 2 kHz (vgl. Kapitel 5.5.2.2). Durch eine Dominanz des Anodenanteils im Bereich 10-50 Hz wäre eine entsprechende Verschiebung des überlagerten Gesamtprozesses trotzdem denkbar.

Der niederfrequente Prozess an Anoden ist thermisch nicht aktiviert [82, 84, 278] und stimmt damit gut mit den hier erhaltenen Ergebnissen überein. Die Wasserstoffadsorption an Nickel hat bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser eine sehr kleine Aktivierungsenergie [84, 97], was gut zu den hier erhaltenen Ergebnissen passt und deshalb die Interpretation als Adsorptionsschritt unter Beteiligung von Wasser bestätigt (vgl. Kapitel 5.5.2). Auch ein diffusiver Prozess an der Kathode wäre aufgrund seiner Natur nur geringfügig thermisch aktiviert. Bei der Sauerstoffvariation konnte jedoch keine oder nur eine geringe Sauerstoffabhängigkeit des Prozesses im niederfrequenten Bereich gefunden werden, die alternativ auch auf die Anode zurückgehen könnte (vgl. Kapitel 5.5.2.2). Aus der Kombination der Ergebnisse wird auch dieser Prozess im interessanten Bereich (5-21 % O₂-Anteil an der Kathode) auf die Anode zurückgeführt. Müller hat für den Prozess zwar auch eine Aktivierungsenergie von 0,85 eV gefunden, jedoch sind dessen Auswertungen bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse nochmals zu hinterfragen [36]. Dies könnte auch mit der Messung bei OCV zusammenhängen, da sich auch hier an Segment 5 mit geringem Wasseranteil eine Aktivierung des niederfrequenten Prozesses zeigte. Pawlik [97] weist auch darauf hin, dass ohne Wasserdampf der niederfrequente Prozess eine hohe Temperaturabhängigkeit aufweist.

5.5.2.4 Variation der Belastung

Traditionell beschränken sich viele Impedanzuntersuchungen von SOFC auf die Darstellung der Werte bei OCV. Diese Werte haben zwar deutlichen Einfluss auf das Betriebsverhalten, sind jedoch stark von etwaigen Randbedingungen, wie dem Wasserstoffpartialdruck (vgl. Abbildung 5-13) abhängig. Für das eigentliche Leistungsverhalten sind die Widerstände in allen Belastungsbereichen bis in den Bereich hoher Brenngasausnutzungen ausschlaggebend, weshalb hier Messungen bei verschiedenen Belastungszuständen verglichen werden sollen. Zur Simulation einer U(i)-Kennlinie sind die Untersuchungen essentiell, da nämlich nur so das sich bei Stromfluss ändernde Widerstandsverhalten abgebildet werden kann.

Die in Abbildung 5-8 bei Wasserstoffpartialdruckvariation gezeigten limitierenden Phänomene treten auch bei Belastungsvariation bei Referenzbedingungen entlang des Strömungsweges in Erscheinung. Die Effekte werden jedoch erst in Richtung des Brenngasausgangs sichtbar. In Abbildung 5-21 kann gesehen werden, dass die Kennlinien der Segmente 7 und insbesondere 8 bei hohen Stromdichten „abknicken“. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass, aus Sicht des Segments 8 gesprochen, entlang der Kennlinie immer mehr Wasserstoff an den anderen Segmenten umgesetzt (vgl. Kapitel 5.5.1) wird, bis es schließlich sogar zu einem Rückgang der Stromdichte kommt (vgl. Kapitel 7.3). Die Impedanzmessung und die

bestimmten offensichtlichen Widerstände aus der 1. Ableitung der $U(i)$ -Kennlinie zeigen an Segment 5 eine hervorragende Übereinstimmung, womit sich die beiden Methoden gegenseitig bestätigen. Dieser Sachverhalt ändert sich allerdings entlang des Strömungsweges bei hohen Stromdichten. An Segment 8 kommt es dadurch zu signifikanten Abweichungen zwischen Messung und Berechnung. Für Segment 5 tritt ein maximaler Fehler von 7,9 % im sensiblen Anfangsbereich der Kennlinie bei 20 mA/cm^2 auf, bei 540 mA/cm^2 beträgt der Fehler nur 0,3 %. An Segment 8 ist ein maximaler Fehler von 17,5 % bei 100 mA/cm^2 feststellbar. Bei 540 mA/cm^2 beträgt der Fehler 10,3 %. Das Unterschätzen des Widerstands durch die Impedanzmessung ist systematisch und nimmt mit steigender Belastung in Richtung des Brenngasausgangs zu. An Segment 8 kommt es im Bereich zwischen 300 mA/cm^2 und 530 mA/cm^2 zu einem kleinen Überschwinger, der auf das begrenzte Auflösungsvermögen des verwendeten Polynoms 6. Grades (vgl. Kapitel 5.5.2) zurückzuführen ist.

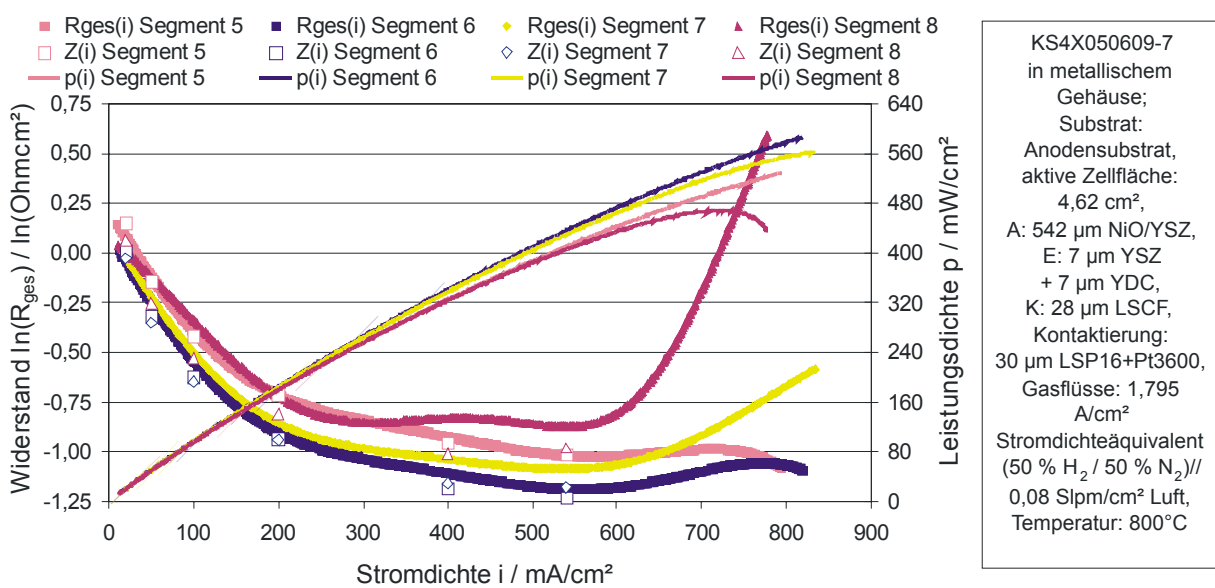


Abbildung 5-21: $R_{ges}(i)$ - und $p(i)$ -Kennlinien entlang des Strömungsweges; die offenen Symbole stellen die mittels Impedanzspektroskopie bestimmten Widerstände dar.

Bei der Variation der Belastung kommt es bei Referenzbedingungen nahezu über den gesamten Belastungsbereich von 0 - 540 mA/cm^2 zu einem Rückgang der Widerstände. Erst die Belastungsstufe bei 540 mA/cm^2 führt gemäß der Abbildung 5-22 zu einem erneuten Anstieg bei Segment 16. Dieses Verhalten konnte auch in abgeschwächter Form an den Segmenten 7 und 8 am Brenngasausgang festgestellt werden (vgl. Abbildung 5-24). Einzig an Segment 16 kommt es im Bereich von 540 mA/cm^2 zum Ausbilden eines weiteren Prozesses. Die drei Standardprozesse und der zusätzliche Prozess R_5 , der ein induktives Verhalten aufweist, sind bei 540 mA/cm^2 in Abbildung 5-23 dargestellt. Das induktive Verhalten konnte auch nach langer Betriebszeit unter Belastung an mehr als der Hälfte der Segmente festgestellt werden. Ohne Betrachtung des Prozesses R_5 betragen die Anteile der Widerstände am Gesamtwiderstand 7,7 % (R_1), 33,8 % (R_2), 50,3 % (R_3) und 8,2 % (R_{ohm}). Im relativen Vergleich zu der Betrachtung in Kapitel 5.5.2 sind damit die Anteile der Prozesse R_2 und R_3 erhöht.

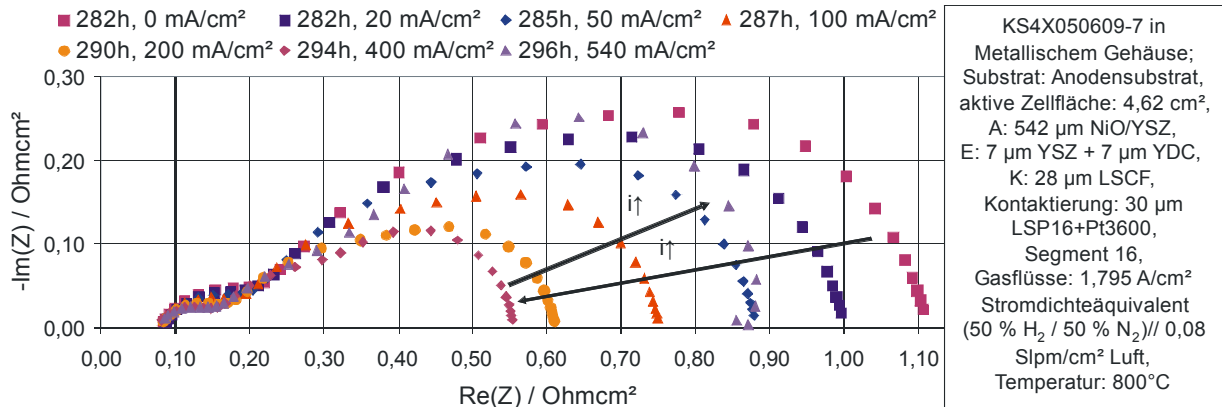


Abbildung 5-22: Abhängigkeit der Impedanz von der Belastung des leakagebehafteten Segments 16. Darstellung der um den Anteil der Induktivität korrigierten mathematisch angepassten Spektren.

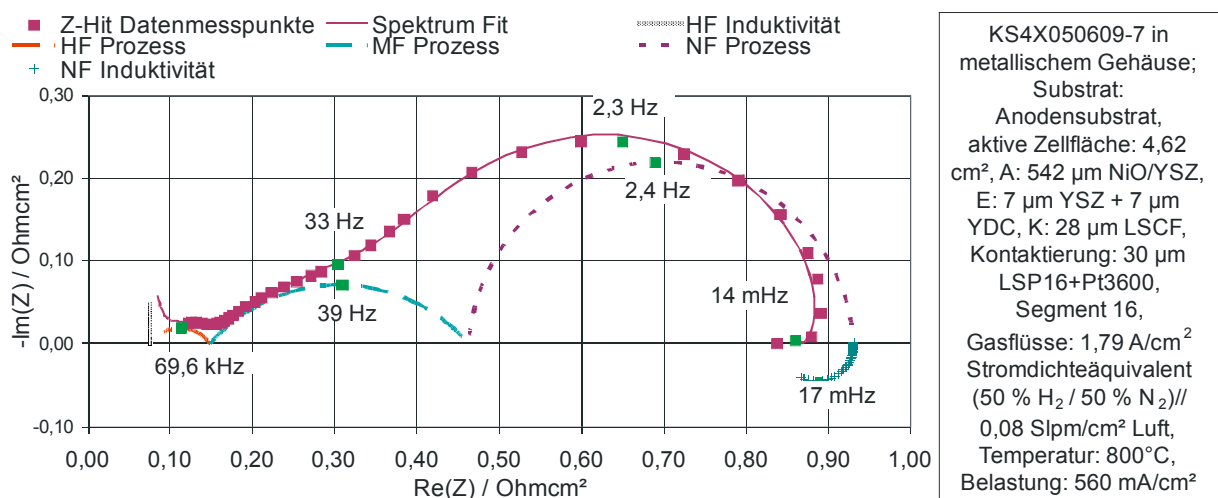


Abbildung 5-23: Auftragung der ZHIT-Messpunkte des Spektrums, der mathematisch angepassten Kurve und der verschiedenen Widerstandsanteile des Segments 16 bei 560 mA/cm².

Bei der Betrachtung der Widerstandsanteile in Abbildung 5-24 kann bei allen drei Widerständen ein Rückgang bei Erhöhung der Belastung festgestellt werden. Es sei angemerkt, dass die Messung bei OCV mit 8 mA/cm² eingetragen wurde, da damit die Abfolge am besten gewahrt wurde und eine Darstellung im logarithmischen (R_2 , R_3) als auch im linearen Diagramm (R_1) ermöglicht wurde. Stromdichten im Bereich einiger mA/cm² stellen sich bei Impedanzmessungen bei OCV erfahrungsgemäß ein. Im Falle der Gültigkeit der wasserdampfabhängigen Gleichungen, beispielsweise Gleichung 5-4, sind im Anfangsbereich der jeweiligen OCV des Segments jedoch korrespondierende Widerstände zu erwarten. Deswegen wird die Stromdichte in Wirklichkeit überschätzt. Dies bestätigt auch Abbildung 5-21, wo bei 8 mA/cm² alle Messpunkte über den Kurven liegen. Für die Bestimmung der Abhängigkeit der Widerstandsanteile von der Last wurde zuvor eine Korrektur gemäß der Abnahme des Wasserstoffanteils entlang des Strömungsweges nach den in Kapitel 5.5.2 abgeleiteten Beziehungen (übersichtlich dargestellt in Tabelle 7-1) durchgeführt.

In Abbildung 5-24 a) kommt es nach einem Rückgang der Widerstände R_3 bei 540 mA/cm² je nach Segment zu einer Abflachung der Kurve oder zu einem erneuten Anstieg. An dem Segment 16 ist dieser Anstieg sehr stark ausgeprägt und beginnt bereits bei 400 mA/cm². Bei 540 mA/cm² steigt dann auch der Prozess R_2 an dem Segment 16 an. Der Anstieg der Segmente hängt damit, wie schon bereits in Abbildung 5-21 gesehen wurde, stark

vom Ort ab. Insbesondere das leckbehaftete Segment 16 zeigt in Teilbild c), dass der Rückgang des Widerstands R_3 , bevor es in den Limitierungsbereich eintritt, sehr stark vom Wassergehalt und nicht nur vom Laststrom abhängt. Da jedoch keine separaten Variationen für den Wassergehalt durchgeführt wurden und sich der Effekt mit der Lastvariation offensichtlich überlagert, wurden die Effekte für die Auswertung zusammengefasst. Leckbehaftete Segmente können damit nicht durch die empirischen Gleichungen (Abhängigkeiten) vollständig abgebildet werden. Die Abhängigkeit des Widerstands R_3 von dem Laststrom kann zwischen 50 mA/cm^2 und 400 mA/cm^2 mit $i^{-0,57 \pm 0,03}$ angegeben werden. Die erneuten Anstiege bei hohen Stromdichten an Widerstand R_3 folgen auch gut der Vorstellung der Verarmung an Brenngas durch die elektrochemische Reaktion. Die Beobachtungen korrespondieren mit der empirischen Bestimmung des Grenzstroms für die einsetzende Limitierung zwischen 12,5 % und 14 % Brenngasausnutzung (vgl. Kapitel 5.5.2). In dem Teilbild b) sind die Fehler der mathematischen Anpassung des Widerstands R_1 an das Ersatzschaltbild durch Fehlerbalken dargestellt. Über die gesamten Kurven der mathematischen Anpassung sind Fehler von 1 % oder weniger üblich, lediglich Segment 5 weist zu Beginn einen Fehler von 2,15 % auf. Auch die Abfolge in Teilbild b) stimmt gut mit der Vorstellung der Verringerung der Widerstände durch einen höheren Wasseranteil und damit mit der Anordnung der Segmente im Brenngaskanal überein. Nur Segment 5 zeigt einen vorübergehenden Anstieg des Widerstands, der jedoch bei höheren Stromdichten sehr schnell wieder umgekehrt wird. Dieser Anstieg ist charakteristisch in jeder dichten Segmentreihe für das Segment am Brenngaseingang, bei undichten Segmenten ($\text{OCV} < 1,01 \text{ V}$) kommt es auch am Brenngaseingang zu einem sofortigen Rückgang des Widerstands. Die anderen Segmente zeigen einen kontinuierlichen Abfall entlang des Strömungsweges.

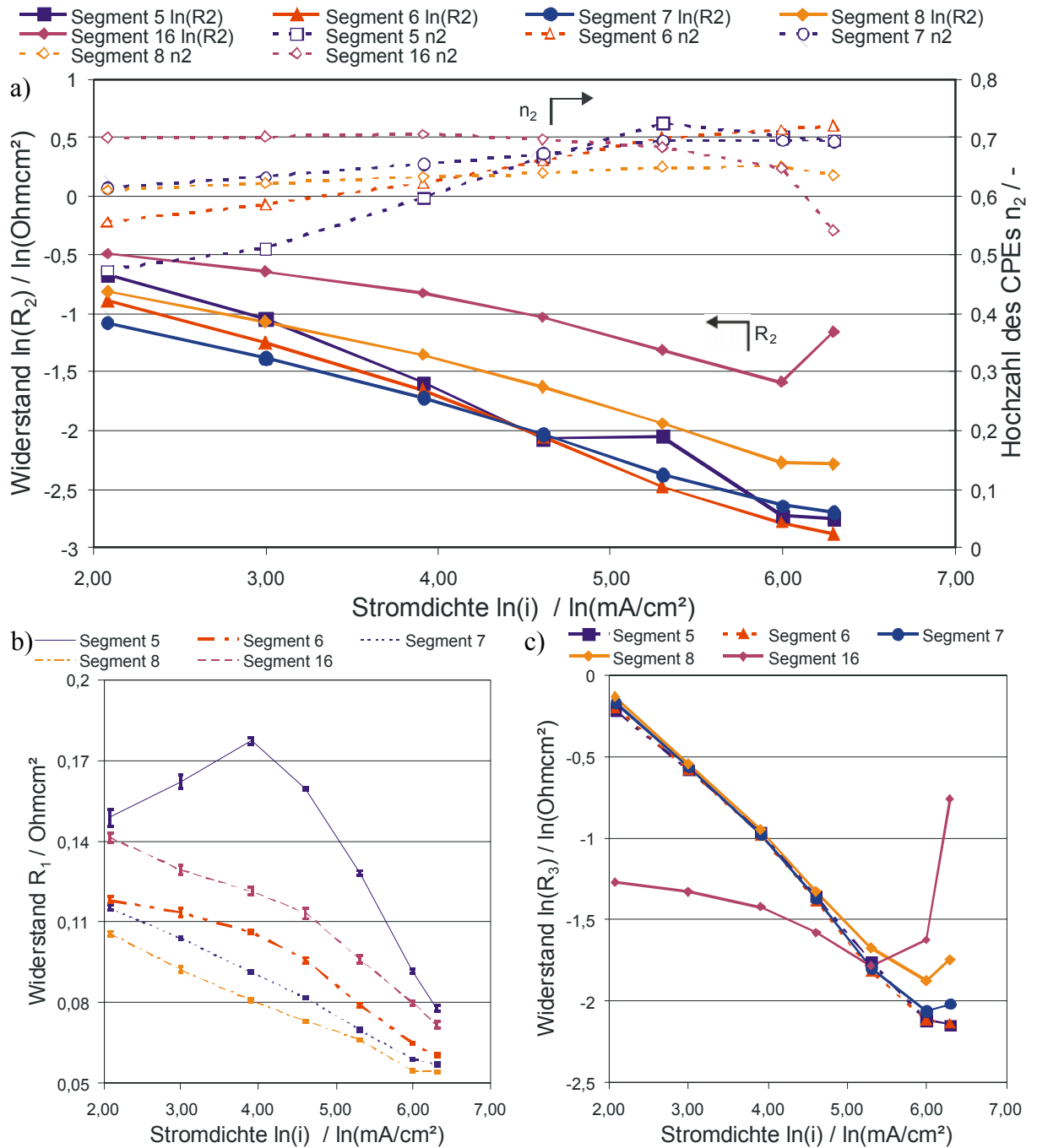


Abbildung 5-24: Abhängigkeit der Widerstandsanteile der Segmente 5-8 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von der Stromdichte bei 800 °C. Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft.
 a) Mittelfrequenter Widerstand (R_2) und Hochzahl des CPEs (n_2).
 b) Hochfrequenter Widerstand (R_1). Darstellung mit Fehlerbalken der mathematischen Annäherung.
 c) Niederfrequenter Widerstand (R_3).

In Teilbild a) kommt es auch für den Prozess 2 zu einem kontinuierlichen Rückgang des Widerstands, wobei die Steigungen in Richtung des Brenngasausgangs kontinuierlich geringer werden. Der Prozess wird dabei in zwei Bereiche eingeteilt: Abhängigkeit von 8-50 mA/cm² und von 50-540 mA/cm². Die Hochzahlen im Bereich bis 100 mA/cm² nehmen kontinuierlich entlang des Strömungsweges ab. Ab 100 mA/cm² sind die Steigungen nach H₂-Korrektur konstant (ca. 0,5). Diese Aufteilung ist nur eine Behelfslösung, da eindeutig ein Einfluss des Was-

serdampfes erkannt werden kann, der bei Segment 5 bis zu 200 mA/cm² den Widerstand überproportional verringert und an Segment 7 immer noch eine Beeinflussung bis 50 mA/cm² zeigt. Da der Wasserdampf jedoch nicht gesondert betrachtet wurde, ist die verwendete Aufteilung als die beste Lösung zur Beschreibung des Widerstandsverhaltens über alle Stromdichten anzusehen. Bei einer Betrachtung der ohmschen Widerstände fällt auf, dass diese bei hohen Stromdichten Richtung Brenngasausgang immer stärker zurückgehen. An Segment 8 konnte eine Temperaturerhöhung im Elektrolyt von 30 °C bei 540 mA/cm² mit Hilfe der Aktivierungsenergien aus Kapitel 5.5.2.3 berechnet werden. Im Vergleich zu der gemessenen Erhöhung am Metallsegment von 7 °C (wegen Messfehler an dem ähnlichen Segment 12 bestimmt) erscheint dies hoch. Bei Berücksichtigung der Wärmeleitfähigkeit der Keramiken und der Wärmeabfuhr durch die Gasströmung sind höhere Temperaturen und damit solche Widerstandswerte durchaus denkbar [51].

In der Tabelle 5-5 sind zusätzlich die Ergebnisse der mathematischen Anpassung für das Segment 8 am Brenngasausgang gezeigt. Dabei zeigt sich, dass die Frequenzen bei Belastung für alle Prozesse kontinuierlich ansteigen. Die Frequenz f_1 zeigt dabei das ausgeprägteste Verhalten vom Ort, da sie am Brenngaseingang (Segment 5) nur zwischen 620 Hz und 6,5 kHz variiert, was nahezu eine Größenordnung von den Werten an dem Segment 8 abweicht. Dies sollte bei der Interpretation der Impedanzspektren immer beachtet werden.

Tabelle 5-5: Erzielte Ergebnisse der mathematischen Anpassung des Segments 8 einer anodengeträgten Zelle mit LSCF-Kathode bei Verwendung des Ersatzschaltbilds aus Kapitel 2.7.1, $n_1 = 0,63$, $n_3 = 0,96$. Variation der Belastung, 800 °C, Gasflüsse: 0,025 SlpM/cm² 50 % H₂/ 50 % N₂ +3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5.

Belastung		Prozess 1 (HF)			Prozess 2 (MF)				Prozess 3 (NF)		
i	ln(i)	R ₁	Q ₁	f ₁	R ₂	Q ₂	n ₂	f ₂	R ₃	Q ₃	f ₃
mA/cm ²	-	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	Hz	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	-	Hz	Ω·cm ²	F·cm ⁻²	Hz
8	2,08	0,106	5,3E-04	5291,9	0,446	4,9E-03	0,6102	13,59	0,876	0,113	1,23
20	3,00	0,092	4,7E-04	7767	0,343	6,0E-03	0,6225	16,437	0,581	0,135	1,56
50	3,91	0,081	4,3E-04	11379	0,259	7,3E-03	0,6333	20,032	0,388	0,157	2,04
100	4,61	0,073	3,6E-04	17683	0,197	8,8E-03	0,639	23,822	0,265	0,178	2,66
200	5,30	0,066	3,0E-04	27141	0,143	1,1E-02	0,6497	29,607	0,188	0,198	3,41
400	5,99	0,054	3,0E-04	36867	0,104	1,4E-02	0,6504	34,186	0,153	0,218	3,81
540	6,29	0,054	2,6E-04	46864	0,101	1,4E-02	0,636	33,618	0,174	0,207	3,51

Weber konnte bei einer Variation der Belastung hauptsächlich einen Anstieg des Kathodenwiderstands (LSM) feststellen [37]. Durch die Trennung des niederfrequenten wasserdampfabhängigen Prozesses bei 2 Hz konnte er somit eine Zunahme des Polarisationswiderstands an der Kathode bei 40 mHz und bei 0,4 Hz feststellen. Der Polarisationswiderstand eines Prozesses bei 100 Hz an Kathode und Anode sinkt linear mit steigender Stromdichte bis 300 mA/cm². R_{pol} bei 3 kHz sinkt oder steigt in Abhängigkeit von der Gaskonzentration und ist sowohl der Anode als auch der Kathode zugeordnet. Diese Ergebnisse können mit den hier erzielten aufgrund der unterschiedlichen Kathode nicht umfassend verglichen werden. Der mittelfrequente Prozess zeigt in dieser Arbeit außerdem eine logarithmische Abhängigkeit vom Stromfluss. Dies tritt bei einer simulierten Brenngasausnutzung wie bei Müller nicht in Erscheinung [36]. Selbst bei 80 % Wasseranteil im Brenngas kann nur ein leichter Anstieg des Widerstands R_1 bemerkt werden. Dies steht im Widerspruch zu den Beobachtungen von Fin-

kenwirth, der bei einer Betrachtung der effektiven Diffusionskoeffizienten von H_2 und H_2O , jeweils in einer Mischung aus 50 % $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und 50 % N_2 , einen Rückgang des Koeffizienten für H_2 (H_2O) von $2,8 \cdot 10^{-2}$ ($1,1 \cdot 10^{-2}$) cm^2/s auf $2,2 \cdot 10^{-2}$ ($0,7 \cdot 10^{-2}$) cm^2/s beim Ersetzen des H_2 durch H_2O festgestellt hat [55]. Dies bedeutet, dass auch in den Impedanzspektren von Müller im mittelfrequenten Bereich eine Erhöhung des Widerstands zu sehen sein müsste [36], insbesondere da er einen Diffusionsprozess für den mittelfrequenten Anteil als wahrscheinlich ansieht (vgl. Kapitel 5.5.2). Auch in dieser Arbeit kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wasserdampfanteil und einen Anstieg des Widerstands R_2 gefunden werden. Es sei jedoch darauf verwiesen, dass durch die Überlagerung des Anstiegs der Belastung, der Verringerung des Wasserstoffanteils und dem Anstieg des Wasserdampfanteils in einer 50 % N_2 -Atmosphäre bei maximalen Brenngasausnutzungen von 30 % die geringen Veränderungen der Diffusionskoeffizienten nicht visualisiert werden können.

Außerdem konnte Müller bei einer Variation der Stromdichte zwischen $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ und $2,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ nur einen Rückgang der Widerstände R_1 und R_3 feststellen. Einen erneuten Anstieg der Widerstände konnte er bei einer maximalen Brenngasausnutzung von 4 % nicht feststellen. Bei geringen Volumenströmen konnte Weber hingegen auch einen starken Anstieg der Widerstände bei hohen Stromdichten, dieser Arbeit entsprechend, feststellen [37]. Damit zeigt sich die Notwendigkeit zum Einsatz von realen hohen Brenngasausnutzungen gegenüber simulierter Brenngasausnutzungen zur Beschreibung verschiedener Phänomene.

Lastvariationen bei LSCF-Kathoden konnten nur bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden werden [299]. Der höchste Anteil wird dort vom hier mittelfrequenten Bereich verursacht, dessen Widerstand logarithmisch mit steigender Überspannung zurückgeht. Der hochfrequente Widerstand sinkt noch deutlicher bei Stromfluss ab. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass im mittelfrequenten Bereich bei Belastungsvariation sowohl der Anoden- als auch der Kathodenanteil gleichermaßen zurückgehen und bei verschiedenen Stromflüssen unterschiedliche Elektroden dominant sind. Darauf könnte die Unterteilung in zwei Belastungsbereiche hindeuten (kleiner oder größer $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$), die sich dadurch unterscheiden, dass bei niedrigen Belastungen eine hohe Abhängigkeit des Widerstands und dessen Rückgang vom Ort besteht, während die Änderung der Steigung entlang des Weges bei hohen Stromdichten sehr gering ist. Dies würde darauf hindeuten, dass bei Belastungen größer als $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ die Kathode dominant oder die Anode unsensibel gegenüber pH_2O -Änderungen wird. Die anderen Kinetik-Kapitel dieser Arbeit sprechen jedoch für eine weitere Dominanz des Anodeneffekts bis zu hohen Belastungswerten.

Generell konnte eine gute Übereinstimmung mit den Überspannungs- und Wasserabhängigkeiten (H_2O -Anteil steigt hier zusammen mit Laststrom an) mit der Arbeit von Primdahl gefunden werden [90]. Bei diesem Autor sinken alle drei Widerstandanteile mit steigender Überspannung und steigendem H_2O -Anteil. Ebenso wie hier ist bei ihm die geringste Abhängigkeit des Widerstands R_1 von beiden Größen feststellbar. Die starke Variation der Wasserabhängigkeit bei verschiedenen Strukturen ist bei ihm sehr auffällig und auch hier dafür verantwortlich, dass keine umfassenden quantitativen Vergleiche mit anderen Arbeiten vorgenommen werden. Diese Beobachtungen unterstützen die Interpretation, alle Prozesse, zumindest teilweise, der Anode zuzuordnen.

Für den kurzzeitigen Anstieg des Widerstands R_1 an Segment 5 und auch sehr geringfügig an Segment 6 konnte keine Erklärung in der Literatur gefunden. Da die Zelle bereits mit 3 % befeuchtet ist, kann auch kein Wassereffekt als Begründung dienen, da bei den geringen Stromdichten keine Unterschiede zwischen den Segmenten auftreten. Dass es sich trotzdem

um einen charakteristischen Widerstand der Zellen handelt, kann bei einem Vergleich von verschiedenen Zellen gesehen werden. Einzig Jiang [121] konnte bis zu einer Überspannung von ca. 25-35 mV einen Anstieg des Widerstands bei LSM-Kathoden bei 800 °C feststellen. Dieser Effekt ist hier jedoch als unwahrscheinlich zu erachten, da er in dieser Arbeit nur am Brenngaseinlass/ Luftauslass auftritt.

Ein induktiver Anteil konnte auch von Primdahl bei der Verwendung verschiedener Pulver bei der Anodenherstellung beobachtet werden [90]. Außerdem tauchte der Effekt an einigen Zellen auch nach 400 h Betrieb wieder auf. Der Autor verweist auf die wechselseitige Abhängigkeit mit einem Prozess, den er bei 10 Hz gefunden hat. Boer hat einen induktiven Prozess im mittleren Frequenzbereich bei feinstrukturierten Anoden entdeckt [98]. Er verweist auf Korrosionsphänomene. Der induktive Prozess tritt allgemein bei Korrosionsvorgängen bei Erhöhung der Oberflächenbedeckung mit Zwischenprodukten auf [162]. Die Oxidation von Nickel führen beispielsweise auch Guindet et al. an [300]. Pawlik konnte einen induktiven Prozess bei Nickel-CeO₂-Elektroden identifizieren, der bei hohen Stromdichten und niedrigen Temperaturen zunahm [97]. Die Ursache des induktiven Prozesses führen verschiedene Autoren [97, 163, 301] auf eine Variation der Bedeckungsgrade von Oberflächenadsorbaten, in Kombination mit einem stufenweisen Elektronentransfer zwischen adsorbierten Intermediaten, zurück. Pawlik nimmt weiterhin an, dass diese Schritte aufgrund der Abhängigkeit von der elektronischen Leitfähigkeit des CeO₂ an dessen Oberfläche parallel zur eigentlichen elektrochemischen Hauptreaktion ablaufen. Auch an YSZ-Oberflächen wurde dies mit einem Anstieg der elektronischen Oberflächenleitfähigkeit in Verbindung gebracht [302]. Durch eine Oberflächendotierung von YSZ mit CeO₂ konnten induktive Effekte auch an YSZ-Elektrolyten gefunden werden [97]. Der bei hohen Wassergehalten von Pawlik vermutete höhere Dampfdruck von flüchtigen Nickelspezies (Ni(OH)₂) wird in dieser Arbeit so interpretiert, dass sich Nickel auf der Oberfläche des YSZ abscheidet, das zu einer höheren elektronischen Leitfähigkeit führt und durch den dünnen Film lediglich eine parallele Reaktion an der YSZ-Oberfläche ermöglicht. Es wird hier weiter angenommen, dass die Elektronen erst bei hohen Stromdichten bis in diesen Bereich gelangen und somit erst bei hohen Stromdichten einen sichtbaren Beitrag dieses Parallelpfads ermöglichen. Diese Interpretation stützen weitere Beobachtungen von Forschern [89, 303], die eine Nickelverdampfung in wasserdampfhaltigen Atmosphären annehmen. Dies stimmt wiederum mit dem hohen Wassergehalten von Segment 16 und den bei Langezeitmessungen bei hohen Brenngasausnutzungen (>70 %) gesehenen induktiven Anteilen bei einer Vielzahl von Segmenten überein. Eine Beteiligung von eindiffundiertem Wasserstoff in den Elektrolyten ist aufgrund der geringen Löslichkeit unwahrscheinlich [304]. Nicht auszuschließen ist auch ein Übergang des Nickels in die YSZ-Matrix, da Ni als NiO sowohl mit Al₂O₃-Keramiken [305] als auch mit YSZ-Keramiken [51, 306] eine Verbindung eingehen bzw. darin gelöst werden kann. Die Löslichkeit ist dabei temperaturabhängig und folgt einer Arrhenius-Beziehung [306].

5.5.3 Mikrostrukturelle Einflüsse

Die in diesem Abschnitt dargestellten Aufnahmen wurden für die Bestimmung der Elektrolyt- und Elektrodendicken, zum Abgleich mit den Herstellerangaben, für die Bestimmung der Zusammensetzung der Elektroden, für die Erstellung digitaler Oberflächenmodelle und für die Auswertung hinsichtlich Veränderungen während des Betriebs verwendet.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der in dieser Arbeit verwendeten anodengetragenen Zellen finden sich in den Abbildungen 5-25 bis 5-27, elektrolytgetragene Zellen sind aufgrund der geringeren Bedeutung für diese Arbeit nicht dargestellt.

In der Abbildung 5-25 a) ist die Oberfläche der Anode einer anodengetragenen Zellen gezeigt. Bei dieser Zelle wurde das Nickel aus dem Cermet herausgelöst, um den Nickelanteil besser bestimmen zu können. Die Ergebnisse der entsprechenden Analyse sind in Tabelle 5-6 dargestellt. Das Oberflächenbild zeigt nur eine geringe Porosität. Die eigentliche Porosität der Matrix ist deutlich höher. Im Teilbild b) ist auch eine anodengetragene Zelle mit LSM-Kathode gezeigt. Der Bruch geht bei dieser Probe durch das YSZ der Anodenmatrix, was recht selten bei Brüchen erhalten wird. Das YSZ stellt eine durchgängige Struktur für den Transport der Sauerstoffionen weit in die Anode hinein zur Verfügung.

In der Abbildung 5-26 a) und b) sollen die Unterschiede der anodengetragenen Zellen mit LSM/YSZ- und LSCF-Kathode zum Ausdruck kommen. Die Anode erscheint in beiden Abbildungen ausreichend porös und wird an einer späteren Stelle in diesem Kapitel weiter betrachtet werden. Die Unterschiede zwischen den Kathoden sind, neben den verwendeten Materialien, die Teilchengrößen der Partikel der Kathode und die zusätzliche Zwischenschicht aus YDC bei der LSCF-Kathode in Teilbild b). Die Partikel der LSCF-Kathode haben einen Durchmesser der ca. um einen Faktor 3 unter dem der LSM/YSZ-Partikel liegt. Diese liegen im Bereich 1-1,5 μm . Die Unterschiede in den Partikelgrößen und der Mikrostruktur können noch deutlicher bei 8000-facher Vergrößerung in der Abbildung 5-27 gesehen werden. Die YSZ-Elektrolyte sind in beiden Fällen ca. 7 μm dick und weisen eine Dichtigkeit auf, die Zellspannungen von knapp 1,2 V im unbefeuchteten Betrieb mit Wasserstoff und Luft ermöglichen. Dies gilt allerdings nur, wenn keine Randundichtigkeiten vorliegen (vgl. Kapitel 5.4 und 3.2). Die YDC-Zwischenschicht ist porös ausgebildet und in diesem Beispiel etwas dünner. Dichtigkeitsfunktionen müssen von dieser nicht erfüllt werden. Die Schicht ist nur für die Beseitigung der chemischen Inkompatibilität von LSCF und YSZ verantwortlich (vgl. Kapitel 2.4.3).

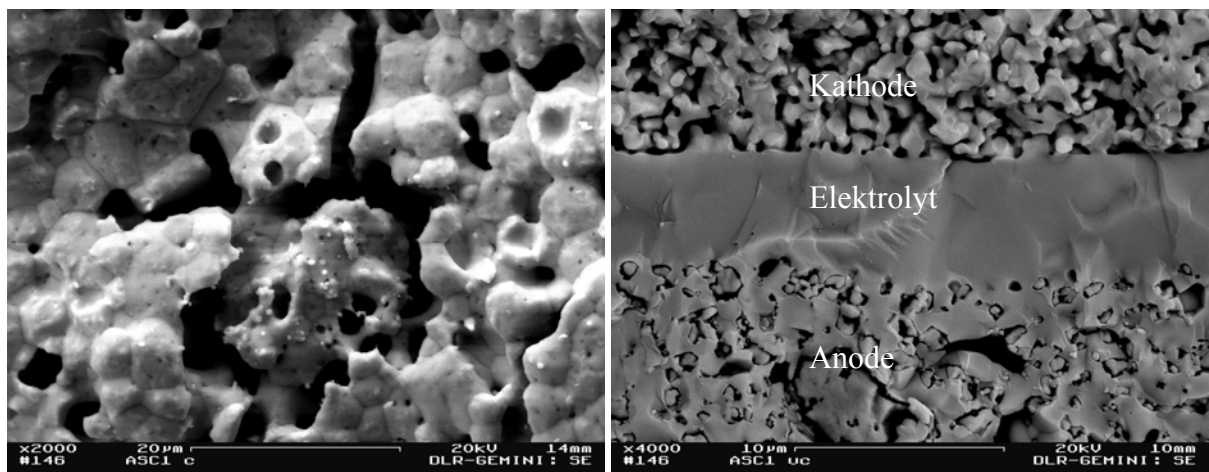


Abbildung 5-25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von anodengetragenen Zellen.

- a) Oberfläche einer Probe, aus deren Anoden-Cermet das Nickel herausgeätzt wurde (Sekundärelektronenbild, 2000-fache Vergrößerung).
- b) Bruchbild durch das YSZ der Anode (Rückstreuungselektronenbild, 4000-fache Vergrößerung).

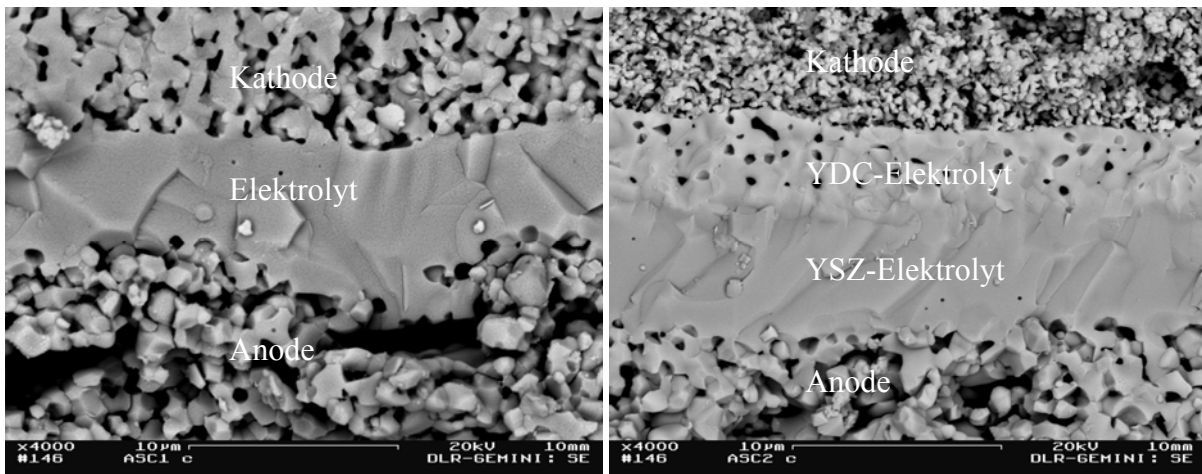


Abbildung 5-26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von anodengetragenen Zellen (Rückstreuelektronenbilder, 4000-fache Vergrößerung).

a) Zelle mit YSZ-Elektrolyt und LSM-Kathode.

b) Zelle mit dichtem YSZ- und porösem YDC-Elektrolyt und LSCF-Kathode.

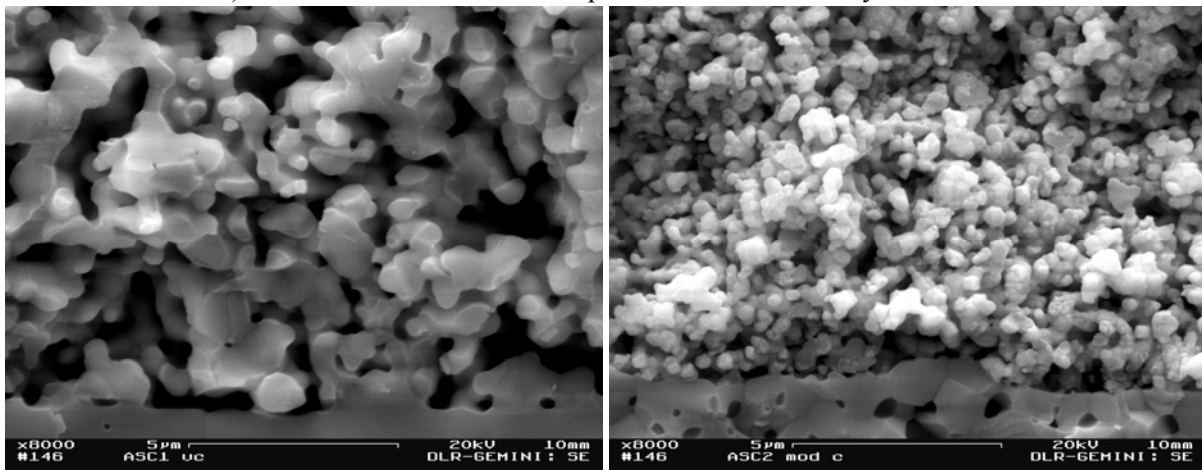


Abbildung 5-27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer anodengetragenen Zelle (Sekundärelektronenbilder, 8000-fache Vergrößerung).

a) Zelle mit YSZ-Elektrolyt und LSM-Kathode.

b) Zelle mit dichtem YSZ- und porösem YDC-Elektrolyt und LSCF-Kathode.

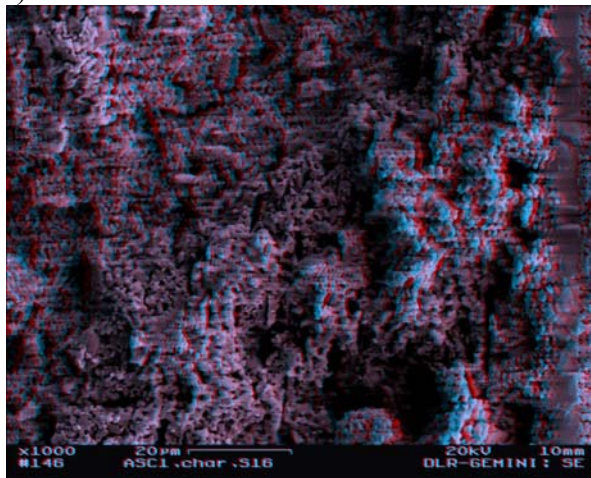
In Tabelle 5-6 sind die Porendurchmesser von Anoden (Substrat und Funktionsanode) mit YSZ/Ni-Matrix oder nur mit YSZ-Matrix vor und nach Betrieb gegenübergestellt. Das Nickel wurde bei den geätzten Proben aus der Matrix herausgelöst [247]. Die Werte der Tabelle 5-6, die mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie ermittelt wurden, können für die Bestimmung der Volumenanteile der festen Phase verwendet werden. Es ergeben sich ein mittlerer Nickelanteil von 32 % und ein YSZ-Anteil von 68 %. Die Tabelle 5-6 zeigt jedoch weitere sehr aufschlussreiche Ergebnisse. Wird ein Vergleich zwischen ungeätzten Proben vor und nach Charakterisierung angestellt, dann zeigt sich ein Anstieg des mittleren Porendurchmessers während der Messung. Dieser Anteil geht nur auf das Nickel zurück, da kein Anstieg beim Vergleich der geätzten, nur YSZ-haltigen Proben festgestellt werden kann. Vor der Messung zeigte sich ein deutlicher Peak in der Porenverteilung bei 120 nm (hier nicht dargestellt), während sich der Peak bei dieser Messung um die Hälfte abschwächte und sich außerdem auf ca. 160 nm verschob. Hinzu ist ein zweiter Peak bei 300 nm getreten. Die Zeiteffekte werden in Kapitel 5.7 aufgegriffen.

Tabelle 5-6: Vergleich der mit der Quecksilberporosimetrie erhaltenen Porositätswerte von Anode und Substrat der uncharakterisierten und charakterisierten anodengetragenen Zellen. Bei den geätzten Proben wurde das Nickel aus dem Cermet entfernt (vgl. Kapitel 3.8 und [282]). Alle Proben befinden sich im reduzierten Zustand.

Substrat/ Anode		Parameter	Porosität	heraus geätzter Ni-Anteil	Homogener Porenanteil	unterer Radius – oberer Radius	gew. mittlerer Porenradius
			%	%	%	nm	nm
Uncharakterisiert	ungeätzt		32	-	86	47-363	288
	geätzt		54	22	94	147-595	513
Charakterisiert	ungeätzt		31	-	91	56-451	349
	ungeätzt		32	-	85	64-394	352
	geätzt		53	21	91	129-656	486

Mit Hilfe der quantitativen EDX-Analyse konnten hingegen ein Nickelanteil von 26 % und ein YSZ-Anteil von 74 % bestimmt werden. Es zeigen sich deutliche Abweichungen von den Werten, die zuvor genannt wurden. Die quantitative EDX-Analyse hat in dieser Arbeit außerdem die folgende Stöchiometrie des LSCF ohne Berücksichtigung des Sauerstoffs ergeben: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,17}\text{Fe}_{0,83}$. Damit wurde die gewünschte Zusammensetzung bis auf leichte Abweichungen der Kobalt- und Eisenanteile erzielt. Die gleiche Methode konnte bei der Untersuchung von LSCF-Kathoden sogar noch geringere Abweichungen ergeben [307]. Dadurch wird die Validität der Messmethode zur Bestimmung von Stöchiometrien verifiziert.

a)



b)

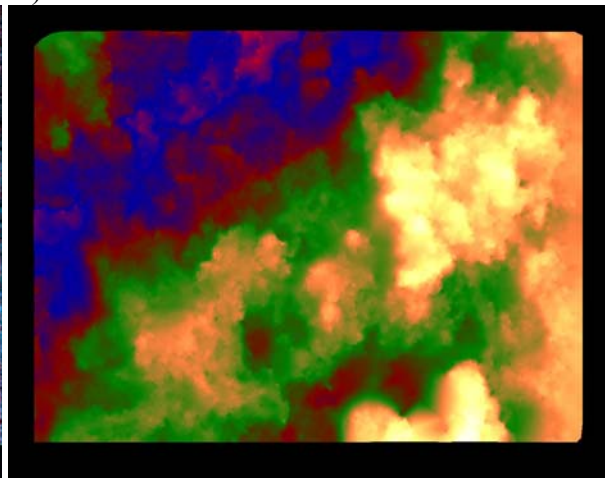


Abbildung 5-28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche einer anodengetragenen Zelle (Sekundärelektronenbild, Bruch, 1000-fache Vergrößerung). a) Stereobild aus links und rechts gekippter Probe ($\pm 5^\circ$ Kippwinkel). b) Höhenfarbverteilung zur Darstellung des Höhenprofils: helle Farben (gelb-weiß) indizieren relative Höhen und dunkle Farben (blau) indizieren relative Tiefen.

Um Elektroden räumlich darzustellen und insbesondere deren Struktur besser analysieren zu können, wurden Stereobilder angefertigt. In Abbildung 5-28 a) ist das Stereobild des Bruchs einer Anode einer anodengetragenen Zelle gezeigt. Die auftretenden Höhen und Tiefen sind charakteristisch für den Bruch und nicht für die Elektrode selbst. Die aus diesem Stereobild folgenden Höhenlinien sind im Teilbild b) zu sehen, wobei Tiefen dunkel und Höhen mit hellen Farben dargestellt sind. Aus dem Stereopaar generiert die verwendete Software Alicona Mex 4.2 (vgl. Kapitel 3.8) ein digitales Oberflächenmodell, das in Abbildung 5-29 gezeigt ist. Dort können nun die Höhen und Tiefen durch eine dreidimensionale Ansicht direkt erkannt

werden. Da die Software nur Informationen über die Oberflächen verarbeitet, werden die Partikel in die Tiefe als Säulen dargestellt, was nicht der Realität entspricht. Jedoch ist dies für die weitergehende Analyse nicht entscheidend.

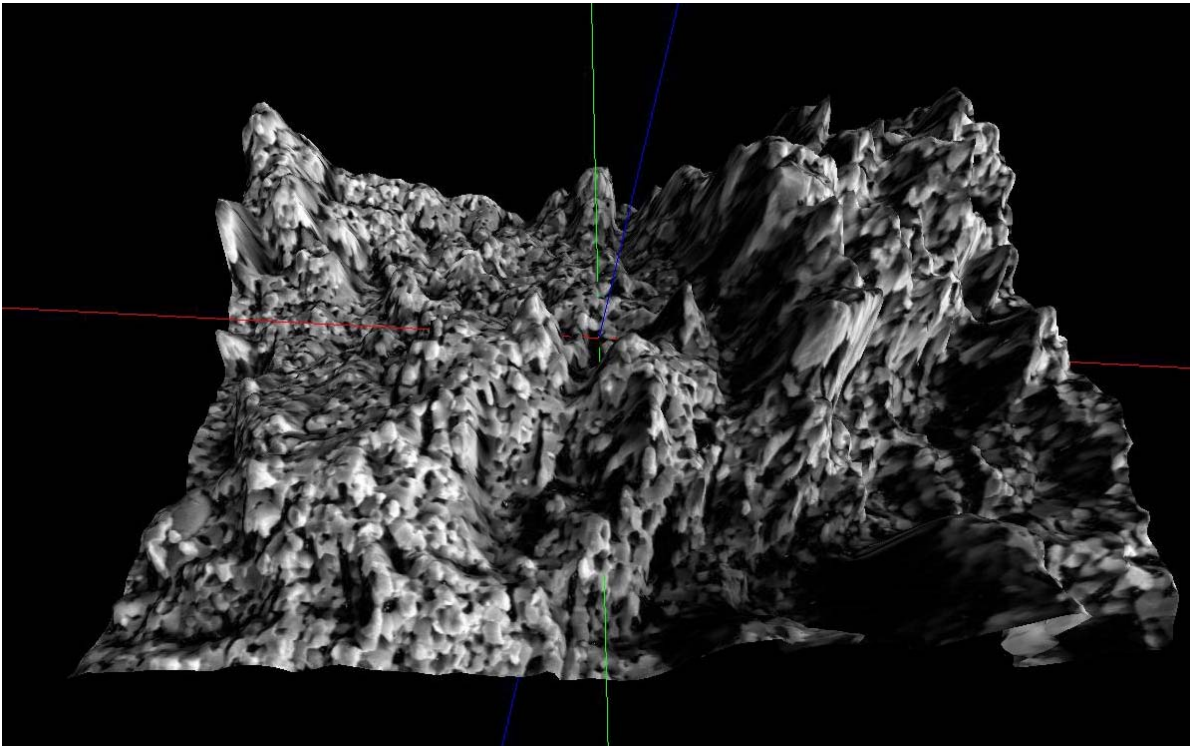


Abbildung 5-29: DOM (Digitales Oberflächen-Modell) der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche der anodengetragenen Zelle, erstellt aus dem Stereobild in Abbildung 5-28 a). Eine Skala kann aufgrund der räumlichen Ansicht nicht angegeben werden.

Als Maß für die Feinstrukturierung können nun mittlere Rauigkeitsprofile (Abbildung 5-30 a)) oder die fraktalen Dimensionen (Abbildung 5-30 b)) bestimmt werden. Für eine vergleichende Auswertung wird hier auf die fraktale Dimension zurückgegriffen, da diese für weitere Berechnungen oder Modelle (vgl. Kapitel 5.5.5) eingesetzt werden könnte. Die fraktale Dimension soll dabei helfen, die Dreiphasengrenze bzw. die Kontaktfläche der Elektrode einfacher und zuverlässiger zu bestimmen als dies beispielsweise mit Methoden der Lichtmikroskopie getan werden kann. Die Qualität der lichtmikroskopischen Aufnahmen hängt sehr stark von der Präparation ab, die insbesondere bei Cermetstrukturen schwierig ist. Eine direkte Berechnung der Kontaktfläche mit der fraktalen Dimension ist nicht möglich. Trotzdem ermöglicht sie eine qualitative Bewertung verschiedener Zellstrukturen.

In Tabelle 5-7 sind die fraktalen Dimensionen der Oberflächen der analysierten Proben dargestellt. Die fraktale Dimension bewegt sich bei allen Proben im Bereich 2,05-2,20 und ist bei allen Proben stark von der gewählten Vergrößerung abhängig. Bei den Anoden fällt auf, dass die Irregularität und/oder Rauigkeit im Betrieb zunimmt. Bei den Kathoden kann als Charakteristikum die höhere Zerklüftung der LSCF-Kathode gegenüber der LSM-Kathode festgehalten werden.

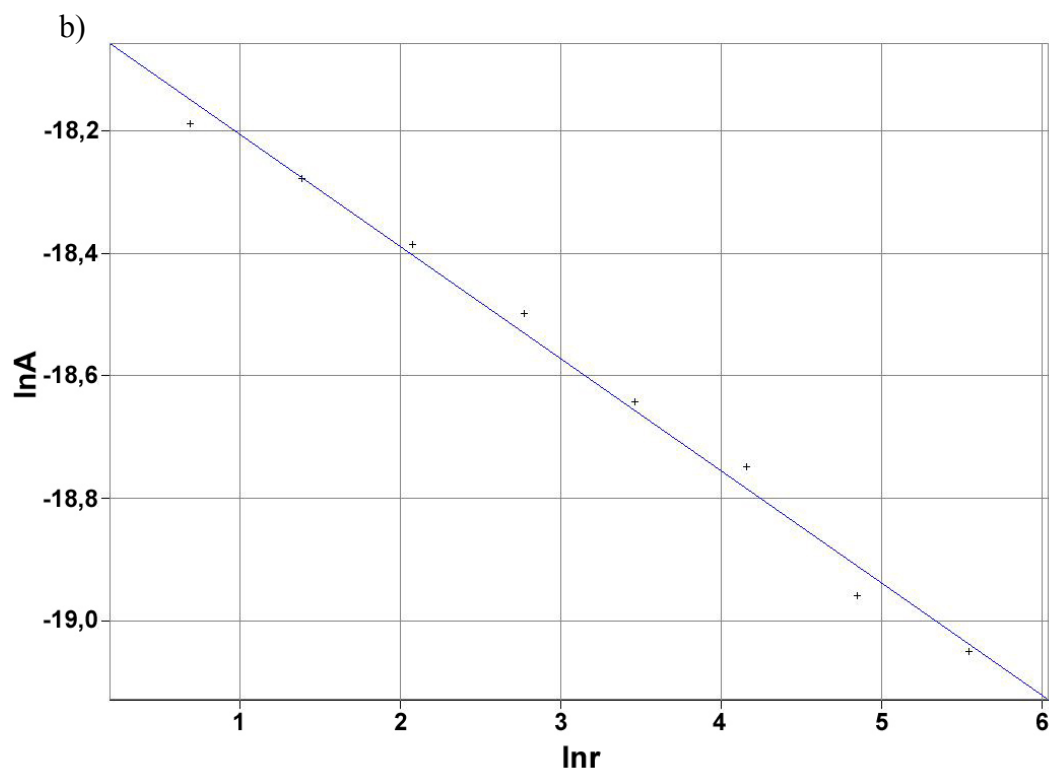
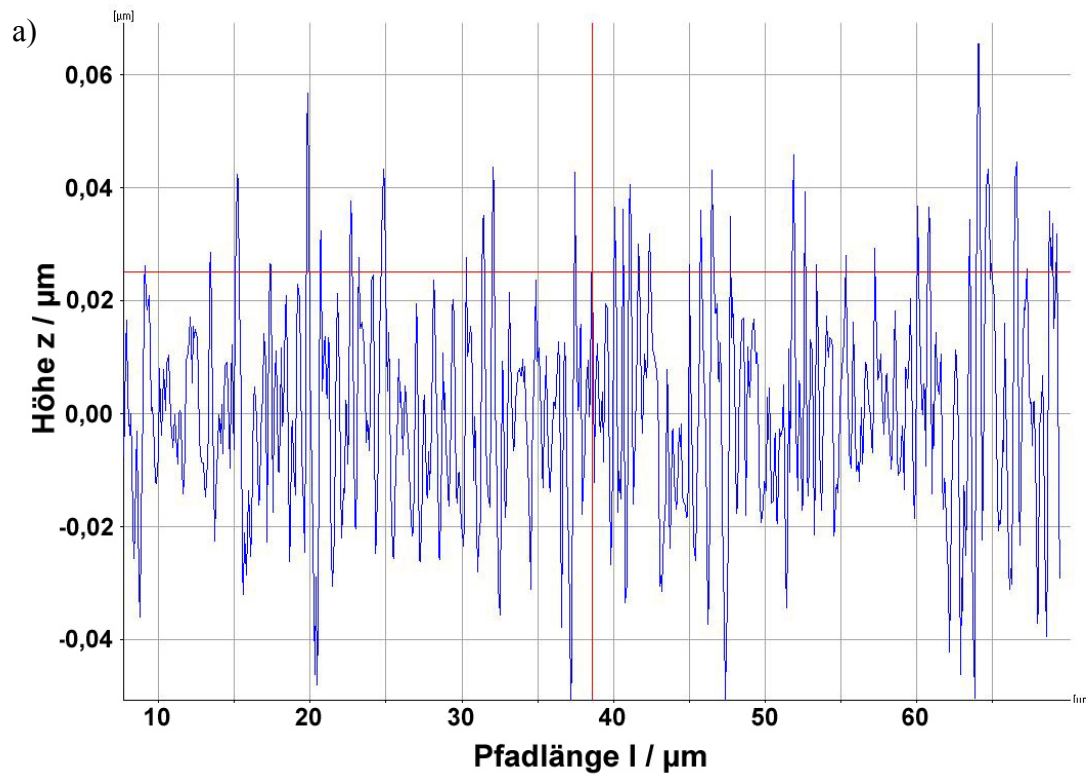


Abbildung 5-30: Aus dem Stereobild (Abbildung 5-28 b) und dem DOM (Abbildung 5-29) einer anodentragenen Zelle bei einer 1000-fachen Vergrößerung gewonnene Ergebnisse. Abtragung der Dreieckschenkellänge r gegenüber der Dreiecksfläche A .

a) Mittleres Rauigkeitsprofil.

b) Fraktale Dimension; Abtragung über den Porendurchmessers r .

Tabelle 5-7: Aus dem digitalen Oberflächenmodell berechnete fraktale Dimension für Anoden und unterschiedliche Kathoden bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Elektrode	Status	Material	Vergrößerung	Fraktale Dimension
Anode	uncharakterisiert	Ni/YSZ	8000x	2,061
Anode	charakterisiert	Ni/YSZ	1000x	2,183
Anode	charakterisiert	Ni/YSZ	8000x	2,122
Kathode	charakterisiert	LSM/YSZ	3000x	2,110
Kathode	charakterisiert	LSM/YSZ	8000x	2,064
Kathode	charakterisiert	LSCF	3000x	2,181
Kathode	charakterisiert	LSCF	8000x	2,145

Bei der Bewertung der fraktalen Dimension wurden relativ glatte Oberflächen festgestellt. Werte von 2 gelten für ideale Oberflächen, z.B. für Kugeln ($4 \cdot \pi \cdot r^2$), während ein Wert von 3 für „schwammartige Oberflächen“, die das gesamte zur Verfügung stehende Volumen beanspruchen [308], gelten. Die Vergrößerungen sollten bei einer Auflösung bis in den atomaren Bereich durch den logarithmischen Auftrag keinen Einfluss auf das Ergebnis haben. Deshalb sollten die Oberflächen in jedem Falle nur für Vergleiche bei der gleichen Auflösung herangezogen werden, da anscheinend das Auflösungsvermögen der Bilder und damit die Vergrößerung und das Geschick des Bedieners und auch die mathematischen Routinen zur Imageerzeugung für das digitale Oberflächenmodell die Rauigkeit limitieren. Die Verwendung des Modells zur genauen Bestimmung ist deshalb stark zu hinterfragen und nur für Vergleiche heranzuziehen. Die bei 8000-facher Auflösung beobachtete Änderung der Anodenoberfläche ist wahrscheinlich auf die Ni-Kornvergrößerung im Betrieb zurückzuführen. Bei einer Pulsbehandlung von Nickelfilmen auf Glimmer konnten auch Srinivas et al. eine Veränderung der Nickeloberfläche feststellen, die jedoch bei den Autoren reversibel war [309]. Die Unterschiede der LSM- und LSCF-Kathoden sollten auf die unterschiedlichen Partikelgrößen und die unterschiedliche Porenanzahl zurückzuführen sein (vgl. Abbildungen 5-25 und 5-26). Literatur zu Oberflächen von Elektroden oder Materialien konnte nur zu YSZ-Pulvern gefunden werden, die mit Werten von ca. 2,7 als sehr porös und irregulär zu bezeichnen sind, was allerdings in diesem Falle auf die unübliche Herstellungsroutine zurückzuführen ist.

Der Perkolationstheorie folgend [310, 311] wird eine Mindestmenge an Nickel benötigt, um eine durchgängige Leitfähigkeit zu erreichen und damit die Leitfähigkeit der gesamten Elektrode zu erhöhen. Normalerweise wird die Perkolation bei einem Volumenanteil zwischen 20 % und 30 % beobachtet [25, 78]. Der kritische Anteil ist jedoch von der Herstellung abhängig und kann bei einem Nickelüberzug von YSZ auf 10 % bis 20 % absinken [312]. Lee et al. konnten nach Überschreitung der Perkulationsgrenze eine Leitfähigkeit von ca. 1000 S/m bei 1000 °C messen [79]. Der in dieser Arbeit bestimmte 30-32 %ige Nickelanteil sollte somit für eine Perkolation ausreichen.

5.5.4 Material

In diesem Kapitel soll hauptsächlich qualitativ und nur ansatzweise quantitativ auf die Unterschiede verschiedener Kathodenmaterialien und die Auswirkungen auf die Zelleigenschaften eingegangen werden. Dazu werden die zwei identischen anodengetragene Zellen, die einerseits mit einer LSM- und andererseits mit einer LSCF-Kathode versehen sind, aus Abbildung 5-26 verglichen. Beide Kathoden verwenden außerdem dieselbe ULSM-Kontaktpaste (LSP16,

EMPA). Abschließend erfolgt eine Interpretation der Kathodenprozesse, um die in einer Zelle auftretenden Limitierungen bei der Verwendung verschiedener Materialien aufzuzeigen.

In Abbildung 5-31 sind die beiden Zelltypen bei verschiedenen Gasflüssen einander gegenübergestellt. Durch den Vergleich der Zellen bei Referenz, 100 % O₂-Anteil und 100 % H₂-Anteil sollen limitierende Stromdichten identifiziert werden. Von limitierenden Stromdichten wird gesprochen, wenn es zu einem erneuten deutlichen Anstieg der Widerstände kommt, der sich durch ein „Abknicken“ der U(i)-Kennlinie bei hohen Stromdichten äußert (vgl. auch Kapitel 5.5.2). Das „Abknicken“ wird meist durch eine Massentransportlimitierung hervorgerufen. Die Kennlinien bei Referenz zeigen eine deutlich höhere Leistung für die LSCF-Zelle, die auch gleichzeitig an ihre limitierende Stromdichte $i_{LSCF,GA}$ von ca. 610 mA/cm² heranläuft. Bei der LSM-Zelle kann keine Limitierung identifiziert werden. Da die LSCF-Kathode relativ unsensibel auf Sauerstoffänderungen reagiert (vgl. Kapitel 5.5.2.2 und Abbildung 5-33), sollte der Effekt auf die Anode zurückzuführen sein. Dass die LSM-Zelle nicht limitiert ist, könnte mit einer abweichenden Austauschstromdichte bei der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2-36) oder mit Unterschieden in der Fertigung in Verbindung stehen, die sich auch in einer abweichenden Austauschstromdichte ausdrücken könnten. Bei 100 % O₂-Anteil verschiebt sich die Kennlinie der LSCF Zelle parallel nach oben, bei hohen Stromdichten sind jedoch ähnliche Limitierungen wie bei der Referenz auszumachen. Bei der LSM-Zelle kommt es zu einer deutlicheren Verbesserung der Kennlinie. Nun sind auch dort Limitierungen (ca. 700 mA/cm²) zu identifizieren. Bei Betrieb mit 100 % H₂-Anteil offenbart sich, dass die LSCF-Kathode bereits in Luft eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit hat und die Stromdichtelimitierung, wie zuvor vermutet, auf die Anode zurückzuführen ist. Limitierungseffekte sind ab ca. 1200 mA/cm² wahrnehmbar (vgl. auch Abbildung 5-8). Die LSM-Kathode kann sich mit Luft und 100 % H₂-Anteil nicht deutlich gegenüber der Referenz verbessern, was aufzeigt, dass diese Zelle sowohl anodisch, jedoch noch deutlicher kathodisch limitiert ist. Damit wurde erneut verifiziert, dass die Limitierungen der für die Variationen verwendeten Einzelzelle (mit LSCF-Kathode) anodisch dominiert sind.

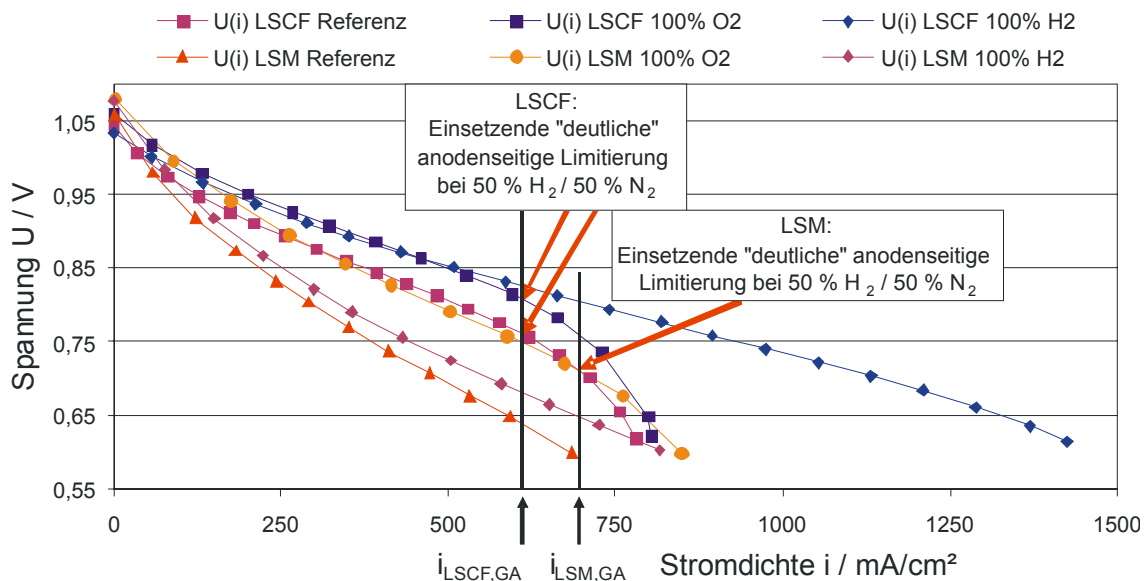


Abbildung 5-31: U(i)-Kennlinien von anodentragenden Zellen gleichen Typs mit unterschiedlicher Kathode bei Variation der Gaszusammensetzung bei 800 °C.

Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 0,025 SlpM/cm² H₂ + N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² O₂ + N₂.

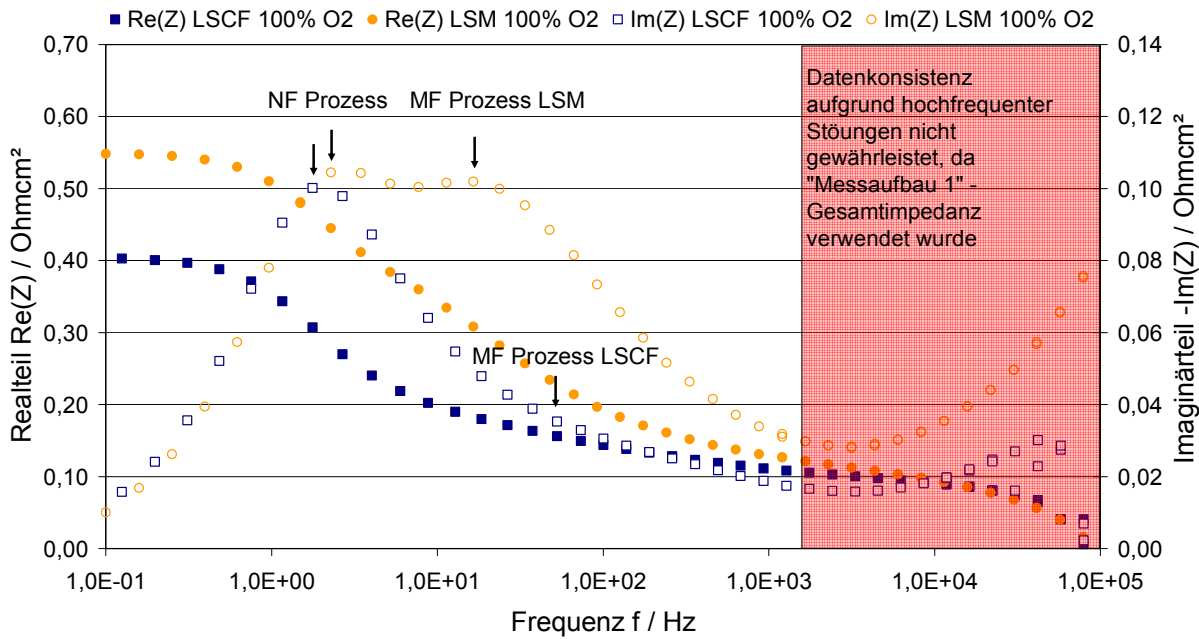


Abbildung 5-32: Vergleich der Impedanz von anodengetragenen Zellen gleichen Typs mit unterschiedlicher Kathode. Belastung: 200 mA/cm², 800 °C.
 Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Sauerstoff.

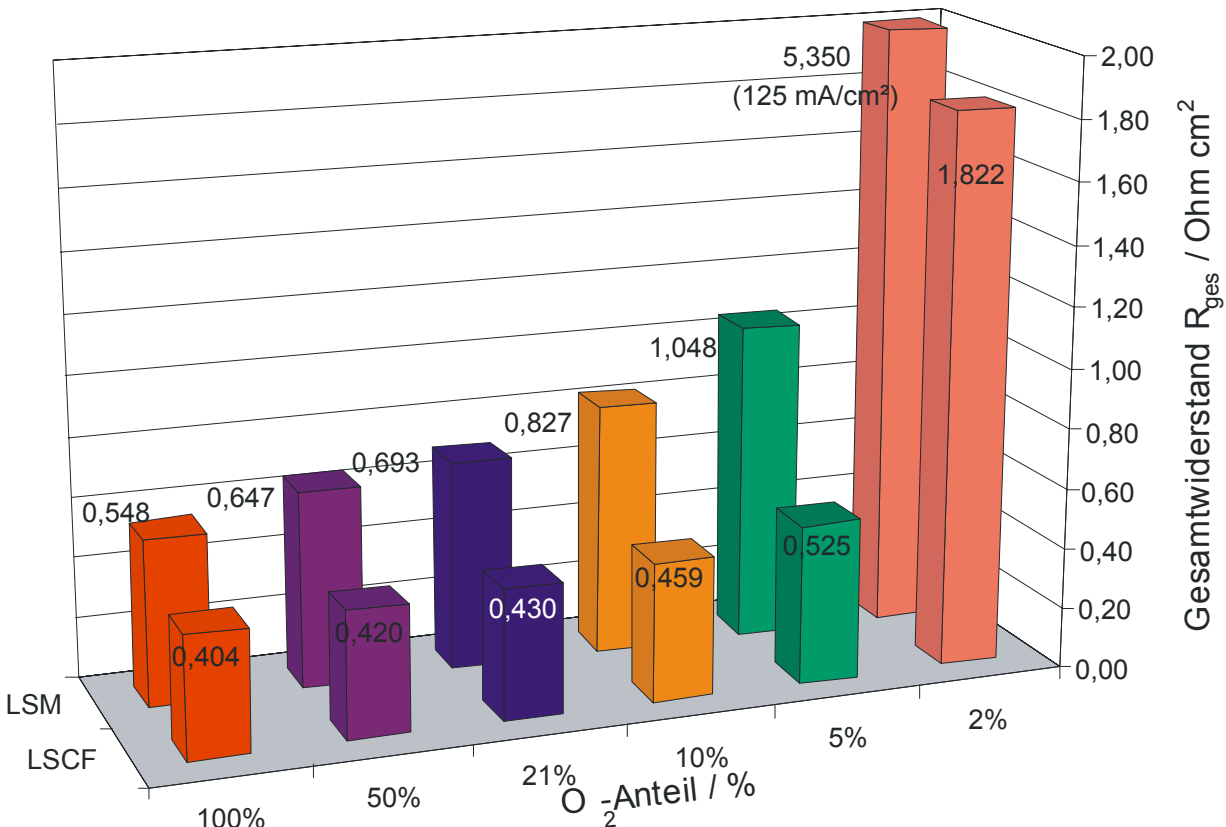


Abbildung 5-33: Vergleich der Impedanz von anodengetragenen Zellen gleichen Typs mit unterschiedlicher Kathode bei Variation des Sauerstoffanteils. Belastung: 200 mA/cm², 800 °C.
 Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² O₂ + N₂.

Die zugehörigen Impedanzspektren sind in Abbildung 5-32 bei 100 % O₂-Anteil gegenübergestellt. Bei diesem Sauerstoffanteil ist die LSM-Kathode relativ leistungsfähig, jedoch zeigt sie sich im mittelfrequenten Bereich von der LSCF-Kathode verschieden. Bei 17 Hz zeigt sich ein relatives Maximum des Imaginäranteils. Dies steht im kompletten Gegensatz zum mittelfrequenten Prozess der LSCF-Kathode, der, wie in den Kapiteln 5.5.1-5.5.2.4 zu sehen ist, durch einen anodischen Effekt überlagert wird. Die Frequenz dieses einzelnen Prozesses mit anodischen und kathodischen Anteilen wurde über mathematischen Anpassungen der Messkurve an das Ersatzschaltbild zu 50 Hz bestimmt. Bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks (hier nicht dargestellt) verändert sich der niederfrequente Anteil im Impedanzspektrum der Zelle mit LSM/YSZ-Elektrode stark, während der mittelfrequente Prozess konstant bleibt. Bei LSCF-Kathoden konnten dabei nur geringfügige Änderungen ausgemacht werden (vgl. Kapitel 5.5.2.2).

Die unterschiedliche Sauerstoffabhängigkeit der Widerstände der verwendeten Kathoden kommt auch nochmals in Abbildung 5-33 zum Ausdruck. Beispielsweise steigt der Widerstand der Zelle mit LSM-Kathode bei einer Absenkung des O₂-Anteils von 100 % auf 5 % um fast 100 % an, der der LSCF-Kathode jedoch lediglich um ca. 30 %. Bei 100 % O₂-Anteil ist der Widerstand der Zelle mit LSM-Kathode um rund ein Drittel gegenüber der LSCF-Zelle erhöht. Es sei allerdings erneut darauf hingewiesen, dass von einer signifikanten Änderung des Kathodenanteils auch der LSCF-Kathode auszugehen ist, dieser Prozess sich jedoch durch die Überlagerung nicht komplett auswirkt.

In diesem Kapitel wird nur LSM-Literatur (LSCF in Kapitel 5.5.2.2) aufgeführt. Huang konnte eine deutliche Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit vom Sauerstoffgehalt bei LSM-Kathoden feststellen und bestätigt damit die hier erhaltenen Ergebnisse [313].

Youngblood hat bei 900-1000 °C an LSM-Kathoden herausgefunden, dass Ladungsübertragung und Sauerstoffdissoziation bei den relativ dichten (90 %) Elektroden gleiche Bedeutung für die Zellreaktionskinetik haben [120]. Der hochfrequente Prozess (hier Prozess bei 17 Hz) zeigte sich in den Untersuchungen als Sauerstoffpartialdruck unempfindlich. Die Sauerstoffabhängigkeit des niederfrequenten Widerstands folgt für (La_{0,7}Sr_{0,3})MnO₃ einer $p(\text{O}_2)^n$ -Beziehung mit einer Hochzahl n von 0,4-0,8. Die Sauerstoffabhängigkeit wurde für die zweite Zusammensetzung nicht bestimmt. Eine Hochzahl von 0,5 indiziert eine von atomarer Diffusion limitierte Reaktion, eine Hochzahl von 1 eine von molekularer Diffusion limitierte Reaktion. Beim „state-space modelling“ Ansatz von Prestat & Gauckler wird die LSM-Kathode mit Prozessen im höheren Frequenzband mit Maxima bei ca. 500 Hz und 6-7 kHz beschrieben [288]. Die Reaktion ist unter gleichzeitiger Kontrolle von Adsorption und Ladungsübertragung. Jiang konnte 3 Elektrodenprozesse bei LSM-Elektroden finden [121]. Nach Jiang ist der niederfrequente Prozess aufgrund der Beeinflussung durch Chromablagerung kein Diffusionsprozess, sondern ein Mechanismus unter Einbeziehung der Sauerstoffleerstellen [121]. Im niederfrequenten Bereich finden Diffusions- und Adsorptionsprozesse wie an der Anode [84, 121] bzw. Adsorptions- und Dissoziationsprozesse [103] statt. Der mittelfrequente Prozess mit 17 Hz (vgl. Abbildung 5-32) korrespondiert exakt mit dem hier beobachteten, von LSCF abweichenden Prozess und zeigte bei Jiang [121] keine Sauerstoffabhängigkeit. Er vermutet bei diesem Prozess Oberflächendiffusion und Sauerstoffoberflächenaustausch des Elektrolyts. Den hochfrequenten Prozess hat er als Ladungsübertragung identifiziert.

Nach dem Vergleich der in diesem Kapitel erhaltenen Werte und der Ergebnisse aus Kapitel 5.5.2.2 wird der niederfrequente Prozess an der Kathode bei 2-3 Hz mit einem Oberflächenadsorptionsprozess verbunden, der aufgrund des um zwei Größenordnungen kleineren

Oberflächenaustauschkoeffizienten des LSM (vgl. Kapitel 2.4.3) bei niedrigen O₂-Anteilen sich deutlich auswirkt. Bei höheren Sauerstoffanteilen ist dagegen kaum ein Unterschied zwischen LSM und LSCF feststellbar, da der Anodenprozess dominiert. Da der mittelfrequente Prozess in dieser Arbeit an LSCF und LSM sauerstoffunabhängig ist, wird dieser einem Diffusionsvorgang im Material zugeordnet, was auch hervorragend mit den Literaturangaben und den dort beobachteten Leitfähigkeiten übereinstimmt. Der deutlich höhere Anteil bei der LSM/YSZ-Kathode gegenüber der LSCF-Kathode ist auf die um 5 Größenordnungen höhere ionische Leitfähigkeit des LSCF zurückzuführen (vgl. Tabelle 2-3), die durch die Zumischung von YSZ aufgrund der Partikelgrößen und der daraus folgenden Ladungsträgerwege nicht ausgeglichen werden kann. Aufgrund dieser Effekte ist die Sauerstoffreaktion an der LSCF-Kathode auch auf der gesamten Oberfläche möglich, während bei LSM/YSZ nur die direkt an das LSM/YSZ-Interface angrenzende Oberfläche aktiv ist. Dies kann auch von Kuznecov [241] bestätigt werden, der in seiner Arbeit über LSM-Kathoden gezeigt hat, dass die Sauerstoffüberführung nicht an der kathodenseitigen TPB, sondern an der Kontaktfläche aus LSM und YSZ stattfindet. Horita et al. konnten die gleiche Beobachtung bei O-Analysen mit SIMS (Sekundärionen-Massenspektroskopie) finden, bei denen der Hochtemperaturzustand zur Untersuchung „eingefroren“ wurde [314]. Der hochfrequente Prozess konnte nicht verglichen werden. Der Literatur folgend wird dieser als Ladungsübertragung am YSZ/LSM-Interface eingeordnet. Die Leistungsfähigkeit der LSCF-Kathode wird außerdem durch die Partikelgröße erhöht, die nur ein Drittel des Durchmessers der LSM Partikel beträgt. Dadurch ist bei einer fiktiven TPB-Länge vom dreifachen Wert auszugehen [121]. Dies ist jedoch nur ein Beitrag zu der unterschiedlichen Leistungsfähigkeit und ergänzt die zuvor erwähnten Prozesse.

Die Ergebnisse werden auch die durch die Beobachtungen von Barfod et al. an ganzen Zellen mit LSM/YSZ-Kathoden bestätigt, der bei 850 °C den hoch- und den mittelfrequenten Prozess mit ähnlichen Prozessen identifizieren konnte [275].

5.5.5 Verknüpfung verschiedener Messgrößen

Es sollen hier nur zwei mögliche Bereiche der Verknüpfung von mikrostrukturellen und Impedanzdaten angesprochen werden, da dies nicht wesentlicher Inhalt dieser Arbeit war.

Die fraktale Dimension kann beispielsweise in die Berechnung der Verlustkapazität (vgl. Kapitel 2.7.1) einbezogen werden ([177, 315] nach [172]). Aufgrund der nicht verifizierten Daten zu den Fraktalen und die Variation der fraktalen Dimension, die bei unterschiedlichen Vergrößerungen auftreten (vgl. Kapitel 5.5.3), wird keine quantitative Auswertung mit diesem Ansatz verfolgt werden.

$$\alpha = \frac{1}{1 - d_f} \quad (5-6)$$

Bei einer Gegenüberstellung von Zellen gleichen Typs aus einer Pilotfertigungsanlage konnten Barfod et al. große Unterschiede allein durch eine Ungleichverteilung des LSMs in der YSZ/LSM-Kathode sehen [275]. Diese Ungleichverteilung kann zu einer Verdopplung der Gesamtwiderstände führen. Dabei ist die Auswirkung sowohl auf den ohmschen Widerstand – durch die Verlängerung der Ladungsträgerwege im YSZ der Kathode – als auch auf die Polarisationswiderstände vorhanden. Dadurch wird deutlich, dass auch bei gleichen Ausgangspul-

vern die Mikrostruktur eine entscheidende Rolle spielt. Weitere Beispiele sind in den Kapiteln 5.7 und 6.2.2 zu finden.

5.5.6 Zusammenfassung der Elektrodeneffekte

In den vorangegangenen Teilkapiteln und in Kapitel 5.7 werden die wesentlichen Abhängigkeiten der verschiedenen elektrochemischen Prozesse in der Zelle von den verschiedenen Betriebsgrößen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5-8 zusammengefasst. Die meisten Prozesse weisen eine negative Abhängigkeit von den Betriebsgrößen auf, d.h. die Widerstände verringern sich bei einer Erhöhung des Werts der Betriebsgröße, z. B. Wasserstoff.

In Abbildung 5-9 ist eine Übersicht der den untersuchten Zelle zugeordneten, dominierenden Prozesse zu finden. Interessant erscheint, dass bei Einsatz einer LSCF Kathode und bei der Untersuchungstemperatur von 800 °C die Anode an allen Widerstandsanteilen den Hauptanteil aufweist. Erst wenn gemäß Kapitel 5.5.2.4 die LSCF-Kathode durch eine LSM-Kathode ersetzt wird, erst dann hat auch die Kathode einen bedeutenden Anteil an dem Gesamtwiderstand.

Tabelle 5-8: Abhängigkeit der Widerstandsanteile einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von verschiedenen Betriebsgrößen gemäß der Bestimmung in den Kapiteln 5.5.2, 5.5.2.2, 5.5.2.3, 5.5.2.4, 5.7.

In Tabelle 7-1 sind die mathematischen Abhängigkeiten der Widerstandsanteile R_1 , R_5 , R_{pol} und R_{Ohm} von den Betriebsgrößen dargestellt.

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_{pol}	R_{Ohm}
$xH_2 / -$	↑	↓	↓	-	-	-	-
$xO_2 / -$	-	-	-	↓	-	↓	-
T / K	↓	↑	-	-	-	-	↓
$i / mA/cm^2$	↓	↓	↓	-	↑	-	-
t / h	↑	-	-	-	-	↑	-

Tabelle 5-9: Einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode zugeordnete Prozesse gemäß der Bestimmung in den Kapiteln 5.5.2, 5.5.2.2, 5.5.2.3, 5.5.2.4, 5.7.

Prozess	Denomination	Frequenzbereich	Elektrode	Zuordnung des Prozesses
(RQ) ₁	hochfrequent (HF)	3 – 40 kHz	Anode	elektrochemische Ladungsübertragung
(RQ) ₂	mittelfrequent (MF)	10 – 100 Hz	Anode Kathode	Gasdiffusion Sauerstoffionendiffusion im Material
(RQ) ₃	niederfrequent (NF)	0,1 – 5 Hz	Anode	Adsorptionslimitierung des Wasserstoffs ODER Diffusionslimitierung einer Reaktionszwischen- spezies im Material bzw. an der Materialoberfläche der Anode
(RQ) ₄	-	< 1 Hz	Kathode	unbekannt
(RQ) ₅	-	1 – 10 Hz	Anode	Elektronentransfer zwischen adsorbierten Intermediaten als Teil einer parallel zur eigentlichen Reaktion verlauf- enden Oberflächenreaktion mit Bildung von Wasser

5.6 Reduktion zu Betriebsbeginn

Die Untersuchungen zu Betriebsbeginn sollen mit dem ortsauflösenden Messsystem eine detaillierte Analyse des Reduktionsverhaltens ermöglichen. Bei den Untersuchungen stand die Beobachtung charakteristischer Eigenschaften, die bei der Reduktion einer Gesamtzelle nicht beobachtet werden können, im Vordergrund. Eine wesentliche Frage ist dabei, wie sich die Reduktion auf die stromabwärts hintereinander folgenden Segmente auswirkt.

Bei der Reduktion zu Betriebsbeginn erfolgt während drei Stunden ein langsames Erhöhen des Wasserstoffgehalts in Stickstoff von 0,25 % auf 100 %. Die Reduktionstemperatur ist auch maßgeblich für entstehende mechanische Spannungen in der Zelle und dem Stack verantwortlich [316]. Das exakte Reduktionsprogramm kann in Abbildung 9-4 im Anhang eingesehen werden. Die Standardtemperatur für die Reduktion beträgt 800 °C. Durch das langsame Erhöhen des Brenngasgehalts und der Segmentierung können reaktionsspezifische Beobachtungen durchgeführt werden. Die Hauptreaktion, die während der Reduktion stattfindet, ist die Nickeloxid-Reduktion mit Wasserstoff [317] (Gleichung 5-7). Einige Autoren haben für die Oxidation bei Redoxzyklen oder bei hohen Überspannungen übereinstimmend die Gleichung 5-8 als maßgeblich herausgestellt [36, 300].



Die Reduktion des Nickeloxids läuft nach Dees von der Oberfläche zum Zentrum ab [78]. Die Partikelgröße ist für den Reduktionsprozess mitverantwortlich [318]. Sobald Nickel vorliegt, kommt es zum Sintern. Gleichzeitig werden durch die Volumenverringering (Nickel hat eine höhere Dichte als Nickeloxid) Kontaktstellen im Cermet verloren. Deshalb ist die um die Materialeigenschaften korrigierte Leitfähigkeit, solange eine durchgängige Matrix an Nickeloxid vorliegt, am höchsten und verringert sich bei weiterer Reduktion der Nickeloxidzentren. Eine detaillierte Beschreibung der Reduktion ist in der Literatur zu finden [319]. Die Diffusion (nm-Partikel) oder die Keimbildung (μm -Partikel) können geschwindigkeitsbestimmend sein [318]. Von Vogel et. al. wurde die Reduktion bei 1100 °C als diffusionskontrolliert identifiziert [320].

Die Interpretation der Messdaten muss gemeinsam mit der Interpretation der Gleichungen erfolgen, um maßgebliche Reaktionen für die sich einstellende Spannung zu identifizieren. In Abbildung 5-34 verweilt die Zellspannung zu Beginn der Reduktion sehr lange auf einem Niveau um 0,1-0,2 V. Sprunghaft steigt nach einiger Zeit das Potenzial auf einen Wert von ca. 0,750 V (0,747 – 0,753 V) an. Der sprunghafte Anstieg findet nacheinander an den verschiedenen Segmenten, am Brenngaseingang beginnend, statt. Dieses Niveau ist über eine lange Zeit stabil. Nur zu Beginn dieses stabilen Spannungsniveaus kommt es zu leichten Überschwüngen. Danach erfolgt ein weiterer Anstieg der Zellspannung bis auf einen Wert von 1,095 V bei 100 % H_2 , erst die Verminderung des Wasserstoffanteils auf 50 % führt zu einem Rückgang auf 1,073 V.

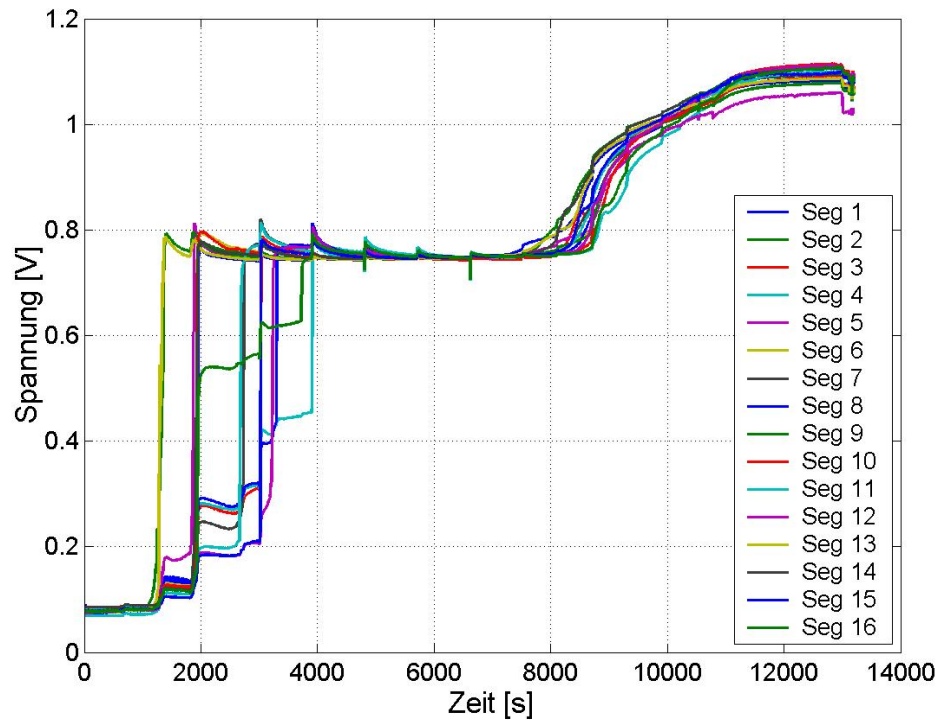


Abbildung 5-34: Darstellung der Spannung über der Zeit während der Reduktion einer anodentragenden Zelle mit einer 560 μm dicken NiO/YSZ-Anode; Reduktionsprogramm gemäß Abbildung 9-4.

Das Anfangsniveau bei der Reduktion korrespondiert mit keinem Redoxpotenzial. Nach dem sprunghaften Anstieg kann jedoch eine gute Übereinstimmung der Spannung mit dem thermodynamischen Gleichgewichtspotenzial des Ni-NiO-Systems festgestellt werden. Bei 800 °C beträgt die freie Gibbs'sche Enthalpie -284,96 KJ/mol. Da in der Reaktion 4 Elektronen übertragen werden, folgt mit Gleichung 2-17 eine theoretische Zellspannung von 0,738 V. Das Ni/NiO-Gleichgewicht konnte bei der Oxidation von Anoden schon beobachtet werden [36, 300]. Als kritischer Betriebsbereich nach der Reduktion wurde dieses Zellniveau auch von Koch et al. [321] identifiziert. Das Potenzial könnte sich jedoch auch im Gleichgewicht mit der Kathode einstellen. Dazu muss die Nernst-Gleichung für die NiO-Reaktion (Gleichung 5-8) gleich Null gesetzt und nach dem Sauerstoffpartialdruck aufgelöst werden. Für die Feststoffe folgt eine Konzentration von 1, sodass der Sauerstoffpartialdruck als einzige unbekannte Komponente verbleibt.

$$x_{O_2, \text{kritisch, Anode}} = e^{(\Delta G_{\text{Ni-NiO}}^0 / R \cdot T)} \quad (5-9)$$

Dieses Gleichgewichtsniveau bleibt solange erhalten, solange Ni und NiO gleichzeitig in der Anode vorliegen. Nach Einsetzen folgt ein Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von $1,34 \cdot 10^{-14}$ bar. Die Berechnung der Nernst-Spannung wird nach Gleichung 2-19 durchgeführt. Für den anodischen Partialdruck wird in diese der nach Gleichung 5-9 bestimmte Anteil eingesetzt. Der kathodische Sauerstoffpartialdruck ist durch die verwendete Luft konstant 0,21 bar. Die anhand dieser Gleichung erhaltene Spannung beträgt 0,702 V. Im Vergleich zu den erhaltenen Messwerten ist die Abweichung deutlich größer als die Gleichgewichtsspannung des Ni-NiO-Systems. Die relativ lange Haltezeit des Potenzials deutet auch auf die Gültigkeit der

Gleichungen 5-7 und 5-8 und der damit verbundenen Reduktion hin, da das Spannungsniveau von dem sich während der Reduktion ändernden Wasserstoffpartialdruck unabhängig ist.

Zu Beginn der Reduktion ist das Spannungsniveau unterhalb des Gleichgewichtspotenzials, da die Reduktion an der von der TPB abgewandten Seite beginnt und durch die geringe Leitfähigkeit des NiO (Ni: $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, NiO: $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [300]) das Potenzial somit nicht über die gesamte Zelle gemessen werden kann. Erst sobald ein minimaler Bereich an der Grenze zum YSZ reduziert ist, können die Gleichgewichtspotenziale gemessen werden. Die Reduktion beginnt dabei an der Oberfläche. Solange das Gleichgewichtspotenzial gemessen werden kann, liegt noch weiterhin NiO in der Anode vor. Erst nach der vollständigen Umsetzung stellt sich das Potenzial gemäß der Wasserstoffoxidation ein, wie dies auch im regulären Zellbetrieb erfolgt. Die zuvor hervorgehobene Haltezeit bei 0,750 V ist außerdem abhängig von der Zugabe von Wasserdampf, der die Reduktionsgeschwindigkeit bei der erstmaligen Reduktion deutlich verringert [319], und der Dicke der Anode und damit direkt mit der Molmenge des zu reduzierenden Nickeloxids in Verbindung zu bringen. Zellen mit einer geringeren Anodendicke werden entsprechend schneller reduziert. Deshalb kann auch im Normalfall an einer großflächigen Zelle nicht das Gleichgewichtspotenzial beobachtet werden. Während im Eingangsbereich die Zelle bereits vollständig reduziert ist, beginnt die Reduktion am Ausgang erst. Offensichtlich reagiert der Wasserstoff bei dünnen Anoden an den Eingangssegmenten ab, bevor er an die stromabwärtsliegenden Segmente gelangt. Genau dieser Fall ist in Abbildung 5-35 zu beobachten. Obwohl die Dicke der Anode nahezu 50 % der Dicke der Anode in Abbildung 5-34 beträgt, zeigen die Eingangssegmente bereits eine über dem Gleichgewichtspotenzial liegende Zellspannung, während die Mittelsegmente noch auf diesem Niveau verweilen und die Ausgangssegmente noch unzureichend mit Wasserstoff versorgt werden. Ergänzend sei gesagt, dass auch höhere Wasserstoffkonzentrationen und Volumenströme eine schnellere Reaktion zur Folge haben. Wird bei der Reduktion befeuchtetes Gas verwendet kommt es zu einer Homogenisierung der OCV. Anschließend variiert die Segmentspannung nur noch um 3 mV.

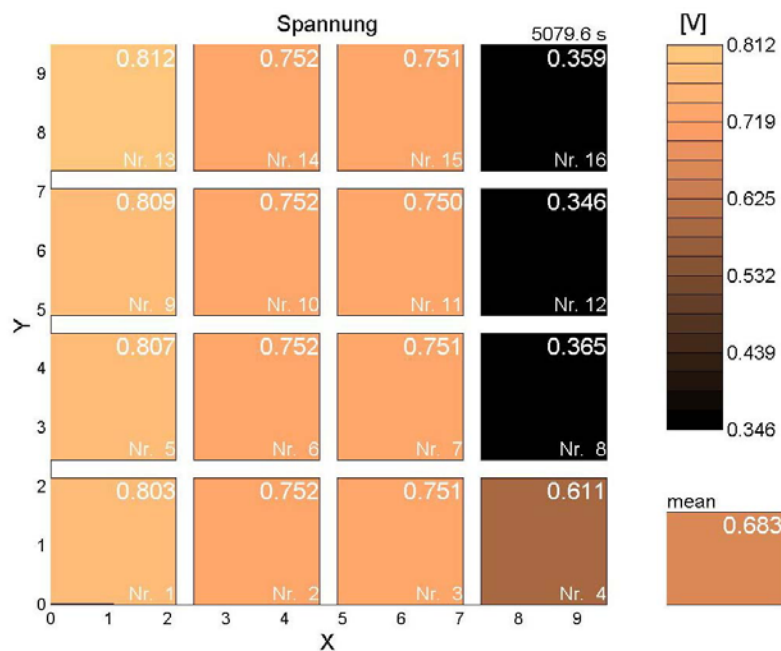


Abbildung 5-35: OCV-Verteilung einer anodenträglichen Zelle mit einer 270 µm dicken NiO/YSZ-Anode während der Reduktion bei einer Wasserstoffkonzentration von 1,25 %. Brenngaseintritt bei den Segmenten 1, 5, 9, 13.

In Abbildung 5-36 ist der Extremfall einer dünnen Anode in einer elektrolytgetragenen Zelle dargestellt, bei der die Anodendicke nur 46 μm beträgt. Trotz der sehr geringen Wasserstoffanteile im Brenngas und den langen Haltezeiten der Anfangsrampen von 1200 Sekunden ist kein Gleichgewichtspotenzial zu identifizieren. Die Spannung steigt vielmehr bereits zu Ende der 0,8 % Wasserstofframpe nach 3300 Sekunden auf 0,858 V an. Durch die höhere Dichtigkeit des Systems werden bei 50 % Wasserstoff 1,180 V Zellspannung erreicht. Bei höheren Wasserstoffgehalten wirken sich an einzelnen Segmenten hauptsächlich Leckagen der Dichtung aus, die zu einem Rückgang der Spannung auf 1,158 V zu Ende des Reduktionsprogramms bei 100 % H_2 und erhöhtem Luftvolumenstrom führen.

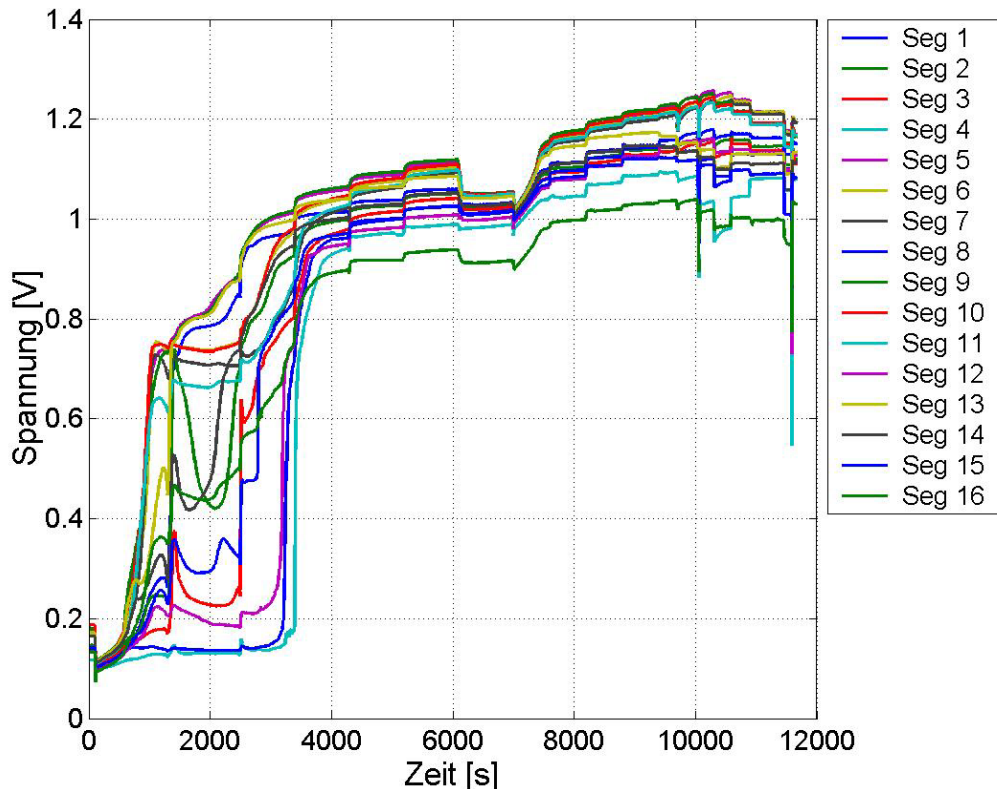


Abbildung 5-36: Darstellung der Spannung über der Zeit während der Reduktion einer elektrolytgetragenen Zelle mit einer 46 μm dicken NiO/GDC-Anode; Reduktionsprogramm gemäß Abbildung 9-4.

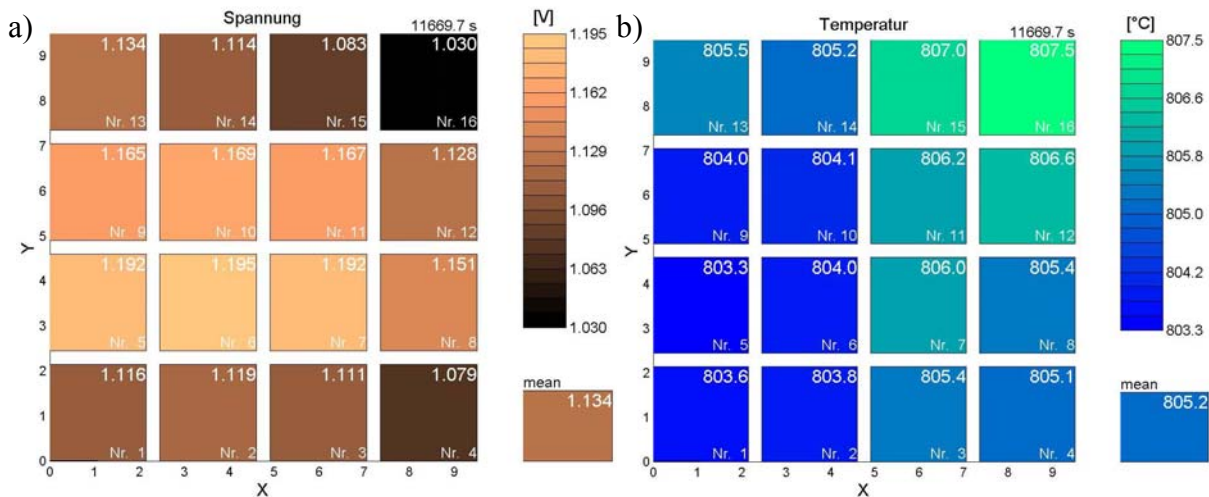


Abbildung 5-37: a) OCV- und b) Temperatur-Verteilung der elektrolytgetragenen Zelle aus Abbildung 5-36 nach Ende der Reduktion. Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $50 \% \text{ H}_2/ 50 \% \text{ N}_2$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Gegenstromdesign. Brenngaseintritt an den Segmenten 1, 5, 9, 13.

In der Abbildung 5-37 wird der Sachverhalt der Leckage der Zelle aus Abbildung 5-36 nochmals aufgegriffen. Auch bei einem erneuten Rückgang des Wasserstoffgehalts auf 50% verweilt die Zellspannung auf niedrigem Niveau und sinkt noch weiter ab. Dafür verantwortlich sind, wie bereits angesprochen, die Randdichtungen, die insbesondere an Segment 16 zu einem deutlich erhöhten Wassergehalt führen, der auch mit einer um $2,3 \text{ }^\circ\text{C}$ über dem mittleren Temperaturniveau liegenden Segmenttemperatur einhergeht. Alternativ wäre auch eine Leckage an dem anodischen Dichtring des Aufbaus (siehe Kapitel 3.5) denkbar, der in die Zelle rückwirkt. Das höchste Spannungsniveau von $1,192 \text{ V}$ korrespondiert mit einem Wassergehalt von $0,22 \%$, während das niedrigste Spannungsniveau von $1,030 \text{ V}$ einem Wassergehalt von $6,43 \%$ entspricht. An diesem Segment sind in Kombination mit der nicht sichtbaren Wasserstoffdiffusion auf die Kathodenseite keine hohen Brenngasausnutzungen mehr denkbar. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass diese Diffusion bei höheren Brenngasausnutzungen auch kontinuierlich zurückgeht, da der Wasserstoff bereits an der Anode verbraucht wird und der Konzentrationsgradient zwischen Anode an der Grenze zum Elektrolyt und Kathode zurückgeht (vgl. Kapitel 5.4).

5.7 Zeitabhängiges Verhalten und Degradation

In diesem Kapitel soll die Degradation, hauptsächlich einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, während des Betriebs bei der Durchführung von verschiedenen Variationen untersucht werden. Degradationen bei Dauerlast in kohlenstoffhaltigen Gasen und bei Brenngasausnutzungen von über 70% finden sich in Kapitel 6.2.2. Für den Einsatz in stationären Anwendungen werden bei einer Betriebszeit von 40000 h weniger als $1 \text{ mV}/1000 \text{ h}$ Degradation angestrebt [24]. Die korrespondierenden Werte für mobile Anwendungen betragen $<10 \text{ mV}/1000 \text{ h}$ bei einer Betriebszeit von mehr als 2000 h . Die mathematische Beschreibung des zeitabhängigen Widerstandsverhaltens wird für die Simulation in Kapitel 7.1.2 verwendet.

Tabelle 5-10: Leistungsdichten einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei verschiedenen Bezugswerten in Abhängigkeit der Betriebszeit.
Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. 800°C.

Betriebszeit t	Leistungs- dichte p bei 200 mA/cm ²	Abweichung $\Delta p_{i-B}/p_B$	Leistungs- dichte p bei 0,8 V	Abweichung $\Delta p_{i-B}/p_B$	Leistungs- dichte p bei 0,7 V	Abweichung $\Delta p_{i-B}/p_B$
h	mW/cm ²	%	mW/cm ²	%	mW/cm ²	%
3	179,2	-2,2	332,4	-18,0	410,8	-15,9
40	183,4	0,0	405,5	0,0	488,2	0,0
201	179,4	-2,2	346,8	-14,5	462,3	-5,3
377	173,5	-5,4	265,5	-34,5	391,0	-20,0
544	168,0	-8,4	213,0	-47,5	322,9	-32,8
604	165,8	-9,6	195,3	-51,8	300,3	-38,5

Tabelle 5-10 stellt die Leistungsdichten bei konstanter Spannung und Stromdichte zu verschiedenen Zeitpunkten gegenüber. Es wurde hier die Leistungsdichte bei konstanter Spannung angegeben, da in mobilen Anwendungen die Verbraucher für eine bestimmte Referenzspannung (derzeit 12 V) ausgelegt werden. Deshalb ist die Spannung in diesen Systemen weitgehend konstant zu halten. Zu Beginn kommt es während der so genannten Aktivierung/Formierung zu einem Anstieg der Leistungsdichte [37, 41, 322]. Dieser Prozess ist nach 40 Stunden weitgehend abgeschlossen. Nach 40 Stunden werden die Referenzleistungsdichten zur Bestimmung der Degradation gemessen. Danach ist eine Degradation auch deutlich wahrnehmbar. Diese findet hauptsächlich im Bereich niedriger Überspannungen statt, was durch die über 50 %ige Leistungsverringerung bei 0,8 V zum Ausdruck kommt. Bei 0,8 V beträgt diese Verringerung hingegen nur 38,5 %, bei 0,9 V überschreitet die dort gemessene Degradation die Werte bei 0,7 V noch deutlich. Die Verringerung der Leistungsdichte war bei vielen Zellen auch weitgehend unabhängig von der OCV, die während des Betriebs, je nach Zelle und Segment, stagniert, abfällt oder ansteigt. Bei einer Bestimmung der Leistungsdichte bei 200 mA/cm² wird deutlich, dass die Degradation nur einen Bruchteil der Werte bei den anderen Vergleichen beträgt. Diese Unterschiede werden insbesondere deutlich, wenn nur Brenngasausnutzungen unter 50 % realisiert werden, wie dies auch hier der Fall ist. Die Aktivierung betrifft hauptsächlich die Prozesse R₂ und R₃, die gleichermaßen während der ersten 50-100 h zurückgehen.

Die Abbildung 5-38 zeigt einen möglichen Degradationsprozess in der Anode einer elektrolytgetragenen Zelle. Gegenübergestellt ist die Anodenstruktur eines Segments vor Betrieb und nach 534 h Betriebszeit. Es sei angemerkt, dass die dargestellte Zelle einen fehlerhaften Herstellungsprozess der Anode durchlaufen hat, der eine erhöhte Degradation begünstigte. Die Ergebnisse vor Betrieb sind auch weitgehend repräsentativ für die restlichen Segmente nach Betrieb, da diese keine Degradation aufwiesen. Der fehlerhafte Herstellprozess gepaart mit einem zu geringem Anpressdruck des Brenngasaussegments, der durch eine verminderte Anzahl von Kontaktstellen mit dem Kontaktierungsnetz festgestellt wurde, haben zu einer untypischen Degradation des dargestellten Segments geführt. Beim Herunterfahren der Zelle kam es außerdem zu einer teilweisen Reoxidation, da keine H₂-haltige Atmosphäre verwendet wurde. Bei dem Segment nach der Herstellung ist eine weitgehend homogene Durchmischung des YSZ und des Nickels zu sehen (Teilbild c), die für eine leistungsfähige Anode sorgen sollte. Die Struktur erscheint fein (Teilbild a)), jedoch etwas gröber als die Struktur der anodengetragenen Zellen aus Kapitel 5.5.3. An dem nur schlecht kontaktierten Segment (Teil-

bilder b) und d)) kann gesehen werden, dass es zu einer weitgehend Separierung des Nickels und des YSZ in der Anode und zu einer Kornvergrößerung kommt. Während die YSZ-Matrix keine Veränderungen erfährt, wandert das Nickel unter Stromfluss in Richtung des Nickelkontaktnetzes. Dadurch kommt es an der Phasengrenze zum YSZ-Elektrolyt zu einer Verarmung an Nickel. Das unzureichend kontaktierte Segment hat während des Betriebs eine deutlich erhöhte Degradation gezeigt und die Zellspannung ist nach einigen Minuten bei Belastungen von 300 mA/cm^2 schlagartig zusammengebrochen, wodurch dann auch die Belastung schlagartig zurückging. Die anderen Segmente blieben hiervon unbeeinflusst. Dieses Verhalten konnte nach einer kurzen Ruhephase wiederholt werden, wobei zum Ende der Betriebszeit die möglichen Belastungen und Haltezeiten immer weiter zurückgingen.

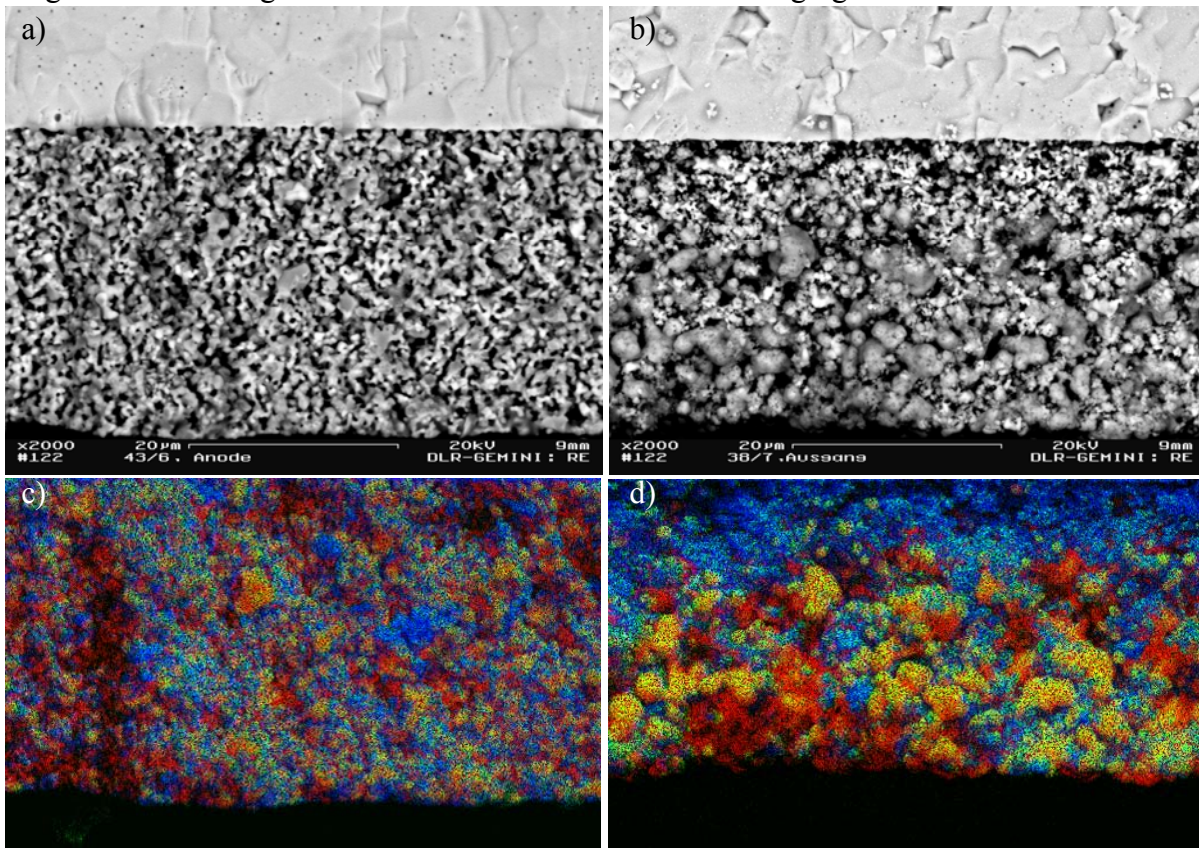


Abbildung 5-38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Verteilungen von Anoden einer elektrolytgetragenen Zelle in 2000-facher Vergrößerung. Elemente in den EDX-Verteilungen: **Ni (rot)**, **O (grün)** und **Zr (blau)**.

- Rückstreuelektronenbild nach der Herstellung.
- Rückstreuelektronenbild nach 534 h Betriebszeit, Segment am Brenngasausgang.
- Elementverteilung nach der Herstellung.
- Elementverteilung nach 534 h Betriebszeit, Segment am Brenngasausgang.

In der Abbildung 5-39 sind die degradationsrelevanten Widerstände dargestellt. Während des Betriebs kommt es zu einem Anstieg des hochfrequenten Prozesses R_1 und zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands R_{ohm} , die Prozesse R_2 und R_3 verbleiben weitgehend konstant. Außerdem tritt an einigen Zellen ein induktiver Anteil R_5 in Erscheinung (vgl. Kapitel 5.5.2.4). Die Anstiege verlaufen für alle Segmente weitgehend gleich. Im Teilbild a), beim ohmschen Widerstand, kommt es an Segment 5 bereits zwischen 40 h und 201 h zu einem steilen Anstieg. Die Anstiege der Segmente 6-8 verlaufen ab 200 h weiterhin weitgehend linear. Das Segment 16, das wie bereits in Kapitel 5.5.2.4 angesprochen, eine hohe Leckage aufweist,

degradiert überproportional. Auch das Segment 8, am Brenngasausgang zeigt eine höhere Degradation zum Ende der Betriebszeit. Auch hier kommt es ab 377 h bedingt durch eine höhere Leckage zu einer Verringerung der OCV. Der hochfrequente Polarisationswiderstand R_1 in Abbildung 5-39 b) zeigt für die Segmente 5-7 und annähernd für Segment 8 einen linearen Anstieg während der Betriebszeit. Nur das leckagebehaftete Segment 16 zeigt einen exponentiellen Anstieg nach 400 h. Das Segment 8 sei hier auch nochmals erwähnt. Es weist einen relativ verringerten Anstieg des hochfrequenten Prozesses bei 377 h und 544 h auf, um dann am Ende der Betriebszeit wieder auf die Werte der Segmente 5-7 anzusteigen. Die Degradation des Segments 16 konnte ab dem starken Anstieg der Degradation bei den Widerständen R_1 und R_{ohm} durch den induktiven Loop verfolgt werden, der mit der Verdampfung des Nickels und Veränderung der Anodenstruktur einher geht (vgl. Kapitel 5.5.2.4). Dieses Verhalten wird durch einen hohen Wasserdampfanteil begünstigt, der vorwiegend am Brenngasausgang und bei leckbehafteten Segmenten zu finden ist.

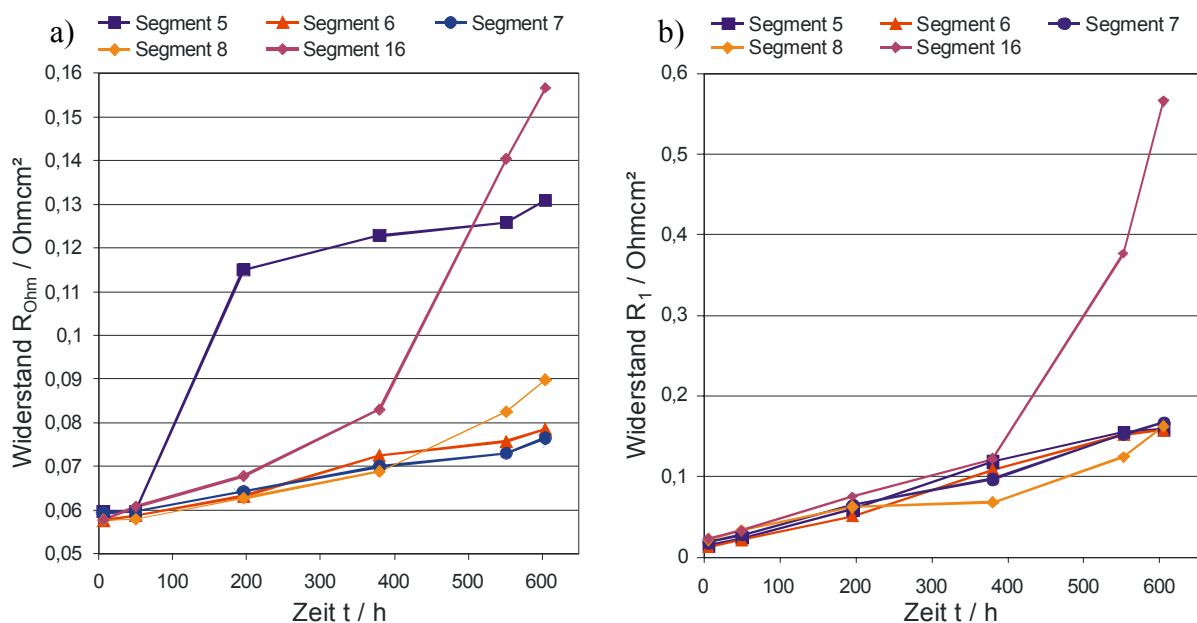


Abbildung 5-39: Zeitliche Änderung der Widerstandsanteile der Segmente 5-8, 16 einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei 800 °C.

Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂ + 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Belastung: 200 mA/cm².

a) Ohmscher Widerstand (R_{ohm}).

b) Hochfrequenter Widerstand (R_1).

Zu Beginn des Betriebs kommt es zu einer Formierung der Kathode [37, 241, 322]. Weber berichtet von einem Rückgang des kathodenseitigen Spannungsverlustes um 51 mV bei 300 mA/cm² innerhalb von 300 Stunden, wobei die erste Kennlinie bei ihm nach 50 Stunden aufgenommen wurde. Die Formierung ist mit einer Nachsinterung der Kathode und damit mit einer Erhöhung der Kontaktfläche aus LSM und YSZ verbunden. Gleichzeitig kommt es zu einer Auflösung einer nur gering leitfähigen Lanthanzirkonatschicht [37, 323], die beim Sintern entstanden ist. Eine Erhöhung der Belastung sieht Weber als geeignetes Instrument zum Abbau von Lanthanzirkonatschichten auch nach längerem Betrieb. Auch Jiang haben in verschiedenen Studien bei einer 15-minütigen Belastung der LSM-Kathoden einen Rückgang des Anfangswiderstands von 6,2 Ω·cm² auf 0,7 Ω·cm² festgestellt [323, 324]. Bei LSCF-Kathoden waren hingegen nahezu keine Aktivierungseffekte feststellbar. Jiang & Love führen die Akti-

vierung von LSM-Kathoden auf die Verringerung von passivierendem SiO_2 an der Oberfläche und die Verbesserung der Mikrostruktur und Morphologie bei Stromfluss zurück [322]. Bei einer Säurebehandlung der Oberfläche konnten bei kurzen Behandlungszeiten deutliche Verbesserungen der Sauerstoffpermeabilität erreicht werden [325], was auf eine Entfernung von Oberflächenverunreinigungen zurückgeführt wird (vgl. auch Kapitel 9). Bei der Leistungsfähigkeit der hier verwendeten Zellen sind im Vergleich zu den Untersuchungen von Miura keine messbaren Auswirkungen dieses Effekts feststellbar. Da in dieser Arbeit weder ein Rückgang des ohmschen Widerstands (Verringerung von Lanthanzirkonaten) gesehen noch eine LSM-Kathode eingesetzt wurde, sind die beschriebenen Prozesse für die hier verwendete Zelle nicht als maßgeblich anzusehen. Der Rückgang der Prozesse R_2 und R_3 könnte aufgrund der Übereinstimmung mit den Frequenzen der Kathodenprozesse, trotz der Ausführungen in den anderen Teilkapiteln dieser Arbeit, auf die Kathodenprozesse zurückzuführen sein. Aufgrund der bisherigen Beobachtungen erscheint es jedoch lediglich sinnvoll, eine Zuordnung für den mittelfrequenten Prozess vorzunehmen, der aufgrund der Nachsinterung der Kathode eine verbesserte Oberflächendiffusion ermöglicht. Der mittelfrequente Prozess sollte somit auf die Kathode zurückgehen, wo mit einer verbesserten Oberflächendiffusion zu rechnen ist. Der Anstieg der fraktalen Dimension und die Aufrauung der Oberfläche (vgl. Tabelle 5-7) könnten für diesen Effekt verantwortlich sein, der jedoch der Kornvergrößerung während der Betriebszeit (siehe folgende Passagen) entgegen wirken würde.

Die Degradation findet hauptsächlich im hochfrequenten Bereich (10 kHz, 600-1 kHz je nach Autor) des Impedanzspektrums statt (Prozess R_1), der mit der Ladungsübertragung an der Dreiphasengrenze der Anode in Verbindung gebracht wird. Dies wurde durch vielfältige Studien bei der Variation der Anodenstruktur gezeigt [36, 278]. Die Impedanz des Prozesses in diesem Bereich kann sich während des Betriebs leicht verdoppeln [278]. Dieser Effekt ist hauptsächlich mit der Vergrößerung des Nickelkorns verbunden [326], die auch zu einer Veränderung der Tortuosität der Anode und damit der Diffusionseigenschaften führen kann [36]. Auch Kuznecov führt die Degradation von SOFCs hauptsächlich auf die Anode zurück [241]. Eine Degradation der Kathode war erst nach mehr als 5000 h feststellbar. Die Kornvergrößerung des Nickels führt bei den von ihm untersuchten Zellen zu einer Nickelverarmung an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt und an der Nickeloberfläche. Unzureichende Kontaktierung zwischen Kontaktnetz und der Anode kann durch lokale Überhitzung den Prozess beschleunigen. Es kommt zu einer deutlichen Verringerung der lateralen Leitfähigkeit. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in dieser Arbeit, wo auch von einer lokalen Überhitzung einzelner Bereich durch verminderten Kontakt auszugehen ist.

Nur eine kleine Degradation wurde hingegen von Dees, et. al. [78] gesehen, der eine Verringerung der Leitfähigkeit um lediglich 2 % bei der enormen Strombelastung von 70 A/cm^2 über 20 Stunden feststellte. Auch Fukui et al haben über 7000 h Dauerbetrieb bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nahezu keine Degradation bemerkt [327]. Die Degradation scheint bei ihm durch eine überlegene/ geeignetere Anodenstruktur vermindert bzw. unterbunden zu sein. Lee et al. konnten bereits bei der Reduktion von Anoden eine Erhöhung der ursprünglichen Nickeloxidkorngröße von $3\text{-}5 \text{ }\mu\text{m}$ auf eine Korngröße des Nickels von $10 \text{ }\mu\text{m}$ feststellen [79]. Gleichzeitig wird auch von der Wanderung von Verunreinigungen an die Grenzfläche aus Ni und YSZ bei Temperaturbehandlung berichtet [89], was Einfluss auf die Leistungsfähigkeit während des Betriebs nehmen könnte. Wesentlicher Parameter sind die Verunreinigungen in den Ausgangsmaterialien, die sich jedoch erst nach einigen Betriebsstunden auswirken. Die Degrada-

tion von Zellen zeigte sich auch bei Koch et al. [321] stark von der Zellspannung und dem Wassergehalt abhängig. So konnte bei Zellen, die mit 50 % H₂O betrieben wurden, gegenüber solchen mit 5 % H₂O-Anteil im Brenngas eine deutlich höhere Degradation festgestellt werden. Dies steht im Einklang mit dem höheren Sauerstoffpartialdruck an der Anode, der mit dem höheren Wassergehalt einhergeht. Die kritische Zellspannung, unterhalb der die Degradation stark zunimmt (von 0-8 %/1000 h auf 20-40 %/1000 h), geben Koch et al. mit ca. 750 mV bei 750 °C und 700 mV bei 850 °C an. Diese Zellspannung liegt im Bereich des Ni-NiO-Systems (vgl. Kapitel 5.5.6). Bei hohen Degradationsraten wurden die stärksten Veränderungen oberhalb von 200 Hz beobachtet (Zunahme des Polarisationswiderstands um 100 %). Diese Veränderungen gehen auf die Anode zurück. Die Veränderungen unterhalb von 200 Hz bringen Koch et al. mit einer reversiblen Passivierung der Kathode in Verbindung (vgl. Kapitel 9). Der Autor führt allerdings auch die Möglichkeit an, dass verschiedene Testaufbauten für die Ergebnisse verantwortlich sein könnten. Hauch et al. konnten bei hohen Wasserdampfgehalten auch eine Kornvergrößerung des Nickels (3 kHz) feststellen [328], die nahezu zu einer Halbierung der Nickelpartikelanzahl und Verringerung des „nickel coverage“ von 30 % auf 20 % führt.

Bei einer Dauerbelastung von Ni-YSZ/YSZ/LSM-Zellen bei 750 °C über 1500 h mit einer Stromdichte von 0,75 A/cm² und Luft- oder Sauerstoffatmosphäre an der Kathode haben Barfod et al. die Auswirkungen der Degradation auf Anode und Kathode gegenübergestellt [281]. Die Degradation in Luft war dabei höher, da der Kathodenprozess oberhalb von 5 kHz deutlich zunimmt (Bestimmung bei Impedanzmessung OCV), was mit dem Verlust an Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Kathode begründet wird. Es ist noch nicht abschließend geklärt, ob die Degradation von der Polarisation oder dem Sauerstoffanteil im Gas direkt abhängt. Die Degradation der Anode war mit Sauerstoff höher, da dadurch auch ein höherer Sauerstoffanteil an der Anode vorhanden war (vgl. Kapitel 5.4 und 5.5.2).

Als Prozess für die Degradation der Kathode kommt auch die Chromabdampfung des ferritischen Stahls in Frage. Diese hat auf LSCF wesentlich geringere Auswirkungen als auf LSM [121, 324, 329]. Diese Beobachtungen gehen auf Untersuchungen der Leistungsdichte und der Impedanz bei Kontakt eines Chrom bildenden Stahles mit der Kathodenoberfläche zurück, der chromhaltige Spezies ausdampft [138]. Chromoxid scheidet sich an der Dreiphasengrenze ab und behindert die Sauerstoffreduktion. Alternativ wird gasförmiges CrO₃ abgelagert [140]. Jiang führt diesen Effekt auf eine Belegung der freien Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche durch Chromspezies zurück [324]. Da bei LSCF die Bulkdifusion einen deutlichen Anteil hat und die Oberflächenkinetik nicht überwiegt (im Gegensatz zu LSM), sind die Auswirkungen der Chromablagerung geringer. Auch spielt die höhere katalytische Aktivität eine Rolle [121]. Bei Chromabdampfung verändert sich auch im Impedanzspektrum die Lage der Prozesse. Bei LSCF ändert sich die charakteristische Frequenz von 250 Hz auf 34 Hz innerhalb eines sehr starken Einwirkungsprozesses von Chrom von 105 h. Der Polarisationswiderstand steigt bei 700 °C von 0,35 Ω·cm² auf 6,38 Ω·cm². Der Spannungsrückgang bei LSCF beträgt bei 900 °C ca. 100 mV bei 300 mA/cm². Bei LSM steigt der mittelfrequente Prozess während des Tests über 129 h um den Faktor 6 an. Der betroffene Prozess befindet sich bei 5-20 Hz.

Der Anstieg des Widerstands R₁ ist somit wahrscheinlich auf eine Kornvergrößerung durch Nickel-Sinterung zurückzuführen. Dies folgt aus dem übereinstimmenden Frequenzbereich für die Degradation und den mikrostrukturellen Beobachtungen. Bereits in Kapitel 5.5.3 konnte ein Anstieg des mittleren Porenradius festgestellt werden. Dies ist außerdem in Über-

einstimmung mit Untersuchungen von Iwata [330], der nach einer Betriebszeit von 1015 h einen gleichzeitigen Rückgang der Dreiphasengrenze und der Nickeloberfläche identifiziert hat. Die Länge der TPB ist direkt mit dem hochfrequenten Widerstand verbunden [90, 91]. Die Gesamtdegradation von Zellen bei einer Belastung mit $0,3 \text{ A/cm}^2$ in keramischen Gehäusen konnte der Anode zugeordnet werden [330], die LSM-Kathode zeigte während des Betriebs ein stabiles Verhalten. Eine Chromverunreinigung der Kathode scheint innerhalb der kurzen Betriebszeit noch keinen sichtbaren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit zu haben. Minh konnte hingegen bei einem Vergleich verschiedener Interkonnektormaterialien bei 420 mA/cm^2 Strombelastung bereits nach 250 Stunden eine Verringerung der Zellspannung bei Verwendung des CroFer22APU-Stahls feststellen [331]. Der gleiche Stahl wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Eine experimentelle Verifikation oder Falsifikation dieser Aussage kann hier nicht abschließend erfolgen. Jedoch ist von einem geringeren Effekt in dieser Arbeit auszugehen, da hier eine LSCF-Kathode verwendet wurde.

Müller [36] hat einen deutlichen Rückgang der ionischen Leitfähigkeit von 8YSZ während der ersten 2000 h bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Der Rückgang liegt je nach Pulvertyp und Herstellungsbedingungen zwischen 17 % und 36 %. Auch nach 2000 h ist die Degradation nicht abgeschlossen. Bei niedriger Temperatur ist auch die Degradation geringer. Er beobachtete, dass die Degradation einem exponentiellen Zeitgesetz folgte und maßgeblich von den Verunreinigungen beeinflusst wird. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren [69]. Phasentransformationen werden als weitere Ursache für die Verringerung der Leitfähigkeit gesehen [332, 333]. Bei Redoxzyklen kommt es zu einem Anstieg des hochfrequenten Widerstands, der wie bereits bekannt dem Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt zugeordnet wird. Auch der mittelfrequente Prozess kann durch die Redox bedingte Änderung der Anodenstruktur beeinflusst werden [36], wenn der Zuordnung der Prozesse nach Kapitel 5.5.2 gefolgt wird. Der frühzeitige Anstieg des ohmschen Widerstands des Segments 5 könnte auf Schichtablösungen im Elektrolyt und damit auf eine geringere Querschnittsfläche zurückzuführen sein.

Aufgrund der zuvor genannten Ergebnisse scheint der ohmsche Widerstand aufgrund der Verschlechterung der Leitfähigkeit des YSZ anzusteigen. Diese ist auf eine zunehmende Wanderung von Verunreinigungen an die Korngrenze und einen Anstieg der Grenzflächenwiderstände und einer Verringerung der Korngrenzleitfähigkeit zurückzuführen. Ein Anstieg der Kontaktwiderstände wurde nicht untersucht.

Zur Vermeidung der Degradation ist eine optimale Anodenstruktur mit erhöhtem Nickelgehalt oder eine geeignetere Mikrostruktur anzuraten. Lee et al. [334] haben als optimalen Anteil für einen geringen Widerstand und ausreichende Langzeitstabilität einen Nickelgehalt von 45 % bestimmt. Bei einem Nickelgehalt von 30 %, wie in dieser Arbeit, haben sie eine erhöhte Degradation festgestellt. Gleichzeitig übt die Temperatur entscheidenden Einfluss auf die Degradation aus. Zur Vermeidung der bei niedrigen Temperaturen begünstigten Anodenreoxidation und der bei hohen Temperaturen auftretenden Chromabdampfung sollte eine Betriebstemperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ oder weniger angestrebt werden [335]. Die Vermeidung von niedrigen Zellspannungen ($<0,7 \text{ V}$) ist ein weiterer Schlüsselfaktor zur Erhöhung der Langzeitbetriebsstabilität von SOFC Zellen.

6 Systemuntersuchungen

Die Erkenntnisse des Kapitels 5 stellen die Grundlagen zur Optimierung der Strömungsführung und Erhöhung der Brenngasausnutzung dar. Weiterhin dienen die Erkenntnisse als Basis für jegliche Interpretationen von praxisnahen Untersuchungen. Dementsprechend werden in diesem Kapitel experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die eine hohe Bedeutung für den praxisnahen Betrieb aufweisen. In Kapitel 6.1 werden Experimente zur Identifikation eines geeigneten Betriebsbereichs und Strömungsdesigns zur Erreichung von akzeptablen Leistungsdichten ($>200 \text{ mW/cm}^2$) bei hohen Brenngasausnutzung ($>70 \%$) gezeigt. In Kapitel 6.2 werden schnelle elektrische Lastwechsel behandelt, wie sie bei einem direkt gekoppelten Brennstoffzellensystem als APU in einem Kraftfahrzeug bei An- oder Abschalten elektrischer Verbraucher auftreten können. Für den Betrieb der SOFC sollen dafür praktikable Betriebsbedingungen bestimmt werden. Die weiteren Betrachtungen im gleichen Teilkapitel beschäftigen sich abschließend mit dem Einsatz von Kohlenwasserstoffen für den Betrieb der SOFC. Dabei werden die Zusammensetzungen in engen Bereichen variiert. Dies geschieht im Hinblick auf die aus der Reformierung von Benzin oder Diesel zu erwartenden Brenngaszusammensetzungen. Ebenso wie bei der Lastvariation steht dabei die Identifikation von geeigneten Betriebsstrategien im Vordergrund.

6.1 Optimierung der Strömungsführung und Erhöhung der Brenngasausnutzung

Als Strömungsdesigns werden in dieser Arbeit Gleich- und Gegenstrom beim Einsatz eines Fingerverteilers verglichen. Aufgrund der Flexibilität und des mehrteiligen Aufbaus des Messsystems (vgl. Kapitel 3.5) ist jederzeit der problemlose Einbau anderer Verteiler möglich, was bei weiteren Optimierungsschritten in der Zukunft verfolgt werden kann. Neben der Strömungsrichtung wird der Volumenstrom zur weiteren Optimierung variiert. In Tabelle 6-1 ist eine Übersicht über Variationen der Gasvolumenströme und der Strömungsrichtung einer anodentragenden Zelle dargestellt. Diese Tabelle zeigt für die Parameterkombination aus viertel Referenz-Gasvolumenstrom und Gegenstrom eine hervorragende Brenngasausnutzung von 87,4 % bei einer akzeptablen Leistungsdichte von $274,0 \text{ mW/cm}^2$ bei 0,7 V. Dieser Betriebszustand wäre damit für einen Praxiseinsatz zu empfehlen. Die Leistungsdichte liegt im Vergleich zu praxisrelevanten Literaturwerten auf einem ansprechenden Niveau. Von Siemens konnte bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und 85 % gemessener Brenngasausnutzung eine Leistungsdichte von 204 mW/cm^2 erzielt werden [20]. Bei einer Brenngasausnutzung von 88 % konnte Minh (General Electric) bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ an Einzelzellen eine Leistungsdichte von 307 mW/cm^2 erreichen. Bei gleicher Leistungsdichte sinkt die Brenngasausnutzung in einem Stack auf 80 % [331].

Bei den in Tabelle 6-1 betrachteten Zellen kann über einen weiten Bereich gesehen werden, dass hinsichtlich der Strömungsrichtung keine signifikanten Unterschiede zwischen Gleich- und Gegenstrom bestehen. Bei erhöhtem Luftüberschuss, wie er in einer APU zur Kühlung eingesetzt wird, zeigt sich das Gegenstromdesign jedoch als überlegen. Hinsichtlich der OCV werden die Klammerwerte diskutiert, die eine Zelle aus der identischen Herstellungscharge beschreiben. Für die Tabelle wurde eine gegenüber anderer Zelle dieser Arbeit dichtere Zelle ausgewählt, was durch einen geringen Gasübertritt auf die Anodenseite und einen geringen Wasseranteil bei Referenzgasstrom belegt wird (0,3 % H_2O -Anteil der Zelle, die mit den Klammerwerten beschrieben wird; vgl. Kapitel 5.4). Selbst bei einer Viertelung der Volumenströme ist die OCV mit 1,047 V noch sehr hoch. Erfolgt nun jedoch singular eine

signifikante Erhöhung des Luftvolumenstroms auf den 5-fachen Wert, ausgehend von halben Gasmengen, dann geht die OCV im Gegenstromfall signifikant von 1,060 V auf 1,020 V zurück. Diese Änderungen sind auf Leckagen im Dichtungsbereich und auf einen Anstieg des kathodenseitigen Druckniveaus zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.4). Die bereits in Kapitel 5.5.2 angesprochene Bestimmung des Wassergehalts über die OCV kann auch hier angewendet werden und führt zu einem Anstieg des Wassergehalts um 4,3 %. Bei einer Umstellung auf Gleichstrom verstärken sich die Effekte nochmals und der Wassergehalt steigt erneut um 4,2 % an. So es ist auch nicht verwunderlich, dass das Gegenstromdesign bei 0,7 V eine um 8,9 % höhere Brenngasausnutzung erzielt. Bezüglich des höheren Druckniveaus konnte in dieser Arbeit gesehen werden, dass bereits Druckunterschiede von wenigen mbar zwischen Anoden- und Kathodegasraum zu einem rapiden Abfall der OCV und zu einem enormen Anstieg der Temperatur in der Zelle führen. Die Unterschiede zwischen den beiden identischen Zellen in Tabelle 6-1 sind auf eine unterschiedliche Laufzeit, die sich deutlich auf die Leistungsfähigkeit auswirkt (vgl. Kapitel 5.7), und wahrscheinlich auch auf Leistungsstreuungen innerhalb einer Charge zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.5.3). In Bezug auf das Strömungsdesign konnten in dieser Arbeit in nahezu allen Fällen, insbesondere bei praxisrelevanten Betriebsbedingungen (hohe Luftüberschüsse und hohe Brenngasausnutzungen), Leistungsvorteile für das Gegenstromdesign bei sonst identischen Betriebsbedingungen gefunden werden. Vergleichswerte bei einer elektrolytgetragenen Zelle sind in Tabelle 9-1 zu finden.

Tabelle 6-1: Gegenüberstellung der Leistungsdichten und der Brenngasausnutzung bei Variation der Gasvolumenströme und der Strömungsrichtung einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei 800°C und einer mittleren Zellspannung von 0,7 V.
Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft.

Relative Gasmenge Brenngas	Relative Gasmenge Luft	Gleich- (GL)/ Gegenstrom (GG)	OCV	Leistungsdichte p	Abweichung zur Referenz	Brenngasausnutzung fu
/ -	/ -	/ -	/ V	/ mW/cm ²	/ %	/ %
1	1	GG	1,017 (1,066)*	498,8 (533,8)*	- (+7,0)*	39,7 (42,5)*
1	1	GL	1,013	492,8	-1,2	39,2
0,5	0,5	GG	1,014 (1,060)*	373,9 (418,4)*	-25,0 (-16,1)*	59,5 (66,6)*
0,5	0,5	GL	1,009	380,9	-23,6	60,5
0,5	1,375	GG	1,007	376,1	-24,6	59,9
0,5	1,375	GL	1,006	373,6	-25,2	59,4
0,5	5	GG	(1,020)*	(380,9)*	(-23,6)*	(60,5)*
0,5	5	GL	(0,996)*	(344,4)*	(-31,0)*	(51,6)*
0,25	0,25	GG	1,001 (1,047)*	243,6 (274,0)*	-51,1 (-45,1)*	77,5 (87,4)*
0,25	0,25	GL	0,995	245,9	-50,7	78,3

(...)* = Messung mit einer zweiten Zelle aus der gleichen Charge.

In den Kapiteln 5.5.2.1 und 5.5.2.4 wurde von einem starken Anstieg des Widerstands bei hohen Stromdichten berichtet, der charakteristisch bei einer segmentbezogenen Brenngasausnutzung von 10-14 % stattfand. Dies heißt im Umkehrschluss, dass auch entlang des Strömungsweges, aufgrund der Verringerung des H₂-Anteils im Brenngas, die maximalen Leistungsdichten bei hohen Brenngasausnutzungen zurückgehen. Aufgrund der nicht idealen Parallelschal-

tung der Segmente (vgl. Kapitel 4.3) wird außerdem die Limitierung an den Segmenten am Brenngasausgang zuerst erreicht. Im Praxisfall wäre aufgrund der Aufteilung des Stroms nach den Innenwiderständen mit einem gleichzeitigen Erreichen der Limitierung zu rechnen (vgl. Kapitel 4.3). Da die Strömungsgeschwindigkeiten des Brenngases im Aufbau bei Referenzbedingungen schnell (1,51 m/s bei Standardgasflüssen, 800°C) und somit die Verweilzeiten kurz (0,066 s) sind stellt sich kein Gleichgewicht zwischen Bulkkonzentration und Dreiphasengrenze ein, das eine vollständige elektrochemische Umsetzung des Brenngases erlaubt. Die Limitierung erfolgt über einen der postulierten Reaktionsschritte und wird stark von einem diffusiven Anteil oder einem Adsorptionsanteil bestimmt (Adsorption an YSZ, Oberflächendiffusion in YSZ oder Volumendiffusion durch eine Gasgrenzschicht um die Elektroden). Der Wert für die segmentbezogene Brenngasausnutzung zeigt sich den vorherigen Überlegungen entsprechend strömungsgeschwindigkeitsabhängig. Bei halben Volumenströmen (halber Strömungsgeschwindigkeit) kommt es zu einem Anstieg des Werts auf 16-19 %, bei viertel Gasvolumenstrom auf 22-29 %. Auswirkungen sind unter anderem höhere Brenngasausnutzungen bei dem gewünschten Spannungswert (0,7 V). Die bestimmten limitierenden Brenngasausnutzungen müssen für jede Zelle neu bestimmt werden, da der Wert material- und aufbauabhängig zwischen den verschiedenen Zellen variieren kann. Da die Bestimmungsmethode auf der Ableitung des nicht sehr exakten 6. Polynoms zur Approximation der $U(i)$ -Kennlinie und auf einer optischen Ermittlung des Anstiegsbereichs beruht, ist von einem hohen Fehler auszugehen. Die optische Bestimmungsmethode wurde benutzt, da aufgrund der geringen Datenmengen noch keine zuverlässige mathematische Funktion abgeleitet werden konnte.

Um einen besseren Eindruck von den lokalen Verhältnissen bei den verschiedenen Strömungskonfigurationen zu erhalten, sei auf Abbildung 6-1 verwiesen. Die dortige Darstellung der mittleren Werte beruht auf einer Mittelung aller Segmente am Brenngaseingang, bzw. an einem anderen äquivalenten Punkt der Zelle oder der gesamten Zelle. Die gebildeten Differenzen beziehen sich auf die Differenz der Segmente am Ein- und Ausgang. Bei einer Verringerung des Volumenstroms kommt es bei derselben integralen Zellspannung zu einer Erhöhung der Differenz der Spannungen und Stromdichten. Die Brenngasausnutzung steigt gleichzeitig an, während die Leistungsdichten rückläufig sind. Die niedrigsten Werte zeigen allgemein die Ecksegmente am Brenngasausgang. Dass die Spannungsdifferenzen stark ansteigen ist auch hier auf die nicht ideale Verschaltung zurückzuführen. Eine ideale Verschaltung würde höhere Differenzen in den Stromdichten, jedoch niedrigere in der Spannung bedingen (vgl. Kapitel 4.3).

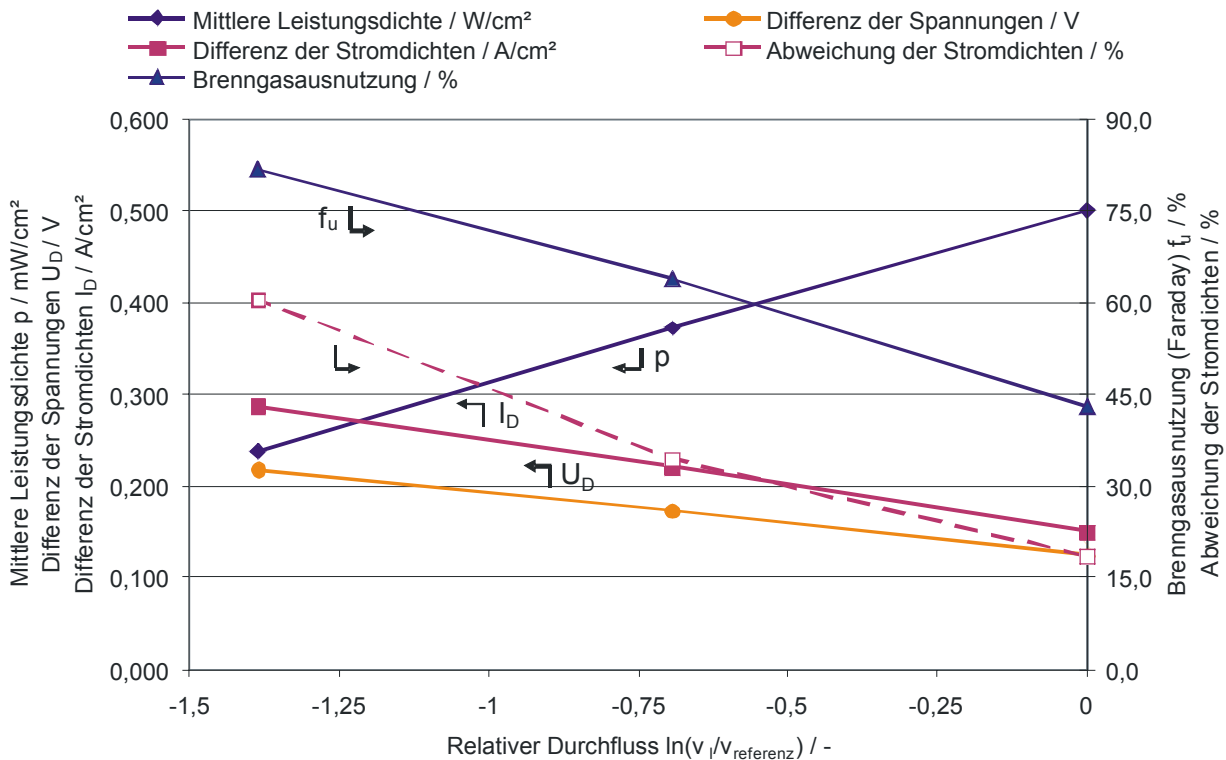


Abbildung 6-1: Vergleich der mittleren Leistungsdichten, der Brenngasausnutzung (Faraday), der Differenzen zwischen den mittleren Werten der Stromdichte und der Spannung an Brenngasein- und Brenngasausgang einer anodengetragenen Zelle bei Variation der Durchflüsse. Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Integrale Zellspannung: 0,65 V.

Durch die Gegenüberstellung des Verhaltens der Segmente vom Brenngasein- zum -ausgang bei verschiedenen Gasvolumenströmen wird eine orts aufgelöste Aussage ermöglicht. Der Anstieg des Leistungsdichtegradienten für eine ausgewählte Segmentreihe, die das tendenzielle Verhalten aller Segmentreihen abbildet, findet sich entsprechend in Abbildung 6-2. Dort kann insbesondere gesehen werden, dass bei viertel Referenz-Gasvolumenstrom ein deutlicher Leistungsdichtegradient entlang des Gaskanals auftritt. Die starke Abnahme der Stromdichte konnte bereits bei einigen Untersuchungen sowohl modelltechnisch als auch experimentell gezeigt werden [37, 50, 201, 204, 217, 237, 336, 337]. Da das Segment 16 außerdem leckbehaftet war, weist es auch schon zu Beginn der Messungen eine starke Leistungsverminderung auf. Bei vollständig dichten Zellen verbleibt das Leistungsniveau bei Referenzgasvolumenströmen an alle Segmenten auf nahezu einheitlichen Niveau (vgl. Abbildung 5-12, 5 % Leistungsunterschied zwischen bestem und schlechtestem Segment). Bei der Betrachtung der innerhalb eines Stacks auftretenden Gradienten, konnten bei einer Brenngasausnutzung von 88 % in einem 5-Zellenstack nur Abweichungen zwischen 5,6 % oder 8,2 % zwischen den verschiedenen Zellebenen in zwei unabhängigen Tests gefunden werden [338]. Offensichtlich überträgt sich das Verarmungsphänomen in einem Stack gleichmäßig auf die verschiedenen Ebenen und führt bei einer gleichmäßigen Anströmung zu einer weitergehenden Homogenität zwischen den Ebenen. Innerhalb einer Ebene ist ebenso wie hier von starken Leistungsgradienten auszugehen.

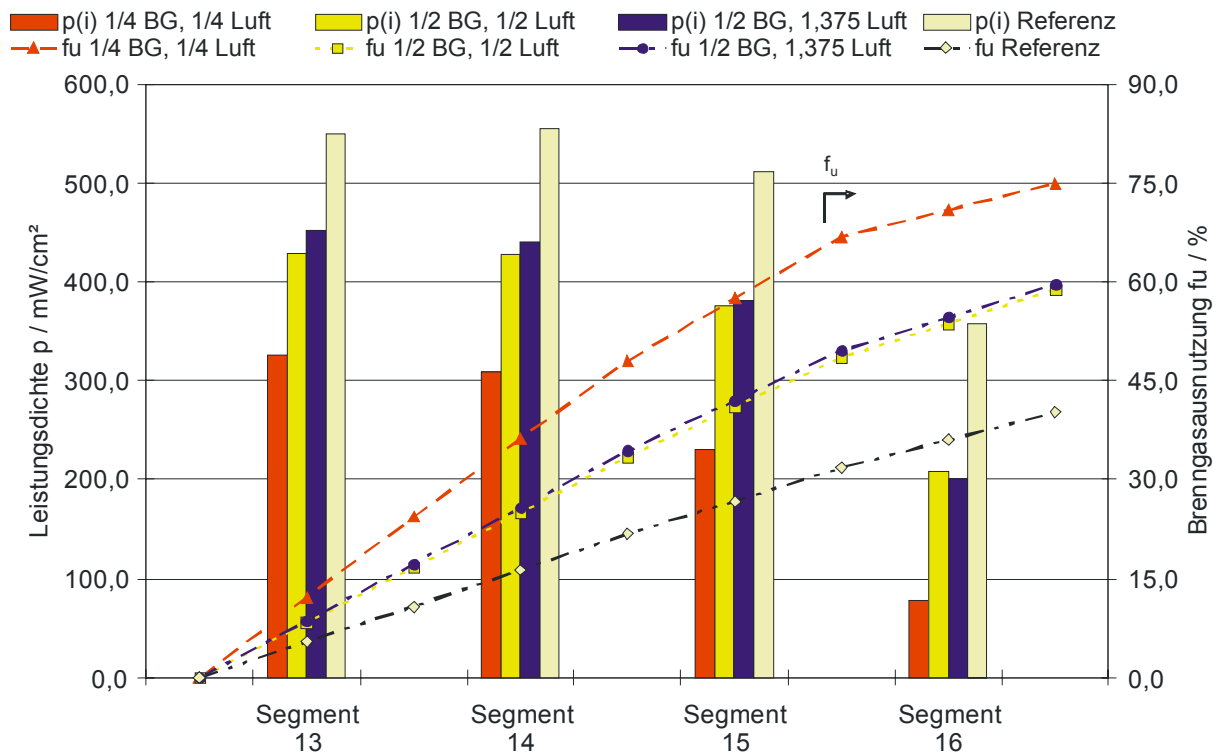


Abbildung 6-2: Leistungsichte- und Brenngasausnutzungsverteilung entlang des Strömungsweges einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei 800 °C. Integrale Zellspannung: 0,7 V.

Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O (Brenngas [BG]), 0,08 SlpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 13. Die Referenzbedingungen werden durch 1 BG und 1 Luft dargestellt.

Der Grund für die Leistungsabnahme bereits bei mittleren Stromdichten, ohne den Limitierungsbereich zu erreichen, ist hauptsächlich bei dem mittelfrequenten Widerstand R_2 zu finden. Der hochfrequente Widerstand R_1 zeigte eine leichte Abnahme, der niederfrequente Widerstand verändert sich nahezu nicht. In Abbildung 6-3 ist die Änderung des Widerstands und der Hochzahl des Widerstands R_2 dargestellt. Es kann gesehen werden, dass es zu einem exponentiellen Anstieg bei einer Verringerung der Gasvolumenströme kommt. Der Prozess wurde im Kapitel 5.5 neben einem überlagerten Kathodenprozess auch einem Diffusionsprozess in der Anodenstruktur bzw. durch eine Gasgrenzschicht zugeschrieben. Entsprechend hatte sich auch die Hochzahl des CPEs in Kapitel 5.5.2 bei hohen Umsetzungsgraden, die mit geringen Wasserstoffanteilen einhergehen, der Zahl 0,5 angenähert. Eine Hochzahl von 0,5 wird mit einem Warburelement verbunden, das einen Diffusionsprozess abbildet [99, 339]. Entsprechend kann es auch bei der Verringerung der Gasdurchflussmenge bei konstanter Belastung zu einer Erhöhung des Brenngasumsatzes und zu einer Annäherung der Hochzahlen an einen Wert von 0,5 kommen. Der gleichzeitige Anstieg des Prozesses R_2 könnte mit der in Kapitel 5.5.2.4 angesprochenen Erhöhung des Wassergehalts und der damit verbundenen Verringerung des effektiven Diffusionskoeffizienten an der Anode [55] einher gehen. Außerdem macht sich die bereits in Kapitel 5.5.2 beobachtete Erhöhung des Widerstands bei einem geringeren Wasserstoffanteil bemerkbar. Bei einer Korrektur der Messdaten entsprechend der abgeleiteten Wasserstoffabhängigkeit (vgl. Kapitel 5.5.2.1 und Tabelle 7-1), die hier nicht dargestellt ist, verringert sich der Unterschied zwischen den Segmenten spürbar. Die Widerstandsänderung geht dann nahezu ideal in einen logarithmischen Anstieg über. An Segment 5 könnte ein positiver Wasserdampfeffekt, wie er in Kapitel 5.5.2.4 angedeutet ist, dominieren. An Seg-

ment 8 hingegen sollte durch den von Beginn an hohen Wassergehalt, der auf eine geringere Gasdichtigkeit am Segment hindeutet, ein anderer Effekt wirken. Dieser wird der Änderung der Gasatmosphäre zugeschrieben. Bei einer Viertelung der Gasmenge ändert sich die mittlere Brenngaskonzentration an Segment 8 von 42,9 % auf 28,1 %. Dabei steigt der Widerstand um 10,7 % an. Wird nun die Änderung des Diffusionskoeffizienten aufgrund des veränderten Wassergehalts in der Atmosphäre nach Finkenwirth angesetzt [55], dann folgt daraus eine theoretische Änderung des Widerstandsanteils von 6,5 %. In dieser Arbeit wurden andere Texturen als bei Finkenwirth verwendet. Diese haben auf den Koeffizienten einen deutlichen Einfluss [44], weshalb die Größenordnung der Änderung als passend erscheint. Die gleichzeitige, spürbare Änderung der Hochzahl erschwert allerdings die Beurteilung. Der überlagerte Kathodeneffekt, der nach den vorherigen Untersuchungen vom Sauerstoffpartialdruck im Kathodengas unabhängig ist, verliert bei geringeren Volumenströmen zunehmend an Bedeutung (vgl. Kapitel 5.5.2.2 und 5.5.4). Damit ist von keinem LSCF-Kathoden-Beitrag zur Widerstandserhöhung bei Gasvolumenstromvariation auszugehen.

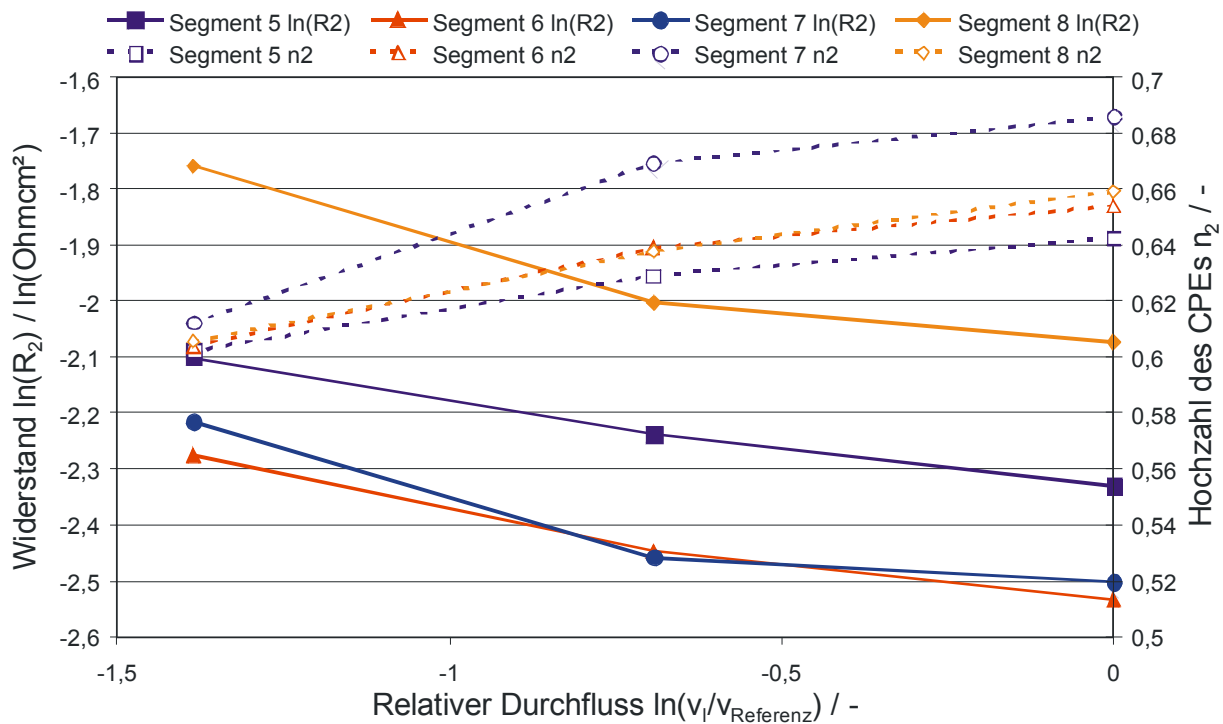


Abbildung 6-3: Veränderung des mittelfrequenten Widerstandsanteil (R_2) und der Hochzahl des CPEs einer anodentragenden Zelle mit LSCF-Kathode bei Variation der Gasmenge. Belastung: 200 mA/cm². Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SIpM/cm² Luft. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 5.

Hier nicht dargestellt sind Vergleiche von Einzelsegmentmessungen und den Impedanzmessungen an der gesamten Zelle. Während sich die Einzelsegmente bei der Erniedrigung der Gasvolumenströme nur durch die Änderung des mittelfrequenten Prozesses auszeichnen, erscheint im Gesamtspektrum zusätzlich eine signifikante Erhöhung des niederfrequenten Prozesses bzw., je nach Zelle, sogar ein zusätzlicher Prozess. Dieser zusätzliche Prozess resultiert jedoch nur aus der Überlagerung der Spektren der Einzelsegmente, deren Prozesse sich im Frequenzbereich bei Abnahme der Gasmenge immer deutlicher unterscheiden. Außerdem erreichen die Prozesse R_2 und R_3 der beiden Ecksegmente 4 und 16 des Brenngasausgangs stark

erhöhte Niveaus, die die Gesamtimpedanz der Zelle beeinflussen. Durch den Vergleich wird offensichtlich, dass Impedanzmessungen bei hohen Brenngasausnutzungen nur an Einzelsegmenten sinnvoll sind, da in der Gesamtzelle eine Überlagerung der Effekte auftritt. Damit wird die Notwendigkeit der Konstanz der Versuchsbedingungen entlang der Zelle bestätigt und auf eine zukünftige Erhöhung der Segmentanzahl entlang des Strömungsweges abgezielt, die mit einer weiteren Minimierung der Variation des Brenngasanteils an einem Segment einher gehen würde. Gleichzeitig würden damit bei Konstanz des ASR auch die absoluten Widerstandsanteile der Segmente ansteigen, wodurch Effekte der nichtidealen Parallelschaltung der Segmente (Vgl. Kapitel 4.3) weiter verringert würden.

Abweichende Ergebnisse gegenüber den bisher diskutierten anodenträglichen Zellen wurden bei einer elektrolytgetragenen Zelle (mit 46 μm Anodendicke) erzielt. Der limitierende Bereich tritt bei dieser Zellart nicht in Erscheinung. Viel mehr wird die Zelle bis zu hohen Stromdichten von den „normalen“ Widerstandsveränderungen bestimmt. Selbst bei viertel Referenz-Gasvolumenstrom ist kein „Abknicken“ der $U(i)$ -Kennlinie (vgl. Kapitel 5.5.2.2) bei hohen Stromdichten und damit auch kein rapider Widerstandsanstieg feststellbar. Damit erscheint es wahrscheinlich, dass die Anodenstruktur einen deutlichen Einfluss auf den Widerstand R_3 nimmt und die Adsorptionskinetik bei einer Unterschreitung einer Grenzkonzentration an der Elektrode wesentlich langsamer verläuft, eventuell sich sogar der Mechanismus verändert. Alternativ könnte auch die Verwendung von Ni/GDC anstatt des Ni/YSZ als Anodenmaterial der elektrolytgetragenen Zelle für diese Beobachtung maßgeblich sein. GDC besitzt eine höhere ionische Leitfähigkeit als YSZ, eine elektronische Leitfähigkeit in reduzierenden Atmosphären und ermöglicht einen Kohlenwasserstoffbetrieb mit verringertem Risiko zur Kohlenstoffablagerung [340]. Damit könnte die Dreiphasengrenze weiter ausgedehnt sein als dies bei Ni/YSZ-Anoden der Fall ist und eine Diffusionslimitierung nicht in Erscheinung treten. Ein experimenteller Nachweis konnte hierfür nicht erbracht werden.

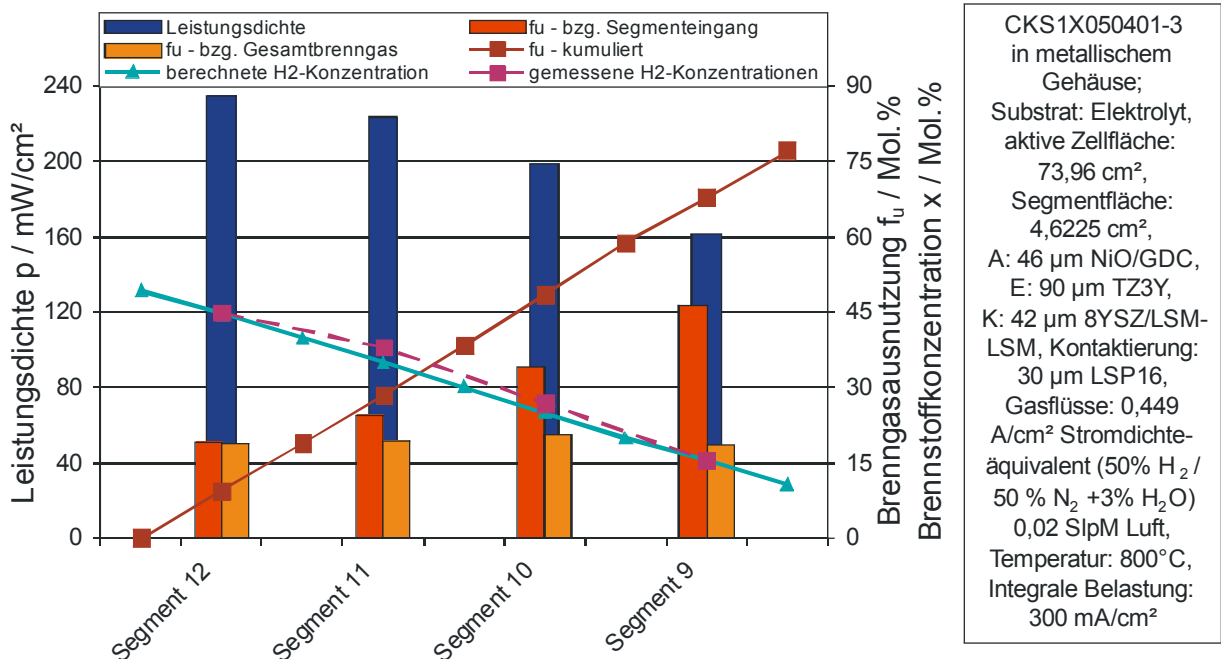


Abbildung 6-4: Betrachtung der Leistungsdichte, verschiedener Brenngasausnutzungen und gemessener und berechneter Brenngaskonzentrationen entlang des Strömungsweges bei viertel Referenzgasvolumenströmen bei einer elektrolytgetragenen Zelle. Der Brenngaseintritt erfolgt an Segment 12. Gegenstromdesign.

In Abbildung 6-4 ist eine Segmentreihe einer elektrolytgetragenen Zelle bei viertel Referenz-Gasvolumenstrom und einer integralen Belastung von 300 mA/cm^2 gezeigt. Die Leistungsdichten gehen bei einer integralen Brenngasausnutzung von über 75 % bezogen auf die Segmentreihe nicht so stark zurück, wie dies in Abbildung 6-2 für die anodengetragene Zelle gesehen werden konnte. Dies geht auf den nicht vorhandenen Limitierungsbereich der elektrolytgetragenen Zelle zurück. Dem entsprechend steigt die segmentbezogene Brenngasausnutzung der elektrolytgetragenen Zelle, berechnet mit den Eingangskonzentrationen an jedem Segment, entlang des Brenngasweges an, während die Brenngasausnutzung mit Bezug auf das in die Segmentreihe einströmende Gas weitgehend konstant ist. Bei den untersuchten anodengetragenen Zellen ist hingegen die segmentbezogene Brenngasausnutzung konstant, während die Brenngasausnutzung bezogen auf den Gaseingang kontinuierlich absinkt.

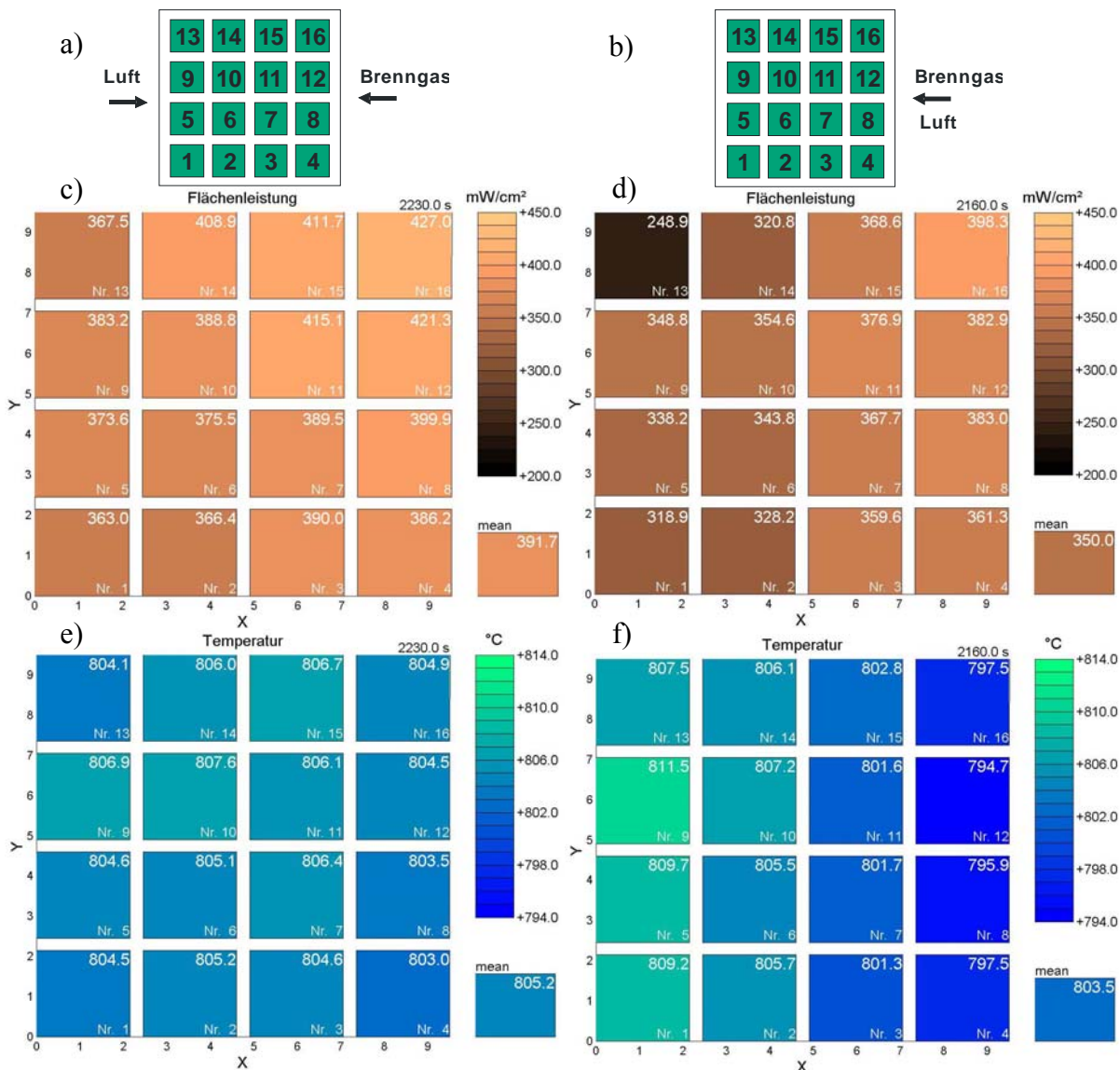


Abbildung 6-5: Vergleich der Leistungsdichte- und Temperaturverteilung einer anodengetragenen Zelle im rein kathodisch segmentierten Design (vgl. Kapitel 3.4, Aufbau 1). Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, 50 % H_2 / 50 % N_2 + 3 % H_2O , $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Integrale Zellspannung: 0,6 V, Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$. a), c), e) Gegenstrom, $f_u = 36,1 \%$. b), d), f) Gleichstrom, $f_u = 32,5 \%$.

Dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Überlegenheit eines bestimmten Strömungsdesigns (-richtung) hat, wird anhand eines Vergleichs des „alten“ segmentierten Designs (Aufbau 1) mit nur kathodisch segmentiertem Messkopf (Kapitel 3.4) und des neuen Designs (Aufbau 2) mit anodisch und kathodisch segmentiertem Messkopf (Kapitel 3.5) deutlich. Der Grund liegt hauptsächlich in der begrenzten Vorwärmung der Gase im „alten“ Design, die teilweise mit Temperaturen von nur 680-750 °C in die Zelle eintreten. Damit wird gezeigt, dass für die Vorteilhaftigkeit eines Designs die äußeren Randparameter, also der Aufbau des Systems, eine bedeutende Rolle spielen.

In Abbildung 6-5 sind die Leistungsdichte- und Temperaturverteilungen einer anodentragenden Zelle mit LSM-Kathode bei Gegen- und Gleichstrom gegenübergestellt. Bei der $U(i)$ -Kennlinie wurden bei Gegenstrom 0,6 V nicht exakt erreicht, weshalb die Bilder bei 0,606 V verwendet wurden. Die Bilder bei Gleichstrom sind bei exakt 0,6 V aufgenommen. Insgesamt ist die mittlere Leistungsdichte bei Gegenstrom (Teilbilder a), c), e)) um mehr als 10 % gegenüber dem Gleichstromfall erhöht. Die Leistungsdichte geht insbesondere am Brenngasausgang stärker als an den anderen Segmenten zurück [200]. Erfolgt nun die Betrachtung der Temperaturen bei der Umkehrung der Strömungsrichtung fällt auf, dass im Gleichstromfall (Teilbild f)) am Brenngasausgang höhere Temperaturen vorliegen als bei Gegenstrom und am Brenngaseingang niedrigere. Die Temperaturen bei Gegenstrom sind im Mittel unwesentlich um 1,7 °C höher als bei Gleichstrom, jedoch sind auch die Differenzen mit maximal 4,1 °C wesentlich geringer als bei Gleichstrom (16,8 °C). Höhere Temperaturdifferenzen innerhalb der Zelle beim Gleichstromdesign in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ wurde auch von verschiedenen anderen Autoren beobachtet [56, 341]. Der Vorteil des Gleichstromdesigns ist lediglich, dass die Gradienten kontinuierlich vom Gasein- zum Gasausgang ansteigen, was eine gleichmäßigere Eigenspannungsverteilung ermöglicht [342, 343]. Die hohen Temperaturgradienten können nämlich aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien (Elektrolyt, Elektroden) und der Einspannung ins metallische Gehäuse zu thermisch induzierten mechanischen Spannungen führen. Die Temperaturen sind positiv mit der Leistungsdichte korreliert (vgl. Kapitel 5.5.2.3). Dies ist bei Zellen mit LSM-Kathode stärker ausgeprägt als bei Zellen mit LSCF-Kathode. Aufgrund der Temperaturverteilung sollte deshalb ein Ausgleich der Effekte „Verschlechterung der Reaktionskinetik bei Wasserstoffabnahme“ (vgl. Kapitel 5.5.2) und „Verbesserung der Kinetik bei Temperaturanstieg“ erfolgen. Gleichzeitig sollte die Kühlung am Brenngaseingang eine Homogenisierung der Leistungsdichten bedingen. Dies ist hier nicht der Fall, womit auch der positive Effekt des Gleichstrom-Designs hinsichtlich der Leistungsverteilung und der Brenngasausnutzung, der in vielen theoretischen Studien ermittelt wurde, zu hinterfragen ist. Für die schlechtere Leistung bei Gleichstrom ist teilweise eine um 17 mV geringere integrale OCV verantwortlich. Eine niedrigere OCV ist nach Kapitel 5.4 mit einem höheren Wassergehalt verbunden. Die geringere OCV an dem Ecksegment 13 (0,993 V) und dem angrenzenden Segment 14 (0,990 V) übt insbesondere an Segment 13 einen deutlichen Effekt auf die Leistungsdichte aus, die im Gleichstromfall gegenüber dem Gegenstromfall um 118,6 mW/cm² verringert ist. Auf die Gesamtfläche bezogen ist dieser Effekt jedoch nur für eine Verringerung der Leistungsdichte von 7,4 mW/cm² verantwortlich und kann deshalb nicht als Erklärung für die deutliche Leistungsverringerung im Gleichstromfall herangezogen werden. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu den Modellergebnissen von Recknagle, der bessere Ergebnisse mit dem Gleichstromdesign erzielt hat [343]. Die Überlegenheit eines Designs gegenüber dem anderen in Bezug auf die

Homogenität der Leistungsdichten ist folglich stark von den gewählten Randparametern abhängig [56, 342].

Insgesamt kann anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse festgehalten werden, dass bei einer deutlichen Kühlung der Zelle durch den Gasvolumenstrom, wie sie innerhalb einer APU je nach Vorwärmung der Gase auftreten kann, das Gegenstromdesign dem Gleichstromdesign sowohl in der Homogenität der Temperaturen als auch der Leistungsdichten überlegen ist. Damit erfüllt ein Gegenstromdesign die besten Voraussetzungen für die Vermeidung kritischer elektrischer Potenzialdifferenzen bzw. elektrischer Spannungen an einigen Segmenten bei hohen Brenngasausnutzungen (vgl. Kapitel 6.1.1). Eine abschließende Erklärung aller Phänomene kann durch die Beschreibung der elektrochemischen Prozesse der Zelle (Kapitel 5.5) aufgrund der Verwendung einer LSM- statt der hier detailliert beschriebenen LSCF-Kathode nicht erfolgen.

Erfolgt nun die Verwendung des neuen Designs (Aufbau 2) mit anodisch und kathodisch segmentierten Messkopf (Kapitel 3.5) können bei hohen Brenngasausnutzungen andere Beobachtungen gemacht werden. Wie dies bereits in Tabelle 6-1 gesehen werden konnte sind die Leistungsdichten bei Gleich- und Gegenstrom bei vorgewärmtem Gas in einem weiten Bereich der Brenngasausnutzung nahezu gleich. Auch in Abbildung 6-6 kommt zum Ausdruck, dass bei Gegenstrom (Teilbilder a), c), e)) und bei Gleichstrom (Teilbilder b), d), f)) nahezu gleiche Leistungsdichten erzielt werden und ein kontinuierlicher Abfall von Brenngas-eingang (Segmente 1, 5, 9, 13) zu Brenngasausgang (Segmente 4, 8, 12, 16) stattfindet. Die Unterschiede sind im Mittel mit $2,3 \text{ mW/cm}^2$ bei $0,65 \text{ V}$ marginal. Zwischen den beiden mittleren Temperaturniveaus ist nur ein geringfügiger Unterschied von $1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ festzustellen. Der Effekt aus diesem Temperaturunterschied ist jedoch zu vernachlässigen. Die Temperaturverteilung ist bei beiden Strömungsführungen gleich, was auf die Gaseintrittstemperaturen von $780\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ in die Zelle zurückzuführen ist. Das Thermoelement des Segments 8 ist mit einer Temperaturmessung direkt im Kanal ausgestattet (vgl. Kapitel 3.5 - Kontaktwiderstandsmessaufbau) und zeigt aufgrund der direkten Gasanströmung eine verminderte Temperatur gegenüber den anderen Thermoelementen. Auch die Leistungsdichteverteilung ist nur unwesentlich von der Gasströmungsrichtung beeinflusst, wobei die geringfügigen Abweichungen auf den Aufbau zurückzuführen sein könnten. Im Aufbau liegen normalerweise zwei Einström- und eine Ausströmöffnungen im Bereich der Gasverteiler vor. Bei der Umstellung der Gasströmung während des regulären Gegenstrombetriebs werden die Ein- und Ausgänge vertauscht, womit auch die Verteilung in den Gasverteilern beeinflusst sein kann. Eine Überprüfung dieses Effekts durch Simulation erfolgte in dieser Arbeit nicht. Allgemein ist die Brenngasumsetzung entlang des Strömungsweges wichtiger für die Leistungsdichteverteilungen.

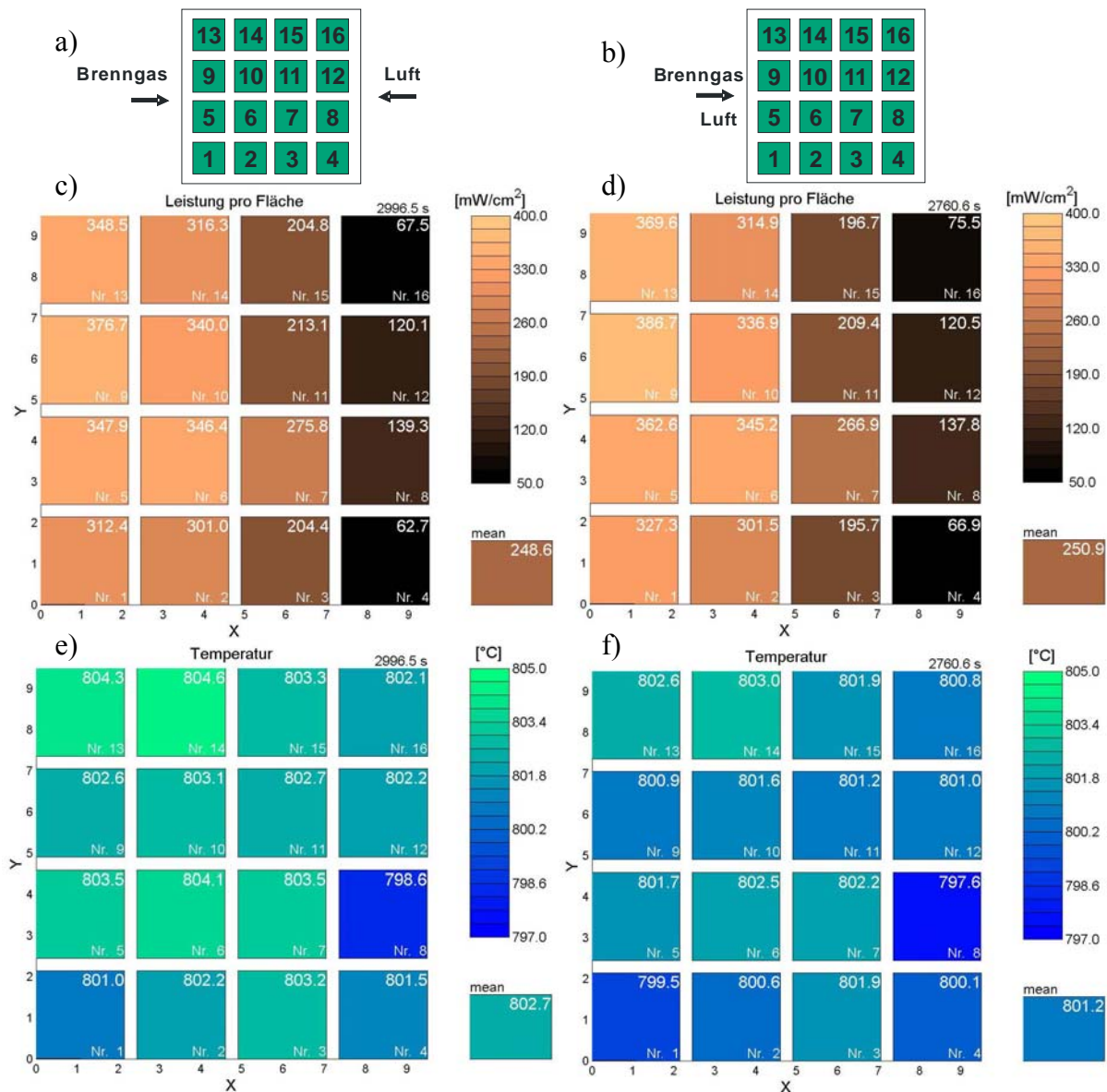


Abbildung 6-6: Vergleich der Leistungsdichte- und Temperaturverteilung einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode im beidseitig segmentierten Design (vgl. Kapitel 3.5). Gasflüsse: $0,449 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $50 \% \text{ H}_2 / 50 \% \text{ N}_2 + 3 \% \text{ H}_2\text{O}$, $0,02 \text{ SlPM/cm}^2$ Luft. Integrale Zellspannung: $0,65 \text{ V}$, Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$. a), c), e) Gegenstrom, $f_u = 81,7 \%$. b), d), f) Gleichstrom, $f_u = 82,2 \%$.

Wird hingegen eine Kühlung in dem neuen Design durch eine Erhöhung des Luftvolumenstroms bei gleichzeitiger Konstanz der Brenngasvolumenströme herbeigeführt (vgl. Tabelle 6-1) dann kommt es erneut zu einer relativen Vorteilhaftigkeit des Gegenstromdesigns. Damit ist die Sensibilität der Vorteilhaftigkeit eines Strömungsdesigns erneut bestätigt [56]. Es sei allerdings auf die Ausführung zu Beginn dieses Kapitels verwiesen, bei denen ein Einfluss der Strömungsrichtung auch auf die Gasleckage und damit auf die Zellspannung festgestellt wurde. Entscheidend ist jedoch, dass geringere Leistungen beim Gleichstromdesign mit hohem Luftüberschuss bei allen untersuchten Zellen gleichermaßen aufgetreten sind und somit entweder systembedingt auf den Aufbau zurückzuführen sind oder wirklich auf die Vorteilhaftigkeit des Gegenstromdesigns hindeuten. Eine abschließende Bewertung kann deshalb, aufgrund des vorgegebenen Designs, nicht vorgenommen werden. Allerdings erscheint eine zukünftige Betrachtung bei geänderter Einströmgeometrie (modifizierter Gaszwischenraum, geänderter

Einströmquerschnitt; vgl. Kapitel 3.4) als interessant und kann aufgrund des modularen Designs durch einen einfachen Austausch der Kopfplatte realisiert werden (vgl. Kapitel 3.5).

6.1.1 Kritische Zellbedingungen und Stabilität der Elektroden

Bei einem Betrieb der Zelle bei hohen Brenngasausnutzungen steigt zunehmend in Richtung des Brenngasausgangs der H_2O -Gehalt an. Gleichzeitig nimmt der H_2 -Anteil ab. Wie bereits in Kapitel 5.5.6 gesehen werden konnte, kann eine Spannung bestimmt werden, bei der die Umwandlung von NiO in Ni bzw. umgekehrt stattfindet. Dabei sind jedoch die Bedingungen an der Anodenseite, also das dortige elektrochemische Gleichgewicht, maßgebend. Das elektrochemische Gleichgewicht wird durch den Sauerstoffpartialdruck an der Anodenseite, der wiederum aus dem Verhältnis von Wasserdampf zu Wasserstoff bestimmt wird, und die Anodenspannung ermittelt (Basis Gleichungen 2-18). Die Auflösung der zugrunde liegenden Gleichungen gibt Auskunft über die Stabilität der Elektrode bzw. der Tendenz zur Reoxidation der Anode. In der vorliegenden Arbeit wird nur die Gesamtspannung der Zelle gemessen, die Potentiale der einzelnen Elektroden sind nicht bekannt.

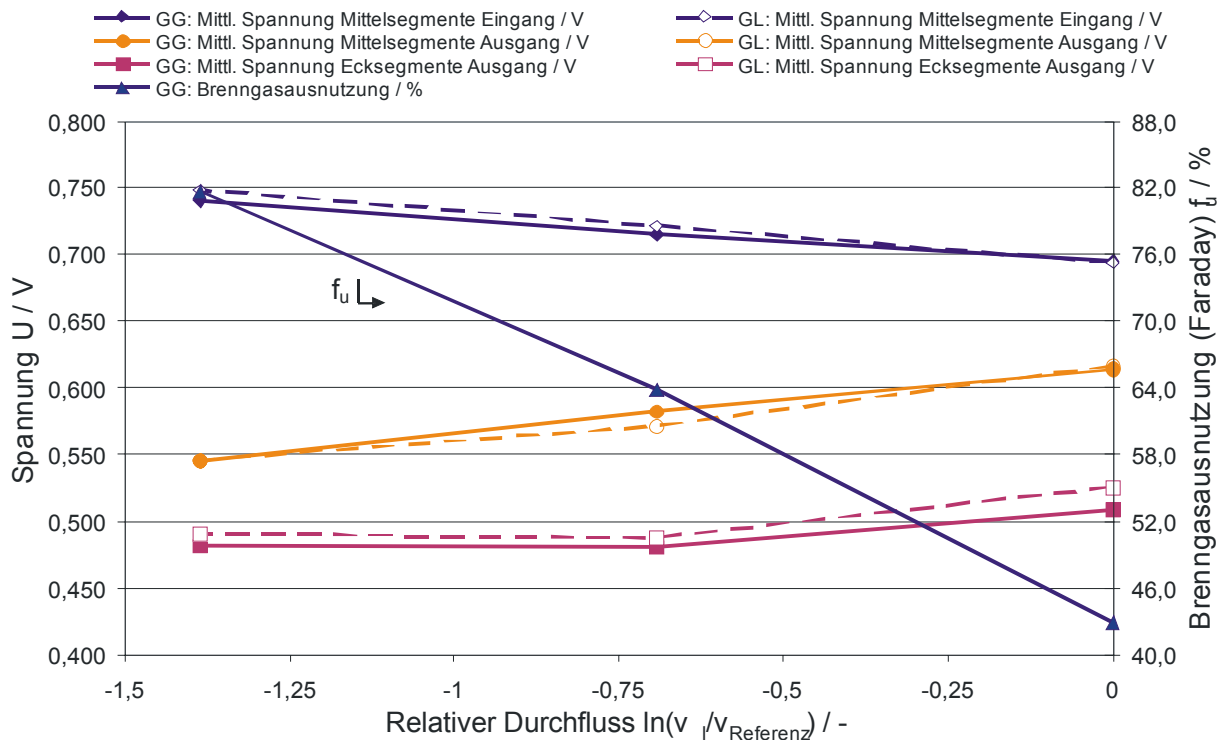


Abbildung 6-7: Abhängigkeit der Spannungen der Segmente am Brenngasein- und Brenngasausgang einer anodengetragenen Zelle von der Brenngasausnutzung (Faraday) und dem Strömungsdesign bei Variation der Durchflüsse.

Gasflüsse bei Referenz: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $50 \% \text{ H}_2 / 50 \% \text{ N}_2 + 3 \% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Integrale Zellspannung: $0,65 \text{ V}$.

In Abbildung 6-7 sind die Spannungsniveaus und die zugehörigen Brenngasausnutzungen bei Gleich- und Gegenstrom bei verschiedenen relativen Durchflüssen gegenübergestellt. Bei einer Verringerung der Gasvolumenströme und einer mittleren Zellspannung von $0,65 \text{ V}$ steigt die Zellspannung an den Eingangssegmenten deutlich an, während die Spannung an den Ausgangssegmente deutlich zurückgeht. Die mittleren Segmente am Brenngasausgang (Segmen-

te 8, 12) zeigen dabei einen Rückgang der Spannung von 0,62 V auf 0,55 V bei Rückgang des Gasvolumenstroms auf viertel Referenz-Gasvolumenstrom. Die Ecksegmente am Brenngasausgang zeigen insgesamt das niedrigste Spannungsniveau und gehen bis auf einen Spannungswert von unter 0,50 V zurück. Zwischen Gleich- und Gegenstrom sind keine wesentlichen Unterschiede feststellbar.

Nachdem in Kapitel 5.5.6 bereits die Reduktion und die Kornvergrößerung als Mechanismen der Degradation der Anode beschrieben wurden soll im Folgenden nun der Fokus auf die Reoxidation des anodenseitigen Nickels zu Nickeloxid gelegt werden. Die Reoxidation der Anode führt zu einer Änderung der Anoden-Nickelstruktur [344-346]. Ein Reoxidationsrisiko liegt vor, wenn der Sauerstoffpartialdruck an der Anode größer ist als der kritische Sauerstoffpartialdruck nach Gleichung 5-9, der aus dem Ni/NiO-Gleichgewicht folgt. Für eine dichte Zelle hat Larrain in seinen Simulationen bei keiner Brenngasausnutzung ein Reoxidationsrisiko finden können [335]. Ist hingegen ein Sauerstoffeintritt auf die Anodenseite möglich, muss die maximale Brenngasausnutzung auf den Bereich um 80-93 % limitiert werden. Die experimentelle Praxis widerspricht dieser Vorstellung teilweise, was jedoch auch auf eine Undichtigkeit der betrachteten Systeme zurückgeführt werden kann. Dies bedeutet wiederum einen Sauerstoffübertritt auf die Anodenseite.

Verschiedene Autoren haben von kritischen Zellspannungsniveaus der Gesamtzelle berichtet. So konnten Koch et al. [321] ein Spannungsniveau von 700-750 mV bei 750 °C und 850 °C als kritisch für den Zellbetrieb identifizieren. Dies korreliert mit dem Nernstschen Spannungsniveau des Ni-NiO-System von 0,702 V bei 800 °C (vgl. Kapitel 5.5.6). Guindet et al. führten Versuche von Anoden mit verschiedenen $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Verhältnissen durch [300]. Dabei stellten sie bei hohen Überspannungen eine Bildung von NiO fest. Bei einer weiteren Erhöhung der Überspannung wurde ein kompletter oberflächlicher Überzug der Ni-Elektrode mit Nickeloxid erreicht. Dadurch erhöhte sich der elektrische Widerstand signifikant und die Reaktion fand folgend an der NiO/YSZ-Grenzfläche statt. Kohlmüller berichtet von einer oberflächlichen Oxidation des Nickels bei Unterschreitung des Nickel/Nickeloxid-Gleichgewichtspotenzials bei symmetrischen Anoden in einem 50% $\text{H}_2/50\text{ H}_2\text{O}$ -Gemisch [172]. Dadurch kommt es zu einer Hysterese bei der Polarisation. Eine Oxidation und folgende Reduktion ist außerdem zu vermeiden, da diese zu einer Kornvergrößerung des Nickels führt [317], was sich in einer Erhöhung der Degradation der Zelle ausdrückt (vgl. Kapitel 5.7). Oxidierende Bedingungen müssen weiterhin vermieden werden, da diese zu einer Verwölbung der Zelle bzw. zum Auftreten von mechanischen Spannungen und im schlechtesten Fall zu einem Defekt der Zelle durch Risse führen können [316]

Die Abhängigkeit der Degradation von der Spannung und insbesondere vom Wassergehalt (Kapitel 5.7) konnte auch in dieser Arbeit gesehen werden. Deshalb ist es wichtig, unter Beachtung des Ni-NiO-Gleichgewichts die Gesamtzellspannung oberhalb von ca. 0,70 V zu belassen. Dies korreliert mit dem Spannungsniveau von Koch et al. [321]. Die Spannungsdifferenzen zwischen den Segmenten sind überwiegend messaufbaubedingt (vgl. Kapitel 4.3), weshalb deutliche Spannungsdifferenzen in unsegmentierten Zellen nicht zu erwarten sind. Viel mehr werden diese durch deutlichere Unterschiede in der Stromdichteverteilung ausgeglichen. Es ist deshalb mit einer stärkeren Beeinflussung der Brenngasausgangssegmente durch den Wassergehalt als durch die lokale Spannung zu rechnen. Deshalb besteht insbesondere bei den Brenngasausgangssegmenten und bei hohen Brenngasausnutzungen die erhöhte Gefahr einer Reoxidation der Anode, was wahrscheinlich auch bei der Zelle in Abbildung 5-39 zu einer erhöhten Degradation des Ecksegments 16 führte.

6.2 Regelstrategien

Im Kapitel Regelstrategien werden praxisgerechte Messungen bzw. aus diesen abgeleitete Betriebsweisen vorgestellt. Die Ergebnisse dieses Kapitels sollen vor allem für die Wahl von optimalen Betriebsparametern und zur Auslegung von Regelsystemen und der Gasaufbereitung/ Reformierung in Kraftfahrzeugen dienen. Regelstrategien für ein solches System sind beispielsweise im Bereich von Lastwechseln [347-349], beim Aufheizen [341, 350, 351] und für Kohlenwasserstoffbetrieb [352] erforderlich.

Im ersten Teilkapitel werden deshalb schnelle Lastwechsel bei Standardgasgemischen durchgeführt. Die Annahme dabei ist, dass die Brennstoffzelle ohne Zwischenspeicher als APU direkt in das Bordnetz einspeist. Aufgrund der direkten Kopplung von Stromquellen- und -senken kommt es dadurch zu abrupten elektrischen Lastwechseln, z. B. durch Betätigung der Fensterheber oder An- oder Abschalten der Klimaanlage. Das System soll dabei möglichst bei einer hohen Brenngasausnutzung betrieben werden, damit eine hohe Effizienz erreicht wird. Dem Kerngedanken eines praxisnahen Regelsystems folgend werden neben dem Lastwechsel nur Gasmengenvariationen durchgeführt. Dies folgt aus der logischen Überlegung, dass Reformatgemische entsprechend der Auslegung des Reformers erzeugt werden und die Zusammensetzung nicht kurzzeitig geändert werden kann. Hingegen erscheint die Anpassung des Volumenstroms als sehr kurzfristige, technisch realisierbare Methode zur Erhöhung der von der Brennstoffzelle elektrochemisch umsetzbaren Energiemenge. Bei der Änderung des Gasvolumenstroms kommt es in einem realen System aufgrund der gleichzeitigen Veränderung der Bedingungen im Reformier auch zu geringfügigen Konzentrationsänderungen im Gas. Da diese Änderungen aufgrund des in diesem Test nicht vorhandenen Reformers nicht erfasst werden können, sollen diese Gasänderungen vernachlässigt werden. Aus Vereinfachungsgründen wird außerdem auf das 50 % H₂ / 50 % N₂ Standardgasgemisch zurückgegriffen. Untersuchungen beim Betrieb mit idealen Reformaten finden sich ohne gleichzeitigen elektrischen Lastwechsel in Kapitel 6.2.2. Die Lastwechsel entsprechen im ersten Moment einem Störsignal, das das System aus dem Gleichgewichtszustand bewegt. Der neue Gleichgewichtszustand stellt sich abhängig von der Geschwindigkeit der Prozesse in der Zelle ein. Dies kann wenig Millisekunden oder auch einige Sekunden dauern. Diese Effekte sind unabhängig von der Leistungserhöhung durch Erhöhung der Zelltemperatur (vgl. Kapitel 7.1.1), die in einem Zeitbereich von einigen Minuten aufgrund der Reaktionsabwärme einsetzt [51, 56, 348, 353].

In Kapitel 6.2.2 steht dann der Betrieb mit vorreformierten Brenngas durch die Verwendung idealisierter Gasmischungen zur Diskussion. Die Reformierung könnte dabei aus Kerosin, Benzin, Diesel oder direkt aus Methan erfolgt sein. Dabei rücken Fragen wie die bevorzugte Umsetzung von Wasserstoff bzw. die Erreichbarkeit von hohen Brenngasausnutzungen bei einer Zugabe von Kohlenstoffmonoxid zu dem Wasserstoff-/Stickstoffgemisch in den Fokus. Weiterhin soll auf die interne Umsetzung von Methan abgezielt werden, die bei einer entsprechenden Umsetzungsrate die Verwendung eines externen Reformers überflüssig machen würde. Da die Umsetzung ohne hohen Wasserüberschuss (nur 3 % H₂O-Anteil) durchgeführt wird, müssen gleichzeitig Aspekte der Kohlenstoffablagerung und eventuell lokaler Bedingungen beachtet werden, wie dies ähnlich in Kapitel 6.1.1 gesehen werden konnte. Abschließend wird ein Beispiel für eine kohlenstoffbedingte Strukturveränderung einer plasmaspritzten Zelle gezeigt werden.

6.2.1 Transientes Verhalten: Schnelle Lastwechsel

Die Beschreibung des Verhaltens einer Brennstoffzelle bei einer schnellen Änderung der Last beschränkt sich in der Literatur meist auf Phänomene im Zeitbereich von einigen Minuten [51, 56]. Die Betrachtung der Spannungsniveaus und der Vorgänge an verschiedenen Stellen der Zelle im Sekundenbereich oder kleiner wurde bisher kaum publiziert [347].

In der Abbildung 6-8 sind die $U(i)$ -Kennlinien für verschiedene Gaszusammensetzungen dargestellt. Die durchgeführten abrupten, elektrischen Lastwechsel mit den erreichten Spannungsniveaus sind gleichzeitig in der Abbildung hinterlegt. Es kann eine hohe Übereinstimmung zwischen langsamer Belastung bei der $U(i)$ -Kennlinie und bei schnellen Lastwechseln gefunden werden, womit die Validität der $U(i)$ -Kennlinie für das Ableiten von Regelprozessen auch für den kurzfristigen Zeitbereich von einigen Millisekunden bestätigt wird. Lediglich im Bereich hoher Stromdichten der jeweiligen Kennlinie bzw. in dem Bereich der kritischen Brenngasumsetzung (vgl. Kapitel 5.5.2.1 und 6.1) kommt es zu deutlichen Abweichungen zwischen der Kennlinie und den Einzelmesspunkten. Damit wird gezeigt, dass bei hohen Brenngasumsetzungsgraden die $U(i)$ -Kennlinie zur Auslegung eines Systems, das schnellen Lastwechseln unterworfen ist, nicht geeignet ist und dem kurzfristigen Betriebsverhalten bei Lastwechseln Beachtung geschenkt werden muss. Da dieser Bereich durch die Notwendigkeit zur effizienten Betriebsweise besonders interessant ist, werden die Messungen bei hohen Brenngasumsetzungen ausführlicher beschrieben werden. Die mit den laufenden Nummern 1-3 indizierten Pfeile deuten auf eine Abfolge von Regelvorgängen hin. Zum Beispiel könnte das System mit Pfeil 1 angefahren werden und befindet sich dort im Grundlastzustand. Die Zellspannung befindet sich hier über 0,75 V. Das Zuschalten eines Verbrauchers im Kfz bedingt eine höhere Stromdichte und bei den gewählten viertel Referenz-Gasvolumenstrom einen deutlichen Spannungsabfall. Dies ist nicht verwunderlich, da bei diesem Wechsel die Brenngasausnutzung von bereits hohen 80,2 % auf 89,1 % ansteigt. Das vorliegende Spannungsniveau von ca. 0,65 V könnte zu einer erhöhten Degradation der Anode führen (vgl. Kapitel 6.1.1) und sollte deshalb möglichst nicht erreicht werden. Deshalb passt das Regelsystem daraufhin die Gasmenge an und verdoppelt sie im vorliegenden Fall auf die halbe Referenzgasmenge. Folge dessen steigt die Zellspannung auf einen Wert von ca. 0,82 V an und befindet sich damit außerhalb des kritischen Bereichs. Die Brenngasausnutzung halbiert sich entsprechend. Bei einem realen Regelvorgang sollte als entscheidender Regelparameter, neben der Spannung, die Brenngasausnutzung herangezogen werden, da nur durch hohe Brenngasausnutzungen während des gesamten Betriebs eine hohe Effizienz gewährleistet werden kann.

Um einen generelleren Überblick über das Lastwechselverhalten zu bekommen, wurde eine Vielzahl von Kombinationen von Stromdichte und relativem Volumenstrom verwendet, die in Tabelle 6-2 zusammen mit den jeweiligen Brenngasausnutzungen hinterlegt sind. Diese Änderungen, in Abhängigkeit des vorherigen Regelwertes sind auch teilweise in Abbildung 6-8 gezeigt.

In den folgenden Kapiteln werden die illustrierten Einzelvariationen von Stromdichte oder Gasdurchfluss behandelt, um im Anschluss die kombinierte Änderung eines Regelsystems aus diesen Daten abzuleiten.

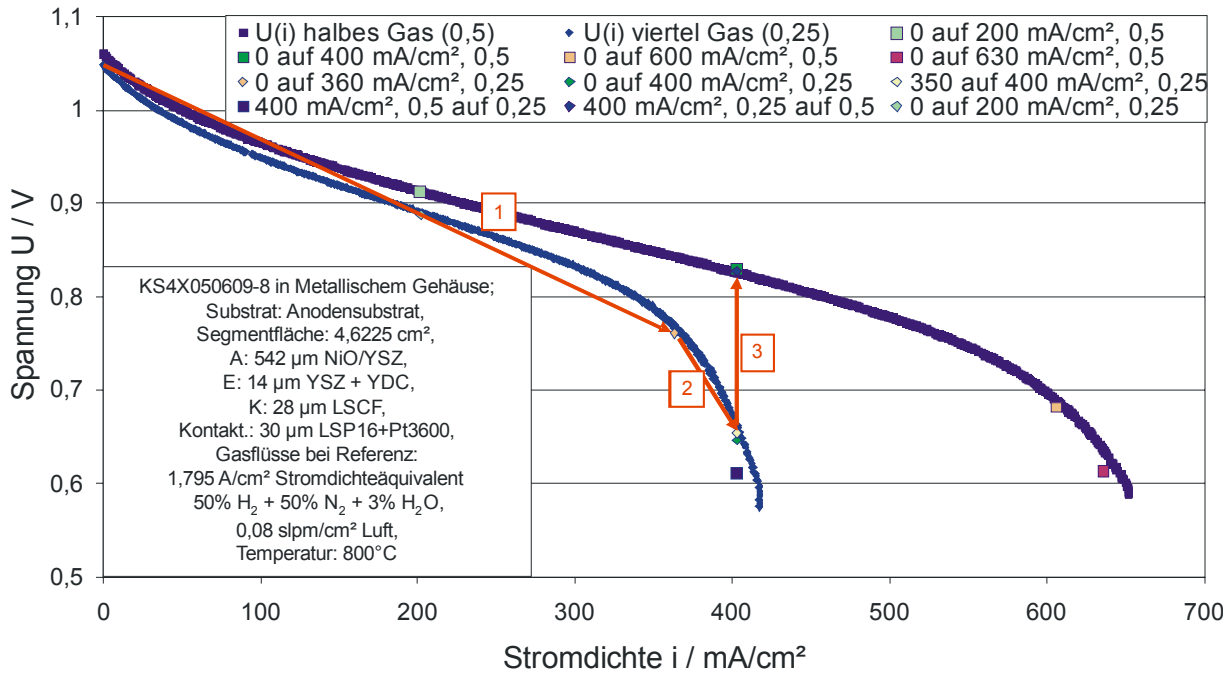


Abbildung 6-8: Vergleich von U(i)-Kennlinie und Messwerten bei schnellem Wechsel der Belastung oder des Gasvolumenstroms bei halber und viertel Referenz-Gasvolumenstrom. Darstellung einer möglichen Systemregelung (1-3).

Tabelle 6-2: Übersicht über durchgeführte Lastwechselvariationen mit zugehörigen Brenngasausnutzungen in Abhängigkeit der Belastung und des relativen Volumenstroms zur Beschreibung des Verhaltens unter praxisnahen Bedingungen.
 Gasflüsse bei Referenz: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft. Integrale Zellspannung: 0,65 V.

Relativer Volumenstrom	1	0,5	0,35	0,3	0,25
Belastung / mA/cm²					
200	11,1%	22,3%	31,8%	37,1%	44,6%
350					78,0%
360					80,2%
400	22,3%	44,6%	63,7%	74,3%	89,1%
600	33,4%	66,9%			
630	35,1%	70,2%			
800	44,6%				
880	49,0%				

An- / Abschaltvorgänge

Zu Beginn oder am Ende einer Betriebsphase (z. B. nach Anschalten der APU) oder bei Betriebsstörungen kommt es zu dem größten Wechsel des elektrischen Belastungszustands des Systems, weshalb die Entwicklung der Stromdichte und der Spannung bei direktem Anfahren eines effizienten Betriebspunktes (hier: 80,2 % Brenngasausnutzung) betrachtet werden muss. In Abbildung 6-9 ist eine Segmentreihe bei abrupter Belastung der Zelle mit 360 mA/cm² dargestellt. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens von 16 Messpunkten pro Sekunden erscheint der Anstieg innerhalb von 150 ms stattzufinden. Nähere Auflösungen haben ergeben, dass der Stromanstieg mit den verwendeten Messsystemen in weniger als 5 ms stattfindet. Nach 0,85 s ist der maximale Stromwert erreicht und die Segmente zeigen ungefähr die glei-

che Stromdichte. Innerhalb der folgenden 4 s kommt es zu einer Auswirkung der Effekte entlang des Strömungsweges, die sich in einem Anstieg der Stromdichte der Segmente im Einstrombereich und einem Absinken der Stromdichten am Gasausgang, hier Segment 12, ausdrückt. Aufgrund der Verwendung einer Segmentreihe in der Mitte der Zelle sind die Segmente tendenziell leistungsfähiger als dies bei Segmenten in den Außenbahnen der Fall wäre. Der Spannungsverlauf zeigt mit einer abnehmenden Spannung von Brenngasein- zu -ausgang noch viel deutlicher das ortsabhängige Verhalten. Die Segmente 11 und 12 haben deutliche geringere Endspannungen (ca. -0,06 V bzw. -0,16 V) nach Belastung als die anderen Segmente. Zu Beginn der Messung konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Segmenten festgestellt werden. Das Brenngasausgangssegment 12 benötigt die längste Zeit, um eine konstante Spannung zu erreichen.

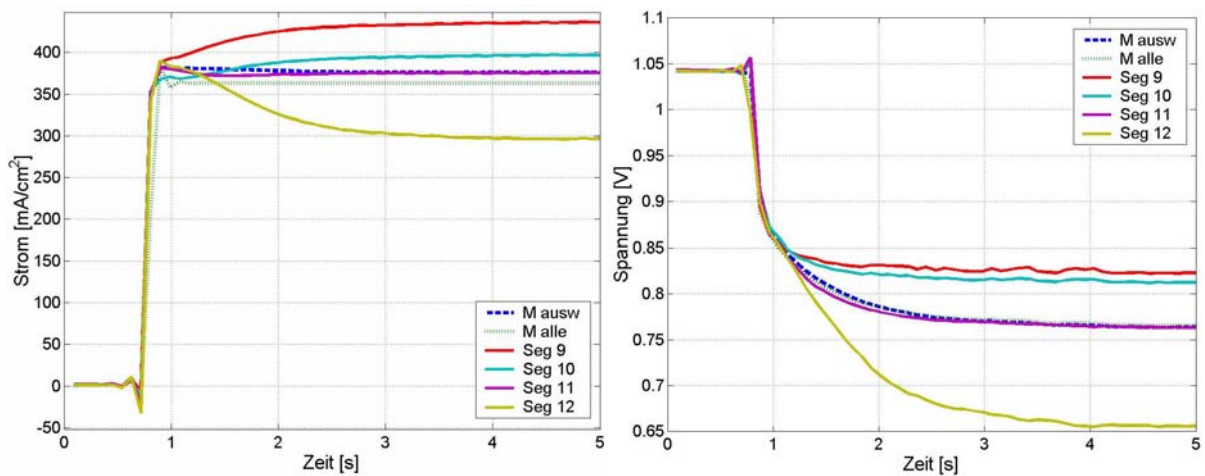


Abbildung 6-9: Anschaltvorgang einer anodengetragenen Zelle. Belastung auf 360 mA/cm^2 (80,2 % Brenngasausnutzung). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16).

Gasflüsse: $0,449 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, 50 % H_2 / 50 % N_2 + 3 % H_2O , $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$. Brenngaseintritt bei Segment 9.

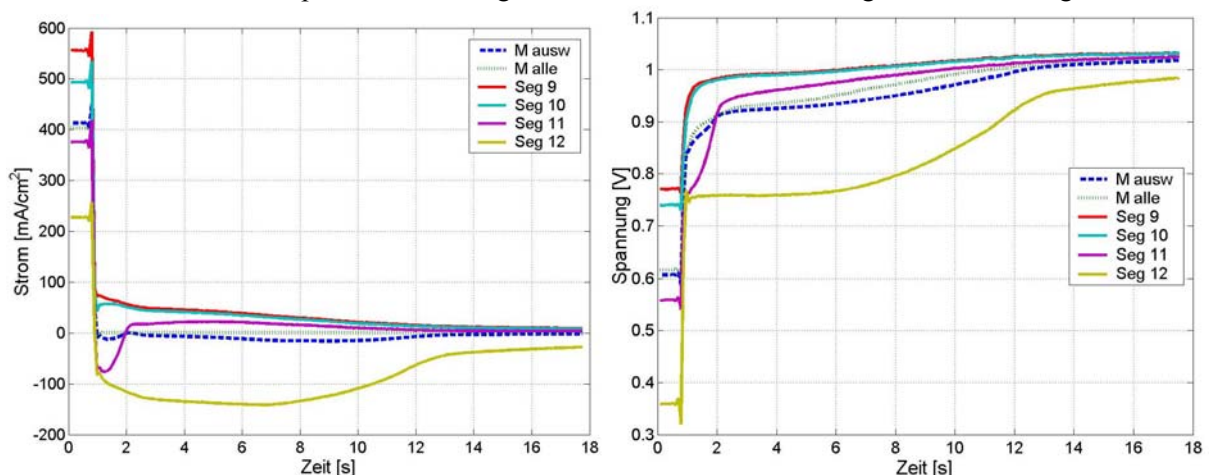


Abbildung 6-10: Abschaltvorgang einer anodengetragenen Zelle. Entlastung von 400 mA/cm^2 .

(89,1 % Brenngasausnutzung). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16).

Gasflüsse: $0,449 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, 50 % H_2 / 50 % N_2 + 3 % H_2O , $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$. Brenngaseintritt bei Segment 9.

In Abbildung 6-10 ist der umgekehrte Regelvorgang mit etwas verschärften Bedingungen, ausgehend von einer Brenngasausnutzung von 89,1 % dargestellt. Die Ausgangsstromdichten und -spannungen unterscheiden sich hier sehr viel stärker als dies nach der Belastung in Abbildung 6-9 gesehen werden konnte. Nach dem Abschalten der elektrischen Last, benötigt insbesondere das Ausgangssegment 12 sehr lang, um wieder einen stabilen Betriebszustand zu erreichen. Nach der Abschaltung fließt über nahezu 10 Sekunden über die äussere Parallelverschaltung aller Segmente eine Stromdichte von 100 mA/cm^2 in das Segment, die von den anderen Segmenten geliefert wird. Segment 11 zeigte nur innerhalb von einer Sekunde dieses Verhalten und erholte sich danach sofort wieder. Das gleiche Verhalten ist bei den Spannungen zu beobachten, bei denen auch nach 18 Sekunden noch kein stabiler Betriebszustand festgestellt werden konnte. Das Segment 12 verharrt sehr lange auf Spannungsniveaus deutlich unter 1 V und deutet durch den langsamen Anstieg drauf hin, dass Prozesse mit langen Zeitkonstanten stattfinden. Hierbei ist insbesondere an mögliche Oxidationsprozesse zu denken, die bei hohen Wassergehalten bevorzugt auftreten können und im Zeitbereich von deutlich kleiner 1 Hz anzusiedeln sind (vgl. Kapitel 5.5.2.4, 5.7 und 6.1.1). Gemmen & Johnson fanden bei der Simulation des Zellverhaltens bei Abschaltvorgängen auch einen umgekehrten Stromfluss in einigen Zellbereichen einer planaren SOFC [347]. Die von ihnen als ursächlich angegebenen Temperaturgradienten im Bereich von 100 K sind hier nicht zu finden, weshalb ihr Erklärungsansatz für diese Versuche zu verwerfen ist. Aufgrund der abweichenden Ursachen ist auch die Empfehlung, max. 83-86 % der aufgeprägten Last in einem Schritt zu entfernen, für diese Arbeit nicht heranziehbar. Die Auswirkung der negativen Stromflüsse auf die Langzeitstabilität sollte in jedem Falle für ein APU-System betrachtet werden.

Änderung des elektrischen Stroms bei konstantem Gasvolumenstrom

Die Änderung des elektrischen Belastungswertes bei konstantem Gasvolumenstrom entspricht dem Standardfall des Zuschaltens eines Verbrauchers. Die zugehörige Kennlinie ist in Abbildung 6-11 zu sehen. Dort erfolgt die sehr geringfügige Änderung des Laststroms von 350 mA/cm^2 auf 400 mA/cm^2 . Dabei wurde eine typische Brenngasausnutzung bei effizientem Betrieb von 78,0 % gewählt, die durch einen zusätzlichen Verbraucher nochmals abrupt deutlich erhöht wird (auf 89,1 %). Der Effekt auf das Brenngasausgangssegment 12 ist sehr stark ausgeprägt. Während die Stromdichte zwar deutlich nach der Erhöhung der Belastung von 310 mA/cm^2 , nach kurzzeitigem Anstieg auf knapp 250 mA/cm^2 , zurückgeht, ist der Rückgang der Spannung noch stärker ausgeprägt. Die Segmente zeigen zu Beginn einen Unterschied in der Spannung von ca. 0,13 V. Dieser Unterschied vergrößert sich nach der Belastung auf 0,35 V. Das Segment 12 erreicht dabei kritische Spannungswerte für die Degradation. Die Schwankungen der Spannungen sind auf zyklische Schwankungen der Gasvolumenströme in der Zelle zurückzuführen. Bis zum Ende der Messwertaufzeichnung (88 s) konnte kein stabiler Betriebszustand erreicht werden, dieser wurde erst nach ca. 150 s erreicht.

Die deutliche Verringerung der Zellspannung und insbesondere der Leistung sind typisch für Verarmungseffekte von Wasserstoff bzw. Brenngas [337]. Normale Antwortzeiten der hier untersuchten Systeme bei Lastwechseln außerhalb des Verarmungsbereichs liegen ungefähr bei 5 s und damit in Übereinstimmung mit Literaturwerten [354].

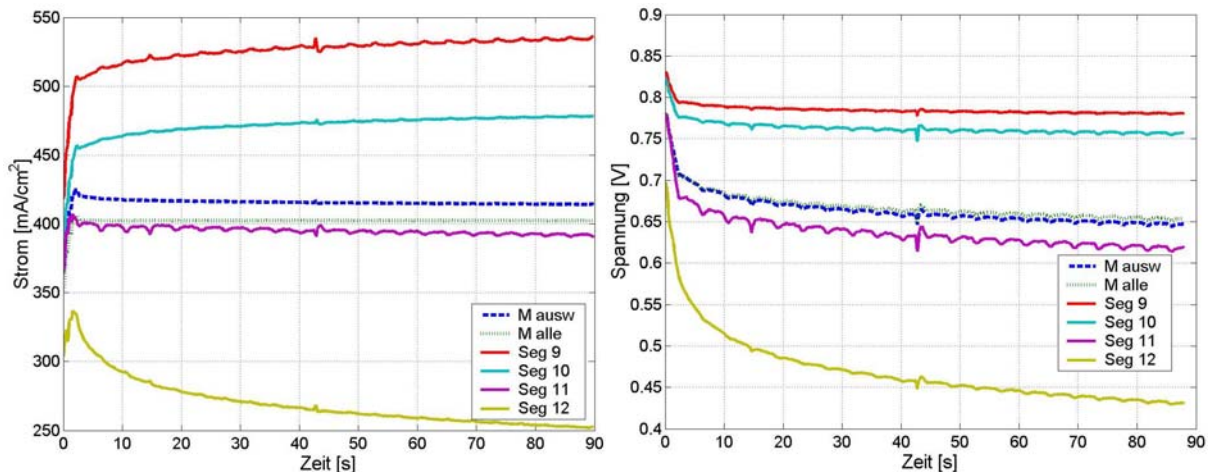


Abbildung 6-11: Erhöhung der Belastung einer anodengetragenen Zelle bei konstantem Gasstrom.

Belastung von 350 mA/cm^2 auf 400 mA/cm^2 (f_u von $78,0 \%$ auf $89,1 \%$).

M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16).

Gasflüsse: $0,449 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, 50% H_2 / 50% $\text{N}_2 + 3 \%$ H_2O , $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$. Brenngaseintritt bei Segment 9.

Änderung des Gasvolumenstroms bei konstantem elektrischem Strom

Die Antwort des Regelsystems auf die abrupte Störung durch Erhöhung oder Erniedrigung der elektrischen Belastung ist eine Anpassung des Gasvolumenstroms. Um die Problematik der Anpassung zu verdeutlichen, wurden zwei Beispiele gewählt. Der Ausgangszustand ist jeweils eine Brenngasausnutzung von $89,1 \%$, die wahrscheinlich bereits zu einer Oxidation der Anode am Brenngasausgang führt. Dem entsprechend erfolgt der Anstieg der Zellspannungen der Brenngasausgangsegmente mit verminderter Geschwindigkeit. Dies ist in Abbildung 6-12 zu sehen, in der eine Verdopplung des Volumenstroms an allen 16 Segmente dargestellt ist. Segment 16 wird aufgrund eines kathodenseitigen Kontaktierungsproblems, das zu erhöhten Spannungsabfällen führt, von der Betrachtung ausgeklammert. An den anderen Brenngasausgangssegmenten (Segmente 4, 8, 12) ist der erwähnte Effekt gut zu sehen - diese steigen erst nach einiger Zeit auf ein ähnliches Spannungsniveau wie die anderen Segmente an. Der hohen Brenngasausnutzung entsprechend waren zu Beginn der Messung sehr deutliche Spannungsunterschiede feststellbar, die nach der Umstellung nahezu verschwunden sind. Auch bei den Stromdichten findet eine weitgehende Annäherung statt.

Etwas anders verhält es sich in Abbildung 6-13, in der eine nur 20% ige Erhöhung des Gasvolumenstroms hinterlegt ist. Dort wird aufgrund der geringen Gasüberschussmengen auch nach 70 Sekunden Messzeit kein Gleichgewichtszustand erreicht und die Spannungen steigen weiterhin an. Auch die Unterschiede zwischen den Stromdichten verringern sich zum Ende der Messzeit noch weiterhin. Ein entsprechender Regelvorgang sollte deshalb bereits die hohen Ausgangsbrenngasausnutzungen vermeiden, die offensichtlich eine sinnvolle Regelung erschweren. Driftet das System in den Bereich von 90% Brenngasausnutzung ab ist somit von dem Regelsystem eine deutliche Gasvolumenstromerhöhung durchzuführen, damit schnell ein stabiler Betriebszustand erreicht wird. Die Anpassung ist notwendig, um nicht die Degradation zu begünstigen. Die starke Erhöhung des Volumenstroms ist jedoch mit einer Verringerung der Effizienz verbunden. Unterbleibt eine sofortige starke Erhöhung wird das System zu einem lang andauernden Regelprozess verleitet. Deshalb sollten diese hohen Brenngasausnutzungen bereits zu Beginn vermieden werden und dienen hier nur zur Verdeutlichung der Problematik

oder im Betrieb zum Ausgleichen einer unerwarteten Störung, z.B. durch eine kurzzeitige Unterbrechung/ Verringerung der Brenngaszufuhr aus dem Reformier.

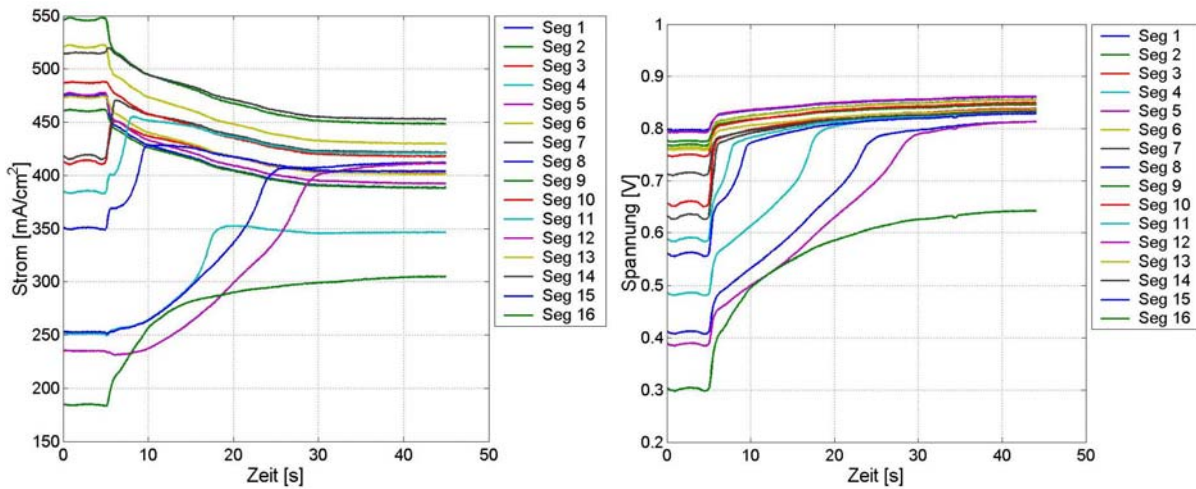


Abbildung 6-12: Erhöhung der Gasvolumenströme auf die doppelte Menge bei einer anodengetragenen Zelle bei konstanter Belastung von 400 mA/cm^2 (f_u von $89,1 \%$ auf $44,6 \%$). Gasflüsse zu Beginn: $0,449 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, 50% H_2 / 50% N_2 + 3% H_2O , $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$.

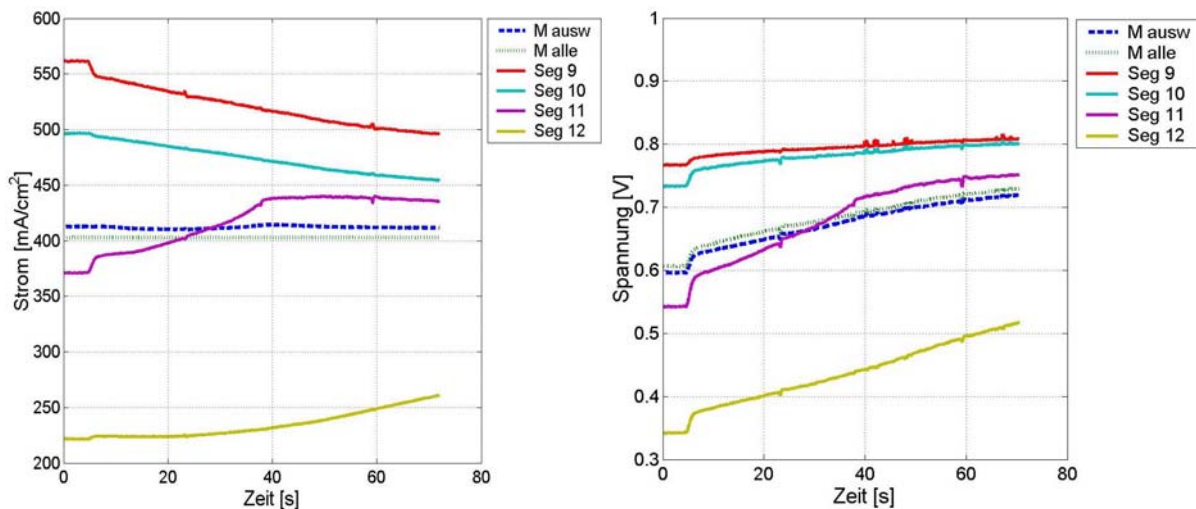


Abbildung 6-13: Relative Erhöhung der Gasvolumenströme einer anodengetragenen Zelle um 20% bei konstanter Belastung von 400 mA/cm^2 (f_u von $89,1 \%$ auf $74,3 \%$). M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16). Gasflüsse zu Beginn: $0,449 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, 50% H_2 / 50% N_2 + 3% H_2O , $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Segmentfläche: $4,623 \text{ cm}^2$. Brenngaseintritt bei Segment 9.

Kombinierte Änderungen

Kombinierte Änderungen sind in Abfolge ein Lastwechsel, der die Störung des Systems wiedergibt und eine Anpassung des Volumenstroms, der die Zelle wieder stabilisiert.

In der Abbildung 6-14 ist die kombinierte Änderung von Strombelastung und Gasvolumenstrom dargestellt. Das fiktive Regelsystem erkennt zeitnah die Änderung der benötigten

elektrischen Energiemenge im System und erhöht innerhalb von einigen Sekunden den Gasvolumenstrom (die Limitierung erfolgt hier durch die Regelzeit der analogen MFCs). In dem gewählten Beispiel ändert sich die Brenngasausnutzung durch den Regelprozess nur um 3,7 %. Bei einer gleichen Änderung des Stroms bei einer Konstanz des Gasvolumenstroms in Abbildung 6-11 konnte dort nach 88 Sekunden immer noch kein stabiler Zustand erreicht werden. Bei der kombinierten Änderung von elektrischer Belastung und Gasvolumenstrom in Abbildung 6-14 hingegen kommt es nur während der ersten 8 Sekunden nach Erhöhung der elektrischen Belastung zu einem deutlichen Spannungsabfall, danach steigen die Spannungswerte wieder an. Die Stromwerte nähern sich den Ausgangswerten nach den ersten 10 Sekunden auch wieder an. Auch der Effekt aus Abbildung 6-13, des langsamen Anstiegs der Spannung bei Erhöhung des Gasvolumenstroms, ist hier nicht feststellbar. Eine Oxidation des Nickels bei der vor dem Regelprozess eingestellten Brenngasausnutzung hat offensichtlich nicht stattgefunden. Vielmehr ist das System nach 65 Sekunden erneut absolut konstant, ohne während des Wechsels über eine längere Betriebszeit kritische Betriebsbedingungen erreicht zu haben. Lediglich Segment 12 notierte über die gesamte Zeit unterhalb von 0,7 V und war deshalb einem erhöhten Degradationsrisiko ausgesetzt. Werden jedoch die Prozesszeiten der Degradation bei hohen Wasserdampfanteilen von 10 Sekunden in Betracht gezogen ist die kurzzeitige Verringerung der Zellspannung vernachlässigbar. Werden außerdem die messsystemspezifischen Eigenschaften betrachtet, sollte am Brenngasausgang ohne Segmentierung keine kritische Spannung vorliegen, sondern nur entsprechend des Leistungsverhaltens des Segments ein vergleichsweise geringerer Zellstrom erzeugt werden (vgl. Kapitel 4.3 und 6.1). Die Stabilisierungszeit von 65 s des hier betrachteten Systems ist im Vergleich zu den Reaktionszeiten beim Einsatz desselben Regelmechanismus relativ gering [352]. Alternative Regelungen können nach dem Temperaturwert am Gasaustritt bzw. innerhalb der Zelle erfolgen, was eine Anpassung des Luftverhältnisses erfordert (vgl. Kapitel 7.1.1).

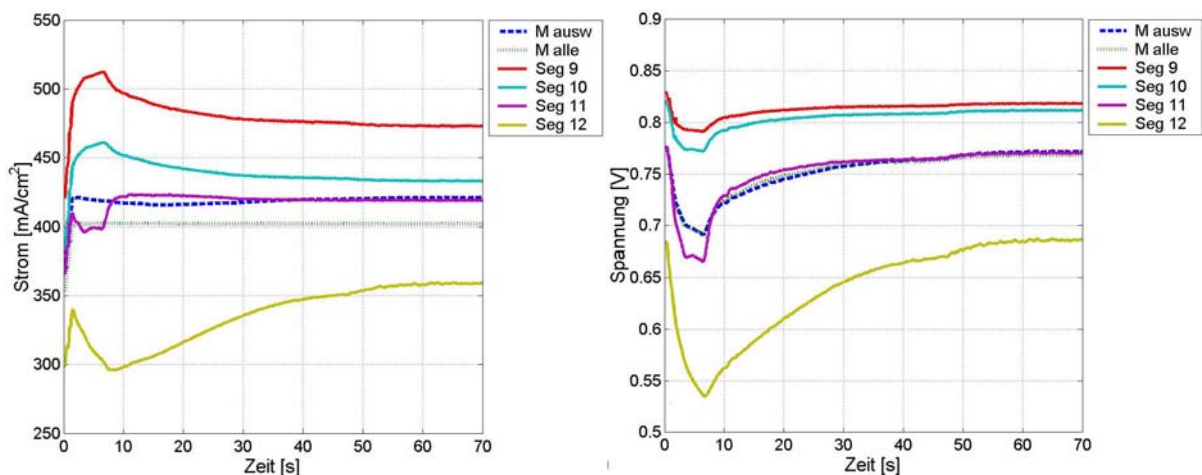


Abbildung 6-14: Gleichzeitige Erhöhung der Belastung und der Gasvolumenströme einer anodentragenden Zelle zur Kompensation. Erhöhung der Belastung von 350 mA/cm² auf 400 mA/cm². Erhöhung der Gasvolumenströme um 20 %. Die Brenngasausnutzung f_u verbleibt nahezu konstant (von 78,0 % auf 74,3 %).

M_{ausw} : Mittelwert der dargestellten (ausgewählten) Segmente. M_{alle} : Mittelwert aller Segmente der Zelle (Segmente 1-16).

Gasflüsse zu Beginn: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,02 SlpM/cm² Luft.

Segmentfläche: 4,623 cm². Brenngaseintritt bei Segment 9.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass ein Regelsystem bei einer direkten Kopplung einer SOFC an ein Bordnetz (ohne Zwischenspeicher) eine schnelle Gasnachregelung bei einer abrupten Änderung des elektrischen Laststroms durchführen muss. Dann kann sowohl ein effizienter Betrieb als auch die Vermeidung kritischer Betriebszustände erfolgen. Ohne effiziente Regelung ist das System erhöhten Degradationsrisiken ausgesetzt und kann in sehr schwer regelbare Betriebszustände abgleiten.

6.2.2 Betrieb mit Kohlenwasserstoffen

Aufgrund der noch nicht etablierten Wasserstoffversorgungsstruktur und der derzeit überwiegenden Gewinnung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, steht insbesondere beim Betrieb der SOFC in Kraftfahrzeugen der Einsatz bereits flächendeckend verfügbarer Kraftstoffe im Vordergrund. Im einfachsten Fall bedeutet dies einen Rückgriff auf vorreformierte Kraftstoffe (vgl. auch Kapitel 2.2). Da die verschiedenen Kraftstoffe festgelegte C:H-Verhältnisse aufweisen, können ähnliche Modellzusammensetzungen für den SOFC Betrieb im Labor bestimmt werden. Dafür wurde in diesem Kapitel die Bandbreite verschiedener Zusammensetzungen um Methan erweitert und diese praxisrelevanten Zusammensetzungen mit dem Begriff Real tituliert. Realkonzentrationen erhalten immer Restmengen an Methan. Die so genannten Idealmischungen enthalten hingegen keine Methananteile. Wie bereits zuvor erwähnt, erfolgen in diesem Kapitel Variationen der Gasmischung, Untersuchungen zur internen Reformierung des Restmethans im Ausgangsgasgemisch entlang des Weges und Betrachtungen zur Kohlenstoffablagerung.

Variation der Zusammensetzung

Bei der Variation der Zusammensetzung steht primär die elektrochemische Aktivität von Kohlenmonoxid, Wasserstoff und der Mischung der beiden Gase im Vordergrund. Dadurch werden Aussagen über die Selektivität der Reaktion und die Vergleichbarkeit der Reaktionsmechanismen, ermöglicht.

In Tabelle 6-3 erfolgt die Gegenüberstellung der Leistungswerte bei H₂- und CO-Betrieb bei einer Verdünnung mit Stickstoff. Zusätzlich ist eine synthetische Kennlinie aus der mathematischen Überlagerung der beiden Einzelkennlinien der Gase (20 % H₂ und 20 % CO) einer gemessenen Kennlinie („ideal gemessen“) bei gleicher Konzentration gegenübergestellt. Tendenziell zeigt die mathematisch überlagerte Kennlinie („ideal berechnet“) höhere Leistungswerte, insbesondere bei hohen Spannungen. Diese Unterschiede gehen bei einer Verringerung der Spannung zurück. Die wichtigste Erkenntnis ist, dass gegenüber den Einzelkennlinien die Leistungsfähigkeit ansteigt und beide Komponenten gleichermaßen zur Leistung beitragen. Ähnlich wie bei einer Verdopplung des H₂-Anteils im Brenngas (vgl. Kapitel 5.5.2.1) scheinen sich die Komponenten gegenseitig positiv zu beeinflussen. Wie bei der Verdopplung der Konzentrationen der Einzelgase erfolgt auch bei der gleichzeitigen Verwendung von H₂ und CO keine Verdopplung der Leistung bzw. Addition der Leistungen des jeweils reinen Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidbetrieb. Damit ist die Essenz dieser Untersuchung, dass die Reaktionswege nicht unabhängig sind. Einschränkend sei auch darauf hingewiesen, dass die Betriebspunkte in der Tabelle nicht direkt hintereinander angefahren wurden und deshalb auch zeitabhängige Effekte (vgl. Kapitel 5.7) eine Rolle spielen können.

Tabelle 6-3: Vergleich der Stromdichten einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode bei verschiedenen Spannungen des idealen Reformats (ideal gemessen), dessen Einzelbestandteilen und der mathematischen Überlagerung dieser Einzelkennlinien (ideal berechnet).

	20 % CO	20 % H ₂	Ideal berechnet	Ideal gemessen	Abweichung berechnet / gemessen
Spannung	Stromdichte				
U / V	i / mA/cm ²				/ %
0,9	39,9	114,4	∑ = 154,3	131,6	+17,2
0,8	100,1	260,0	∑ = 360,1	307,0	+17,2
0,7	135,5	331,5	∑ = 467,0	436,7	+6,9
0,6	153,4	361,3	∑ = 514,7	494,3	+4,1

Während hier die Leistung mit Wasserstoff bei allen Spannungen mehr als doppelt so hoch ist wie mit Kohlenstoffmonoxid konnten in der Literatur nur geringe Leistungsunterschiede bei einem Betrieb mit gleichen Anteilen an H₂, CO oder CH₄ festgestellt werden [37, 355]. Die Abweichung zu den Resultaten hier wird auf das abweichende Temperaturniveau und eine abweichende Struktur der Elektroden zurückgeführt. Dass die Reaktionspfade in der Anode, wie hier vermutet, von H₂ und CO verschieden sind, wird auch von Holtappels angeführt, der glaubt, dass CO über die Shiftreaktion reagiert (Gleichung 2-3) und nicht direkt elektrochemisch umgesetzt wird [356]. Während dieser Einschätzung zumindest im Falle der Reaktion von CO in einer CO₂-Atmosphäre unter Ausschluss von H₂O zu widersprechen ist, kann sie bei der Interpretation der Reaktion bei gemischten Gasatmosphären weiterhelfen. Solange die Shiftreaktion nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt ist diese Einschätzung somit ein gute Erklärung für die gleichen Reaktionsraten von CO und H₂ bei 1000 °C. Die bei 1000 °C an der Anode gemessenen Widerstände von 0,5 Ω bei Wasserstoffbetrieb, gegenüber 10 Ω bei Kohlenstoffmonoxidbetrieb bei OCV liefern für diese Untersuchungen keine Erklärung [170], da sich bei Stromfluss die Widerstände annähern.

Variation des CH₄-Gehalts im Brenngas

Durch die Änderung des Gehalts an CH₄ im Brenngas kann in erster Linie der Umfang der internen Reformierung gesteuert werden. Denn für die elektrochemische Nutzung von CH₄ findet bevorzugt eine Reformierung und nicht die direkte elektrochemische Umsetzung in der Zelle statt [357]. Wie bereits zuvor erwähnt kann bei einer höheren CH₄-Umsetzung in der Zelle auf aufwendige und teure Reformer verzichtet und entsprechend günstigere und kompaktere Geräte eingesetzt werden. Dies spielt bei automobilen Applikationen aus Kosten- und Gewichtsgründen eine entscheidende Rolle. Hohe Wasserdampfgehalte, wie sie mit Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnissen von 1:1 oder höher zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen über Gleichung 2-6 vorgeschlagen werden [358], sind in solchen Systemen ebenso unerwünscht, da ansonsten ein zusätzlicher Verdampfer oder eine aufwendige Rückführung notwendig wäre, die das Gesamtsystem weiter verkompliziert. Da die Methanumsetzung stark temperaturabhängig ist [359] muss außerdem untersucht werden, ob die Umsetzung bei 800 °C schon zufrieden stellend stattfindet.

Erfolgt eine Gegenüberstellung des Gesamtwiderstands der Referenzkennlinie mit 50 % H₂/ 50 % N₂-Gemisch, einer Kennlinie mit H₂ und CO-Anteilen und von Kennlinien mit weiteren zusätzlichen CH₄-Anteilen (Abbildung 6-15) so zeigt die Referenzkennlinie eindeutig die beste Leistungsfähigkeit und die niedrigsten Widerstände. Wie bereits in Kapitel 5.5.2 ge-

sehen werden konnte sinkt der Widerstand des Referenzgasgemisches zwischen 200 mA/cm^2 und 500 mA/cm^2 deutlich ab. Ein ähnliches Verhalten ist bei den Kennlinien mit CO-Anteil nicht zu sehen. Erst bei 10 % CH_4 -Anteil im Brenngas wird erneut ein ähnlicher Effekt sichtbar, der hier auf die Zunahme der Wasserstoffmenge über die Wasserdampfreformierung (Gleichung 2-4) zurückgeführt wird. Es scheint, dass die Reformierungsreaktion ab ca. 300 mA/cm^2 nochmals stark zunimmt und deshalb der Wasserstoffanteil ansteigt. Eine mögliche Elektrodenpotenzialabhängigkeit statt einer Abhängigkeit von der Stromdichte kann in dieser Arbeit aufgrund fehlender Daten zu den Potenzialen der Anode und der Kathode nicht untersucht werden. Zu Beginn der Kennlinie, bei niedrigen Stromdichten, korreliert die Steigung stark mit dem CH_4 -Anteil, wobei ein höherer Anteil einen höheren Anfangswiderstand bzw. auch gleichzeitig eine höhere OCV bedeutet. Die Zunahme der Leistungswerte bei höherem CH_4 -Anteil geht auf die Molzahl vermehrende Reaktion des Methans zurück. Dadurch steigt auch die enthaltene Energiemenge im Brenngas an.

Die Indikation einer erhöhten Umsetzung des Methans ab 10 % Anteil sollte deshalb bei der orts aufgelösten Betrachtung nochmals näher untersucht werden. Zur detailliertere Betrachtung der auftretenden Effekte wird auf das anschließende Teilkapitel mit der Diskussion der Umsetzung der Gasanteile entlang des Strömungsweges verwiesen.

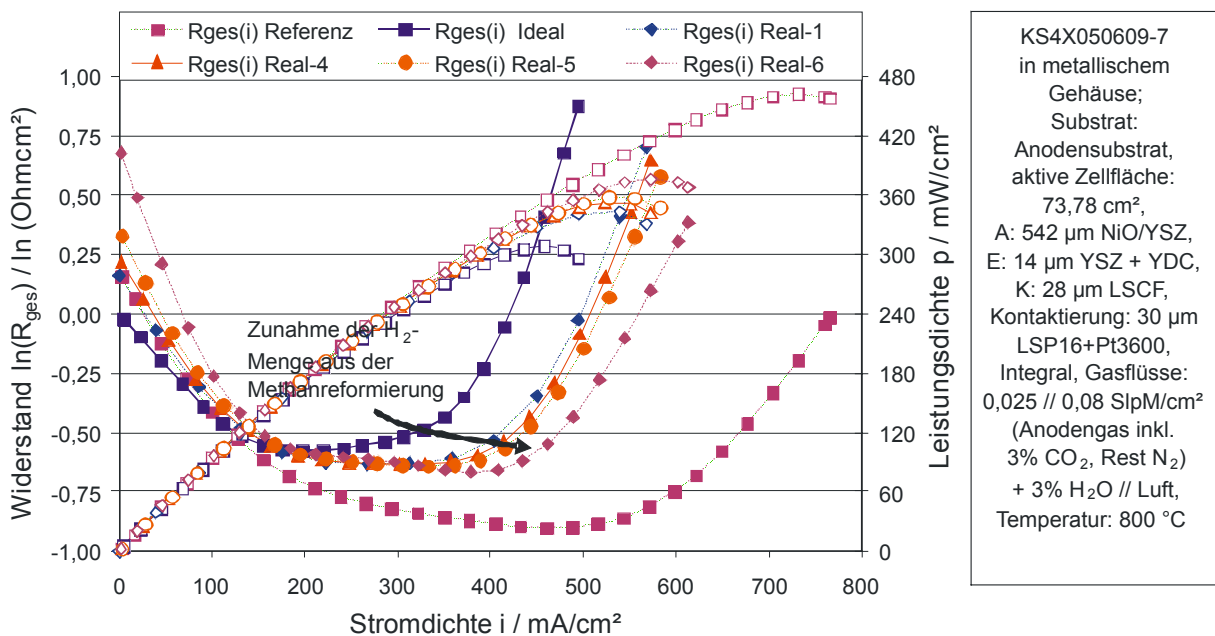


Abbildung 6-15: Vergleich der Leistungsdichten und der offensichtlichen spezifischen Gesamtwiderstände (aus $U(i)$ -Kennlinien) in Abhängigkeit von der Stromdichte. Aktive Zellfläche: $73,96 \text{ cm}^2$.

Gaskonzentrationen (Stromdichteäquivalente): Ideal: 20% H_2 , 23% CO ($1,54 \text{ A/cm}^2$), Real-1: 22% H_2 , 23,5% CO , 1% CH_4 ($1,77 \text{ A/cm}^2$), Real-4: 21% H_2 , 22,5% CO , 3% CH_4 ($1,98 \text{ A/cm}^2$), Real-5: 20% H_2 , 21,5% CO , 5% CH_4 ($2,20 \text{ A/cm}^2$), Real-6: 17,5% H_2 , 19% CO , 10% CH_4 ($2,74 \text{ A/cm}^2$).

Umsetzung / Reformierung entlang des Strömungsweges

Anknüpfend an die Beobachtungen des letzten Teilkapitels ist von besonderem Interesse, welche Menge des Methans entlang des Strömungsweges reformiert wird und welche Gaskomponenten bevorzugt umgesetzt werden. Die Betrachtung der Leistungsfähigkeit bei hoher Brenngasausnutzung ermöglicht Aussagen zum Praxiseinsatz des Systems bei Reformatbetrieb.

Die so genannte Real-6 Gaszusammensetzung aus Abbildung 6-15 eignet sich am besten für die Beobachtung der internen Reformierung. Dem entsprechend wurde die von den MFCs gemischte Brenngaszusammensetzung nochmals vor Zelleintritt mit dem Mikro-GC bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6-16 in der Beschreibung hinterlegt. In dieser Abbildung erfolgt eine Betrachtung der Brenngasausnutzung und der Leistungsdichte entlang des Weges bei verschiedenen Stromdichten. Die hervorragende Umsetzbarkeit auch von CO- und CH₄-haltigen Gasgemischen kommt mit Brenngasausnutzungen von 78,1 % bei 400 mA/cm² und mit 83,9 % bei 435 mA/cm² am Brenngasausgang sehr gut zum Ausdruck. Von OCV bis 200 mA/cm² gehen die Leistungsdichten entlang des Strömungsweges nur geringfügig, aber stetig zurück. Bei 400 mA/cm² kommt es bereits zu einem deutlicheren Rückgang am Brenngasausgangssegment 12. Dieser setzt sich mit einem weiteren Rückgang der Leistungsdichte des Segments bei einer nochmaligen Erhöhung der Stromdichte der Gesamtzelle auf 435 mA/cm² fort. Das Segment zeigt nun sogar eine geringere Leistungsdichte als bei 400 mA/cm² integraler Belastung. Die zunehmende Umsetzung an den Segmenten 9-11 (vgl. Kapitel 5.5.1) scheint die Verarmung am Segment 12 zu verursachen und könnte auch zu kritischen Bedingungen und damit zu erhöhter Korrosion an dem Ausgangssegment führen (vgl. Kapitel 6.1.1).

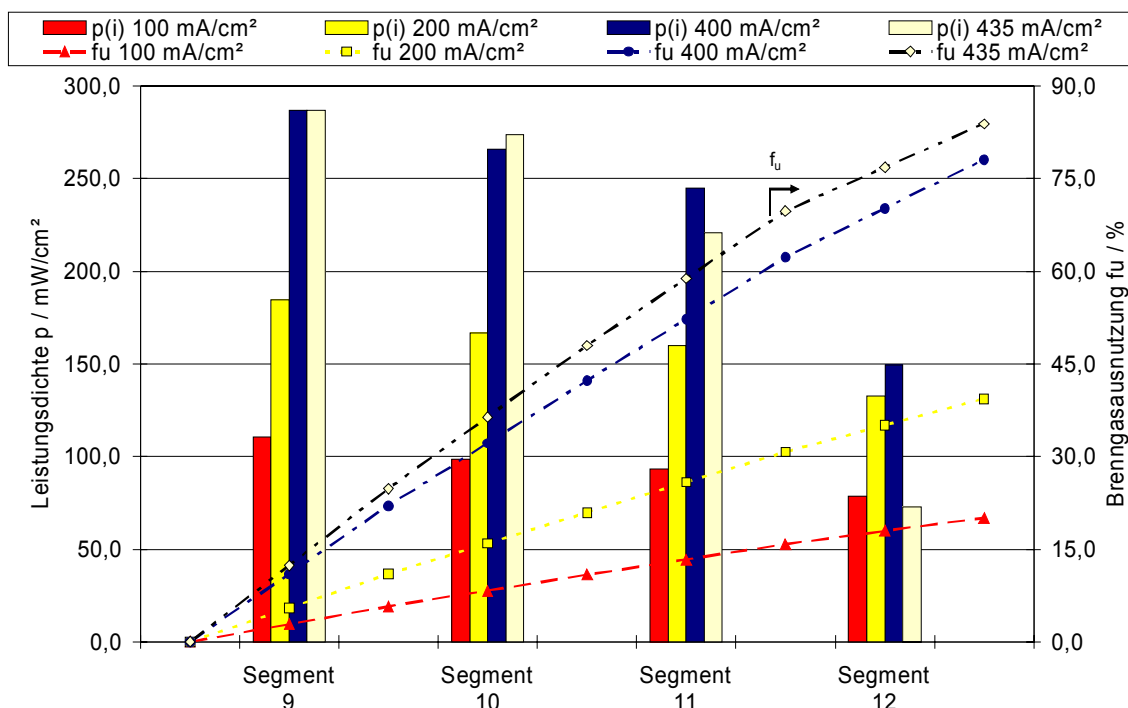


Abbildung 6-16: Vergleich der Leistungsdichte und der Brenngasausnutzung entlang des Strömungsweges bei Variation der flächenbezogenen Belastung bei einer anodentragenden Zelle, Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Brenngaseintritt an Segment 9, Gegenstrom. Gaskonzentrationen/ -flüsse (Stromdichteäquivalent): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft.

Insbesondere bei der internen Umsetzung von Gasgemischen kann die orts aufgelöste Gaschromatographie Fragen zur Präferenz bei der elektrochemischen Reaktion beantworten [204]. Wie in Tabelle 6-3 gesehen werden kann, erfolgt eine Zunahme der Leistungsdichte bei der Zugabe von CO zu einem H₂-/ N₂-Gemisch bei einer gleichzeitigen Verringerung des Stickstoffanteils. Dabei könnte es sich jedoch lediglich um eine erhöhte Wasserstoffumsetzung handeln, die von der CO-Zugabe begünstigt, also aktiviert wird. Es muss somit geklärt werden, ob es wirklich um eine gemeinsame Umsetzung von CO und H₂ in der Zelle gibt und wie die interne Reformierung von CH₄ entlang des Weges bei verschiedenen Stromdichten stattfindet.

Dazu werden die in Abbildung 6-16 gezeigten Segmente bei derselben Gaszusammensetzung mit Hilfe des Gaschromatographen bei verschiedenen Stromdichten untersucht. In Abbildung 6-17 sind die wichtigen Konzentration von H₂, CH₄ und H₂O dargestellt. Während die beiden erstgenannten Konzentrationen direkt ermittelt werden, wird das Wasser in einem Filter vor dem Gaschromatographen abgeschieden (vgl. Kapitel 3.6). Dadurch kommt es zu einer relativen Erhöhung aller anderen Gase, da die Gesamtgasmenge geringer wird. Über die Komponentenbilanzen aus CH₄-Änderung (molzahlvermehrende Reaktion) und der Änderung des Inertgasgehalts N₂ kann damit auf die H₂O-Menge (hier molzahlvermindernd, da Wasser im Gegensatz zu Wasserstoff aus dem Gas abgeschieden wird) rückgerechnet werden. Die zusätzliche Darstellung von CO und CO₂ findet sich in Abbildung 6-18.

Die Verweilzeit im Aufbau (Abbildung 6-17) beträgt bei dem gewählten Viertelgasvolumenstrom 0,264 s. Takeguchi stellte bei einer nahezu identischen Kontaktzeit von 0,25 s mit dem Anoden-Cermet fest, dass bei der Methanreformierung keine vollständige Umsetzung bei 800 °C stattfand, obwohl das theoretische Gleichgewicht eine vollständige Umsetzung indizierte [33]. Damit wird erklärt, warum bei keiner Strombelastung das Methan entlang des Strömungsweges vollständig umgesetzt wird. In Abbildung 6-17 kann gut eingesehen werden, wie die interne Umsetzung des Methans bei einer Erhöhung der Stromdichte zunimmt.

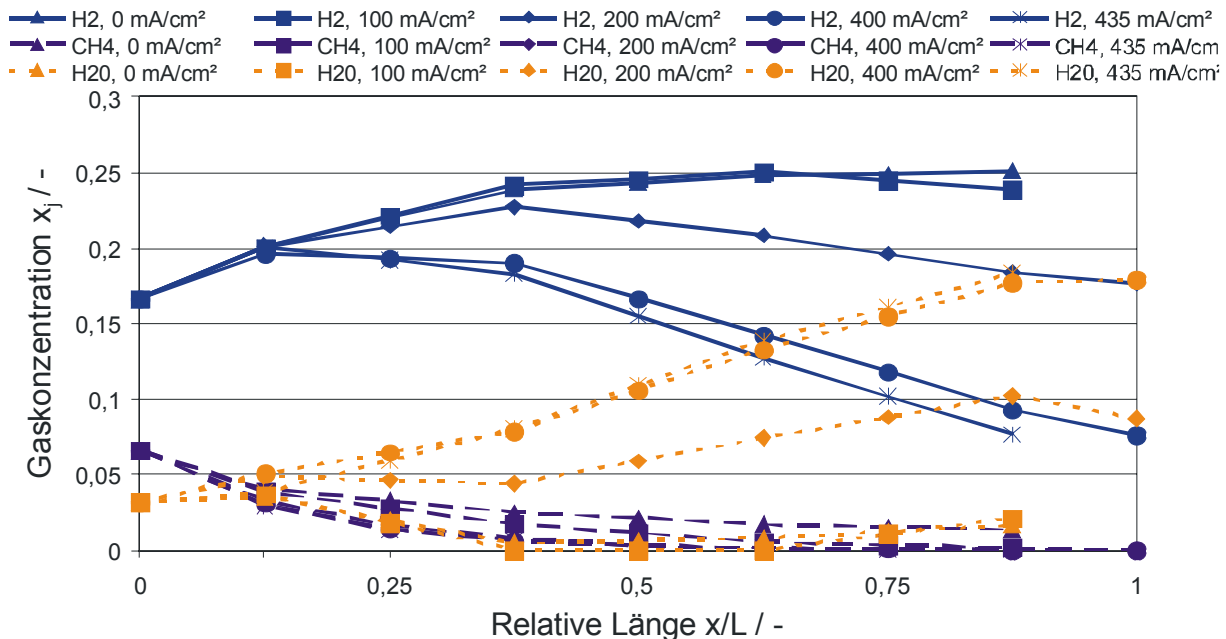


Abbildung 6-17: Vergleich der Wasserstoff, Methan- und Wasserkonzentration entlang des Strömungsweges bei Variation der Belastung, Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Gegenstrom. Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalent): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft.

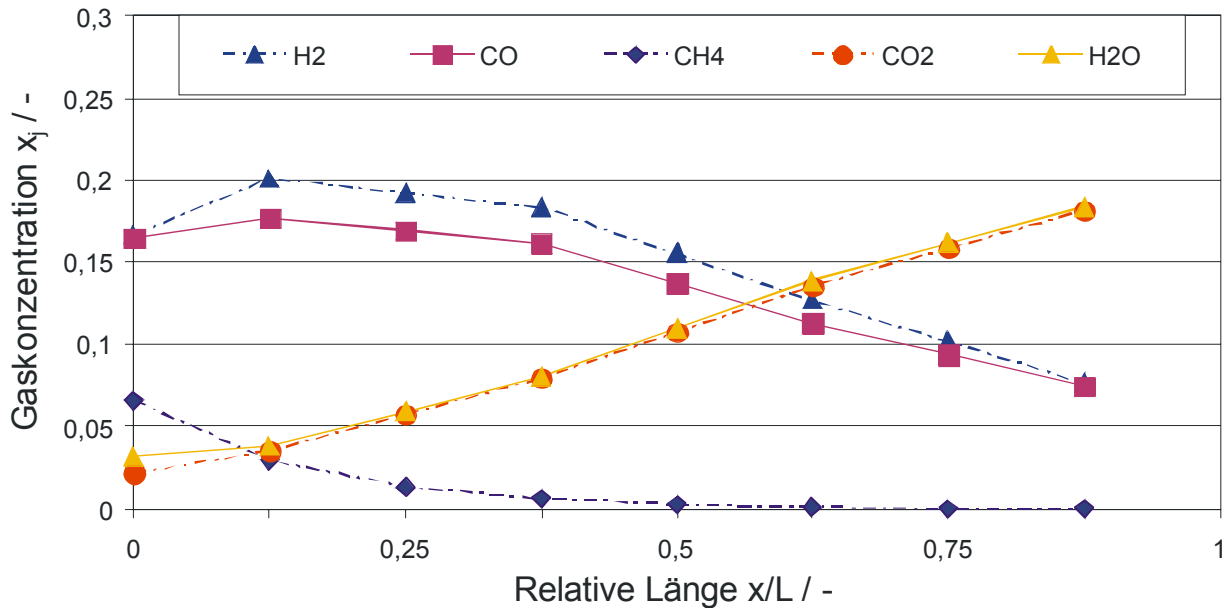


Abbildung 6-18: Vergleich der Produkt- und Eduktkonzentrationen entlang des Strömungsweges bei einer Belastung von 435 mA/cm^2 einer anodengetragenen Zelle. Aktive Zellfläche: $73,96 \text{ cm}^2$, Gegenstrom. Siehe auch Abbildung 9-5.

Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalent): 54,9% N_2 , 16,7% H_2 , 16,5% CO , 6,6% CH_4 , 2,2% CO_2 , 3,2% H_2O ($0,552 \text{ A/cm}^2$), $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

Die Erhöhung der Stromdichte geht mit einer höheren Umsetzung von H_2 zu H_2O und von CO zu CO_2 (wie in Abbildung 6-18 gesehen werden kann) einher. Ein höherer Wassergehalt begünstigt die Shiftreaktion (Gleichung 2-3) und damit die Reformierung. Bei 0 mA/cm^2 und insbesondere bei 100 mA/cm^2 kommt es trotz der elektrochemischen Erzeugung des Wassers zu einem Rückgang des Wassergehalts an Segment 10 und 11 (relative Länge 0,375 und 0,625) auf einen Wert Nahe 0 %. Dadurch steigt die Gefahr, dass das Reaktionsgleichgewicht anderer Reaktionen verschoben wird und H_2O und CO über eine Umkehr der Shiftreaktion aus CO_2 und H_2 gebildet wird (Gleichung 2-3). Die dadurch verminderte CO_2 -Menge und erhöhte CO -Menge begünstigt die Boudouardreaktion (Gleichung 2-6) und damit die Kohlenstoffbildung. Ohne Wasserdampf kann CH_4 nur über das CO_2 (Gleichung 2-5) zu CO und H_2 oder über eine unerwünschte Crackreaktion (Gleichung 2-7), bei der ebenfalls Kohlenstoff entsteht, umgesetzt werden. Kommt es zu einer weiteren Erhöhung der Stromdichte steigt der Wasserdampfgehalt kontinuierlich entlang des Strömungsweges an, kritische Zellbedingungen werden nicht mehr erreicht. Bei 200 mA/cm^2 und 400 mA/cm^2 wurden zusätzlich die Ausgangskonzentrationen der Gase am Entfeuchter bestimmt. Bei 200 mA/cm^2 kommt es bereits nahezu zu einer vollständigen Umsetzung des Methans in der Zelle. Bei weiterer Erhöhung der Stromdichte erfolgt die Methan-Umsetzung bereits weiter in Richtung Brenngaseintritt. Der Wasserstoffgehalt steigt bei allen Stromdichten am Brenngaseingang aufgrund der Methanreformierung zunächst an. Aufgrund der geringfügigen Umsetzung bei niedrigen Stromdichten verweilt der Anteil in der gesamten Zelle hoch, während er bei hohen Stromdichten stetig zurückgeht. Die aus den Stromdichten berechnete Brenngasausnutzungen konnte sehr gut mit den gemessenen Gaskonzentrationen im Abgas der Zelle korreliert werden. Eine gleichzeitige Darstellung von berechneten und gemessenen Werten anhand der Stromdichteverteilung ist hier nicht möglich, da die gegenüber H_2 -/ N_2 -Gemischen erhöhte Anzahl an Komponenten ein vollständiges thermodynamisches und kinetisches Modell erfordern würde.

In Abbildung 6-18 kann bei 435 mA/cm^2 die gleichzeitige Umsetzung von H_2 und CO gesehen werden. Aufgrund des höheren Wasserstoffanteils im Brenngas, des höheren entstehenden H_2 -Anteils bei der Reformierung und dem niedrigen Anteil von CO_2 gegenüber H_2O im Abgas (CO_2 wurde von dem Gaschromatographen immer überproportional wiedergegeben) folgt, dass die H_2 -Oxidation etwas bevorzugt gegenüber der CO -Oxidation abläuft. Aus den Änderungen der Komponentenbilanzen von CO , H_2 und CH_4 folgt, dass das Verhältnis der Umsetzung von $\text{H}_2:\text{CO} \approx 1,4$ beträgt. Die weiteren Diagramme mit allen Komponenten, bei verschiedenen Stromdichten finden sich im Anhang in der Abbildung 9-5.

Normalerweise wird in der Literatur die Reaktion der Gaskomponenten ohne Stromfluss betrachtet, die hier um die Erklärung der Effekte bei Stromfluss erweitert wird. Die Methanumsetzung findet an Nickel über eine dissoziative Adsorption von CH_4 statt [360], wobei schrittweise die Wasserstoffatome von dem CH_4 abgespalten werden [33, 357]. Das CH_4 kann bei freiem Sauerstoff zu CO oder CO_2 und das H zu H_2O weiterreagieren. Die Shiftreaktion läuft bei der Anwesenheit von Wasser bevorzugt gegenüber der Kohlenstoffmonoxidoxidation ab, wobei bei hohen Temperaturen wiederum andere Teilreaktionen bevorzugt werden [22]. Auch die Methanreformierung ist langsamer als die Shiftreaktion. Die Shiftreaktion erreicht bei gleichzeitiger Methanreformierung das theoretische Gleichgewicht auch bei kurzen Kontaktzeiten mit dem Katalysator [33]. Entsprechend dieser Interpretation ist davon auszugehen, dass die Gesamtreaktion von der Methanreformierung limitiert wird.

Bei Stromfluss ist von einer erhöhten Wasserdampfmenge bzw. einem erhöhten Sauerstoffpartialdruck an der Anode auszugehen. Neben diesem Faradayschen Effekt, der vom Stromfluss hervorgerufen wird, wird in der Literatur über eine Verstärkung eben dieses Effekts berichtet. Dieser Effekt wird non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity (NEMCA effect) oder electrochemical promotion of catalysis (EPOC) genannt [361-365]. Der Effekt beschreibt die Wechselwirkung zwischen Substrat (YSZ) und Katalysator und die dadurch bedingte erhöhte elektrochemische Aktivität über den eigentlichen Stromfluss hinaus. Dabei kommt es zu einem so genannten „backspillover“ von O^{2-} -Ionen vom YSZ auf den Katalysator. Die Migration führt zu einer Erhöhung der Ionenkonzentration auf dem Katalysator, wobei neben dem normalen chemisorbierten O^{2-} -Ionen diese zusätzlichen Ionen eine andere Spezies darstellen (andere Bindungsform), die eine geringere elektrokatalytische Aktivität aufweist als die chemisorbierten Ionen [366]. Der Effekt tritt bei einer Vielzahl von Reaktionen auf und führt zu einer Verringerung der Bindung der an der Reaktion beteiligten Moleküle oder Zwischenprodukte, worauf die eigentliche Änderung der katalytischen Aktivität zurückzuführen ist. Im Falle der CH_4 -Reaktion findet eine Verringerung der Bindungsstärke des chemisorbierten O^{2-} und des CH_4 statt [361, 363]. Bei der Reaktion an Nickel wurde eine Faradaysche Effizienz von 12, die als Differenz der Reaktionsrate mit und ohne Stromfluss geteilt durch den Stromfluss nach Faraday definiert ist, und eine Verdopplung der Reaktionsrate gegenüber der Rate ohne Stromfluss gefunden [361]. Durch den beschriebenen Effekt ist also von einer gegenüber der Wasserdampfreformierung, die durch den Stromfluss durch die Wassererzeugung positiv beeinflusst wird, zusätzlichen Beschleunigung der elektrochemischen Umsetzung des Methans an der Nickeloberfläche hinaus auszugehen.

Die lokal beobachteten kritischen Zellbedingungen bedürfen außerdem einer erweiterten Betrachtung. Das Risiko der Bildung von Kohlenstoff ist bei dem vollständigen Verbrauch des Wassers besonders hoch (100 mA/cm^2 , in der Mitte der Zelle). Kohlenstoff kann zu einer Isolierung der Nickelpartikel [357] und damit zur Verminderung der elektrochemischen Aktivität der Zelle führen. Entscheidend ist immer das thermodynamische Gleichgewicht nach

Abbildung 6-20, wobei jedoch aufgrund der Kinetik auch bei einem Kohlenstoffablagerungen begünstigenden Reaktionsgleichgewicht keine Kohlenstoffbildung stattfinden kann, da die Reaktion zu langsam verläuft. Eine detaillierte Betrachtung der möglichen Effekte findet im anschließenden Teilkapitel statt.

Kohlenstoffablagerungen und zeitabhängiges Verhalten

Um den Einfluss von Gas mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen auf die Zelle zu untersuchen, wurde eine anodengetragene Zelle bei ca. 75 % Brenngasausnutzung über eine Zeit von 1000 Stunden bei Dauerlast betrieben (Abbildung 6-19). Die Dauerlast wurde an einer Zelle derselben Serie durchgeführt, für die die Reaktionskinetik in Kapitel 5.5 bestimmt wurde. Damit können auftretende Effekte mit ermittelten Reaktionsmechanismen diskutiert und verglichen werden. Während der Dauerlast musste die Belastung nur vier mal kurzzeitig entfernt werden, da es zu einer Störung der Regelung der elektronischen Last kam. Vergleichend wurden zwischen 244 h und 877 h auch vier Segmente entlang des Strömungsweges dargestellt. Die Degradation zeigt sich eindeutig vom Strömungsweg abhängig und findet hauptsächlich während der ersten 400 Stunden der Dauerlast statt. Die höchste Zellspannung und damit die geringste Degradation zeigt das Segment 9 am Brenngaseingang, die geringste Zellspannung und damit die höchste Degradation das Segment 12 am Brenngasausgang. Vergleicht man die Verringerung der Spannung, respektive der Leistungsdichte, bei Referenzgasflüssen in Tabelle 5-10 mit den Werten aus Abbildung 6-19, dann sind die Degradationsraten, also die Verringerung der Zellspannung, in dieser Abbildung deutlich höher. Nach dem endgültigen Einfahren der Zelle kann aus Tabelle 5-10 eine Leistungsverringerung von 7,6 % innerhalb von 400 Stunden bestimmt werden. In Abbildung 6-19 beträgt die mittlere Leistungsabnahme in derselben Zeit bei Dauerbelastung 18,6 %. Die Unterschiede in der Degradation können auf unterschiedliche Gründe zurückgeführt werden. Zum einen wurden bei der Zelle aus Tabelle 5-10 die $U(i)$ -Kennlinien für die Bestimmung der Degradation herangezogen. Zwischen den Kennlinien zur Bestimmung der Degradation wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, was bei der in diesem Teilkapitel untersuchten Zelle nicht der Fall ist. In diesem Teilkapitel wurde die Zellspannung ausserdem kontinuierlich gemessen und nicht an verschiedenen Referenzpunkten verglichen.

In der Analyse in Kapitel 5.7 hat sich gezeigt, dass die Degradation auf den ohmschen Widerstand und den hochfrequenten Anteil des Polarisationswiderstands zurückzuführen sind. Beide Degradationsanteile haben linear über die gesamte Betriebszeit zugenommen. Eine Dauerlast bei hoher Brenngasausnutzung und Wasserstoffbetrieb über eine ähnliche Betriebszeit liegt für einen besseren Vergleich nicht vor. Deshalb ist von einer geringen Bedeutung der Belastung auszugehen. Hingegen konnte in Kapitel 5.7 auch auf die Abhängigkeit der Degradation von der Zellspannung und von dem Wasseranteil hingewiesen werden. Ein höherer Wasseranteil im Brenngas, wie er bei hohen Brenngasausnutzungen hauptsächlich am Brenngasausgang auftritt, führt zu einer höheren Degradation als bei niedrigeren Wassergehalten. Da bei dieser Messung eine Brenngasausnutzung von ca. 75 % erreicht wurde, sollte aufgrund des hohen Wasseranteils im Brenngas die Degradation höher sein, als es aus den Werten in Tabelle 5-10 bei Referenzbedingungen abzuleiten wäre. Dies wäre auch eine passende Erklärung für die höhere Degradation der Brenngasausgangssegmente gegenüber den Segmenten am Brenngaseingang. Wie sich in Impedanzspektren gezeigt hat (hier nicht dargestellt) ist es bei der Zelle in Abbildung 6-19 zu einem verstärkten Anstieg des hochfrequenten Widerstands R_1 gekommen (vgl. Kapitel 5.7). Insbesondere die Widerstände der Segmente am Brenngas-

ausgang zeigten bei Erhöhung der Stromdichten ein induktives Verhalten bei niedrigen Frequenzen, wie dies bereits in Abbildung 5-23 bei einer anderen Zelle gesehen werden konnte und vermutlich auf das Abdampfen von Nickel bei hohen Wasserdampfgehalten und der Ablagerung auf der YSZ-Oberfläche zurückzuführen ist. Auch die Beobachtung, dass dieser Effekt an Segmenten mit einem erhöhten Wasseranteil, wie bei Segment 16 (Abbildung 5-23) auftritt und es bei diesem zu einer erhöhten Degradation kommt (Abbildung 5-39) deutet auf eine Übereinstimmung mit den Beobachtungen in diesem Kapitel hin. Die Degradation am Brenngasausgang wird wahrscheinlich zusätzlich durch die niedrigeren Spannungen verstärkt (vgl. Kapitel 6.1.1). Insgesamt deutet viel auf die Bestätigung der Arbeitshypothese hin, dass der Wasserdampfgehalt auch hier die Degradation deutlich beschleunigt. Der Betrieb mit Kohlenwasserstoffen wird deshalb als nicht maßgeblich für die Degradation angesehen. Die Hypothese, dass der Wasserdampfanteil für die Degradation maßgeblich ist, beruht auf einer Vielzahl charakterisierter Zellen, bei denen es bei einer von Kohlenstoffablagerungen bedingten Degradation zu einer überproportionalen Degradation der Brenngaseingangssegmente kam. Hier ist genau das Gegenteil der Fall. Dies wird insbesondere an der Gegenüberstellung der Degradation von Segmenten einer metallsubstratgetragenen Zellen am Brenngasein- und Brenngasausgang nach Kohlenwasserstoffbetrieb (Abbildungen 6-21 und 6-22) deutlich. Nach der Dauerlast waren an der hier diskutierten Zelle aus Abbildung 6-19 hingegen keine Kohlenstoffablagerungen feststellbar. Diese These wird unterstützt von den Beobachtungen von Koch et al. [321], der in einer Degradationsstudie herausfinden konnte, dass auch bei der internen Reformierung die Degradation nicht höher als bei Wasserstoffbetrieb ist. Als wesentliches Kriterium für die Degradation identifizierte er die Zellspannung (vgl. Kapitel 5.7 und 6.1.1).

Nach den ersten 400 Stunden Dauerlast kommt es nur noch zu einer weiteren geringfügigen Abnahme der Zellspannung, die durch einen Ausfall der Gasversorgung nach 877 Stunden Betriebszeit leicht verfälscht ist. Zyklische Schwankungen in der Kennlinie während dieser 400 Stunden sind meist auf geringfügige Durchflussschwankungen im Brenngas zurückzuführen, die anhand von Rotametern beobachtet wurden. Dass die Degradation nach den 400 Stunden Dauerlast zum Stillstand kommt, könnte auf ein neues Gleichgewicht in der Zelle hindeuten, bei dem der Prozess des Übertritts von Nickel in die gasförmige Phase und die erneute Ablagerung an der YSZ-Oberfläche (vgl. Kapitel 5.7) zum Erliegen kommt. Zwischen der Gasatmosphäre und den Oberflächen liegt ein Gleichgewicht vor. Die deutlichen induktiven Anteile bei den Impedanzspektren am Brenngasausgang unterstützen die Interpretation aus Kapitel 5.5.2.4, in dem diese Anteile einem parallelen Prozess unter Beteiligung des abgeschiedenen Nickels an der YSZ-Oberfläche zugeordnet wurden. Für die Verringerung der Degradation sprechen auch die Untersuchungen des ohmschen Widerstands von Müller [36], der nach einiger Betriebszeit (bei Müller nach 2000 Stunden) keinen weiteren Anstieg des ohmschen Widerstands mehr feststellen konnte.

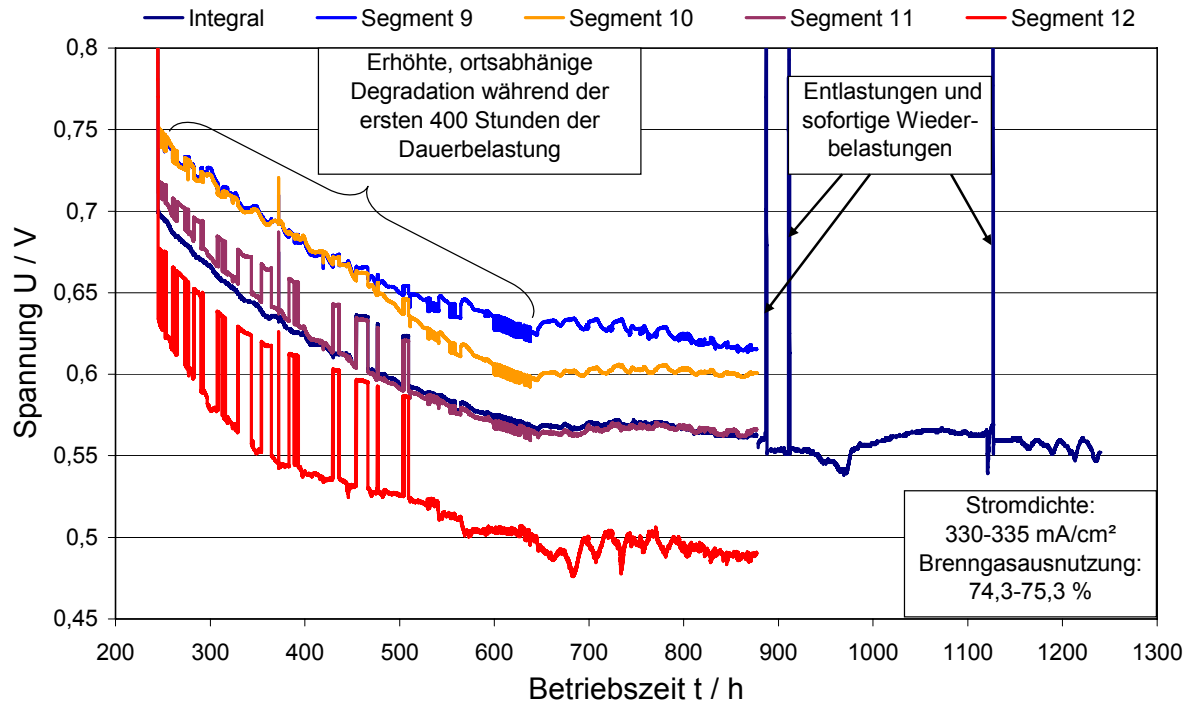


Abbildung 6-19: Betrachtung der Änderung der Spannung bei Dauerbelastung einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode. Aktive Zellfläche: $73,96 \text{ cm}^2$, Brenngaseintritt an Segment 9, Gegenstrom. Belastung (f_0): $0,330\text{-}0,335 \text{ A/cm}^2$ (74,3-75,3 %). Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalent): 53,5% N_2 , 22% H_2 , 23,5% CO , 1% CH_4 ($0,44 \text{ A/cm}^2$) + 3 % H_2O , $0,02 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

Aus den Gleichgewichtsdiagrammen von Takeguchi (Abbildung 6-20), dessen interne Linien Gleichgewichtslinien darstellen, kann gesehen werden, dass bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem C:O-Verhältnis von 1,05:1,00 oder größer eine Kohlenstoffablagerung stattfindet [33]. Auch bei einem Anteil von C:H:O von 1:1:1 sind nach Abbildung 6-20 Kohlenstoffablagerung möglich. Erfolgt demnach während des Betriebs mit Kohlenwasserstoffen eine zu starke Erhöhung des Kohlenstoffmonoxidanteils bzw. die Verminderung des Kohlenstoffdioxidanteils, dann verschiebt sich das Gleichgewicht und es kommt zu Kohlenstoffablagerungen. Diese äußern sich durch eine beginnende Leistungsverminderung am Brenngaseingang. Bei Kohlenstoffablagerungen kann es bei einer nicht idealen Anodenstruktur auch zu einer Leistungssteigerung durch eine leitfähige Querverbindung von zuvor isolierten Metallpartikeln in Kontakt mit YSZ geben [367]. Auch diese konnte im Falle einiger Zellen zu Beginn der Ablagerung festgestellt werden. Anhand der segmentierten Messung kann nach dem Leistungsrückgang der Segmente am Brenngaseingang weiterhin beobachtet werden, wie sich die „Reaktionsfront durch die Zelle schiebt“ und damit weitere Segmente entlang des Strömungsweges an Leistung einbüßen. Dieser Effekt findet innerhalb von Stunden bzw. bei manchen Zellen auch schon innerhalb weniger Minuten statt. Dies sollte darauf zurückgehen, dass Kohlenstoffablagerungen einer autokatalytischen Reaktion folgen, weshalb von einer Beschleunigung der Kohlenstoffbildung nach einer anfänglichen Ablagerung auszugehen ist [356, 357].

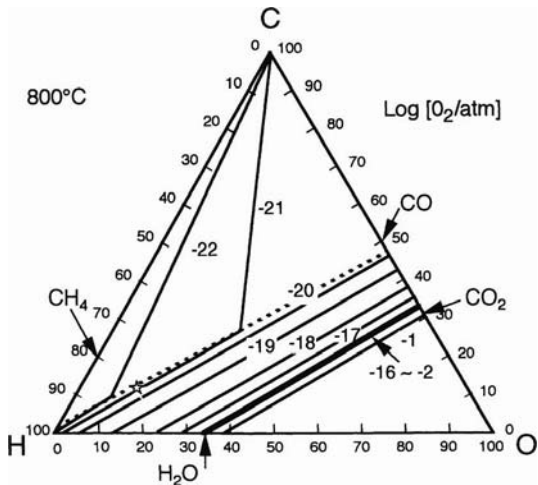


Abbildung 6-20: Gleichgewichte des C-H-O-Systems bei 800 °C [33].

Alternativ kann es bei Methanbetrieb, ohne der Anwesenheit von Wasser, zu Methan cracking kommen (Gleichung 2-7), das einen Teilschritt der Methanreformierung (Gleichung 2-4) darstellt [34, 368]. Diese kommt dann allerdings nach diesem ersten Teilschritt zum Erliegen. Auch die alternative Reformierung von Methan mit Kohlenstoffdioxid (Gleichung 2-5) ist denkbar, die dann wiederum Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zum Produkt hat. Insgesamt ist das Gleichgewicht entscheidend, das bei jeder Gaszusammensetzung, Temperatur und nach Möglichkeit bei jedem Stromgehalt neu berechnet werden muss. Selbst bei einem Betrieb mit 97 % CH₄ und 3 % H₂O wurden bei 600 °C bei Verwendung der selben Elektroden- und Elektrolytmaterialien wie hier keine Kohlenstoffablagerungen festgestellt [143].

Den Effekt eines zu hohen Kohlenstoffmonoxidanteils (70 % CO) im Brenngas bei weiterhin geringem Wasseranteil (3 % H₂O), der bei anoden-, elektrolyt- und metallsubstratgetragenen Zellen gleichermaßen zu einem Leistungseinbruch führt, ist in den Abbildungen 6-21 und 6-22 anhand einer metallsubstratgetragenen Zelle gezeigt. Die Kohlenstoffablagerungen führen dort zu einer Auflösung der Phasengrenze aus Nickelanode und eisenhaltigem metallischem Trägersubstrat. Die zuvor deutlich separierte Anode, die sich durch eine hier recht grobe Verteilung an Nickel und YSZ auszeichnet (Abbildung 6-21), wird zerstört. Es kommt zu einer Diffusion des Eisens in die Anode und des Nickels in das Metallsubstrat, was aufgrund des wesentlich geringeren Materialanteils des Nickels im Vergleich zum Eisen zu einem Absinken des Nickelgehalts unter die Nachweisgrenze des EDX-Detektors von ca. 5 % kommt. Der Effekt drückt sich in der Zelle durch einen starken Rückgang der Leistungsdichte aus. Da die Diffusionsgeschwindigkeit bei 800 °C in Metallen sehr hoch ist, kann bereits nach 3 Stunden eine weitgehende Eindiffusion der Materialien ineinander beobachtet werden [148]. In den Rückstreubildern kommt es aufgrund der gleichzeitigen Korrosion in Form der Oxidation der Anode zum Auflösen von Porenräumen in dem ansonsten porösen Metallsubstrat, wodurch zusätzlich die Gasversorgung beeinträchtigt werden kann.

Es ist wahrscheinlich, dass der Kohlenstoff stabile Materialverbindungen einer SOFC, die sich an den Phasengrenzen finden, verändert und somit Diffusionsbarrieren beseitigt werden. Kohlenstoff könnte auch als Katalysator wirken und durch Bildung von Zwischenspezies die Diffusion fördern. Da die Erklärung dieses Phänomens nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, soll diese Diskussion nur Ansatzpunkte für die Interpretation vermitteln.

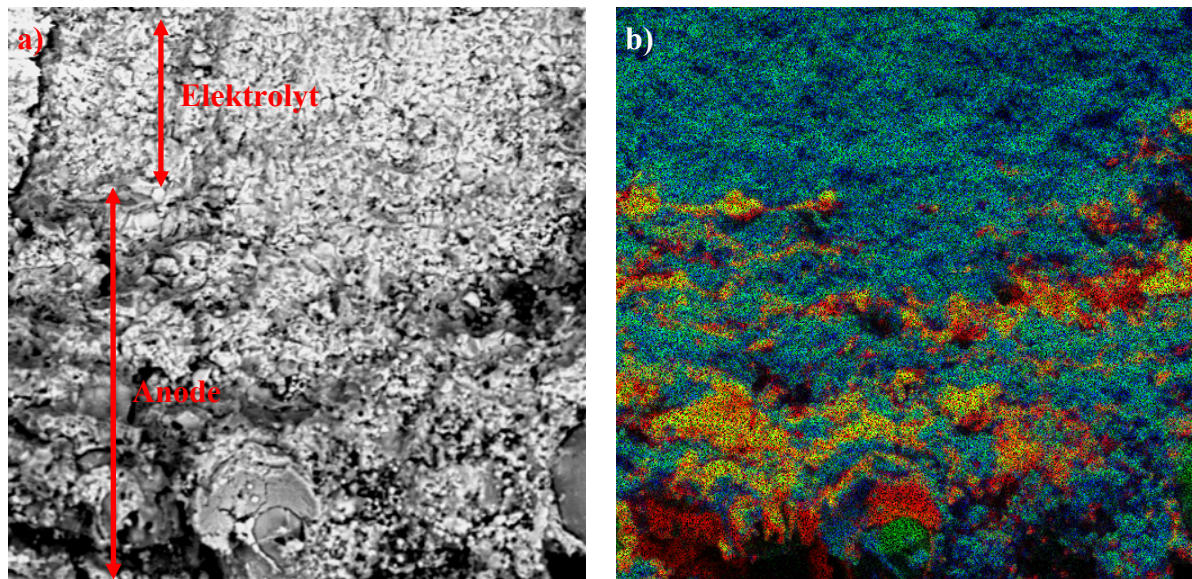


Abbildung 6-21: Rasterelektronenmikroskopisches Bild einer plasmagespritzten, metallsubstratgetragenen Zelle nach der Herstellung, Ansicht der Anode und des Elektrolyts, 1000-fache Vergrößerung.

a) Rückstreuelektronenbild. b) Elementverteilungsbild: Ni – rot, O – grün, Zr – blau.

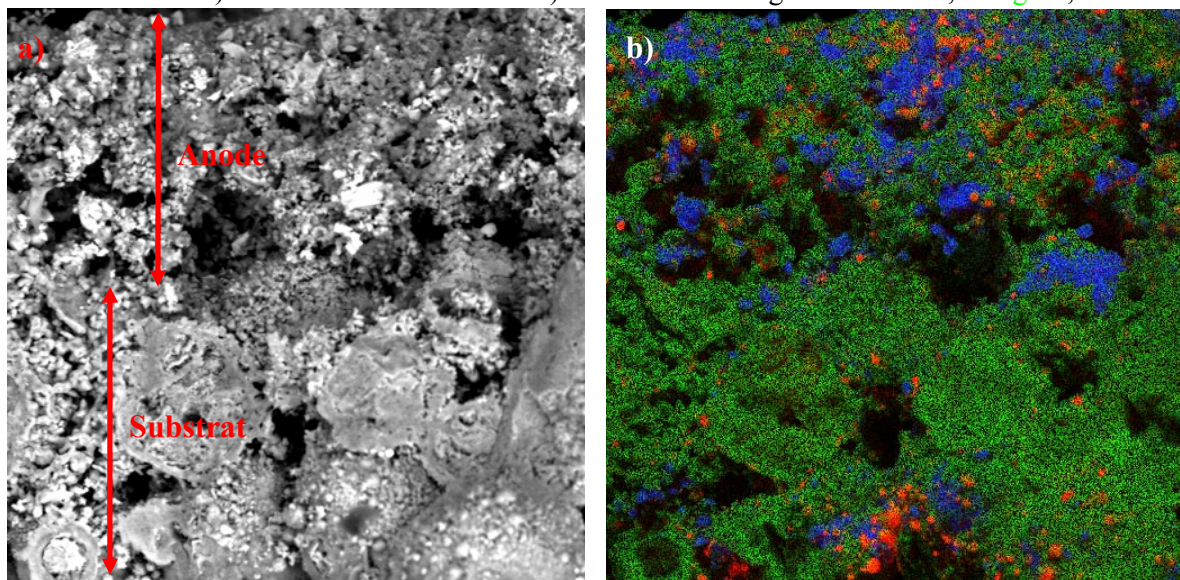


Abbildung 6-22: Rasterelektronenmikroskopisches Bild der plasmagespritzten, metallsubstratgetragenen Zelle aus Abbildung 6-21 nach dem Betrieb mit kohlenstoffhaltigem Gas, Ansicht der Anode und des Metallsubstrats, 1000-fache Vergrößerung.

a) Rückstreuelektronenbild. b) Elementverteilungsbild: Ni – rot, O – grün, Zr – blau.

7 Simulation und Auswirkung der Verlustmechanismen

Aufbauend auf den Erkenntnissen der einzelnen Verlustmechanismen der Zelle können verschiedene Ansätze verwendet werden, um das Zellverhalten einer SOFC zu simulieren. In Kapitel 7.1 wird neben der Beschreibung des Anstiegs der Temperatur während der $U(i)$ -Kennlinie auch die Erklärung dieses Anstiegs anhand der Verlustmechanismen nach Kapitel 5 erfolgen. Die Beschreibung des Zellverhaltens folgt dabei einem semi-empirischen Ansatz. Die Limitierung bei hohen Stromdichten kann durch diesen Ansatz nicht abgedeckt werden. Dies erfolgt isoliert im anschließenden Teilkapitel. In Kapitel 7.2 werden Verluste durch die Struktur der Zelle untersucht werden, wobei die Simulation auf einem einfachen elektrochemischen Modell beruht, das wiederum auf den ortsaufgelösten Messungen basiert. Ein Diffusionsansatz, der auf der messtechnischen Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit einer Wicke-Kallenbach-Zelle basiert, ist für die Limitierung der Leistungsdichte der Zelle verantwortlich. Der Ansatz in Kapitel 7.3 hingegen ist als vollwertiger Ansatz zu verstehen, der sowohl das elektrochemische Verhalten im Detail als auch die Limitierung der Leistung bei hohen Stromdichten beschreibt. Der Ansatz baut auf keinem der beiden vorherigen Ansätze auf, sondern verwendet mathematische Beschreibungen des Zellverhaltens aus der Literatur zur Simulation der Zelle. Die Parametrierung des Ansatzes erfolgt anhand der Messdaten der ortsaufgelösten Messung. Das Gesamtkapitel 7 ist somit als Gegenüberstellung verschiedener Simulationsansätze zur Beschreibung des ortsaufgelösten Systems zu verstehen. Das Ziel ist dabei, durch eine Verbesserung der verwendeten Modelle und einer Zusammenführung der verschiedenen Ansätze nach den Kapiteln 7.1 - 7.3 und deren Kalibrierung mit den ortsaufgelösten Messdaten ein zuverlässiges, integriertes Modell für die Beschreibung einer SOFC zu erhalten. Langfristig sollte damit die ortsaufgelöste Zellmessung ersetzt und somit Zeit und Kosten bei der Entwicklung von neuen SOFC-Systemen eingespart werden. Detaillierte Modellansätze werden schon heute zur Designoptimierung einzelner SOFC-Bestandteile verwendet [51, 369].

7.1 Verluste der Zelle

In diesem Teilkapitel sollen die Auswirkungen der in Kapitel 5 bestimmten Verlustmechanismen auf den Betrieb der SOFC untersucht werden. Dies erfolgt einerseits durch die Betrachtung des Temperaturanstiegs bei Stromfluss, der aus den Widerständen des Systems resultiert. Andererseits wird durch die mathematische Formulierung der Zellwiderstände eine komplette $U(i)$ -Kennlinie ortsaufgelöst simuliert. Dabei finden auch die Leitungswiderstände der Messleitungen und die nichtideale Verschaltung Berücksichtigung (vgl. Kapitel 4.3). Das entsprechende Teilkapitel ist als Zusammenfassung und Anwendung der Ergebnisse aus Kapitel 5 zu verstehen.

7.1.1 Temperaturanstieg während der $U(i)$ -Kennlinie

Die zelleigenen Widerstände führen während der $U(i)$ -Kennlinie zu einer Erwärmung des Systems. Dabei ist die auftretende Verlustleistung das Produkt aus Spannungsabfall über die Zelle und Kontaktierungen, die aus den jeweiligen Widerstandsanteilen resultiert, und aufgeprägtem Strom. Das Verhältnis von erzeugtem Strom zu erzeugter Wärme verschlechtert sich bei einer Verringerung der Zellspannung aufgrund der zellinternen Widerstände und der Reaktionsent-

ropie [370]. Weiterhin kann eine positive Gibbs'sche Reaktionsenthalpie in Einzelfällen auch eine Kühlung des Systems bedingen. So kann durch eine interne Reformierung von Methan dem System Wärme entzogen werden, was der Wärmeproduktion bei der U(i)-Kennlinie entgegen wirken würde. Voraussetzung wäre allerdings auch eine räumliche Integration des Reformierungsbereichs und des Bereichs der elektrochemischen „Strom-Erzeugung“. Zur Visualisierung des Temperaturanstiegs wurde eine Belastung mit Stromdichten bis $1,7 \text{ A/cm}^2$ mit dem ortsauflösenden Messsystem durchgeführt (Abbildung 7-1). Durch eine Variation des Luftvolumenstroms wurden gleichzeitig die Möglichkeiten zur Kühlung des Systems untersucht. Die Kühlung durch eine homogene Gasverteilung und ausreichende Luftzufuhr ist spätestens bei größeren Stacks entscheidend [338, 371].

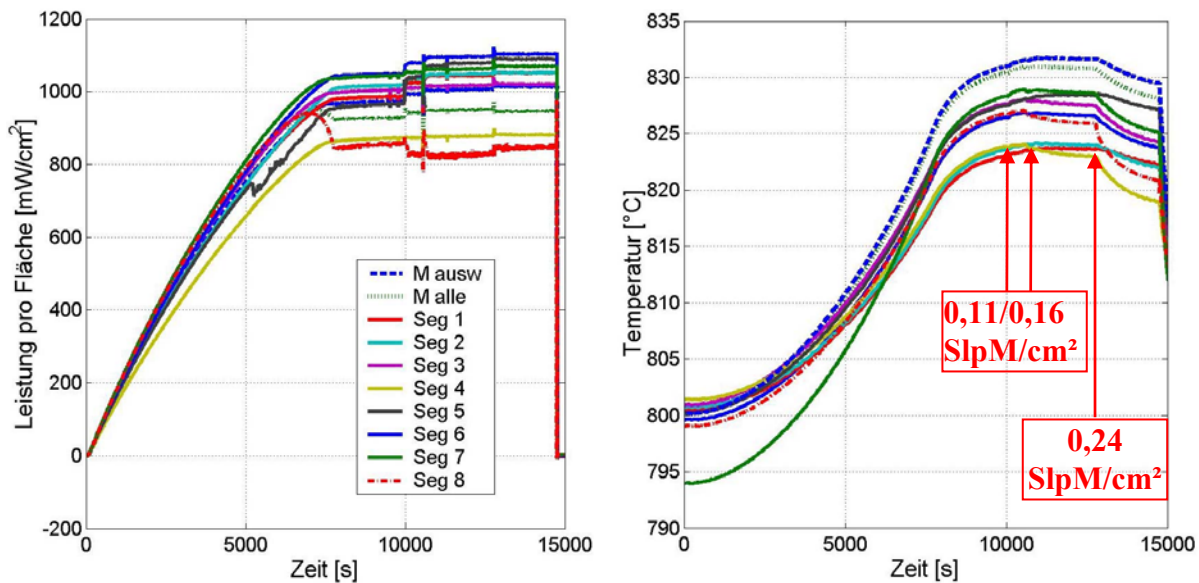


Abbildung 7-1: Änderung der Leistungsdichte und der Temperatur in Abhängigkeit von Zeit und Luftvolumenstrom bei einer anodenträglichen Zelle mit LSCF-Kathode. Ofentemperatur $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Aktive Zellfläche: $73,78 \text{ cm}^2$. Gasflüsse: $3,599 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $100 \% \text{ H}_2 + 3 \% \text{ H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Anfangsvolumenstrom Luft. Erhöhung an den markierten Stellen.

Bei mittleren Leistungsdichten von knapp 1 W/cm^2 kommt es zu einem rapiden Temperaturanstieg um mehr als $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei orts aufgelösten Messungen von Larrain ist die Temperatur um $5\text{--}10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer Belastung von $0,4 \text{ A/cm}^2$ angestiegen [51]. Bei Metzger et al. konnte ein lokaler Temperaturanstieg von bis zu $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer U(i)-Kennlinie bis $1,4 \text{ A/cm}^2$ beobachtet werden [202]. Eine Gleichgewichtstemperatur konnte sich bei Metzger et al. während der Kennlinie nicht einstellen. Dies ist in Übereinstimmung mit den höheren Anstiegen bei dem hier betrachteten Aufbau. Trotz der langsamen Erhöhung der Last ($14 \text{ mA} \cdot 60^{-1} \text{ s}^{-1}$) setzt die Temperaturerhöhung zeitverzögert ein. Um ein Temperaturgleichgewicht zu erhalten, musste das System längere Zeit bei der gleichen Last konstant gehalten werden. Eine Erhöhung der Luftmenge um $37,5 \%$ auf $0,11 \text{ SlpM/cm}^2$ führte noch zu keiner Verringerung der Temperatur. Der Grund liegt wahrscheinlich nicht in der mangelnden Kühlung, sondern darin, dass sich das System immer noch nicht in einem stabilen Zustand befand. Eine weitere Erhöhung auf die doppelte Ausgangsluftmenge führte dann zu einem geringfügigen Rückgang der mittleren Segmenttemperatur um $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Mit den Luftmengenerhöhungen war jederzeit eine Erhöhung der Leistung verbunden, da nur die Zellspannung konstant gehalten wurde und der Stromfluss

unter gleichzeitiger Änderung der relativen Leistungsfähigkeit der Segmente zunahm. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Luftmenge auf den dreifachen Ausgangswert ($0,24 \text{ SlpM/Cm}^2$) kam es zu einer spürbaren Abkühlung der Zelle um $2,6 \text{ }^\circ\text{C}$, die wahrscheinlich noch höher ausgefallen wäre, wenn kein ungewollter Abbruch der Messung stattgefunden hätte. Auch Wiederholungsmessungen konnten die fehlenden Daten nicht ersetzen.

Es bleibt festzuhalten, dass ein nennenswerter Kühlungseffekt erst bei sehr hohen Luftvolumenströmen erreicht werden kann, die eventuell in einem mobilen System nicht einfach zu bewerkstelligen sind. Deshalb bleibt nur die Reduzierung der flächenspezifischen Leistungsdichte. Dies kann durch höhere Spannungen realisiert werden. Dadurch steigt zwar einerseits die benötigte Zellfläche an, andererseits werden die Temperaturen in einem Stack verringert und es sinkt dadurch wiederum der Aufwand für die Kühlung [370].

7.1.2 Separierung der Widerstandsanteile bei der $U(i)$ -Kennlinie

Die Wärmeproduktion in der Zelle resultiert aus den in Kapitel 5 angeführten Verlustmechanismen. Dabei wird entsprechend der Multiplikation des gewichteten mittleren Widerstands zwischen Anfangsstromdichte und betrachteter Stromdichte mit dem korrelierenden Strom chemische Energie in Wärme umgewandelt (vgl. Abbildung 2-1). Die in Kapitel 5 experimentell bestimmten Verlustmechanismen sollen dazu verwendet werden, um über empirische Gleichungen das Strom-Spannungsverhalten und damit der Gründe für die Wärmeproduktion der Zelle zu beschreiben. Der Anteil der einzelnen Prozesse an dem Gesamtwiderstand steht dabei im Fokus des Interesses. Für die Betrachtung mussten relative Gleichungen (prozentuale Ab- oder Zunahmen des Ausgangswiderstands) formuliert werden. Die relativen Widerstandsanteile ermöglichen zusammen mit den für einen singulären Betriebspunkt mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmten Widerständen eine Prognose für jeden weiteren Betriebspunkt. Die Ergebnisse sind danach einer kritischen Würdigung zu unterziehen, indem sie mit beliebigen Messdaten verglichen werden. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Variationen in Kapitel 5 sind in der Tabelle 7-1 aufgeführt. In der Tabelle werden für alle betrachteten Prozesse, abhängig von der bestimmten Parameterbeziehung, die Widerstandsänderungen entweder der Polarisationswiderstandsanteile R_1 - R_3 oder des gesamten Polarisationswiderstands und des ohmschen Widerstands bei der Änderung des jeweiligen Variationsparameters angegeben. Die Variationsparameter sind dabei der Wasserstoffanteil, der Sauerstoffanteil, die Temperatur, die Stromdichte und die Laufzeit.

Die verwendeten Impedanzwerte sind nach der ersten Dauerbelastung der Zelle bei 200 mA/cm^2 gemessen worden. Diese Werte wurden dann mit Hilfe der Gleichungen in Tabelle 7-1 auf 8 mA/cm^2 rückgerechnet. Die experimentell bestimmten offenen Zellspannungen der Segmente werden für die Berechnung des Ausgangswassergehalts jedes Segments bei OCV verwendet (vgl. Kapitel 5.4). Bei stark leakagebehafteten Segmenten ($\text{OCV} < 0,95 \text{ V}$) müsste eine komplexere Rechnung, wie beispielsweise nach Finkenwirth [55], verwendet werden, da bei diesen geringen OCVs auch die Sauerstoffkonzentration an der kathodenseitigen TPB absinkt. In der Rechnung wurde dem sehr vereinfacht dadurch Rechnung getragen, dass die leakagebedingte Anfangswassermenge sich während der Belastung langsam verringert und bei der Limitierung nur noch die Hälfte des bei der OCV bestimmten Wassers durch die direkte chemische Reaktion abreagiert (empirische Annahme!). Dies erscheint auch logisch, da durch die elektrochemische Reaktion die Konzentrationen an den Grenzflächen sinken und dadurch von einem Rückgang der effektiven Diffusion zwischen Anode und Kathode auszu-

gehen ist. Aufgrund unzureichender Messdaten wurde kein Verbrauch von Wasserstoff durch Diffusion auf die Kathodenseite berücksichtigt. Dies kann ein nicht unerheblicher Fehler sein, da das kleinere Wasserstoffmolekül gegenüber den anderen Gasmolekülen einen wesentlich höheren Diffusionskoeffizient aufweist [55] und auch der Partialdruckunterschied zwischen Anoden- und Kathodenraum bei Wasserstoff größer ist als bei Sauerstoff in die entgegengesetzte Richtung. Erst bei hohen Brenngasausnutzungen geht der Konzentrationsunterschied zwischen der TPB an der Anode und der Kathode stark zurück (vgl. Abbildung 5-1), sodass bei diesen Bedingungen mit einem vernachlässigbaren Anteil der Diffusion durch den Elektrolyt zu rechnen ist. Dem Einfluss des Strömungsweges wird gemäß der Beobachtungen in Kapitel 5.5.1 nur bei Stromfluss Rechnung getragen. Dies bedeutet, dass Wassermengen aufgrund von Leckage nicht für die stromabwärts liegenden Segmente herangezogen werden, während die Umsetzung von Wasserstoff in Wasser durch die elektrochemische Reaktion direkten Einfluss auf die Brenngaszusammensetzung an den Folgesegmenten nimmt. Außerdem wurde der veränderten Kinetik, die wahrscheinlich auf die Änderung des Wasserdampfanteils zurückgeht, durch eine Änderung der Exponentialfaktoren Rechnung getragen (Abhängigkeit der Temperatur T bei R_1 und der Stromdichte i bei R_2, R_3 , indiziert durch den Exponenten s_W).

Tabelle 7-1: Abhängigkeit der Widerstandsanteile einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode von verschiedenen Betriebsgrößen gemäß der Bestimmung in den Kapiteln 5.5.2, 5.5.2.2, 5.5.2.3, 5.5.2.4, 5.7. s_W indiziert die Segmentposition entlang des Strömungsweges, wobei s_W Werte zwischen 0 und 3 annimmt (0 entspricht dem ersten Segment).

	Multiplikationsfaktor/ Additionsterm (Zeit)	R_1	R_2	R_3	$R_{pol}/$ R_{Ohm}
$x_{H_2} / -$	$\exp(\text{Faktor} \cdot \ln[x_{H_2, \text{Mittel}}(\text{Segment})/x_{H_2, \text{Eingang}}])$	0,6204	-0,5433	-0,5903	-
$x_{O_2} / -$	$\exp(\text{Faktor} \cdot \ln[x_{O_2, \text{Mittel}}(\text{Segment})/x_{O_2, \text{Eingang}}])$	-	-	-	-0,1348 (R_{pol})
T / K	$\exp(\text{Faktor} \cdot 1000 \cdot [1/(T_{Kalk}+273)-1/(T_{Ref}+273)])$	8,8966+ $s_W \cdot 0$,8578	-	-	-11,6272 (R_{Ohm})
T / K	$-3,7176 \cdot [1+\text{Faktor} \cdot 1000 \cdot 1/(T_{Kalk}+273)]$	-	-1,3616	-	-
$i / \text{mA/cm}^2$ (8-50)	$\exp(\text{Faktor} \cdot \ln[i_{\text{Segment}}/i_{\text{Referenz}}])$	-	-0,4772+ s_W $\cdot 0,0587$	-0,4136+ s_W $\cdot -0,0142$	-
$i / \text{mA/cm}^2$ (50-400/540)	$\exp(\text{Faktor} \cdot \ln[i_{\text{Segment}}/i_{\text{Referenz}}])$	-	-0,5048	-0,5710	-
$i / \text{mA/cm}^2$ (8-400)	$1,2414 \cdot (1+\text{Faktor} \cdot \ln[i_{\text{Segment}}])$	-0,0915	-	-	-
t / h	$t \cdot \text{Faktor}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	-	-	$3,51 \cdot 10^{-5}$ (R_{Ohm})

Bei der Berechnung der $U(i)$ -Kennlinie und der zugehörigen Widerstandsanteile wird der Strom in Schritten von 0,2 A erhöht. Der Strom teilt sich gemäß der Parallelschaltung in die Summe aus Segmentinnen- und Leitungswiderstand (vgl. Kapitel 4.3) auf. Der Stromfluss an einem Segment wird immer auf Basis der Widerstände des vorherigen Belastungsschritts bestimmt. Jegliche weiteren Werte werden auf Basis des Stroms für den aktuellen Belastungsschritt berechnet. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um eine Iteration der Messwerte zu vermeiden. Trotz der Identifikation der Grenzkonzentration (Brenngasausnutzung), bei der ein starker Anstieg des Segmentwiderstands (vgl. Kapitel 6.1) stattfindet, konnte der eigentliche

Anstieg nicht durch eine mathematische Funktion wiedergegeben werden. Deshalb wird keine Gleichung für die Limitierung der elektrochemischen Umsetzung angesetzt und der daraus resultierende Unterschied bewusst bei den Ergebnissen diskutiert. Da dadurch der Widerstand bei hohen Brenngasausnutzungen nicht stark genug ansteigt, um über die Parallelschaltung einen Rückgang des Stromflusses an dem Segment auszulösen, käme es im Bereich der Ausgangssegmente zu Wasserstoffkonzentrationen kleiner 0, was nicht realistisch ist. Deshalb wurde eine zusätzliche Hilfsfunktion eingeführt, die bei einem Wasserstoffanteil kleiner 2 % zu einer schrittweisen, provozierten Verringerung des Stromanteils des Segments führt (in 3 weiteren Schritten zur Erhöhung des Stromflusses geht der zusätzliche Stromfluss dieses Segments auf 0 zurück), bis bei jeder weiteren Erhöhung des Stromflusses (Schrittweite: 0,2 A, siehe zuvor) sogar die Stromdichte an dem Segment zurückgeht. Dadurch kommt es bei einer weiteren Erhöhung des integralen Stromflusses, verbunden mit einer Verringerung der Segmentspannung, zur gleichzeitigen Verringerung der Segmentstromdichte; ein negativer Stromfluss an einem Segment ist durch die Berechnung nicht möglich. Der Rückgang der Segmentstromdichte bei weiterer Absenkung der Segmentspannung entspricht auch dem eigentlichen Zellverhalten und kann an den gemessenen Segmenten am Brenngasausgang bei hohen Brenngasausnutzungen beobachtet werden (vgl. Abbildung 7-2, Segment 16). Da durch eine Verringerung der Strombelastung mathematisch gesehen auch die Verluste an dem Segment zurückgehen würden, wird ab diesem Punkt die Entwicklung der Spannung ausschließlich durch eine Änderung des Nernstschen Potentials beschrieben. So verringern sich Zellspannung und Stromdichte auch bei den berechneten Kennlinien bei Wasserstoffanteilen $< 2\%$ gleichermaßen.

In Abbildung 7-2 sind die gemessenen und berechneten $U(i)$ -Kennlinien bei viertel Referenzgasvolumenströmen zur Verdeutlichung der Limitierungseffekte einander gegenübergestellt. Bei den Segmenten 5-8 liegt eine hervorragende Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kennlinien bis 200 mA/cm^2 , bei den Segmenten am Brenngaseingang sogar bis fast 400 mA/cm^2 vor. Bei hohen Stromdichten kommt es zu einem Abknicken der Messkurven und zu einer starken Verringerung der Zellspannung und gegen Ende der Kennlinie sogar zu einem Rückgang der Stromdichte. Dieses Verhalten an den Segmenten 7 und insbesondere 8 kann von den berechneten Kurven nicht nachvollzogen werden. Es kommt bei diesen lediglich zu einem leichten Abknicken der Kennlinien, das auf die Erhöhung der Widerstände R_2 und R_3 durch die Verringerung des Wasserstoffanteils zurückgeht. Dies kann auf eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten in der Anodenstruktur (R_2) und eine Beeinflussung der Adsorptionskinetik (R_3) hindeuten (vgl. Kapitel 5.5.2). Hier zeigt sich ganz deutlich, dass ein Diffusionsansatz, der eine Limitierung bei hohen Brenngasausnutzungen beschreibt, unbedingt zu berücksichtigen wäre. Hierzu wird auf die komplementären Betrachtungen in den Kapiteln 7.2 und 7.3 verwiesen. Geringfügige Abweichungen bei den Stromdichten zwischen den Segmenten können auch auf die Verwendung von einmalig bestimmten Leitungswiderständen bei einer (anderen) Zelle zurückzuführen sein. Aufgrund des erneuten Anschweißens der Leitungen (Stromabgriffe) bei jedem Wechsel der Zelle können deutliche Unterschiede der Leitungswiderstände bei verschiedenen Zellen auftreten. Die Niveaus sind jedoch meist ähnlich, da die Leitungslängen und die interne Kontaktierung im Aufbau konstant sind. Da die Leitungswiderstände die Zellwiderstände in manchen Belastungsbereichen deutlich übersteigen, haben sie den größten Einfluss auf die Stromdichteverteilung, insbesondere bei leistungsfähigen Zellen und Betrieb mit reinem Wasserstoff (vgl. Kapitel 4.3). Bei Segment 7 wurde zusätzlich die $U(i)$ -Kennlinie nach den verschiedenen Anteilen aufgespalten. Es zeigt sich,

dass der Widerstand R_3 , wie dies bereits in Kapitel 5.5.2 gesehen werden konnte, über den gesamten Belastungsbereich dominant ist.

Deutlichere Abweichungen sind bei den Segmenten 13-16 zu sehen. Obwohl auch hier der qualitative Verlauf der Messkurve durch die berechnete Kurve wiedergegeben werden kann, sind die Abweichungen bereits bei geringen Stromdichten, insbesondere an den leckagebehafteten Segmenten 13 und 16, auffällig. Die Leistung beider Segmente wird durch die berechneten Messkurven überschätzt, was auf die begrenzte Validität des Ansatzes für die Änderung des Wassergehalts hindeutet. Die Segmente in der Mitte der Reihe (14, 15) zeigen eine gute Übereinstimmung des Verlaufs, bei hohen Stromdichten ist auch hier, aufgrund der mangelnden Berücksichtigung der Diffusion, eine zunehmende Abweichung feststellbar. Interessant ist die Betrachtung des Segments 16. Die berechnete Kennlinie zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die gemessene Kennlinie. Lediglich der Anstieg der Widerstände, der sich durch einen zunehmenden Rückgang der Spannung bei weiterer Erhöhung der Stromdichte zeigt, gibt die berechnete Kennlinie aufgrund der fehlenden Diffusionslimitierung nur unzureichend wieder. Stattdessen zeigt sich bei der berechneten Kennlinie ein deutliches Überschwingen bei der Stromdichte im Vergleich zur gemessenen Kennlinie. Der nachfolgende Rückgang des Stroms fällt dann entsprechend deutlicher aus als bei der gemessenen Kennlinie. Dass in diesem Bereich die Nernst-Gleichung (Gleichung 2-18) maßgeblich sein kann, wird anhand des übereinstimmenden Spannungsabfalls deutlich.

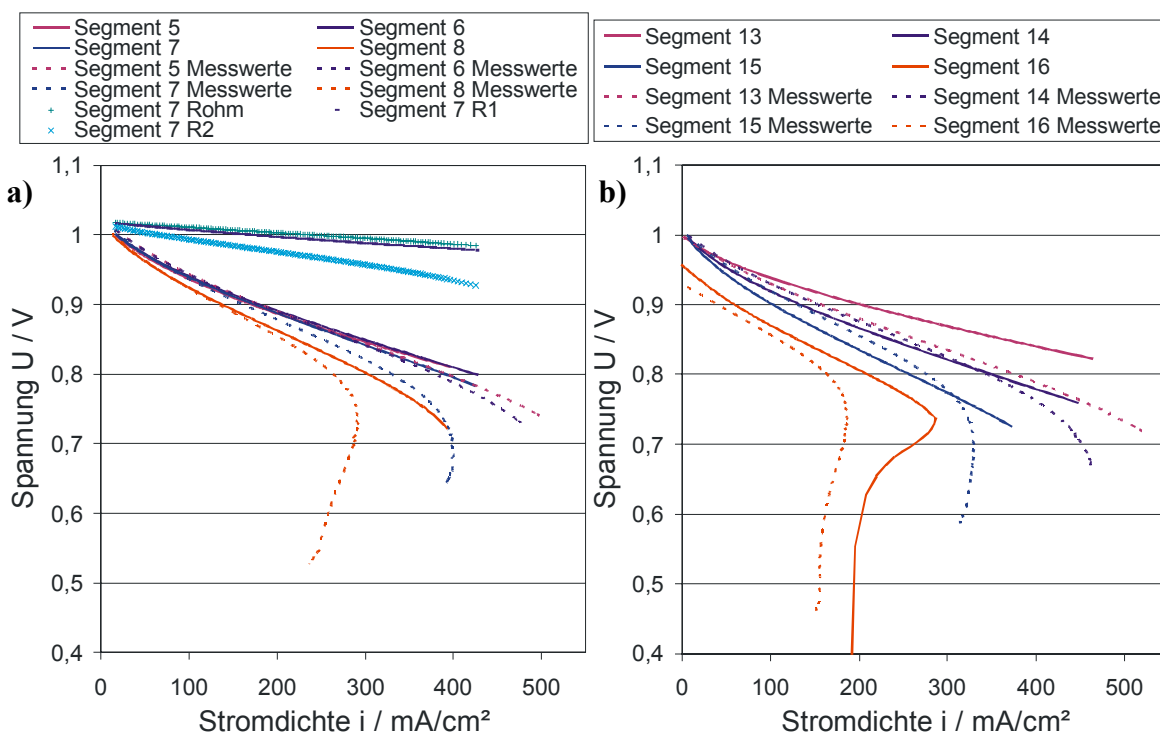


Abbildung 7-2: Gemessene und berechnete $U(i)$ -Kennlinien der zur Ermittlung der Kinetik verwendeten Segmente 5-8 der anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode mit Aufspaltung der Kennlinie nach Verlustanteilen. Selbe Kennlinien der Segmente 13-16, mit starken Leckagen an den Segmenten 13 und 16.

Gasflüsse: 0,449 A/cm^2 Stromdichteäquivalent, 50 % H_2 / 50 % N_2 + 3 % H_2O ,
0,08 SlpM/cm^2 Luft. Aktive Zellfläche: 73,78 cm^2 . 800 °C. 1666 h Betriebszeit.

In der Abbildung 7-3 sind die zu den Segmenten 5 und 16 aus Abbildung 7-2 zugehörigen Widerstandsverläufe dargestellt. Während in Teilbild a) die absoluten Werte der Widerstände

einzelnen gegen die Stromdichte abgetragen sind und gleichzeitig ein Vergleich des berechneten Gesamtwiderstands mit dem aus der Ableitung der $U(i)$ -Kennlinie bestimmten Widerstand (R_{ges} aus $U(i)$) erfolgt (vgl. Abbildung 5-8), sind die Widerstände in Teilbild b) addiert, wobei deren Anteil als Verhältnis der Einzelfläche zur Gesamtfläche zu sehen ist. In Teilbild a) zeigt sich, dass die Widerstandsabfolge vom kleinsten zum größten Widerstand über den gesamten Stromdichtebereich R_3 , R_2 , R_{Ohm} , R_1 ist. Die Widerstände R_2 und R_3 zeigen außerdem ein sehr sensibles Verhalten gegenüber der Stromdichte im Anfangsbereich der Kennlinie, was hauptsächlich auf die Änderung des Wasserdampfanteils zurückzuführen ist, der bei der Berechnung durch einen ortsabhängigen Anteil der Hochzahl bei der Gleichung für den Stromfluss berücksichtigt wird (Tabelle 7-1, S_w). Die relative Bedeutung des Polarisationswiderstands geht kontinuierlich zurück, im Bereich von 400 mA/cm^2 beträgt der relative Anteil am Gesamtwiderstand ca. 75 %, während er zu Beginn der Kennlinie 93 % beträgt. Die Verläufe der Kennlinien des Gesamtwiderstands nach der Berechnung und nach der Ableitung der $U(i)$ -Kennlinie stimmen hauptsächlich im Bereich niedriger Stromdichten (bis 150 mA/cm^2) überein. Bei sehr geringen Stromdichten werden die Widerstände durch die berechnete Kennlinie überschätzt, was eventuell auf die logarithmische Rückrechnung der gemessenen Impedanzen bei 200 mA/cm^2 auf die Werte bei OCV (hier: 8 mA/cm^2) zurückzuführen ist. Schon in Kapitel 5.5.2.4 wurde gezeigt, dass die Ableitung bei 8 mA/cm^2 die eigentlichen Widerstände unterschätzt. Bei hohen Stromdichten kommt es zu einer erneuten Abweichung der Kurven. Die in Kapitel 6.1 beobachtete, bei einer charakteristischen segmentbezogenen Brenngasausnutzung einsetzende Limitierung wirkt sich auch am Eingangssegment 5 auf den erneuten Anstieg des Widerstands ab ca. 350 mA/cm^2 aus. Es sei nochmals erwähnt, dass diese bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden konnte. Im mittleren Bereich ist wahrscheinlich eine Überschätzung der Konzentrationen an der TPB bei der simulierten Kennlinie maßgeblich. Eine Bestätigung dieser Ansicht wird erhalten, wenn die gemessenen und berechneten Messwerte bei 100 % Wasserstoffanteil gegenübergestellt werden. Dieser hier nicht dargestellte Vergleich zeigt eine Übereinstimmung der berechneten und der abgeleiteten Widerstände, da entsprechende Limitierungseffekte bei den maximalen Strömen (integrale Spannung minimal bei $0,6 \text{ V}$) nicht auftreten.

In Teilbild b) ist das leckbehaftete Segment 16 dargestellt. Dort dominiert nicht der Widerstand R_3 , sondern der Widerstand R_2 , da der höhere Anfangswassergehalt aufgrund der stärkeren Abhängigkeit des Widerstands R_3 von diesem zu einer überproportionalen Verringerung des Widerstands R_3 führt. Auch das Anfangsniveau des Gesamtwiderstands liegt unter den Werten der wasserfreien Segmente. Das Anfangsplateau resultiert aus der nicht vorhandenen mathematischen Beschreibung der Segmentwiderstände bei negativen Stromdichten. Dort wird der Widerstand als konstant angesetzt, was an einem leckbehafteten Segment nur einen geringen Fehler bedeutet. Bei hohen Stromdichten im Bereich 300 mA/cm^2 kommt es zu einer deutlichen Verarmung an Wasserstoff. Dies geht auf die hohe „Grundleckage“ zurück, die zu verringerten Wasserstoffanteilen für die elektrochemische Reaktion führt. Die Dominanz des Widerstands R_2 auch bei hohen Stromdichten ist an dieser Stelle zu hinterfragen, da bei den Impedanzmessungen bei hohen Stromdichten ein höherer Widerstandsanteil R_3 als R_2 beobachtet werden konnte (Vgl. Abbildung 5-24). Der Hauptgrund für diese unzureichende Abbildung der Messungen durch die Berechnung ist einerseits erneut die fehlende Berücksichtigung einer Limitierungsfunktion für hohe Stromdichten und andererseits die relative Berechnung der Widerstandsanteile basierend auf den Ausgangswerten in diesem Teilkapitel. Durch den geringen Anfangswiderstand bei R_3 ist ein adäquater Anstieg bei hohen Stromdichten mit

den gewählten Gleichungen mathematisch nicht möglich. Auch bei direktem Vergleich mit den Messungen für Segment 16 in Abbildung 5-24, zeigt sich die geringe Validität der Berechnungsgleichungen für den Widerstandsanteil R_3 bei einem leckbehafteten Segment. Die Widerstände R_1 und R_2 können trotz des erhöhten Wasseranteils ansatzweise zuverlässig berechnet werden.

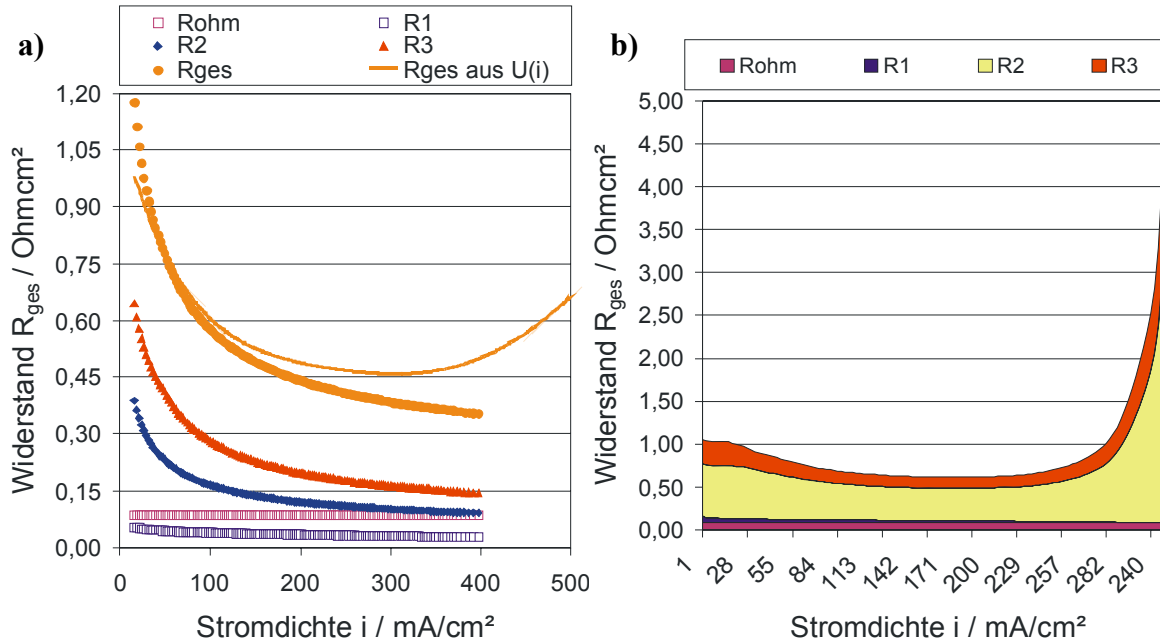


Abbildung 7-3: Aufteilung der Widerstandsanteile bei den Segmenten 5 (Teilbild a)) und 16 (Teilbild b)) der anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode aus Abbildung 7-2. Gasflüsse: 0,449 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SIpM/cm² Luft. Aktive Zellfläche: 73,78 cm². 800 °C. 1666 h Betriebszeit.

Insgesamt zeigt sich, dass die empirischen Gleichungen die gemessenen Widerstandsverläufe für jeden Widerstandsanteil zuverlässig wiedergeben können. Die Gleichungen versagen jedoch bei hohen Brenngasausnutzungen im Limitierungsbereich und bei hohen Wassergehalten. Das Versagen der Gleichungen bei hohen Brenngasausnutzungen wurde von Beginn der Berechnungen an in Kauf genommen, da keine zuverlässige mathematische Gleichung für den Widerstandsanstieg bei einer Brenngasverarmung am Segment vorliegt. Die unzureichende Abbildung von erhöhten Wasserdampfanteilen an Leckagesegmenten ist für die Praxis nicht relevant, da entsprechend leckbehaftete Zellen für einen praktischen Einsatz nicht in Frage kommen. Phänomene der erhöhten Degradation an leckbehafteten Segmenten können durch gezielte Einzelstudien besser beschrieben werden.

Da zu dem ohmschen Widerstandsanteil auch die Kontaktierungswiderstände gezählt werden, wie dies bereits in Kapitel 5.2 angeführt wurde, ist der ohmsche Widerstand einer gesonderten Betrachtung zu unterziehen [202]. Die Polarisationsanteile sind hingegen meist auf die originären Zellschichten beschränkt. Die Kontaktwiderstände können durch eine Verbesserung der Zellkontaktierung deutlich abgesenkt werden und betreffen somit die Optimierung des Verbunds aus Zelle und Interkonnektor. In Kapitel 3.5 wurde der prinzipielle Aufbau der Kontaktwiderstandsmessung gezeigt, die die Bestimmung des kathodenseitigen Kontaktwiderstands ermöglicht. Der anodenseitige Kontaktwiderstand ist durch die Verbindung von Nickelnetz und Nickelanode vernachlässigbar gering. In Abbildung 7-4 sind die $U(i)$ -Kennlinien einzelner Segmente, gemessen am metallischen Segment und an der Kathoden-

oberfläche, dargestellt. In der Abbildung wird deutlich, dass der Kontaktwiderstand zum Ende der Kennlinie (ca. 450 mA/cm²) für eine Leistungsverringerung von 7,8 % an Segment 8 verantwortlich ist. Bei der Messung hat sich auch gezeigt, dass sich der Kontaktwiderstand stromflussabhängig verändert und nach einem kurzzeitigen Rückgang zu Beginn der U(i)-Kennlinie zum Ende wieder ansteigt. Dies ist allerdings wahrscheinlich nur auf die Art der Kontaktierung zurückzuführen. Der Widerstand des hier verwendeten Platins als Material des Kontaktierungsnetzes steigt bei einer Temperaturerhöhung stark an [372] und könnte somit bei hohen Stromdichten zu einem Anstieg des Kontaktwiderstands führen. Dieser Effekt wird allerdings erst relevant, wenn die Kontaktstellen mit dem Platinnetz durch Defekte im Aufbau verringert sind. Dem wirkt eine Verbesserung der Kontaktstellen zwischen Kathodenoberfläche und Metallsegmenten durch eine Erhöhung der Kontaktflächen, bedingt durch die Erwärmung und der damit verbundenen Erhöhung der Duktilität, entgegen (vgl. Kapitel 5.2, Grundlagen a-Spot). Aufgrund des hohen Widerstandsanteils stellt der Kontaktwiderstand einen wesentlichen Parameter zur weiteren Verbesserung der Leistungsfähigkeit von SOFC-Stacks dar.

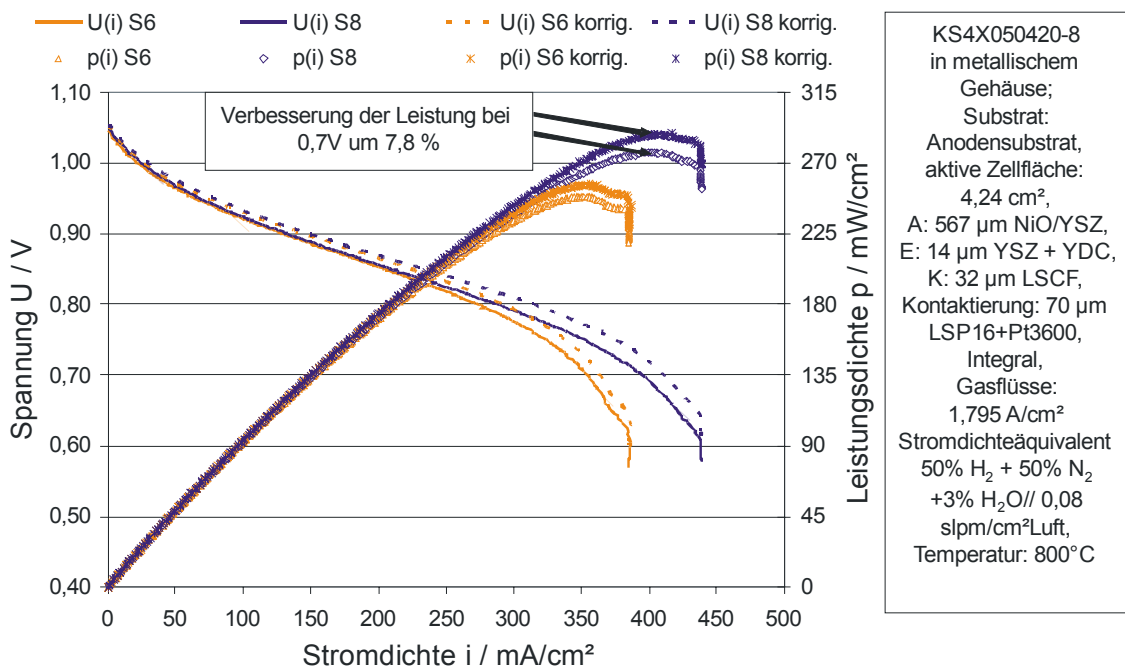


Abbildung 7-4: Gemessene und um den Kontaktwiderstand korrigierte U(i)-Kennlinien einer degradierten anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode.

7.2 Einfluss der Struktur

Für die Bestimmung des Struktureinflusses wurde im Bereich der Simulation auf einen Code STAR-CD (STAR = simulation of turbulent flow in arbitrary regions) der Firma Computational Dynamics Ltd. gesetzt [50]. Der Code STAR-CD basiert auf der Methode der Finiten Volumen (FVM), zur Diskretisierung der konvektiven Flüsse wurden die Interpolationsschemata Upwind Differencing (UD)- und das Quadratic Upwind Interpolation for Convective Kinematics (QUICK)- eingesetzt. Die segmentierten Messdaten wurden für die Bestimmung von kinetischen Ansätzen für den Wasserstoff- und Sauerstoffpartialdruck und für die Temperatur eingesetzt. Die Simulation beschreibt dabei nur einen Ausschnitt eines einzelnen Segments und den Einströmbereich in die Zelle (vgl. Abbildung 7-5). Die Spannung in jedem Bereich der

Simulation und zu jedem Betriebspunkt wird durch eine Subtraktion der Überspannungsanteile von der Nernst-Spannung (Gleichung 2-18) bestimmt.

$$\eta(T, p_{H_2}) = R_{ges} \cdot i = (R_{Ohm}(T) + R_{Pol}(p_{H_2})) \cdot i \quad (7-1)$$

Die Randbedingungen für die Strömungssimulation sind eine Dirichlet-Bedingung für den Einströmrand mit vorgegebenen Werten für die Temperatur, die Geschwindigkeit, die Dichte und die Massenanteile der einzelnen Gase. An der Wand ist die Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der Reibung gleich Null. Am Ausströmrand werden die Gradienten aller Strömungskomponenten gleich Null gesetzt und nach einer Korrektur mit der Massenerhaltung die endgültigen Strömungsgeschwindigkeiten bestimmt. Die Anfangsbedingungen gelten für Anode und Kathode und werden gemäß des Untersuchungszwecks für eine Simulationsrechnung festgelegt.

Mit der Strömungssimulation werden die Massenanteile des Wasserstoffs, des Wasserdampfs, des Stickstoffs auf der Anoden- und Kathodenseite und des Sauerstoffs, die Temperaturverteilung, die Spannungsverteilungen sowie die Strömungsgeschwindigkeiten bestimmt. Die Stromdichte als Variationsparameter ist gleichmäßig verteilt, d. h. sie zeigt über die Zellschicht als a priori Annahme keine Unterschiede. Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten für die Simulationsrechnung wurden von Bundschuh mit Hilfe der Wicke-Kallenbach-Zelle bestimmt [236, 373, 374]. Als Basis dienen dabei die Gleichungen 2-41 und 2-42, der effektive Diffusionskoeffizient berechnet sich für den Fall eines binären Systems mit den Stoßdurchmessern σ_k der Gase A und B nach Gleichung 7-2. Für 800 °C liegt die bestimmte Tortuosität bei $3,8 \pm 0,8$ [50].

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau^2} \cdot \frac{D_{Binär,A-B} \cdot D_{Knudsen,k}}{\left(1 - \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \cdot x_k\right) \cdot D_{Knudsen,k} + D_{Binär,A-B}} \quad (7-2)$$

Der in Abbildung 7-5 dargestellte Einströmbereich der Zelle wird für die Konzentrationsbetrachtung weiter verkleinert. Infolgedessen wird jeweils für die Betrachtung der anodischen Konzentrationen (H_2 , H_2O) nur der Bereich der anodischen Funktionsschicht und des darüber liegenden Gaskanals auf ein normiertes Rechteck eingepasst. Entsprechend ist die Vorgehensweise auch für die Kathode und die korrespondierenden Sauerstoffkonzentrationen.

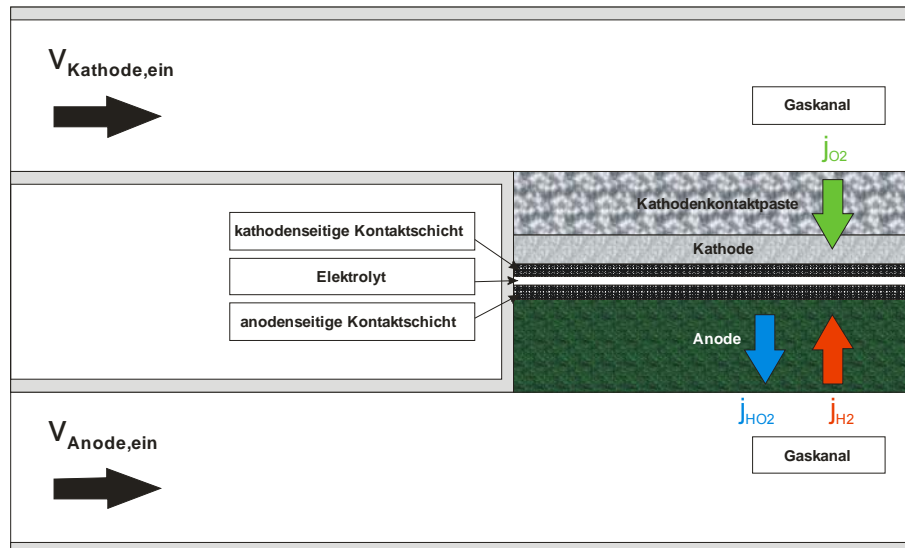


Abbildung 7-5: Schema für die Berechnung der Konzentrationen an einem einzelnen Segment. Die berechneten Gasräume korrelieren mit den Bereichen Anode, Kathode und Kathodenkontaktschicht. Darstellung ist nicht maßstäblich.

In dem folgenden Beispiel soll eine Betrachtung der Wasserstoffkonzentrationen im Eingangsbereich eines Segments bei einer Wasserstoffeingangskonzentration von 10 % erfolgen. Dabei werden die restlichen Gaskonzentrationen und die Temperatur ausgeklammert. Die Betrachtung erfolgt Software-bedingt immer mit den relativen Massenanteilen und nicht mit den Molanteilen im Gasfluss. Hauptaugenmerk soll bei dieser Betrachtung auf eine etwaige Limitierung und mögliche Effekte der Struktur gelegt werden. Zu diesem Zwecke wird die Belastung in drei aufeinander folgenden Diagrammen schrittweise erhöht, um abschließend zu hohen Brenngasumsätzen zu gelangen.

Während es schon bei geringen Strombelastungen (100 mA/cm^2) der Zelle zu einem deutlichen Absinken des H_2 -Massenanteils an der Grenzschicht zwischen Anode und Elektrolyt kommt verstärkt sich dieser Effekt bei weiterer Erhöhung der Stromdichte. Das Strömungsprofil im Aufbau ist jedoch zu diesem Zeitpunkt nur geringfügig ausgeprägt. In Abbildung 7-6 ist die Wasserstoffmassenverteilung bei einer Belastung von 300 mA/cm^2 dargestellt. Das Strömungsprofil im Kanalbereich ist nun typisch für eine laminare Strömung mit Wandreibung (Geschwindigkeitskomponente an der Wand ist durch die Annahmen gleich Null gesetzt). In der Abbildung können physikalisch nicht mögliche Werte von kleiner 0 für den Wasserstoffmassenanteil festgestellt werden. An diesem Punkt bricht die Simulation ab. Gleichzeitig steigt der Wassermassengehalt an der Grenzschicht stark an. Physikalisch interpretiert kann bei den gewählten Parametern das Wasser nicht mehr ausreichend aus der Anodenstruktur von der Phasengrenze des Elektrolyts hinweg abtransportiert werden. Der entgegenströmende Wasserstoff, der an der Phasengrenze zu Wasser umgesetzt wird, kann nicht mehr in einem ausreichenden Maße nachdiffundieren. Dabei spielen auch die Molekülgrößen eine Rolle: das schwere Wassermolekül diffundiert langsamer als das leichte Wasserstoffmolekül. Damit beschreibt der hier beobachtete Effekt die in dem experimentellen Teil beobachteten Phänomene, bei denen es bei hohen Brenngasausnutzungen zu einem starken Anstieg des Polarisationswiderstands kommt (vgl. Abbildung 5-12 und Kapitel 5.5.2.4, 6.1 und 7.1.2). Insbesondere in Abbildung 7-2 b) kann bei den Messdaten die Auswirkung des Anstiegs des Polarisationswiderstands beobachtet werden. Dass die absoluten Werte der Strömungssimulation (f_u bei Wasserstoffverarmung: 41,8 %) dabei nicht mit den gemessenen Werten korrelieren

(ca. 80 %), ist an dieser Stelle zweitrangig und auf das weitere Optimierungspotenzial der Eingangsmessdatensätze aus der segmentierten Messung zur Parametrierung der Simulation zurückzuführen. Denn zum Zeitpunkt der Parametrierung der Simulation konnten nur erste Annäherungen des Verhaltens bei Wasserstoff-, Sauerstoff- und Temperaturvariation aus den Messdaten herangezogen werden. Die in Kapitel 7.1 bestimmten Abhängigkeiten würden eine wesentlich bessere Parametrierung des Strömungsmodells ermöglichen und bieten damit weiteres Optimierungspotenzial für die Zukunft.

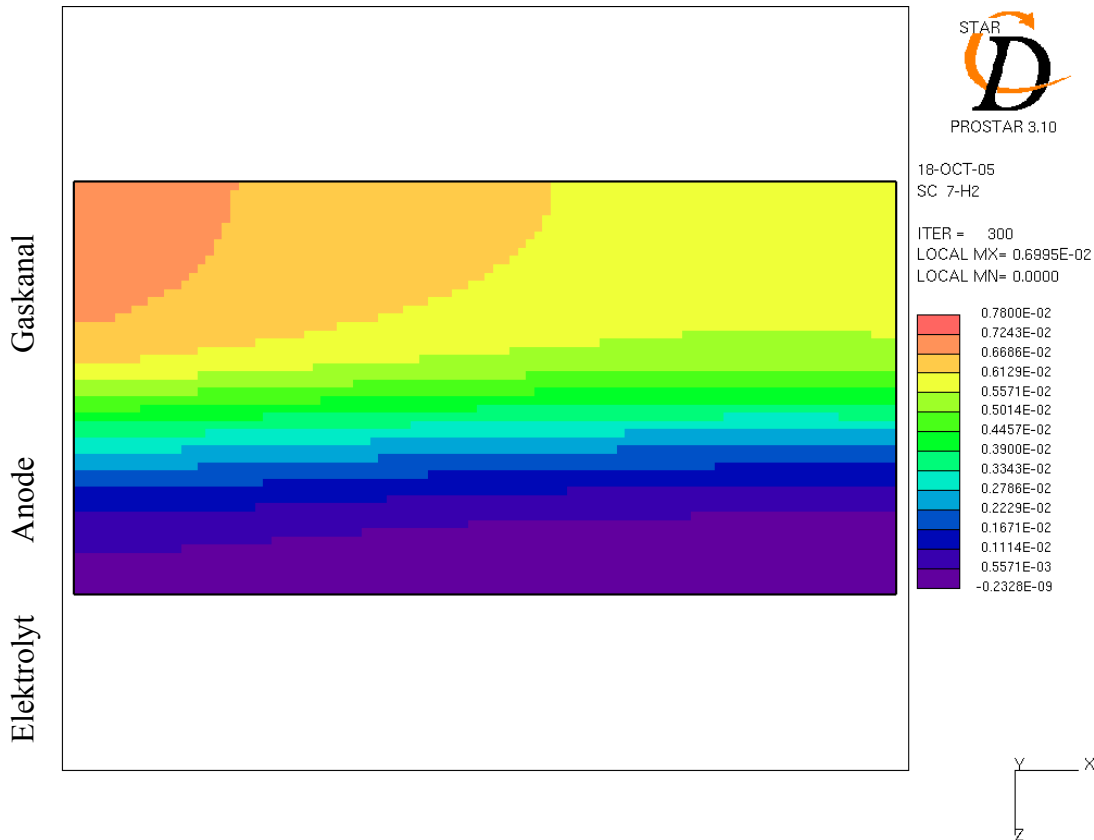


Abbildung 7-6: Simulation der Wasserstoffkonzentration an Steg und Strömungskanal bei 800 °C. Gasflüsse: 0,718 A/cm² Stromdichteäquivalent, 10 % H₂/ 90 % N₂ + 3 % H₂O, 0,16 SlpM/cm² Luft. Aktive Zellfläche: 73,78 cm². Belastung: 300 mA/cm².

Die zugrunde liegenden effektiven Diffusionskoeffizienten des Modells betragen für die Anode in einer Wasserstoff-Stickstoff-Mischung bei 800 °C 0,02-0,2 cm²/s [50]. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Schätzwert von Kim et al. von 0,2 cm²/s [41]. Die Vernachlässigung einer kathodischen Diffusion ist in Übereinstimmung mit Adler, der festgestellt hat, dass Diffusionsprozesse an Kathoden in Form einer Knudsen-Diffusion in den Poren erst unterhalb eines Sauerstoffpartialdrucks von 0,01 bar auftreten [113]. In einer Oberflächendiffusionsstudie wurde hingegen herausgestellt, dass eher die Sauerstoffdiffusion als die Wasserstoffdiffusion limitierend wirkt [286]. Für Zellen mit LSCF-Kathode in dieser Arbeit kann diese Aussage verneint werden, jedoch könnte die Aussage für Zellen mit LSM-Kathode durchaus zutreffen (vgl. Kapitel 5.5.4).

Insgesamt ergänzen die Erkenntnisse dieses Kapitels die Beschreibung des limitierenden Effekts bei hohen Brenngasausnutzungen und stellen somit ein geeignetes Werkzeug dar, um die bei den experimentellen Beschreibungen ausgeklammerten Effekte bei hohen Brenn-

gasausnutzungen zielgerichtet zu erfassen. Das Ziel ist dabei, ein Modell zu finden, das semi-empirisch die gesamten Zellvorgänge auch bei hohen Brenngasausnutzungen beschreibt.

7.3 Integrierte Simulation der Elektrochemie und der Diffusion

Nachdem in den vorherigen beiden Kapiteln verstärkt auf die empirischen Verlustmechanismen und eine Limitierung der elektrochemischen Reaktion eingegangen wurde, soll in diesem Teilkapitel ein umfassender Ansatz verwendet werden, der beide Effekte zuverlässiger abbildet. Als Grundprinzip steht dabei die umfassende Verbindung zwischen Modell, Simulation und Experimenten im Mittelpunkt. Durch den Einsatz der orts aufgelösten Messdaten erzielt das hier verwendete Modell einen eindeutigen Vorteil gegenüber anderen Modellen.

Umfassende Arbeiten ohne Rückgriff auf orts aufgelöste Messdaten sind in der Literatur bereits zahlreich vorhanden. So haben Kim et al. für den Bereich hoher Stromdichten zur Modellierung von Strom-Spannungskennlinien einen Diffusionsansatz, aufbauend auf dem effektiven Diffusionskoeffizienten, eingesetzt [41]. Das Modell berücksichtigt sowohl anodische als auch kathodische Limitierung durch Diffusion. Die von ihnen erhaltenen Ergebnisse für den anodischen Diffusionskoeffizienten folgen der Temperaturabhängigkeit eines Chapman-Enskog-Modells für binäre Gasdiffusionskoeffizienten. Der Verknüpfung von Modell, Simulation und Experimenten folgt auch dem „state-space modeling“ Ansatz [91, 92].

7.3.1 Der verwendete Ansatz

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in Zusammenarbeit mit dem Laboratory for Industrial Energy Systems der École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) erarbeitet. Die EPFL verwendet ein Computational Fluid Dynamics (CFD)-Modell [51, 375] für die Simulation der Strömung und der zellinternen Vorgänge. Bei der Modellierung von $U(i)$ -Kennlinien oder von Temperaturverteilungen in einer Brennstoffzellenebene wird ein General Process Modelling and Simulation Tool (gPROMS) [51, 376] Modell eingesetzt.

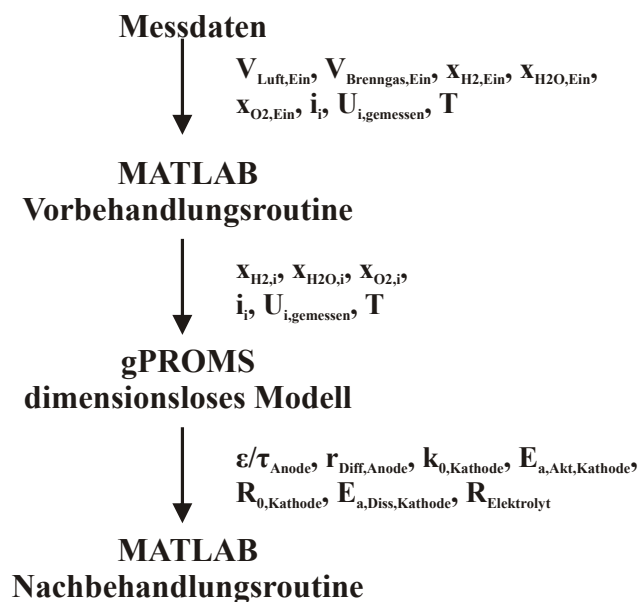


Abbildung 7-7: Prozessschritte bei der Simulation von segmentierten Messdaten mit MATLAB und gPROMS.

Das hier eingesetzte Modell verwendet die segmentierten Messergebnisse für die OCV-Verteilungen und die $U(i)$ -Kennlinien der anodentragenden Zelle mit LSCF-Kathode aus dem Kapitel 5.5 und setzt damit auf dieselben Messdaten wie die Simulation in Kapitel 7.1. Für eine weitere Optimierung des Modells wurden Temperaturverteilungen, Gasanalysen und Impedanzmessungen vorbereitet. Die zugehörigen Simulationsrechnungen sind zukünftigen Projekten vorbehalten. Für die Prozessierung der segmentierten Ergebnisse musste ein mehrstufiger Ablauf konzipiert werden, der aufgrund der hohen Datenmenge hinsichtlich einer rechenzeitoptimalen Lösung angepasst ist [377]. Daher musste das gPROMS-Modell [378] 0-dimensional eingesetzt werden, das aufgrund dieser Vereinfachung mit gemittelten Werten über den Segmenten arbeitet. Die dabei auftretenden Fehler wurden von Nakajo et al. durch einen Vergleich der Berechnung mittels exakterer 3-dimensionaler MATLAB Routine [379] und dem 0-dimensionalen gPROMS-Modell zu ca. 1 % für die Spannung und maximal 7,5 % für den Sauerstoffanteil bestimmt [377]. Diese Werte wurden gegenüber eines detaillierteren FLUENT [380] Modells bestimmt, das zur Verifizierung der MATLAB Vorbehandlungsroutine eingesetzt wurde. Für die anderen Gaskonzentrationen und die Widerstandswerte ist der Fehler kleiner. Damit sind die Abweichungen zwar wesentlich, jedoch kann das Modell zur Beschreibung der Experimente trotzdem mit hinreichender Genauigkeit verwendet werden. Als Grund für die Abweichung kann auch der Abstrom von unverbrauchtem Gas über die Stege zwischen den Segmenten als Resultat der geometrischen Auslegung der segmentierten Grund- und Deckplatten (vgl. z. B. Abbildung 7-19 und Kapitel 3.5) angegeben werden. Der gesamte Ablauf der Simulation ist in Abbildung 7-7 hinterlegt.

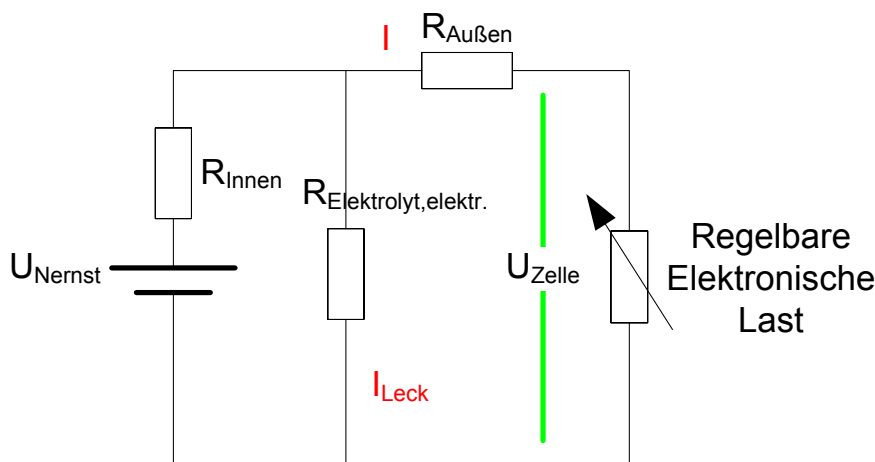


Abbildung 7-8: Das für die Simulation verwendete Ersatzschaltbild.

Das Modell berücksichtigt die Überspannungsanteile, die aus der Aktivierung der Kathode, der Dissoziation des Sauerstoffs an der Kathode, der Diffusion an der Anode und der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyts resultieren. Das Reaktionsmodell berücksichtigt außerdem eine elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten ($R_{\text{Elektrolyt,elektr.}}$). Durch den elektronischen Stromfluss I_{Leck} findet eine Abreaktion von Wasserstoff stetig entlang des Strömungsweges statt und der Wasseranteil steigt im selben Zuge an. Diese Berücksichtigung simuliert sinkende offene Zellspannungen entlang des Strömungsweges. Dazu sei auf die Abbildung 7-8 verwiesen, in der auch die Leitungswiderstände (vgl. Kapitel 4.3), bezeichnet mit der Indizierung „Außen“, Berücksichtigung finden. Dieses Vorgehen war zur Handhabung der Daten notwen-

dig. Die eigentlichen Zellwiderstände sind mit der Indizierung „Innen“ versehen. Widerstände ohne Indizierung sind in diesem Teilkapitel aus Vereinfachungsgründen ebenso als Innenwiderstände zu verstehen.

$$R = R_{Diff,Anode} + R_{Elektrolyt} + R_{Aktiv.,Kathode} + R_{Diss.,Kathode} \quad (7-3)$$

$$R_i = \frac{\eta_i}{I} \quad (7-4)$$

Die Berücksichtigung der Diffusion folgt verschiedenen Arbeiten [42, 52, 381, 382]. Dabei wird ein vereinfachter 1-D Stefan-Maxwell-Ansatz verwendet [383]. Neben den Gleichungen 2-41 und 2-42 werden die folgenden Ansätze verwendet:

$$D_{Mischung,k} = \frac{1 - x_k}{\sum_{i \neq k} \frac{x_k}{D_{Binär,k-i}}} \quad (7-5)$$

$$D_{Eff,k} = \left(\frac{\varepsilon}{\tau} \right)_{Anode} \cdot \frac{D_{Knudsen,k} \cdot D_{Mischung,k}}{D_{Knudsen,k} + D_{Mischung,k}} \quad (7-6)$$

$$x_{TPB,H_2} = x_{H_2} - \frac{\Re \cdot T \cdot d_{Anode} \cdot (I + I_{Leck})}{2 \cdot F \cdot D_{eff,H_2} \cdot 10 \cdot p_0} \quad (7-7)$$

$$\eta_{Diff.,Anode} = \frac{\Re \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \log \left(\frac{x_{H_2} \cdot x_{TPB,H_2O}}{x_{H_2O} \cdot x_{TPB,H_2}} \right) \quad (7-8)$$

Die ionische Leitfähigkeit und der daraus folgende Widerstand werden gemäß Gleichung 2-45 bestimmt. Die Aktivierungsüberspannungen folgen einer Butler-Volmer-Gleichung für einen Transferkoeffizient α von 0,5 [42] und werden durch Umformung der arcsinh- Funktion überführt in (Gleichung 7-10):

$$i_{o,Kathode} = \frac{2 \cdot \Re \cdot T}{F} \cdot k_{0,Kathode} \cdot e^{\frac{-E_{a,Akt.,Kathode}}{\Re \cdot T}} \quad (7-9)$$

$$\eta_{Akt,Kathode} = \frac{\Re \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{I + I_{Leck}}{2 \cdot i_{o,Kathode}} + \sqrt{\left(\frac{I + I_{Leck}}{2 \cdot i_{o,Kathode}} \right)^2 + 1} \right) \quad (7-10)$$

Die Sauerstoffdissoziation wird bei der Dominanz der Dissoziation in der Kathodenreaktion durch eine inverse Wurzelabhängigkeit des Widerstands [118, 384] beschrieben. Der Ansatz wurde für LSM-Kathoden bestimmt und wird vereinfachend auch für die hier verwendete LSCF-Kathode eingesetzt.

$$R_{Diss,Kathode} = R_{o,Kathode} (x_{O_2})^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{-E_{a,Diss,Kathode}}{\Re \cdot T}} \quad (7-11)$$

Bei der Bestimmung der Reaktionsparameter durch das dimensionslose Modell musste in mehrere Prozessschritten zuerst die Gasdiffusionsüberspannung und die kathodische Aktivie-

rungepolarisation bestimmt werden, in einem zweiten Schritt folgte die Sauerstoffdissoziation und in einem dritten die Überspannung aufgrund des Elektrolytwiderstands. Dieser Schritt wurde iterativ wiederholt, bis sich die ermittelten Werte nicht mehr änderten. Die Ergebnisse der Parameterschätzung des gPROMS-Modells finden sich in Tabelle 9-2 im Anhang.

Nach den ersten Ergebnissen wurde das Modell mit Hilfe der mikrostrukturellen Daten der Quecksilberporosimetrie verbessert (vgl. Kapitel 5.5.3). Die hier dargestellten Diagramme beziehen sich nahezu ausschließlich auf den zweiten Modelllauf, wenn nicht das Gegenteil bei den Abbildungen indiziert wird. Die Ergebnisse der Parameterschätzung des optimierten gPROMS-Modells finden sich in Tabelle 9-3 im Anhang. Die in der ersten Parameterschätzung, ohne die Quecksilberporosimetrie, erhaltene Tortuosität von ca. 2-2,5 stieg im optimierten Modell auf 16,7 an (vgl. Tabelle 9-2 und Tabelle 9-3).

7.3.2 Simulationsergebnisse der verschiedenen Teilmodelle

In Abbildung 7-9 sind die simulierten und die gemessenen Kennlinien bei Gleichstrom und Standardgasvolumenströmen und der daraus resultierende Fehler als Differenz aus Messung und Simulation dargestellt. Über die gesamte Kennlinie ist ein maximaler Fehler von 0,049 V festzustellen. Die positiven Differenzen nehmen bis ca. 650 mA/cm² für alle Segmente zu und stagnieren bei den Segmenten am Brenngaseingang (Segment 9 und 10) nach einem weiteren Anstieg bis ca. 750 mA/cm². An den Segmenten am Brenngasausgang (Segmente 11 und 12) kommt es hingegen zu einem deutlichen Rückgang der Spannungsdifferenz und im Falle des Segments 12 sogar zu negativen Differenzen. Über die gesamte Kennlinie wird somit die Spannung durch die Simulation unterschätzt, wobei ein deutlicher Rückgang der Spannung im Bereich von 700 mA/cm² bei den Segmenten 11 und 12 von der Simulation nicht nachempfunden wird. Damit zeigt sich bei diesem ersten Vergleich, dass die Simulation die Limitierung des Leistungsverhaltens im Bereich hoher Stromdichten nicht im Umfang der Messkurven abbilden kann. Über die gesamten Kurven wird eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation erreicht.

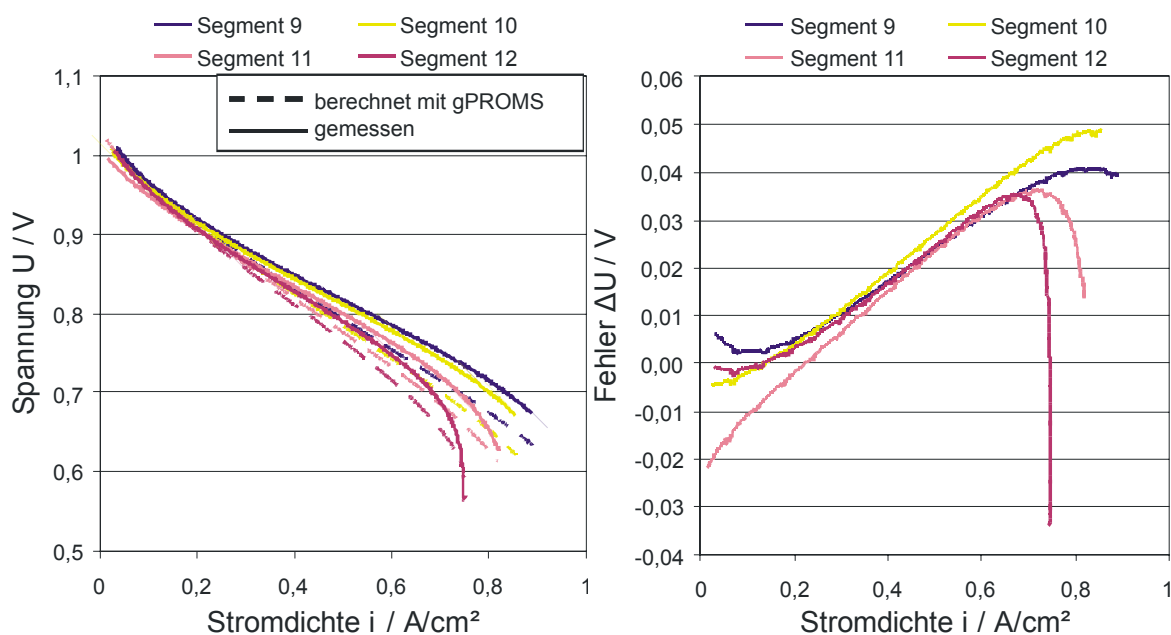


Abbildung 7-9: Vergleich von Simulation und Experiment bei Referenzgasflüssen und Gleichstrom.

Bei einer Halbierung der Gasvolumenströme (vgl. Abbildung 7-10) nähern sich die Messkurven und die Simulation noch weiter an. Es ist nur noch ein leichtes Unterschätzen der Messkurven durch die Simulation zu verzeichnen. Bei hohen Stromdichten kommt es allerdings wiederum zu einer deutlichen Abweichung zwischen der simulierten Kurve und der Messkurve an den Segmenten am Brenngasausgang. Bei Segment 11 ist der Unterschied am deutlichsten ausgeprägt, während an Segment 12 das limitierende Verhalten durch die Simulation abgebildet werden kann. Bei Segment 12 kommt es im Rahmen der Brenngasverarmung am Brenngasausgang zu einem deutlichen Rückgang der Spannung.

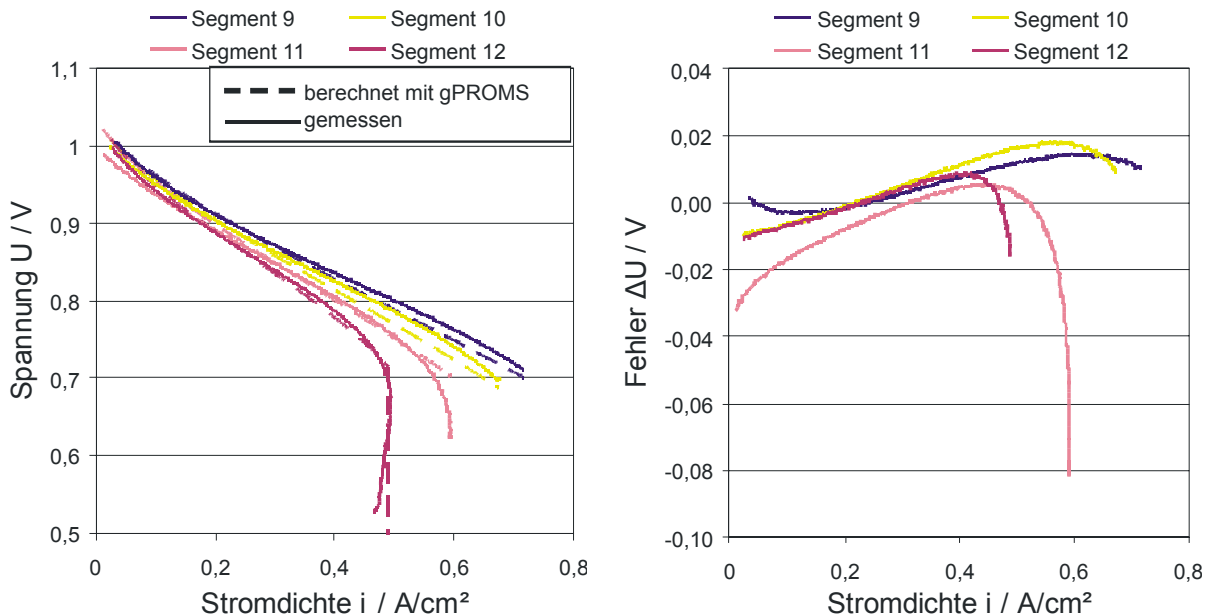


Abbildung 7-10: Vergleich von Simulation und Experiment bei 0,5 Gasflüssen und Gleichstrom.

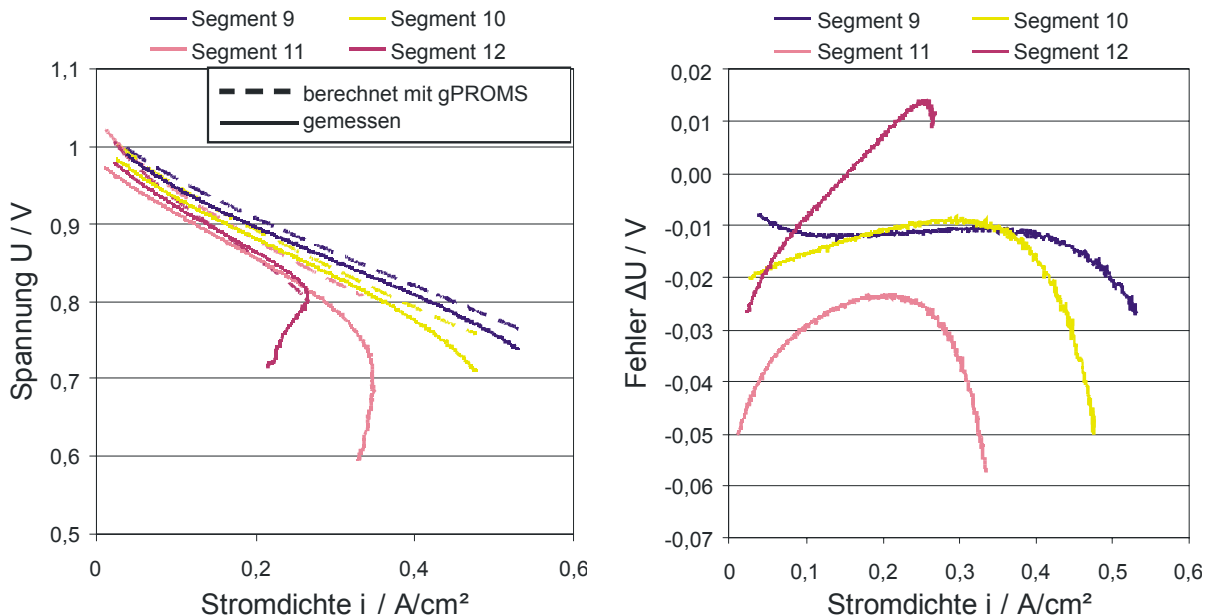


Abbildung 7-11: Vergleich von Simulation und Experiment bei 0,25 Gasflüssen und Gleichstrom. Darstellung der Segmente 9-12.

Bei einer weiteren Halbierung der Gasflüsse auf ein Viertel des Referenz-Gasvolumenstroms (Abbildung 7-11) kommt es zu einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung von Messung und Simulation. Die Ausnahme bildet das Segment 11, das durch die Simulation durch-

gänglich überschätzt wird. Bei dieser Parameterkombination kommt es wiederum zu einem Rückgang der Stromdichte bei hohen Brenngasausnutzungen. Das „Abknicken“ der Messkurve als Ausdruck eines erhöhten Rückgangs der Spannung bei einer Erhöhung der Stromdichte kann die Simulation an diesem Segment jedoch nicht ansatzweise nachbilden.

In Abbildung 7-12 ist eine weitere Segmentreihe bei viertel Referenzgasvolumenströmen dargestellt. Während in Abbildung 7-11 die Segmente im Zellinneren dargestellt werden, behandelt Abbildung 7-12 die Zellen am Rand. Da die Gasverteilung zwischen den verschiedenen Segmentreihen meist nicht gleichmäßig ist, stehen den Randsegmenten oft geringere Brenngasmengen zur Verfügung. Außerdem können am Rand zusätzlich Undichtigkeiten auftreten, die die umsetzbaren Brenngasmengen weiter verringern. Die wesentliche Erkenntnis aus Abbildung 7-12 ist das „Abknicken“ der Simulationskurven für alle Segmente bei hohen Stromdichten. Dabei wird deutlich, dass die Simulationsrechnung durchaus in der Lage ist, Limitierungs- bzw. Verarmungseffekte bei hohen Brenngasausnutzungen wiederzugeben. In diesem Fall wurden Abbruchbedingungen nicht erreicht, weshalb die Simulation auch den Bereich des Limitierungseffekts abgebildet hat. Hinsichtlich der Parametrierung der Simulation, der Anpassung an die segmentspezifischen Bedingungen und die Quantität der Verarmung ist jedoch noch weiteres Verbesserungspotenzial vorhanden. Auch ein Rückgang der Stromdichte bei der Simulation hat bei diesem Parametersatz stattgefunden. Die Algorithmen der Simulationssoftware führen bei einem Rückgang der Stromdichte normalerweise zu Instabilitäten und damit zu einem Abbruch der Simulation der Kennlinie. Der automatische Abbruch der Simulation an diesem Punkt wurde bei diesem Parametersatz aus Veranschaulichungsgründen deaktiviert.

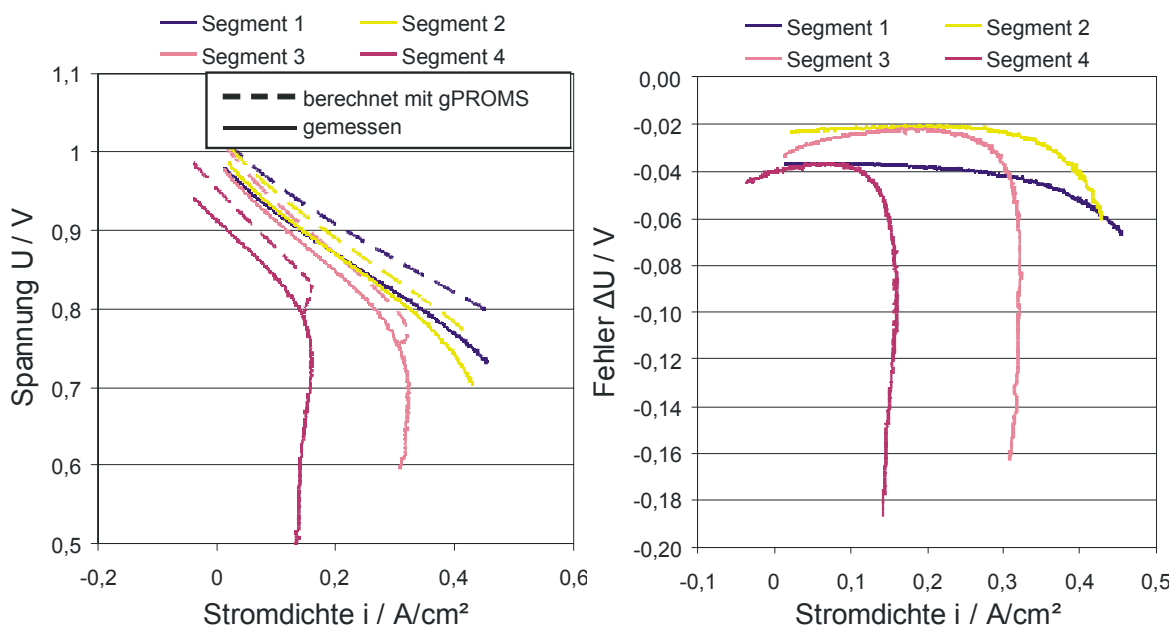


Abbildung 7-12: Vergleich von Simulation und Experiment bei 0,25 Gasflüssen und Gleichstrom. Darstellung der Segmente 1-4.

Zur Illustration des simulierten Zellverhaltens bei verschiedenen Temperaturen und Brenngasumsätzen ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) wird Abbildung 7-13 herangezogen. Bei Vergleich der Werte bei 700 und 800 °C zeigt sich, dass die Widerstandsanteile um mehr als den Faktor 2 verschieden sind. Da bei niedriger Temperatur die gesamte Kinetik gegenüber dem höheren Temperaturniveau verlangsamt ist, steigt jeweils bei den Kennlinien bei hohen Stromdichten der Widerstand nicht so

deutlich an wie bei höherem Temperaturniveau. Bei hohen Temperaturen erscheinen die Kennlinien somit eher diffusionslimitiert zu sein, während sie bei niedrigeren Temperaturen eher durchtrittskontrolliert (reaktionslimitiert) sind. Um diese Aussagen nochmals näher zu beleuchten, werden nun die aus der Simulation bestimmten Widerstandsanteile bei der jeweiligen Temperatur abgetragen.

So können entsprechend in Abbildung 7-14 die Überspannungsanteile bei einem Anfangsbrenngasumsatz von 20 % ($x_{\text{H}_2\text{O}}=0,1$) bzw. 60 % ($x_{\text{H}_2\text{O}}=0,3$) bei 700 °C untersucht werden. Vom Brenngasumsatz unabhängig sind die Überspannungsanteile des Elektrolytwiderstands und der Kathodenaktivierung. Die Kathodenaktivierung hat in beiden Fällen den höchsten Anteil an der Überspannung der Zelle. Sehr stark abhängig vom Wasserdampfgehalt ist die Anodendiffusion. Es erfolgt ein steiler Anstieg der Überspannung bei Wasserstoffanteilen von 30 % bereits bei geringeren Stromdichten. Dieser starke Anstieg korreliert mit dem beobachteten Verhalten in den experimentellen Kapiteln (vgl. Abbildung 5-12) und ist auf Verarmung von Wasserstoff an der TPB zurückzuführen.

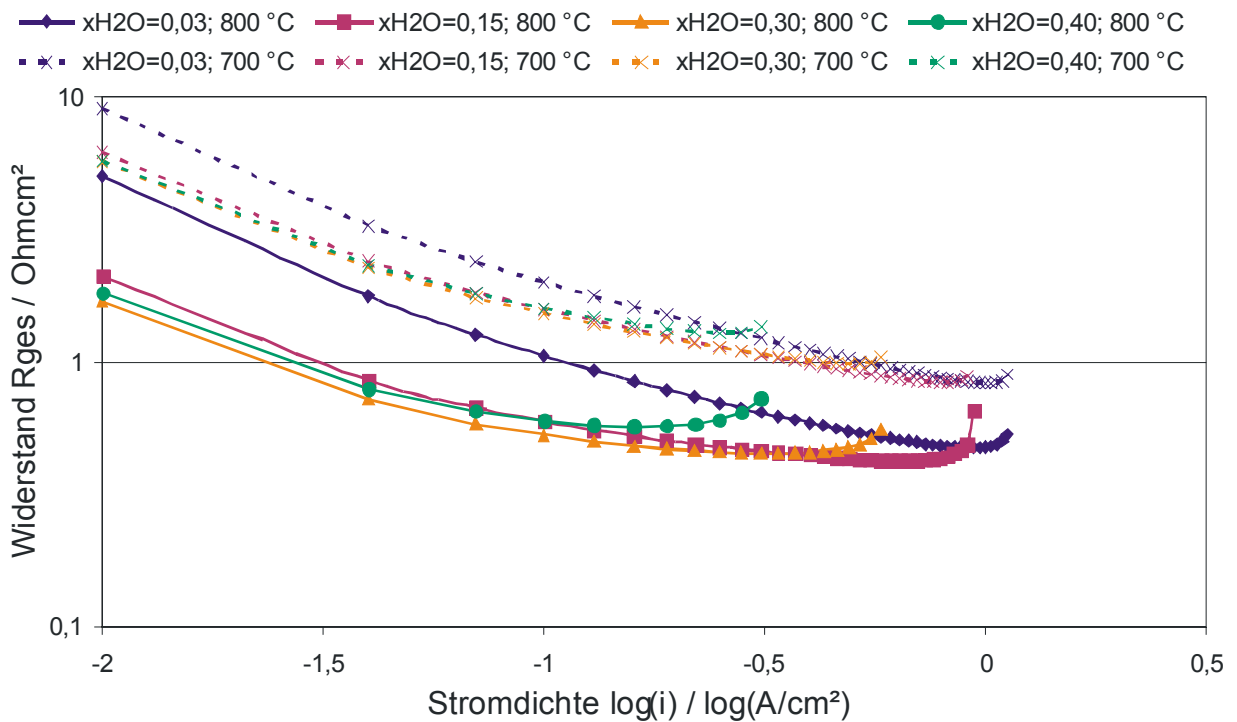


Abbildung 7-13: Simulierte Änderung des Gesamtwiderstands bei 700 °C und 800 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom.

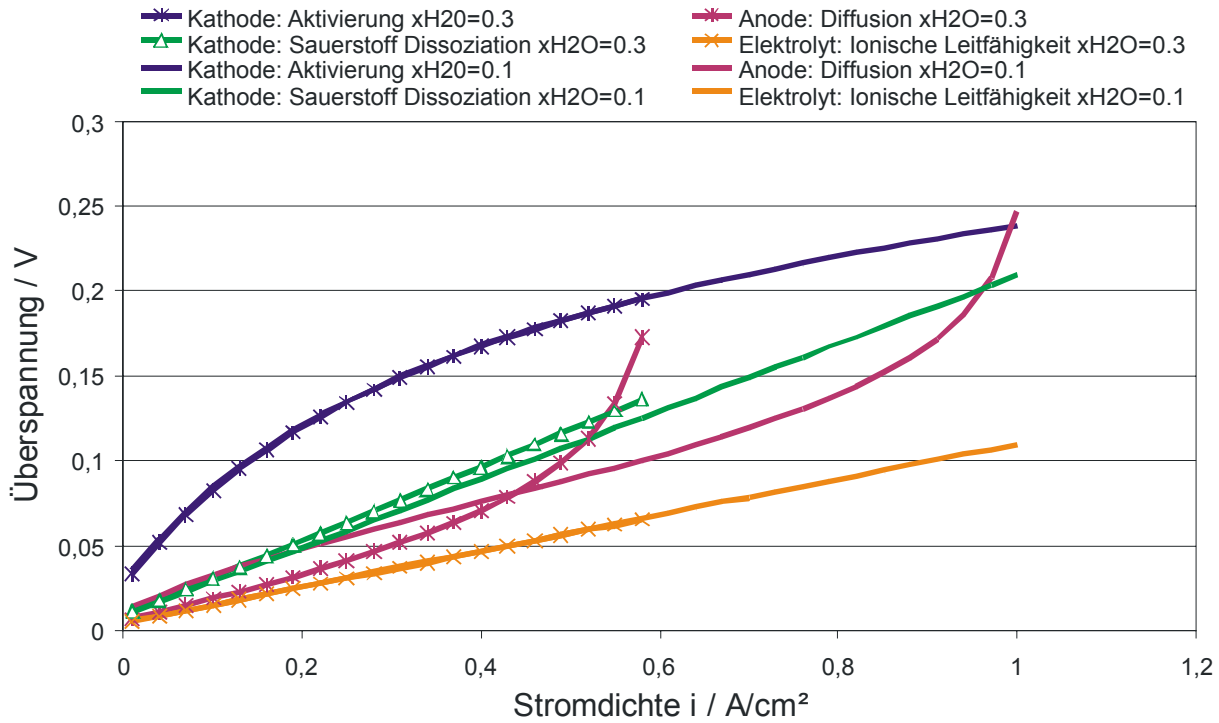


Abbildung 7-14: Simulierte Widerstandsanteile bei 700 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom.

Den deutlichsten Überspannungsanteil bei 800 °C hat bei jeder Stromdichte die Diffusion an der Anode (Abbildung 7-15). Die Werte der Diffusion bei 800 °C sind nahezu gleich wie bei 700 °C, was auf die nur geringfügige Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses zurückzuführen ist. Alle anderen Anteile sind bei 800 °C gegenüber den Überspannungen bei 700 °C verringert. Dies stimmt gut mit der Abbildung 7-13 überein, wo der Überspannungsanstieg bei hohen Stromdichten bei 700 °C wesentlich geringer ausgeprägt war. Da der Überspannungsanteil der Diffusion bei 800 °C einen höheren Anteil an der gesamten Überspannung annimmt, erfolgt ein relativ stärkerer Anstieg der gesamten Überspannung bei hohen Stromdichten.

Zum Vergleich ist in Abbildung 7-16 eine Zelle mit dünnerer Anode dargestellt. Diese weist etwas abweichende kinetische Eigenschaften auf als die zuvor diskutierte Zelle, wodurch die Überspannungen aus den elektrochemischen Prozessen auch leicht differieren. Die wichtigste Aussage, die daraus gewonnen werden kann, ist, dass alleine die Dicke der Elektrode keinen Einfluss auf die Diffusionsverluste gemäß der Simulation nimmt. Vielmehr ist die Anodenstruktur für das Auftreten des beobachteten Effekts maßgeblich. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus Kapitel 5.5.2.1. Der erwähnte Diffusionseffekt findet diesem Ansatz folgend weniger in der Gesamtdicke der Zelle, sondern vielmehr auf der Ni-/YSZ-Oberfläche und/oder in der elektrochemische aktiven Schicht, die nur wenige µm dick ist, statt.

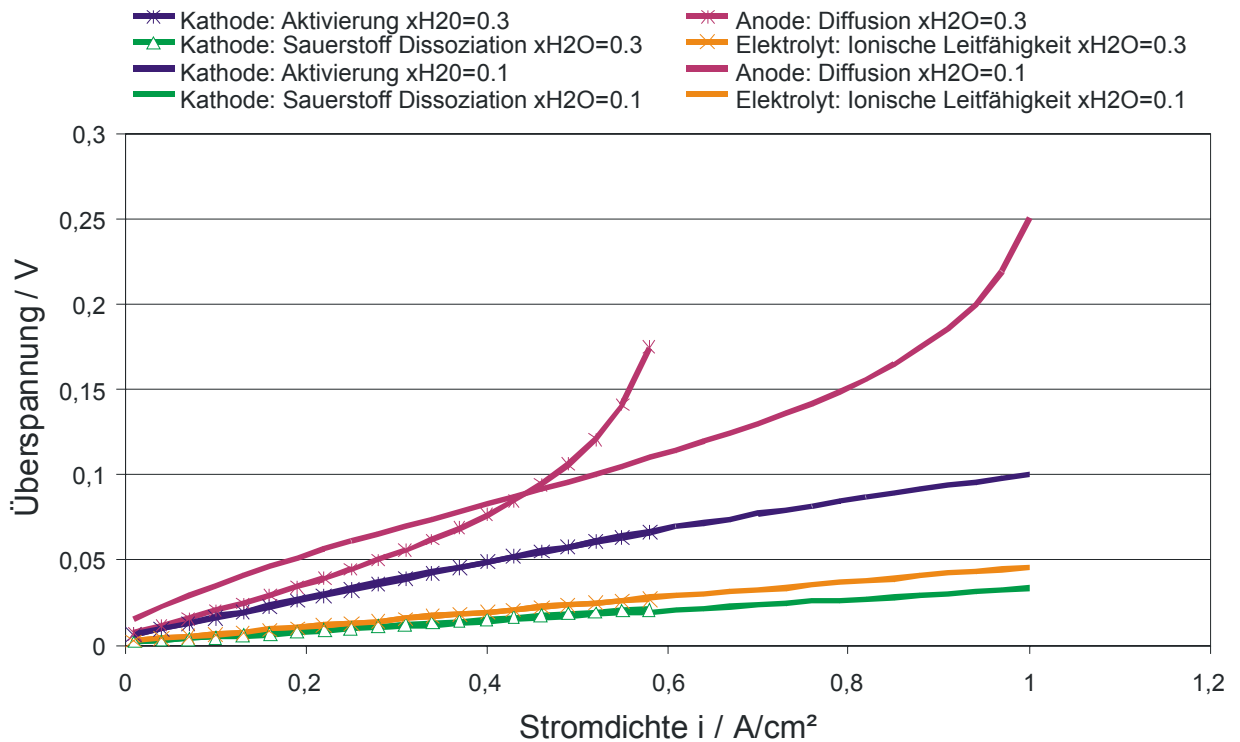


Abbildung 7-15: Simulierte Widerstandsanteile bei 800 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit LSCF-Kathode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom.

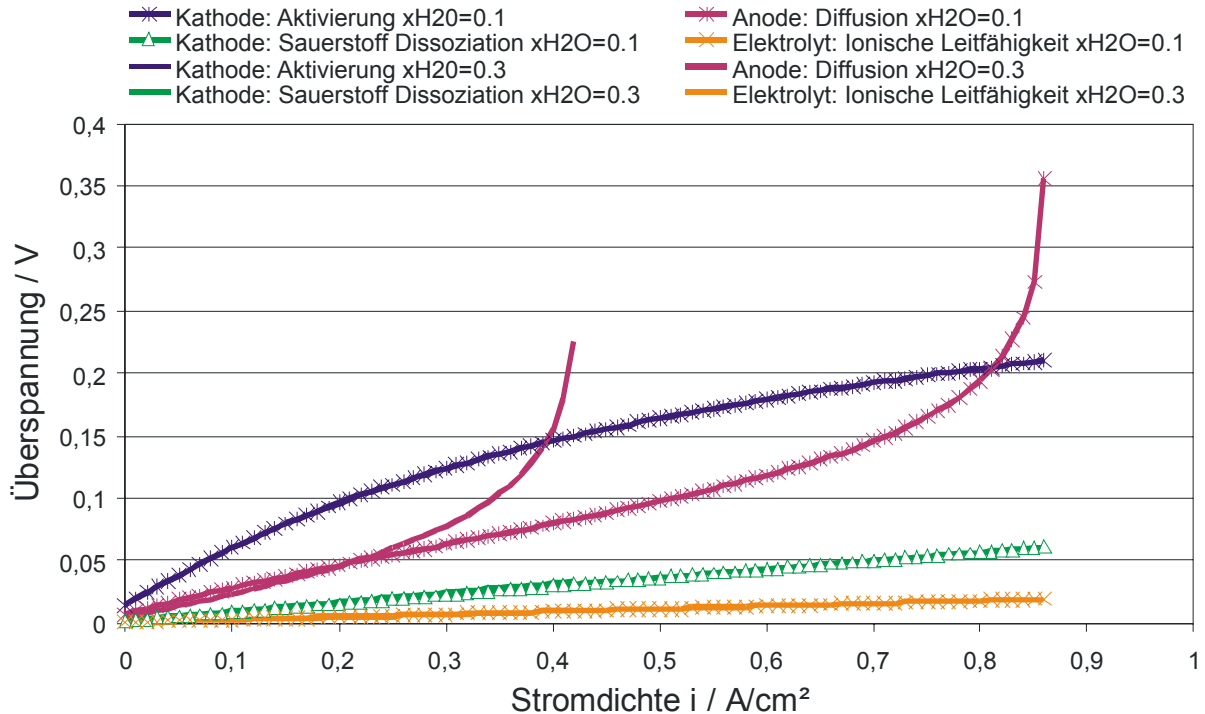


Abbildung 7-16: Simulierte Widerstandsanteile der Anode bei 800 °C für verschiedene Brenngasausnutzungen bei Änderung der Stromdichte einer anodengetragenen Zelle mit dünner Anode, Zellfläche: 73,78 cm², Gasflüsse: 1,795 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft, Gleichstrom.

Um auch darzustellen, wie sich die verschiedenen Überspannungen und Widerstandsanteile auf verschiedene Verteilungen innerhalb der Zelle an den verschiedenen Segmenten auswirken, sind in den folgenden Grafiken die Wasserstoff- (Abbildung 7-17), Wasserdampf- (Abbildung 7-18) und Sauerstoffkonzentrationsverteilungen (Abbildung 7-19) bei einer Belastung von $0,542 \text{ A/cm}^2$ gemäß des FLUENT-Modells gezeigt. Maßgeblich für die Konzentrationsverteilungen sind die Umsetzungsraten über der Zelle, weshalb zu dem gleichen Betriebspunkt ergänzend die Stromdichteverteilung (Abbildung 7-20) betrachtet wird. Gemäß der Annahmen der Simulation ist die Spannung über die gesamte Zelle einheitlich. Diese Annahme korreliert besser mit dem eigentlichen Zellverhalten als die Messungen, die aufgrund der Leitungswiderstände verfälscht sind (vgl. Kapitel 4.3). Der Gaseintritt erfolgt auf der Seite der Skalierungsachse. Die Zelle wird im Gleichstrom betrieben.

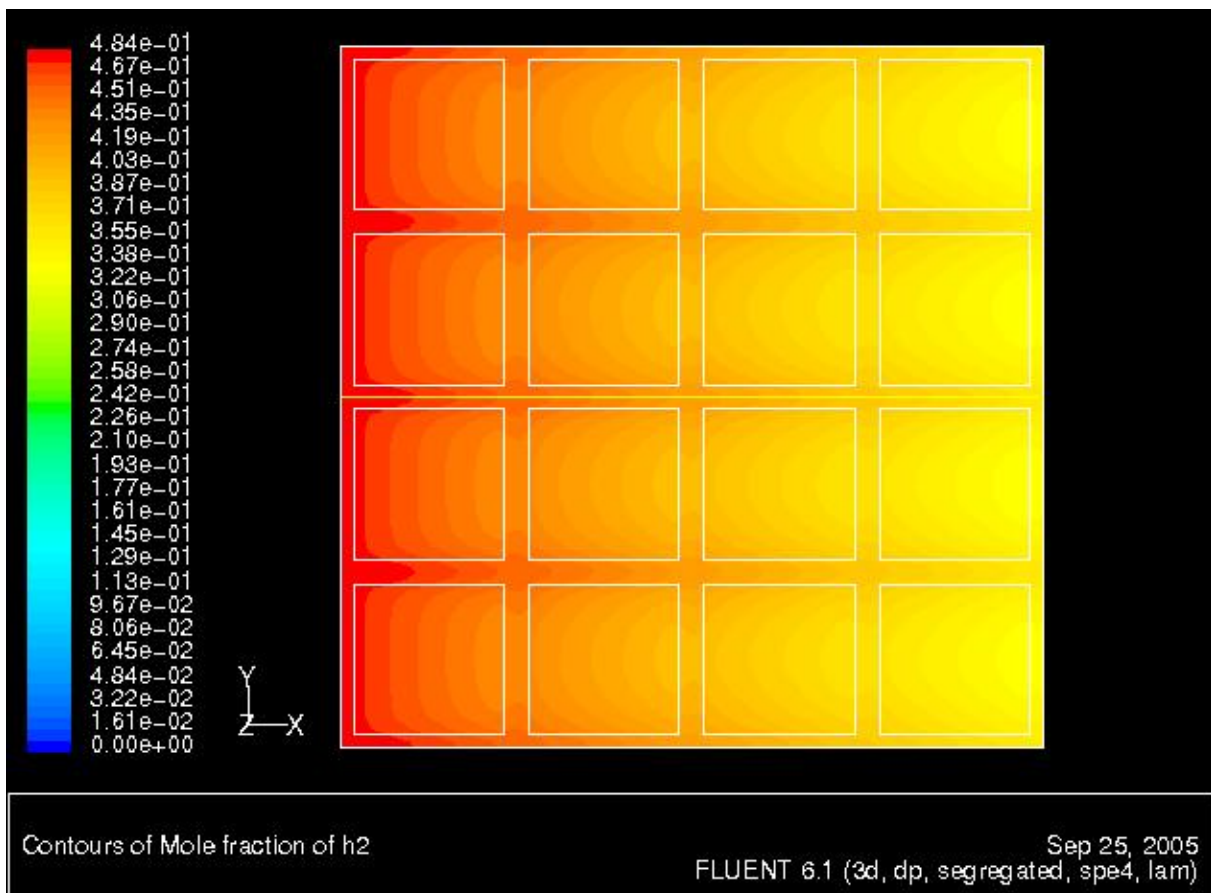


Abbildung 7-17: Simulierte Wasserstoffkonzentrationsverteilung der anodentragenen Zelle bei einer integralen Belastung von $0,542 \text{ A/cm}^2$ (mittlere Spannung: $0,762 \text{ V}$), Temperatur : $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ \% H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

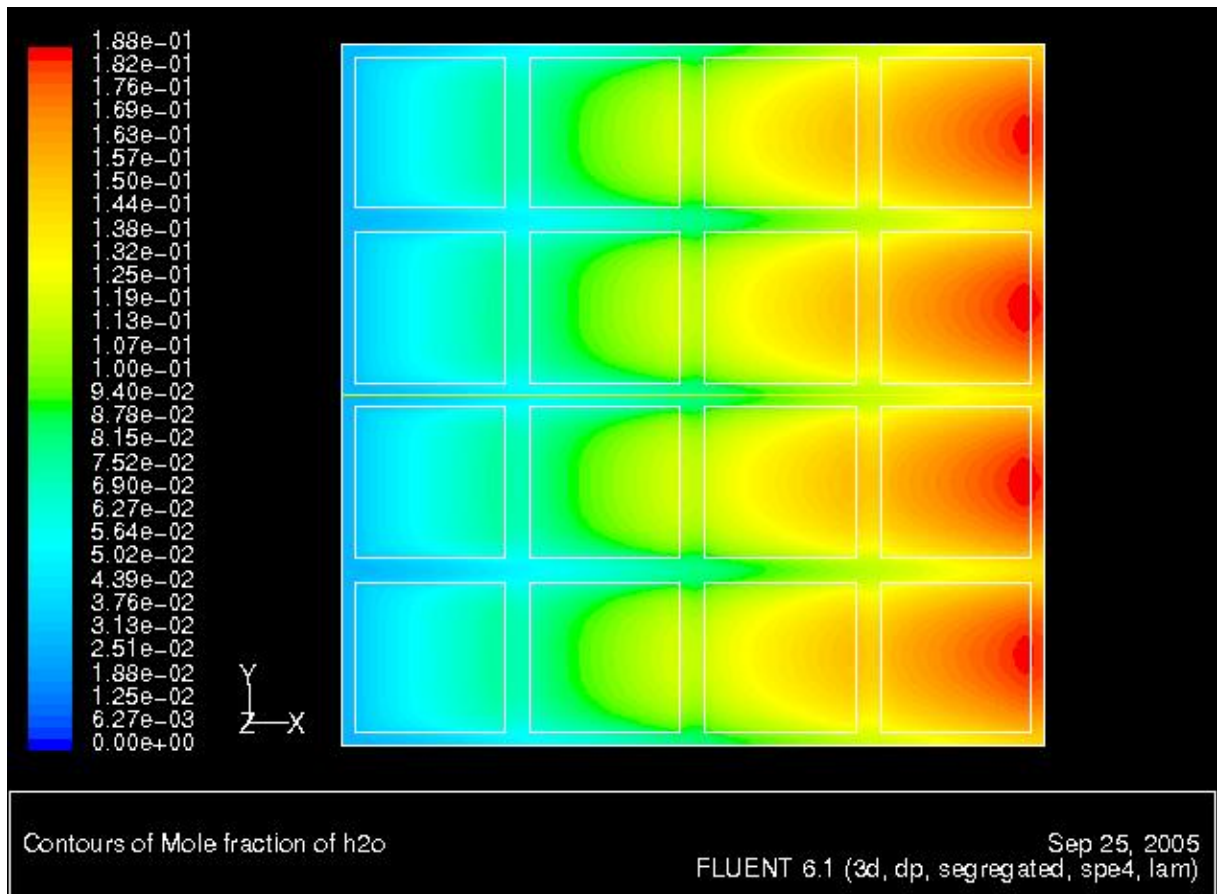


Abbildung 7-18: Simulierte Wasserdampfkonzentrationsverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von $0,542 \text{ A/cm}^2$ (mittlere Spannung: $0,762 \text{ V}$), Temperatur : $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ \% H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

Während der Wasserstoffgehalt kontinuierlich von $48,4 \text{ \%}$ (Anfangsbefeuchtung: $3 \text{ \% H}_2\text{O}$) auf knapp über 33 \% abnimmt (Abbildung 7-17) und nur leichte Änderungen zwischen Strömungskanälen (schmale Stege zwischen den 16 Quadraten) und Segmenten festzustellen sind, treten beim Wasserdampfgehalt (Abbildung 7-18) deutliche Gradienten in Erscheinung. So können Gradienten von 30 \% zwischen den Segmenten am Brenngasausgang und den Strömungskanälen bemerkt werden. Noch interessanter wird dieser Effekt an der Kathode. Aufgrund der höheren Durchflüsse und damit auch höheren Strömungsgeschwindigkeit wird ein höherer Anteil des einströmenden Sauerstoffs unverbraucht durch die Kanäle zwischen den Segmenten abtransportiert (Abbildung 7-19). Dieser Effekt sollte in der Realität nicht in diesem Umfang auftreten, da ein keramischer Füllstoff, der einen den Elektroden ähnlichen Durchlässigkeitsbeiwert bzw. Durchlässigkeitskoeffizient [385] hat, in die Kanäle eingelagert ist. Für die weiteren Rechnungen wurde das Füllmaterial für die Gaskanäle in die Strömungssimulation integriert. Der Effekt ist mit dem Einsatz des Füllmaterials abgeschwächt aber weiterhin vorhanden. Der Effekt sollte für die Praxis nicht überschätzt werden, da die Zelle mit hohen Luftüberschüssen betrieben wird. Wird die Stromdichteverteilung in Abbildung 7-20 betrachtet, zeigt sich ein starker Gradient der Stromdichte vom Brenngaseingang zum Brenngasausgang. Die Stromdichte resultiert direkt aus den lokalen Widerständen, die auch innerhalb der Segmente variieren. Dieses Verhalten wurde in den experimentellen Untersuchungen auch beobachtet. Der Wasserstoffgehalt (vgl. Abbildung 7-17) hat dieser Abbildung folgend einen wesentlich größeren Einfluss auf die Stromdichte als der Wasserdampfgehalt - nachdem

eine gewisse Grenzkonzentration des Wasserdampfgehalts von einigen Prozenten überschritten ist. Andererseits schlägt sich in den Betrachtungen nieder, dass die Eingangssegmente in der Simulation höhere offene Zellspannungen aufweisen (hier nicht dargestellt) und damit auch bei gleicher Belastung aller Segmente einen höheren Strom liefern können (vgl. hierzu auch Abbildung 5-3).

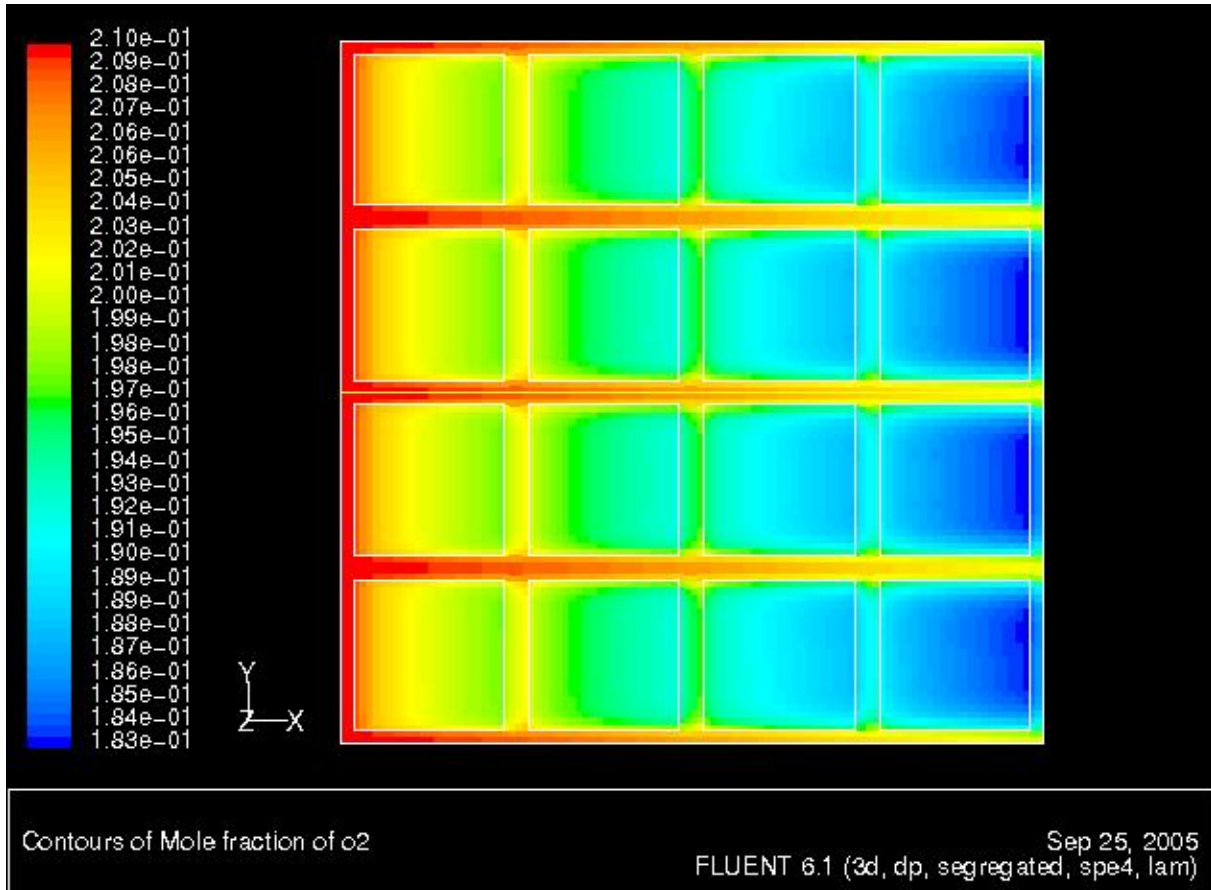


Abbildung 7-19: Simulierte Sauerstoffkonzentrationsverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von $0,542 \text{ A/cm}^2$ (mittlere Spannung: $0,762 \text{ V}$), Temperatur : $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ \% H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft. Ohne Berücksichtigung des Füllmaterials zwischen den Stegen.

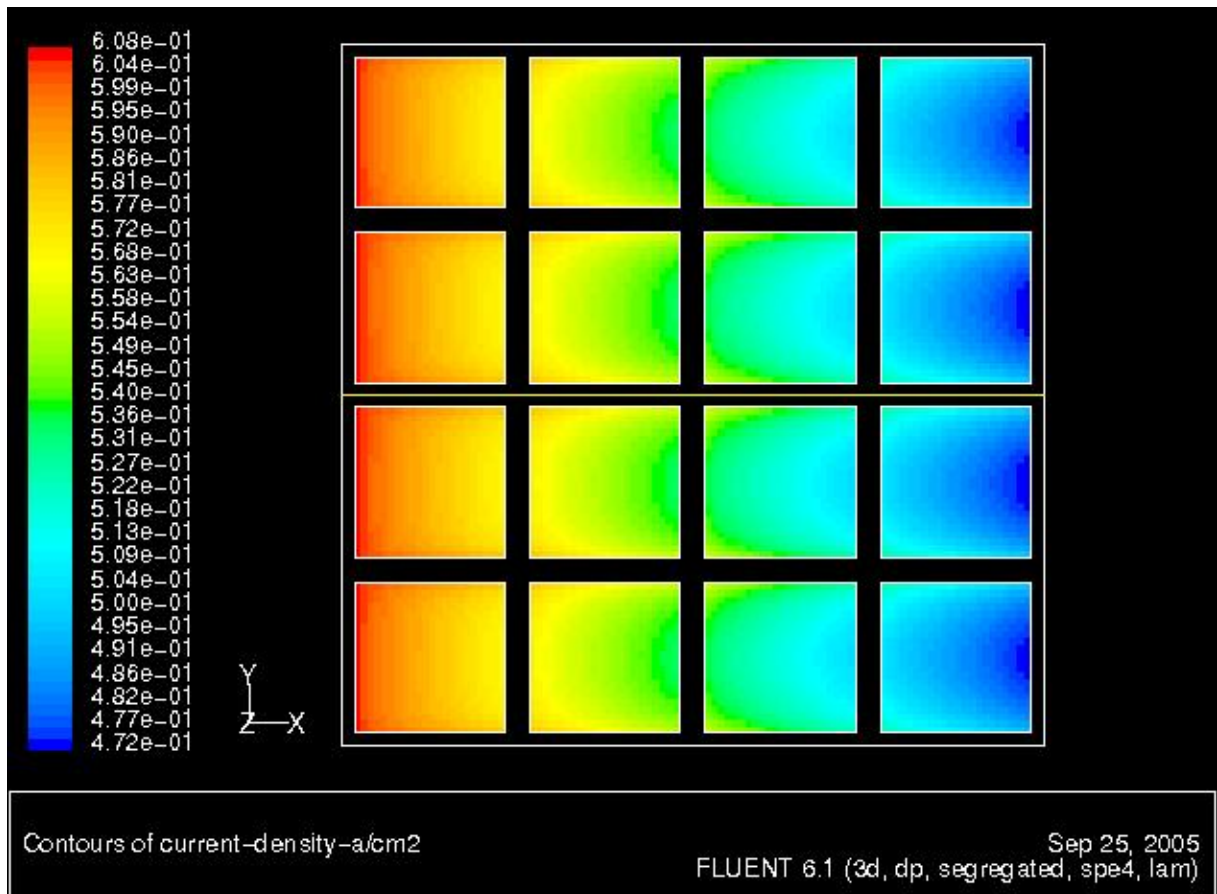


Abbildung 7-20: Simulierte Stromdichteverteilung der anodengetragenen Zelle bei einer integralen Belastung von $0,542 \text{ A/cm}^2$ (mittlere Spannung: $0,762 \text{ V}$), Temperatur : $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Gasflüsse: $1,795 \text{ A/cm}^2$ Stromdichteäquivalent, $0,025 \text{ SlpM/cm}^2 \text{ H}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ \% H}_2\text{O}$, $0,08 \text{ SlpM/cm}^2$ Luft.

7.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und kritische Würdigung des Ansatzes

Der verwendete Ansatz zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Messkurven und Simulation. Limitierungseffekte in der Zelle werden ansatzweise abgebildet. Auch die Gaskonzentrationen innerhalb der Zelle werden durch das Modell ansprechend wiedergegeben. Im Detailbereich kann das Modell jedoch noch deutlich optimiert werden.

Beispielsweise führt die Verwendung der elektronischen Leitfähigkeit statt einer Gasleckage zu starken Abweichungen der Spannungen im Anfangsbereich der Kurve. Dass bei den betrachteten Zellen eine Gasleckage vorliegt und keine elektronische Leitfähigkeit, wurde bereits zuvor dargelegt (Kapitel 5.4).

Die Modellbeschreibung des kathodischen Prozesses mit einer Sauerstoffdissoziation basiert auf den Ansätzen für eine LSM-Kathode. Für die verwendete LSCF-Kathode steht dies im Gegensatz zu den Ergebnissen des Kapitels 5.5.4, in dem ein Adsorptions- und Diffusionsprozess als maßgeblich für die Verlustanteile bestimmt wurden. Bezüglich der an der Elektrode stattfindenden Prozesse ist eine erneute Simulation mit anderen Modellparametern eine wichtige Weiterentwicklung. Aufgrund der Komplexität des Modells konnte diese Änderung für diese Arbeit nicht berücksichtigt werden. Bei der Überprüfung der Widerstandsanteile gemäß der Simulation (vgl. Abbildung 7-15) ist für $800 \text{ }^\circ\text{C}$ auch mit dem hier verwendeten Ansatz für eine LSM Kathode eine weitgehende Übereinstimmung mit der geringen experimentellen Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil feststellbar.

Die Sauerstoffdissoziation, die hier ersatzweise auch zur Beschreibung der Widerstandseigenschaften der LSCF-Kathode verwendet wird, ist in diesem Modell nur geringfügig vom Wasserdampfgehalt an der Anodenseite abhängig. Der Aktivierungsterm für den Wasserdampfanteil (vgl. Kapitel 5.5.2.1), der dazu führt, dass bei kleinen Stromdichten die Überspannung bei höheren Wasserdampfgehalt geringer ist, wird von dem Modell auch nicht abgebildet. Dadurch kommt es zu Abweichungen zwischen Messdaten und Simulation im Bereich geringer Stromdichten.

Die anhand des gPROMS Modells bestimmte Anfangstortuosität von ca. 2-2,5 für die Anode (vgl. Tabelle 9-2) liegt innerhalb des Bereichs, der von Leucht mit der Wicke-Kallenbach-Zelle für plasmagespritzte Anoden ($\tau=2,5-3,8$, temperaturunabhängig) gemessen wurde [50] und ist in guter Übereinstimmung mit anderen Wicke-Kallenbach-Experimenten [44]. Auch weitere Autoren haben reale Tortuositäten im Bereich 2,5-5 für die Anode gefunden [55, 386, 387]. In späteren Parameterschätzungen, die als Eingangsdaten die Porositätsmessungen aus Kapitel 5.5.3 verwendet haben, wurde in dem hier verwendeten gPROMS-Modell eine Tortuosität von 16,7 ermittelt. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der von vielen Autoren bei Modellrechnungen gefunden oder angenommen wurde [41, 198]. Der Grund für das starke Abweichen der Tortuosität nach der erneuten Parameterschätzung mit den experimentell bestimmten Porenverteilungen der Anode gemäß der Quecksilberporosimetrie ist die Nichtberücksichtigung der Adsorption bzw. Oberflächendiffusion des Wasserstoffs an Nickel/YSZ im gPROM-Modell [44]. Damit wird die Diffusion in den Poren als Verlusteigenschaft überschätzt, wobei die Diffusion eher an der Materialoberfläche stattfindet und damit die Oberflächendiffusion einen erheblichen Anteil an der gesamten Diffusion hat. Durch den Vergleich von Anoden mit unterschiedlichen Dicken wurde dieser Effekt bestätigt. Die in den Untersuchungen betrachtete dünnere Anode erzielt höhere Diffusionsverluste als die hier diskutierte Standardzelle. Damit wird der Einfluss der Mikrostrukturierung der Anode auf diesen Effekt bestätigt (vgl. Kapitel 5.5.3).

Aufgrund der großen Datenmenge wurden bisher noch keine Temperatur-, Impedanz- und auch keine Gaschromatographiedaten innerhalb des Ansatzes und der verschiedenen Modelle verwendet. Für zukünftige Simulationen ist die Einbindung dieser Informationen geplant. Dadurch sollte die Qualität der Ergebnisse deutlich gesteigert werden können.

Das gPROMS-Modell vermag gut Limitierungseffekte abzubilden, wobei lokale Bedingungen wie Leckage bis zum jetzigen Zeitpunkt nur unzureichend Eingang finden. Eine weitere Optimierung des Modells müsste den höheren Wasserstoffverbrauch bei OCV aufgrund der verschiedenen experimentell bestimmten OCVs widerspiegeln und damit auf einer Gasdiffusion über den Elektrolyt aufbauen. Auf der anderen Seite muss das Modell stärker strömungsabhängige Limitierungseffekte, wie sie in Kapitel 6.1 gesehen werden konnten, wiedergeben. Aufgrund des Fehlens dieser Abhängigkeiten werden die Limitierungen bei Referenzgasfluss nur unzureichend vom Modell reflektiert. Auch der Effekt der Verbesserung der Kinetik aufgrund der Temperaturerhöhung in der Zelle bei Stromfluss scheint das gPROMS-Modell nur unzureichend zu berücksichtigen.

8 Zusammenfassung und Empfehlungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Messsystem zur ortsauflösenden Charakterisierung von Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC) entwickelt und für Charakterisierungen entlang des Strömungsweges in Brennstoffzellensystemen eingesetzt. Das Ziel dabei war, eine hohe Integration verschiedener messtechnischer Verfahren in einem einzelnen Aufbau zu erreichen, um damit eine hohe Anzahl an verknüpften Messgrößen und verlässliche Aussagen für die Weiterentwicklung von SOFCs und die Kalibrierung von Simulationsmodellen zu erhalten. Das System liefert orts aufgelöste und integrale Spannungen, Stromdichten, Temperaturen, Gaskonzentrationen an der Anode und Impedanzen entlang des Brenngasströmungswegs. Die Messungen werden durch mikrostrukturelle Untersuchungen unterstützt. Das entwickelte Messsystem ist universell zur Untersuchung aller planaren Brennstoffzellen der Größe $100 \times 100 \text{ mm}^2$ einsetzbar und kann auch für andere Zellgrößen entsprechend skaliert werden. Durch die genannten Eigenschaften kann eine singuläre Messung mit dem ortsauflösenden Messsystem eine Vielzahl von Einzelmessungen ersetzen und erheblich zu einer Zeitersparnis und Verbesserung der Datenqualität im Entwicklungsprozess beitragen. Die mit den Messungen erhaltenen Ergebnisse sind meist material- und strukturspezifisch und nicht verallgemeinerbar.

Entwicklung und Verifikation des Messsystems

Um praxisrelevante Aussagen des ortsauflösenden Messsystems zu erhalten, muss dieses einem zukünftigen realen System möglichst ähnlich sein. Dies wurde durch die Konzeption eines komplexen Messkopfes mit einer hohen räumlichen Integration der Messsysteme erreicht. Aufgrund der Notwendigkeit, eine dauerhafte, zuverlässige elektrische Isolation der Messsegmente im Betrieb bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ zu gewährleisten, wurden Isolationsschichten entwickelt und einem umfangreichen Messprogramm unterzogen. Die Entwicklung dieser Isolationsschichten erfolgte durch Parameterstudien des Plasmaherstellungprozesses. Zur Untersuchung der Schichthftung und der Temperaturwechselbeständigkeit wurde ein Infrarot-Thermoschockprüfstand aufgebaut, der eine Aufheizung der Proben innerhalb von 50 Sekunden von Raumtemperatur auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht. Als leistungsfähigste Isolationsschicht wurde MgAl_2O_4 identifiziert. Mit 20 Lagen MgAl_2O_4 wurde auf dem Stahl CroFer22APU ein Isolationswiderstand von $> 200 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft erreicht. Neben der elektrischen Isolation musste die Schicht chemisch kompatibel mit dem verwendeten Glaslot AF 45 mod. des IKTS in Dresden sein, das auf eine Materialkombination im $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System zurückgeht. Das Glaslot wurde zur Bewerkstelligung der Leckdichtigkeit im Schichtverbund eingesetzt. Die bestimmten Leckraten betragen $1,72 \cdot 10^{-5} - 3,78 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ und garantieren damit eine ausreichende Dichtigkeit. Die entwickelte Isolationsschicht ist im Verbund mit dem Glaslot oder anderen chemisch kompatiblen Dichtwerkstoffen auch zur Verbesserung der Isolationswirkung für Brennstoffzellen-Stacks einsetzbar.

Die Weiterentwicklung des Messkopfes hat es ermöglicht, nach dem Zwischenschritt eines 16-fach kathodisch segmentierten Meßsystems, eine sowohl anodische als auch kathodische Segmentierung umzusetzen. Die Integration der anodischen Segmentierung führte zu reproduzierbaren Ergebnissen bei der Gasanalyse und nahezu störungsfreien Messsignalen bei der Impedanzspektroskopie. Die dadurch bedingte Integration eines zweiten, metallischen Dichtkonzepts auf Basis gasdruckbefüllter Dichtringe konnte zuverlässig realisiert werden.

Damit belastbare Aussagen aus den Messungen ermöglicht werden, war das gesamte Messsystem einem umfassenden Qualifikations- und Verifikationsprozess zu unterziehen.

Durch die frühzeitige Berücksichtigung von Wechselwirkungen der Messsystemkomponenten konnten sowohl die sensiblen Impedanzmessungen eine hohe Güte erzielen als auch sämtliche Messgrößen unter Berücksichtigung der Systemkomplexität einen geringen Gesamtfehler aufweisen. Durch die Quantifizierung der auftretenden Fehler in Bezug auf jeden Messwert kann eine belastbare Aussage zu jeder Messung getroffen werden. Die Messkomponenten weisen folgende Fehler auf: integrale Spannung – 4,43 %, integraler Strom – 0,85 %, ortsaufgelöste Spannung – $\ll 0,01$ %, ortsaufgelöster Strom – 0,15 %, Impedanz – 0,5-2%, Frequenz – 0,5-3°, Temperaturmessungen – 4°C, Gaskonzentrationen – 7 %. Die Darstellung des Fehlers aus der nicht-idealen Parallelverschaltung der Segmente zeigt die dem System inhärente Beeinflussung der Spannungs- und Stromwerte der Einzelsegmente. Allgemein gilt, dass durch die Verschaltung der Segmente Unterschiede der Stromdichten der Segmente verringert und im Gegenzug Spannungsdifferenzen zwischen den Segmenten erzeugt werden. Das grundsätzliche Phänomen findet Berücksichtigung bei der Diskussion der Ergebnisse, die entsprechend der bestimmten Werte auf alle gemessenen Zellen anzuwenden sind.

Durch ein Bilanzmodell können die Effekte der stromaufwärts liegenden Segmente auf die folgenden zuverlässig abgebildet werden. Dabei spielt die Bestimmung des Wassergehalts über die offene Zellspannung eine zentrale Rolle. Auf Basis der Erkenntnisse des Bilanzmodells können die auftretenden Verlustmechanismen in der Zelle ortsabhängig beschrieben werden. Als prinzipielle Verlustmechanismen bzw. Effekte, die zu einer Verringerung des Wirkungsgrad führen, sind die Thermodynamik, die Kontaktierung, Leckagen, die ohmschen Verluste des Elektrolyts, und die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen in den Elektroden anzusehen. Die Bestimmung der Verlustmechanismen dient der Modellbildung, Kalibrierung und der Brennstoffzellensimulation.

Verlustmechanismen und Wirkungsgrad der Zelle

In den detaillierten Untersuchungen zur Kinetik des Systems konnten die Prozesse einer anodentragenen Zelle mit LSCF-Kathode ortsaufauflösend bestimmt und deren Änderung bei Veränderung der Betriebsbedingungen mathematisch erfasst werden. Nur durch die Segmentierung konnten lokale Effekte erfasst werden, die bei einer nicht segmentierten Zelle gemittelt auftreten und nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Dabei erfolgte eine systematische Variation des Wasserstoff-, Wasserdampf- und des Sauerstoffgehalts, der Temperatur, der Last, der Mikrostruktur, des Materials der Kathode und der Zeit. Zusätzlich wird die Reduktion der NiO/YSZ-Anode zu Betriebsbeginn betrachtet. Als bestimmende Prozesse, die charakteristisch für die untersuchte Zelle sind und auch nur für diese angegeben werden können, wurden für den niederfrequenten Bereich bei 0,1-5 Hz eine Adsorptionslimitierung des Wasserstoffs an der Anode oder eine Diffusionslimitierung einer Reaktionszwischenpezies im Material bzw. an der Materialoberfläche der Anode identifiziert (R_3). Der mittelfrequente Prozess R_2 von 10-100 Hz ist auch hauptsächlich auf die Anode zurückzuführen, wobei eine Gasdiffusion als wahrscheinlichste Ursache anzuführen ist. An der Kathode wirkt in diesem Frequenzbereich die Sauerstoffionendiffusion im Material limitierend. Im hochfrequenten Bereich (3-40 kHz) ist wiederum die Anode limitierend. In diesem Bereich erfolgt die elektrochemische Ladungsübertragung. Der Widerstand des hochfrequenten Prozesses R_1 wird durch einen steigenden Wasserdampfpartialdruck verringert und durch einen steigenden Wasserstoffpartialdruck erhöht. Bei hohen Belastungen und hohen Wasserdampfgehalten tritt noch ein weiterer, induktiver Prozess R_4 bei niederen Frequenzen (10-1 Hz) in Erscheinung, der auf einen

parallelen Reaktionsmechanismus an oberflächlich abgeschiedenem Nickel auf der YSZ-Oberfläche zurückgeführt wird. Das Nickel kann sich an der YSZ-Oberfläche abscheiden, wenn es zuvor durch hohe Wasserdampfgehalte und hohe Stromdichten begünstigt als $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in die Dampfphase übergegangen ist. Diese Erscheinung ist material- und strukturabhängig und muss bei anderen Zellen nicht in Erscheinung treten. Auch die identifizierten, dominanten Prozesse sind material- und strukturabhängig und können nicht a priori auf andere Zellen mit abweichenden Material- und Strukturdaten übertragen werden.

Bei einem Vergleich von anodengetragenen Zellen auf Basis der LSCF-Kathode mit YDC-Grenzschicht und der LSM/YSZ-Kathode zeigten sich Änderungen im Impedanzverhalten. Der niederfrequente Prozess wird bei letztgenannten Zellen von der Kathode deutlich mitbestimmt. Dieser Prozess (2-3 Hz) wird dabei auf einen Oberflächenadsorptionsprozess an der Kathode zurückgeführt, der sich aufgrund des um zwei Größenordnungen kleineren Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSM bei niedrigen Sauerstoffanteilen deutlich auswirkt. Aufgrund der geringeren ionischen Leitfähigkeit des LSM ist außerdem der mittelfrequente Prozess deutlich gegenüber der LSCF-Kathode erhöht, womit die zuvor beobachtete Unabhängigkeit des Prozesses von der Sauerstoffkonzentrationen und die materialinterne Diffusion verifiziert wird. Im Falle der Zelle mit LSM-Kathode dominiert dieser Prozess im mittelfrequenten Bereich (10-100 Hz). Der Vergleich zeigt außerdem die Einsetzbarkeit des Messsystems für jeden Zelltyp und die material- und strukturabhängigen Ergebnisse der Einzeluntersuchungen.

Anhand der mikrostrukturellen Analyse wurden die Materialzusammensetzungen der Anode und der Kathode überprüft und die Herstellerangaben bestätigt. Die Bestimmung der fraktalen Dimensionen (ca. 2,1) soll für zukünftige Modellbildungen für die Elektroden dienen. Allgemein war die LSCF-Kathode wesentlich feiner strukturiert als die LSM-Kathode.

Die Ortsauflösung hat weiterhin eine nähere Beschreibung des zeitabhängigen Degradationsverhaltens des Systems über 600 h bzw. 1600 h ermöglicht. Als zentrale Aussage konnte gewonnen werden, dass die Degradation der Zelle nicht nur zeit- sondern auch ausgeprägt ortsabhängig ist. Die Degradation findet im Bereich des hochfrequenten und des ohmschen Widerstands statt. Damit kann die Degradation eindeutig auf die Anode (hochfrequenter Widerstand) und den Elektrolyt (Übergangswiderstände als Teil der ohmschen Widerstände) zurückgeführt werden. Zellen am Brenngasausgang, wo geringere Zellspannungen und höhere Wasserdampfgehalte vorliegen, zeigen eine erhöhte Degradation. Bei Leckagen an Segmenten kommt es zu einer nochmaligen Beschleunigung der Degradationseffekte. Als Ursache für die Degradation ist die Kornvergrößerung zu identifizieren, die mit einer Verringerung der Dreiphasengrenze und damit mit einem auf die Gesamtzellfläche bezogenen Anstieg des Ladungsdurchtrittswiderstands einhergeht. Der ohmsche Widerstand steigt aufgrund einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyts an. Die Kornvergrößerung bei hohen Wasserdampfgehalten und Stromdichten tritt häufig bei Anoden auf Basis NiO/YSZ bei hohen Brenngasausnutzungen in Erscheinung.

Bei der Untersuchung der Reduktion der NiO/YSZ-Anode zu Betriebsbeginn konnte mit dem ortsauflösenden Messsystem die Reduktion segmentweise beobachtet werden. Während bei der Reduktion einer nicht segmentierten Zelle keine typische Zellspannung gefunden werden kann, konnte an den Segmenten eine Zellspannung von ca. 0,750 V festgestellt werden, die sehr gut mit der theoretischen Gleichgewichtszellspannung des Ni-NiO-Systems übereinstimmt. Die Reduktion erfolgte dabei beginnend vom Brenngaseingang aus, wobei die Segmentspannungen nach einiger Zeit sprunghaft auf das beschriebene Spannungsniveau ansteigen und dort verweilen, bis die Umsetzung des NiO zu Ni vollständig abgeschlossen ist.

Dieses Ergebnis konnte auch für andere Zelltypen mit abweichenden Material- und Strukturdaten festgestellt werden. Die Beobachtbarkeit des Prozesses ist hauptsächlich von der Anodenmasse und dem Wasserstoffvolumenstrom, und damit der Zeit bis das NiO vollständig umgesetzt ist, abhängig.

Systemuntersuchungen

Unter Anwendung der Erkenntnisse der dominierenden Verlustmechanismen konnte mit dem ortsauflösenden Messsystem das in dieser Arbeit verwendete Gegenstromdesign im Vergleich zum in dieser Arbeit verwendeten Gleichstromdesign als überlegen ermittelt werden. Sowohl die Brenngasausnutzung insgesamt als auch die Homogenität der Leistungsdichte- und Temperaturverteilung sind beim Gegenstromdesign vorteilhafter. Bei einer 50 % Wasserstoff/ 50 % Stickstoffmischung und einem Volumenstrom, der einem Stromdichteäquivalent von $0,449 \text{ A/cm}^2$ entspricht, wurde bei $0,7 \text{ V}$ integraler Zellspannung eine Brenngasausnutzung von max. $87,1 \%$ (274 mW/cm^2) erreicht. Dabei beträgt die Stromdichte des am geringsten leistungsfähigen Segments nur 40% des Segments mit der höchsten Stromdichte. Der Übergang in den Diffusionslimitierungsbereich wurde für die verwendete Zelle segmentbezogen bei $10\text{-}14 \%$ Brenngasausnutzung bei Referenzgasvolumen festgestellt. Als kritische Zellspannung für die Degradation wurden $0,7 \text{ V}$ identifiziert. Die wenn auch nur marginalen Vorteile für das Gegenstromdesign scheinen von der eingesetzten Zelltechnologie unabhängig zu sein, denn mit einer Vielzahl von Zellen konnte immer dasselbe Ergebnis gefunden werden. Eine Abhängigkeit vom internen Aufbau des Messsystems ist jedoch wahrscheinlich, weshalb die Ergebnisse zwar für das hier eingesetzte konstruktive Design, jedoch nicht für jedes Design verallgemeinerbar sind.

Anhand des ortsauflösenden Messsystems konnten außerdem Regelstrategien für schnelle Lastwechsel festgelegt werden, wie sie z. B. bei Brennstoffzellen als APU in Kraftfahrzeugen mit direkter Koppelung an die Verbraucher auftreten. Durch die Betrachtung der Segmente während der abrupten Erhöhung der Last konnten rechtzeitige Regeleingriffe der Gasversorgung erarbeitet werden, die kritische Bedingungen an einzelnen Punkten der Zelle vermeiden und damit eine längere Lebenszeit des Systems ermöglichen. Die identifizierten Reaktionszeiten des Systems sind in jedem Falle material- und strukturabhängig. Die Bestimmung der Kennzahlen zur Vermeidung kritischer Zellbedingungen ist jedoch für jede Zelle möglich.

Bei einem Betrieb mit praxisrelevanten Kohlenwasserstoffgemischen konnte die Reformierung anhand des Strömungsweges gezeigt und mögliche kritische Versuchsbedingungen identifiziert werden. Durch die Gasanalyse und die Bestimmung der lokalen Stromdichten konnte ein schlüssiges Bilanzmodell als Basis für die Umsetzung entlang des Strömungsweges zur grafischen Visualisierung angewendet werden. Die berechneten und die gemessenen Werte stimmten dabei hervorragend überein. Bei den Untersuchungen wurde außerdem ein positiver Effekt des Stroms bzw. des elektrochemischen Reaktionsumsatzes auf die Reformierung festgestellt, der in der Literatur als NEMCA-Effekt beschrieben wird. Bei einem Dauertest über 1000 h bei Kohlenwasserstoffbetrieb und 75% Brenngasausnutzung konnte nach einer anfänglichen Degradation über 400 h keine weitere signifikante Degradation mehr festgestellt werden. Die Degradation scheint dabei gegenüber der Degradation bei reinem Wasserstoff-/Stickstoffbetrieb bei gleicher Brenngasausnutzung nicht erhöht zu sein. Damit wurde gezeigt, dass bei Kohlenwasserstoffbetrieb und hohen Brenngasausnutzungen kein erhöhtes Degradati-

onsrisiko gegenüber reinem Wasserstoff-/Stickstoffbetrieb besteht. Wird jedoch der Kohlenstoffmonoxidanteil im Brenngas über ca. 50 % gesteigert, dann versagt die Zelle ohne Last innerhalb weniger Minuten/ Stunden. Dabei wird die Anodenstruktur Kohlenstoff induziert nachhaltig geschädigt. Die Schädigung ist dabei material- und strukturabhängig. Schädigungen konnten im geringeren Umfang auch bei für Kohlenwasserstoffbetrieb optimierten Zellen beobachtet werden.

Simulation und Auswirkung der Verlustmechanismen

Die identifizierten Verlustmechanismen werden weiterhin für die Simulation und die Erklärung des Temperaturanstiegs bei elektrischer Belastung eingesetzt. Die ortsauflösenden Messdaten werden dabei zur Identifizierung der Temperaturgradienten und zur Ableitung von Empfehlungen für das Luftmanagement zur Kühlung verwendet. Signifikante Kühlungseffekte konnten erst bei einer Verdreifachung der normalen Luftmenge gesehen werden (Stromdichten bis $1,7 \text{ A/cm}^2$). Die Gradienten betragen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur ca. $8\text{-}10 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Zelle und werden durch die Gasvariationen nicht signifikant beeinflusst. Höhere Luftmengen führten allerdings tendenziell zu einer Abnahme der Leistungsgradienten innerhalb der Zelle. Die erhaltenen Ergebnisse sind aufbauspezifisch und am ehesten auf die Wärmespeicherkapazitäten und –leitfähigkeiten der Gehäusekomponenten zurückzuführen. Auch in einem Mehrfachzellverbund in einem Stack sind deutlich abweichende Ergebnisse zu erwarten.

Die mathematische Beschreibung der beobachteten Abhängigkeiten der Verlustmechanismen wird zur ortsaufgelösten Berechnung der Widerstände und der Stromdichte- und Spannungsverteilung über der Zelle eingesetzt. Als Vorgaben werden die Impedanzen der Segmente bei 200 mA/cm^2 Stromdichte eingesetzt; die restlichen Werte (lokale Widerstände, Stromdichten, Spannungen und Konzentration) werden durch die Abhängigkeiten für die Segmente individuell entlang der $U(i)$ -Kennlinie berechnet. Bei einem Vergleich mit den gemessenen Werten wurde eine gute Übereinstimmung erzielt. Das Modell vermag allerdings nicht den Limitierungsbereich bei Diffusionslimitierung der Anode abzubilden. Da auch die Kontaktwiderstände einen deutlichen Anteil an den Verlusten haben, wurden korrigierte Kennlinien ergänzend angegeben. Da das Modell nur auf den Impedanzwerten und die Beschreibung deren mathematischer Abhängigkeit von den Betriebsparametern beruht, kann es nach bestimmung der individuellen Abhängigkeiten einfach auf andere Zellen angewandt werden und stellt damit ein allgemein einsetzbares Werkzeug dar.

Zur Beschreibung des Struktur- und Diffusionseinflusses wurde ein zweites Modell, basierend auf STAR-CD, eingesetzt. Dieses Modell verwendet vereinfachte elektrochemische Ansätze in der Zelle und lediglich den Wasserstoffanteil als Bezugsgröße. Die effektiven Diffusionskoeffizienten basieren auf experimentellen Untersuchungen. Bei 10 % Wasserstoffanteil konnte durch das Modell eine Unterversorgung der Anode identifiziert werden. Es dient deshalb als hervorragende Ergänzung zur zuvor erwähnten mathematischen Beschreibung, die vollständig auf den anhand der Impedanzspektroskopie ermittelten Werte aufbaut und keine Limitierungseffekte abdecken kann. Das Modell kann auch mit den ortsaufgelösten Messwerten anderer Zellen kalibriert werden und damit zur allgemeinen Beschreibung der gemessenen Zellen eingesetzt werden.

Ein drittes Modell versucht die Zusammenführung der detaillierten elektrochemischen Reaktion und der Diffusionslimitierung. Dabei wurde das Modell durch einen mehrstufigen Prozess mit einer MATLAB-Vorbehandlungsroutine, einem gPROMS-Modell und einer MATLAB-Nachbehandlungsroutine mit den ortsaufgelösten Messdaten kalibriert. Anstatt

durch Gasleckagen wird die Segmentspannung durch elektronische „Leckage“ (Querströme durch lokale Kurzschlüsse oder hohe elektronische Leitfähigkeit) des Elektrolyts verringert. Die Messdaten und die Simulation stimmen im Wesentlichen überein, die Limitierungs- bzw. Verarmungseffekte werden wiedergegeben, wobei die quantitative Wiedergabe noch nicht optimal verläuft. Außerdem werden die segmentspezifischen Bedingungen, insbesondere bei Gasleckage nur unzureichend durch das Modell berücksichtigt. Das gPROMS-Modell zeigt eine Reaktionslimitierung bei niedrigen Temperaturen (700 °C) und eine Diffusionslimitierung bei 800 °C. Die Verlustansätze basieren auf einer LSM-Kathode, obwohl eine LSCF-Kathode simuliert wird. Dadurch kommt es zu deutlichen Abweichungen in den Anteilen der einzelnen Verluste. Durch eine außerdem unzureichende Berücksichtigung von Adsorption und Oberflächendiffusion an der Anode wird die Tortuosität dieser Elektrode mit über 10 deutlich überschätzt. Im Zusammenhang mit dem gPROMS-Modell wurde auch eine FLUENT Simulation durchgeführt, die lokale Gaskonzentration, Widerstände und Stromdichten wiedergeben konnte.

Insgesamt ist das segmentierte Messsystem zuverlässig dazu geeignet, eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen in nur einem einzelnen System durchzuführen und dadurch eine außergewöhnliche Datenmenge zur weiteren Verbesserung des Aufbaus von SOFCs zu erreichen. Mit dem ortsauflösenden Messsystem können in einem zweiten Schritt Simulationsmodelle so weit optimiert werden, dass diese ohne weitere Messungen für eine Systemoptimierung eingesetzt werden können.

Empfehlungen zur Optimierung des Messsystem

Ein bereits bei Niedertemperaturbrennstoffzellen praktizierter Ansatz stellt die gleichzeitige Messung der Impedanzen an allen Segmenten dar [193]. Dadurch wird nicht nur die Messzeit deutlich verkürzt, sondern eine zeitliche Varianz von Messdaten (des Systems) während der Messungen verhindert und zeitlich sensible Phänomene besser erfasst. Die Implementierung eines solchen Messsystems würde auch die über die Spannungsleitungen fließenden Ausgleichströme unterbinden, da selbst bei der Messung der gesamten Zelle die Spannung jeder Zellregion einzeln durch einen individuellen Potentiostat kontrolliert werden würde. Da die Zellspannung jedes Segments den gleichen Wert annehmen würde, würden keine Spannungsgradienten mehr vorliegen und das System nahezu einer unsegmentierten Zelle entsprechen. Der einzige Unterschied wäre, dass keine Ausgleichströme innerhalb der Zelle fließen und die Potentiostaten die Segmente ideal ausgleichen würden, was in einem Realsystem nie in dieser Form erfolgt.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung des Messsystems wäre die Integration der Basis- und Deckplatten in eine segmentierte Bipolarplatte. Dies würde hauptsächlich eine weitere Optimierung des Isolations- und Dichtsystems erfordern. Der Vorteil wäre, gezieltere Aussagen über den Betrieb in einem Stack zu erhalten. Der Einsatz könnte dabei in verschiedenen Experimenten in unterschiedlichen Zonen des Stacks erfolgen. Die Beibehaltung der Gasanalyse wäre dabei allerdings eine besondere, jedoch lösbare Herausforderung. Alternativ wäre auch die Entwicklung eines hochtemperaturbeständigen Leiterplatinendesigns auf der Basis von geometrisch stabileren Glimmerwerkstoffen möglich. Mit dieser Designoptimierung würde ein wichtiger weiterer Ansatz verfolgt werden: die Erhöhung der Segmentanzahl und der räumlichen Auflösung. Besonders am Zelleingang wäre es von besonderem Interesse, die segmentspezifischen Leistungsdichten weiter zu diskretisieren, während am Ausgang ein be-

sonderes Interesse auf die stattfindende Degradation gelegt werden könnte. Bei einer Erhöhung der Segmentanzahl auf der Basis des derzeitigen Designs würde eine Erhöhung der Segmentwiderstände stattfinden, die im relativen Vergleich zu den Messleitungen ansteigen würden. Dadurch könnten die Leitungseffekte minimiert werden. Dieser Effekt wäre jedoch durch eine Einzelpotentialkontrolle (siehe oben) bereits gelöst. Ein besonderer Charme in der Erhöhung der Segmentanzahl ist die weitere Verbesserung der Impedanzsignale, die eine einfachere Deutbarkeit und eine bessere Separierung der Effekte ermöglichen würde.

Durch eine geeignete Gestaltung der Kontaktwiderstandsabgriffe wäre außerdem eine Widerstandsseparierung in anodische und kathodische Teileffekte möglich. Diese Separierung könnte alternativ durch das Relax-Verfahren erfolgen [36, 277].

Empfehlungen zum Aufbau der Zellen und des Zellverbunds

Durch eine Variation der Anodenstruktur bei praxisnaheem Betrieb (Reformate, hohe Brenngasausnutzungen) könnte analysiert werden, ob der mittelfrequente Prozess R_2 (Gasdiffusion in der Anode) verringert werden kann. Eine weitere Verbesserung der Mikrostruktur und damit der Strömungs- bzw. Diffusionsverhältnisse in der Zelle und des Aufbaus würde helfen, eine hauptsächliche Limitierung von Seiten der Adsorptionskinetik und ggf. von Seiten der Gasdiffusion zu verringern. Dies kann zum Beispiel durch eine höhere Mikroporosität und schmalere Stege im Aufbau erreicht werden. Dabei sollte allerdings beachtet werden, dass es nicht zu einem Anstieg von Kontaktwiderständen an der Anode kommt.

Ein weiterer Ansatz wäre die Identifikation von Materialien, die eine noch geringere Adsorptionsenergie für Wasserstoff aufweisen und damit die Verluste der Anode weiter verringern. Für die Verbesserung der Langzeitstabilität ist die Verwendung von Materialien an der Anodenseite, die keine Kornvergrößerung während des Betriebs, insbesondere bei hohen Wasserdampfanteilen an der Anode, erfahren, anzuraten (z. B. mischleitende Keramiken, die in der Anodenatmosphäre stabil sind).

Empfehlungen zur Weiterentwicklung der Simulationsmodelle

Die Integration der drei eingesetzten Modelle auf Basis eines Modells stellt den Königsweg für zukünftige Weiterentwicklungen dar. Eine Vereinheitlichung und Zusammenführung in einem Modell ist notwendig, da alle drei aktuellen Modelle auf verschiedenen Programmiersprachen und Modulen aufbauen. Damit würde ein allgemeines Modell als Entwicklungswerkzeug geschaffen werden, das eine Vielzahl von Einzelexperimenten ersetzen und spezifische Fragen zu lokalen Phänomenen beantworten könnte.

9 Anhang

Abschaltmessung

Anhand der Veränderung der Zellspannung und mit den Volumen der Gasräume in der Zelle können mit einer Abschaltmessung (Abschalten der Betriebsgase) die Diffusionsrate und damit die Leckage zwischen zwei endlich getrennten Reaktionsräumen bestimmt werden. Dabei kann von einem Batch- oder einem „Dead-end“-Betrieb gesprochen werden. Die Schwierigkeit bei dieser Methode ist die exakte Bestimmung des Volumens der Reaktionsräume, die Berücksichtigung von Diffusion aus den Rohrleitungen und die zahlreichen Gaskomponenten, die diffundieren können. Bei dieser Berechnung muss beispielsweise auch eine Diffusion von Wasserstoff auf die Kathodenseite und dadurch die Verarmung der Anodenseite berücksichtigt werden. Aus diesem Grund ist hier nur eine Übersicht der Zellspannungen einer segmentierten Zelle bei einer Abschaltmessung dargestellt. Aus Abbildung 9-1 kann erkannt werden, dass die innen liegenden Segmente 6 und 7 einen deutlich langsameren Spannungsabfall aufweisen, was auf zusätzliche Leckagen an den anderen Zellen, die sich durchweg am Rand befinden, schließen lässt. Segment 1 und Segment 4 weisen den schnellsten und nachhaltigsten Spannungsabfall auf, was auf die doppelte Dichtungslänge an diesen Ecksegmenten zurückzuführen ist. Segment 4 zeigte bereits vor dieser Messung eine hohe Undichtigkeit bei Durchströmung der Zelle mit der Referenzgasmenge.

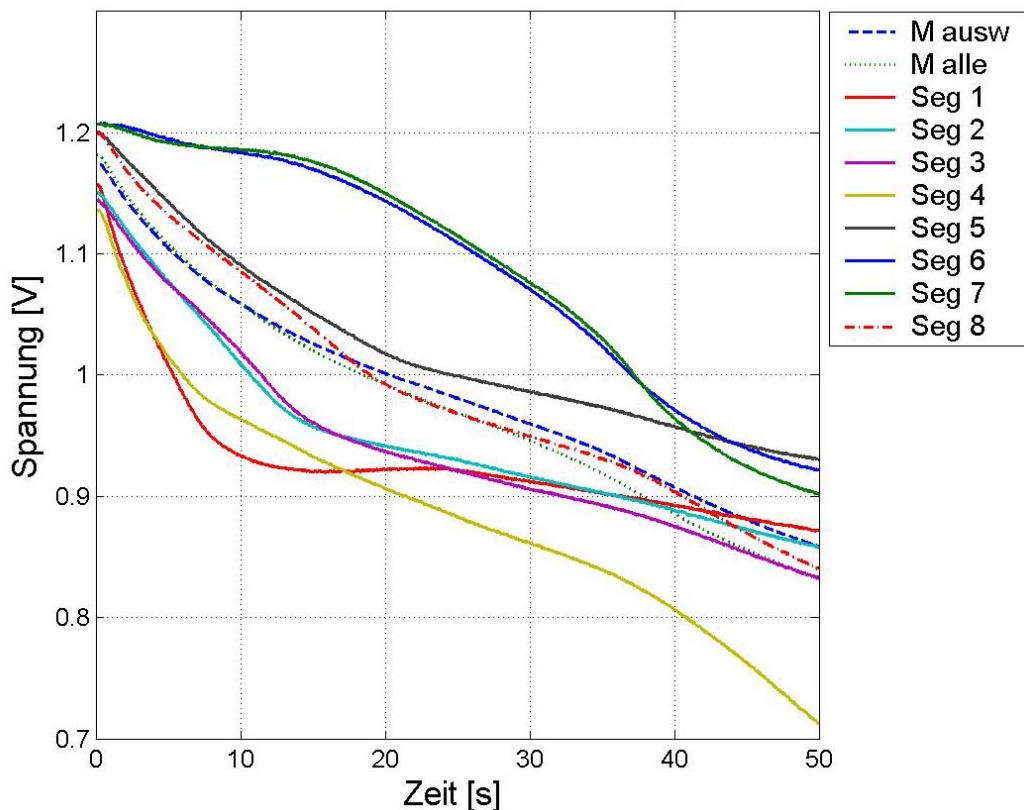


Abbildung 9-1: Verlauf der OCV an den Segmenten 1-8 und an der Gesamtzelle nach Abschaltung der Gasvolumenströme (Referenzbedingungen) bei der elektrolytgetragenen Zelle CKS1X050401-2 mit beidseitiger Segmentierung.

Elektrolyse

Bei der Bestimmung des Wassergehalts durch Elektrolyse wird davon ausgegangen, dass das gesamte an der Anode produzierte Wasser durch die Umkehrung der Brennstoffzellenreaktion durch Aufprägung einer Überspannung und dem damit verbundenen Stromfluss zu Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt werden kann. Der daraus folgende Stromfluss wird durch die Brenngasausnutzung (Faraday-Wirkungsgrad, siehe Gleichung 2-27) in einen Wasseranteil umgerechnet. Vorzugsweise wird bei dieser Methode versucht, einen Bereich der Kennlinie aufzuzeigen, bei dem es bei einer weiteren Erhöhung der Spannung zu keiner weiteren Erhöhung des Stromflusses kommt (Abbruchbedingung nach Gleichung 9-1) und somit eine Limitierung eintritt. Im $U(i)$ -Diagramm kommt es folglich zu einer approximativen Annäherung an einen Grenzstrom und die Kennlinie geht in eine Gerade über. Der theoretischen Berechnung aus Kapitel 5.4 folgend sollte bei einer Halbierung des Gasvolumenstroms nahezu eine Verdopplung des Elektrolyse-Stroms einsetzen, da sich der Wassergehalt auch entsprechend verdoppelt.

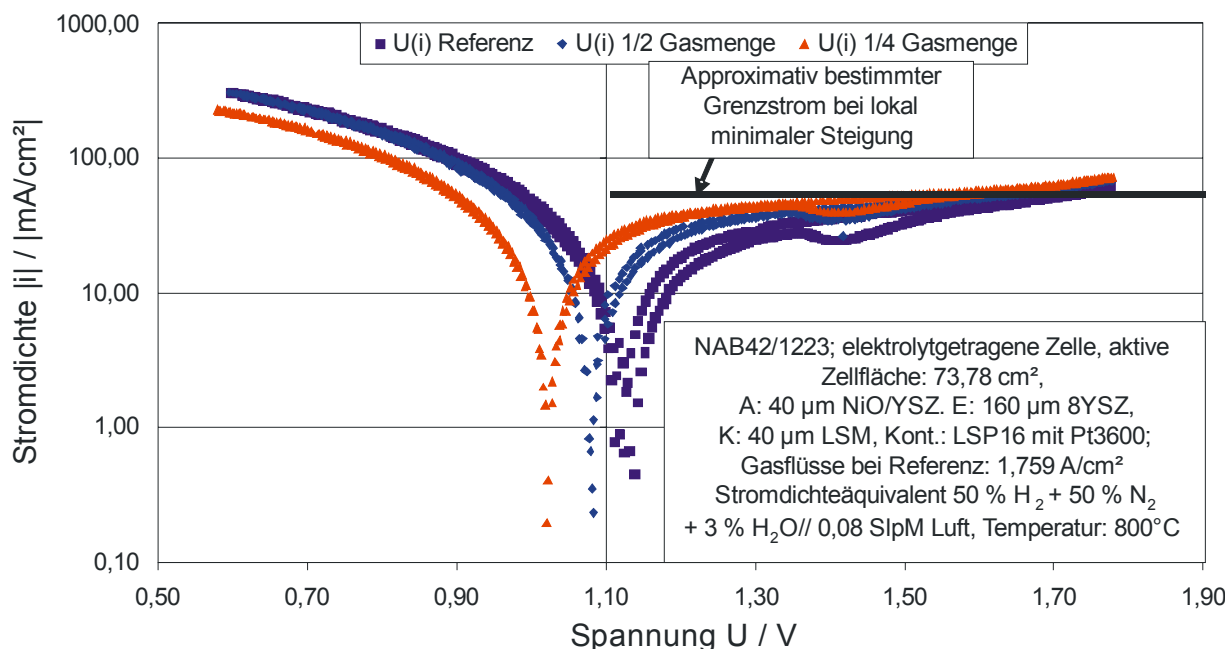


Abbildung 9-2: Vergleich der $U(i)$ -Kennlinien einer im Elektrolyse- und im Brennstoffzellenmodus betriebenen elektrolytgetragenen Zelle bei verschiedenen Volumenströmen.

Anhand von Abbildung 9-2 kann gesehen werden, dass weder ein Grenzstrom identifiziert werden kann, der sich in der gewählten Darstellung als Waagerechte äußern würde, noch die besprochene Verdopplung des elektrischen Stromflusses bei einer Halbierung des Gasvolumenstroms auftritt (Modellvorstellung nach Kapitel 5.4). Der Grenzstrom nach Gleichung 9-1 ist zur Veranschaulichung in der Abbildung hinterlegt. Um die Elektrolyse als geeignete Methode für die Wasserbestimmung verwenden zu können, sollte die Kinetik zumindest bei geringen Wassergehalten bei positiven und negativen Überspannungen gleich verlaufen. Dann wäre ein direkter Vergleich der Messwerte bei orts aufgelöster OCV-Bestimmung, bei der gleichzeitig Elektrolyse- und Brennstoffzellenmodus an verschiedenen Segmenten auftreten, möglich (vgl. Abbildung 5-4).

$$\lim_{U \rightarrow \infty} \frac{\partial I}{\partial U} = 0 \quad (9-1)$$

Bei Untersuchungen von O'Brien [388] bei Variation der Gasbefeuchter- und damit der Taupunkttemperatur und des Wassergehalts im Brenngas konnte eine gute Übereinstimmung der Annäherung der Stromdichte an einen Grenzstrom bis zu Spannungen von 1,5 V festgestellt werden. Die Kurven verlaufen bei einer Zunahme der Wassermenge in dem hohen Überspannungsbereich (bei 1,5 V) immer flacher, was jedoch auch bei diesen Autoren auf eine unzureichende Identifikation des Grenzstroms hindeutet. Die Übereinstimmung von Stromniveau und Wassergehalt ist bei den Autoren jedoch gut ausgeprägt. Auch bei Hartvigsen [389] konnte der Grenzstrom bis 1,6 V gut identifiziert werden. Dies steht im Gegensatz zu der unzureichenden Übereinstimmung zwischen Wassergehalten in dieser Arbeit, die anhand der Elektrolyse und anhand der OCV bestimmt wurden (vgl. Kapitel 5.4). Mit der OCV konnte in dieser Arbeit der Wassergehalt an den Segmenten wesentlich belastbarer bestimmt werden.

Abbildung 9-2 zeigt weiterhin, dass die Anfangssteigungen und die dafür verantwortlichen Widerstände sowohl bei anodischer als auch bei kathodischer Polarisation gleich ausfallen. Erst bei Spannungen $> \pm 0,05$ V kommt es zu deutlichen Abweichungen, die auch auf die unterschiedlichen umsetzbaren Gasanteile des Wasserstoffs, respektive des Wasserdampfs, zurückzuführen sind. Die Reaktionsordnung in Abhängigkeit vom Wasserstoff- oder Wasserdampfgehalt wurde für die Wasserstoffoxidation und die –entwicklung unterhalb von 845 °C jeweils zu 0,6 bestimmt [99, 390]. Die um den ohmschen Widerstand korrigierten Strom-Überspannungskurven zeigen auch dort erst oberhalb von $\pm 0,1$ V deutliche Unterschiede. Das Verhalten darunter ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in dieser Arbeit. Die vom Holtappels getätigten Aussagen über die Eigenschaften der Reaktion bei positiver oder negativer Überspannung beziehen sich deshalb auf einen Bereich, der über diesen $\pm 0,1$ V liegt. In diesem Bereich wird durch eine Projektion der Geraden auf die Ordinate die Austauschstromdichte der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 2-36) über eine Tafel-Analyse (vgl. Kapitel 2.3.3) bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt im Falle der Wasserstoffoxidation 1,40 eV bei 100 mV Überspannung und zeigt eine deutliche Potenzialabhängigkeit, die Wasserstoffentwicklung ist bei 800 °C unabhängig von der Überspannung und hat eine Aktivierungsenergie von 0,91 eV. Weiterhin gibt Holtappels für die Wasserstoffoxidation die Ladungsübertragung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an, während er vermutet, dass die Wasserstoffentwicklung über Zwischenprodukte auf der Oberfläche abläuft. Dies würde gut mit der Prozessidentifikation in dieser Arbeit übereinstimmen, bei der dem niederfrequenten Prozess ein Adsorptionsvorgang zugeordnet wird (vgl. Kapitel 5.5.2). Bei Elektrolysebetrieb steigt der niederfrequente Prozess stark an (vgl. auch Kapitel 5.5.2), was hier auch auf den geringen Wasseranteil im Brenngas zurückzuführen ist. Von Holtappels wird weiter angenommen, dass beide Teilreaktionen über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus auf der Elektrodenoberfläche ablaufen. Eine Limitierung der Wasserstoffentwicklung durch eine Unterversorgung mit Wasserdampf konnte von Holtappels durch eine Variation des Partialdrucks ausgeschlossen werden.

Untersuchungen mit hohen Gasumsetzungsraten sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysemodus werden in der Literatur beschrieben [10]. Die dort diskutierten Strom-Spannungskennlinien zeigen bei 1000 °C eine identische Steigung bei geringen negativen und positiven Überspannungen. Bei 850 °C und insbesondere bei 750 °C unterscheiden sich jedoch der Elektrolyse- und der Brennstoffzellen-„Ast“ [11], wodurch bei 850 °C bei gleichen Gasan-

teilen von Wasserstoff und Wasserdampf der Unterschied erst bei Überspannungen von $\pm 0,05$ V deutlich wird [391]. Bei 1000 °C scheint es, dass beim Elektrolysebetrieb eine Verlangsamung der Kinetik bereits bei geringeren Ausnutzungsgraden als bei Brennstoffzellenbetrieb eintritt [10]. Bei einer Stromdichte ab ca. ± 1 A/cm² kommt es sowohl im Brennstoffzellen- als auch im Elektrolysemodus zu einem merklichen Anstieg der Widerstände und damit zu einem „Abknicken“ der U(i)-Kennlinie, wobei die Gasausnutzung bei Wasserstoff bereits über 51 % beträgt, während der Wasserdampf in die umgekehrte Richtung erst zu knapp 33 % umgesetzt wurde. Sowohl ein Anteil der in dieser Arbeit identifizierten Diffusionswiderstände als auch eine Änderung des niederfrequenten Adsorptionsmechanismus sind hier denkbar (vgl. Kapitel 5.5). Gleiche Steigungen der U(i)-Kennlinien bei Wasserstoffentwicklung und Wasserstoffoxidation wurde auch von Hartvigsen gefunden [389].

Bei einem Vergleich verschiedener Segmente wie in Abbildung 9-3 kann neben der deutlichen Abhängigkeit der OCV von der Position im Strömungskanal, die vom Brenngas-eingang zum -ausgang kontinuierlich abnimmt, auch ein nahezu identischer Grenzstrom bei hohen Überspannungen identifiziert werden. Der erreichbare Grenzstrom scheint bei Erhöhung der Spannung nur während der ersten 300 mV deutlich von der Anfangsspannung abzuhängen, danach konvergieren die Kennlinien. Diese Schlussfolgerung würde nur bei einer Korrektheit der Annahme, dass die Bestimmung des Grenzstroms anhand der Elektrolyse mit dem Wassergehalt korreliert, stimmen. Das beschriebene Verhalten kann jedoch als Indiz dafür gedeutet werden, dass die Bestimmung des Wassergehalts mit Hilfe der Elektrolyse keine zuverlässige Indikation ermöglicht. Eine interessante Beobachtung ist, dass bei der Rückkennlinie, also bei einer Verringerung der Spannung bei 1,9 V beginnend, an Segment 9 eine kurzfristige Umkehr des Betriebsverhaltens bei 1,5 V erfolgt (Anmerkung: da der Betrag der Stromdichte dargestellt ist, ist der Vorzeichenwechsel nicht identifizierbar!). An diesem Punkt beginnt das Segment wieder Strom abzugeben und wechselt vorübergehend mit einem Stromdichtewerte von bis über 30 mA/cm² in den Brennstoffzellenmodus, um jedoch danach wieder in den Elektrolysemodus zurückzukehren. Bei der OCV findet der „normale“, erwartete, erneute Wechsel vom Elektrolyse- in den Brennstoffzellenmodus statt. An den anderen Segmenten ist dieses Phänomen nur als eine einfache Hysterese zu erkennen. Die beobachtete Hysterese kann z. B. auf eine Änderung der Kinetik durch eine Änderung der Zelltemperatur während der Kennlinie zurückgehen. Eine Umkehr des Stromflusses ist durch einen solchen Temperatureffekt nicht zu erklären. Eine Speicherung von Ladungsträgern käme als mögliche Erklärung in Frage.

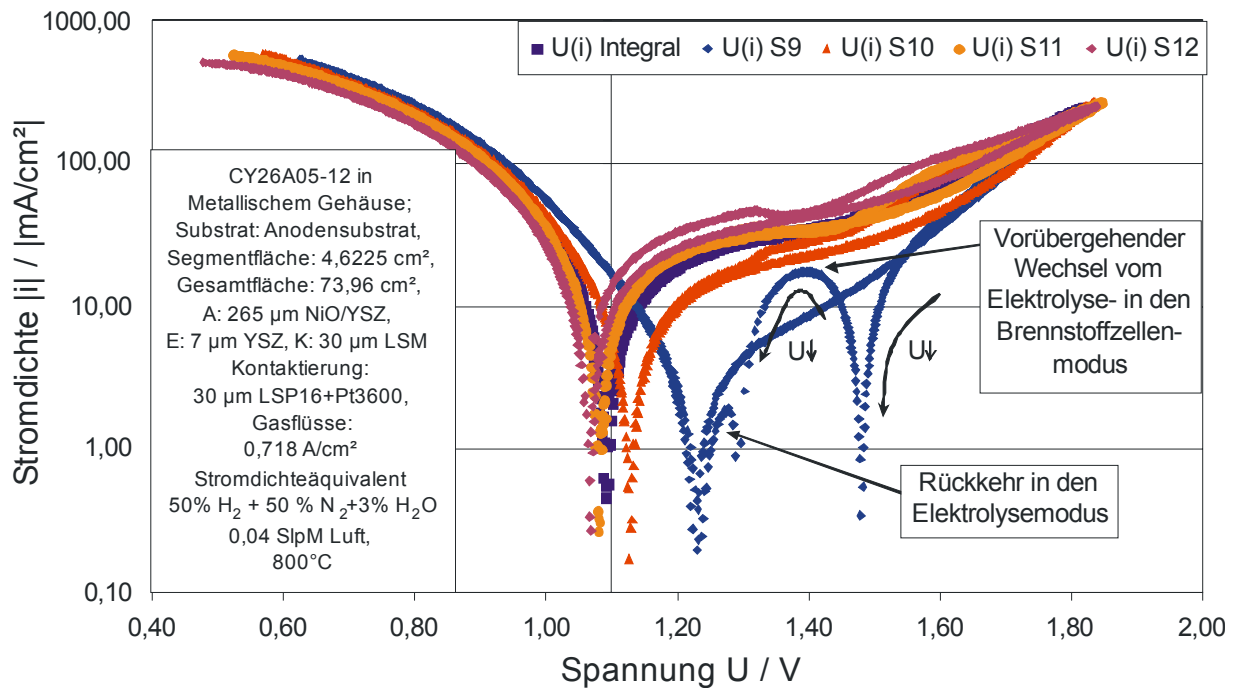


Abbildung 9-3: Vergleich der $U(i)$ -Kennlinien verschiedener Segmente einer anodentragenen Zelle im Elektrolyse- und im Brennstoffzellenmodus; Brenngaseingang an Segment 9, Gegenstromdesign.

Bei der Charakterisierung von LSM-Mikroelektroden und einer anodischen Polarisation von mehr als 0,5 V wurde von Brichzin [392] eine beginnende Blasenbildung an der Elektrode festgestellt, die ab 0,3 V mit einem starken Anstieg der Stromdichte einherging. Gleichzeitig wurde von ihm auch eine deutliche Hysterese in der Hin- und Rückkennlinie beobachtet. Unterhalb von 0,3 V verhielten sich die Mikroelektroden vollständig reversibel. Der Effekt wurde von ihm mit der Bestrebung der Elektrode zur Erhöhung der TPB und damit zur Ermöglichung eines beschleunigten Ausbaus von Sauerstoff aus der LSM-Kathode in Verbindung gebracht. Dieses Phänomen könnte bei den hier untersuchten Systemen, den Erklärungen von Brichzin folgend, oberhalb einer Zellspannung von 1,5-1,6 V eine Rolle spielen. Bei Brichzin konnten nach der Blasenbildung auch erhöhte Ströme bei einer Polarisation von weniger als 0,3 V festgestellt werden. Dies wurde an den hier untersuchten Zellen nicht beobachtet. Es sei außerdem dahingestellt, ob ein derartiger Effekt bei einer porösen LSM-Kathode überhaupt auftreten würde, da die Oberfläche im Vergleich zu einer dichten Schicht wie bei Brichzin bereits sehr groß ist.

Als weiterer Effekt zur Erklärung der Hysterese kann eine Passivierung in Frage kommen. Eine Passivierung wurde bei Versuchen mit hohen Wasserdampfgehalten an der Nickel-YSZ-Anode gefunden [287, 393]. Dies ist der entgegengesetzte Effekt zur Aktivierung (vgl. Kapitel 5.7). Der Effekt, der allerdings erst nach einigen Stunden mit hohen Wasserdampfgehalten oder im Elektrolysemodus auftritt, wird mit einer erhöhten Konzentration von Verunreinigungen im YSZ an der TPB erklärt (vgl. Kapitel 2.4.1). Es wird angenommen, dass die Beweglichkeit der Verunreinigungen mit hohen Wasserdampfgehalten zunimmt, weshalb sich diese schneller an der relevanten TPB ansammeln können [287]. Eine Passivierung der Anode wurde auch von Guindet, Roux und Hammou bei verschiedenen p_{H_2}/p_{H_2O} -Verhältnissen beobachtet [300]. Es kam dabei zu einem Überzug der Nickelelektrode mit einer Nickeloxidschicht. Dadurch verschlechterte sich die Reaktionskinetik und es erhöhten sich die Gesamtwiderstände der Zelle signifikant, was mit einer verminderten Leistungsfähigkeit einhergeht.

Da von einer Passivierung bei Reversibilität der Prozesse gesprochen wird und bei Hauch et al. gleichzeitig irreversible Änderungen aufgetreten sind, wird auch die Degradation als zweiter Effekt angeführt [393]. Aufgrund der kurzen Betriebszeiten und der kompletten Reversibilität des Überspannungsverhaltens in dieser Arbeit erscheint die Erklärung als nicht passend, da die teilweise Reaktivierung der Zelle und damit die Wiederherstellung der Leistungsfähigkeit durch den Brennstoffzellenbetrieb bei Hauch et al. auch nach einer singulären Kennlinie nicht abgeschlossen ist (vgl. auch Kapitel 5.5.2 Elektrolyse).

Nimmt man an, dass Ladungsträger in der SOFC gespeichert werden können, dann könnte zumindest bei Ceroxid-Elektrolyten, wie sie in dieser Arbeit bei anodentragenen Zellen mit LSCF-Kathode als YDC-Zwischenschicht zur Anwendung kommen, eine teilweise Umwandlung des CeO_2 in Ce_2O_3 an der Kathode stattfinden. Diese Umwandlung ist mit dem Freiwerden von Sauerstoff verbunden und findet bei 800 °C bereits bei Sauerstoffpartialdrücken niedriger als $2,5 \cdot 10^{-20}$ bar statt [394]. Auch Eguchi hat von einer Umwandlung bei hohen Überspannungen im Elektrolysemodus berichtet [395]. Aufgrund der höheren Stabilität von YSZ erscheint der Ausbau von Sauerstoff aus diesem Material unwahrscheinlich. Da die Beobachtungen aber für alle Zelltypen (anoden-, elektrolytgetragen) und unabhängig vom Material gemacht wurden, sollte die Begründung in dieser Arbeit genereller Natur sein bzw. sich nicht auf spezifische Materialeigenschaften beschränken.

Es erscheint deshalb alternativ auch denkbar, dass im Bereich hoher positiver Überspannungen die Zelle wie ein Kondensator geladen wird und es dadurch bei der Rückkennlinie wieder zu einer Entladung des Kondensators kommt. Dadurch ist in allen Kurven eine Hysterese zu finden, da durch die Zeitkonstante des Be- und Entladungsprozesses und der Geschwindigkeit der Spannungsänderung mit $0,5\text{ mV/s}$ weder in der Hin- noch in der Rückkennlinie ein Gleichgewicht eingestellt werden kann. Dieser Effekt geht über die eigentlichen Doppelschichten der Elektroden, wie sie alle elektrochemischen Zellen aufweisen, hinaus (vgl. Kapitel 5.5.2.1). Die Zeitkonstante des Be- und Entladens sollte also folglich höher sein als die der Be- und Entlastung der Zelle. Unterstützt wird diese These auch durch den Vergleich unterschiedlicher Elektrolytdicken, da bei höheren Dicken, Gleichung 2-60 folgend, von einer geringeren Kapazität des Kondensators ausgegangen werden kann. Zusätzlich wäre damit der Effekt erklärt, dass nahezu gleiche Endwerte des Stroms bei hohen Spannungen an den Segmenten erreicht werden, obwohl die Wassergehalte sehr unterschiedlich sind. Die Endwerte wären nämlich vielmehr von der Schichtdicke abhängig. Die Doppelschichtladung an der Nickel-YSZ-Kontaktfläche wird in elektrochemischen Modellen auch als gedanklicher Plattenkondensator bezeichnet, bei dem die Ladung zur Fläche proportional ist [81]. Eine experimentelle Bestätigung für die Vermutung konnte in dieser Arbeit nicht mehr erfolgen.

Helmling, der bei einer weit reichenden Parametervariation keine Übereinstimmung zwischen der Wasserbestimmung über Elektrolyse und Messung der OCV finden konnte, gibt die Empfehlung, die Elektrolyse als Qualitätssicherungsinstrument zur Wasserbestimmung zu verwenden [396]. Aufgrund der Abweichungen der von ihm bestimmten Wassergehalte im Bereich von 40-100 % und der Komplexität der Betrachtung bei relativ dichten plasma-gespritzten Elektroden [55] ist diese Empfehlung jedoch zu hinterfragen, insbesondere nach dem Vergleich mit Ergebnissen aus den Kapiteln 5.4 und 5.5.1. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Elektrolysemodus durch den nicht bestimmbaren Grenzstrom nicht für die Wasserbestimmung an der Anodenseite einsetzbar ist.

Ergänzende Abbildungen und Tabellen

Auswahl Zelle		Substrat		Startzeit Reduktion:		Vorgabewerte für Rampe für spezifizierten Substrattyp											
Zelle		Rampe		spezifische Durchflüsse [SlpM/cm ²]		Anteil Wasserstoff	Durchflüsse MFCs Anode [SlpM]				Durchflüsse MFCs Kathode [SlpM]			Messwerte			
		Nr.	Dauer	Anode	Kathode	H ₂	H ₂	N ₂	Ar+5%H ₂ statt H ₂	H ₂	N ₂	Luft	OCV [mV]	Temperatur [°C]			
220	CKS1X050	0	00:00:00	25	25	0,00%	0	1849	0	0	0	1849	156	680			
221	CKS1X050	1	00:20:00	25	25	0,25%	0	1757	92,5	0	0	1849	458	741,9			
222	CKS1X050	2	00:20:00	25	25	0,50%	0	1664	185	0	0	1849	590	782,7			
223	CKS1X050	3	00:15:00	25	25	0,80%	0	1553	296	0	0	1849	858	794,5			
224	CKS1X050	4	00:15:00	25	25	1,25%	0	1387	462	0	0	1849	1007	799,4			
225	CKS1X050	5	00:15:00	25	25	1,80%	0	1183	666	0	0	1849	1038	801,5			
226	CKS1X050	6	00:15:00	25	25	2,50%	0	924,5	925	0	0	1849	1065	802,2			
227	CKS1X050	7	00:15:00	25	25	4,00%	73,96	1775	0	0	0	1849	1031	802,4			
228	CKS1X050	8	00:10:00	25	25	6,00%	110,9	1738	0	0	0	1849	1107	802,4			
229	CKS1X050	9	00:10:00	25	25	8,00%	147,9	1701	0	0	0	1849	1126	802,4			
230	CKS1X050	10	00:10:00	25	25	14,00%	258,9	1590	0	0	0	1849	1150	802,6			
231	CKS1X050	11	00:10:00	25	25	22,00%	406,8	1442	0	0	0	1849	1164	802,8			
232	CKS1X050	12	00:05:00	25	25	35,00%	647,2	1202	0	0	0	1849	1173	803			
233	CKS1X050	13	00:05:00	25	25	50,00%	924,5	924,5	0	0	0	1849	1180	803,6			
234	CKS1X050	14	00:05:00	25	25	70,00%	1294	554,7	0	0	0	1849	1181	804,5			
235	CKS1X050	15	00:05:00	25	25	100,00%	1849	0	0	0	0	1849	1164	805,5			
236	CKS1X050	16	00:05:00	25	50	100,00%	1849	0	0	0	0	3698	1170	805,7			
237	CKS1X050	17	00:00:00	25	80	100,00%	1849	0	0	0	0	5917	1158	805,7			

Abbildung 9-4: Einheitliches Reduktionsprogramm für anoden- und elektrolytgetragene Zellen mit Resultaten der Reduktion einer elektrolytgetragenen Zelle. Dargestellt ist ein Screenshot aus der zugrunde liegenden Datenbank.

Tabelle 9-1: Gegenüberstellung der Leistungsdichten und der Brenngasausnutzung bei Variation der Gasvolumenströme und der Strömungsrichtung einer elektrolytgetragenen Zelle bei 800 °C und einer mittleren Zellspannung von 0,7 V.

Gasflüsse bei Referenz: 1,759 A/cm² Stromdichteäquivalent, 50 % H₂/ 50 % N₂ + 3 % H₂O, 0,08 SlpM/cm² Luft.

Relative Gasmenge Brenngas	Relative Gasmenge Luft	Gleich- (GL)/ Gegenstrom (GG)	zugehörige OCV	Leistungsdichte	Abweichung zur Referenz	Brenngasausnutzung
[-]	[-]	p _{H₂} [%]	U [V]	p [mW/cm ²]	[%]	Fu [%]
1	1	GG	1,053 (1,059)*	193,2 (181,5)*	(-6,1)*	15,4 (14,4)*
1	1	GL	1,055	186,2	-3,6	14,8
1	1	GG	1,057 ^x	279,1 ^x	+44,4 ^x	22,2 ^x
1	0,5	GG	(1,059)*	(177,4)*	(-8,2)*	(14,1)*
1	0,25	GG	(1,059)*	(184,2)*	(-4,7)*	(14,7)*
0,5	0,5	GG	1,049	173,5	-10,2	27,6
0,5	0,5	GL	1,048	171,9	-11,0	27,4
0,5	0,5	GG	1,036 ^x	245,8 ^x	+27,2 ^x	39,1 ^x
0,5	1,375	GL	1,029	163,1	-15,6	26,0
0,25	0,25	GG	1,037	144,2	-25,4	45,9
0,25	0,25	GL	(1,102)* [#]	(140,9)*	(-27,1) ^x	(44,8)*

(...)* = Messung mit einer zweiten Zelle aus der gleichen Charge.

= Messung mit trockenem Brenngas

^x = Messung bei 850 °C

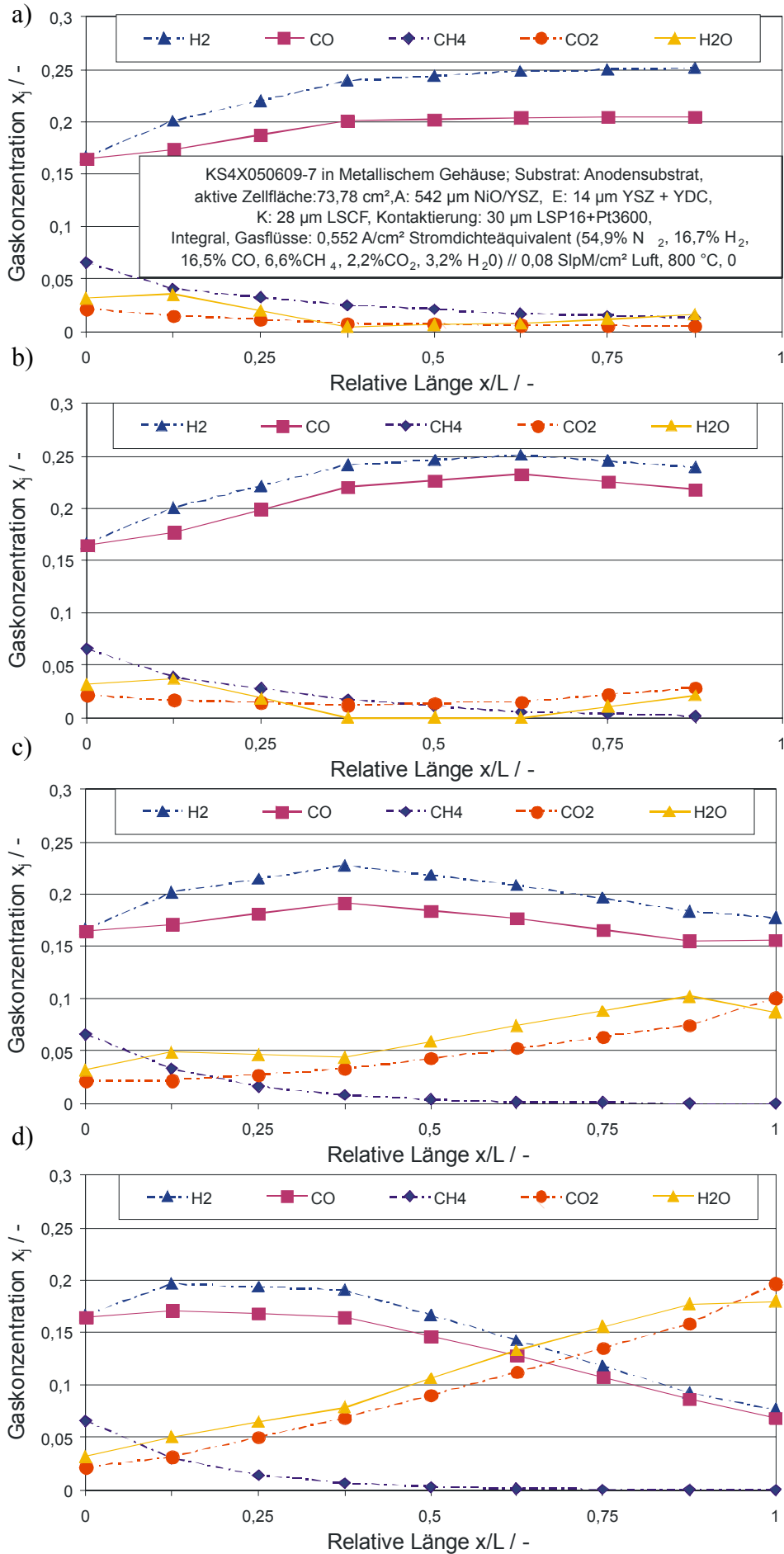


Abbildung 9-5: Vergleich der Produkt- und Eduktkonzentrationen entlang des Strömungsweges einer anodengetragenen Zelle bei verschiedenen Belastungen. Aktive Zellfläche: 73,96 cm², Brenngaseintritt bei relativer Länge 0, Gegenstrom. Siehe auch Abbildung 6-18.

Gaskonzentrationen / -flüsse (Stromdichteäquivalente): 54,9% N₂, 16,7% H₂, 16,5% CO, 6,6% CH₄, 2,2% CO₂, 3,2% H₂O (0,552 A/cm²), 0,02 SlpM/cm² Luft.

a) 0 mA/cm², b) 100 mA/cm², c) 200 mA/cm², d) 400 mA/cm².

Tabelle 9-2: Ergebnisse der Parameterschätzung des gPROMS Modells vor Verwendung der Quecksilberporosimetriewerte.

Parameter	Beginn				Ergebnisse/ Konfidenzintervalle			
	Beste An- nahme	Initiale Schätzung	Untere Grenze	Obere Grenze	Beste An- nahme	90 %	95 %	99 %
ε/τ / -	1,626E-01	1,700E-01	1,580E-01	1,800E-01	1,687E-01	4,893E-02	5,831E-02	7,665E-02
r_{Anode} / m	6,364E-07	5,800E-07	5,600E-07	7,000E-07	5,975E-07	1,829E-07	2,180E-07	2,865E-07
$E_{\text{a,Aktiv.,Kathode}}$ / $\text{J}\cdot\text{Mol}^{-1}$	1,553E+05	1,510E+05	1,4500E+05	1,600E+05	1,519E+05	5,316E+00	6,335E+02	8,328E+02
$k_{0,\text{Kathode}}$ / $\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$	8,035E+07	6,000E+07	4,000E+07	9,000E+07	5,989E+07	3,936E+06	4,690E+06	6,166E+06
$E_{\text{a,Diss.,Kathode}}$ / eV	1,689E+00	1,700E+00	1,550E+00	1,850E+00	1,701E+00	2,962E-02	3,530E-02	4,640E-02
$R_{0,\text{Kathode}}$ / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	1,848E-10	2,000E-10	5,000E-11	6,000E-10	1,817E-10	6,481E-11	7,724E-11	1,015E-10
$R_{\text{Elektrolyt}}$ / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	4,508E+01	7,329E+01	4,000E+01	1,000E+02	4,508E+01	7,669E-01	9,139E-01	1,201E+00

Tabelle 9-3: Ergebnisse der Parameterschätzung des gPROMS Modells nach Verwendung der Quecksilberporosimetriewerte.

Parameter	Beginn			
	Beste An- nahme	Initiale Schätzung	Untere Grenze	Obere Grenze
τ / -	1,673E+01	1,100E+01	8,000E+00	1,800E+01
$E_{\text{a,Aktiv.,Kathode}}$ / $\text{J}\cdot\text{Mol}^{-1}$	1,559E+05	1,589E+05	1,500E+05	1,620E+05
$k_{0,\text{Kathode}}$ / $\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$	5,607E+07	7,000E+07	4,000E+07	9,000E+07
$E_{\text{a,Diss.,Kathode}}$ / eV	1,661E+00	1,700E+00	1,550E+00	1,850E+00
$R_{0,\text{Kathode}}$ / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	1,447E-10	2,000E-10	5,000E-11	6,000E-10
$R_{\text{Elektrolyt}}$ / $\Omega\cdot\text{cm}^2$	1,603E+01	2,300E+01	1,200E+01	4,000E+01

10 Literaturverzeichnis

1. Fuller, E., P. Schettler, and J.C. Giddings, *NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS*. Ind. Eng. Chem., 1966. **58**(5): p. 18-27.
2. Atkins, P.W. and J. De Paula, *Atkins' physical chemistry*. 7. ed. Oxford Univ. Press, Oxford u.a. 2002.
3. Zizelman, J., et al., *Auxiliary Power Units with Solid Oxide Fuel Cell Technology for Independent Electric Power Supply in Passenger Cars*, in *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, J. Huijsmans, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2002, p. 1153-1164.
4. Wachsman, E.D. and M.C. Williams, *Hydrogen Production from Fossil Fuels with High Temperature Ion Conducting Ceramics*. The Electrochemical Society INTERFACE, 2004. **13**(3): p. 32-37.
5. Winkler, W. and H. Lorenz, *Design studies of mobile applications with SOFC-heat engine modules*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 338-343.
6. Winkler, W. and H. Lorenz, *The design of stationary and mobile solid oxide fuel cell-gas turbine systems*. Journal of Power Sources, 2002. **105**(2): p. 222-227.
7. Williams, M.C., J.P. Strakey, and W.A. Surdoval, *The U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel Cell Program*. Journal of Power Sources, 2005. **143**(1-2): p. 191-196.
8. Nitsch, J. and C. Voigt, *Hydrogen's Potential*, in *Hydrogen as an Energy Carrier: technologies, systems, economy*, C.-J. Winter and J. Nitsch, Editors. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 1988, p. 293-313.
9. Jensen, S.H., et al., *High Temperature Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide - Presentation*. 2003 [cited 2004 19 May]; Available from: <http://www.risoe.dk/konferencer/energyconf/presentations/hoejgaard.pdf>.
10. Jensen, S.H., et al. *High Temperature Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide*. in *Risø International Energy Conference*. 2003. Risø National Laboratory.
11. Jensen, S.H. and M. Mogensen. *Perspectives of High Temperature Electrolysis Using SOEC*. in *19th World Energy Congress*. 2004. Sydney, Australia.
12. Bräuninger, M., K. Matthies, and G. Weinert, *Strategie - 2030: Energierohstoffe - Teil I: Szenarien für die langfristige Entwicklung auf den Märkten für Energierohstoffe*. Berenberg Bank ·HWWI, Hamburg. 2005, p. 38.
13. McConnell, R.D. and J. Thompson, *A Hybrid Solar Concentrator for the Electrolytic Production of Hydrogen*, in *High Temperature Electrolysis Workshop*, San Antonio. 2004.
14. U.S.DOE, *FutureGen Integrated Hydrogen, Electric Power Production and Carbon Sequestration Research Initiative, in Report to Congress*. U.S. DOE, Office of Fossil Energy. 2004.
15. U.S.DOE, *FutureGen - A Sequestration and Hydrogen Research Initiative*, in *FutureGen - Fact Sheet*. U.S. DOE, Office of Fossil Energy. 2005.
16. Williams, M.C. and S. Singhal, *Mass-produced ceramic fuel cells for low-cost power: The solid state energy conversion alliance*. Fuel Cells Bulletin, 2000. **3**(24): p. 8-11.
17. Harris, S., *Is the balance of power shifting?*, in *The Fuel Cell Review*. 2004, p. 31-32.
18. Metzger, P., *Wirtschaftlicher Vergleich von unterschiedlichen Beschichtungsverfahren für Funktionsschichten bei SOFC-Kassetten*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2003.
19. Lamp, P., et al., *Development of an Auxiliary Power Unit with Solid Oxide Fuel Cells for Automotive Applications*. Fuel Cells, 2003. **3**: p. 146-152.

20. Vora, S.D. *SECA Program at Siemens Westinghouse*. in *SECA Annual Workshop and Core Technology Program Peer Review Workshop*. 2004. Boston: National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy.
21. Henne, R., et al., *Hochtemperatur-Brennstoffzellen - von der Komponentenentwicklung zum System*, in *Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieforschung im Verbund*, G. Stadermann, Editor. ForschungsVerbund Sonnenenergie, Berlin. 2005, p. 84-91.
22. EG&G Technical Services, I., *Fuel Cell Handbook*. Seventh Edition ed. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown. 2004.
23. Carrette, L., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel Cells - Fundamentals and Applications*. Fuel Cells, 2001. **1**(1): p. 5-39.
24. Ivers-Tiffée, E., A. Weber, and D. Herbstritt, *Materials and technologies for SOFC-components*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(10-11): p. 1805-1811.
25. Minh, N.Q. and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science B.V., Amsterdam. 1995.
26. Tachtler, J., T. Dietsch, and G. Götz, *Fuel Cell Auxiliary Power Unit - Innovation for the Electric Supply of Passenger Cars ?*, in *Fuel Cell Power for Transportation 2000*, SAE Technical Paper Series No. 2000-01-0374, SP-1505. SAE Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa. 2000.
27. Crosbie, G.M.e.a., *Application of Direct Oxidation of Liquid Hydrocarbon Fuels in Solid Oxide Fuel Cells to Automotive Auxiliary Power Units*. Society of Automotive Engineers, 2001. **2001-01-2545**.
28. Wetzel, F.-J., E. Proß, and G. Schiller, *Die keramische Brennstoffzelle als Energiewandler für die Stromerzeugung im Auto*, in *Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieforschung im Verbund*, G. Stadermann, Editor. ForschungsVerbund Sonnenenergie, Berlin. 2005, p. 118-123.
29. Dollmayer, J., N. Bundschuh, and U.B. Carl, *Fuel mass penalty due to generators and fuel cells as energy source of the all-electric aircraft*. Aerospace Science and Technology, 2006. **10**(8): p. 686-694.
30. Schiller, G., *Hochtemperatur-Brennstoffzellen - Bordstromversorgung in Fahrzeugen und Flugzeugen*. VDI - Ingenieur Forum Westfalen-Ruhr, 2004(3/2004): p. 4 - 5.
31. Finkenwirth, O., *Festelektrolyt-Brennstoffzellensysteme zur Versorgung der elektrischen Verbraucher in kohlenwasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen: Analyse der Fertigungsverfahren, Energieströme und Herstellkosten*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2000.
32. Warnatz, J., U. Maas, and R.W. Dibble, *Verbrennung : physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. 2., Überarb. und erw. Aufl ed. Springer, Berlin u.a. 1997.
33. Takeguchi, T., et al., *Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(2): p. 588-595.
34. Ramírez-Cabrera, E., A. Atkinson, and D. Chadwick, *Partial Oxidation and Steam Reforming of Methane over Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}*, in *4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, A.J. McEvoy, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2000, p. 49-58.
35. Vetter, K., *Elektrochemische Kinetik*. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. 1961.
36. Müller, A., *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, Dissertation, Universität Fridericana Karlsruhe, Karlsruhe. 2004.

37. Weber, A., *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe. 2002.
38. Chase, M.W., National Institute of Standards and Technology, and Joint Army Navy Air Force, *NIST-JANAF thermochemical tables*. 4. ed ed. Journal of physical and chemical reference data Monograph ; 9. American Institute of Physics, Woodbury, NY. 1998.
39. Kordesch, K. and G. Simader, *Fuel cells and their applications*. 4. Reprint ed. VCH, Weinheim u.a. 2001.
40. Mogensen, M., *Electrode Kinetics of SOFC Anodes and Kathodes*, in *14th Risø Int. Symposium on Material Science*, S.I. Andersen, et al., Editors. Risø National Laboratory, Roskilde. 1993, p. 117-135.
41. Kim, J.-W., et al., *Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(1): p. 69-78.
42. Chan, S.H., K.A. Khor, and Z.T. Xia, *A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness*. Journal of Power Sources, 2001. **93**(1-2): p. 130-140.
43. Hamann, C.H. and W. Vielstich, *Elektrochemie*. 3., völlig überarb. und erw. Aufl., 3. Nachdruck 2004 ed. Wiley-VCH, Weinheim. 1998.
44. Williford, R.E., et al., *Diffusion Limitations in the Porous Anodes of SOFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(8): p. A1067-A1072.
45. Eigenberger, G., *Physikalisch-chemische Verfahren*, in *Skript zur Vorlesung*. Universität Stuttgart, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Stuttgart. 2000.
46. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. 1., vollst. durchges. u. berichtiger Nachdr. d. 1. Aufl. ed. VCH, Weinheim. 1988.
47. Keil, F., *Diffusion und chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse*. VDI Verfahrenstechnik. Springer, Berlin u.a. 1999.
48. Bhatia, S.K., *Stochastic theory of transport in inhomogeneous media*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(5): p. 1311-1324.
49. Steele, B.C.H., K.M. Hori, and S. Uchino, *Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 445-450.
50. Leucht, F., *Numerische Modellierung des diffusiven Massentransportes in porösen Schichten von Festelektrolytbrennstoffzellen*, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2005.
51. Larrain, D., *Solid oxide fuel cell stack simulation and optimization, including experimental validation and transient behavior*, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne. 2005.
52. Todd, B. and J.B. Young, *Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling*. Journal of Power Sources, 2002. **110**(1): p. 186-200.
53. Poling, B.E., J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell, *The Properties of Liquids & Gases*. 5. Ausgabe ed. McGraw-Hill, New York. 2000.
54. Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*. 4. ed. McGraw-Hill books in chemical engineering. McGraw-Hill, New York u.a. 1987.
55. Finkenwirth, O., *Einfluss des Fertigungsprozesses auf die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften plasmagespritzter Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)*. Fortschritt-Berichte VDI: Reihe 6, Energietechnik; 531. VDI-Verlag, Düsseldorf. 2005.
56. Rechenauer, C., *Dreidimensionale mathematische Modellierung des stationären und instationären Verhaltens oxidkeramischer Hochtemperatur-Brennstoffzellen*. Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2752. Forschungszentrum Zentralbibliothek, Jülich. 1993.

57. IWE, *Skriptum zur Vorlesung "Brennstoffzellen und Batterien"*. Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe. 2002.
58. Baumard, J.F. and P. Abelard, *Defect Structure and Transport Properties of ZrO₂ - Based Solid Electrolytes*, in *Science and Technology of Zirconia*, N. Claussen, Editor. American Ceramic Society Westerville, Ohio. 1984, p. 555-557.
59. Etsell, T.H. and S.N. Flengas, *The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes*. Chemical Reviews, 1970. **70**(3): p. 339-376.
60. Suzuki, Y. and K. Sugiyama, *The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of ZrO₂-12mol%Y₂O₃ Single Crystal*. J. of the Ceramic Society of Japan, International Edition, 1987. **95**: p. 480-484.
61. Gibson, I.R., G.P. Dransfield, and J.T.S. Irvine, *Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(6): p. 661-667.
62. Steele, B.C.H., *Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes*. Solid State Ionics, 1995. **75**: p. 157-165.
63. Hattori, M., et al., *Effect of annealing on the electrical conductivity of the Y₂O₃-ZrO₂ system*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 247-250.
64. Larminie, J. and A. Dicks, *Fuel cell systems explained*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Chichester. 2003.
65. Huijsmans, J.P.P., F.P.F. van Berkel, and G.M. Christie, *Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st century*. Journal of Power Sources, 1998. **71**(1-2): p. 107-110.
66. Porter, D.A. and K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*. Van Nostrand Reinhold, New York u.a. 1981.
67. De Ridder, M., *The Rate-Limiting Factor of the Solid Oxide Fuel Cell*. Technische Universität Eindhoven, Eindhoven. 2002.
68. De Ridder, M., et al., *Discovery of the rate limiting step in solid oxide fuel cells by LEIS*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **190**(1-4): p. 732-735.
69. Haering, C., A. Roosen, and H. Schichl, *Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia systems: Part I: yttria-stabilised zirconia*. Solid State Ionics, 2005. **176**(3-4): p. 253-259.
70. Wang, H.B., et al., *Aerosol-assisted MOCVD deposition of YDC thin films on (NiO + YDC) substrates*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(14-15): p. 2363-2370.
71. Inaba, H. and H. Tagawa, *Ceria-based solid electrolytes*. Solid State Ionics, 1996. **83**(1-2): p. 1-16.
72. Mogensen, M., N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*. Solid State Ionics, 2000. **129**(1-4): p. 63-94.
73. Van herle, J., et al., *Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**(Part 2): p. 1255-1258.
74. Yoshida, H., et al., *Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement*. Solid State Ionics, 2001. **140**(3-4): p. 191-199.
75. Sammes, N.M., G.A. Tompsett, and Z. Cai, *The chemical reaction between ceria and fully stabilised zirconia*. Solid State Ionics, 1999. **121**(1-4): p. 121-125.
76. Tompsett, G.A., N.M. Sammes, and O. Yamamoto, *Ceria-Yttria-Stabilized Zirconia Composite Ceramic Systems for Applications as Low-Temperature Electrolytes*. Journal of the American Ceramic Society, 1997. **80**(12): p. 3181-3186.

77. Liu, M. and Z. Wu, *Significance of interfaces in solid-state cells with porous electrodes of mixed ionic-electronic conductors*. Solid State Ionics, 1998. **107**(1-2): p. 105-110.
78. Dees, D.W.e.a., *Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets*. J. Electrochemical Society, 1987. **134**: p. 2141-2146.
79. Lee, J.-H., et al., *Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet*. Solid State Ionics, 2002. **148**(1-2): p. 15-26.
80. Costamagna, P., P. Costa, and V. Antonucci, *Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(3-4): p. 375-394.
81. Bieberle, A. and L.J. Gauckler, *Reaction mechanism of Ni pattern anodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 337-345.
82. Geyer, J., et al., *Investigations into Kinetics of the Ni-YSZ-Cermet-Anode of a Solid Oxide Fuel Cell*, in *5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, U. Stimming, et al., Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1997, p. 585-594.
83. Holtappels, P., et al., *Electrochemical Characterization of Ceramic SOFC Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(8): p. A923-A929.
84. Jiang, S.P. and S.P.S. Badwal, *An electrode kinetics study of H₂ oxidation on Ni/Y₂O₃-ZrO₂ cermet electrode of the solid oxide fuel cell*. Solid State Ionics, 1999. **123**(1-4): p. 209-224.
85. Norby, T., *Electrochemical Behaviour of Ni/YSZ Electrodes*, in *2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, B. Thorstensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 1996, p. 607-616.
86. Holtappels, P., et al., *Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes: II. AC Polarization Characteristics*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(8): p. 2976-2982.
87. Mogensen, M. and S. Skaarup, *Kinetic and geometric aspects of solid oxide fuel cell electrodes*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**(Part 2): p. 1151-1160.
88. Tanner, C.W., K.-Z. Fung, and A.V. Virkar, *The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(1): p. 21-30.
89. Jensen, K.V., et al., *Effect of impurities on structural and electrochemical properties of the Ni-YSZ interface*. Solid State Ionics, 2003. **160**(1-2): p. 27-37.
90. Primdahl, S., *Nickel/yttria-stabilised zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells*. Vol. Risø-R-1137(EN). Risø National Laboratory, Roskilde. 1999.
91. Bieberle, A., *The Electrochemistry of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: Experiments, Modeling, and Simulations*, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich. 2001.
92. Bieberle, A. and L.J. Gauckler, *State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O|YSZ*. Solid State Ionics, 2002. **146**(1-2): p. 23-41.
93. Bieberle, A., L.P. Meier, and L.J. Gauckler, *The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(6): p. A646-A656.
94. Jiang, S.P. *The role of water vapour on the kinetics of H₂ oxidation on porous Ni electrodes at 1000 °C*. in *International Conference on the Science and Technology of Zirconia*. 1993. Melbourne, Australia: Technomic Publishing Co.
95. Sunde, S., *Monte Carlo Simulations of Polarization Resistance of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(6): p. 1930-1939.
96. Raz, S., et al., *Characterization of adsorbed water layers on Y₂O₃-doped ZrO₂*. Solid State Ionics, 2001. **143**(2): p. 181-204.

97. Pawlik, J., *Reaktionskinetische Analyse der Alterung von Nickel-YSZ/CeO₂-Cermet-Elektroden in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)*. Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3643. Forschungszentrum Zentralbibliothek, Jülich. 1999.
98. Boer, B.d., *SOFC Anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes*, Dissertation, University of Twente, Enschede. 1998.
99. Holtappels, P., *Die Elektrokatalyse an Nickel-Cermet Elektroden*. Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3414. Forschungszentrum Zentralbibliothek, Jülich. 1997.
100. Störmer, A.O., *Interne Methanreformierung in SOFC-Anoden*, Diplomarbeit, Technische Universität München, München. 2002.
101. Jörger, M.B., *CuO-CGO anodes for solid Oxide Fuel Cells*. 2004.
102. Kautschke, D., *Entwicklung einer neuen Anode aus Wolframcarbid(WC) für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität zu Köln, Köln. 1997.
103. Murray, E.P., T. Tsai, and S.A. Barnett, *Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: an impedance spectroscopy study*. Solid State Ionics, 1998. **110**(3-4): p. 235-243.
104. Müller, M., *Entwicklung elektrokatalytischer Oxidschichten mit kontrollierter Struktur und Dotierung aus flüssigen Precursoren mittels thermischer Hochfrequenzplasmen*. 1. Auflage ed. Freiburger Forschungshefte B 324 Werkstofftechnologie. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg. 2002.
105. Ostergard, M.J.L., et al., *Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(12): p. 1971-1981.
106. De Souza, S., S.J. Visco, and L.C. De Jonghe, *Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature*. Solid State Ionics, 1997. **98**(1-2): p. 57-61.
107. Juhl, M., et al., *Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes*. Journal of Power Sources, 1996. **61**(1-2): p. 173-181.
108. Ralph, J.M., A.C. Schoeler, and M. Krumpelt, *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(5): p. 1161-1172.
109. Skinner, S.J., *Recent advances in perovskite-type materials for SOFC cathodes*. Fuel Cells Bulletin, 2001. **4**(33): p. 6-12.
110. Simner, S.P., et al., *Interaction between La(Sr)FeO₃ SOFC cathode and YSZ electrolyte*. Solid State Ionics, 2003. **161**(1-2): p. 11-18.
111. Kim, I., et al. *Composite Cathode for High Power Density SOFC*. in *SECA Core Technology Program Review Meeting*. 2003. Sacramento: National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy.
112. Adler, S.B., J.A. Lane, and B.C.H. Steele, *Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(11): p. 3554-3564.
113. Adler, S.B., *Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} electrodes*. Solid State Ionics, 1998. **111**(1-2): p. 125-134.
114. Sahibzada, M., et al., *Pd-promoted La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathodes*. Solid State Ionics, 1998. **113-115**: p. 285-290.
115. Simner, S.P., et al., *Performance of a novel La(Sr)Fe(Co)O₃-Ag SOFC cathode*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 115-122.
116. De Souza, R.A. and J.A. Kilner, *Oxygen transport in La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}CoO₃+/-[δ] perovskites: Part II. Oxygen surface exchange*. Solid State Ionics, 1999. **126**(1-2): p. 153-161.
117. Steele, B.C.H., *Oxygen transport and exchange in oxide ceramics*. Journal of Power Sources, 1994. **49**(1-3): p. 1-14.

118. Van Herle, J., A.J. McEvoy, and K.R. Thampi, *A study on the La_{1-x}Sr_xMnO₃ oxygen cathode*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(9): p. 1447-1454.
119. Siebert, E., A. Hammouche, and M. Kleitz, *Impedance spectroscopy analysis of La_{1-x}Sr_xMnO₃-yttria-stabilized zirconia electrode kinetics*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**(11): p. 1741-1753.
120. Youngblood, G.E., *Oxygen Reduction at a Stabilized Zirconia Interface with Y_{1-x}CaxMnO₃ or La_{1-x}Sr_xMnO₃ Cathode Materials*, in *3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, S.C. Singhal and H. Iwahara, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1993, p. 584-585.
121. Jiang, S.P., *A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes*. *Solid State Ionics*, 2002. **146**(1-2): p. 1-22.
122. De Souza, R.A. and J.A. Kilner, *Oxygen transport in La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO₃+/-[delta] perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion*. *Solid State Ionics*, 1998. **106**(3-4): p. 175-187.
123. Kamata, H., et al., *High temperature electrical properties of the perovskite-type oxide La_{1-x}Sr_xMnO₃ - d*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1995. **56**(7): p. 943-950.
124. Yasuda, I., et al., *Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO₃ +/- [delta]*. *Solid State Ionics*, 1996. **86-88**(Part 2): p. 1197-1201.
125. Steele*, B.C.H., *Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?* *Solid State Ionics*, 2000. **134**(1-2): p. 3-20.
126. Chen, C.C., et al., *Impedance Response of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Based Electrochemical Cells*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1995. **142**(2): p. 491-496.
127. Kostogloudis, G.C. and C. Ftikos, *Properties of A-site-deficient La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-[delta]-based perovskite oxides*. *Solid State Ionics*, 1999. **126**(1-2): p. 143-151.
128. Wang, W.G. and M. Mogensen, *High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(5-6): p. 457-462.
129. Doshi, R., et al., *Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500[degree]C*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999. **146**(4): p. 1273-1278.
130. Perry Murray, E., M.J. Sever, and S.A. Barnett, *Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃-(Ce,Gd)O₃ composite cathodes*. *Solid State Ionics*, 2002. **148**(1-2): p. 27-34.
131. Dusastre, V. and J.A. Kilner, *Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications*. *Solid State Ionics*, 1999. **126**(1-2): p. 163-174.
132. Scott, S.P., et al., *Reactivity of LSCF perovskites*. *Solid State Ionics*, 2002. **152-153**: p. 777-781.
133. Lankhorst, M.H.R., H.J.M. Bouwmeester, and H. Verweij, *High-Temperature Coulometric Titration of La_{1-x}Sr_xCoO₃-[delta]: Evidence for the Effect of Electronic Band Structure on Nonstoichiometry Behavior*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997. **133**(2): p. 555-567.
134. Lankhorst, M.H.R. and J.E. ten Elshof, *Thermodynamic Quantities and Defect Structure of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO₃-[delta] (y=0-0.6) from High-Temperature Coulometric Titration Experiments*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997. **130**(2): p. 302-310.
135. Jiang, S.P. and W. Wang, *Novel structured mixed ionic and electronic conducting cathodes of solid oxide fuel cells*. *Solid State Ionics*, 2005. **176**(15-16): p. 1351-1357.
136. Simner, S.P., et al., *Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes*. *Journal of Power Sources*, 2003. **113**(1): p. 1-10.
137. Ralph, J.M., C. Rossignol, and R. Kumar, *Cathode Materials for Reduced-Temperature SOFCs*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003. **150**(11): p. A1518-A1522.

138. Hilpert, K., et al., *Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(11): p. 3642-3647.
139. Jiang, S.P., et al., *Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO₃ Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells. I. Mechanism and Kinetics*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(11): p. 4013-4022.
140. Gindorf, C., *Untersuchungen zur Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektorstoffen für die Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC)*. Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3853. Forschungszentrum Zentralbibliothek, Jülich. 2001.
141. Brylewski, T., K. Przybylski, and J. Morgiel, *Microstructure of Fe-25Cr/(La, Ca)CrO₃ composite interconnector in solid oxide fuel cell operating conditions*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **81**(2-3): p. 434-437.
142. Quadackers, W.J., et al., *Suitability of Ferritic Steels for Application as Construction Material for SOFC Interconnects*, in *4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, A.J. McEvoy, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2000, p. 49-58.
143. Barnett, S., E. Perry, and D. Kaufman. *Application of Ceria Layers to Increase Low-Temperature SOFC Power Density*. in *Fuel Cells '97 Review Meeting*. 1997. Morgantown: National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce.
144. Charojrochkul, S., K.L. Choy, and B.C.H. Steele, *Cathode/electrolyte systems for solid oxide fuel cells fabricated using flame assisted vapour deposition technique*. Solid State Ionics, 1999. **121**(1-4): p. 107-113.
145. Singhal, S.C., *Recent Progress in Tubular Solid Oxide Fuel Cells*, in *5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, U. Stimming, et al., Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1997, p. 37-50.
146. Reed, J.S., *Introduction to the principles of ceramic processing*. Wiley interscience publication. Wiley, New York. 1988.
147. Lang, M., R. Henne, and P.u.a. Metzger, *Vacuum Plasma Spraying of Thin-Film Planar Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)-Development Status at DLR Stuttgart*, in *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, J. Huijsmans, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2002, p. 10-17.
148. Metzger, P., *Elektrochemische Charakterisierung von vakuumplasmagespritzten Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) in metallischen Gehäusen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2002.
149. Franco, T., et al., *Metallic Components for a Plasma Sprayed Thin-Film SOFC Concept*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)*, S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2003, p. 923-932.
150. Lang, M., et al., *Electrochemical Characterisation of Vacuum Plasma Sprayed SOFCs on Different Porous Metallic Substrates*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)*, S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2003, p. 1059-1067.
151. Ma, X.Q., et al., *Intermediate Temperature SOFC Based on Fully Integrated Plasma Sprayed Components*, in *Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio. 2003, p. 163-168.
152. Li, C.-J., C.-X. Li, and X.-J. Ning, *Performance of YSZ electrolyte layer deposited by atmospheric plasma spraying for cermet-supported tubular SOFC*. Vacuum, 2004. **73**(3-4): p. 699-703.
153. Lang, M., *Entwicklung und Charakterisierung von vakuumplasmagespritzten ZrO₂/Ni-Anoden für oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)*. Fortschritt-Berichte VDI : Reihe 6, Energietechnik ; 435. VDI-Verlag, Düsseldorf. 2000, 145.

154. Müller, M., E. Bouyer, and R. Henne, *Anwendungen des Induktionsplasmaspritzens*. Galvanotechnik, 2004. **95**(11): p. 2756-2765.
155. Li, C.-J., X.-J. Ning, and C.-X. Li, *Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells*. Surface and Coatings Technology, 2005. **190**(1): p. 60-64.
156. Khor, K.A., et al., *Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS)*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(11): p. 1855-1863.
157. Cannata, M., *Verbesserung der Elektrolytdichtigkeit von vakuumplasmagespritzter Festelektrolyt-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Giessen-Friedberg, Giessen. 2004.
158. Teller, O., et al., *Improved Material Combinations for Stacking of Solid Oxide Fuel Cells*, in *6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, M. Dokiya and S.C. Singhal, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2001, p. 895-903.
159. Horita, T., et al., *Stability of Fe-Cr alloy interconnects under CH₄-H₂O atmosphere for SOFCs*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1-2): p. 35-43.
160. Ende, D. and K.-M. Mangold, *Impedanzspektroskopie*. Chemie in unserer Zeit, 1993. **27**(3): p. 134-140.
161. Macdonald, J.R. and B.J. William, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 1-26.
162. Macdonald, D.D. and M.C.H. McKubre, *Corrosion of Materials*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 343-381.
163. Wagner, N., *Fuel Cells*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 497-537.
164. Schiller, C.A., et al., *Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2001(3): p. 374-378.
165. Ehm, W., et al., *Z-Hit - A Simple Relation Between Impedance Modulus and Phase Angle, Proving a New Way to the Validation of Electrochemical Impedance Spectra*. Electrochemical Society Proceedings, 2001. **2000-24**: p. 1.
166. Sayers, B., *Commercially available measurement systems*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 168-187.
167. Richter, F., C.A. Schiller, and N. Wagner, *Current Interrupt Technique - Measuring low impedances at high frequencies*, in *Advances in electrochemical applications of impedance spectroscopy 1/2002*, H.-J. Schäfer, Editor. ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG, Kronach. 2002, p. 1-6.
168. McKubre, M.C.H. and D.D. Macdonald, *Impedance Measurement Techniques*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 129-167.
169. Conway, B., *Impedance Behaviour of Electrochemical Supercapacitors and Porous Electrodes*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 469-497.
170. Mogensen, M. and T. Lindegaard, *The Kinetics of Hydrogen Oxidation on an Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000° C*, in *3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, S.C. Singhal and H. Iwahara, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1993, p. 484-493.

171. Franceschetti, D.R. and J.R. Macdonald, *Physical and Electrochemical Models*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 80-128.
172. Kohlmüller, R., *Charakterisierung und Optimierung von Anoden für eine oxidkeramische Brennstoffzelle*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Nürnberg. 2001.
173. Macdonald, J.R., *Data Analysis*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 188-204.
174. Jiang, S.P., et al., *(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics. **In Press, Corrected Proof**.
175. Primdahl, S. and M. Mogensen, *Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(8): p. 2827-2833.
176. Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. 2. ed ed. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005.
177. *Zahner Messtechnik - Owner's Manual*. Thales IM6 ed. ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG, Kronach. 2000.
178. Bessler, W.G., *A new computational approach for SOFC impedance from detailed electrochemical reaction-diffusion models*. Solid State Ionics, 2005. **176**(11-12): p. 997-1011.
179. Sunde, S., *Calculations of impedance of composite anodes for solid oxide fuel cells*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(17): p. 2637-2648.
180. Taylor, J.R., *Fehleranalyse - Eine Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in physikalischen Messungen*. VCH, Weinheim. 1998.
181. Ihonen, J., et al., *A novel polymer electrolyte fuel cell for laboratory investigations and in-situ contact resistance measurements*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(19): p. 2899-2911.
182. Brett, D.J.L., et al., *Measurement of the current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell*. Electrochemistry Communications, 2001. **3**(11): p. 628-632.
183. Stumper, J., et al., *In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3773-3783.
184. Yoshioka, S., et al., *Development of a PEM fuel cell under low humidified conditions*. Fuel Cells Bulletin, 2005. **2005**(3): p. 11-15.
185. Ghosh, P.C., et al., *In situ approach for current distribution measurement in fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(1): p. 184-191.
186. Wieser, C., A. Helmbold, and E. Gülzow, *A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**(7): p. 803-807.
187. Mench, M.M. and C.Y. Wang, *An In Situ Method for Determination of Current Distribution in PEM Fuel Cells Applied to a Direct Methanol Fuel Cell*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(1): p. A79-A85.
188. Kucernak, A.R., et al., *Analysis of Heterogeneity in Solid Polymer Fuel Cells*, in *1st European PEFC Forum*, F.N. Büchi, G.G. Scherer, and A. Wokaun, Editors. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2001, p. 297.
189. Mench, M.M., Q.L. Dong, and C.Y. Wang, *In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell*. Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 90-98.

190. Brett, D.J.L., et al., *Investigation of reactant transport within a polymer electrolyte fuel cell using localised CO stripping voltammetry and adsorption transients*. Journal of Power Sources, 2004. **133**(2): p. 205-213.
191. Hakenjos, A. and C. Hebling, *Spatially resolved measurement of PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 307-311.
192. Brett, D.J.L., et al., *Localized Impedance Measurements along a Single Channel of a Solid Polymer Fuel Cell*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003. **6**(4): p. A63-A66.
193. Schneider, I.A., et al., *Spatially resolved characterization of PEFCs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(12): p. 1393-1397.
194. Hakenjos, A., et al., *A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 213-216.
195. Noponen, M., et al., *Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current distribution measurements in a PEMFC*. Journal of Applied Electrochemistry, 2002. **32**(10): p. 1081-1089.
196. Ravussin, F., et al., *Local current measurement in a solid oxide fuel cell repeat element*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 1035-1040.
197. Van herle, J., et al., *Modeling and experimental validation of solid oxide fuel cell materials and stacks*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 2627-2632.
198. Costamagna, P. and K. Honegger, *Modeling of Solid Oxide Heat Exchanger Integrated Stacks and Simulation at High Fuel Utilization*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(11): p. 3995-4007.
199. Schuessler, M., E. Ramschak, and P. Prenninger, *Set-up for Direct Manipulation of T-Distribution in an Operating SOFC Single Cell*, in *6th European SOFC Forum*, M. Mogensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2004, p. 970-978.
200. Schulze, M., et al., *Diagnostic Tools for in-situ and ex-situ investigations of fuel cells and components at the German Aerospace Center*. ECS Transactions, 2007. **5**(1): p. 49 - 60.
201. Metzger, P., et al., *SOFC characteristics along the flow path*. Solid State Ionics, 2006. **177**(19-25): p. 2045-2051.
202. Metzger, P., et al., *Investigation of Locally Resolved SOFC Characteristics Along the Flow Path*, in *2007 Fuel Cell Seminar*, San Antonio, TX (USA). 2007.
203. Metzger, P., et al., *Spatially Resolved Measuring Technique for SOFC*, in *Proceedings of the Second European Fuel Cell Technology and Applications Conference*, Rome, Italy. 2007.
204. Friedrich, K.A., et al., *Investigation of Locally Resolved SOFC Characteristics along the Flow Path*, in *Proceedings of 10th International Conference on Solid Oxide Fuel Cells*, Nara, Japan. 2007.
205. Friedrich, K.A., et al., *Investigation of locally resolved SOFC characteristics along the flow path*. ECS Transactions, 2007. **7**(1): p. 1841 - 1847.
206. Schiller, G., et al., *Spatially Resolved Measuring Techniques for Detailed Investigation of Fuel Cell Operation*, in *Gordon Research Conference - Fuel Cells*, Smithfield, RI (USA). 2007.
207. Kuhn, B., *Messung der Stromdichte- und Temperaturverteilung von planaren, vakuumplasmagespritzten Testelektrolyt-Brennstoffzellen in Abhängigkeit der Brenngas- und Volumenströme*, Diplomarbeit, Fachhochschule Amberg-Weiden, Amberg. 2002.
208. Eberhard, M., *Messung der lokalen Temperatur- und Leistungsdichteverteilung von planaren, vakuumplasmagespritzten Festelektrolytbrennstoffzellen in Abhängigkeit der*

- Benzinreformat- und Luftvolumenströme*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2002.
209. Groß, H.-J., *Vergleich simulierter und gemessener Eigenspannungen in temperaturkontrolliert hergestellten Plasmaspritzschichten*. Berichte des Forschungszentrum Jülich ; 2957. Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek, Jülich. 1994.
210. Kingery, W.D., *Factors affecting thermal stress resistances of ceramic materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1955. **38**(1): p. 3-15.
211. Fredin, C., *Versagen von Plasmaspritzschichten aus Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ zur Wärmedämmung im Motor unter Thermoschockbeanspruchung*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart. 1993.
212. Zeller, R., *Untersuchungen zur Qualifizierung des Plasmaspritzens*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Nürnberg. 1997.
213. Henne, R., *Einfluß der Düsenkontur beim Hochgeschwindigkeits-Vakuumplasmaspritzen auf Partikelverhalten und Schichtqualität*, in *Thermische Spritzkonferenz*. Deutscher Verlag für Schweißtechnik, Düsseldorf. 1993, p. 7-11.
214. Henne, R., W. Schnurnberger, and W. Weber, *Low pressure plasma spraying-properties and potential for manufacturing improved electrolyzers*. Thin Solid Films, 1984. **119**(2): p. 141-152.
215. Frey, H., *Grundlagen der Plasmaphysik*, in *Vakuumbeschichtung 1. Plasmaphysik, Plasmadiagnostik, Analytik*, H. Frey, Editor. VDI-Verlag, Düsseldorf. 1995, p. 1-172.
216. Weckmann, H., *Charakterisierung von vakuumplasmaspritzten Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) durch orts aufgelöste Messung SOFC-relevanter Betriebsgrößen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2003.
217. Metzger, P., G. Schiller, and A.O. Störmer, *SOFC Characteristics along the Flow Path*, in *6th European SOFC Forum*, M. Mogensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2004, p. 989-999.
218. Schiller, G., et al., *Recent Results on the SOFC APU Development at DLR*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX)*, S.C. Singhal and J. Mizusaki, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2005, p. 66 - 75.
219. Wolf, M., *Elektrochemische Charakterisierung von vakuumplasmaspritzten Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC) in metallischen Gehäusen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Magdeburg - Stendal, Magdeburg. 2004.
220. Jungklaus, H.C., *Untersuchungen zum Hochleistungs-Plasmaspritzen mit Oxidkeramiken*. 1. Aufl ed. Werkstoffwissenschaftliche Schriftenreihe ; Bd. 26. Mainz, Aachen. 1998.
221. Borck, V., *Vakuumplasmaspritzte Elektroden für die alkalische Wasserelektrolyse*. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 21: Elektrotechnik Nr. 222. VDI Verlag, Düsseldorf. 1997, 106.
222. Bossel, U.G., *Solid Oxide Fuel Cells for Transportation*, in *3rd European SOFC Forum*, P. Stevens, Editor. European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf. 1998, p. 1-11.
223. Kendall, K. and M. Prica, *Integrated SOFC Tubular System for Small-Scale Cogeneration*. , in *1st European SOFC Forum*, U. Bossel, Editor. European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf. 1994.
224. Dachs, G., *Charakterisierung von Isolations- und Dichtwerkstoffen für den Einsatz in SOFC-Kassetten*, Diplomarbeit, Fachhochschule München, München. 2004.
225. Schiller, G. and V. Borck, *Vacuum plasma sprayed electrodes for advanced alkaline water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 1992. **17**(4): p. 261-273.
226. Holm, R., *Electric contacts : theory and applications*. 4. compl. rewritten ed. Springer, Berlin u.a. 2000.

227. Chou, Y.-S. and J.W. Stevenson, *Mid-term stability of novel mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **115**(2): p. 274-278.
228. Chou, Y.-S., J.W. Stevenson, and L.A. Chick, *Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(1): p. 130-136.
229. Bram, M., et al., *Characterisation and evaluation of compression loaded sealing concepts for sofc stacks*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)*, S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2003, p. 888-897.
230. Sohn, S.-B., et al., *Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **297**(2-3): p. 103-112.
231. Zheng, R., et al., *SiO₂-CaO-B₂O₃-Al₂O₃ ceramic glaze as sealant for planar ITSOFC*. Journal of Power Sources, 2004. **128**(2): p. 165-172.
232. Yang, Z., J.W. Stevenson, and K.D. Meinhardt, *Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys*. Solid State Ionics, 2003. **160**(3-4): p. 213-225.
233. Weishaupt, H., *Optimierung der Dichtungstechnik von SOFC-Stacks für den mobilen Einsatz hinsichtlich elektrischer Isolation und Dauerhaltbarkeit*, Diplomarbeit, Fachhochschule Ravensburg-Weingarten, Ravensburg. 2003.
234. Chou, Y.-s. and J.W. Stevenson, *Thermal cycling and degradation mechanisms of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(2): p. 376-383.
235. Metzger, P., *Systematische elektrochemische und strukturelle Charakterisierung von SOFC-Zellen für das BMW APU-Design zur Ableitung von Handlungsempfehlungen für die technologische Optimierung des Schichtaufbaus - Leistungsbericht 1. und 2. Arbeitspaket*, Stuttgart. 2004.
236. Dinnes, K., *Bestimmung des Strömungskoeffizienten von SOFC-Schichten*, Diplomarbeit, Fachhochschule Regensburg, Regensburg. 2004.
237. Fertl, P., *Korrelation von mikrostrukturellen und elektrochemischen Daten bei Festelektrolyt-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Ansbach, Ansbach. 2005.
238. Schiller, C.A., *Main error sources at AC measurements on low impedance objects*, in *Advances in electrochemical applications of impedance spectroscopy 1/97*, H.-J.S. Schäfer, C.A., Editor. ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG, Kronach. 1997, p. 10-11.
239. Bonanos, N., B.C.H. Steele, and E.P. Butler, *Characterization of materials*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 205-264.
240. Patz, O., *Aufbau einer Ersatzbrennstoffzelle zur Qualifizierung eines Messsystems für orts aufgelöste Messungen*, Diplomarbeit, Hochschule Merseburg (FH), Ansbach. 2006.
241. Kuznecovs, M., *Elektrochemische Eigenschaften keramischer Kathoden der planaren Hochtemperaturbrennstoffzelle*, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden. 1999.
242. Winkler, J., et al., *Geometric Requirements of Solid Electrolyte Cells with a Reference Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(4): p. 1184-1192.
243. Hsieh, G., et al., *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I -- simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements*. Solid State Ionics, 1996. **91**(3-4): p. 191-201.
244. Hsieh, G., T.O. Mason, and L.R. Pederson, *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part II -- electrode artifacts in three-point measurements on Pt/YSZ*. Solid State Ionics, 1996. **91**(3-4): p. 203-212.
245. Hsieh, G., et al., *Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part III. Effect of reference electrode geometry/position*. Solid State Ionics, 1997. **96**(3-4): p. 153-172.

246. Reed, D.M., H.U. Anderson, and W. Huebner, *Characterization of Solid Oxide Fuel Cells by Use of an Internal Pt Voltage Probe*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(5): p. 1558-1561.
247. Jiang, S.P., *Resistance Measurement in Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(8): p. A887-A897.
248. Jiang, S.P., *Resistance Distribution in Thin Solid Oxide Fuel Cells*, in *6th European SOFC Forum*, M. Mogensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2004, p. 979-988.
249. Guillodo, M., P. Vernoux, and J. Fouletier, *Electrochemical properties of Ni-YSZ cermet in solid oxide fuel cells: Effect of current collecting*. Solid State Ionics, 2000. **127**(1-2): p. 99-107.
250. Fürbas, D., *Bericht über das 1. Praxissemester*, Fachhochschule Furtwangen, Furtwangen. 2005.
251. Franke, T., *Fehleranalyse eines Teststandes zur orts aufgelösten Charakterisierung von Festelektrolyt-Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Münster, Münster. 2005.
252. *Zahner Messtechnik - Owner's Manual*. Power Multiplexer (PMUX) ed. ZAHNER-elektrik GmbH & Co. KG, Kronach. 2004.
253. Patrick, J.W., *Porosity in Carbons: Characterisations and Applications*. 1. Auflage ed, London, Melbourne 1995.
254. Reimer, L. and G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*. 2. Auflage ed, Berlin, Heidelberg. 1977.
255. Friel, J.J., *X-Ray and Image Analysis in Electron Microscopy*. 2. Auflage ed. Princeton Gamma-Tech, Princeton, NJ. 1998.
256. Mandelbrot, B.B., *The fractal geometry of nature*. Updated and augmented ed. Freeman, New York, NY. 1983.
257. Lu, N., *Fractal Imaging*. ACADEMIC PRESS, San Diego, London. 1997.
258. Tricot, C., *Curves and fractal dimension*. Springer, New York, NY u.a. 1995.
259. Clarke, K.C., *Computation of the fractal dimension of topographic surfaces using the triangular prism surface area method*. Computers & Geosciences, 1986. **12**(5): p. 713-722.
260. Hofmann, D., *Laser-Veredelung von Plasma-Spritzschichten*. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5, Grund- und Werkstoffe ; 240. VDI-Verl., Düsseldorf. 1991.
261. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*. Plenum Press, New York u.a. 1999.
262. Fafilek, G. and M.W. Breiter, *Instrumentation for ac four-probe measurements of large impedances*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **430**(1-2): p. 269-278.
263. Kellner, M., *Aufbau und Inbetriebnahme eines Prüfstandes zur Kontakwiderstandsmessung von plamagespritzten SOFC-Elektroden*, Diplomarbeit, Fachhochschule Amberg-Weiden, Amberg. 2002.
264. Keil, A. and W.A. Merl, *Elektrische Kontakte und ihre Werkstoffe : Grundlagen, Werkstoffeigenschaften, Technologien, Anwendungen in der elektrischen Nachrichten- und Energietechnik*. Springer, Berlin u.a. 1984.
265. Kenjo, T. and Y. Kanehira, *Influence of the local variation of the polarization resistance on SOFC cathodes*. Solid State Ionics, 2002. **148**(1-2): p. 1-14.
266. Jiang, S.P., J.G. Love, and L. Apateanu, *Effect of contact between electrode and current collector on the performance of solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2003. **160**(1-2): p. 15-26.

267. Lin, Z., J.W. Stevenson, and M.A. Khaleel, *The effect of interconnect rib size on the fuel cell concentration polarization in planar SOFCs*. Journal of Power Sources, 2003. **117**(1-2): p. 92-97.
268. Richter, F., C.-A. Schiller, and N. Wagner, *Current Interrupt Technique - Measuring low impedances at high frequencies*. Electrochemical Applications, 2002. **1/2002**: p. 1-6.
269. Primdahl, S. and M. Mogensen, *Gas Conversion Impedance: SOFC Anodes in H₂/H₂O*, in *5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, U. Stimming, et al., Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1997, p. 530-539.
270. Matsui, T., et al., *Effects of mixed conduction on the open-circuit voltage of intermediate-temperature SOFCs based on Sm-doped ceria electrolytes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(7-8): p. 663-668.
271. Lang, M., et al., *Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures*. Journal of Applied Electrochemistry, 2002. **32**(8): p. 871-874.
272. Dees, D.W.e.a., *Interfacial Effects in Monolithic Solid Oxide Fuel Cells*, in *1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, S.C. Singhal, Editor. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1989, p. 317-321.
273. Richter, F., *Impedance Measurements under High Current for Development and Quality Control of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*. Electrochemical Applications, 1997. **1/97**: p. 3-7.
274. Barfod, R., et al. *Break Down of Losses in Thin Electrolyte SOFCs*. in *6th European SOFC Forum*. 2004. Lucerne.
275. Barfod, R., et al., *Detailed Characterisation of Anode Support SOFCs by Impedance Spectroscopy*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX)*, S.C. Singhal and J. Mizusaki, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2005, p. 524-533.
276. Wagner, N., et al., *Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3785-3793.
277. Schichlein, H., *Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. 1. ed. Werkstoffwissenschaft @ Elektrotechnik; 1, Aachen. 2003.
278. Primdahl, S. and M. Mogensen, *Oxidation of Hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Cermet Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(10): p. 3409-3419.
279. Mogensen, M., S. Primdahl, and M. Juhl, *Revealing the Mechanism of SOFC Electrodes Using a Combination of AC and DC Methods*, in *5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, U. Stimming, et al., Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1997, p. 385-393.
280. Tsai, T. and S.A. Barnett, *Effect of Mixed-Conducting Interfacial Layers on Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(5): p. 1696-1701.
281. Barfod, R., et al., *Degradation mechanisms of SOFC operated at high current density*, in *Solid State Electrochemistry. Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science, 4-8 September 2005*, S. Linderroth, et al., Editors. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. 2005, p. 121-126.
282. Jiang, S.P., P.J. Callus, and S.P.S. Badwal, *Fabrication and performance of Ni/3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ cermet anodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2000. **132**(1-2): p. 1-14.
283. Primdahl, S. and M. Mogensen, *Mixed conductor anodes: Ni as electrocatalyst for hydrogen conversion*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 597-608.

284. Primdahl, S. and M. Mogensen, *Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(7): p. 2431-2438.
285. Jiang, S.P. and S.P.S. Badwal, *Hydrogen Oxidation at the Nickel and Platinum Electrodes on Ytria-Tetragonal Zirconia Electrolyte*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(11): p. 3777-3784.
286. Williford, R.E. and L.A. Chick, *Surface diffusion and concentration polarization on oxide-supported metal electrocatalyst particles*. Surface Science, 2003. **547**(3): p. 421-437.
287. Jensen, S.H., A. Hauch, and M. Mogensen, *Ni/YSZ-electrode Passivation at Cathodic Current*, in *Solid State Electrochemistry. Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science*, S. Linderoth, et al., Editors. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. 2005, p. 247-252.
288. Prestat, M. and L.J. Gauckler, *Reaction Pathways and Kinetics of Oxygen Reduction at LSM Cathodes*, in *7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, H. Yokokawa and S.C. Singhal, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2001.
289. Hwang, H.J., et al., *Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 243-248.
290. Mineshige, A., et al., *Metal-Insulator Transition and Crystal Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ as Functions of Sr-Content, Temperature, and Oxygen Partial Pressure*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **142**(2): p. 374-381.
291. Esquirol, A., et al., *Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(11): p. A1847-A1855.
292. Adler, S.B., *Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes*. Solid State Ionics, 2000. **135**(1-4): p. 603-612.
293. Preis, W., E. Bucher, and W. Sitte, *Oxygen exchange measurements on perovskites as cathode materials for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2002. **106**(1-2): p. 116-121.
294. Esquirol, A., et al., *Electrochemical Characterisation of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathode for IT-SOFCs*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)*, S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2003, p. 580-590.
295. Tu, H.Y., et al., *$\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) for the electrode in solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 1999. **117**(3-4): p. 277-281.
296. Brown, M., S. Primdahl, and M. Mogensen, *Structure/Performance Relations for Ni/Ytria-Stabilized Zirconia Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(2): p. 475-485.
297. De Florio, D.Z., et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Perovskite/YSZ Ceramic Films*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)*, S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2003, p. 488-497.
298. Steele, B.C.H. and J.-M. Bae, *Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: II. Role of oxygen exchange and diffusion*. Solid State Ionics, 1998. **106**(3-4): p. 255-261.
299. Leng, Y.J., et al., *Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction*. Solid State Ionics, 2004. **170**(1-2): p. 9-15.
300. Guindet, J., C. Roux, and H. Hammou, *Hydrogen Oxidation on the Ni/Zirconia Electrode*, in *2nd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, F. Grosz and P. Zegers, Editors. Office for Official Publication of the European Community, Luxembourg. 1991, p. 553-559.

301. Müller, J.T., P.M. Urban, and W.F. Holderich, *Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes*. Journal of Power Sources, 1999. **84**(2): p. 157-160.
302. Schouler, A.J.L. and M. Kleitz, *Electrocatalysis and Inductive Effects at the Gas, Pt/Stabilized Zirconia Interface*. Journal of The Electrochemical Society, 1987. **134**(05): p. 1045-1050.
303. Aaberg, R.J., et al., *Morphological Changes at the Interface of the Nickel-Yttria Stabilized Zirconia Point Electrode*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(7): p. 2244-2252.
304. Sakai, N., et al., *Determination of hydrogen solubility in oxide ceramics by using SIMS analyses*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 325-331.
305. Molina, R. and G. Poncelet, *[alpha]-Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study*. Journal of Catalysis, 1998. **173**(2): p. 257-267.
306. Kuzjukevics, A. and S. Linderoth, *Interaction of NiO with yttria-stabilized zirconia*. Solid State Ionics, 1997. **93**(3-4): p. 255-261.
307. Waller, D., et al., *The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**(Part 2): p. 767-772.
308. Diaz-Parralejo, A., et al., *Influence of the type of solvent on the textural evolution of yttria stabilized zirconia powders obtained by the sol-gel method: Characterization and study of the fractal dimension*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(24-26): p. 2115-2121.
309. Srinivas, V., et al., *Fractal analysis of field induced effects on thin films of nickel*. Materials Research Bulletin, 1996. **31**(2): p. 197-205.
310. Ali, M.H. and A. Abo-Hashem, *Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 2: Non-crystallisable chloroprene rubber mixed with HAF carbon black*. Journal of Materials Processing Technology, 1997. **68**(2): p. 163-167.
311. Ali, M.H. and A. Abo-Hashem, *Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEF carbon black*. Journal of Materials Processing Technology, 1997. **68**(2): p. 168-171.
312. Pratihari, S.K., et al., *Preparation of nickel coated YSZ powder for application as an anode for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. **129**(2): p. 138-142.
313. Huang, K., *Identification of Gas-Diffusion Process in a thick and Porous Cathode Substrate of SWPC Tubular SOFC Using AC Impedance Method*, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)*, S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 2003, p. 430-439.
314. Horita, T., et al., *Determination of proton and oxygen movements in solid oxides by the tracer gases exchange technique and secondary ion mass spectrometry*. Applied Surface Science, 2003. **203-204**: p. 634-638.
315. Nyikos, L. and T. Pajkossy, *Diffusion to fractal surfaces*. Electrochimica Acta, 1986. **31**(10): p. 1347-1350.
316. Li, W., et al., *Curvature in solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. **138**(1-2): p. 145-155.
317. Richardson, J.T., R. Scates, and M.V. Twigg, *X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen*. Applied Catalysis A: General, 2003. **246**(1): p. 137-150.
318. Kim, B.S., et al., *Hydrogen reduction behavior of NiO dispersoid during processing of Al₂O₃/Ni nanocomposites*. Scripta Materialia, 2001. **44**(8-9): p. 2121-2125.

319. Richardson, J.T., R.M. Scates, and M.V. Twigg, *X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/[alpha]-Al₂O₃ steam reforming catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2004. **267**(1-2): p. 35-46.
320. Vogel, S., et al., *In-situ investigation of the reduction of NiO by a neutron transmission method*. Materials Science and Engineering A, 2002. **333**(1-2): p. 1-9.
321. Koch, S., et al., *Solid oxide fuel cell performance under severe operating conditions*, in *6th European SOFC Forum*, M. Mogensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2004, p. 299-305.
322. Jiang, S.P. and J.G. Love, *Observation of structural change induced by cathodic polarization on (La,Sr)MnO₃ electrodes of solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2003. **158**(1-2): p. 45-53.
323. Jiang, S.P., et al., *The electrochemical performance of LSM/zirconia-yttria interface as a function of a-site non-stoichiometry and cathodic current treatment*. Solid State Ionics, 1999. **121**(1-4): p. 1-10.
324. Jiang, S.P., *Use of gaseous Cr species to diagnose surface and bulk process for O₂ reduction in solid oxide fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2001. **31**(2): p. 181-192.
325. Miura, N., et al., *Oxygen semipermeability of mixed-conductive oxide thick-film prepared by slip casting*. Solid State Ionics, 1995. **79**: p. 195-200.
326. Elangovan, S. and A. Khandkar, *Analysis of the Morphological Instability of Two Phase Mixed Conducting Electrodes*, in *1st International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, T.A. Ramanarayanan and H.L. Tuller, Editors. Electrochemical Society, Pennington NJ. 1991, p. 122-132.
327. Fukui, T., et al., *Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO/YSZ composite particles*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(15): p. 2963-2967.
328. Hauch, A., S.H. Jensen, and M. Mogensen, *Ni/YSZ Electrodes in Solid Oxide Electrolyser Cells*, in *Solid State Electrochemistry. Proceedings of the 26th Risø International Symposium on Materials Science, 4-8 September 2005*, S. Linderoth, et al., Editors. Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. 2005, p. 203-208.
329. Jiang, S.P., J.P. Zhang, and X.G. Zheng, *A comparative investigation of chromium deposition at air electrodes of solid oxide fuel cells*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(3): p. 361-373.
330. Iwata, T., *Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(5): p. 1521-1525.
331. Minh, N. *SECA - Solid Oxide Fuel Cell Program*. in *SECA Annual Workshop and Core Technology Program Peer Review Workshop*. 2004. Boston: National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy.
332. Kondoh, J., et al., *Effect of Aging on Yttria-Stabilized Zirconia*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(5): p. 1536-1550.
333. Nomura, K., et al., *Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia*. Solid State Ionics, 2000. **132**(3-4): p. 235-239.
334. Lee, C.-H., et al., *Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 1997. **98**(1-2): p. 39-48.
335. Larrain, D., J. Van herle, and D. Favrat, *Simulation of SOFC stack and repeat elements including interconnect degradation and anode reoxidation risk*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 392-403.
336. Costamagna, P., *The benefit of solid oxide fuel cells with integrated air pre-heater*. Journal of Power Sources, 1997. **69**(1-2): p. 1-9.

337. Haynes, C., *Simulating process settings for unslaved SOFC response to increases in load demand*. Journal of Power Sources, 2002. **109**(2): p. 365-376.
338. Molinelli, M., et al., *Dynamic behaviour of SOFC short stacks*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 394-403.
339. Johnson, W.B. and W.L. Worrell, *Solid State Devices*, in *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*, E. Barsoukov and J.R. Macdonald, Editors. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ. 2005, p. 343-381.
340. Madsen, B.D. and S.A. Barnett, *Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(35-36): p. 2545-2553.
341. Khaleel, M.A., et al., *A finite element analysis modeling tool for solid oxide fuel cell development: coupled electrochemistry, thermal and flow analysis in MARC(R)*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1-2): p. 136-148.
342. Aguiar, P., C.S. Adjiman, and N.P. Brandon, *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance*. Journal of Power Sources, 2004. **138**(1-2): p. 120-136.
343. Recknagle, K.P., et al., *Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks*. Journal of Power Sources, 2003. **113**(1): p. 109-114.
344. Waldbillig, D., A. Wood, and D.G. Ivey, *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(9-10): p. 847-859.
345. Zhang, Y., et al., *Redox cycling of Ni-YSZ anode investigated by TPR technique*. Solid State Ionics, 2005. **176**(29-30): p. 2193-2199.
346. Malzbender, J., E. Wessel, and R.W. Steinbrech, *Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2005. **176**(29-30): p. 2201-2203.
347. Gemmen, R.S. and C.D. Johnson, *Effect of load transients on SOFC operation--current reversal on loss of load*. Journal of Power Sources, 2005. **144**(1): p. 152-164.
348. Achenbach, E., *Response of a solid oxide fuel cell to load change*. Journal of Power Sources, 1995. **57**(1-2): p. 105-109.
349. Lu, N., et al., *The modeling of a standalone solid-oxide fuel cell auxiliary power unit*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 938-948.
350. Petruzzi, L., S. Cocchi, and F. Fineschi, *A global thermo-electrochemical model for SOFC systems design and engineering*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1-2): p. 96-107.
351. Bundschuh, N., M. Bader, and G. Schiller, *Modelling of the Heat-Up Process of an SOFC Stack*, in *6th European SOFC Forum*, M. Mogensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2004, p. 589-598.
352. Aguiar, P., C.S. Adjiman, and N.P. Brandon, *Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell: II. Model-based dynamic performance and control*. Journal of Power Sources, 2005. **147**(1-2): p. 136-147.
353. Thorud, B., et al., *Part-Load and Load Change Simulation of Tubular SOFC Systems*, in *6th European SOFC Forum*, M. Mogensen, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2004, p. 716-729.
354. Ota, T., et al., *Object-based modeling of SOFC system: dynamic behavior of micro-tube SOFC*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1-2): p. 430-439.
355. Setoguchi, T.e.a., *Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 1992. **139**: p. 2875-2880.
356. Holtappels, P., et al., *Reaction of CO/CO₂ gas mixtures on Ni-YSZ cermet electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 1999. **29**(5): p. 561-568.
357. Clarke, S.H., et al., *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*. Catalysis Today, 1997. **38**(4): p. 411-423.

358. Villa, R., et al., *Ni based mixed oxide materials for CH₄ oxidation under redox cycle conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **204-205**: p. 637-646.
359. Jiang, S.P., et al., *(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells*. Solid State Ionics, 2006. **177**(1-2): p. 149-157.
360. Choudhary, V.R., A.M. Rajput, and A.S. Mamman, *NiO-Alkaline Earth Oxide Catalysts for Oxidative Methane-to-Syngas Conversion: Influence of Alkaline Earth Oxide on the Surface Properties and Temperature-Programmed Reduction/Reaction by H₂ and Methane*. Journal of Catalysis, 1998. **178**(2): p. 576-585.
361. Vayenas, C.G. and S.I. Bebelis, *Electrochemical promotion*. Solid State Ionics, 1997. **94**(1-4): p. 267-277.
362. Pliangos, C., et al., *Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: I. The case of oxidation of light hydrocarbons (C₂H₄)*. Applied Catalysis B: Environmental, 1997. **14**(3-4): p. 161-173.
363. Frantzis, A.D., S. Bebelis, and C.G. Vayenas, *Electrochemical promotion (NEMCA) of CH₄ and C₂H₄ oxidation on Pd/YSZ and investigation of the origin of NEMCA via AC impedance spectroscopy*. Solid State Ionics, 2000. **136-137**: p. 863-872.
364. Riess, I. and C.G. Vayenas, *Fermi level and potential distribution in solid electrolyte cells with and without ion spillover*. Solid State Ionics, 2003. **159**(3-4): p. 313-329.
365. Balomenou, S., et al., *Novel monolithic electrochemically promoted catalytic reactor for environmentally important reactions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **52**(3): p. 181-196.
366. Vayenas, C.G., *Thermodynamic analysis of the electrochemical promotion of catalysis*. Solid State Ionics, 2004. **168**(3-4): p. 321-326.
367. Kim, H., et al., *Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(3): p. A247-A250.
368. Dicks, A.L., *Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells*. Journal of Power Sources, 1998. **71**(1-2): p. 111-122.
369. Dong, W., et al., *Modeling of SOFC Stack and System Components*, in *5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, J. Huijsmans, Editor. European SOFC Forum, Oberrohrdorf. 2002, p. 929-936.
370. Tu, H. and U. Stimming, *Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. **127**(1-2): p. 284-293.
371. Burt, A.C., et al., *A numerical study of cell-to-cell variations in a SOFC stack*. Journal of Power Sources, 2004. **126**(1-2): p. 76-87.
372. Lide, D.R. and Chemical Rubber Company, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 75. ed. CRC Press, Boca Raton u.a. 1994.
373. Bundschuh, N. and B. Thoben, *Investigation of Gas Diffusion in Fuel Cells under Operating Conditions*, in *2nd Fuel Cell Modelling and Validation Workshop*. DLR, Stuttgart. 2005.
374. Bundschuh, N., *Modellierung der Strömungsvorgänge in Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFC)*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart. voraussichtlich 2007.
375. Autissier, N., et al., *CFD simulation tool for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. **131**(1-2): p. 313-319.
376. Larrain, D., et al., *Thermal modeling of a small anode supported solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1-2): p. 367-374.
377. Nakajo, A., Z. Wuillemin, and J. Van Herle, *Determination of an electrochemical model from experiments on a segmented solid oxide fuel cell*. Laboratory for Industrial Energy Systems (LENI) - École Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2005.

378. *gPROMS (General Process Modelling and Simulation Tool)*. Process Systems Enterprise Ltd., London. 2005. Available from: <http://www.psenderprise.com>.
379. *MATLAB*. The MathWorks Inc., Natick. 2005. Available from: <http://www.mathworks.com>.
380. *FLUENT*. Fluent Inc., Lebanon. 2005. Available from: <http://www.fluent.com/software/index.htm>.
381. Campanari, S. and P. Iora, *Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for a tubular cell geometry*. Journal of Power Sources, 2004. **132**(1-2): p. 113-126.
382. Yakabe, H., et al., *Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1-2): p. 423-431.
383. Suwanwarangkul, R., et al., *Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode*. Journal of Power Sources, 2003. **122**(1): p. 9-18.
384. Mauvy, F., et al., *Oxygen electrode reaction on Nd₂NiO₄+ δ cathode materials: impedance spectroscopy study*. Solid State Ionics, 2003. **158**(1-2): p. 17-28.
385. Hölting, B., *Hydrogeologie - Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*. 5. Auflage ed. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. 1995.
386. Drescher, I., W. Lehnert, and J. Meusinger, *Structural properties of SOFC anodes and reactivity*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(19-20): p. 3059-3068.
387. Lehnert, W., J. Meusinger, and F. Thom, *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*. Journal of Power Sources, 2000. **87**(1): p. 57-63.
388. O'Brien, J.E., et al., *High-Temperature Electrolysis Research at INEEL for Hydrogen Production from Nuclear Energy*, in *High Temperature Electrolysis Workshop*, San Antonio. 2004.
389. Hartvigsen, J.J., *Hydrogen - Generation and Separation Technologies*, in *High Temperature Electrolysis Workshop*, San Antonio. 2004.
390. Holtappels, P., L.G.J. de Haart, and U. Stimming, *Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes: I. DC Polarization Characteristics*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(5): p. 1620-1625.
391. Hauch, A., S.H. Jensen, and M. Mogensen. *Electrode Stability in High Temperature Electrolysis of Steam - Presentation*. in *56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 2005. Busan, Korea.
392. Brichzin, V., *Sauerstoffreduktionskinetik in Hochtemperaturbrennstoffzellen mit Mikroelektroden*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart. 2002.
393. Hauch, A., et al., *Stability of Solid Oxide Electrolyser Cells*, in *Technologies for Sustainable Energy Development in the Long Term. Proceedings Risø International Energy Conference, 23 - 25 May 2005*, L.S. Petersen and H. Larsen, Editors. Risø National Laboratory, Roskilde (DK). 2005.
394. Kim, S.-G., et al., *Fabrication and characterization of a YSZ/YDC composite electrolyte by a sol-gel coating method*. Journal of Power Sources, 2002. **110**(1): p. 222-228.
395. Eguchi, K., T. Hatagishi, and H. Arai, *Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**(Part 2): p. 1245-1249.
396. Helmling, M., *Elektrochemische und mikrostrukturelle Charakterisierung plasmaspritzter Elektrolyte bei Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)*, Diplomarbeit, Fachhochschule Pforzheim, Pforzheim. 2005.

11 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Patrick Metzger
Geburtsdatum	17.03.1978
Geburtsort	Heilbronn-Neckargartach
Familienstand	Ledig
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulbildung

1984 – 1994	Grund- und Realschule in Bretzfeld
1994 – 1997	Berufliches Gymnasium in Öhringen

Studium

1997 – 2002	Studium Umweltschutztechnik, Universität Stuttgart
1999 – 2003	Parallelstudium technisch orientierte Betriebswirtschaftslehre, Universität Stuttgart
2001 – 2002	Diplomarbeit Dipl.-Ing. am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) betreut vom Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik (ITW), Universität Stuttgart
2003	Diplomarbeit Dipl.-Kfm. techn. bei der BMW AG betreut vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendungen (IER), Universität Stuttgart

Beruflicher Werdegang

11.06.2002	Gründung der PM research and consulting GmbH mit Tätigkeitsschwerpunkten im Bereich der Erneuerbaren Energien und in der Unternehmensberatung – Anstellung als Geschäftsführer
2002-2007	Vertragspartner und Verkaufsleiter der WWK Lebensversicherung a. G.
2002-2005	Promotion im Rahmen eines Dienstleistungsvertrags am DLR e.V.
Seit 2006	Marktverantwortlicher Spanien im Bereich Photovoltaik bei der Würth Elektronik/ Würth Solar GmbH & Co. KG
Seit 2008	Verantwortlicher internationales Projektgeschäft bei der Würth Solar GmbH & Co. KG
Seit 2010	Verantwortlicher Geschäftsbereich Solarkraftwerke bei der Würth Solar GmbH & Co. KG

