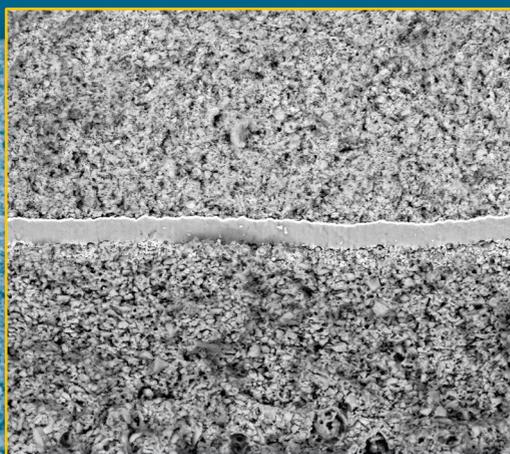


# Entwicklung und Charakterisierung von Nickel / Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle

Veronika Anna Rojek-Wöckner



Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 343  
ISBN 978-3-95806-182-8





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

# Entwicklung und Charakterisierung von Nickel / Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle

Veronika Anna Rojek-Wöckner

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 343

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-182-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2016

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 343

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2016)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-182-8

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.*

– Justus von Liebig



# Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer alterungsbeständigen und schwefeltoleranten Hochleistungsanode für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle (*metal supported solid oxide fuel cell*, MSC). Als Ausgangspunkt dient das aktuelle MSC-Konzept der Firma Plansee, dessen Anode auf dem in der Brennstoffzellentechnologie etablierten Anoden-Cermet Ni/YSZ basiert. Die wesentliche Neuerung in der Arbeit ist der Ersatz der rein ionisch leitenden Phase YSZ durch das gemischt ionisch/elektronisch leitende Oxid  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC).

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Sinterverhalten von GDC dem Referenzmaterial YSZ gegenübergestellt. Die Ergebnisse aus Sinterstudien an Presslingen und im Dilatometer zeigen, dass die Sinteratmosphäre (Luft/Wasserstoff) keinen Einfluss auf die Schwindung der YSZ-Keramik hat und die maximale Sinterrate bei  $T_{\text{max}} = 1330 \text{ °C}$  erreicht wird. Im Gegensatz dazu schwindet das GDC in reduzierender Wasserstoffatmosphäre deutlich stärker als an Luft. Unter Wasserstoff wird die maximale Sinterrate bei  $T_{\text{max}} = 1100 \text{ °C}$  festgestellt. Die erhöhte Festkörperdiffusion bei hohen Temperaturen in reduzierenden Atmosphären wird für GDC gemäß der Literatur durch folgende Faktoren hervorgerufen: (i) eine erhöhte Anzahl an Sauerstoffleerstellen, (ii) den Valenzwechsel des  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  und (iii) die durch die Änderung der Wertigkeit des Cers verringerte Gitterfehlpassung Gd/Ce.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden verschiedene Ni/GDC-Verhältnisse und Sinterbedingungen für Cermet-Anodenschichten hergestellt und charakterisiert, woraus die *Best Choice* Herstellungsparameter (Sinterung bei  $1100 \text{ °C}$ ,  $+3 \text{ K/min}$ ,  $3 \text{ h}$ ,  $\text{H}_2$ ) mit einem Verhältnis von Ni/GDC  $60/40 \text{ wt.}\%$  abgeleitet wurden.

Eine impedanzspektroskopische Charakterisierung von symmetrischen Zellen zur partiellen Entkopplung der jeweiligen Elektrodenprozesse wurde in einem Einkammersversuch durchgeführt. Die Ni/GDC-Anode sticht sowohl durch einen weitaus geringeren Polarisationswiderstand als auch eine geringe Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur Ni/YSZ-Anode hervor. Für beide Anodentypen konnten zwei Elektrodenprozesse entkoppelt werden, die sich in ihren Relaxationszeiten unterscheiden. Einer der Prozesse wird einer Gasdiffusionslimitierung und der zweite einer  $\text{H}_2$ -Oberflächenreaktion zugeordnet. Die Gesamtpolarisation der Ni/GDC-Anode wird von der Gasdiffusion dominiert, die zusätzlich noch durch einen weiteren unbekannteren elektro-katalytischen Prozess überlagert wird. Das größte Optimierungspotential für die Ni/GDC-Anode liegt, gemäß den durchgeführten Versuchen, in der Optimierung der Mikrostruktur.

Einzelzellmessungen dienten vordergründig zum Nachweis der Funktionalität der Ni/GDC-Anode im realen MSC-System. Es erfolgte ein Leistungsvergleich zur Referenz, der Standard MSC der Firma Plansee. Bei  $700 \text{ °C}$  erreichte die Zelle mit Ni/YSZ-basierter Anode (bei einer Schichtdicke von  $d = 3 \text{ }\mu\text{m}$ ) am Arbeitspunkt von  $0,7 \text{ V}$  eine Stromdichte  $j_{0,7\text{V}}$  von  $0,55 \text{ A/cm}^2$ . Eine Weiterentwicklung der *Best Choice* Ni/GDC-basierter MSC mit einer erhöhten Schichtdicke von  $d = 8 \text{ }\mu\text{m}$  führte mit  $j_{0,7\text{V}} = 1,12 \text{ A/cm}^2$  bei  $700 \text{ °C}$  zu einer Leistungssteigerung von  $>100 \text{ }\%$ .

Als Rückschluss aus dem Ergebnis gilt: (i) die Ni/GDC-basierte Anode hat im Vergleich zur Plansee Ni/YSZ-Anode eine höhere elektrochemische Nutztiefe von  $>3 \text{ }\mu\text{m}$ , (ii) die Zellspannung der Ni/GDC-basierter MSC wird nur geringfügig durch eine Aktivierungsüberspannung verringert, was vermutlich auf die hohe katalytische Aktivität und geringe Temperaturabhängigkeit des Ni/GDC-Systems zurückzuführen ist, (iii) sowohl bei den symmetrischen Zellen als auch bei den Einzelzellmessungen wird deutlich, dass die Anodenleistung der Ni/GDC-Anode stark diffusionslimitiert ist, weswegen ein hohes Optimierungspotential hinsichtlich einer verbesserten Mikrostruktur mit Augenmerk auf hoher Porosität und katalytischer Oberfläche vorhanden ist.



## Abstract

The present work aims at the development of an ageing-resistant and sulfur-tolerant high-performance anode for the metal supported solid oxide fuel cell (MSC). As a starting point, the current MSC concept of Plansee with an Ni/YSZ cermet as anode material, which is already established in the fuel cell technology, is used. The work's main innovation is the replacement of the purely ionic conducting YSZ phase by a mixed ionic/electronic conducting oxide  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC).

In the first part of the work, a comparison of the sintering behavior between GDC and the reference material YSZ was made. The results from studies on powder compacts and by means of dilatometry indicate that the sintering atmosphere (air/hydrogen) does not affect the shrinkage of YSZ, whose maximum sintering rate is reached at  $T_{\text{max}} = 1330$  °C. In contrast, GDC's shrinkage is strongly increased in reducing hydrogen atmosphere compared to the shrinkage in air. The maximum sintering rate  $T_{\text{max}}$  is noted at 1100 °C for GDC in hydrogen. In reducing atmospheres and at high temperatures, the enhanced solid state diffusion of GDC is caused, according to literature, by the following factors: (i) an increased quantity of oxygen vacancies, (ii) a change of valence from  $\text{Ce}^{4+}$  to  $\text{Ce}^{3+}$  and (iii) a reduced Gd/Ce lattice mismatch induced by the valence change of Cerium.

Based on these findings, a series of cermet anode layer samples with different Ni/GDC ratios and sintering conditions was prepared and characterized, from which a set of *Best Choice* manufacturing parameters (sintering at 1100 °C, +3 K/min, 3 h,  $\text{H}_2$ ) with a cermet ratio 60/40 wt.% for Ni/GDC was derived.

An impedance spectroscopical characterization of symmetrical cells for partial decoupling of particular electrode processes was performed in a single-compartment system. The Ni/GDC anode stands out both by a much lower polarization resistance and a small temperature dependence as compared to the Ni/YSZ anode. For both anode types two electrode processes could be decoupled, which differ in their relaxation times. One of the processes is associated with a limitation due to gas diffusion and the second process is linked to a hydrogen surface reaction. The entire polarization of the Ni/GDC anode is dominated by a gas diffusion limitation, which additionally is superimposed by a further unknown electro-catalytic process. The greatest optimization potential of the Ni/GDC anode, according to conducted experiments, lies therefore within the optimization of the anode microstructure.

Single cell measurements served to demonstrate the functionality of the Ni/GDC anode within the real MSC system, with comparing of the cell performance to the Plansee MSC. At 700 °C, the MSC based on a Ni/YSZ anode (with an anode layer thickness of  $d = 3$   $\mu\text{m}$ ) reached a current density of 0,55  $\text{A}/\text{cm}^2$  at the operating point of 0,7 V. A subsequent variation of the *Best Choice* Ni/GDC-based MSC with an increased anode layer thickness of  $d = 8$   $\mu\text{m}$  led to an improvement of performance by more than 100 %, by achieving  $j_{0,7\text{V}} = 1,12$   $\text{A}/\text{cm}^2$  at 700 °C.

Concluding from those results: (i) compared to the Plansee Ni/YSZ anode, the electrochemical reaction zone of Ni/GDC extends an electrode layer thickness of 3  $\mu\text{m}$ , (ii) the cell voltage of Ni/GDC based MSC is only slightly reduced by an activation overvoltage, what presumably can be attributed to a high catalytic activity and a low temperature dependence of the Ni/GDC system, (iii) the anode performance of Ni/GDC anodes is clearly limited by gas diffusion, what was shown by means of symmetrical cells as well as single cell measurements, which is why a high optimization potential in terms of improved microstructure, with attention to high porosity and enhanced catalytic surface, is on hand.



## **Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit**

V.A. Rojek, D. Röhrens, M. Brandner, N.H. Menzler, O. Guillon, A.K. Opitz, M. Bram, Development of High Performance Anodes for Metal-Supported Fuel Cells, ECS Transactions, 68 (2015) 1297-1307

M. Bram, D. Röhrens, D. Udomsilp, V. A. Rojek, M. Brandner, N.H. Menzler, O. Guillon, Development of High Performance Electrodes for Metal-Supported Fuel Cells, Proc. of Euro PM2015, Reims, France, 04 – 07 October 2015, 3213304.pdf.

M. Gerstl, A. Nenning, R. Iskandar, V. Rojek-Wöckner, M. Bram, H. Hutter, A. K. Opitz, The Sulphur Poisoning Behaviour of Gadolinia Doped Ceria Model Systems in Reducing Atmospheres, Materials 9 (2016) 649-672

V.A. Rojek-Wöckner, A.K. Opitz, M. Brandner, J. Mathé, M. Bram, A Novel Ni/Ceria-based Anode for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell, J. Power Sources 328 (2016) 65-74



## Abkürzungen

Abb.	Abbildung
APU	Auxiliary Power Unit (Hilfskraftezeuger)
3PG	Dreiphasengrenze
AFC	Alkaline Fuel Cell (Alkalische Brennstoffzelle)
ASC	Anode Supported Cell (Anodengestützte Zelle)
BET	Methode zur Bestimmung der spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller
Cermet	Ceramic Metal (Keramik-Metall)
CNLS	Komplexe nichtlineare Kurvenanpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate
CPE	Constant Phase Element (Konstantphasenelement)
CSC	Cathode Supported Cell (Kathodengestützte Zelle)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
DBL	Diffusion Barrier Layer (Diffusionsbarriereschicht)
DRT	Distribution of Relaxation Times (Verteilung der Relaxationszeiten)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESC	Electrolyte Supported Cell (Elektrolytgestützte Zelle)
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
GFS	Gasflusssputtern
GuD	Gas- und Dampfkraftwerk
ITM	Intermediate Temperature Metal
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LSC	Strontium-dotiertes Lanthancobaltit
LSCF	Strontium-dotiertes Lanthancobaltferrit
LSM	Strontium-dotiertes Lanthanmanganat
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle)
MSC	Metal Supported Cell (Metallgestützte Zelle)
NSD	Nassschichtdicke
OCV	Open Circuit Voltage (Offene Zellspannung)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsäure-Brennstoffzelle)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle)
PSD	Particle Size Distribution (Partikelgrößenverteilung)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$R_{\text{Diff}}$	Widerstand durch Limitierung der Gasdiffusion
$R_{\text{MF}}$	Widerstand eines Elektrodenprozesses im mittleren Frequenzbereich
$R_{\text{LF}}$	Widerstand eines Elektrodenprozesses im niederen Frequenzbereich
$R_{\text{x}}$	Widerstand eines unbekanntes Elektrodenprozesses
ScSZ	Scandium-dotiertes Zirkoniumdioxid
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (Festoxid-Brennstoffzelle)
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
wt.%	Gewichtsprozent
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
YbSZ	Ytterbium-dotiertes Zirkoniumdioxid
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid

# Inhalt

<b>KURZZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VII</b>
<b>BEREITS VERÖFFENTLICHTE TEILE DIESER ARBEIT</b>	<b>IX</b>
<b>ABKÜRZUNGEN</b>	<b>XI</b>
<b>INHALT</b>	<b>XII</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 BRENNSTOFFZELLEN – STAND DER TECHNIK</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Grundlagen einer Brennstoffzelle</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 Arten von Brennstoffzellen</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3 Die Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell SOFC)</b> .....	<b>7</b>
2.3.1 Das Funktionsprinzip einer SOFC .....	7
2.3.2 Bauformen der SOFC .....	8
2.3.3 Werkstoffe für die SOFC .....	11
<b>2.4 Spezifische Eigenschaften des Werkstoffs GDC</b> .....	<b>15</b>
2.4.1 Elektronische und ionische Mischleitung: Defektchemie.....	15
2.4.2 Einfluss des $p(\text{O}_2)$ auf die elektrochemischen Eigenschaften.....	16
2.4.3 Einfluss der Dotierung auf elektrochemische Eigenschaften .....	18
2.4.4 Einfluss der Defektchemie auf das Sinterverhalten .....	20
<b>2.5 Elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen und Funktionsschichten</b> .....	<b>23</b>
2.5.1 Theoretische Zellspannung .....	23
2.5.2 Verlustmechanismen der Brennstoffzelle .....	24
2.5.3 Kennlinien-Modell.....	26
2.5.4 Impedanzspektroskopie.....	27
<b>2.6 Degradationsmechanismen einer SOFC</b> .....	<b>33</b>
2.6.1 Nickelagglomeration in der Anode.....	33
2.6.2 Reoxidation der Anode .....	34
2.6.3 Schwefel-Vergiftung der Anode .....	35
2.6.4 Verkokung der Anode.....	36
2.6.5 Alterung des Elektrolyten .....	38
2.6.6 Cr-Vergiftung der Kathode.....	38
2.6.7 Korrosion des Metallsubstrats.....	38
<b>2.7 Integration der MSC in einen Brennstoffzellen-Generator</b> .....	<b>39</b>
<b>3 VERFAHREN UND METHODEN</b>	<b>42</b>
<b>3.1 Verwendete Materialien</b> .....	<b>42</b>
3.1.1 Ausgangspulver.....	42
3.1.2 Das metallische Substrat .....	42
3.1.3 Organik .....	43
3.1.4 Elektrolytfolien .....	43
<b>3.2 Herstellung der Proben und MSC-Zellen</b> .....	<b>43</b>
3.2.1 Probenherstellung durch Pressen .....	43
3.2.2 Probenherstellung durch Siebdruck .....	44

3.2.3	Sinterparameter.....	45
3.2.4	Herstellung von symmetrischen Zellen .....	46
3.2.5	Herstellung von MSC .....	47
<b>3.3</b>	<b>Analytik.....</b>	<b>49</b>
3.3.1	Röntgendiffraktometrie.....	49
3.3.2	Partikelgrößenanalyse (PSD).....	49
3.3.3	Spezifische Oberfläche (BET).....	49
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie .....	50
3.3.5	Sinterdilatometrie.....	50
3.3.6	Thermogravimetrie .....	51
3.3.7	Rheologie.....	51
3.3.8	Bestimmung der Leckrate .....	52
3.3.9	Oberflächencharakterisierung durch ein optisches Tastverfahren.....	52
3.3.10	Gründichtebestimmung .....	53
<b>3.4</b>	<b>Elektrochemie.....</b>	<b>53</b>
3.4.1	Symmetrisches Modellsystem .....	53
3.4.2	Einzelzellmessungen.....	54
3.4.3	Messablauf Einzelzellmessungen .....	55
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1</b>	<b>Sinterverhalten von Gadolinium-dotiertem Ceroxid .....</b>	<b>57</b>
4.1.1	Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche .....	57
4.1.2	Sinterstudien an Bulkmaterial.....	58
4.1.3	Dilatometrie .....	63
4.1.4	Thermische Analyse mit Massenspektrometrie .....	65
4.1.5	Phasenstabilität .....	66
<b>4.2</b>	<b>Processing und Sinterverhalten von Ni/GDC Cermets .....</b>	<b>67</b>
4.2.1	Pastenentwicklung .....	67
4.2.2	Sinterversuche von Cermetschichten auf Metallsubstrat.....	68
4.2.3	Einfluss der Gründichte auf die Anodenmikrostruktur.....	71
4.2.4	Freie Sinterung.....	72
4.2.5	Phasenstabilität des Anodenmaterials.....	72
<b>4.3</b>	<b>Integration der Ni/GDC-Keramik in die Plansee MSC.....</b>	<b>73</b>
4.3.1	Substratkrümmung und Oberflächenrauigkeit.....	73
4.3.2	Leckratenbestimmung und Dichtigkeit des Elektrolyten.....	74
<b>4.4</b>	<b>Elektrochemische Charakterisierung von symmetrischen Zellen.....</b>	<b>74</b>
4.4.1	Systematische Optimierung des Messaufbaus und Fehlerbetrachtung.....	75
4.4.2	Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und Fehlerbetrachtung .....	77
4.4.3	Temperaturabhängigkeit .....	78
4.4.4	Stabilität der Widerstände innerhalb der ersten 150 h.....	81
4.4.5	Variation der Brenngaskonzentration .....	83
4.4.6	Strukturierung der Anodenoberfläche.....	84
4.4.7	Deaktivierung durch H <sub>2</sub> S im Brenngas.....	85
4.4.8	Nutztiefe der Anodenschicht.....	90
4.4.9	Gegenüberstellung Ni/GDC-Anoden und Ni/YSZ-Anoden .....	92
<b>4.5</b>	<b>Elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen.....</b>	<b>93</b>
4.5.1	Einzelzelltests von Plansee MSCs mit Ni/YSZ-Anode .....	94
4.5.2	Einzelzelltest von MSCs mit <i>Best Choice</i> Ni/GDC-Anode.....	100

4.5.3	Vergleich von MSCs mit Standard Ni/YSZ-Anode und <i>Best Choice</i> Ni/GDC-Anode.....	110
4.5.4	Benchmark: Vergleich zur Literatur .....	112
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>114</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK UND WEITERE ENTWICKLUNGSOPTIONEN</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>121</b>
	<b>DANKSAGUNG</b>	<b>133</b>





# 1 Einleitung

Die Energieversorgung der industrialisierten Welt des letzten Jahrhunderts ist von der Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle, Gas und Öl geprägt. Zur Stromerzeugung wird Kohle in Dampfkraftwerken verfeuert und Erdgas hauptsächlich in Gasturbinen- oder GuD- Kraftwerken (Gas- und Dampfkraftwerken) eingesetzt, wobei Wirkungsgrade von 55 bis 60 % erreicht werden können. Allen fossilen Energieträgern ist eines gemeinsam, dass die Ressourcen nur in begrenztem Maße, in monopolisierter Form vorhanden sind und ihre Verwendung mit hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden ist, die zu einem bereits spürbaren Klimawandel führen [1]. Weltweit steigende Bruttoinlandsprodukte und die daraus resultierende Nachfrage nach Konsumgütern aller Art führen zu einer rasanten Zunahme der Industrialisierung und folglich des Energieverbrauchs. Hinzu kommt, dass seit dem Ende des 20. Jahrhunderts die Finanzentwicklung und Urbanisierung von Schwellenländern weit vorangeschritten ist. Die Faktoren sind nachweislich mit zunehmendem Ausstoß von Schadstoffen verbunden. Um auf Dauer die Schadstoffemissionen zu senken und eine umweltgerechte Deckung des steigenden Energiebedarfs zu ermöglichen, ist es notwendig die chemische Energie konventioneller Primärenergieträger mit hohem Wirkungsgrad und vor allem klimafreundlich in elektrische Energie umzuwandeln [2]. Innovative Energietechnologien, die einen Fortschritt bezüglich Klimaschutz und Effizienz repräsentieren, müssen sich jedoch stetig gegen den etablierten Stand der Technik beweisen und sind Teil der Energiewende des 21. Jahrhunderts. Zur Konkurrenzfähigkeit alternativer Energiewandler muss hierbei nicht nur die Technologie nachhaltiger Energieversorgung ausgereift sein, sondern auch die Herausforderung von höheren Investitionskosten, sowie erhöhtem Aufwand für Bereitstellung, Instandhaltung und vor allem einer fehlenden Infrastruktur bewältigt werden.

Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Energiebereitstellung für den mobilen Sektor. Heutzutage besitzt in Europa, Nordamerika und Japan mindestens jeder zweite Einwohner einen PKW, in Teilen Südamerikas und Afrikas kommt ein PKW auf fünf bis zehn Einwohner [3]. Hinzu kommen Transportfahrzeuge im Personennahverkehr und vor allem Nutzfahrzeuge, die auch im Stand einen hohen Energiebedarf aufweisen. Die Automobilindustrie greift derzeit vorrangig auf den klassischen Verbrennungsmotor als Antriebssystem für Fahrzeuge aller Art zurück, der mit ca. 40 % einen geringen effektiven Wirkungsgrad besitzt. Der Motor von *Heavy Duty Trucks* (Fernlastern) wird zusätzlich im Leerlauf zur Gewinnung von elektrischer Energie für Klimatisierung, Kommunikationstechnik und generelle Stromversorgung an Board verwendet, was mit Lärm, hohem Kraftstoffverbrauch und enormen Schadstoff- und Feinstaubemissionen verbunden ist. Zunehmend schärfere Umweltauflagen, wie den Anti-Leerlauf-Gesetzen in den USA oder das Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen, fordern nun mit dem Ziel des Klimaschutzes ein Umdenken [4].

Als umweltfreundliche Alternative wird hierfür die Brennstoffzelle zur Nutzenergieerzeugung durch effiziente Verbrennung primärer Energieträger entwickelt. Sie wird den Anforderungen einer nachhaltigen und umweltschonenden Energiewirtschaft gerecht. Mittelfristig können in *Heavy-Duty Trucks* Brennstoffzellensysteme als *Auxiliary Power Units* (APU) genutzt werden, wodurch eine motorunabhängige Bordstromversorgung mit hohem Wirkungsgrad und niedrigen Schadstoffemissionen möglich wird. Langfristig wird der Einsatz von Brennstoffzellen als Antriebssystem in Automobilen auch für den Personenverkehr umgesetzt. Es handelt sich bei aktuellen

Entwicklungen von Brennstoffzellenantrieben vordergründig um Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, die in Elektrofahrzeugen nur reinen Wasserstoff umsetzen können. Eine Festoxid-Brennstoffzelle (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) wird jedoch zukünftig eine direkte Umwandlung von fossilen Energieträgern, wie Dieselreformat, in elektrische Energie ermöglichen. Aufgrund temperaturbedingter interner Brennstoffreformierungsprozesse zeichnet sich die Festoxid-Brennstoffzelle u.a. durch ihre Brenngasflexibilität aus. Die hohe Betriebstemperatur steigert weiterhin den Wirkungsgrad durch Nutzung von involvierter Abwärme und erweitert somit die Anwendungsvielfalt des Systems. Somit zählt die SOFC zu den alternativen Energiewandlern und Antriebssystemen der Zukunft, die für den mobilen Einsatzzweck das größte Entwicklungspotential besitzen.

Zu den wichtigsten Entwicklungszielen stehen hierbei neben der Alterungsbeständigkeit vor allem die Leistungsfähigkeit der Einzelzelle des Gesamtsystems im Vordergrund, welche hauptsächlich von elektrochemischen Verlustmechanismen bestimmt wird.

Seit 2008 entwickelt die Plansee Group metallische und keramische Komponenten für moderne Brennstoffzellensysteme, deren Grundbaustein eine Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzelle ist. Die Systemintegration erfolgt in Zusammenarbeit mit der AVL List GmbH, wobei als Leitanwendung dieses Systems *Auxiliary Power Units* für *Heavy-Duty Trucks* oder ein *Range-Extender-Modul* für Elektrofahrzeuge im Vordergrund stehen. Derzeit werden erste Einzelzellen und Stacks, ein Verbund aus mehreren gestapelten Einzelzellen, hergestellt und getestet [5]. Auf Grund der Komplexität des zu entwickelnden Endprodukts spielt neben der aktiven Optimierung auch die Qualitätssicherung eine wichtige Rolle. Hierbei ist eine bedeutende Methode die elektrochemische Charakterisierung der Zellen und Stacks anhand herkömmlicher Polarisationskurven, also einer Strom-Spannungs-Charakteristik. Diese Messtechnik hilft die Eigenschaften der Zelle und deren komplexe Wechselwirkungen im Stack grundlegend zu verstehen und erste Aussagen über Verlustmechanismen zu treffen.

### *Zielsetzung der Arbeit*

Die vorliegende Arbeit wird in Kooperation mit dem Christian Doppler Labor „*Interfaces in Metal Supported Electrochemical Energy Converters*“ durchgeführt. Das CD-Labor beruht auf der erfolgreichen Zusammenarbeit von Plansee SE und AVL List, als industrielle Partner, dem Forschungsinstitut Jülich, als eines der weltweit führenden Institute in der SOFC Technologie, und der Technischen Universität Wien, als renommierten Experten in der Elektrochemie.

Als Ausgangspunkt der Arbeiten wurde ein bestehendes Plansee MSC-Konzept einer metallgestützten SOFC verwendet. Die derzeitige MSC beruht auf dem bereits etablierten Anoden-Cermet Ni/YSZ. Das Nickel als metallische Komponente in der Anode ermöglicht durch eine hohe katalytische Aktivität gegenüber der Brennstoff-Oxidation sowie Kohlenwasserstoffreformierung eine hohe Brennstoffflexibilität der MSC [6, 7]. Im direkten Vergleich zu einer Standard-ASC (Anodengestützte Zelle) mit einem Cermetverhältnis von 60/40 wt.% sind jedoch Performanceeinbußen der MSC-Anode mit Ni/YSZ 80/20 wt.% zu beobachten. Der höhere Nickelanteil führt zu einer Reduktion der Dreiphasengrenzen (3PG) und somit der elektrochemisch aktiven Reaktionspunkte. Zusätzlich zeigt die nickelreiche Anode Degradationsphänomene im Langzeitbetrieb, die auf die Eigendiffusion und Agglomeration des Nickelnetzwerks zurückzuführen sind [8]. Ein weiterer Nachteil beim Einsatz von Ni/YSZ ist die geringe Schwefeltoleranz und Verkokung der katalytisch aktiven Oberfläche bei Verwendung von z.B. Dieselreformaten oder Gasen biogenen Ursprungs. In beiden Fällen ist ein Anstieg der Anodenpolarisation und folglich ein Leistungsabfall der SOFC zu beobachten.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun eine alterungsbeständigere, schwefeltolerantere Hochleistungsanode für die MSC entwickelt werden. Hierfür soll die ionisch leitende Phase der Ni/YSZ-Anode durch ein gemischt elektronisch-ionisch leitendes Metalloxid, wie das  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$  (GDC) ersetzt werden. GDC basierte Anoden sind weitaus weniger anfällig auf Verkokung bei feuchten

Bedingungen und der Leistungsverlust bei Vergiftung mit  $\text{H}_2\text{S}$  ist ebenfalls geringer [9, 10, 11]. GDC zeigt außerdem katalytische Aktivität gegenüber der Oxidation gängiger SOFC Brenngase, so dass die elektrochemische Aktivität der metallischen Phase (Ni) unterstützt wird. Die Kombination von Ni und GDC kann somit die Grundlage für eine schwefeltolerantere Anode für die MSC sein. Zusätzlich wird durch die gemischt-leitenden Fähigkeiten des GDC in reduzierender Atmosphäre eine katalytisch aktive Oberfläche bereitgestellt, die weit über die Dreiphasengrenzen des Ni/YSZ-Systems hinausgeht. Es wird auch eine reversible S-Getter-Funktion des GDC diskutiert, wobei die Bildung von  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  im Gleichgewicht mit dem Vergiftungsmaß beobachtet wird, das eine S-Adsorption auf der Ni-Oberfläche reduziert [11]. Von einer Verbesserung der Alterungsbeständigkeit durch den Einsatz von GDC anstelle von YSZ wurde bisher noch nicht berichtet. Die katalytische Aktivität des GDC ermöglicht jedoch eine Verringerung des Nickelanteils in der Anode, wodurch wiederum die Degradation durch Nickelvergrößerung eingeschränkt wird und indirekt eine erhöhte Alterungsbeständigkeit erreicht wird [8].

Die vorliegende Arbeit kann in drei Kerngebiete gegliedert werden. Erstens lag das Augenmerk der Arbeit ausschließlich auf der Entwicklung der anodenseitigen Elektrode, weswegen grundlegende chemische und physikalische Eigenschaften des neuen Werkstoffs erörtern worden sind. In der Literatur stehen nur wenige Informationen zum Sinterverhalten des GDCs in reduzierender Atmosphäre zur Verfügung, was im Fall der Plansee MSC Technologie notwendig ist. Daher wurden Studien über das Sinterverhalten sowohl an Bulk-Proben des Reinstoffes als auch an freistehenden Schichten vom Cermetmaterial vorgenommen. Die Ergebnisse wurden anschließend mit realen Probenkörpern verifiziert. Zweitens kamen geeignete Modellsysteme wie symmetrische Zellen zum Einsatz um Aussagen über das elektrochemische Verhalten der Anoden quantitativ vergleichen zu können. Die elektrochemische Leistung wurde mittels Impedanzspektroskopie in Abhängigkeit von der Temperatur, Anodenschichtdicke und des Anodentyps sowie der Brenngaszusammensetzung diskutiert. Abschließend erfolgte die Umsetzung des neuartigen Anodentyps in einer realen metallgestützten Brennstoffzelle und der elektrochemische Nachweis über Messung von Strom-Spannungs-Charakteristiken. Hierbei sollte die Integration in die bestehende Verbundstruktur, Funktionalität und ein möglicher Leistungsvorteil gegenüber der Plansee MSC nachgewiesen werden.

## 2 Brennstoffzellen – Stand der Technik

Bereits 1839 stellte Sir William Robert Grove die Erzeugung elektrischen Stroms durch die Oxidation von Wasserstoff vor und beobachtete somit das Grundprinzip der Brennstoffzelle [12, 13]. Erst in unserer Zeit hat sich eine kommerzielle Nutzung und die zugehörige Forschung etabliert. Durch weltweite Entwicklungsaktivitäten haben sich verschiedene Brennstoffzellentypen etabliert, wobei die Unterteilung nach der verwendeten Elektrolytart und der Betriebstemperatur erfolgt [14]. Jeder Typ besitzt spezifische Eigenschaften, die für die unterschiedlichsten Anwendungen von Interesse sind. Die heutigen Entwicklungen konzentrieren sich auf Brennstoffzellen als effiziente Energiewandler für den Fahrzeugantrieb und für Hilfsaggregate (APU), für dezentrale Energieversorgung bis hin zur stationären Wärme- und Stromversorgung [15, 16].

### 2.1 Grundlagen einer Brennstoffzelle

Das Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle basiert auf der Umkehrung der Elektrolyse von Wasser. Da bei einer Brennstoffzelle die freie Reaktionsenthalpie des Verbrennungsvorgangs der Ausgangsstoffe direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, unterliegt sie nicht den Beschränkungen des Carnot-Prozesses und weist somit eine sehr hohe Effizienz auf. Unter der Annahme einer verlustfreien Oxidationsreaktion des Brennstoffs wird die gesamte freie Reaktionsenthalpie (Gibbs Energie)  $\Delta G$  in elektrische Energie umgewandelt. Anders als bei einer typischen galvanischen Zelle kann eine Brennstoffzelle jedoch nicht im Sinne eines Akkumulators Energie reversibel speichern, sondern benötigt eine kontinuierliche Zufuhr der Reaktionsedukte. Weiterhin müssen entstehende Reaktionsprodukte, wie Wasser, im Betrieb fortlaufend abgeführt werden [17].

Die Betrachtung der Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  würde aus thermodynamischer Sicht nur einen Rückschluss auf die bei der Reaktion umgesetzte Wärmeenergie ermöglichen. Durch Berücksichtigung der Betriebstemperatur  $T$  und der Reaktionsentropie  $\Delta S$  ist die Angabe einer maximalen Nutzarbeit in Form der freien Reaktionsenthalpie, auch als Gibbs-Helmholtz-Gleichung bekannt, möglich [18].

$$\text{Gibbs – Helmholtz – Gleichung} \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Die Berechnung des theoretischen Wirkungsgrades  $\eta_{th}$  einer Brennstoffzelle erfolgt durch Quotientenbildung von  $\Delta G$  und der  $\Delta H$ , was das Verhältnis der Nutzarbeit zur zugeführten Energie beschreibt.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die geleistete Nutzarbeit einer exothermen Reaktion kann ebenso aus elektrochemischer Sicht betrachtet werden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird durch den Umsatz eines Brennstoffs, z.B. Wasserstoff, mit einem Oxidationsmittel, wie Sauerstoff, elektrische Energie erzeugt. Die Reaktionsgleichung lautet:



Bei einem Formelumsatz fließen zwei Elektronen  $e^-$  durch den äußeren Stromkreis. Dies entspricht einer Ladungsmenge von  $2F$ . Unter der Annahme, dass dem System nur elektrische Arbeit entnommen wird, entspricht die freie Reaktionsenthalpie der geleisteten Nutzarbeit:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E_0 \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Hierbei stellt  $z$  die Anzahl der übertragenen Elektronen in der Reaktion,  $F$  die Faraday-Konstante und  $E_0$  die Gleichgewichtszellspannung, die sich bei reversibler Führung zwischen den Polen der elektrochemischen Zelle im stromlosen Zustand einstellt, dar [12]. Aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{298} = -285,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und der Reaktionsentropie  $\Delta S_{298} = 70,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  kann für Standardbedingungen die freie Reaktionsenthalpie mit  $\Delta G = -237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet werden [19]. Hieraus ergibt sich dann für die theoretisch nutzbare Gleichgewichtszellspannung ein Wert von  $E_0 = U_{OCV} = 1,229 \text{ V}$  (mit  $F = 96.485,337 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [19]. Die sich einstellende Spannung im Leerlauf wird dann als OCV (*Open Circuit Voltage*) bezeichnet. Mit steigender Temperatur wird die freie Reaktionsenthalpie kleiner, weswegen auch die Gleichgewichtszellspannung sinkt.

Der theoretische Wirkungsgrad ist vom verwendeten Brennstoff abhängig. Beim Einsatz von Wasserstoff ergibt sich bei Standardbedingungen ein maximaler elektrischer Wirkungsgrad  $\eta_{th} = 83,18\%$ , wobei dieser durch Nutzen der Abwärme im realen System weiter gesteigert werden kann [18]. Somit besitzen Brennstoffzellen einen weitaus höheren elektrischen Wirkungsgrad als konventionelle Wärmekraftmaschinen, wie der Gasmotor oder die Gasturbine.

Mit Hilfe der Faraday'schen Gesetze kann ebenfalls die theoretische Stromausbeute kalkuliert werden. Hierbei gilt, dass die an der Elektrode abgeschiedene Stoffmenge  $Q$  proportional zur elektrischen Ladung ist. Bei konstanter Stromstärke  $I$  ist diese elektrische Ladung  $zF$  proportional zur Elektrolysezeit  $t$ .

$$Q = n \cdot zF = I \cdot t \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Hierdurch ergibt sich eine Stromausbeute für ein Mol umgesetztes Prozessgas ( $H_2$ ), was bei Standardbedingungen etwa 24 L bzw. 2 g entspricht, in Höhe von 53,6 A h. Die Berechnung fasst die Faraday'schen Gesetze in einer Beziehung zusammen. Hierbei gilt demnach, dass die durch gleiche Stoffmenge  $Q$  abgeschiedene Masse  $m$  einem elektrochemischen Äquivalent  $M_{eq}$  entspricht. Dieses Äquivalent wird aus dem Quotienten der molaren Masse  $M$  und der übertragenen Ladungsmenge berechnet [20].

$$m = M_{eq} \cdot Q \quad \text{mit} \quad M_{eq} = \frac{M}{zF} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Als direkten Vergleich zeigen primäre und sekundäre Batterien, wie Lithium-Mangan-Zellen oder der Li-Ionen-Akkumulator, eine gravimetrische Energiedichte von ca. 100 bis 150 mA h pro Gramm (Lithium) [21]. Insbesondere im mobilen Bereich ist die Energiedichte des verwendeten Energiespeichers entscheidend für die erzielbare Reichweite des Fahrzeugs, da hier die Größe der Batterie bzw. das Volumen des Brennstofftanks limitierende Faktoren darstellen.

## 2.2 Arten von Brennstoffzellen

Heutzutage können die wesentlichen Konzepte der Brennstoffzelle in fünf Grundtypen eingeteilt werden, welche jeweils für unterschiedliche Anwendungen geeignet sind und hierbei spezifische Vor- und Nachteile besitzen. Eine primäre Einteilung des Grundtypus erfolgt nach dem verwendeten Elektrolyten, welcher gleichzeitig die erforderliche Betriebstemperatur festlegt. Während Niedertemperatur-Brennstoffzellen, wie die AFC (*Alkaline Fuel Cell*) und die PEMFC (*Polymer Exchange Membrane Fuel Cell*) größtenteils für den mobilen Einsatz in Fortbewegungs- und Beförderungsmitteln, wie Fahrzeugen, Schiff-, Luft- und Raumfahrt, entwickelt werden, eignen sich Hochtemperatur-Brennstoffzellen wie die MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) und die SOFC ebenso für den stationären Einsatz als Blockheizkraftwerke, da hierbei die durch die Betriebsparameter bedingte Abwärme genutzt werden kann. In Tab. 2.1 sind die verschiedenen Prinzipien vorgestellt, welche sich sowohl in Hinblick auf den Elektrolyten und die sich ableitende Betriebstemperatur als auch durch die elektrochemische Reaktion unterscheiden.

Tab. 2.1 Vergleich unterschiedlicher Brennstoffzelltypen [14, 22]

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Betriebstemp. [°C]	60 – 90	50 – 80	160 – 220	600 – 650	600 – 1000
Brennstoff	H <sub>2</sub> (rein)	H <sub>2</sub> (rein), Methanol	H <sub>2</sub> (rein), Erdgas	H <sub>2</sub> (rein), Erdgas	H <sub>2</sub> , Erdgas, Diesel*
Elektrolyt	KOH <sub>(aq.)</sub>	z.B. Nafion®	H <sub>3</sub> PO <sub>4(aq.)</sub>	Alkalikarbonate (LiCO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Keramik (ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Katalysator	Pt, Au, Ag	Pt, Ru	Pt	Ni, Ag <sub>2</sub> O	Ni, M <sub>x</sub> O <sub>y</sub>

\*im Prinzip ist die Verwendung aller Treibstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis ggf. mit Dampfvorreformierung möglich

Bereits in den sechziger Jahren wurde im Rahmen der Luft- und Raumfahrt die erste AFC entwickelt. Der effektive elektrische Wirkungsgrad von 50 bis 70 % der Zelle ist ein signifikanter Vorteil. Auf diese Weise konnten bei vergleichsweise geringem Platzbedarf Leistungen bis zu 100 kW bereitgestellt werden. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Zelle hochreine Gase und teure Katalysatoren für die Betriebsführung benötigt, da durch die Elektrolytart eine starke CO<sub>2</sub>-Unverträglichkeit (Bildung von festem Kaliumkarbonat bei Reaktion von CO<sub>2</sub> mit KOH) vorhanden ist und somit hohe Betriebskosten anfallen [22].

In der PEMFC wird ein protonenleitender Polymermembran-Festelektrolyt verwendet. Der Ionentransport erfolgt anodenseitig über Protonen bzw. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen und wird folglich stark vom Wassergehalt der Membran beeinflusst. Das Wasser wird dann kathodenseitig wieder abgegeben, was eine aufwändige Kontrolle des Wasserhaushalts notwendig macht. Die für die PEMFC charakteristische niedrige Betriebstemperatur erfordert ebenso teure Edelmetallkatalysatoren und eine CO-Unverträglichkeit stellt eine hohe Anforderung an die Reinheit der Gase. Die aufwendige Brennstoffreformierung senkt dementsprechend den Gesamtwirkungsgrad des Systems, der hier bei 50 bis 60 % liegt. Unter Verwendung von Methanol als Brennstoff sieht eine Weiterentwicklung des Systems auch den Einsatz in der Automobilindustrie vor.

Die PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cells*) ist ein Brennstoffzellensystem mit flüssigem Elektrolyten für den stationären Einsatz in Blockheizkraftwerken. Der Einsatz von Phosphorsäure als Elektrolyt ermöglicht den Einsatz von CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen (keine Reaktion mit dem Elektrolytmaterial). Erst größere Mengen an Kohlenstoffdioxid sind problematisch, da beim Einsatz von Edelmetallkatalysatoren eine Katalysatorvergiftung auftreten kann. Da bei der maximal möglichen Betriebstemperatur des

phosphorsauren Elektrolyten die direkte Umsetzung von Erdgas nicht erfolgen kann, ist eine externe Reformierung notwendig, wodurch die Betriebskosten steigen. Dennoch können elektrische Wirkungsgrade bis zu 60 % und elektrische Systemwirkungsgrade von etwa 40 % erreicht werden [23].

Die MCFC ist eine Hochtemperaturmodifikation mit einem schmelzflüssigen Elektrolyten, die  $\text{CO}_2$  in die Zellreaktion integriert und somit geringere Anforderung an die Reinheit der Gase vorgibt. Dieses System braucht ebenso wie die PAFC eine Reformierung des Brenngases, eine Integration des Reformationsvorganges in die Zelleinheit wird jedoch durch die höhere Betriebstemperatur ermöglicht. Ein Problem stellt die Abdichtung des chemisch aggressiven Elektrolyten dar, da die hochkorrosive Karbonatschmelze die gängigen Elektroden- und Dichtungswerkstoffe angreift und somit die Alterungsbeständigkeit herabsetzt. Der elektrische Systemwirkungsgrad der Zelle liegt bei etwa 50 %, durch Kombination mit einem nachgeschalteten Dampfprozess kann dies auf 65 % gesteigert werden. Eine Kommerzialisierung sieht den Einsatz in Heizkraftwerken vor.

Die SOFC besitzt einen Sauerstoffionen-leitenden oxidkeramischen Festelektrolyten, der u.a. aus Yttriumoxid-stabilisierten Zirkoniumdioxid besteht und welcher erst bei Betriebstemperaturen über 700 °C eine zufriedenstellende ionische Leitfähigkeit aufweist. Gegenwärtig wird durch eine deutliche Verringerung der Elektrolytdicke und durch verbessertes Processing sowie durch Einsatz alternativer Elektrolytmaterialien daran gearbeitet, die Betriebstemperatur abzusenken. Die SOFC weist aufgrund ihrer Verträglichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid und der Möglichkeit Erdgas direkt zu reformieren gegenüber Niedertemperatur-Brennstoffzellen deutliche Vorteile auf. Dies ermöglicht den Verzicht auf komplexe Reformierungsvorstufen, welche den Wirkungsgrad mindern und die Systemkosten erhöhen. Derzeit werden Systemwirkungsgrade von 55 bis 65 % erreicht. Durch Kombination mit einer Dampfturbine und Abwärmenutzung sind Systemwirkungsgrade von mehr als 70 % möglich. Die Anwendung als System zur dezentralen stationären Energieversorgung wird derzeit realisiert, auch ein Einsatz im mobilen Bereich als APU für die elektrische Bordversorgung von PKW und Lastkraftwagen ist vorgesehen und wird intensiv erforscht [24].

### 2.3 Die Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell SOFC)

#### 2.3.1 Das Funktionsprinzip einer SOFC

Die SOFC besteht aus einer metallisch-keramischen Verbundstruktur aus drei aktiven Komponenten: Anode, Elektrolyt und Kathode. Zwei poröse, elektronisch leitfähige Elektroden werden durch einen gasdichten ionenleitenden Elektrolyten separiert, um eine direkte Oxidation in Form von Verbrennung zu unterbinden. Demnach hat der Elektrolyt die Funktion einer Membrane. Durch die räumliche Trennung laufen jeweils getrennte elektrochemische Teilreaktionen ab. Die Elektroden werden mit den Reaktionsgasen umströmt, wobei anodenseitig als Brenngas u.a. Wasserstoff und kathodenseitig als Oxidationsmittels Luft eingesetzt wird, wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt wird.

Der Umsatz der Gase erfolgt in einer Redoxreaktion, wobei unter Aufnahme von  $e^-$  aus dem äußeren Stromkreis Sauerstoffionen an der Grenzfläche vom Elektrolyten zur Kathode gebildet werden. Die Triebkraft für den Sauerstoffionenfluss durch den Elektrolyten ist auf die Differenz des Sauerstoffpartialdrucks zwischen Kathode und Anode zurückzuführen [25].

Anodenseitig erfolgt die Oxidation des Brennstoffs, wobei Elektronen in den äußeren Stromkreis geleitet werden und  $\text{H}_2\text{O}$  als Reaktionsprodukt entsteht. Der Elektronenfluss kompensiert den Ionenfluss und verrichtet dabei elektrische Arbeit.

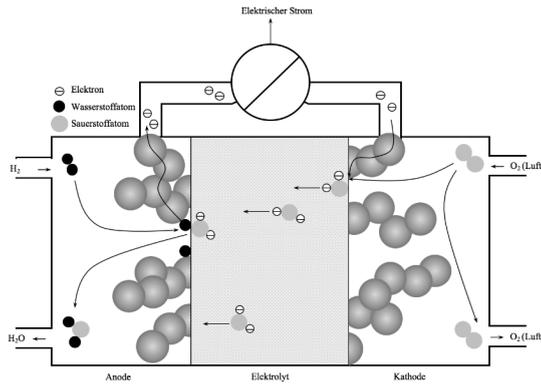
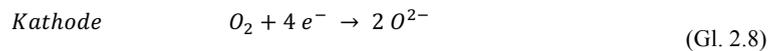
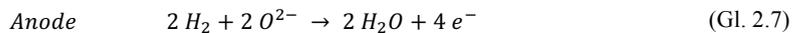


Abb. 2.1 Prinzip der Brennstoffzelle verdeutlicht am Beispiel einer SOFC

Wird Wasserstoff als Brenngas verwendet laufen an den jeweiligen Elektroden folgende Teilreaktionen ab [26]



Die Gesamtreaktion einer SOFC ergibt sich damit zu (Gl. 2.3) Bei der Zielanwendung werden Kohlenwasserstoffe eingesetzt, wobei zusätzlich  $\text{CO}_2$  produziert wird. Zwar erfolgt eine Methanisierung des Kohlenstoffdioxids als Bestandteil der Reformierung, jedoch kann bei Verwendung von fossilen Brennstoffen der  $\text{CO}_2$ -Ausstoß nicht vollständig vermieden werden. Die ausgestoßene Menge pro Leistung ist jedoch weitaus geringer und auf Grund des höheren Wirkungsgrades einer SOFC wird ein ökologischer Vorteil im Vergleich zur konventionellen Gasturbine erreicht.

### 2.3.2 Bauformen der SOFC

Derzeit unterscheidet man zwischen zwei grundlegenden Zellformen, dem tubularen und dem planaren Brennstoffzellkonzept.

Um bei einer späteren Systemintegration großflächige Kontaktierung und Abdichtung zwischen Einzelzellen und Interkonnektoren zu minimieren, wurde ein tubulares Zellkonzept entwickelt. Vorteilhaft hierbei ist einerseits die konstruktive Trennung der Gasräume von Anode und Kathode durch einseitigen Verschluss der Zellröhre, somit kann die Abdichtung der beiden Gasräume in der kalten Zone stattfinden. Hierdurch wird eine problematische temperaturbeständige Abdichtung vermieden. Andererseits sind sowohl die volumenbezogenen und die flächenspezifischen Leistungsdichten mit ca.  $0,2 \text{ W/cm}^2$  im Vergleich zum planaren System mit mindestens  $0,5 \text{ W/cm}^2$  (im Stack) sehr gering und die Herstellungskosten hoch [27].

Aus den Gründen liegt derzeit ein Fokus auf planaren Zelldesigns. Hier ist jedoch eine effektive Abdichtung von Kathoden- und Anodengasraum eine Herausforderung. Das Abdichtungskonzept muss in seiner thermischen Ausdehnung an den Zellverbund angepasst sein, elektrisch isolierend sein und eine thermodynamische Stabilität unter den Betriebsbedingungen vorweisen. Das Konzept der planaren Zelle basiert auf einem tragenden Element, das u.a. für die mechanische Stabilität der Zelle verantwortlich ist. Weitere Funktionsschichten werden mittels verschiedener Verfahren, wie CVD (*Chemical Vapor Deposition*), Sputterprozessen, Siebdruck und Plasmaspritzen aufgebracht. Da jede Schicht einer SOFC derart hergestellt werden kann, dass sie die Funktion des mechanischen Trägers der

übrigen Schichten übernimmt, finden sowohl elektrolytgestützte (ESC, *Electrolyte Supported Cell*), anodengestützte (ASC, *Anode Supported Cell*) und kathodengestützte (CSC, *Cathode Supported Cell*) Zellen Anwendung. Letztere werden aber nur in der tubularen Bauform verwendet. Eine Abwandlung von ASCs stellen metallgestützte SOFCs (MSC, *Metal Supported Cell*) dar. Anstelle einer Tragstruktur auf Basis des Anoden Cermets werden ferritische Stähle eingesetzt.

### *Elektrolytgestützte Zellen*

Bei der ESC fungiert der Elektrolyt mit einer Dicke zwischen 100 und 250  $\mu\text{m}$  als Trägermaterial, während die Elektroden als Dünnschichten aufgetragen werden. Einerseits verursacht die Schichtdicke des keramischen Elektrolyten durch die temperaturabhängige Ionenleitung hohe ohmsche Widerstände. Im Vergleich hierzu sind die ohmschen Verluste von elektrodengestützten Zellen mit vergleichbaren Substratdicken geringer. Andererseits induzieren die dünnen Anodenschichten bei Redoxzyklisierung weniger Spannungen im Elektrolyten, so dass die ESCs eine höhere Toleranz gegenüber Reoxidation zeigen. Auf Grund der Verwendung von metallischen Stromsammlern mit hohem Gewicht, einer hohen Betriebstemperatur ( $>850\text{ }^\circ\text{C}$ ) und geringen Bruchfestigkeit des keramischen Elektrolyten findet dieses Zellkonzept meist im stationären Bereich eine Anwendung. [15, 23, 28]

### *Elektrodengestützte Zellen*

Bei anodengestützten Zellen besteht die tragende Komponente aus einer Cermet-Anode und ermöglicht somit die Integration sehr dünner gasdichter Elektrolytschichten im Aufbau, wodurch ohmsche Verluste verringert werden. Dieser Zelltyp zeigt im Stack bereits hohe Leistungsdichten, jedoch ist eine mobile Anwendung auf Grund von geringer Beständigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung und Anfälligkeit des metallischen Anteils in der Anode auf Temperatur- und Redoxzyklisierung eingeschränkt [29]. Kathodengestützte planare SOFCs haben sich herstellungsbedingt nicht durchgesetzt.

### *Metallgestützte Zellen*

Um die Einsatzmöglichkeiten einer SOFC für u.a. die mobile Anwendung zu erweitern, werden derzeit metallgestützte Brennstoffzellen als Sonderform der ASC entwickelt. Sie werden durch den hocheffizienten Umsatz chemischer Energie in elektrischen Strom ein vielversprechender Kandidat für zukunftsorientierte Energiekonzepte, welches seit mehr als zwei Dekaden erforscht wird [5]. Hierbei hat ein elektrisch leitfähiges und elektrochemisch inaktives Metallsubstrat die Trägerfunktion. Die elektrochemisch aktiven Zellschichten werden auf das poröse Substrat aufgebracht, das auf Grund verringerter Betriebstemperaturen mit  $<800\text{ }^\circ\text{C}$  aus kommerziellen Stählen besteht [30]. Die Verwendung des metallgestützten Designkonzepts zeigt deutlich höhere Belastbarkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung. Zusätzlich wird auf Grund dünner Elektrodenschichten von einer höheren Redoxstabilität und Beständigkeit bei Thermozyklisierung im Vergleich zum anodengestützten Konzept ausgegangen. [5, 30, 31]

### *Das MSC-Konzept der Firma Plansee*

Seit 1990 werden bei Plansee Chrom und Eisen-Chrom basierte Legierungen für eine gezielte SOFC Anwendung entwickelt [32]. Seit 2008, hat Plansee sein SOFC-Produktportfolio durch ein innovatives MSC-Konzept erweitert. Trotz intensiver Forschungsarbeit in Zusammenarbeit mit namenhaften Instituten sind die Leistungsdichten von MSCs derzeit noch unter dem Niveau gängiger ASCs, wobei nicht nur die hohen Materialanforderungen, sondern auch das Degradationsverhalten weiterhin Herausforderungen an die Entwicklung stellen. Auf Grund dessen wurde die elementare Forschungsarbeit auf dem Themengebiet MSC bei Plansee intensiviert [30, 31, 33].

Die Plansee MSC basiert als tragende Struktur auf einem mechanisch legierten ITM-Substrat (*Intermediate Temperature Metal*,  $\text{Fe}_26\text{Cr}(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Y}_2\text{O}_3)$ ), wobei es sich um eine poröse gesinterte Platte

mit Dicken zwischen 0,3 und 1,0 mm handelt. Eine schematische Darstellung der Funktionsschichten der Zelle wird in Abb. 2.2 einer REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme) des Querschnitts einer MSC gegenüber gestellt. Auf das Metallsubstrat wird zuerst mit Hilfe eines PVD-Prozesses (*Physical Vapor Deposition*) eine Diffusionsbarriere (DBL-1) aus Gadolinium-dotierten Ceroxid ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ , GDC) mit einer Schichtdicke von ca.  $0,4 \mu\text{m}$  aufgebracht. Hierdurch wird die Interdiffusion von Fe, Cr aus dem ITM-Substrat mit dem Ni aus der Anode unterbunden [5, 34].

Über ein Siebdruckverfahren erfolgt anschließend die Aufbringung einer porösen, gradierten Anode aus Ni/8YSZ mit einer Gesamtstärke von 40 bis  $60 \mu\text{m}$  [34]. Während die Zwischenschichten ein Cermetverhältnis von Ni/8YSZ 60/40 wt.% besitzen, wird durch einen höheren Nickelanteil in der Anodenschicht (Ni/8YSZ 80/20 wt.%) eine Verminderung der Oberflächenrauigkeit und höhere Beschichtungsqualität folgender Funktionsschichten ermöglicht. Diese Schicht stellt die elektrochemisch aktive Schicht dar und hat eine Schichtdicke von ca.  $3 \mu\text{m}$ . Jeder Prozessschritt geht mit einer Sinterung einher.

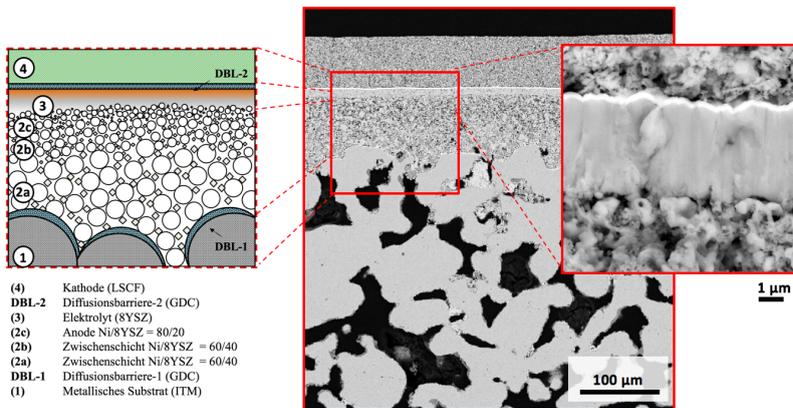


Abb. 2.2 Schematische Darstellung der Plansee MSC

Der Dünnschichtelektrolyt mit einer Solldicke von ca.  $4 \mu\text{m}$  wird anhand eines Gasfluss-Sputter-Verfahrens (PVD-GFS) aufgetragen [35, 36]. Eine weitere Diffusionsbarriere (DBL-2) zum Schutz vor einer chemischen Reaktion zwischen Elektrolyt und Kathode wird ebenso mit Hilfe eines PVD-Verfahrens auf den Elektrolyten aufgebracht.

Als letzter Prozessschritt erfolgt der Siebdruck einer porösen Kathode, die auf  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF) basiert. Das Kathodenmaterial wird nicht gesintert, da eine in-situ Aktivierung während der erstmaligen Inbetriebnahme erfolgt.

#### Ausgewählte Beispiele alternativer MSC-Konzepte

*Ceres Power, UK:* Das erstmalig in einer industriellen Produktion verfolgte MSC-Konzept wurde in den letzten zwei Dekaden durch die Steele-Gruppe am Imperial College London entwickelt [37]. Es handelt sich hierbei um eine MSC mit planarem Konzept und einem GDC-Elektrolyten ( $d = 10$  bis  $30 \mu\text{m}$ ), der die Betriebstemperatur ( $<700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) vorgibt. Bei höheren Betriebstemperaturen entwickelt das GDC eine starke elektronische Leitfähigkeit, die im Elektrolyten nicht gewünscht ist. Als Substrat dient ein Ti-Nb-stabilisierter ferritischer Stahl mit 17 % Chromanteil. Als Anodenmaterial dient das Komposit Ni/GDC und kathodenseitig wird dotiertes Lanthanferrite/GDC verwendet. In beiden Fällen erfolgt die Beschichtung nach klassischen Verfahren, wie dem Siebdruck. Mit diesen Zellen wurden Leistungsdichten bis zu  $310 \text{ mW/cm}^2$  bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  in befeuchtetem  $H_2$ /Luft erreicht.

*Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark (Risø):* Das DTU-spezifische MSC-Konzept basiert auf einem foliengegossenen Verbund eines metallischen Substrats (Fe-22Cr) und einer Nb-dotierten SrTiO<sub>3</sub>/Fe-22Cr Trägerschicht [38, 39]. Ein ebenfalls foliengegossener Elektrolyt aus ScYSZ (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotiertes ZrO<sub>2</sub>) wird auf die Grundstruktur laminiert. Erst nach einer Co-Sinterung der Halbzelle in reduzierender Atmosphäre erfolgt die Infiltration eines GDC20/Ni-Precursors, der nach Aktivierung als katalytisch aktive Anodenphase fungiert. Die mittels Siebdruck aufgetragene Kompositanode aus LSC/GDC10 wird durch eine GDC-basierte Diffusionsbarriere vom Elektrolyten getrennt. Bei einer aktiven Fläche von 0,5 cm<sup>2</sup> werden bei 655 °C Leistungsdichten von 500 mW/cm<sup>2</sup> und bei 749 °C Leistungsdichten von ca. 1 W/cm<sup>2</sup> in befeuchtetem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Anode) und Luft bzw. Sauerstoff (Kathode) erreicht.

*Laurence Berkeley National Laboratory LBNL, USA:* Das aktuelle MSC Konzept „Generation 2“ basiert auf einem tubularen Metallsubstrat (Fe-30Cr), das zuerst mit einer porösen YSZ-Schicht beschichtet wird, worauf ein YSZ-Elektrolyt mittels Aerosol-Deposition aufgetragen wird [40]. Nach Sinterung in reduzierender Atmosphäre bei 1300 °C/4 h erfolgt die Beschichtung einer weiteren porösen YSZ-Schicht, die mittels poröser Metallstromsammlerschicht kontaktiert wird. Nach einem weiteren Co-Sinterschritt (4 % H<sub>2</sub>/Ar, 1250 bis 1300 °C, 4 h) werden die Elektroden mittels Infiltration von Nitrat-basierten Precursor-Lösungen, die aus Ni-0,1CeO<sub>2</sub> (Anode) und La<sub>0,85</sub>Sr<sub>0,15</sub>MnO<sub>3</sub> (Kathode) bestehen, hergestellt. Eine Sinterung in Luft bei 650 °C oxidiert die Nickelsalze, wonach der Infiltrationsschritt anodenseitig bis zu zehn Mal und kathodenseitig zwei Mal wiederholt wird. In 3 % H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> und Luft wurde bei 700 °C eine Leistungsdichte von 233 mW/cm<sup>2</sup> erreicht.

### 2.3.3 Werkstoffe für die SOFC

Die Anforderungen an die SOFC- und Systemkomponenten ergeben sich nicht nur aus dem zu erzielenden Wirkungsgrad und den Herstellungskosten. Die Werkstoffe werden im Betrieb durch Temperaturen bis 1000 °C, Thermozyklisierung und Redoxzyklisierung stark beansprucht. Reduzierende und befeuchtete Atmosphären, sowie schwefelhaltige Brenngase und Verkokung stellen weitere Herausforderungen an die Werkstoffe dar.

Die Leistung einer SOFC ist zum großen Teil von den Elektrodenmaterialien abhängig, wobei nicht nur physikalische Eigenschaften eine Rolle spielen, sondern auch die Mikrostruktur der funktionellen Schichten ein wichtiges Kriterium darstellt. Elektrodenmaterialien müssen vor allem eine hohe katalytische Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff an der Kathode bzw. zur anodenseitigen Oxidation des Brenngases besitzen und ebenso in den gegebenen Atmosphären chemisch stabil sein. Eine hohe offene Porosität der Elektroden ist für eine ausreichende Gasdiffusion essentiell. Eine hohe elektronische Leitfähigkeit, Kompatibilität mit anderen Verbundkomponenten hinsichtlich Sinter- und Betriebstemperatur sowie angepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten gehören ebenso zu den Systemanforderungen.

#### *Elektrolyt*

Eine grundlegende Anforderung an den Elektrolyten einer SOFC ist die gasdichte Separation beider Elektrodengasräume. Hierfür sollte das Elektrolytmaterial auf der einen Seite eine hohe Ionenleitfähigkeit (für O<sup>2-</sup>-Ionen) und auf der anderen, zur Vermeidung interner Kurzschlüsse, eine möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Die chemische Stabilität gegenüber oxidierender und reduzierender Atmosphären bei bis zu 1000 °C wird ebenso vorausgesetzt. Weiterhin sind Phasenumwandlungen als Konsequenz von Temperatur und Atmosphäre nicht erwünscht, da diese meist mit einer Volumenänderung verknüpft sind, die im gesamten Verbund Spannungen induzieren kann.

8 mol% Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (8YSZ) ist als Elektrolytwerkstoff am meisten verbreitet. Reines Zirkoniumdioxid  $ZrO_2$  ist ein keramischer Isolator, der im relevanten Temperaturbereich eine Phasenumwandlung unterläuft. Die Dotierung mit 8 mol% trivalentem Yttriumoxid  $Y_2O_3$  bewirkt eine Stabilisierung der kubischen Phase über den gesamten Temperaturbereich. Weitere Eigenschaften des YSZ sind stark vom Dotierungsgrad abhängig. Eine Dotierung mit 8 mol%  $Y_2O_3$  verleiht dem Elektrolyten durch Substitution von  $Zr^{4+}$ -Gitterplätzen durch  $Y^{3+}$  eine hohe ionische Leitfähigkeit, während eine tetragonale 3 mol%  $Y_2O_3$ -Stabilisierung wegen seiner hohen mechanischen Stabilität bei geringerer ionischer Leitfähigkeit vorteilhaft sein kann [41, 42]. Die Dotierung führt zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, die zur Ladungskompensation im  $ZrO_2$ -Gitter gebildet werden, so dass eine Defektgleichung nach Kröger-Vink-Notation zur Beschreibung des Punktdefekts in Kristallen aufgestellt werden kann.



Die im Vergleich zum  $Zr^{4+}$ -Gitterplatz geringere Wertigkeit des  $Y^{3+}$  wird durch eine Sauerstoffleerstelle  $V_{\ddot{O}}$  pro zwei Yttriumionen  $Y'_{Zr}$  kompensiert. Demnach ist die Konzentration der Sauerstoffleerstellen halb so groß, wie die Konzentration des Dotierelements [43]. Wegen der hohen Konzentration von Leerstellen ist im Fall von 8YSZ die Ionenleitfähigkeit unabhängig vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und steigt aufgrund der Beweglichkeitszunahme exponentiell mit der Temperatur. Die thermische Ausdehnung des Materials bis 800 °C ist mit  $\alpha_{TEC} = 10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  beziffert [44].

Vielversprechende Alternativen zum YSZ bieten Scandium-dotiertes Zirkoniumdioxid (ScSZ) oder Ytterbium-dotiertes Zirkoniumdioxid (YbSZ), wie in Abb. 2.3 exemplarisch vorgestellt wird. Es muss jedoch stets ein Kompromiss der angestrebten Eigenschaften, wie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der mechanischen Bruchfestigkeit und der ionischen Leitfähigkeit in Betracht gezogen werden.

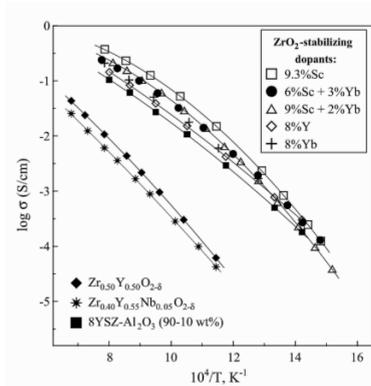


Abb. 2.3 Absolute Leitfähigkeit unterschiedlicher Elektrolytmaterialien über die reziproke Temperatur [45]

### Kathode

Die Kathodenreaktion beruht auf der elektrochemischen Umsetzung von Sauerstoff in der elektrochemisch aktiven Zone, der Dreiphasengrenze von Gas/Elektrolyt/Elektrode (3PG), und folglich auf der Bereitstellung von Elektronen zur Reduktionsreaktion. Hierbei können die Kathodenwerkstoffe in zwei relevante Gruppen unterteilt werden, die in Abb. 2.4 dargestellt sind.

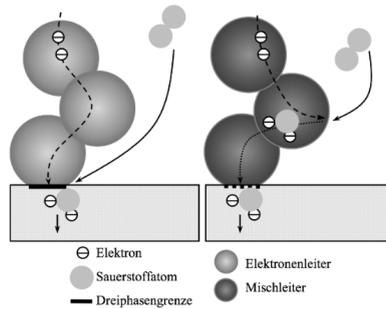


Abb. 2.4 Elektrochemische Umsetzung von Sauerstoff und elektrochemisch aktive Zonen bei unterschiedlichen Kathodenwerkstoffen: links, rein elektronisch leitendes Material, rechts, gemischt leitendes Material.

Im Fall von rein elektronisch leitenden Kathoden kommen Metalloxide, wie LSM ( $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3-\delta}$ ) zum Einsatz, wobei das Lanthanmanganat zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit mit Strontium dotiert wird. Hierbei ist die elektrochemische Reaktion auf die 3PG zwischen Gasphase, Elektrolyt und Kathode beschränkt. Durch Bildung von Lanthanzirkonaten an der Grenzfläche zum Elektrolyten kann es jedoch zu einer Verschlechterung der elektronischen Leitfähigkeit und der 3PG-Kinetik kommen [46]. Mischleitende Werkstoffe bestehen ebenfalls aus Metalloxiden, wobei sich Strontium-dotierte Lanthancobaltite (LSC,  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ ) bzw. Lanthancobaltferrite (LSCF,  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta})$ ) durchgesetzt haben. Bei geringen Temperaturen bestimmt die Kinetik der Sauerstoffreduktion die Leistung der Kathode. LSCF fungiert gleichzeitig als Elektronen- und Ionenleiter, wobei es eine hohe katalytische Aktivität zur Sauerstoffreduktion besitzt. Durch den Zusatz von Eisen erfolgt eine bessere Abstimmung der Ausdehnungskoeffizienten und zudem wird der Oberflächenaustauschprozess gefördert [47]. Jedoch wird auch hier die Bildung von isolierenden Phasen durch Reaktion mit YSZ aus dem Elektrolyten beobachtet, was eine zusätzliche Diffusionsbarriereschicht (DBL), z.B. aus Gadolinium-dotierten Ceroxid, erfordert [48, 49].

#### Anode

Die Anodenfunktion beruht auf der Umsetzung des Brenngases in der elektrochemisch aktiven Zone und den darauffolgenden effizienten Abtransport der gebildeten Elektronen in den äußeren Stromkreis. Die Oxidation des Brenngases erfolgt klassisch an der 3PG von Anode, Elektrolyt und Gasraum. Auf Grund der oxidierenden Atmosphäre werden kathodenseitig nur Metalloxide eingesetzt. Da auf der Anodenseite jedoch eine reduzierende Atmosphäre vorherrscht, ist es möglich Metalle als Elektrodenmaterial einzusetzen. Da hierbei auch eine Resistenz des Werkstoffs gegen Hochtemperaturkorrosion gegeben sein sollte, wird am häufigsten Nickel als kostengünstiges Anodenmaterial eingesetzt. Zusätzlich äußert Nickel eine hohe katalytische Aktivität hinsichtlich des Umsatzes von Wasserstoff und der Dampfreformierung [50]. Nickel allein würde jedoch bei den Betriebstemperaturen durch thermisch aktivierte Eigendiffusion seine poröse Struktur, die eine Anforderung an das Elektrodenmaterial ist, verlieren. Des Weiteren ist der Ausdehnungskoeffizient bei  $800\text{ °C}$  mit  $\alpha_{\text{TEC}} = 18,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  inkompatibel mit den gängigen Elektrolytmaterialien [51].

Um die Anforderungen einer Anode zu erfüllen, wird demnach das Konzept der Kompositanode eingesetzt, das sowohl eine elektronisch leitfähige als auch ionisch leitfähige Phase besitzt und als Cermet (*Ceramic Metal*) bezeichnet wird. Der sich daraus ergebende Reaktionsablauf wird in Abb. 2.5 schematisch beschrieben.

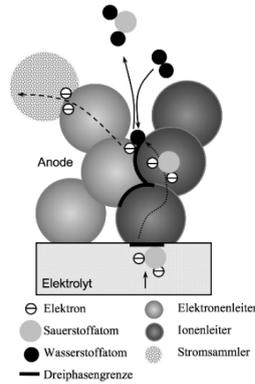


Abb. 2.5 Schematische Darstellung einer Cermet-Anode mit auftretendem Stoff- und Ladungstransport

Als keramische Phase wird häufig 8YSZ eingesetzt, das bereits für den Elektrolyten verwendet wird. Die keramische Phase stabilisiert die Mikrostruktur und erhöht die Anzahl der Dreiphasengrenzen. Die metallische Phase dient der Katalyse für die Brenngasoxidation und der Elektronenleitung. Für die Elektronenleitung ist eine durchgehende Nickelmatrix in der Anode essentiell, um das gesamte elektrochemisch aktive Volumen nutzen zu können. In dem Kontext ist der Begriff der Perkolationschwelle bekannt, die den maximalen Anteil der keramischen Phase bestimmt. Wird die Perkolationschwelle unterschritten, hat dies auf Grund elektronisch isolierter Zonen einen starken Abfall der Leitfähigkeit, eine Zunahme des Polarisationswiderstands und des ohmschen Widerstands zur Folge. Es stehen in dem Fall nur wenig elektrisch versorgte 3PG zur Verfügung.

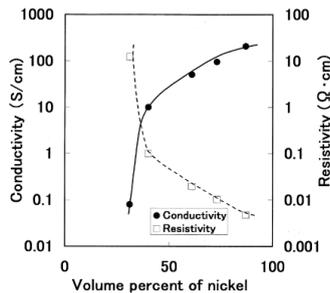


Abb. 2.6 Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit (S/cm) und des ohmschen Widerstands (Ω-cm) einer Cermet-Anode von dem Verhältnis zwischen Nickel (Gemittelter Partikeldurchmesser  $d = 1 \mu\text{m}$ ) und YSZ ( $d = 0,1 \mu\text{m}$ ) [50]

Demnach wird stets ein Kompromiss zwischen der Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der elektronischen Leitfähigkeit und der gewünschten Mikrostruktur getroffen. Somit variiert der Nickel Volumenanteil für klassische Kompositanoden üblicherweise zwischen 50 und 80 %. Hierbei wird die Perkolationschwelle gewährleistet, der metallische Anteil ist hoch genug für eine ausreichende Leitfähigkeit und der ohmsche Widerstand ist vernachlässigbar. Typischerweise werden die Ni/YSZ-Cermets über NiO hergestellt, wobei die Anode durch Reduktion von NiO zu Ni im erstmaligen Betrieb aktiviert wird. In Abb. 2.7 links wird die thermische Ausdehnung von unterschiedlichen Cermets dargestellt, wobei die gängigen Bedingungen einer Sinterung in Luftatmosphäre (mit NiO als Edukt/Produkt) dargestellt werden. In Abb. 2.7 rechts hingegen wird durch eine Sinterung in reduzierenden Bedingungen die erstmalige Aktivierung der Anode simuliert, wobei eine Reduktion des NiO (Edukt) zu Nickel (Produkt der Sinterung) stattfindet.

Dieser Reduktionsprozess geht mit einer Volumenänderung von ca. 40 % einher und bestimmt die endgültige Porosität der Anodenstruktur. Die Reduktion findet in einem Temperaturbereich zwischen 290 und 550 °C statt [52].

Beim metallgestützten Zellkonzept wird reines Ni im Cermet eingesetzt, da auf Grund des metallischen Substrats die Sinterung der Anode nur in reduzierender Atmosphäre stattfinden kann. Diese Umstände bedingen u.a. eine geschickte Pulverauswahl hinsichtlich Korngröße und Partikelgrößenverteilung, um die gewünschte Mikrostruktur nach dem Sintern zu erzielen.

Ein großer Nachteil von Ni/YSZ-Anoden ist das Degradationsverhalten durch den hohen Anteil von Nickel, was im weiteren Teil der Arbeit im Detail diskutiert wird und eine Evaluierung von alternativen Anodenwerkstoffen notwendig macht.

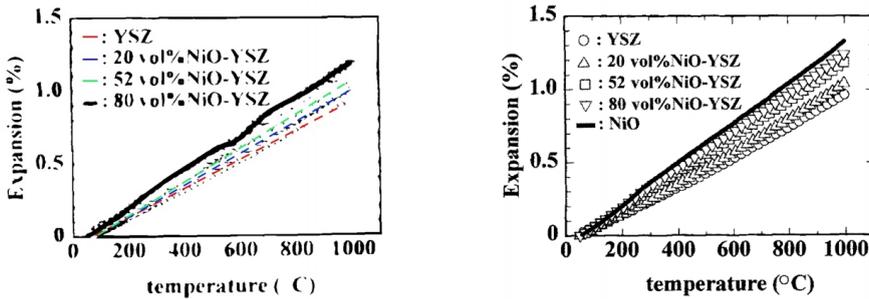


Abb. 2.7 Thermische Ausdehnung von YSZ, NiO/YSZ-Komposit und NiO in H<sub>2</sub> (links, farbliche Linienführung erweitert; ab 500 °C wird der gemittelte TEC-Wert von Ni/NiO dargestellt) und Luft (rechts) [52]

Im Gegensatz zu den elektroden- oder elektrolytgestützten Konzepten, wird bei der metallgestützten Brennstoffzelle als tragende Struktur ein metallisches Substrat eingesetzt, das die Stabilität des Zellverbunds gewährleistet. Dies ist auch ausschlaggebend für die Herstellungsrute. Das Substrat muss auf Grund des großen Mengenanteils geringe Herstellungskosten verursachen, eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen und mit großer Porosität eine ausreichende Gasdiffusion ermöglichen. Da die offene Porosität im Gegensatz zur Stabilität steht, muss erneut ein Kompromiss zwischen Porengrößen und mechanischer Bruchfestigkeit gefunden werden. Üblicherweise werden ferritische Stähle eingesetzt, die nicht nur kostengünstig sind, sondern auch schnelle Temperaturwechsel vertragen und Stabilität bei Thermozyklierung bieten. Ein weiteres Kriterium ist die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Wasserdampfpartialdrücken und die Anpassung an die Anode hinsichtlich thermischer Ausdehnung, weswegen der Einsatz von hochchromhaltigen Eisenbasislegierungen mit 20 bis 26 wt.% (Gewichtsprozent) Chrom attraktiv ist.

## 2.4 Spezifische Eigenschaften des Werkstoffs GDC

### 2.4.1 Elektronische und ionische Mischleitung: Defektchemie

Für eine Vielzahl von technischen Anwendungen spielt sowohl die ionische als auch die elektronische Leitfähigkeit oxidischer Funktions-Werkstoffe eine entscheidende Rolle. Speziell in Festoxid-Brennstoffzellen werden diverse leitfähige Keramiken eingesetzt, wobei generell hohe Leitfähigkeiten erwünscht sind um einen möglichst niedrigen Innenwiderstand der Zelle zu erzielen.

Die Leitfähigkeit  $\sigma_i$  einer Ladungsträgerspezies  $i$  hängt von der Konzentration des Ladungsträgers  $c$  und seiner Beweglichkeit  $u$ , sowie der Ladungszahl  $z$  und der Faraday Konstante ab [53].

$$\sigma_i = |z| \cdot F \cdot c \cdot u \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  eines Materials mit mehreren mobilen Ladungsträgern ist die Summe der Teilleitfähigkeiten.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (\text{Gl. 2.11})$$

In kristallinen Festkörpern stellen Ladungsträger oft Abweichungen vom idealen Kristallgitter in Form von Punktdefekten, d.h. Gitterfehlstellen, dar. Die Bildung dieser Defekte ist im Sinne eines thermodynamischen Gleichgewichts ein reversibler Prozess und führt durch Unordnung der Struktur zu einer Erhöhung der Entropie des Systems. Diese Fehlordnung ermöglicht es z.B. Ionen sich durch den Festkörper zu bewegen, wodurch ionische Leitfähigkeit ermöglicht wird. Bei der Ausbildung von geladenen Defekten spielt der Grundsatz zur Erhaltung der Elektroneutralität eine tragende Rolle, sodass die Ladung jeder Fehlstelle im Kristallgitter kompensiert werden muss.

Der einfachste Punktdefekt ist auf die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in der Kristallstruktur, durch Ausbau eines Ions, also Erzeugung einer Leerstelle ( $V$ , *Vacancy*) bzw. Einbau von überschüssigen Atomen ins Zwischengitter ( $i$ , *Interstitial*), zurückzuführen. Diese Fehlordnung wird dann als Schottky- bzw. Frenkel-Fehlordnung bezeichnet [54].

In der Regel werden solche Punktdefekte durch eine einheitliche Schreibweise, mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation, wiedergegeben. Jedes Element der Kristallstruktur wird zusätzlich zu seiner relativen Ladung (Exponenten) auch mit der jeweiligen Ladungsdifferenz zum ideal besetzten Gitterplatz (Indizes) bezeichnet. Die Defektart selbst wird zuerst benannt und durch das chemische Formelzeichen dargestellt bzw. im Fall von Leerstellen werden diese als  $V$  bezeichnet. Zwischengitterplätze werden im Index mit  $i$ , relative positive Ladungen mit  $\circ$ , negative Ladung mit  $'$  und neutrale Ladung mit  $x$  gekennzeichnet. Gitterdefekte werden chemischer Spezies, wie Atomen oder Ionen, gleichgesetzt.

#### 2.4.2 Einfluss des $p(\text{O}_2)$ auf die elektrochemischen Eigenschaften

Eine Variation der Fehlordnung eines Festoxids und somit Manipulation der Leitfähigkeitseigenschaften, kann unter anderem über Dotierung oder Variation der Temperatur erreicht werden, jedoch wird sie im Fall von Ceroxid auch maßgeblich vom äußeren Sauerstoffpartialdruck  $p(\text{O}_2)$  beeinflusst [55]. Bei geringen  $p(\text{O}_2)$  entsteht ein Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas und es kommt auf Grund des Gradienten im elektrochemischen Potential zusätzlich zur Desintegration von Sauerstoffionen aus dem Kristallgitter. Hierbei entstehen zur Ladungskompensation der Elektronen vermehrt Sauerstoffleerstellen ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) [56]. Die Elektronen sind üblicherweise an den Cer-Ionen lokalisiert.

Ceroxide neigen demnach in Atmosphären mit geringem Sauerstoffpartialdruck zu einem Valenzwechsel von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$ . Die  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen werden nach Kröger-Vink-Notation mit  $\text{Ce}_{\text{Ce}}'$  bezeichnet, da es gegenüber dem Normalgitter eine negative Ladung trägt [56]. Die Defektreaktion in Kröger-Vink Notation lautet wie folgt [57]:

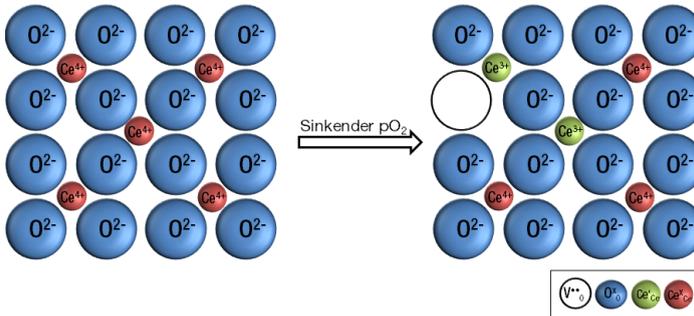
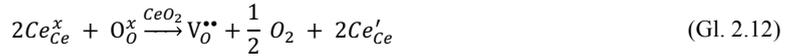


Abb. 2.8 Defektreaktion durch partielle Reduktion von Ceroxid

Aus (Gl. 2.13) kann man entnehmen, dass die Konzentration der  $Ce^{3+}$ -Ionen auf  $Ce^{4+}$ -Gitterplätzen halb so hoch ist wie die Sauerstoffleerstellenkonzentration.

$$2 [V_O^{**}] = [Ce'_e] \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Um nun die Abhängigkeit der Konzentration des reduzierten Cers von dem Sauerstoffpartialdruck und folglich die Anzahl der Sauerstoffleerstellen zu bestimmen, kann das Massenwirkungsgesetz (Gl. 2.14) angewendet werden.

$$K = \frac{(a_{Ce'_e})^2 \cdot a_{V_O^{**}} \cdot \sqrt{a_{O_2}}}{(a_{CeCe_x^x})^2 \cdot a_{O_0^x}} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Unter der Annahme, dass Sauerstoff sich bei hohen Temperaturen wie ein ideales Gas verhält und die Konzentrationen von  $CeCe_x^x$  und  $O_0^x$  konstant sind, und die Konzentration von  $Ce'_e$  und  $V_O^{**}$  vergleichsweise sehr gering ist, kann das Gleichgewicht folgendermaßen vereinfacht werden:

$$K = [Ce'_e]^2 \cdot [V_O^{**}] \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Mit (Gl. 2.13) kann das Gleichgewicht weiterhin ausgedrückt werden als

$$K = \frac{1}{2} [Ce'_e]^3 \cdot p(O_2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Es zeigt sich also, dass sowohl die Leerstellenkonzentration als auch die Konzentration der Cer(+III)-Spezies proportional zu  $p(O_2)^{-1/6}$  ist. Dieser Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffpartialdruck und der Stöchiometrie des Ceroxids kann bereits mit experimentellen Daten belegt werden, wie in Abb. 2.9 (links) mittels einer logarithmischen Auftragung ( $\log x = -y$  mit  $x = 10^{-y}$ ) zusammengefasst ist.

Für geringe Abweichungen von der Stöchiometrie in  $CeO_{2-x}$  ( $x > 1,9$ ) trifft auf die in Abb. 2.9 (links) theoretisch berechnete Proportionalität demnach eine Steigung von  $-1/6$ , zu. Diese Näherung versagt jedoch bei zunehmender Defektkonzentration. In Abb. 2.9 (rechts) ist die Linearität für eine Stöchiometrie  $x < 1,9$  nicht mehr gegeben. Für undotiertes  $CeO_2$  ist bei starker Unterstöchiometrie auch die Umwandlung in Phasen wie  $Ce_7O_{12}$  möglich, dieser Fall trifft jedoch für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stöchiometrien nicht zu [58].

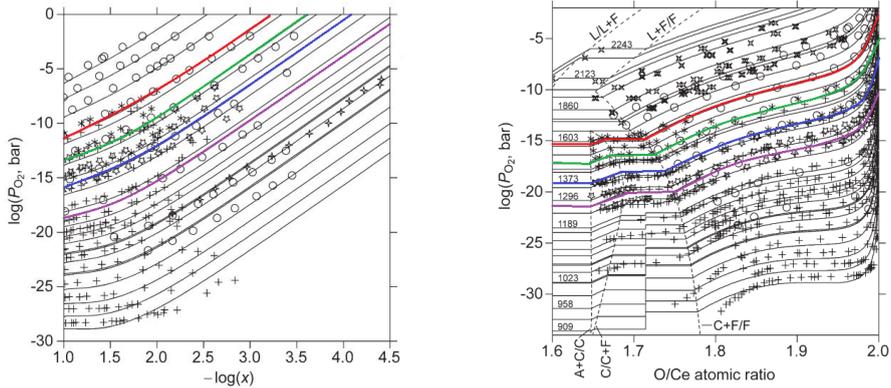


Abb. 2.9 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Stöchiometrie von undotiertem  $\text{CeO}_{2-x}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für geringe Abweichung von der Stöchiometrie  $x > 1,9$  (links), Gleichgewicht des Sauerstoffpartialdrucks über  $\text{CeO}_x$  für Atomverhältnisse von  $1,6 < \text{O/Ce} < 2,0$  (rechts). Temperatur: 1573 K (rot), 1473 K (grün), 1373 K (blau), 1273 K (violett), übernommen aus [58] (farbliche Markierungen nachträglich hinzugefügt)

Ceroxide zeigen bei hohen Temperaturen und geringen Sauerstoffpartialdrücken zusätzlich hohe elektronische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{el}} = 2,72 \text{ S cm}^{-1}$  (800 °C,  $p(\text{O}_2) = 10^{-15} \text{ atm}$ ) [56]. Es gilt die Auffassung, dass die n-Typ Leitfähigkeit auf einen Polaronentransport zurückzuführen ist. Wenn sich Elektronen durch ein Kristallgitter bewegen, wird auf Grund ihrer elektrischen Ladung die Umgebung polarisiert. Benachbarte Elektronen werden wegen elektrostatischer Abstoßung zurückgedrängt und positive Atomrümpfe stärker angezogen. Es entsteht eine Polarisationswolke, die sich mit dem Elektron bewegt und eine Erhöhung der effektiven Masse bewirkt. Dieses Phänomen tritt besonders in polaren Gittern mit unterschiedlichen Ionenladungen auf. Den Deformationen, die auf diese Weise erzeugt werden, ordnet man in theoretischen Annahmen selbstständige Quasiteilchen zu, die man als Polaronen, in dem Fall  $\text{Ce}'_{\text{Ce}}$ , bezeichnet [59]. Das zusätzliche Elektron der reduzierten Cer-Spezies ist nur leicht gebunden, daher im Gitter sehr mobil. Auf Grund der hohen Konzentration der quasifreien Elektronen, siehe (Gl. 2.13) verglichen mit  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  und der großen Massendifferenz, kann die elektronische Leitfähigkeit um Größenordnungen über der ionischen Leitfähigkeit ( $\sigma_{\text{ion}} = 0,07 \text{ S cm}^{-1}$ , 800 °C,  $p(\text{O}_2) = 10^{-15} \text{ atm}$ ) liegen [60].

#### 2.4.3 Einfluss der Dotierung auf elektrochemische Eigenschaften

Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Festoxiden mit Fluorit-Struktur  $\text{MO}_2$ , wie dem  $\text{CeO}_2$ , kann durch Dotierung mit aliovalenten Fremdionen verstärkt werden. Bevorzugt werden tiefer wertige Oxide der seltenen Erden, wie  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , als Dotierungsmittel eingesetzt. Eine Dotierung des Ceroxids führt durch Bildung von zusätzlichen Sauerstofflücken zu einer Erhöhung der Defektkonzentration. Die Defektreaktion im extrinsischen Ionenleiter kann folgendermaßen in Kröger-Vink-Notation ausgedrückt werden und ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt:

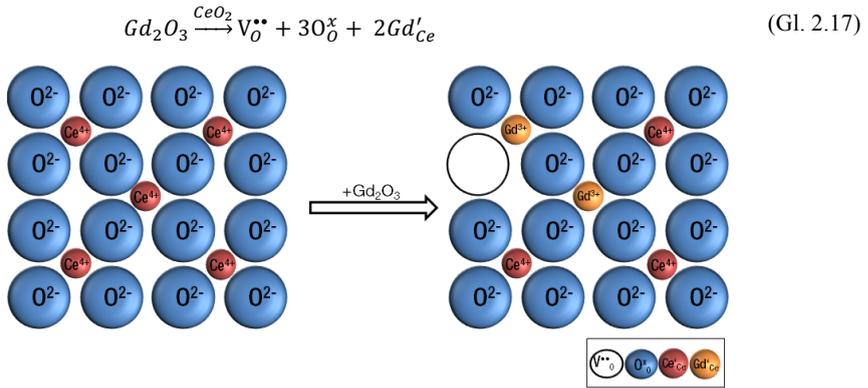


Abb. 2.10 Dotierung von Ceroxid mit Gadoliniumoxid, wobei eine Ausbildung von Sauerstoffleerstellen herbeigeführt wird

Sauerstoffionen bewegen sich über die Sauerstoffleerstellen entlang eines Potentialgradienten, wie auch bei Abb. 2.8 suggeriert wird. Daraus resultiert die ionische Leitfähigkeit als Ionenfluss. Eine Manipulation der Defektkonzentration im Festoxid, wird demnach durch Dotierung erreicht, so dass die Ionenleitfähigkeit maßgeblich steigt.

Bei hohen Temperaturen, insbesondere in reduzierenden Bedingungen, wird zusätzlich die zuvor beschriebene Reduktion von  $Ce^{4+}$  zu  $Ce^{3+}$  beobachtet. Die Dotierung und die Reduktion sind für die elektronische Hochtemperatur-Leitfähigkeit verantwortlich. Dieser Zusammenhang kann über die Abhängigkeit der Defektkonzentration im Bulk als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks anhand eines schematischen Brouwer-Diagramms erklärt werden. Abb. 2.11 kann in drei unterschiedliche Fehlordnungstypen eingeteilt werden, wobei der n-Typ auch als Donortyp und der p-Typ als Elektronen-Akzeptortyp bezeichnet wird. Mittig befindet sich die stöchiometrische Region, wobei das Verhältnis von Zwischengitterdefekten und Konzentration der Sauerstoffleerstellen nur durch die Dotierung des Metalloxyds und nicht durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst wird. Bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck, d.h. zunehmend reduzierenden Bedingungen, kann die Leerstellenkonzentration nicht mehr allein durch den Dotierungsgrad, also  $[Gd'_{Ce}]$ , ausgeglichen werden, so dass die auftretende Ladung durch Elektronen und einen Valenzwechsel kompensiert wird [61, 62]. Dies ist die Grundlage der elektronischen Leitfähigkeit von dotierten Ceroxiden.

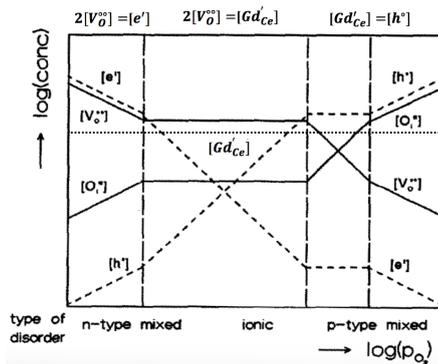


Abb. 2.11 Brouwer-Diagramm für ein  $D_2O_3$ -dotiertes Metalloxyd  $MO_2$ , [63](Ergänzungen hinzugefügt)

Im Rahmen dieser Arbeit sind Verhältnisse von hohen Sauerstoffpartialdrücken, also oxidierende Bedingungen, für den Fall von GDC nicht weiter relevant.

2.4.4 Einfluss der Defektchemie auf das Sinterverhalten

*Grundlagen des Sinterns*

Als Triebkraft zur Sinterung bezeichnet man die Verringerung der inneren und äußeren Oberflächen eines Grünkörpers unter thermischem Einfluss, was zur Abnahme der Oberflächenenergie und somit freien Enthalpie führt [64]. Der Körper besitzt im grünen Zustand, also als poröser gepresster Pulverkörper, eine definierte Gründichte. Im Zuge der Sinterung führt die Zunahme der Kontaktpunkte und -flächen zwischen den einzelnen Körnern zur Ausbildung eines festen Körpers mit definierter mechanischer Stabilität. Zusätzlich wird durch Verringerung der Dichte die Form des Produkts verändert, was als Schwindung bezeichnet wird. Weiterhin kann ein Sinterprozess einen Phasenübergang verursachen oder optische, mechanische und elektrische Eigenschaften beeinflussen. Alle diese Einflüsse definieren die Mikrostruktur und chemisch-physikalischen Eigenschaften des gesinterten Produkts [65].

Bei der Festphasensinterung erfolgt die Verfestigung des Pulverkörpers ohne Übergang in die flüssige Phase, somit liegt die Sintertemperatur stets unterhalb der Schmelztemperatur bzw. des eutektischen Punkts (Schnittpunkt von Solidus- und Liquiduslinie in einem Phasendiagramm) [66].

Die Verdichtung der Struktur und Verringerung der Porosität erfolgt in der Festphase auf atomarer Ebene durch Diffusion. Grundsätzlich findet die Sinterung eines Grünkörpers bei hohen Temperaturen, von der auch die Sinterrate abhängt, statt, die in der Regel um einen Faktor 0,5 bis 0,8 geringer ist als die Schmelztemperatur des Materials [66].

Der Sinterprozess kann auf Grund unterschiedlicher Materialtransportmechanismen in insgesamt drei Phasen unterteilt werden: das Anfangsstadium, das mittlere Schwindungsstadium und das Endstadium. In der Regel wird der Verdichtungsverlauf, in Form der relativen Dichte oder relativen Schwindung, als Funktion der Temperatur bzw. der Zeit betrachtet.

In der vorliegenden Arbeit wird der Sinterungsprozess als Schwindung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ausgewertet, wobei die lineare Schwindung als Quotient der absoluten Längenänderung  $\Delta l$  und der Probenausganglänge  $l_0$  ermittelt wird:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \tag{Gl. 2.18}$$

Die auftretende Diffusion kann verschiedene Formen annehmen und somit unterschiedliche Transportwege ermöglichen. Hierbei sind Diffusion entlang der Korngrenzen, Diffusion im Bulk, Oberflächendiffusion oder die Gasphasendiffusion bekannt. Bei steigender Zahl von Leerstellen im Kristallgitter, nimmt das Ausmaß der Diffusion zu. Oberflächenenergetische Betrachtungen haben gezeigt, dass die konkave Krümmung einer Oberfläche zur dortigen Anreicherung von Leerstellen führt.



Abb. 2.12 Links: Unterschiedliche Materialtransportwege zum Sinterhals: Der Transport kann über Oberflächendiffusion (2), Volumendiffusion, ausgehend von der Oberfläche (3) oder Korngrenze (4) und als Grenzflächendiffusion (5) entlang einer Korngrenze stattfinden; Rechts: Drei-Kugel-Modell mit nichtlinearer Ausgangsanordnung (b), die sich entweder zur Großwinkelkorngrenze (a) oder Kleinwinkelkorngrenze entwickeln kann [66]

Zur konvexen Oberfläche bzw. zur Position im Bulk entsteht somit ein Konzentrationsgefälle. Der Sinterprozess beginnt am Kontaktpunkt zweier benachbarter Partikel, wobei sich Sinterhalse, also konkave Festkörperübergänge, bilden, was folglich zu einem Diffusionsfluss von Materie zur

Kontaktfläche führt. Dieses Phänomen kann mittels zweier Ansätze beschrieben werden, wobei einerseits das Sinterhalswachstum ohne Schwindung und andererseits mit Schwindung betrachtet wird. In Abb. 2.12 (links) ist die schematische Darstellung von möglichen Materialtransportwegen zum Sinterhals gegeben. Bei der Oberflächendiffusion wird äquatoriales Material abgetragen und diffundiert an die Sinterhalse. Diffusionswege 2 und 3 haben keine Schwindung zur Folge, da sich zwar die Gestalt der Pore ändert, jedoch das Gesamtvolumen unverändert bleibt. Bei 4 und 5 hingegen ist Schwindung zu beobachten, da sich die Teilzentren nähern und die Porenoberfläche verringert wird. Dieser Vorgang ist auf Diffusion von Leerstellen zur Grenzfläche zurückzuführen, die der Diffusion von Atomen entgegengesetzt ist. Diffusion aus der Gasphase im Porenraum (1) ist theoretisch möglich, für Keramiken jedoch unüblich.

Die Teilchenorientierung wird als weiterer Bestandteil des Anfangsstadiums erwähnt [66]. Hierfür wird ein Drei-Kugel-Modell vorgestellt, siehe Abb. 2.12 rechts. Auf der einen Seite kann bei nichtlinearer Teilchenanordnung der Winkel  $\alpha$  beim Sintern vergrößert werden, wodurch die Streckung den Abstand der äußeren Partikel vergrößert und sich die Schwindung verringert. Auf der anderen Seite kann eine Umordnung nach kleinerem Winkel erfolgen, wodurch eine schnelle Näherung der Partikel und die Entwicklung von Kleinwinkelkorngrenzen zu beobachten ist. Hierdurch steigt die Sintertendenz, jedoch können zeitgleich Spannungen im System entstehen [66].

In realen Pulverpackungen sind die Prozesse durch irreguläre Partikelformen und Anisotropie jedoch nicht abzugrenzen. D.h. anfangs erfolgt ein schneller Verdichtungsprozess durch das Sinterhalswachstum, das anschließend durch Auftreten von Umlagerungsprozessen und folglich Porenwachstum verlangsamt wird. Die Mikrostruktur zeigt demnach durch Teilchenumlagerung entstandene verschlankte Partikelketten mit hoher Dichte neben vergrößerten Porenräumen. Das Anfangsstadium führt somit zwar zu einer Verfestigung des Grünkörpers, ist jedoch zeitgleich mit geringer Gesamtschwindung verbunden.

Infolge von Temperaturerhöhung nähern sich im Zwischenstadium die Teilchenzentren weiter an, die Sinterhalse wachsen und zunehmend werden neue Korngrenzen ausgebildet. Im Gegensatz zur zuvor dominierenden Oberflächendiffusion bzw. Volumendiffusion entlang der Oberfläche, herrschen nun Korngrenzendiffusion und Bulkdiffusion vor. Das Materialgefüge unterliegt auch einer starken Verringerung der Porosität, während bei Porenvereinigung auch größere Poren bestehen bleiben können. Die zuvor genannten Modelle reichen nun nicht mehr aus, um dieses Schwindungsverhalten zu beschreiben, da die Porositätsabnahme und das Kornwachstum eine tragende Rolle spielen. Es wurden unter anderem Porenstrukturen angenommen, die sich vorerst entlang gemeinsamer Partikelkanten schlauchartig entwickeln, wobei die Leerstellen von der Oberfläche zur Korngrenze diffundieren. Dieser Transportprozess ist deutlich schneller als die Bulkdiffusion zur Oberfläche [67]. Das Zwischenstadium ist zum Großteil für die Schwindung des Grünkörpers verantwortlich und definiert weitgehend die Eigenschaften des gesinterten Probenkörpers [65].

Das Endstadium ist von Porenschluss, allgemein geringer Triebkraft zur weiteren Verdichtung und Kornwachstum geprägt, da bereits die Verkleinerung der Poren zu einer starken Verringerung der freien Oberflächen geführt hat. Es sind keine offene Porosität, sondern isolierte Poren oder Einschlüsse von Atmosphärgas, vorzufinden. Viele Poren befinden sich an Korngrenzen, was deren Mobilität senkt. Ein energetisch günstigerer Zustand wird erreicht, wenn die Korngrenze sich löst und die Pore in das Korninnere verschoben wird. Die im Bulk befindliche Poren können nun durch Volumendiffusion geschlossen werden, d.h. die oberflächennahen Leerstellen diffundieren ins Korninnere mit Gegendiffusion von Atomen, während an Korngrenzen gelegene Poren über Grenzflächendiffusion schwinden.

*Spezifisches Sinterverhalten von GDC unter reduzierenden Bedingungen*

Ein weiteres bisher nicht diskutiertes Resultat der Defektreaktion von Cer ist die Aufweitung des Kristallgitters [56]. Als mögliche Ursachen hierfür wurden erstens, die unterschiedlichen Volumina einer Sauerstoffleerstelle und des einzelnen Sauerstoffions, und zweitens die unterschiedlichen Atomradien des  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Ce}^{3+}$  vorgeschlagen. Modellberechnungen zeigen jedoch unter Einführung des Konzepts von Leerstellenradien, dass der Radius einer Sauerstoffleerstelle mit  $1,16 \text{ \AA}$  signifikant kleiner als der eines Sauerstoffions mit  $1,38 \text{ \AA}$  ist [68]. Die chemische Expansion ist demnach auf den größeren Ionenradius von  $\text{Ce}^{3+}$  ( $1,14 \text{ \AA}$ ) im Gegensatz zu  $\text{Ce}^{4+}$  ( $0,97 \text{ \AA}$ ) und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Defekten und benachbarten Atomen zurückzuführen [69]. Die Volumenänderung, auch als chemische Expansion bezeichnet, resultiert aus dem Sauerstoffein- und ausbau und kann in Abhängigkeit von der Probengeometrie Gitterspannungen induzieren, die zu mechanischem Versagen der Keramik führen können, siehe Abb. 2.13.

Die Dotierung mit  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  hat neben der Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit auch in diesem Kontext einen Vorteil, da es die Redoxstabilität des Wirtsgitters nachweislich erhöht. Die Reduktion des Cers und somit Deformation des Kristallgitters findet bei reduzierenden Bedingungen demnach in geringerem Ausmaß statt, da der Potentialgradient durch die Dotierung abgeflacht wird [61].

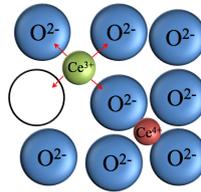


Abb. 2.13 Unterschiedliche Leerstellen- und Ionenradien können Ursache der chemischen Gitterexpansion sein, die eine mechanische Belastung des Probenkörpers bedeuten kann

Dies gilt jedoch nur für einen Dotierungsgrad bis 10 mol%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in  $\text{CeO}_2$ . Darüber hinaus wird das Metalloxid in reduzierender Atmosphäre zunehmend mechanisch instabil [70]. Als Ursache für die zunehmende Instabilität wird eine Veränderung der thermodynamischen Eigenschaften mit steigendem Gadolinium-Gehalt vermutet. Mit abnehmendem Durchschnitt der Wertigkeiten der Ionen und Zunahme der Gitterkonstante, wird die Bindungsenergie im Gitter geschwächt, was zur Verringerung der mechanischen Stabilität führt [71]. Es liegt die Vermutung nahe, dass mit steigender Defektkonzentration die Leitfähigkeit zunimmt. Im Fall von Fluorit-basierten Systemen steigt die Leitfähigkeit mit dem Dotierungsgrad jedoch nur bis zu einem definierten Maximum und verringert sich bei weiterer Dotierung. Dies ist mit sich gegenseitig aufhebenden Effekten begründet: Mit steigender Anzahl der Leerstellen, verringert sich die Leerstellenmobilität auf Grund steigender Aktivierungsenergie für Ionenmigration.

Zusätzlich erhöht sich auf Grund der Reduktionsreaktion der Diffusionskoeffizient der Cerionen. Die durch den Valenzwechsel von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  generierten elektronischen Defekte spielen eine tragende Rolle bei allen auftretenden Phänomenen der Festkörperdiffusion, einschließlich Verdichtungsverhalten und Partikelwachstum. Während GDC-basierte poröse Substrate bei isothermer Sinterung in Luft thermodynamisch stabil sind, wird in reduzierter Atmosphäre die Ionendiffusion durch das Kristallgitter erleichtert und somit eine Verdichtung der Mikrostruktur mit Sinterbeginn bei Temperaturen  $<1000 \text{ °C}$  herbeigeführt [72, 73]. Während des Sinterprozesses wird die Viskosität von keramischen Materialien in Einklang mit der Festkörperdiffusion, die thermisch aktiviert ist, beeinflusst. Es werden in der Literatur für Sinterung in Luft und  $\text{H}_2$  unterschiedliche Festkörperdiffusionsprozesse vermutet, da die Keramik in Abhängigkeit von der Atmosphäre unterschiedliches viskoses Verhalten äußert. Es wurde ebenso eine hohe Aktivierungsenergie für den Diffusionskoeffizienten für den Verdichtungsprozess

beobachtet, was darauf hindeutet, dass bei reduzierender Sinterung sowohl Gitterdiffusion als auch Diffusion entlang der Korngrenzen aktiv sind [73].

In der Literatur wird vermehrt von einem Verlust der mechanischen Integrität bei dicht gesintertem Bulkmaterial (1500 °C, 2 h, Luft-Atmosphäre) und anschließender Auslagerung in reduzierender Atmosphäre (10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 1000 °C) berichtet [74, 75]. Die Schäden konnten durch anschließende Reoxidation teilweise regeneriert werden. Das weist auf einen direkten Zusammenhang mit dem Sauerstoffionenausbau bei geringen Sauerstoffpartialdrücken und konsekutiver Reduktion von Cer hin. Der im dichten Material entstehende Spannungsriss propagiert entlang vereinzelter Korngrenzen und bildet hierbei vereinzelte Bruchlinien. Dieser Vorgang kann in mehrere Einzelschritte unterteilt werden. Zuerst wird die exponierte Bulkoberfläche reduziert, was zum Auftreten von lokalen Spannungen an den oberflächennahen Korngrenzen führt. Die Spannungen sind die Folge von lokaler Gitterexpansion bedingt durch den Valenzwechsel von Cer. Die Spannungen drücken die Körner somit auseinander und da dies nur auf isolierte Zentren beschränkt ist, entsteht ein Keil im dichten Bulkmaterial. Dadurch wird weiteres Material der reduzierenden Atmosphäre exponiert und der Prozess setzt sich kontinuierlich fort [73]. Das Phänomen wurde jedoch bisher ausschließlich für dichte Bulkmaterialien beschrieben, wonach eine Relevanz für feinkörnige poröse Materialien nicht nachgewiesen ist [74].

In einer feinkörnigen porösen Mikrostruktur mit hohem metallischem Anteil, für deren Einsatz das GDC in der MSC-Anode gedacht ist, muss dieser nicht Effekt nicht zwangsläufig eintreten. Für Cermets ist es charakteristisch, dass die spröde keramische Phase in der duktilen metallischen Phase dispergiert ist. Einerseits ist das Potential von großflächigen Spannungsverhältnissen bei hoher Porosität der Mikrostruktur gering, andererseits können auftretende Spannungen teilweise durch die Duktilität der metallischen Komponente kompensiert werden [66].

#### *Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die elektrochemischen Eigenschaften*

Die Annahme eines homogenen Festkörpers liegt der Diskussion der Leitfähigkeiten zu Grunde. Die im Folgenden diskutierten Strukturen werden jedoch größtenteils auf pulvermetallurgischem Wege mit Restporen und Korngrenzen durch Sinterung hergestellt. Daraus resultiert, anstelle eines idealen homogenen Festkörpers, ein polykristallines Gebilde, wobei eine breite Partikelgrößenverteilung der Pulverkörner auftreten kann. In der Nahordnung kann zwar weiterhin von dem Vorhandensein der Fluoritstruktur ausgegangen werden, jedoch treten in der Fernordnung Hindernisse wie Korngrenzen oder andere Segregationseffekte auf, die den Ladungstransport behindern. Das führt zu unterschiedlichen effektiven Leitfähigkeiten für die Übertragung von Ladungsträgern über die Korngrenzen (*Grain Boundary*) oder durch das homogene Korn.

## **2.5 Elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen und Funktionsschichten**

### 2.5.1 Theoretische Zellspannung

Die thermodynamischen Grundlagen und das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wurden eingangs bereits beschrieben. Auf Grund der Ladungstrennung im Betrieb baut sich entgegen dem chemischen Potential ein elektrisches Potential im Elektrolyten auf. Hierdurch stellt sich zwischen den Elektroden einer Brennstoffzelle die theoretische Zellspannung, auch Gleichgewichtsspannung genannt, ein. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie und den Gaspartialdrücken an den Elektroden, ergibt sich für  $U_{OCV}$  folgender Ausdruck, der als Nernst-Gleichung beschrieben wird [75]:

$$U_{OCV} = -\frac{\Delta G_0}{zF} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left( \frac{p_{H_2O, Anode}}{\sqrt{p_{O_2, Kathode} \cdot p_{H_2, Anode}}} \right) \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Hierbei ist  $\Delta G_0$  die freie Standardreaktionsenthalpie der Reaktion bei umgesetzter Ladungsmenge  $zF$  und entspricht der zuvor berechneten Gleichgewichtsspannung  $U_{OCV}$ . Diese wird im Realbetrieb durch die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta G$  beeinflusst, was durch den zweiten Term der Gleichung berücksichtigt ist. Dieser Term kann über das Massenwirkungsgesetz hergeleitet werden, wobei die Konzentration der Produkte im Zähler und die Konzentration der Edukte im Nenner in die Gleichung einfließen. Bei einer Betriebstemperatur zwischen 600 und 900 °C liegt die  $U_{OCV}$  im stromfreien Zustand im Wasserstoffbetrieb (1 % Befeuchtung mit  $H_2O$ ) zwischen 1,16 und 1,13 V. In der Praxis kann die  $U_{OCV}$  durch Leckagen und geringe Anteile elektronischer Leitfähigkeit im Elektrolyten geringer sein. Die OCV ist somit ein Maß für die Dichtigkeit des gesamten Systems. Unter Belastung reagieren Brennstoffzellen auf unterschiedliche Verlustmechanismen, die sowohl von der Temperatur als auch der Stromdichte abhängig sind. Durch Messung der Spannung als Funktion der Stromdichte wird die klassische U-I bzw. U-j-Kennlinie (Spannung gegen Strom bzw. Stromdichte) erhalten, die Aussagen zu den einzelnen Prozessen in der Zelle ermöglicht.

### 2.5.2 Verlustmechanismen der Brennstoffzelle

Im Lastbetrieb auftretende Verluste drücken sich als Überspannungen aus, so dass in Abhängigkeit von der Stromdichte die OCV vermindert wird. Diese Überspannungen werden auch als Polarisation der Elektrode bezeichnet. Zu den üblichen Polarisationsprozessen zählen die Aktivierungspolarisation oder Hemmungen im Ladungstransfer. Übergangswiderstände zwischen den Schichten resultieren auch in einer Polarisation der Elektroden. Bei einer Gasunterversorgung der Elektroden tritt letztendlich bei hohen Stromdichten die Diffusionspolarisation auf. Weiterhin werden ohmsche Verluste durch die verwendeten Materialien, primär im Elektrolyten, erzeugt.

#### *Aktivierungsverluste*

Die Aktivierungspolarisation  $\eta_{akt}$  entsteht durch kinetische Hemmungen der Elektrodenprozesse wie der Ad- und Desorption, Oxidation bzw. Reduktion der Prozessgase und ist demnach die Energiebarriere der elektrochemischen Reaktionen, was sowohl für die Anoden- als auch Kathodenreaktion gilt. Der langsamste Reaktionsschritt limitiert die Geschwindigkeit der Elektrodenkinetik bzw. der *Charge-Transfer* Reaktion, woraus die Aktivierungswiderstände entstehen und im Bereich kleiner Stromdichten den dominierenden Verlustbeitrag ausmachen. Der Betrag  $\eta_{akt}$  ist notwendig, um das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu bewegen. Die Aktivierung läuft mit einer definierten Geschwindigkeit ab, wobei hier eine oberflächenbezogene Umsatzgeschwindigkeit betrachtet wird. Wenn der ratenbestimmende Ladungstransfer über die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche abläuft, kann der Zusammenhang zwischen Strom und Überspannung mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden, wobei die Annahme einer Austauschstromdichte  $j_0$  gemacht wird [76].

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha \cdot zF \cdot \eta_{akt}}{R \cdot T} \right) - \left[ \exp \left( \frac{-(1 - \alpha) \cdot zF \cdot \eta_{akt}}{R \cdot T} \right) \right] \right] \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Der linke Term der Austauschstromdichte beschreibt die Hinreaktion (z.B.  $H_2$ -Oxidation bei der zwei Ladungen  $F$  übertragen werden), während der rechte Term die Rückreaktion (entsprechende Reduktion von  $2 H^+$ ) darstellt. Hierbei fließen die Aktivierungspolarisation  $\eta_{akt}$ , Temperatur  $T$ , Ladungsmenge  $zF$  und ein Symmetriefaktor  $\alpha$ , welcher die Symmetrie der Energiebarriere der Reaktion wiedergibt, in die Gleichung mit ein. Ein Symmetriekoeffizient von  $\alpha = 0,5$  bedeutet, dass Aktivierungsenergiebarriere der Reaktion symmetrisch ist. Die Austauschstromdichte der

Kathodenreaktion ist jedoch weitaus kleiner als die der Anodenreaktion, somit ist der Verlustbetrag von  $\eta_{Akt}$  in der Regel von der Kathodenaktivierung dominiert [77].

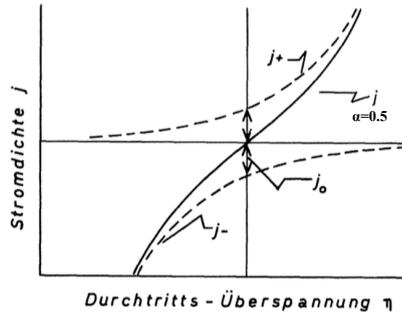


Abb. 2.14 Teilstromdichte  $j_+$ ,  $j_-$ , die Gesamtstromdichte  $j$  als Funktion der  $\eta_{akt}$  (Aktivierungspolarisation) von  $\alpha = 0,5$  [76]

Eine analytische Umformung des Butler-Volmer-Terms in eine Aktivierungspolarisation ist nicht möglich, weswegen in Abhängigkeit von der Stromdichte mit verschiedenen mathematischen Approximationen gerechnet wird, die hier jedoch nicht weiter beschrieben werden.

#### Ohmsche Verluste

Zu einem Großteil werden die ohmschen Verluste  $\eta_{ohm}$  überwiegend dem Widerstand  $R_{ion}$  beim Ionentransport im Elektrolyten zugeordnet. Zusätzlich treten auch Hemmungen des Elektronenflusses in den elektrisch leitenden Elementen  $R_{el}$  im gesamten System auf. Ohmsche Widerstände werden sowohl von der Zellgeometrie als auch der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit der Komponenten bestimmt. Zusätzlich steigen die ohmschen Verluste, wenn im Betrieb degradationsbedingt Fremdschichten gebildet werden und somit den Materialtransport behindern. Grundsätzlich gilt der  $\eta_{ohm}$  als zeitinvariant, er steigt mit der Stromdichte und folgt den Ohm'schen Gesetzen [75].

$$\eta_{ohm} = i \cdot (R_{ion} + R_{el} + R_k) = i \cdot R_{ohm} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Es ist jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit zu beobachten, die auf die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit zurück zu führen ist. Bei hohen Stromdichten kommt es häufig durch die entstehende Reaktionswärme zur Erwärmung des Systems, was wiederum die  $\sigma_{ion}$  erhöht und somit  $\eta_{ohm}$  verringert.

#### Verluste durch Gasdiffusionslimitierung

Die Diffusionspolarisation tritt auf, wenn die zugeführten Prozessgase schneller umgesetzt werden, als sie durch den nur endlich schnell ablaufenden diffusiven Materialtransport in die elektrochemisch aktive Zone zugeführt werden. Hierbei entsteht ein Konzentrationsgradient, der sich auf die lokalen Partialdrücke der Prozessgase auswirkt. Hierdurch wird nach (Gl. 2.19) ein Spannungsabfall verursacht. Mit steigender Stromdichte und Länge der Diffusionswege nehmen die Diffusionsverluste zu [76]. Unter anderem spielt hierbei die Mikrostruktur der Elektrode eine wichtige Rolle, da sich die Porosität, Porengröße und Tortuosität maßgeblich auf die Diffusion auswirken.

Mit Hilfe der Fick'schen Gesetze kann die Stromdichte  $j$  an der Elektrodenoberfläche bestimmt werden, wobei der Diffusionskoeffizient  $D$ ,  $c_b$  und  $c_{of}$  als Bulk- und Oberflächenkonzentrationen, und letztendlich  $d$  als Diffusionsschichtdicke mit in die Gleichung einfließen [76].

$$j = \frac{zF \cdot D \cdot (c_b - c_{of})}{d} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

Für den Grenzfall  $c_{of} = 0$ , was der maximalen Diffusionsrate entspricht, wird die Grenzstromdichte  $j_g$  erreicht. Nun wird ein Term aus dem Verhältnis von Bulk- und Oberflächenkonzentration gebildet, der nun in die konzentrationsabhängige Nernst-Gleichung eingesetzt werden kann.

$$\frac{c_{of}}{c_b} = 1 - \frac{j}{j_g} \quad (\text{Gl. 2.23})$$

$$\eta_{diff} = \frac{R \cdot T}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_g} \right) \quad (\text{Gl. 2.24})$$

### Gasumsatz und Befeuchtung

Mit steigender Stromdichte steigt der Ladungstransport durch die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen. Als Resultat steigt bei konstanter Prozessgaszufuhr proportional zur Stromdichte anodenseitig der  $p(\text{H}_2\text{O})$  an und kathodenseitig sinkt der  $p(\text{O}_2)$ . Dies wird als Gasumsatzeffekt bezeichnet, wobei sich das Partialdruckverhältnis in der Nernst-Gleichung ändert und bei hohen Stromdichten zur Verminderung der Zellspannung führt. Dieser Effekt kann zu einer weiteren Limitierung durch Gasdiffusion hinzugezählt werden. Aus mechanistischen Gründen ist die Befeuchtung des Brenngases u.a. bei Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen, eine Notwendigkeit. Die Menge an im Brenngas zugeführten  $\text{H}_2\text{O}$  beeinflusst zusätzlich das Partialdruckverhältnis in der Nernst-Gleichung und somit die OCV.

### 2.5.3 Kennlinien-Modell

Ein elektrochemisches Kennlinien-Modell setzt die Zellspannung  $U_{zelle}$  in Relation zum Strom bzw. zur Stromdichte. Hierbei wird der Einfluss der auftretenden Verlustmechanismen sichtbar. Die in 2.5.2 vorgestellten Verlustmechanismen skalieren nicht linear mit der Stromdichte und haben somit einen nichtlinearen Einfluss auf die thermodynamisch erreichbare Zellspannung  $U_{OCV}$ .

$U_{OCV}$  wird im Strombetrieb durch die Summe aller Verluste vermindert, so dass eine Zellspannung als Funktion der Stromdichte erhalten wird [75].

$$U_{zelle} = U_{OCV} - \sum_i \eta_i \text{ für } I > 0 \quad (\text{Gl. 2.25})$$

Ein schematischer U-j-Kurvenverlauf ist in Abb. 2.15 dargestellt.

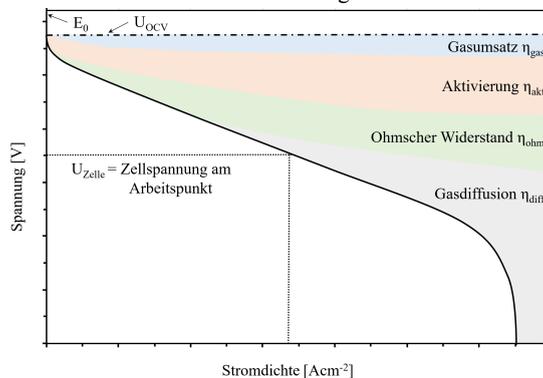


Abb. 2.15 Schematischer Verlauf einer U-j-Kennlinie mit auftretenden Verlustmechanismen

Unter Belastung werden die Partialdrücke der zugeführten Gase geringer und die Partialdrücke der Reaktionsprodukte steigen, wobei sich beides auf die Nernst-Gleichung auswirkt. Dies führt zu einer Polarisierung der Anode durch den Gasumsatz  $\eta_{gas}$ . Bei kleinen Stromdichten ist ein starker nicht linearer Spannungsverlust zu sehen, der charakteristisch für die Aktivierung der elektrochemisch

aktiven Zonen in beiden Elektroden ist. Ein weitgehend linearer Kurvenverlauf wird bei mittleren Stromdichten beobachtet, der durch den ohmschen Widerstand im Zellverbund geprägt wird. Bei hohen Stromdichten kann man einen rapiden Spannungsverlust beobachten der durch die Limitierung des Massentransports, d.h. Gasdiffusion, hervorgerufen wird.

### 2.5.4 Impedanzspektroskopie

Die Erstellung eines physikalisch-chemischen Modells für die Brennstoffzelle ermöglicht eine zielgerichtete Entwicklung hinsichtlich Leistung und Alterungsbeständigkeit. Hierfür ist es jedoch notwendig, die zur Polarisation und somit Absenkung der Leistung beitragenden Prozesse zu identifizieren. Mit Hilfe des Kennlinien-Modells können die grundlegenden Leistungseigenschaften einer Brennstoffzelle in ihrer Gesamtheit ermittelt werden. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie hingegen gibt einen analytischen Einblick in die Komplexität eines SOFC-Systems und kann somit zu einem tieferen Verständnis beisteuern.

In der Regel laufen innerhalb einer Brennstoffzelle chemische Reaktionen, physikalische Degradation und Transportprozesse sowohl seriell und als auch parallel ab, und führen so zu Spannungsverlusten. Die elektrochemische Charakterisierung mittels Strom-Spannungsmessungen wird als validierte Methode verwendet, um die Leistung von Einzelzellen zu beurteilen. Hierbei können jedoch nur begrenzt Informationen über Umfang und Eigenschaften der einzelnen Teilprozesse in den Komponenten der Verbundstruktur gewonnen werden. Zur Erörterung des Entwicklungspotentials der Anode wurde in der vorliegenden Arbeit eine impedanzspektroskopische Untersuchung ausschließlich der Anode in der Modellgeometrie einer symmetrischen Zelle durchgeführt. Auf diese Weise kann die Anode unabhängig von anderen Zellkomponenten betrachtet werden.

#### Die komplexe Impedanz

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine quasistationäre elektrochemische Charakterisierungsmethode, bei der dem zu untersuchenden System ein sinusförmiges Wechselstrom-Anregungssignal  $i(t)$  mit einer Modulationsamplitude  $i_0$  und einer Frequenz  $f$  bzw. Kreisfrequenz  $\omega$  aufgeprägt wird. Die resultierende Spannungsantwort  $u(t)$  entspricht ebenso einem sinusförmigen Kurvenverlauf mit derselben Frequenz, jedoch führt die Elektrochemie des untersuchten Systems zu einer Änderung der Amplitude  $u_0$  und einer Phasenverschiebung  $\varphi$ .

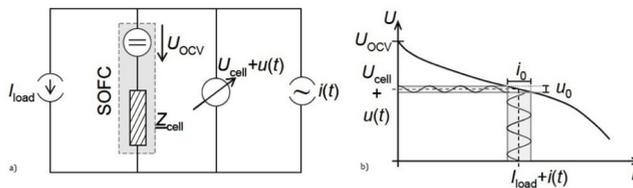


Abb. 2.16 a) Vereinfachter experimenteller Aufbau für Impedanzmessungen und b) korrespondierende Polarisationkurve [78]

In Abb. 2.16 ist der experimentelle Aufbau für eine Impedanzmessung dargestellt, wobei mittels Vierleitermessung die Beeinflussung durch Leitungs- und Anschlusswiderstände minimiert wird. In Abb. 2.16, die eine Impedanzmessung an einer gesamten Zelle skizziert, erkennt man, dass auf einen Laststrom  $I_{load}$  ein modulierter Wechselstrom  $i(t)$  aufgeprägt wird und die Spannungsantwort  $u(t)$  gemessen wird.

Das Ausgangssignal wird dann zur Berechnung der Impedanz, also des komplexen elektrischen Widerstands, herangezogen, die durch das Verhältnis von Anregungssignal und Systemantwort dargestellt wird, siehe Gleichungen (Gl. 2.26) bis (Gl. 2.28)

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t + \varphi_I) \quad (\text{Gl. 2.26})$$

$$u(t) = u_0 \sin(\omega t + \varphi_U) \quad (\text{Gl. 2.27})$$

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{\underline{u}(t)}{\underline{i}(t)} \quad (\text{Gl. 2.28})$$

Eine Umformung mittels Eulerformel ermöglicht die Auftragung in einer komplexen Ebene, siehe (Gl. 2.29) und Abb. 2.17.

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{u_0}{i_0} e^{i(\omega t + \varphi)} = Z'(\omega) + i Z''(\omega) = \text{Re}(\underline{Z}) + i \text{Im}(\underline{Z}) \quad (\text{Gl. 2.29})$$

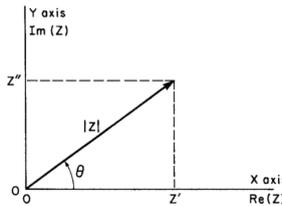


Abb. 2.17: Darstellung der Impedanz in einer komplexen Ebene [79]

Anhand der Variation einer diskreten Anregungsfrequenz in einem breiten Frequenzbereich wird ein Impedanzspektrum aufgenommen. Bei einem SOFC-System wird die Impedanz üblicherweise in einem Frequenzbereich von etwa 10 mHz bis zu 1 MHz und einer Amplitude von 2 bis 10 mV aufgenommen. Zur Charakterisierung wird dieser Verlauf als Betrag der Impedanz  $|Z|$  und der Phasenverschiebung  $\varphi$  über dem Logarithmus Kreisfrequenz  $\omega$  im Bode-Diagramm oder als Imaginärteil  $\text{Im}(Z)$  über dem Realteil  $\text{Re}(Z)$  im komplexen Nyquist-Diagramm dargestellt, siehe Abb. 2.18.

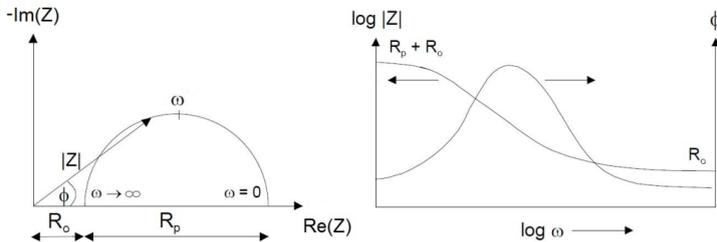


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der Impedanz eines RC-Glieds im Nyquist-Diagramm und Bode-Diagramm [80]

Voraussetzungen an das System, um qualitative Messergebnisse zu erhalten, sind die Bedingungen von Kausalität, Linearität und Zeitinvarianz. In der Regel sind SOFC-Systeme nichtlinear, das heißt im elektrochemischen System ist die Änderung von Strom nicht proportional zur Änderung von Spannung: Kriterien von Homogenität und Additivität von System-Input zu -Output sind nicht erfüllt. Jedoch kann bei einer ausreichend kleinen Stromamplitude von einer linear genäherten Systemantwort ausgegangen werden [79]. Zur Überprüfung der genannten Bedingungen eignen sich die Kramers-Kronig-Relationen, welche Real- und Imaginärteil der Impedanz über eine feste Beziehung miteinander verknüpfen, wie in (Gl. 2.30) und (Gl. 2.31) gegeben ist [81]. Heutzutage kommen alternative Algorithmen wie ZHit zum Einsatz, wobei aus ihrer Nichterfüllung auf eine fehlerhafte Messung des Frequenzganges geschlossen wird [82].

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{Gl. 2.30})$$

$$Z''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{Gl. 2.31})$$

Real- und Imaginärteil der Funktion bedingen sich also gegenseitig durch Integration. Der KK-Test transformiert somit empirisch ermittelte Daten des Imaginärteils in theoretische Realteile und vergleicht diese mit den empirisch gemessenen Realteilen. Die mittels Kramer-Kronig-Gleichung berechnete Abweichung stellt u.a. somit die Güte der Messdaten dar [79].

*Das Ersatzschaltbild*

Abgeleitet aus empirischen Messdaten können mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes die elektrochemischen Prozesse innerhalb der Brennstoffzelle und deren einzelner Komponenten dargestellt und durch elektrotechnische Bauteile wie Kapazität, Induktivität und ohmscher Widerstand modelliert werden. Anhand dieser Modelle können ohmsche und Polarisationswiderstände in den Elektroden und dem Elektrolyten erfasst und deren Anteil am Gesamtwiderstand parametrisiert werden. Das Ersatzschaltbild besteht in vielen Fällen aus einer Verschaltung verschiedener Impedanzelemente, also grundlegender elektrotechnischer Bauteile, wie Widerstand, Spule und Kondensator. Allerdings existieren für spezielle Elementarprozesse wie beispielsweise die Diffusion eigene Elemente wie die Warburg-Impedanz, welche die Impedanz entsprechend beschreiben.

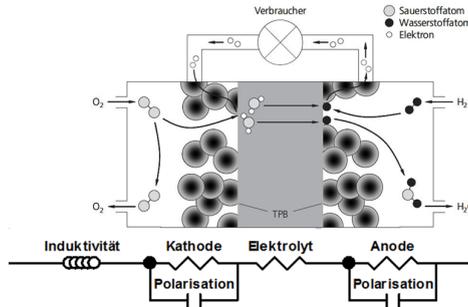


Abb. 2.19 Schematischer Aufbau der oxidkeramischen Brennstoffzelle und stark vereinfachtes Ersatzschaltbild, das die Elektrodenpolarisationen, den Elektrolytwiderstand und auftretende Leitungswiderstände modelliert

Die elektrischen Bauteile dienen lediglich zur Beschreibung der realen elektrochemischen Prozesse der Brennstoffzelle. Im Fall von einfachen Elektrodengeometrien ist es möglich die einzelnen Beiträge der auftretenden elektrischen Elemente zur Gesamtimpedanz zu klassifizieren, wie in Abb. 2.19 schematisch dargestellt ist. Zum Beispiel entstehen Doppelschichten unter anderem aufgrund der adsorbierten Ladungsträger an einer Grenzfläche zwischen den elektronisch leitenden Elektroden und dem ionisch leitenden Elektrolyten. Im Ersatzschaltbild werden der Aktivierungswiderstand an der Grenzfläche und die dort entstehende Doppelschichtkapazität durch Parallelschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität dargestellt. Im Elektrodenraum einer Cermet-basierten Elektrode treten jedoch weitaus komplexere Reaktionsmechanismen auf, so dass die gemessenen Impedanzen als Netzwerk einer Vielzahl einzelner Impedanzelemente genähert werden können. Diese sind die Basis für ein Ersatzschaltbild, das in der Impedanzanalyse zur Simulation und Optimierung verwendet wird [83].

Der ideale ohmsche Widerstand  $R_\Omega$  ist in der Impedanzspektroskopie durch eine Frequenzunabhängigkeit, eine Phasenverschiebung von 0° charakterisiert und besitzt somit nur einen Realteil, siehe (Gl. 2.32).

$$Z_{\Omega} = R \quad (\text{Gl. 2.32})$$

Der ohmsche Widerstand im Ersatzschaltbild repräsentiert sowohl die Leitungswiderstände im gesamten System, als auch Kontaktwiderstände an Grenzflächen. In der Realität wird er durch den reinen Elektrolytwiderstand dominiert. Die Frequenzunabhängigkeit ist mit der homogenen Potentialverteilung über den Elektrolyten begründet. Es sind keine hohen Feldstärken zu beobachten, die zu einem nichtlinearen Leitungsmechanismus führen. Bei ausreichend hoher ionischer Leitfähigkeit ist der kapazitive als auch induktive Widerstandsanteil im Elektrolyten vernachlässigbar. Dieser Zusammenhang wird in der grafischen Auswertung genutzt, um den Elektrolytwiderstand von der Elektrodenpolarisation zu unterscheiden. Der x-Achsenabschnitt der Ortskurve  $R_{\Omega}$  im Nyquist-Diagramm mit  $\omega \rightarrow \infty$ , siehe Abb. 2.18, stellt den ohmschen Anteil der Impedanz dar. In Fall  $\omega = 0$  entspricht die Impedanz der Steigung der Polarisationskurve und somit kann durch Bildung der Differenz beider Schnittpunkte der Anteil des Polarisationswiderstandes am Gesamtwiderstand bestimmt werden. Im Bode-Diagramm findet in beiden Fällen eine Näherung der Kurvensteigung an 0 statt, woraus durch Extrapolation des Minimums im Kurvenverlauf der ohmsche und der Gesamtwiderstand ermittelt werden können.

Die Impedanz idealer Kondensatoren entsteht durch den Auf- und Entladevorgang. Im realen System werden die elektrischen Widerstände mit Kapazitäten gekoppelt. Diese werden dann durch s.g. RC-Glieder genähert, wie bereits am Beispiel der Doppelschichtkapazität gegeben worden ist. Der auftretende elektrochemische Prozess ist durch eine frequenzabhängige Zeitkonstante  $\tau$ , der Relaxationszeit des Prozesses, bestimmt. Nach Überschreitung eines bestimmten Frequenzbereiches finden keine Ladevorgänge in der Kapazität des RC-Gliedes statt und der Widerstand wird kurzgeschlossen, so dass der Strom bei hohen Frequenzen  $\omega \rightarrow \infty$  fast ausschließlich über die Kapazität fließt. Der Zusammenhang wird in (Gl. 2.33) bis (Gl. 2.35) dargestellt. [79]

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{\tau} \rightarrow \tau = \frac{1}{\omega} \quad (\text{Gl. 2.33})$$

$$\tau = RC \quad (\text{Gl. 2.34})$$

$$R = \frac{1}{\omega C} \rightarrow Z_{RC} = -i \frac{1}{\omega C} \quad (\text{Gl. 2.35})$$

Umgekehrt treten im niedrigen Frequenzbereich  $\omega \rightarrow 0$  hohe Impedanzen auf, da durch den langsamen Frequenzwechsel der Strom an den Widerstandselementen abfällt, woraus die Gesamtimpedanz des Systems ermittelt werden kann. Die Kapazität hat im Gegensatz zum ohmschen Widerstand einen Realteil von Null. Die RC-Glieder erscheinen in der Nyquist-Darstellung somit als Halbkreise. Die Zeitkonstante entspricht dem Produkt aus Widerstand und Kondensator und ihr Kehrwert ist die Frequenz am Scheitelpunkt der Ortskurve.

Die Impedanz ideal induktiver Komponenten weist einen positiven Imaginärteil und eine zur Kapazität reziproke Frequenzabhängigkeit auf. Hohe Frequenzen bedingen eine schnelle Änderung der elektromagnetischen Felder im stromdurchflossenen Leiter. Die Änderung des magnetischen Flusses durch eine Leiterschleife induziert eine Spannung, so dass der dadurch fließende Strom ein Magnetfeld erzeugt, welches der Änderung des magnetischen Flusses entgegenwirkt. Dieses Phänomen wird durch die Lenzschen Regeln beschrieben. Dementsprechend wird die Impedanz eines induktiven Elements mit  $\omega \rightarrow \infty$  größer und für  $\omega \rightarrow 0$  geht der Widerstand auch gegen Null, wie in (Gl. 2.36) zu erkennen ist. Die Spule weist in dem Fall ein reines Leiterverhalten mit realen Leitungswiderständen auf, weswegen im Modell  $R = 0$  gilt.

$$\tau = \frac{L}{R} \quad \text{mit } R = \omega L \quad \rightarrow \quad Z_{RL} = i\omega L \quad (\text{Gl. 2.36})$$

Induktive Effekte entstehen im System der Brennstoffzelle praktisch nur durch elektrische Leitungen und können durch eine Optimierung des Messaufbaus minimiert werden [79].

Reale Systeme weichen jedoch von dem oben beschriebenen idealen Verhalten ab, da sich unter anderem die dreidimensionale Mikrostruktur einer Elektrode von der zweidimensionalen Geometrie einer idealen Kondensatorplatte unterscheidet. Es werden nichtideale Modellelemente eingeführt, die keine Entsprechung als elektrisches Bauteil haben. Die geschwindigkeitsbestimmenden Elektrodenprozesse werden über durch Parallelschaltungen von Widerständen mit Konstant-Phasen-Elementen (Constant Phase Elements, CPE) parametrisiert. Letztere erlauben nicht-ideales Verhalten von Kondensatoren zu modellieren, wodurch eine gute Näherung des realen Systems ermöglicht wird. Die elektrische Impedanz des CPE wird durch  $Z_{CPE}$  bestimmbar. Die Impedanz des  $Q$ -Elements ist folgendermaßen definiert [79]:

$$Z_{CPE} = A \cdot (i\omega)^{-\alpha} \quad (\text{Gl. 2.37})$$

Hierbei ist  $A$  ein Koeffizient, der dem reziproken Betrag der Impedanz bei der Winkelfrequenz  $\omega = 2\pi f$  bzw.  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  entspricht. Auf Grund der konstanten Phase  $(-90\cdot\alpha)^\circ$ , kann der Exponent  $\alpha$  Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 1 einer idealen Kapazität und 0 einem reinen Widerstand entspricht.

Letztendlich werden RC- oder RQ-Glieder in Serie geschaltet, die Elektrodenpolarisation repräsentieren, wie in Abb. 2.19 abgebildet. Der in Serie geschaltete ohmsche Widerstand stellt den Widerstand innerhalb des Elektrolyten und die Leitungswiderstände von Stromabnehmern dar. Etwaige Induktivitäten der Kabel werden mit dem induktiven Element berücksichtigt. Das Ersatzschaltbild kann mit zusätzlichen Elementen erweitert werden, die entweder weitere Prozesse, wie die *Charge-Transfer*-Reaktion, repräsentieren oder eine bessere Näherung an die empirischen Daten bieten. Dazu gehören unter anderen die Gerischer-Impedanz, welche beispielsweise eine Kombination aus Adsorption und Oberflächendiffusion, wie es in gemischtleitenden Materialien der Fall ist, modelliert, oder die generalisierte Warburg-Impedanz, welche ebenfalls ein Modell für die diffusiven Prozesse im Elektrodenmaterial ist.

#### *Auswertung der Impedanzspektren*

Mit theoretischen Kenntnissen zu den Abläufen innerhalb des betrachteten Reaktionsraums kann nun ein Ersatzschaltbild mit Initialparametern vorgeschlagen werden.

Die genäherten Parameter für die einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes werden mit Hilfe eines Algorithmus bestimmt, wobei vorrangig die Complex Non-linear Least-Squares (CNLS) Regressions-Technik zum Einsatz kommt. Dieser Algorithmus ist vereinbar mit der restriktiven Kramer-Kronig-Relation und soll zur Anpassung der Fitkurve an die Messkurve anhand der Methode kleinster Fehlerquadrate führen. Es soll die Summe aller festgelegten Fitparameter minimiert werden [84]. Beim CNLS-Fit wird die Messkurve nun anhand des gewählten Ersatzschaltbildes parametrisiert. Eine Literaturrecherche zum Thema Interpretation der Impedanzanalyse von Einzelzellen und symmetrischen Zellen, basierend auf Cermetanoden, zeigte diesbezüglich eine große Streubreite der Ergebnisse [85, 86, 87, 88, 89, 90].

Grundsätzlich wird jedoch die Gaskonversion durch Temperaturunabhängigkeit mit Auftreten bei kleinen Frequenzen (0.1 Hz bis 10 Hz) beschrieben, während es sich bei elektro-katalytischen Reaktionen wie der  $\text{H}_2$ -Adsorption/Dissoziation, Oberflächendiffusion und der Charge-Transfer-Reaktion um schnelle temperaturabhängige Reaktionen (>100 Hz) handelt. Eine Anodenpolarisation durch die Gaskonversion-Impedanz ist im symmetrischen Aufbau unwahrscheinlich [91].

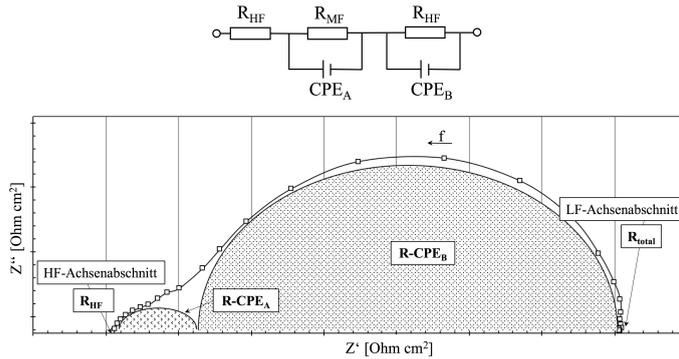


Abb. 2.20 Ersatzschaltbild (oben), Impedanzmesskurve (bei 621 °C) mit Initialparametern für das Ersatzschaltbild zum CNLS-Fitting (unten)

Die Auftragung des Imaginärteils der Impedanz über der Frequenz, auch als Abwandlung eines klassischen Bode-Plots bekannt, ermöglicht eine Zuordnung der Relaxationsfrequenzen zu den einzelnen Prozessen, wie in Abb. 2.21 dargestellt ist.

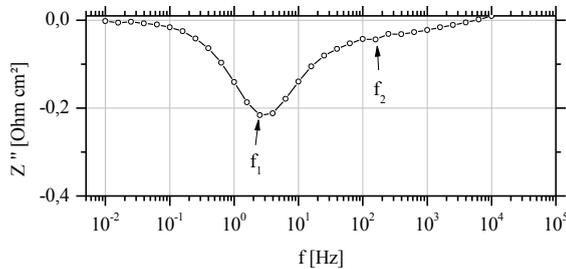


Abb. 2.21 Abwandlung des Bode-Plots durch Darstellung des Imaginärteils der Impedanz über der Frequenz

Abb. 2.20 präsentiert ein Beispiel zur Auswertung von Impedanzspektren, bei dem eine gemessene Impedanzkurve mit zwei R-CPE-Elementen und einem ohmschen Widerstand ( $R_{HF}$ ) gefittet worden ist, wobei R einen Widerstand und CPE das Constant Phase Element repräsentieren. Dieses Ersatzschaltbild kann sowohl für die Ni/YSZ als auch Ni/GDC-Anode verwendet werden. Zum Start des CNLS-Fit, als iterativen Fitting-Algorithmus, werden Initialparameter geschätzt. Auf Basis dieses Parametersatzes kann die iterative Anpassung der erhaltenen Fitkurve und der Fehlerquadrate erfolgen. Die Messgüte wird durch Auswertung der relativen Fehler aller Datenpunktpaare erhalten. Die Bestimmung des ohmschen Widerstands erfolgt vereinfacht über Bestimmung des hochfrequenten Achsenabschnitts (HF, *high frequency*). Der Gesamtwiderstand wird über den niederfrequenten Achsenabschnitt (LF, *low frequency*) erhalten. Zwei R-CPEs werden verwendet, um den Kurvenbogen des mittleren Frequenzbereichs (MF, *mid-range frequency*) und den zweiten Bogen im hochfrequenten Bereich zu repräsentieren. Der Fit liefert dann als Resultat quantitative Ergebnisse, die auf dem vorgegebenen Ersatzschaltbild beruhen.

Die Kehrseite dieser Analyseverfahren ist in mehreren Punkten zu beschreiben. Einerseits erfordert die Wahl der Initialparameter ein grundlegendes Wissen über das System und eine entsprechende quantitative Wertezuordnung, was mit zunehmender Komplexität erschwert ist. Des Weiteren treten in der Zelle bzw. in der einzelnen Elektrode viele Prozesse parallel auf und können über das Nyquist-Diagramm auf Grund mangelnder Auflösung nur schwer unterschieden werden. Insbesondere werden oft Prozesse mit kleinen Beiträgen zur Gesamtpolarisation nicht erfasst, da dominierende Verlustmechanismen diese im frequenzabhängigen Spektrum überlagern. Dieselbe Problematik trifft

man auch bei der Gewichtung der auftretenden Prozesse an, so dass eine saubere Zuordnung und Quantifizierung bei zunehmender Komplexität des Systems nur im seltensten Fall möglich ist. Ein weiterer Nachteil des CNLS-Fitting ist die Varianz des Spektrums. Ein gemessenes Impedanzspektrum kann eine Vielzahl von Ersatzschaltbildern repräsentieren, ohne dass eine fehlende Übereinstimmung mathematisch nachvollziehbar wäre.

Eine mögliche Lösung für die aufgeführten Probleme wäre eine Alternative zur klassischen Impedanzanalyse, die mit weitaus mehr Aufwand verbunden ist. Die Initialparameter müssen in dem Fall anhand einer DRT-Analyse (*Distribution Function of Relaxation Times*) bestimmt werden, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vorgenommen worden ist [84].

## 2.6 Degradationsmechanismen einer SOFC

Obwohl die SOFC als hocheffizientes System zur Energiebereitstellung angenommen wird, stellen auf dem Weg zur Kommerzialisierung die Herstellungskosten und Langzeitstabilität zwei Herausforderungen dar. In der Entwicklung neuartiger SOFC-Systeme und derer Komponenten wurde in der Vergangenheit das Augenmerk primär auf die Leistungssteigerung der SOFC gelegt. Zunehmend rückt jedoch die Lebensdauer und somit Alterungsbeständigkeit des Systems in den Vordergrund, so dass mittlerweile auch auftretende Degradationsphänomene in der Forschung stark fokussiert werden [5].

In Abhängigkeit vom Einsatzzweck werden Laufzeiten im mobilen Bereich zwischen mehreren tausend Stunden, bei stationärer Anwendung bis zu mehreren zehntausend Stunden angestrebt [92]. Innerhalb der Betriebszeit soll ein möglichst geringer Leistungsverlust durch einen Spannungsabfall eintreten. Die Degradationsrate ist unter anderem abhängig von intrinsischen Alterungseffekten, wie der Nachsinterung von Zellkomponenten, Interdiffusion, Segregation und Phasenumwandlungen oder chemischer Reaktion zwischen den Materialien und daraus resultierender Grenzflächeneffekte [23, 93]. Diese sind meist thermisch induziert und stark abhängig von den Betriebsbedingungen. Extrinsische Degradationsursachen sind auf Wechselwirkung der Zellkomponenten mit Fremdelementen, die durch den Gasstrom oder die Auswahl des Brenngases ins System geleitet werden, zurückzuführen. In dem Fall wird meistens eine Deaktivierung der katalytisch aktiven Dreiphasenpunkte oder Oberflächen beobachtet. In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen können zusätzlich morphologische Veränderungen des Zellverbunds auftreten [94, 95]. Neben der Degradation auf chemisch-physikalischer und elektrochemischer Ebene, können durch z.B. Sinterschwindung oder unzureichende Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch mechanische Eigenschaften einer Zelle beeinflusst werden. Hierdurch induzierte Spannungen können zum Verlust der mechanischen Integrität des Zellverbunds und letztendlich auch zum Totalschaden führen [44].

### 2.6.1 Nickelagglomeration in der Anode

Das wichtigste Materialtransport-Phänomen ist die Vergrößerung der Nickel-Partikel durch Agglomeration. Als Agglomeration wird die räumliche Ballung von einzelnen Partikeln beschrieben, die mit einem Verlust von Oberfläche einhergeht. Nickel-Agglomeration ist ein bekanntes temperaturabhängiges Degradationsphänomen bei Ni-basierten Kompositanoden für Festoxidbrennstoffzellen [96]. Das Phänomen tritt nicht nur bei Prozesstemperaturen  $>1000$  °C auf, sondern ist auch bei moderaten Betriebstemperaturen und hohen Stromdichten oder hoher Brenngasnutzung zu beobachten [46]. Die Triebkraft von Nickel zu agglomerieren beruht auf der Minimierung der Oberflächenenergie, wie es auch beim Festkörpersintern zu beobachten ist. Die Agglomeration hat gravierende strukturelle Änderungen zur Folge, die unter anderem zu einer

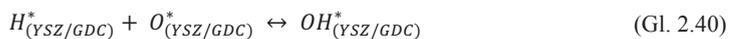
Verringerung der Ausdehnung katalytisch aktiver Dreiphasengrenzen führt und somit einen Leistungsabfall verursacht [97]. Zusätzlich führt eine starke Verdichtung der gesamten Struktur zu einer Minderung der Gaspermeabilität, was zu einer Polarisierung durch mangelnde Gasbereitstellung in der Anode führt.

Die Kontaktfläche zwischen Anode und Elektrolytmaterial bzw. den metallischen und keramischen Bestandteilen der Anode wird verringert und gleichzeitig die gesamte spezifische Oberfläche des Nickels reduziert. Ein Verlust der Perkolation durch starkes Nachsintern wird ebenfalls beobachtet, da die Agglomeration das perkolierende Ni-Netzwerk zerstört [98]. Einerseits ist ein hoher Nickelanteil vorteilhaft, um eine hohe katalytische Aktivität und durchgehende Perkolation zu gewährleisten. Andererseits erfolgt eine Stabilisierung der Mikrostruktur erst durch einen hohen keramischen Anteil, da hier ein Pinning-Effekt auftritt. [8, 99] Die YSZ-Partikel verzögern durch Benetzung die Eigendiffusion des Nickels, weswegen oft ein Nickelgehalt nahe der Perkulationsgrenze in Betracht gezogen wird.

### 2.6.2 Reoxidation der Anode

Ein weiteres Problem ist die unzureichende Toleranz der Nickelphase gegenüber Sauerstoff, vor allem bei hohen Betriebstemperaturen. Der Sauerstoff kann sowohl während der Aufheizphase durch unzureichende Abdichtung der Elektrodengasräume, durch Undichtigkeiten im Elektrolyten oder bei Abschalten des SOFC-Systems zur Anode gelangen. Probleme können auch im Betrieb auftreten, wenn eine kritische Spannung unterschritten wird. Bei 850 °C liegt das elektrochemische Oxidationspotential von Nickel bei 0,66 V, wird der Grenzwert unterschritten, wird eine elektrochemische Oxidation des Nickels möglich [100].

Bei der SOFC werden Sauerstoffionen  $O^{2-}$  durch den Elektrolyten zur Anode transportiert. Über den keramischen Bestandteil der Cermetanode, erfolgt der Transport zu den Dreiphasengrenzen zwischen Metall, Keramik und Gasraum. An der Stelle erfolgt grundsätzlich die  $H_2$ -Oxidation im Fall von Ni/YSZ-Cermets. Besteht der keramische Anteil aus einer gemischtleitenden Keramik mit katalytischer Aktivität gegenüber der  $H_2$ -Oxidation, wie beim GDC, wird die Oxidation auf deren Oberfläche erweitert. Für die Oxidationsreaktion wurden in der Literatur bereits Mechanismen vorgeschlagen, die die Reaktion an der Dreiphasengrenze wie folgt beschreiben würden [101, 102]:



Nach Adsorption des Brenngases auf der Katalysatoroberfläche, wird eine Übertragung des Wasserstoffatoms vom Ni auf das YSZ bzw. GDC vorgeschlagen, wobei Wasser entsteht und dann in den Gasraum desorbiert, (Gl. 2.38) bis (Gl. 2.41). Findet die Oxidation ausschließlich über GDC statt, so entfällt die Reaktionen aus (Gl. 2.39). Im Allgemeinen wird der Mechanismus in (Gl. 2.39) als Spillover-Effekt bezeichnet und ist charakteristisch für ionisch leitende Keramiken im Cermet.

Die  $O^{2-}$ -Konzentration an den Anodengrenzflächen steigt im Betrieb durch den kathodenseitigen Gasumsatz und die Ionenleitung durch den Elektrolyten mit steigender Stromdichte proportional an. Bei hohen Stromdichten ist davon auszugehen, dass an lokalen Punkten der Dreiphasengrenzen ein geringer

$p(\text{H}_2)$  herrscht, da dort nicht ausreichend  $\text{H}_2$  durch die fortschreitende Oxidationsreaktion zur Verfügung steht. Der Sauerstoffionenfluss bleibt jedoch in Abhängigkeit der Stromdichte konstant. Als Resultat kann es an der Katalysatoroberfläche zu einer Oxidation des Nickels durch die überflüssigen Sauerstoffionen kommen. Die Reaktion wird in der Literatur nach folgender Gleichung beschrieben [103]:



Es erfolgt also die Oxidation durch die von der Kathode über den Elektrolyten diffundierenden Sauerstoffionen.

Alternativ hierzu könnte die Oxidation des Nickels auch bei hoher Befeuchtung bzw. hohem  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  bedingt durch hohe Brenngasnutzung auftreten. In der Literatur wird erneut die Proportionalität des Sauerstoffionenflusses zur Stromdichte beschrieben [93]. Der Sauerstoffionenfluss entspricht demnach der Bildungsrate von Wasser, bei einer konstanten Brenngaszufuhr. Bei hohen Stromdichten wird der Anteil des gebildeten Wassers im Anodengasraum höher als der des ungenutzten Brenngases, was in einem ungünstigen  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ -Verhältnis resultiert. Eine Oxidation nach dem vorgeschlagenen Mechanismus sähe wie folgt aus [93]:



Es erfolgt die Oxidation des Nickels zu  $\text{NiO}$ , wobei adsorbiertes Hydroxid an der Oberfläche entsteht, das im geringen Ausmaß von Ni-Ionen komplexiert werden kann. Bei der Bildung von Ni-Hydroxid-Komplexen kommt zur Degradation der Mikrostruktur erschwerend hinzu, dass die Substanz leichtflüchtig ist und somit entweder an anderer Stelle im System zum  $\text{NiO}$  abgebaut wird oder sich verflüchtigt, was in beiden Fällen zu einem irreversiblen Schaden führt [104]. Die korrosiven Prozesse sind ebenso mit mikrostrukturellen Veränderungen in der Anode verbunden. Dabei kann der gesamte Zellverbund einen Verlust der mechanischen Integrität, da dieser Oxidationsprozess mit einer Volumenänderung von bis zu +69% einhergehen kann, erleiden [105]. Bei lokal konzentrierter Ni-Oxidation kann eine starke Volumenänderung zu Rissbildung und Delamination der Anode an der Grenzfläche zum Elektrolyten führen [105]. Da der Elektrolyt der Ausdehnung von Anode nur bis zu einem gewissen Grad folgen kann, wirken auf ihn Zugspannungen, die, falls sie die Eigenspannungen und Bruchfestigkeit des Elektrolyten übersteigen, auch zur Ausbildung von Rissen im Elektrolyten führen können. Durch die fehlende Trennung beider Elektrodengasräume wird in dem Fall ein Zellbrand hervorgerufen. Die Umwandlung von Nickel zu  $\text{NiO}$  kann also zu Schädigungen in Anode und Elektrolyt führen, die einen Verlust an Zelleistung oder sogar ein vollständiges Versagen der Zelle verursachen

### 2.6.3 Schwefel-Vergiftung der Anode

Zu den bekanntesten Deaktivierungsmechanismen der Anode zählt die Schwefelvergiftung und Kohlenstoffablagerung auf der Cermetanode. Im Allgemeinen werden katalytisch aktive Bereiche durch die extrinsischen Verunreinigungen aus dem Brenngas auf unterschiedliche Weise blockiert, was in erster Linie zu einer Erhöhung der Polarisationswiderstände führt. Bezüglich der auftretenden Mechanismen herrscht bislang keine Klarheit. Da auch die  $\text{H}_2$ -Oxidation am Nickelkatalysator nicht elementar verstanden ist, kann der Einfluss vom  $\text{H}_2\text{S}$  nur schwierig beurteilt werden. Demnach werden im Folgenden nur spekulative Annahmen dargestellt, die die beobachteten Phänomene plausibel erklären könnten.

Nickel ist als Katalysator sehr empfindlich gegenüber Schwefel-Verunreinigungen im Brenngas, die u.a. in Form von Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  in Dieselreformaten enthalten sein können. Im ersten

Vergiftungsstadium ist ein starker Verlust der Zellspannung zu beobachten, der auf die Oberflächenadsorption von Schwefel auf dem exponierten Nickel zurückzuführen sein könnte. Durch die Schwefel-Adsorption werden Dreiphasengrenzen blockiert, so dass die Wasserstoffadsorption, Dissoziation, Oxidation und Diffusion lokal nicht mehr stattfinden können. Dieser Prozess führt zu einer schnellen Leistungsabnahme, die in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Konzentration ein reversibles Gleichgewicht ausbildet, wonach der Leistungsabfall nur noch langsam über einen längeren Zeitraum zunimmt [106, 107]. Es könnte jedoch gleichermaßen möglich sein, dass keine 3PG durch Schwefelspezies blockiert werden, sondern dass H<sub>2</sub>S mit dem H<sub>2</sub> um die Adsorptionsplätze an der Katalysatoroberfläche in Konkurrenz steht. Damit würde sich die effektive Konzentration reaktiver H-Spezies verringern.

In Abb. 2.22 werden die mechanistischen Unterschiede bei der Deaktivierung der Cermet-Anode durch Schwefelverunreinigung im Brenngas für Ni/YSZ und Ni/GDC unter der Annahme von Adsorption von Schwefel an der Katalysatoroberfläche dargestellt. Das Ni/YSZ-Cermet ermöglicht den Reaktionsumsatz ausschließlich an der 3PG von Nickel, YSZ und dem Gasraum. Es wird vermutet, dass die Schwefelspezies in Abhängigkeit vom H<sub>2</sub>S-Partialdruck auf der Anodenoberfläche adsorbiert. Im Fall von GDC tritt vermutlich ein vergleichbares Adsorptionsmuster auf, jedoch ist eine verbesserte Toleranz zu erwarten, da das GDC einen Teil der Deaktivierung des Nickels an den 3PG durch katalytische Oberflächenaktivität kompensieren kann [9, 95].

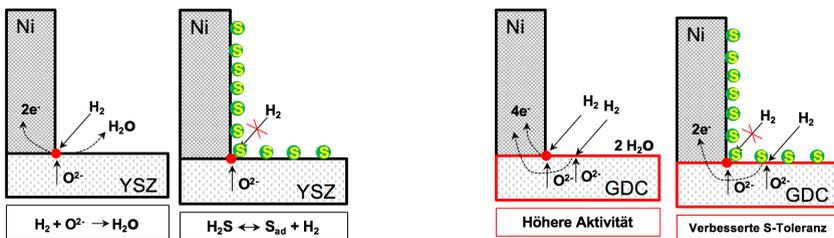


Abb. 2.22 Links: Brenngas-Adsorption und Oxidation einer Ni/YSZ-Anode im schwefelfreien und im durch Schwefel deaktivierten Zustand; Rechts: Mechanistischer Unterschied beim Einsatz von GDC (angelehnt an [95])

Die Betriebstemperatur zeigt einen gravierenden Einfluss auf die Deaktivierung durch Schwefelvergiftung im Brenngas. Je geringer die Betriebstemperatur ist, desto größer ist der Leistungsverlust. Bei Temperaturen unter 650 °C wird eine Vergiftung durch Schwefel kritisch und kann zu einem Totalausfall der Zelle führen [95]. Nach Studien an unterschiedlichen Anoden bei diversen Betriebsbedingungen wurde der Schluss gezogen, dass es in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Zellbauart unterschiedliche Transitionstemperaturen zwischen reversibler Vergiftung und irreversibler Vergiftung geben muss. Grundsätzlich kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei sinkender Betriebstemperatur die Reversibilität nicht mehr gegeben ist [9, 95].

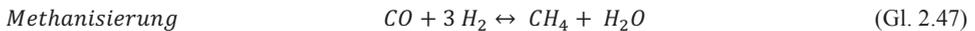
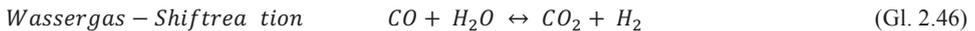
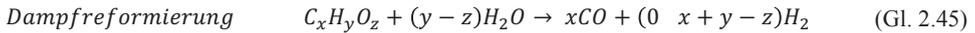
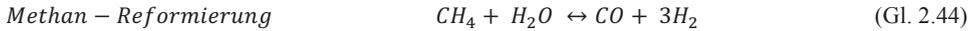
Ni/YSZ-Anoden zeigen erstaunlicherweise eine extreme Sensibilität gegenüber kleinen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen, wonach bei geringen Konzentrationen (<2 ppm) ein starker Leistungsverlust beobachtet wird, der mit steigender c(H<sub>2</sub>S) relativ betrachtet geringer wird [107]. Es wurde ebenso beobachtet, dass sich das Deaktivierungsverhalten der diskutierten SOFC-Zellen bei anodischer Polarisation und offener Zellspannung sehr stark unterscheidet. [95, 107, 108] Bei höheren Stromdichten ist ein weitaus geringerer Leistungsverlust als bei Zellen in OCV-Modus zu beobachten.

#### 2.6.4 Verkokung der Anode

Auf Grund der hohen Betriebstemperatur ist eine direkte Dampfreformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen in der Anode einer SOFC möglich. Das Nickel einer

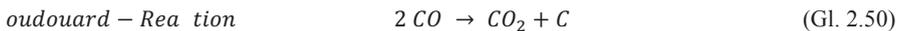
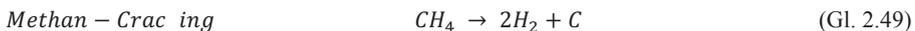
Cermetanode katalysiert die Reformierung von  $\text{CH}_4$ , was neben langkettigen Kohlenwasserstoffen (KW) und anderen Verunreinigungen ein Hauptbestandteil von Erdgas ist.

Der Begriff Dampfreformierung bezeichnet im Allgemeinen die chemische Umwandlung von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf zu Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid. Die maßgeblichen elektrochemischen Teilreaktionen in der Zelle lassen sich durch die folgenden Reaktionsformeln beschreiben [109]:



Die Oxidation von Methan setzt eine befeuchtete Atmosphäre voraus, wobei je Methanmolekül eine Umsetzung zu Kohlenstoffmonoxid und drei Wasserstoffmolekülen stattfindet, (Gl. 2.44). Langkettige Kohlenwasserstoffe werden ebenso mit Wasserdampf reformiert, (Gl. 2.45). Bei hohen Wasserpartialdrücken ist die Wassergas-Shiftreaktion zu beobachten, (Gl. 2.46), wobei das gebildete Kohlenstoffdioxid erneut katalytisch zu CO und Wasserstoff reformiert werden kann, siehe (Gl. 2.47) und (Gl. 2.48). Da demnach das Brenngas in der Anode vorreformiert und befeuchtet wird, ergibt sich die Anforderung einer nicht-selektiven katalytischen Aktivität und der Beständigkeit bei hohen  $p(\text{H}_2\text{O})$  an die Anode [110].

Trotz hervorragender katalytischer Aktivität des Nickels zur Oxidation von KW-Brenngasen, werden in der Literatur Ni-basierten Systemen Degradationsverluste auf Grund von Verkokung zugeschrieben. Bei lokaler Verarmung von Wasserdampf in der Anodenatmosphäre können (Gl. 2.49) und (Gl. 2.50) nicht mehr ablaufen. Stattdessen laufen an der Katalysatoroberfläche Methan-Cracking oder die Boudouard-Reaktion ab, wodurch Kohlenstoff auf der Anode abgelagert wird [111, 110].



Die Verkokung hat nicht nur eine verstärkte Vergrößerung des Nickels zur Folge, sondern blockiert auch die katalytisch aktive Zone, so dass die Leistung der Anode stark herabgesetzt wird. Hierbei wurde anhand Raman-spektroskopischer Methoden für eine Betriebstemperatur von 600 °C nachgewiesen, dass im Fall von Ni/YSZ-Anoden die aus C bestehende Ablagerung ausschließlich im großen Ausmaß auf der Nickeloberfläche vorzufinden ist. Im Gegensatz dazu steht die Ni/GDC-Anode die unter identen Bedingungen gemessen worden ist. Hier ist die Nickeloberfläche frei von C-Ablagerung und nur in einem vernachlässigbar geringen Ausmaß wurde C auf der GDC-Oberfläche nachgewiesen [112, 113]. Die katalytische Aktivität zur Methan-Reformierung einer Ni/GDC-Anode ist insbesondere bei geringeren Temperaturen <800 °C der Ni/YSZ-Anode überlegen und macht die Ni/GDC somit voraussichtlich zur C/CO-toleranteren Anode. [114, 115]

### 2.6.5 Alterung des Elektrolyten

In erster Linie äußert sich die Degradation des Elektrolyten in der Abnahme der ionischen Leitfähigkeit. Hierzu wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt [116]. Überwiegend werden jedoch Elektrolyten mit Schichtdicken  $>20\ \mu\text{m}$ , wie für elektrodengestützte Designs, oder bis zu  $100\ \mu\text{m}$  Schichtdicke bei elektrolytgestützten Zellen, diskutiert. Zur Relevanz einiger Degradationsphänomene für Dünnschicht-Elektrolyten der MSC genauso wie zum Auftreten von bisher unbekannte Prozessen sind nur begrenzt Informationen zugänglich.

Beim Elektrolyten muss ebenso zwischen intrinsischen und extrinsischen Degradationseffekten unterschieden werden. Für SOFCs mit Dickschicht-Elektrolyten kann die Reinheit des Ausgangspulvers von großer Bedeutung sein. Fremdelemente beeinflussen nicht nur die Sauerstoffdiffusion, sondern werden an den Korngrenzen ausgeschieden [117]. Im Fall von Dünnschicht-Elektrolyten ist die Qualität des Sputtertargets ausschlaggebend. Es können zusätzlich zu den morphologischen Veränderungen des Elektrolytmaterials durch Interdiffusion mit anderen Bestandteilen der Verbundstruktur oder Ausbildung von Mischphasen isolierende Fremdschichten entstehen. Durch Diffusion von Lanthan oder Strontium aus der Kathode zur Elektrolytgrenzfläche werden Lanthan- und Strontium-Zirkonate gebildet, die durch ihre geringe Leitfähigkeit zur Erhöhung des ohmschen Widerstands führen [96]. Bei zunehmender Interdiffusion wird eine Verarmung des LSCF an Strontium und eine daraus resultierende Erhöhung der Polarisation der Kathode beschrieben. [96, 118] Dieser Effekt kann weitgehend durch den Einsatz von Interdiffusionsbarrieren, wie beispielsweise GDC zwischen YSZ Elektrolyt und LSCF Kathode, verzögert jedoch nicht vollständig unterbunden werden.

### 2.6.6 Cr-Vergiftung der Kathode

Überwiegend wird in SOFC-Systemen LSM oder LSCF, auch in Kombination mit anderen Materialien, als Kathodenmaterial eingesetzt. Die Leistung der Kathode hängt stark von der katalytischen Aktivität und der Mikrostruktur des Werkstoffs ab. Im Fall der MSC erfolgt die Sinterung der Kathode erst beim ersten Betriebslauf, so dass das Ausmaß von Nachsinterungseffekten im Laufe des Betriebs schwer zu bewerten ist. Für eine starke Interdiffusion wird der mechanistische Vorschlag einer Verarmung des LSCF an Strontium und eine daraus resultierende Erhöhung der Polarisation der Kathode beschrieben. [96, 118] Kathodenseitige extrinsische Degradationseffekte beruhen auf dem Verdampfen von gasförmiger Chromspezies aus dem Interkonnektormaterial. Es erfolgt die Vergiftung der Kathode durch Chrom, wobei sowohl die elektronische als auch ionische Leitfähigkeit beeinflusst und die Leistung der Elektrode vermindert wird. [119, 120]

Im Betrieb können auch eine Degradation durch Kontaktverlust zum Interkonnektormaterial oder Degradation von peripheren Elementen auftreten. Außerdem führt nicht selten ein Haftungsverlust der Kathode durch Abplatzen zum partiellen Kontaktverlust. Auch Undichtigkeiten im gesamten System oder Wechselwirkungen mit Glaslot können elektronische Leckströme und Kurzschlüsse verursachen.

### 2.6.7 Korrosion des Metallsubstrats

Das metallische Substrat muss im SOFC-Betrieb vielen Anforderungen gerecht werden, da es die Schlüsselkomponente bei elektrischer serieller Kontaktierung einzelner Zellen in einem Stack ist. Hierbei haben sich ferritische FeCr-Legierungen durch ihre kostengünstige Herstellung, weitgehend kontrollierbares Oxidationsverhalten mit Ausbildung von Passivierungsschichten und guter Formbarkeit zu porösen Strukturen als geeignetes Substratmaterial herauskristallisiert. Plansee verwendet eine besonders korrosions- und kriechbeständige ODS-Legierung (*oxide dispersion strengthened*), die als ITM-Substrat  $\text{Fe}_{26}\text{Cr}(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Y}_2\text{O}_3)$  bezeichnet wird.

FeCr-Legierungen zeigen bei isothermer Auslagerung und reduzierenden Bedingungen mit hoher Feuchte ein parabolisches Oxidwachstum, das durch eine Massezunahme gemessen werden kann [121]. Hierbei bildet sich eine passivierende Oxidphase auf der metallischen Oberfläche, die zum Großteil aus thermodynamisch stabilen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  besteht, wobei anteilig auch mehrphasige Schichten mit  $\text{MnCrO}_4$  und  $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$  gebildet werden können [122]. Ein Masseverlust durch Abdampfen flüchtiger Cr-Spezies, wie  $\text{CrO}_3$  und/oder  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  wird üblicherweise bei hohem  $p(\text{O}_2)$  beobachtet, findet somit vermehrt kathodenseitig statt [123]. Ein durch den Brenngasumsatz verursachter hoher Wasserdampfpartialdruck, wie er anodenseitig auftreten kann, kann jedoch auch zur Bildung von Chromhydroxiden führen, die somit in die Anode diffundieren können und sich teilweise als isolierende Oxidschicht an der Anoden/Elektrolyt-Grenzfläche ablagern [124]. Verstärktes Kornwachstum des ITM-Substrats ist im Betrieb bei Temperaturen  $<1000\text{ °C}$  zu vernachlässigen.

Das parabolische Oxidschichtwachstum führt nach Aufwachsen der Passivierungsschicht zu einer Verlangsamung des Oxidationsprozesses, da die Diffusion zwischen Metall und der Atmosphäre behindert wird. Laut [123] erfolgt die kontinuierliche Oxidation von metallischem Chrom primär über die Leerstellendiffusion im Sauerstoffgitter. Die Cr-Konzentration in der Oxidschicht steigt, während an der Grenzfläche eine Cr-Verarmung zu beobachten ist, wobei die Triebkraft die unterschiedlichen Diffusionskonstanten von metallischer und oxidischer Chromspezies ist. Aus den generierten Leerstellen entstehen nach und nach Poren, so genannte Kirkendall-Löcher, im Substrat [125]. Eine Cr-Verarmung im großen Ausmaß führt zur Verringerung der mechanischen Stabilität des Substrats bzw. es wird eine Breakaway-Korrosion beobachtet. Hierbei verlieren die gebildeten Oxidschichten an Haftung und darunterliegendes FeCr wird freigesetzt. Bei Unterschreitung eines kritischen Chromgehalts von ca. 16 wt.% erfolgt die Oxidation von Eisen, was zu einer schnellen und vollständigen Zerstörung der Trägerstruktur führt.

Dieses Degradationsverhalten deutet auf eine durch Korrosion stark verkürzte Lebensdauer der Substrate hin. Wie bereits eingangs erwähnt wurde, wurden in der Betrachtung Legierungszusätze, wie z.B.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bei der ITM-Legierung, außer Acht gelassen. Eine oxiddispersionsverstärkte Legierung zeigt ein deutlich besseres Korrosionsverhalten, so dass im regulären Betrieb eine Erhöhung der Lebensdauer durch u.a. optimierte Oxidschichthaftung bei thermozyklischer Belastung sowie der Verringerung der Oxidationskonstanten erreicht wird. Zusätzlich wirkt sich der wesentlich höhere Chromgehalt der ITM-Legierung im Vergleich zu anderen FeCr-Legierung positiv auf die Lebensdauer aus, da hier eine Cr-Verarmung verzögert wird.

## 2.7 Integration der MSC in einen Brennstoffzellen-Generator

Typischerweise können mit einzelnen Brennstoffzellen Leistungsdichten in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur, den Gasdurchflüssen und der Arbeitsspannung von ca.  $1\text{ W/cm}^2$  (am Arbeitspunkt 0,7 V) erreicht werden. Um technisch nutzbare Leistungen zu erhalten, werden einzelne Zellen über Interkonnektoren sowie Dichtungselemente in Serie geschaltet und in eine Wiederholeinheit (Stack) zusammengefügt. Um Verluste durch Leitungswiderstände zu vermeiden, kommen zusätzlich Kontaktschichten und metallische Netze zum Einsatz. In Abb. 2.23 sind einzelne MSCs im Leichtbaukonzept zu sehen, die in metallischen Blechkassetten verschweißt sind, die für eine Integration in den Stack notwendig sind. Es werden dann mehrere Kassettenstapel zu einem Stack gefügt, wobei die Anzahl der Kassetten den Stackebenen entspricht.

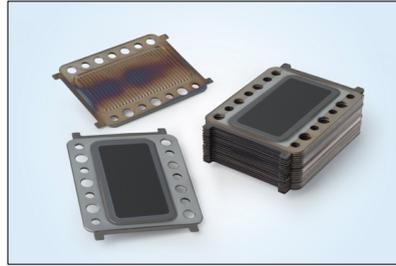


Abb. 2.23 Plansee MSC als einzelne MSC-Kassette (links) und MSC-Stack mit 20 Ebenen (rechts)

Diese Stacks werden dann beispielsweise in eine APU integriert, die als Bordstromversorgung u.a. bei *Heavy Duty Trucks*, als *Range Extender* für PKW, in der Schifffahrt und in Militärfahrzeugen genutzt werden kann. Aufgrund verschärfter Umweltgesetze besteht ein Verbot LKW-Motoren im Stand laufen zu lassen (*anti-idling-Gesetze*), was den Einbau einer unabhängigen Onboard-Stromquelle erforderlich macht. Üblicherweise basieren mobile Stromgeneratoren auf einem kleinen Verbrennungsmotor, der den Stromgenerator antreibt. Durch die geringe Leistungsklasse dieser Motoren wird Energie mit geringer Effizienz bereitgestellt und verursacht hierbei nicht nur erhebliche Schadstoffemissionen, sondern auch belästigenden Lärm. Eine SOFC-APU integriert MSC-Stacks und kann als hocheffizienter, schadstofffreier und mobiler Stromgenerator für die oben genannten Zielanwendungen genutzt werden.

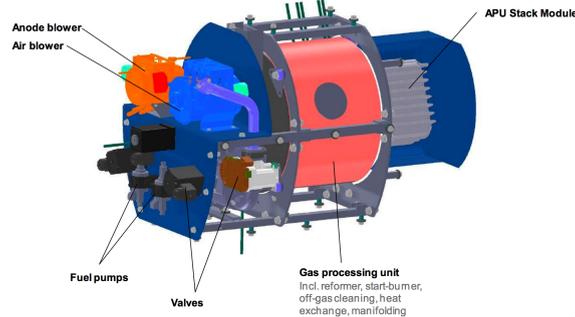


Abb. 2.24 Eigenständige AVL SOFC APU Generation I [127]

Ein Vorteil von SOFC basierten Systemen gegenüber anderen Brennstoffzellenkonzepten liegen hierbei vor allem in der Möglichkeit des Generatorbetriebs mit kohlenwasserstoffhaltigem Treibstoff, z.B. Methan oder Dieselreformat, der bereits im Einsatzfahrzeug vorhanden ist. Das System muss ebenfalls schnell, ohne die Gefährdung durch thermomechanische Belastungen oder die Oxidation der Anode irreparabel geschädigt zu werden, an- und abfahren können. Die ausgewählten Komponenten einer SOFC bieten hierbei eine erhöhte Redoxbeständigkeit und bessere Stabilität bei thermischer Zyklierung, wobei in dem Bereich noch Forschungsbedarf besteht. Zusätzlich wird eine hohe mechanische Stabilität und Robustheit der Zellen durch das metallische Substrat gewährleistet. Es werden aktuell Systeme mit einem elektrischen Output von 3 kW, einem elektrischen Wirkungsgrad von ca. 35 % und zeitgleicher Kraftstoffersparnis von über 20 % bereitgestellt, wie am Beispiel einer AVL APU in Abb. 2.24 demonstriert wird. Im Gegensatz dazu erreicht die motorbetriebene APU einen elektrischen Wirkungsgrad von nur 25 % [127].

Durch Einsatz von kohlenwasserstoffhaltigen Treibstoffen ergeben sich Anforderungen an das gesamte System, da das Brenngas vorreformiert und befeuchtet werden muss. In der Literatur werden

im Fall von Ni-basierten Systemen Degradationsverluste aufgrund von Verkokung bzw. Kohlenstoffablagerungen beschrieben, da eine Disproportionierung von entstehendem Kohlenmonoxid auftritt [111]. Zusätzlich können durch die Vorreformierung nicht alle Verunreinigungen des Reformats, wie Schwefelspezies, aus dem Brenngas entfernt werden. Diese führen zur Deaktivierung des Katalysators und induzieren somit einen inakzeptablen Leistungsverlust. In der Entwicklung wird demnach ein schwefeltoleranteres System oder eine verbesserte Entschwefelung des heißen Reformats angestrebt.

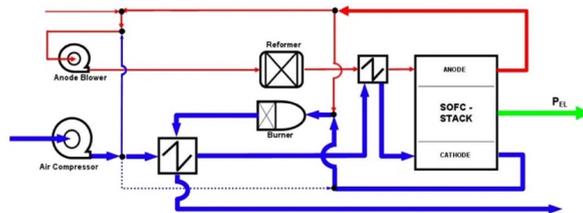


Abb. 2.25 Fließschema eines SOFC-Systems mit zusätzlichen Komponenten, wie der Nachbrenneinheit (Burner), dem Reformer und Wechselrichter zur Umwandlung der bereitgestellten Gleichspannung in nutzbare Wechselspannung [128]

Im systemintegrierten Reformer wird das Erdgas bzw. Diesel mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid umgewandelt bevor es in das Stacksystem geleitet wird, wie in Abb. 2.24 als *gas processing unit* dargestellt ist. Katalytisch werden Kraftstoff und Umgebungsluft mittels partieller Oxidation bei ca. 800 °C in ein H<sub>2</sub>/CO-haltiges Synthesegas reformiert, das elektrochemisch im SOFC-Stack umgesetzt wird. Die Hochtemperatursysteme brauchen eine thermische Isolierung, um unnötige Wärmeverluste zu reduzieren und einen selbsterhaltenden thermischen Betrieb (z.B. in Teillast) zu gewährleisten. Für ein kontrolliertes Aufheizen des Systems werden Startbrennermodule und Wärmeübertrager benötigt, wie sie in Abb. 2.25 im Systemschaltbild dargestellt sind. In einer Nachbrenneinheit wird u.a. durch Verbrennung von ungenutztem Brenngas die Kathodenluft aufgeheizt. Durch einen gekoppelten Wärmetauscher kann zusätzlich die Abwärme im Sinne einer Standheizung genutzt werden, was letztendlich zu einer weiteren Steigerung des Gesamtwirkungsgrads führt. Umgesetzte Abgase werden anodenseitig zur Kühlung und Verbesserung des Prozesses in den Reformer geleitet. Dieser Prozessschritt ist mit einer Abgasrückführung von klassischen Verbrennungsmotoren vergleichbar.

Durch Entwicklungsarbeiten von Plansee, AVL List und dem Forschungszentrum Jülich werden diese Brennstoffzellensysteme und deren Systemintegration weiter optimiert. Durch Verbesserung der Standfestigkeit, der Effizienz und der Systemkosten wird ein breites Spektrum an mobilen Anwendungszielen angestrebt und sodass Zielvorgaben wie Betriebsdauer, Anzahl von Kalt-/Warmzyklen und Leistungsdichte für eine Serienanwendung demonstriert werden können.

## 3 Verfahren und Methoden

### 3.1 Verwendete Materialien

#### 3.1.1 Ausgangspulver

Metallische und keramische Pulver für die Herstellung von Referenzproben wurden aus dem Bestand der Plansee SE entnommen. Zur Entwicklung der Ni/GDC-Anode wurden auf Basis ausgewählter Pulvereigenschaften Pulver unterschiedlicher kommerzieller Hersteller evaluiert, wobei ein 10 mol% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiertes CeO<sub>2</sub> verwendet worden ist.

Die Dotierung des Ceroxids spielt eine Rolle bei der Stabilität des Werkstoffs in reduzierenden Atmosphären, wobei ein 10 mol% dotiertes GDC mechanisch stabiler ist als höher dotierte Ceroxide. Dotierungen über 10 % führen ebenfalls zu einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit des Materials. Eine Kombination von Simulationen und experimentellen Studien hat gezeigt, dass eine hohe Dotierung mit einer Clusterung von Fremdionen und Sauerstoffleerstellen assoziiert werden kann, was die Verminderung der Leitfähigkeiten erklärt [129, 130]. Zusätzlich nimmt die thermische Expansion mit zunehmendem Dotierungsgrad zu, was im Fall von >10 mol%-Dotierung des Cers weitere mechanische Spannungen induzieren könnte [131].

Die eingesetzten Pulver und analysierten Eigenschaften sind tabellarisch in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Tab. 3.1 In der vorliegenden Arbeit verwendete Pulver (\*Bestandspulver)

Pulver	d <sub>50</sub> [µm]	BET [m <sup>2</sup> /g]	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]
Ni*	9,12	0,36	8,91
Ni*	1,73	1,38	8,91
8YSZ*	1,06	3,15	5,96
8YSZ*	0,58	11,61	5,96
10GDC	0,35	7,62	7,27
LSCF	0,30	-	-

Die Pulver wurden in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eingesetzt, wobei das Ni/YSZ ausschließlich in einem Mischungsverhältnis von 80/20 wt.% verwendet worden ist. Die Pulver Ni und GDC wurden analog zur Referenz sowohl in einem Mischungsverhältnis von 80/20 wt.% eingesetzt, als auch mit reduziertem Nickelanteil: Ni/GDC im Mischungsverhältnis 60/40 wt.%.

#### 3.1.2 Das metallische Substrat

Wie die Bezeichnung, metallgestützte Brennstoffzelle, bereits beschreibt, baut die in dieser Arbeit vorgestellte Zelle auf einem ITM-Metallsubstrat auf. Die unter dem Handelsnamen ITM (Fe<sub>26</sub>Cr<sub>1</sub>MoTiY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bekannte ODS-Legierung (*Oxide Dispersion Strengthening*) besteht aus Eisen mit 26 wt.% Chromanteil, zeichnet sich durch eine hohe Kriechbeständigkeit und Formstabilität bei hohen

Betriebstemperaturen aus [32]. Die Oxiddispersionsverfestigung wird üblicherweise durch mechanische Legierung mit Seltenen Erden, wie  $Y_2O_3$ , und Mo-/Ti-Partikeln bewerkstelligt. Für den Einsatz als metallisches Substrat wird das ITM als poröses Substrat auf pulvermetallurgischem Weg hergestellt, wobei dicht gewalzte ITM-Folien ebenfalls als Interkonnektormaterial dienen können [132].

### 3.1.3 Organik

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Pastenherstellung bereits vorhandene Lösemittel, Bindemittel und Dispergierhilfsmittel verwendet. Eine Übersicht wird in Tab. 3.2 gegeben.

Tab. 3.2 Zusammenfassung verwendeter chemischer Edukte

Bezeichnung	Verwendung	Hersteller
Terpineol	Lösemittel in der Paste	Sigma Aldrich
Ethylcellulose 45cps	Binderorganik	Sigma Aldrich
Nuospere FA 196 Phosphorsäureester	Dispergierer	Elementis Specialties Inc.
Nuospere FX 9086 Methoxy Methylethylacetat	Dispergierer	Elementis Specialties Inc.

### 3.1.4 Elektrolytfolien

In der symmetrischen Zelle ist der Elektrolyt das tragende Element. Es wurden foliengegossene, polykristalline 8YSZ-Elektrolyt-Folien der Firma Kerafol in der Geometrie  $37,5 \times 37,5 \text{ mm}^2$  und einer Schichtdicke  $d = 150 \text{ }\mu\text{m}$  verwendet.

## 3.2 Herstellung der Proben und MSC-Zellen

### 3.2.1 Probenherstellung durch Pressen

Als Bulkprobe werden in der vorliegenden Arbeit gepresste Grünkörper bezeichnet, die anschließend durch Sinterung ihren verfestigten Formkörper erhalten. Beim Sintern wird das Probenvolumen verringert und die Probe schwindet. Die Herstellung der Presslinge erfolgte am Pressautomat Komage S 100 CNC, wobei uniaxial mit ca. 600 MPa Presskraft auf 25,3 mm Probendurchmesser, Probenhöhe 3,5 bis 4,5 mm und ca. 20 MPa Auflast beim Rückfahren gepresst worden ist. Trotz Variation des Pressdrucks konnten nur bedingt stabile Grünkörper hergestellt werden, da das uniaxiale Pressen u.a. starke Spannungsgradienten erzeugt. Die Probe zerspringt auf Grund der elastischen Rückfederung oder neigt zur Rissbildung. Es wurden durch Matrizenschmierung weitgehend intakte Grünkörper erhalten, die jedoch teilweise durch einen feinen radialen Riss charakterisiert waren. Es wurden die Grünkörper so ausgewählt, dass der Mangel keinen Einfluss auf die Messgrößen (Durchmesser, Höhe) hatte. Zur Matrizenschmierung wurde eine 5%-Lösung aus Stearinsäure in Ethanol verwendet, um die Reibung zwischen den Teilchen und der Matrizenwand zu minimieren. Die Befüllung der Matrize erfolgte volumetrisch mit einer Rückstelltiefe von 25 mm.

Bulkproben für die Sinterdilatometrie wurden an einer Handpresse mit ca. 300 MPa uniaxial auf einen Probendurchmesser 8 mm und ein Probenhöhe von 4,5 bis 4,8 mm gepresst.

## 3.2.2 Probenherstellung durch Siebdruck

*Pastenherstellung für den Siebdruck*

In dieser Arbeit wurden einerseits Siebdruckpasten auf Ni/YSZ-Basis nach dem bei Plansee standardisiertem Verfahren hergestellt, die für das Processing von Referenzanoden verwendet wurden. Andererseits wurden zu der Referenz rheologisch vergleichbare auf Ni/GDC basierende Pasten produziert. Der verfahrenstechnische Aspekt und die organischen Bestandteile sind für alle Pasten identisch. Die jeweiligen Anteile der einzelnen Komponenten unterscheiden sich für jeden Pastentyp. Es wurden Pasten auf Terpeneol-Basis mit Ethylcellulose (45 cps, 15%-Lösung in Terpeneol) als Bindemittel verwendet. In Abhängigkeit von den verwendeten Pulvern wurden Phosphorsäureester oder Methoxy-Methylethylacetat basierte Dispergierhilfsmittel zugesetzt. Der Binder- (4 bis 8 wt.%) und Dispergieranteil (0,2 bis 0,4 wt.%) variierte in Abhängigkeit vom Pastentyp. Nach dem Trocknungsvorgang wird durch den hohen Binderanteil eine stabile Schicht gewährleistet, die u.a. bei Kontakt mit Wasser nicht beschädigt wird. Die Pulverladung der Pasten variiert zwischen 55 bis 70 wt.%, dies entspricht einem Volumenanteil in der Paste von ca. 13 bis 22 vol.%.

Zur Herstellung einer Paste wird im ersten Schritt eine Vorsuspension bestehend aus dem keramischen Pulver, Lösemittel und Binder vermengt. Über einen Zeitraum von ca. 24 h wird die Suspension mit keramischen Mahlkugeln anhand von mechanischem Taumelmischen homogenisiert. Nach manueller Zugabe des Metallpulvers und des Dispergierhilfsmittels erfolgen mehrere Walzvorgänge in einem Dreiwalzwerk, um eine vollständige Durchmischung der Suspension zu erreichen.

Der Vergleich zwischen den Ni/GDC basierten Pasten und den Referenzpasten erfolgte mittels rheologischer Analysen, wobei Fließkurven bei 20 °C (theoretische Siebdrucktemperatur) und bei 60 °C (theoretische Temperatur bei Trocknung) bestimmt worden sind.

*Siebe*

Zum Siebdruck der Elektrodenschichten wurden technische Drucksiebe der Firma Koenen GmbH verwendet, wobei die Siebspezifikationen je nach Elektrodenschicht und gewünschtem Pastenauftrag gewählt worden sind. Für unterschiedliche Zellgeometrien wurden jeweils passende Schablonenlayouts verwendet. Das theoretische Farbvolumen entspricht der Nassschichtdicke (NSD).

Tab. 3.3 Siebspezifikationen verwendeten Siebdrucksiebe

Layout	Siebgewebe	Gewebetyp	Th. Farbvolumen [cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ]
MSC	V-Screen	130-024	21
MSC	Polyester	24-120	104
SymCell	V-Screen	130-024	21
SymCell	V-Screen	39-070	63
SymCell	V-Screen	20-100	113
SymCell	Polyester	12-140	172
SymCell	Polyester	10-260	272
Kathode	Polyester	18-180	146

Das Layout MSC hat eine Sieböffnung von 70x70 mm<sup>2</sup>. Das Kathodenlayout hat eine Sieböffnung von 40x40 mm<sup>2</sup>. Das Layout SymCell ist in Abb. 3.1 abgebildet und hat die Abmessungen 37,5x37,5 mm<sup>2</sup>.

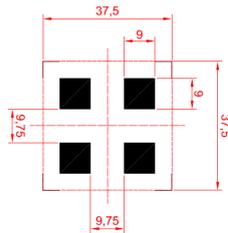


Abb. 3.1 Layout der Siebdruckschablone zur Herstellung symmetrischer Zellen

### Siebdruckverfahren

Die Siebdrucktechnik ermöglicht es als Paste aufbereitete Materialien durch Verwendung von Siebdruckschablonen mit definierter Schichtgeometrie auf ein Substrat (Trägermaterial) aufzutragen. Beim Druckvorgang wird die Siebdruckpaste mit einem Gummirakel mit definierten Parametern, wie Rakeldruck und Rakelgeschwindigkeit, über das feinmaschige Gewebe bewegt, durch das feinmaschige Siebgewebe gedrückt, wodurch ein Pastenauftrag durch die in der Schablone geöffneten Siebmaschen auf das Substrat erfolgt, wie in Abb. 3.2 dargestellt ist.

Anhand der Fadenstärke und der Maschenweite des verwendeten Siebgewebes können theoretische Nassschichtdicken abgeschätzt werden. Durch mehrfache Wiederholung des Druckvorgangs können die zu erzielenden Schichtdicken gezielt beeinflusst werden. In dieser Arbeit wird ein halbautomatischer Siebdruckautomat Ekra E2 eingesetzt.

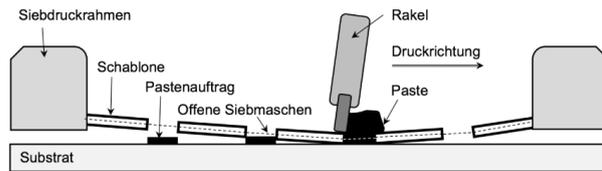


Abb. 3.2 Prinzip des Siebdruckverfahrens

Die Qualität der hergestellten Schichten, wie Schichtdicke, Ebenheit, Mikrostruktur physikalische Eigenschaften, wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Im Vorfeld beeinflusst die Oberflächenqualität des Substrats und die Eigenschaften der Siebdruckpaste (Rheologie, Feststoffgehalt, Partikelgröße, Zusätze) den Pastenauftrag. Des Weiteren ist die Schichtqualität vom verwendeten Sieb (Maschenfeinheit, Linienbreite) und dem Druckvorgang selbst (Rakeldruck, Absprung, Vorschubgeschwindigkeit, Rakelhärte) abhängig. Da in der Regel nichtschwindende Substrate verwendet werden, kann die Schwindung der aufgetragenen Schicht nur in vertikaler Richtung erfolgen und ist in der lateralen Ebene unterbunden.

### 3.2.3 Sinterparameter

Bei der Herstellung der Verbundstrukturen bzw. der siebgedruckten Schichten und keramischen Bulkproben ist die Sinterung ein wichtiger Teil des Fertigungsverfahrens. Hierbei wird der Grünkörper in einen Festkörper mit einer für die Anwendung ausreichenden Festigkeit überführt. In Abhängigkeit von der Atmosphäre, der Sinter Temperatur, der Heizraten und Haltezeiten wird ebenso die Porosität des Festkörpers vermindert. Ausgehend von den internen Standardparametern für die Referenzanode wurden die Sinterbedingungen der entwickelten Ni/GDC-Anode kontinuierlich angepasst.

Als Standardparameter gelten in der weiteren Arbeit folgende Bedingungen:

Tab. 3.4 Sinterparameter für Sinterung von Referenzproben und von GDC-Standardproben

Anode	Sintertemperatur	Heizrate	Haltezeit	Atmosphäre	Entwicklung
Ni/YSZ	1200 °C	+3 K min <sup>-1</sup>	3 h	H <sub>2</sub>	Referenz
Ni/GDC	1100 °C	+3 K min <sup>-1</sup>	3 h	H <sub>2</sub>	GDC-Standard
Ni/GDC	1100 °C	+3 K min <sup>-1</sup>	<3 h	H <sub>2</sub>	GDC-spezifische Option

Für weitere Sinterversuche wurden vom Standard abweichende Parameter verwendet.

### 3.2.4 Herstellung von symmetrischen Zellen

Die elektrochemische Grundcharakterisierung der Anodenschichten erfolgte mit symmetrischen Zellen. Die Verwendung dieser Messgeometrie bietet hinsichtlich einer gezielten Entwicklung der Elektroden Vorteile gegenüber einer Charakterisierung von Vollzellen.

- Zeitsparende Herstellung in größeren Mengen
- Charakterisierung von ausschließlich der Anode ohne Einflüsse anderer Zellkomponenten
- Einfacher Messaufbau mit kurzen Heiz/Kühlphasen
- Möglichkeit der impedanzspektroskopischen Charakterisierung

In der symmetrischen Zelle ist der Elektrolyt das tragende Element. Die Anoden mit gleichen Außenabmessungen wurden mittels Siebdrucktechnik beidseitig (Anodenfläche ca. 81 mm<sup>2</sup>) auf 8YSZ-Elektrolyt-Folien aufgetragen, wobei eine Elektrolytfolie (37,5 x 37,5 mm<sup>2</sup>) Platz für vier symmetrischen Zellen bietet. Der Siebdruck auf kleineren Substraten (10 x 10 mm<sup>2</sup>) wurde ebenfalls durchgeführt. Diese Methode war jedoch auf Grund einer schwierigen Handhabung und geringen Druckfläche nicht vorteilhaft, da weder gleichmäßige Schichten hergestellt werden konnten noch eine Reproduzierbarkeit des Drucks möglich war. Des Weiteren ist es somit möglich die Präzision der Herstellung mittels Elektrochemie an Zellen desselben Substrats zu beurteilen.

Die Zellen wurden anschließend mittels Laser ausgeschnitten, so dass ein Rand von ca. 1 mm bleibt, um einen internen Kurzschluss auszuschließen. In Abb. 3.3 ist ein Querschnitt der einzelnen symmetrischen Zelle schematisch dargestellt.

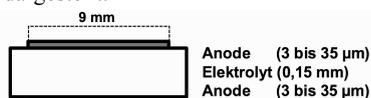


Abb. 3.3 Schematische Darstellung des Aufbaus einer symmetrischen Zelle

Es wurden zuerst Standardanoden analog zu den Plansee MSCs hergestellt, die eine Schichtdicke von ca. 3 µm aufwiesen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass der Siebdruck auf ein glattes Substrat durch grobe Ni-Partikel in der Anode zu einer inhomogenen Anodenschicht führt. Diese Anoden zeigten sehr hohe ohmsche Widerstände und Polarisationswiderstände. Es wurden demnach zur Grundcharakterisierung Anodenschichten mit ca. 6 µm Schichtdicke verwendet. Beide Zellen sind Abb. 3.4 gegenüber gestellt.

In weiteren Versuchen zur Evaluierung des Schichtdickeneinflusses wurde die Schichtdicke sukzessiv erhöht. Dies geschah durch einerseits Erhöhung der Nassschichtdicke durch Änderung der Siebparameter. Für Schichten mit >150 µm theoretischen Farbauftrags hat diese Methode einen Qualitätsverlust durch mangelnde Randgenauigkeit zur Folge, der durch grobe Maschen und hohe Fadenstärke bedingt ist. Andererseits wurde eine Erhöhung der Schichtdicke durch mehrfachen grün in grün Siebdruck mit einem Sieb mit der theoretischen Nassschichtdicke von 63 µm erreicht. Hierbei konnten zufriedenstellende Schichtqualitäten realisiert werden.

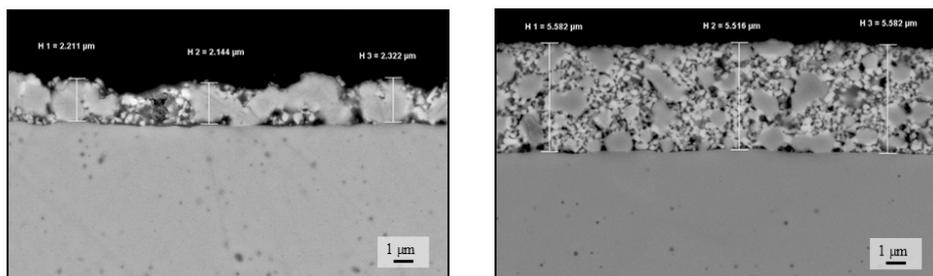


Abb. 3.4 Symmetrische Zelle aus ersten Herstellungsversuchen mit ca. 2 bis 3  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (links), symmetrische Zelle nach Optimierung des Herstellungsprozesses mit ca. 6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke (rechts)

Die Sinterung der symmetrischen Zellen erfolgte auf einer metallischen Sinterunterlage mit Einkerbungen für die Zelle, so dass beide Elektrolytseiten den Sinterbedingungen gleichermaßen ausgesetzt wurden. Die Sinterbedingungen entsprechen dem Standard für MSCs.

Eine exakte Bestimmung der Schichtdicke der symmetrischen Zellen ist nur durch ex-situ Bildaufnahmen am Rasterelektronenmikroskop möglich. Es sind Abweichung von bis zu  $\pm 15\%$  der Schichtdicke möglich, da die Einstellung des Abstrahls vom Siebdrucker eine Auflösung von 1 mm hat und der Elektrolyt eine Schichtdicke von  $\pm 30\ \mu\text{m}$  vorweisen kann.

Die Lagerung von nicht gesinterten symmetrischen Zellen muss im Exsikkator erfolgen, da die Anoden durch Einfluss von Luftfeuchtigkeit zur Delamination tendieren.

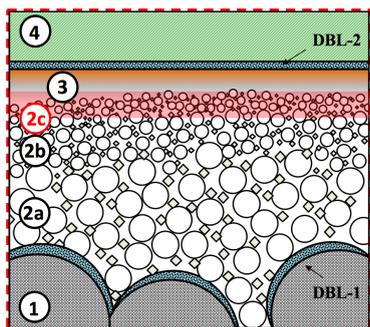
### 3.2.5 Herstellung von MSC

Im Herstellungsprozess wird die Einzelzelle ausgehend vom Substrat, über die Anodenbestandteile und den Elektrolyten inklusive Schutzschichten aufgebaut. Diese Verbundstruktur wird als Halbzelle bezeichnet. Für die Beschichtung der Substrate mit Anode und Elektrolyt werden verschiedene Techniken eingesetzt, die im Weiteren vorgestellt werden.

Wie im Stand der Technik bereits beschrieben, wird die Ni/GDC-basierte MSC in Anlehnung an die in Zusammenarbeit von Plansee und dem Forschungszentrum Jülich entwickelten metallgestützten Festoxidbrennstoffzelle hergestellt [16]. Ein Schema der Ni/GDC-basierten Zelle ist in Abb. 3.5 gegeben.

Das ITM-Substrat (1) mit einer Dicke bis zu 1 mm und Porengröße bis 100  $\mu\text{m}$  wird im ersten Schritt mit einer Diffusionsbarriere (2a) aus 20 mol% Gadolinium-dotierten Ceroxid ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_2$ , GDC-DBL) mit Hilfe eines PVD-Prozesses aufgetragen. Die Diffusionsbarriere unterbindet die Interdiffusion von Fe, Cr aus dem ITM mit dem Ni in der Anode [5, 34].

Bei der Anode handelt es sich um ein gradiertes Dreischichtsystem, wobei zwei Zwischenschichten (2a, 2b) zur schrittweisen Reduzierung der Oberflächenrauigkeit der Anode (3c) notwendig sind. Durch insgesamt drei Siebdruck- und Sinterschritte wird eine Gradierung der Partikelkörnungen von der grobporigen Substrat-Oberfläche zur feinporigen Anodenoberfläche vorgenommen. Die Zwischenschichten bestehen aus zwei Ni/8YSZ-Cermets unterschiedlicher Partikelgrößen in einem Verhältnis von 60/40 in wt.%. Die Gradierung soll die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung nivellieren und ist notwendig, um den Übergang vom großporigen ITM-Substrat zur feinkörnigen elektrochemisch aktiven Zone zu gestalten.



- (4) Kathode (LSCF)
- DBL-2** Diffusionsbarriere-2 (GDC)
- (3) Elektrolyt (8YSZ)
- (2c) Anode Ni/10GDC = 60/40
- (2b) Zwischenschicht Ni/8YSZ = 60/40
- (2a) Zwischenschicht Ni/8YSZ = 60/40
- DBL-1** Diffusionsbarriere-1 (GDC)
- (1) Metallisches Substrat (ITM)

Abb. 3.5 Schematischer Aufbau der neu entwickelten Ni/GDC-basierten MSC mit optimierter Anode, Angaben zu (2) in wt.%

Die geringe Oberflächenrauigkeit der Anode ermöglicht nun die Beschichtung eines gasdichten Elektrolyten aus 8YSZ (3), der mittels Gasfluss-Sputter-Verfahren beschichtet. Auf die Elektrolytbeschichtung folgt eine weitere DBL, um die Bildung von Lanthan- und Strontiumzirkonaten ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ) an der Grenzfläche Kathode-Elektrolyt zu unterbinden.

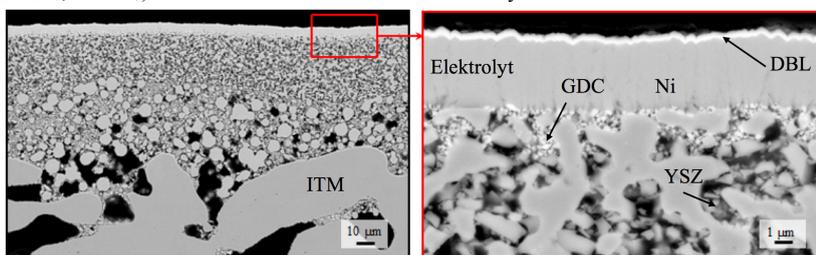


Abb. 3.6 Ni/GDC-basierte Halbzelle mit Detailansicht der elektrochemisch aktiven Zone

In Abb. 3.6 ist eine Übersicht und eine Detailansicht einer Halbzelle mit einer Ni/GDC Anode gezeigt. Es ist die Gradierung der Anode hinsichtlich der Partikel- und Porengrößen deutlich erkennbar, wobei die feinste Partikelgrößenverteilung in der Anodenschicht die Grenze zum dichten Elektrolyten bildet. Im Rückstreuerelektronenbild hebt sich das GDC in der Anode und der Diffusionsbarriere deutlich vom Nickel und 8YSZ ab.

Die Kathode (LSCF,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) wird auf die Halbzelle mittels Siebdruck aufgetragen, wobei diese erst in-situ bei der erstmaligen Inbetriebnahme aktiviert wird. Vor dem Kathodendruck wird die Halbzelle der Größe  $75 \times 75 \text{ mm}^2$  auf das Zielformat  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  zugeschnitten und entgratet. Anschließend erfolgt der Siebdruck mit LSCF-Kathodenpaste (bereitgestellt durch FZJ, 62,5 wt.% Feststoffgehalt).

Die Referenzanoden bestehen in der Anodenschicht (Abb. 3.5, 3c) aus Ni/8YSZ in einem Massenverhältnis von 80/20 wt.%. Die restlichen Zellbestandteile sind nominell gleich. In der vorliegenden Arbeit wurde das Augenmerk auf die Entwicklung der elektrochemisch aktiven Zone, also der Anodenschicht, gelegt. Hierfür wurde die Anodenschicht durch Ni/GDC in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (80/20 wt.% bis 60/40 wt.%) ersetzt.

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Phasenzusammensetzung der verwendeten Anodenmaterialien wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Das Verfahren basiert auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den Elektronen im Kristall und als Messgröße dient die Intensität des gebeugten Strahls in Abhängigkeit vom Beugungswinkel. Die Röntgenstrahlen werden an den einzelnen Atomhüllen des Gitters gebeugt und es treten in Abhängigkeit von dem Abstand der Netzebenen der einzelnen Gitteratome unterschiedliche Interferenzen auf. Anhand des so erhaltenen Diffraktogramms können die in einer Probe enthaltenen Phasen durch den Vergleich mit bekannten Referenzspektren aus der Datenbank JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) identifiziert werden. Die Berechnung der Gitterkonstanten nach Vegard'schen Regeln ermöglicht zudem die Bestimmung vom Dotierungsgrad einer dotierten/stabilisierten Keramik.

Die Röntgendiffraktometrie wurde an einem Gerät der Firma Bruker (AXS/D4 Endeavor, Bruker) mit Parallelstrahl optik,  $\theta/2\theta$  Goniometer und Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlungsquelle ( $\lambda = 0,154$  nm) vorgenommen. Es wurden Beugungswinkel im Bereich  $2\theta = 2 \cdot 0^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  analysiert. Für die Untersuchung von Pulver oder Bulkmaterial wurde der Bragg-Brentano-Modus mit einem positionsempfindlichen Detektor verwendet. Für die Analyse von Dünn- und Dickschichten wurde die Methode des streifenden Einfalls eingesetzt, wo auf Grund eines flachen Glanzwinkels der Röntgenstrahl nur geringfügig in das Probenprofil und demnach nicht tiefere Verbundschichten eindringt. Somit ist dieses Verfahren oberflächensensitiv und die Messung von Dünnschichten möglich. Hierfür ist auf der Detektorseite ein Szintillationsdetektor mit Sollerspalt und Monochromator notwendig [133].

#### 3.3.2 Partikelgrößenanalyse (PSD)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver (Tab. 3.1) mit einem Mastersizer 2000 (Malvern Technologies) bestimmt, bei dem die Partikelgröße durch Laserbeugung an dispergierten Pulverpartikeln in einer Suspension gemessen wird. Das Pulver wurde im Anlieferungszustand mittels Ultraschall (600 W, 1,5 min) vordispersiert, um ggf. vorhandene Agglomerate aufzulösen. Aus der Messung von Beugungswinkeln und Intensität können Partikelgrößen nach der Fraunhofer-Theorie berechnet werden.

#### 3.3.3 Spezifische Oberfläche (BET)

Die Messung der spezifischen Oberfläche beruht auf der Analyse der Adsorption von Gasmolekülen an Festkörperoberflächen, d.h. es wird der Quotient aus Oberfläche und Masse des Festkörpers bestimmt. Das Analyseverfahren wird nach deren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller als BET-Messung bezeichnet [134]. Die Analysen wurden an dem Gerät VacPrep 061 (Micromeritics Gemini) durchgeführt. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche poröser Festkörper ist für viele Gebiete der Technik von Bedeutung, z.B. für die Abschätzung von Katalysatoreigenschaften von Pulvern oder porösen Funktionsschichten. Zudem liefert sie eine Aussage über die Sinteraktivität und -eigenschaften eines Pulvers. Hierbei wird das Adsorptionsvolumen von Stickstoff auf der Partikeloberfläche bei  $-195^{\circ}\text{C}$  mit der Probenoberfläche korreliert. Der Messaufbau wird vor jeder Messung mit Helium referenziert, um das Volumen der Probe und des Probenhalters zu definieren. Erst nach Entgasung (bei ca.  $200^{\circ}\text{C}$ , 2 h, Vakuum) wird die Stickstoffmessung durchgeführt.

#### 3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Mikrostrukturen und Bruchflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Bei diesem Verfahren wird ein Elektronenstrahl zeilenweise über eine Probenoberfläche geführt, was als Rastern bezeichnet wird. Die Elektronen des Primärstrahls dringen in die Probe ein und werden durch elastische und inelastische Wechselwirkungen mit den Probenbestandteilen gestreut. Zusätzlich kann charakteristische Röntgenstrahlung durch Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle verursacht werden.

Bei der elastischen Streuung der Elektronen ist der Energieverlust des Elektrons gegenüber dem Primärstrahl nur sehr gering, weswegen das Elektron vom Coulombfeld des Atomkerns vorerst abgelenkt wird, bevor es nach mehrfacher Streuung die Probe verlässt. Mit der Kernladungszahl des Materials nimmt die Eindringtiefe der Primärelektronen ab, was zu einer zunehmenden Signalintensität (Rückstreuoeffizient, hellere Bildgebung) mit steigender mittlerer Kernladungszahl der Probe führt. Die Rückstreuielektronen ermöglichen somit die Darstellung eines Materialkontrasts, wobei die höhere Eindringtiefe ein geringeres Auflösungsvermögen des Bilds bewirkt.

Bei inelastischer Wechselwirkung der Elektronen mit dem Primärstrahl werden Elektronen nicht nur abgelenkt, sondern aus der äußeren Elektronenschale herausgeschlagen, hierbei entstehen s.g. Sekundärelektronen. Diese Elektronen besitzen nur eine sehr geringe Bewegungsenergie (ca. 50 eV). Hierdurch werden nur Elektronen, die nahe an der Objektoberfläche erzeugt wurden vom Detektor erfasst. Sekundärelektronen aus tieferliegendem Material werden adsorbiert. Das Verfahren eignet sich für die Darstellung von topografischen Eigenschaften einer Probe, wobei die Intensität des Signals von der Neigung der abzubildenden Fläche zum Elektronenstrahl, der Kollektorspannung und der Ordnungszahl des Materials abhängt.

Bei der EDX-Mikroanalyse wird der Festkörper mit hochenergetischen Elektronen beschossen, was eine Ionisierung von kernnahen Elektronen in einen angeregten Zustand bewirkt. Elektronen der äußeren Schale fallen nun auf die leerstehenden Plätze der kernnahen Schalen zurück, wobei charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird. Das Signal kann zur Charakterisierung von Elementen als auch für eine quantitative Analyse von Probenbereichen genutzt werden. Durch eine zeilenweise Rasterung der Probenoberfläche kann neben der Erstellung eines Linienprofils auch ein Elementmapping erzeugt werden. Da die Signaltiefe der charakteristischen Röntgenstrahlen in etwa der Eindringtiefe des Primärstrahls entspricht, besitzt die EDX-Analyse mit etwa 1  $\mu\text{m}$  eine geringe Ortsauflösung (Spotgröße)

Die dargestellten Bilder wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss (Ultra Plus 55) im Sekundärelektronen- (SE), Rückstreuielektronen- (BSE) oder inLens-Modus und mit einem energiedispersiven Röntgendetektor der Firma Oxford Instruments aufgenommen. Für die Schliffe wurden die Proben kalt in nichtleitendem Epoxidharz eingebettet, geschliffen und anschließend poliert. Um Aufladungseffekte zu verringern und Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurden die polierten Schliffoberflächen mit Gold gesputtert.

#### 3.3.5 Sinterdilatometrie

Das Schwindungsverhalten ist für die Entwicklung neuer Komponenten der MSC essentiell, da große Unterschiede in der relativen Schwindung einzelner Komponenten zur Krümmung des Substrats oder zur Rissbildung in der Schicht führen können.

Die Charakterisierung des Sinterverhaltens der verwendeten keramischen Pulver im gepressten Zustand wurde in einem Differentialdilatometer der Firma Netzsch (Dil 402 E) durchgeführt. Es wurde mit einer Heiz- und Kühlrate von 3 K  $\text{min}^{-1}$  über einen Temperaturbereich von 25 bis 1400 °C gemessen. Die relativen Ausgangs- und Enddichten wurden geometrisch bestimmt. Die Atmosphären variierten,

wobei entweder in leicht reduzierenden Bedingungen (Formiergas 2,9% H<sub>2</sub>/Ar) oder Luft gemessen wurde. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch die thermische Ausdehnung des Messaufbaus zu vermeiden, wurde für jedes Messprogramm eine Referenzmessung ohne Probe durchgeführt und zur Korrektur der gemessenen Probendehnung eingesetzt.

Zusätzlich zu der zeitabhängigen Messung am Dilatometer wurden Bulkproben unter realistischen Sinterbedingungen im Hochtemperatur-Vakuumsinterofen (Plansee) gesintert. Hier wurden das Gewicht und die geometrischen Abmessungen vor und nach dem Sintern erfasst, woraus sich die lineare relative Schwindung berechnen lässt.

Der Sinterbeginn lässt sich über die Dilatometrie bestimmen und die Sinterung der Bulkprobe in realen Sinterbedingungen ermöglicht die Betrachtung der Gesamtschwindung unter gegebenen Bedingungen. In beiden Fällen wird eine Gesamtschwindung ermittelt, die nicht nur von der Temperatur, der Heizrate und der Atmosphäre abhängt, sondern stark von der Struktur des Grünkörpers beeinflusst wird. Um eine freie Schwindung des Schichtmaterials zu betrachten wurden siebgedruckte Schichten verwendet. Hierfür wurden Anodenschichten grün in grün mittels Siebdruck auf Transferpapier aufgetragen (Tullis Russell Coaters Limited, Trucal+). Die angestrebte Nassschichtdicke lag im Bereich von 60 bis 80 µm. Nach dem Trocknen wurden die Schichten in einem Wasserbad vom Transferpapier abgelöst und getrocknet. Die Sinterung erfolgte auf einem Keramikpulverbett. Es wurden Probendurchmesser mit 9, 14 und 22 mm gestanzt. Aus den geometrischen Abmessung (Probendurchmesser) wurde die lineare Schwindung bestimmt.

#### 3.3.6 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie (TG) und differentielle Thermogravimetrie (DTG) wurden eingesetzt, um das Phänomen des Sauerstoffausbaus im GDC zu charakterisieren und daraus optimierte Sinterparameter abzuleiten. Die Massenänderung wurde mit einem Gerät der Firma Netzsch (STA 409) vorgenommen und die Messung erfolgte bei einer Heizrate von 5 K min<sup>-1</sup> bis zu einer Temperatur von 1300 °C. Die Sinterung der Zellkomponenten erfordert reduzierende Bedingungen bzw. Schutzgasatmosphäre, weswegen die Standard-Analysen in Formiergas Ar/2,9% H<sub>2</sub> durchgeführt werden. Zusätzlich wurden auch Analysen ggf. in oxidierender Luftatmosphäre durchgeführt, um spezifische Fragestellungen zu beantworten.

#### 3.3.7 Rheologie

Ein wichtiger Bestandteil der Arbeit liegt in der Herstellung von siebdruckfähigen Pasten. Diese Pasten müssen definierte rheologische Eigenschaften vorweisen, um einen Schichtauftrag mit vorgegebenen Parametern zu ermöglichen. Des Weiteren wird die reproduzierbare Herstellung der Pasten rheologisch kontrolliert. Im Rahmen der Analyse werden die Fließeigenschaften und die viskoelastischen Eigenschaften einer Probe am Rheometer (Physica MCR 301, Anton Paar) gemessen. Dazu wird die zu vermessende Paste in eine geeignete Messgeometrie, in dem Fall Kegel-Platte-System, eingebracht. Durch Anlegen einer Kraft bzw. eines Drehmoments auf die obere Messgeometrie wird die Probe zum Fließen gebracht. Die aus der Rotationsrheologie erhaltenen Daten werden in einer Fließkurve zusammengefasst und es werden Angaben zur Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate erhalten. Weitere Informationen zur Rheologie werden erhalten, wenn die Probe durch eine oszillierende Kraft nur leicht ausgelenkt wird. Im Oszillationsversuch wird die Fließgrenze bestimmt, ab der sich bei Spannungseinfluss eine irreversible Verformung des Probenkörpers zeigt. Die Viskositätsmessungen dienen also der Bestimmung der Fließeigenschaften einer Probe. Oszillationsmessungen untersuchen die Deformationseigenschaften einer Probe ohne sie dabei zum Fließen zu bringen.

Die rheologischen Messungen werden bei definierten Temperaturen vorgenommen, da die Viskosität eine temperaturabhängige Größe darstellt. In Hinsicht auf die Lagerungsbedingungen einer Paste ist der Einfluss der Temperatur von Bedeutung. Es kann ebenso durch regelmäßige Messungen eines Pastenbatches die Haltbarkeit einer Paste kontrolliert werden.

Die rheologische Pastencharakterisierung wird zur Ermittlung der optimalen Pastenzusammensetzung von neuen Pasten, die in Anlehnung an Standardsiebdruckpasten hergestellt werden sollen, genutzt. Die dynamische Viskosität wird bei konstanten Scherraten von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$  (mit vier Messwerten pro Dekade) für jeweils 60 s gemessen. Zwischen den beiden Messungen wurde eine Messpause von 30 s eingehalten. Die Fließkurven wurden sowohl bei  $20 \text{ °C}$  als auch bei  $60 \text{ °C}$  gemessen, um die rheologischen Eigenschaften beim Siebdruck (hohe Scherraten,  $20 \text{ °C}$ ) und bei der Trocknung (geringe Scherrate,  $60 \text{ °C}$ ) zu simulieren. Die Bestimmung der Fließgrenze erfolgte nur bei  $20 \text{ °C}$ .

### 3.3.8 Bestimmung der Leckrate

Die Elektrolytqualität ist ausschlaggebend für die Qualität einer SOFC und wird üblicherweise durch Dichtheitsprüfung der Membrane ermittelt. In dieser Arbeit wird die Leckrate bei Raumtemperatur nach dem Druckänderungsverfahren gemessen [135].

An eine definierte Elektrolytfläche wird ein Vakuum angelegt, wobei über den zeitlichen Druckanstieg mit Hilfe von

$$L_{\text{spez}} = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 3-1})$$

die spezifische Leckrate  $L_{\text{spez}}$  bestimmt wird.  $V$  stellt das Messvolumen in l,  $A$  die Elektrolytfläche in  $\text{cm}^2$  und  $\Delta p$  den zeitlichen Druckanstieg in  $\text{mbar} \cdot \text{s}^{-1}$  dar. Die Leckrate wird üblicherweise in  $\text{mbar l/s cm}^2$  bestimmt. Es wird ein Messgerät der Firma Dr. Wiesner (Typ DDV) mit Vakuumpumpe verwendet, wobei die Kalibrierung vor Messbeginn anhand eines normierten Testlecks von  $0,5 \text{ mbar l/s cm}^2$  vorgenommen wird. In der SOFC Entwicklung ist eine Normierung des Druckanstiegs auf  $\Delta p = 100 \text{ mbar}$  üblich [121]. Es sind nur Messdaten vergleichbar, die mit der gleichen Messvorrichtung gemessen worden sind, da eine lineare Extrapolation der Ergebnisse nur näherungsweise möglich ist. Eine mögliche Fehlerquelle liegt bei der Ausbildung eines durch den geringen Leitungsquerschnitt verursachten Staudrucks vor der Probe, wobei es sich um einen systematischen Fehler handelt, der vernachlässigt wird. Im Messaufbau wird ein O-Ring ( $\approx 40 \text{ mm}$ ) auf die Halbzelle gelegt und durch Anlegen eines Vakuums elektrolytseitig Unterdruck von  $-700 \text{ hPa}$  erzeugt. Die Messung des zeitlichen Druckanstiegs erfolgt drei Mal, woraus ein Mittelwert berechnet wird. Vor jeder Messung wird eine Testmessung auf einer polierten Edelstahlplatte durchgeführt, um mögliche Leckagen am Messaufbau und damit verbundene Verfälschungen der Messwerte auszuschließen. Die maximal zulässige spezifische Leckrate beträgt  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar l/s cm}^2$ .

### 3.3.9 Oberflächencharakterisierung durch ein optisches Tastverfahren

Mit Hilfe optischer 3D-Tastschrittverfahren können Ebenheiten, Oberflächentopographien und Rauigkeiten von Bauteilen erfasst werden. Hierzu wird die Probe auf dem Messtisch positioniert, wonach das Profil im Senkrechtschnitt mit Hilfe eines geeigneten Sensors (z.B. Laser, Weißlichtsensor) aufgezeichnet wird. Die hier dargestellten topographischen Untersuchungen von ITM- bzw. Anodenoberflächen erfolgten mit Hilfe eines optischen Messgeräts (Smartscope CNC 500, Optical Gaging Products) und wurden mit der zugehörigen Software (TrueSurf, TrueMap) ausgewertet.

### 3.3.10 Gründichtebestimmung

Die optische Profilometrie ist eine präzise geometrische Methode zur Bestimmung der Packungsdichte (Gründichte) von Anodenschichten per Bildanalyse anhand einer differentiellen Scanmethode mit einem Lasertopografen. Die Bestimmung der Gründichte von siebgedruckten Cermetschichten erfolgte in der vorliegenden Arbeit als Funktion des Nickelanteils, der Partikelgrößen des verwendeten Pulvers und des Feststoffgehalts. Hierzu wurden Blechsubstrate (50x50 mm<sup>2</sup>) blank gewogen und mittels Siebdruck (Nassschichtdicke, NSD 173 µm) mit der Anode beschichtet. Es wurde die Masse der Nassschicht und der Trockenschicht (Trocknung: 8 h, 60 °C) bestimmt. Anschließend erfolgte eine Lasertopografie (CT300 CyberTechnologies GmbH, Sensor: DRS 500) der beschichteten Oberflächen. Zur Bestimmung des Volumens wurden die Siebdruckschichten entfernt und das Blanksubstrat erneut vermessen. Auf Grund der Substratkrümmung während der Trocknung wäre ein Messfehler von >10 % für die theoretische Dichte zu erwarten, bei einer nicht differentiellen Auswertung kann der relative Fehler auf etwa 0,1 % reduziert werden [136]. Mit Hilfe einer Auswertungssoftware wurde die Differenz beider Datensätze gebildet und somit Schichtdicke, die Fläche und das Volumen erhalten. Für jede Paste wurden drei Proben vermessen und die Gründichte als Mittelwert errechnet.

## 3.4 Elektrochemie

### 3.4.1 Symmetrisches Modellsystem

Die elektrochemische Untersuchung mittels Impedanzspektroskopie erfolgte in Zusammenarbeit mit der TU Wien am Institut für chemische Technologien und Analytik, Bereich Elektrochemie. Die Halbzellen wurden beidseitig durch Platinbleche/ Ni-Netze kontaktiert und mittels Vierpunktmethode am Impedanzspektrometer PSM 1753/IAI Interface (Newton's Fourth Ltd.) vermessen, wie in Abb. 3.7 dargestellt ist. Zur Optimierung der Kontaktierung werden zwischen den Anoden und Pt-Blechen Ni-Netze eingesetzt, da dies eine gleichmäßige Auflage und somit flächendeckende Kontaktierung ermöglicht. Der gesamte Messaufbau ist in einem Quarzglasrohr mit Flanschverschluss positioniert, der nach Kontaktierung der Zelle und 30-minütiger Spülung mit Anodengas in den Ofeninnenraum geschoben wird.

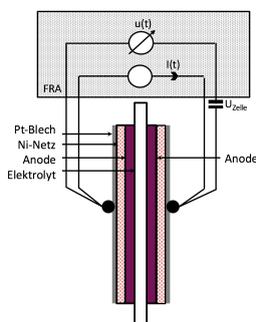


Abb. 3.7 Kontaktierungsschema einer symmetrischen Zelle nach Vierpunktmethode

Als Anodengas wurde 2,5% H<sub>2</sub>/Ar gewählt, das mit ca. 2,5% H<sub>2</sub>O (Durchfluss-Waschflasche, T = 22 °C) befeuchtet war. Die Durchflussrate wurde mittels Massflowcontroller auf ca. 50 ml/min eingestellt. Es wurde die Impedanz unter Variation der Temperatur (650 bis 850 °C in 50 °C-Schritten) gemessen. Die Messung erfolgte in einem Frequenzbereich zwischen 10<sup>6</sup> und 3·10<sup>-2</sup> Hz und einer Effektivspannung von 20 mV. Es wurden alle Zellen im Leerlauf (I<sub>Last</sub> = 0 A) vermessen. Die Prüfung

der Messgüte erfolgte über eine Plausibilitätsprüfung des Elektrolytwiderstands. Es wurde ein theoretischer Elektrolytwiderstand des 8YSZ-Elektrolyten (mit 150  $\mu\text{m}$  Schichtdicke, aktiver Fläche von 81  $\text{mm}^2$ , definierter Temperatur) berechnet. Die Plausibilitätsprüfung beruht auf dem Vergleich vom berechneten temperaturabhängigen Elektrolytwiderstand und dem gemessenen ohmschen Widerstand. Der Messfehler aus Elektrolytdicke (150  $\mu\text{m} \pm 15 \mu\text{m}$ ) und den Elektrodenflächen (0,81  $\text{mm}^2 \pm 0,9 \text{mm}^2$ ) geben die Genauigkeit des Plausibilitätstests vor. Die Optimierung der Kontaktierung und des allgemeinen Herstellungsprozesses führten zu einer Abweichung der theoretischen Temperatur  $<1 \%$ .

Mit Hilfe einer Analysesoftware (ZView) und einem Ersatzschaltbild können die erhaltenen Kurvenscharen gefittet (CNLS, Complex Non-Linear Least Squares) werden. Hierbei ist theoretisch eine Trennung der einzelnen Polarisationswiderstände und die Bestimmung der zugehörigen Aktivierungsenergien des jeweiligen temperaturabhängigen Prozesses möglich [137]. Der Fit muss vorab mit Hilfe eines Ersatzschaltbilds parametrisiert werden. Bei einer unzureichenden Beschreibung des Systems durch das gewählte Ersatzmodell, ist ein qualitativer Fit nicht möglich. Eine Zuordnung der Widerstände ist auch nur bedingt möglich, da die einzelnen frequenzabhängigen Prozesse im Plot durch ähnliche Zeitkonstanten stark überlappen.

### 3.4.2 Einzelzellmessungen

Die Halbzellen mit aktiver Kathodenfläche von 40x40  $\text{mm}^2$  wurden mittels Glaslot auf einem Keramikrahmen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), wie in Abb. 3.8 zu erkennen ist, und in einem Keramikgehäuse abgedichtet. Das Housing ist so ausgelegt, dass es sowohl in oxidierender als auch reduzierender Atmosphäre chemisch stabil ist.

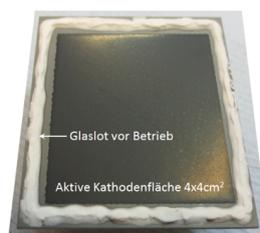


Abb. 3.8 Draufsicht auf Kathodenseite einer Einzelzelle mit Glaslot vor der Inbetriebnahme

Die Kathode wird erst nach Kristallisation des Glaslots während der ersten Inbetriebnahme bei 850  $^{\circ}\text{C}$  in situ aktiviert. Anodenseitig erfolgt die Kontaktierung über zwei Nickelnetze unterschiedlicher Maschenweite und einen Ni-Kontaktklotz. Kathodenseitig wird über Platin-Netz kontaktiert.

Anodenseitig wird über den Ni-Stromsammeler ein Auflagegewicht von ca. 200  $\text{g}/\text{cm}^2$  Kathodenfläche auf die Zelle gelegt. Die Gaskanäle (nicht dargestellt) auf der Kathodenseite ermöglichen die Zufuhr des Oxidationsgases, wobei der Gasraum zum Ofeninnenraum offen ist. Anodenseitig handelt es sich um ein geschlossenes Brenngassystem. Die Befeuchtung beruht auf der Zugabe von Luft zum vorgeheizten Brenngas vor Einleitung ins Housing. Die kontrollierte Oxidation des Wasserstoffs befeuchtet das Brenngas. Es befinden sich zwei Thermoelemente im Ofeninnenraum und ein weiteres wird direkt über eine Bohrung im Nickelklotz in die Nähe der Zelle positioniert. Analog zur Messung von symmetrischen Zellen, erfolgt auch hier die Messung über die Vierpunktmethode. Demnach werden zusätzlich zu den Stromsammlern je ein Pt-Senseleitung über Bohrungen zur Kathode und Anode geführt. Auftretende Leitungswiderstände verfälschen somit nicht die Messwerte.

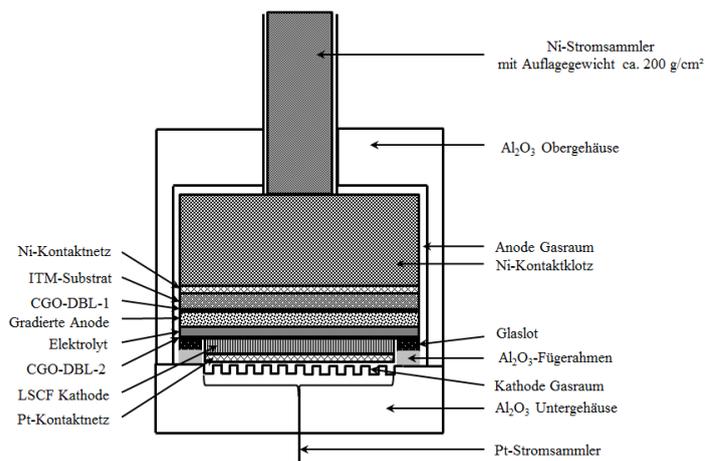


Abb. 3.9 Schematischer Aufbau eines Keramik-Housing für Einzelzellmessungen

Es wurden Einzelzellmessungen am Einzelzellteststand bei AVL List in Graz und am Einzelzellteststand des IEK-9 am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Der Aufbau und das Messprinzip beider Teststände sind vergleichbar und werden demnach nicht näher spezifiziert.

### 3.4.3 Messablauf Einzelzellmessungen

Die elektrochemische Charakterisierung der MSCs erfolgt durch Messung von Strom-Spannungskennlinien, um die Änderung der Leistung über die Zeit in Abhängigkeit von der Stromlast zu untersuchen. Jede Zelle muss vor der Charakterisierung einen Füge- und Aktivierungsprozess durchlaufen, der für alle gemessenen Zellen vergleichbar ist. In Tab. 3.5 ist ein Überblick über den Messablauf für eine Standard-Einzelzelle gegeben.

Tab. 3.5 Messablauf für Standard-Einzelzellmessung

Phase	Beschreibung	HR/HZ*	T <sub>Ziel</sub>	Anode	Kathode	Strom
Fügen	Binderausbrand	2 K min <sup>-1</sup> , 30'	350 °C	**	**	-
	Glaslot	2 K min <sup>-1</sup> , 30'	450 °C	10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Luft	-
Aktivierung	Kathode	1 K min <sup>-1</sup> , 120'	850 °C	10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Luft	-
Aktivierung	Anode	30'	850 °C	10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Luft	-
	Anode	Steigerung auf 100% H <sub>2</sub> à +10%-Schritten/5'			Luft	-
Stabilisierung	Anode	60' bis 300'	850°C	H <sub>2</sub>	Luft	0-2 A
Charakterisierung	U-I	±1 K min <sup>-1</sup>	600-850 °C	H <sub>2</sub> ***	Luft	0-30 A
Abkühlen		±1 K min <sup>-1</sup>	<200 °C	H <sub>2</sub>	Luft	-

\*HR= Heizrate, HZ = Haltezeit, \*\* Das System wurde vor der Fügephase mit N<sub>2</sub> gespült, danach keine Gaszufuhr, \*\*\*Befeuchtung 0%, 5% oder 12.5 % H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub>

Wie in Tab. 3.5 zusammengefasst, besteht das Messprozedere einer Einzelzelle aus einzelnen Schritten. Vor dem Start des Prüflaufs wird das gesamte System mit N<sub>2</sub> gespült, so dass eine inerte Atmosphäre vorliegt. Von einer anodenseitigen Zufuhr von z.B. Formiergas wird abgesehen, um eine Reduktion der Kathode bei nicht abgeschlossener Fügung zu vermeiden. In der ersten Phase erfolgt der vollständige Binderausbrand bei 350 °C mit 30' Haltezeit. Die Fügung des Glaslots und somit Abdichtung der beiden Gasräume gegeneinander erfolgt bei 450 °C/30'. Im weiteren Schritt erfolgt die

in-situ Aktivierung der Kathode bei 850 °C für 2 h. Während der Anodenaktivierung wird die Kathode mit Luft versorgt und der Anodengasraum mit Formiergas versorgt. Eine Steigerung der Brenngaszufuhr erfolgt schrittweise. Zur Stabilisierung des quasistationären Gleichgewichts und Aktivierung aller Kontaktpunkte kann die Zelle über 1 Stunde mit einem geringen Strom (Zellmessungen AVL) belastet werden. Für die im FZJ durchgeführten Zellmessungen wurde die Stabilisierung ohne Last und für bis zu 300' durchgeführt. Standardmäßig wird die Zelle anodenseitig mit 2 NI/h H<sub>2</sub>-Brenngas bzw. H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> und kathodenseitig mit 2,5 NI/h Luft pro cm<sup>2</sup> aktive Kathodenfläche charakterisiert. Die Erhöhung der Stromstärke am AVL-Teststand erfolgte mit 40 mA/s, während am IEK-9 eine manuelle Erhöhung der Stromstärke in Schritten von 500 mA möglich war. Die Dauer jedes Schrittes lag bei 20s.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Sinterverhalten von Gadolinium-dotiertem Ceroxid

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Sinterverhalten von 10 mol% Gadolinium-dotierten Ceroxid (GDC) untersucht und in den direkten Vergleich mit 8 mol% Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid (YSZ), dem Referenzmaterial, gesetzt.

#### 4.1.1 Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde das für die Anodenschicht verwendete Bestandpulver 8YSZ, im Weiteren nur noch als YSZ-Pulver bezeichnet, charakterisiert. Auf Basis dieser Eingangskarakterisierung erfolgte die Auswahl des neuen 10 mol% Gadolinium-dotierten Ceroxids, im Folgenden nur noch als GDC-Pulver bezeichnet.

Die Messung der Korngrößenverteilung beider Pulver erfolgte über dynamische Lichtstreuung, die Ergebnisse sind in Abb. 4.1 dargestellt.

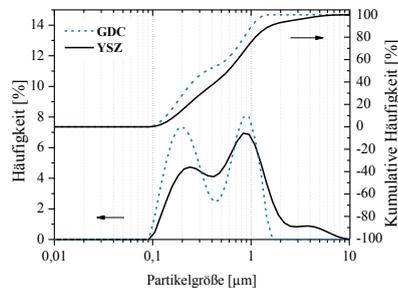


Abb. 4.1 Korngrößenverteilung der Pulver 10GDC und 8YSZ im Anlieferungszustand (behandelt im Ultraschall mit 600 W, 1,5 min in  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Häufigkeit wird über das anteilige Volumen der Partikel (entsprechender Korngröße) bestimmt

Es zeigt sich, dass beide Pulver eine bimodale Verteilung aufweisen, während das YSZ zusätzlich ein breites Auslaufen zu größeren Korngrößen zeigt. Beide Pulver unterlaufen im Herstellungsprozess eine Sprühtrocknung, die zur Bildung von weichen Agglomeraten in Form von Hohlkugeln führt.

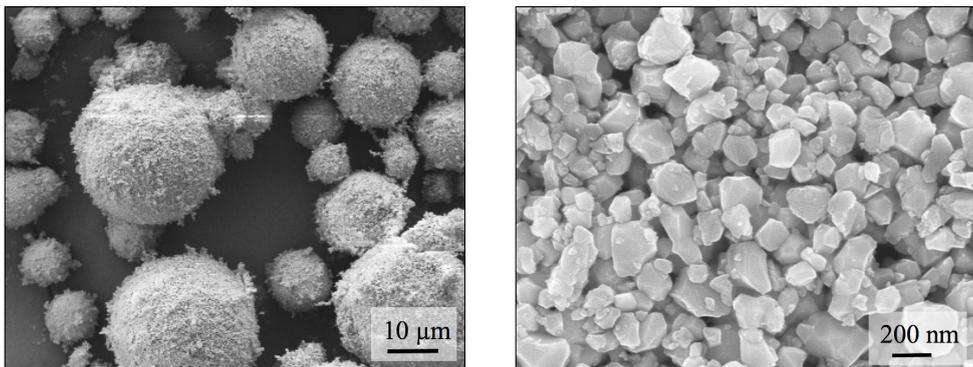


Abb. 4.2 Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahme der hohlkugelförmigen Granulate des GDC-Pulvers im Anlieferungszustand (links) und nach Dispersion (rechts)

Die Granulate haben vor dem Dispergieren Partikelradien zwischen 5 und 40  $\mu\text{m}$ . Die bimodale Verteilung spiegelt vermutlich die Agglomeration wieder, da mittels Ultraschall nicht alle Agglomerate

aufgeschlossen werden können. Das YSZ weist im REM eine Primärpartikelgröße von 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  auf, das GDC eine von etwa 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$ .

Die spezifische Oberfläche der Pulver wurde ebenfalls als Vergleichskriterium hinzugezogen und ist in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1 Gemessene Partikelgrößen und spezifische Oberflächen des YSZ- und GDC-Pulvers

Pulver	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]			Spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$	
YSZ	0,17	0,58	1,54	11,61
GDC	0,14	0,35	1,00	7,62

Interessanterweise besitzt das YSZ eine größere spezifische Oberfläche als das GDC, was per se für einen höheren Feinheitsgrad des YSZ-Pulver spricht. Die Messung der Partikelgrößenverteilung aus Tab. 4.1 hat demnach keine große Aussagekraft, da sie nur den Effekt einer leichten Deagglomeration im Ultraschallbad beschreibt und das YSZ-Pulver auf Grund der hohen Feinheit zu einer stärkeren Agglomeration neigt. Vor der weiteren Verarbeitung in siebdruckfähigen Pasten ist demnach ein Mahlvorgang der Pulver durch Taumelmischen der Vorsuspensionen mit keramischen Mahlkugeln notwendig, um eine vollständige Zerstörung der Agglomerate zu gewährleisten.

#### 4.1.2 Sinterstudien an Bulkmaterial

In der SOFC-Literatur wird GDC als Elektrolytmaterial für Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen  $<600\text{ }^\circ\text{C}$  oder für Diffusionsbarriereschichten eingesetzt. In beiden Fällen zielt eine Sinterung auf eine maximale Verdichtung. Hierfür werden vorwiegend Sintertemperaturen oberhalb von  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  angestrebt. Das Sinterverhalten ist von der Ausbildung großer Körner durch hohe Kornwachstumsraten und daraus resultierender verminderter mechanischer Stabilität der gesinterten Spezies geprägt [138]. Da in der vorliegenden Arbeit das GDC in einer Cermet-Anode eingesetzt werden soll, wird ein gegenläufiges Ziel verfolgt: ein kontrolliertes Kornwachstum, mäßige Schwindung, hohe offene Porosität. Hierfür soll vorerst das in reduzierender Atmosphäre weitgehend unbekanntes Sinterverhalten von reinem GDC dem Referenzmaterial YSZ gegenübergestellt werden.

##### *Sinterung als Funktion der Temperatur und der Haltezeit*

Im ersten Ansatz wurden hierfür Presslinge (25 mm Durchmesser, ca. 5 mm Höhe, Pressdruck 600 MPa) aus den Keramikpulvern hergestellt und in einem Temperaturbereich zwischen  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  mit 3 h isothermer Haltezeit in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gesintert. Die relative lineare Schwindung wurde durch die Änderung des Durchmessers ermittelt. In Abb. 4.3 wird die Schwindung von YSZ- und GDC-Presslingen als Funktion der Temperatur und der Haltezeit dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Sinteratmosphäre keinen signifikanten Einfluss auf die Schwindung der YSZ-Keramik hat. Bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ist die absolute Schwindung sehr gering, nimmt erst ab  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  sichtbar zu und führt bei der üblichen Sintertemperatur von  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  in Luft zu einer Schwindung von ca. 8 % und in  $\text{H}_2$  von ca. 5 %. Bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  schwindet die Probe unabhängig von der Atmosphäre um ca. 18 %. Die GDC-Keramik schwindet im Gegensatz dazu in starker Abhängigkeit von der Atmosphäre. Das heißt, in Luft beträgt die absolute Schwindung nach einer Haltezeit von 3 h bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ca. 2 % und nimmt bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  auf ca. 12 % zu. Bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  und 3-stündiger Haltezeit in Luft erfolgt eine geringfügig höhere Verdichtung zu 14 %. In  $\text{H}_2$ -Atmosphäre schwindet die Probe bereits bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  um ca. 11 %. Mit zunehmender Sintertemperatur wird keine wesentlich höhere Verdichtung erreicht. Auf Grund der unterschiedlichen Gründichten der Presslinge handelt es sich vordergründig um einen qualitativen Vergleich der Sinterschwindung.

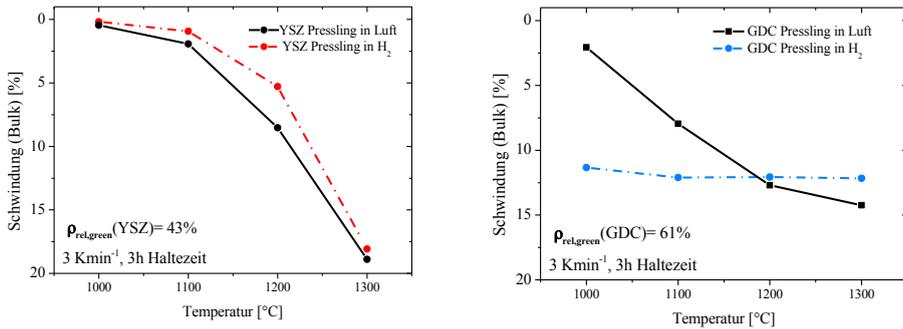


Abb. 4.3 Sinterschwindung von YSZ-(links) und GDC-Bulkmaterial (rechts) in Luft (schwarze Linie) und in H<sub>2</sub>-Atmosphäre (farbige Linie)

Der Sintermechanismus für Keramik mit Fluoritstruktur hängt maßgeblich von der Sauerstoffstöchiometrie und dem Einfluss der Dotierung auf die Kationenmobilität ab [139, 140]. Die Festkörperdiffusion bei Temperaturen >900 °C in reduzierenden Atmosphären wird hierbei insbesondere für das GDC verstärkt. Dieses Phänomen wird durch Bildung von zusätzlichen Sauerstoffleerstellen aufgrund des Valenzwechsels des Cers und der verringerten Gitterfehlpassung von Gd/Ce-Kationen in reduzierender Atmosphäre aktiviert. Grundsätzlich hängt die Sauerstoffleerstellenkonzentration einerseits vom Dotierungsgrad und andererseits von dem Valenzwechsel Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> ab. Bei 1100 °C besteht eine Unterstöchiometrie in Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2- $\delta$ - $\delta'$</sub>  mit  $\delta = 0,2$  bedingt durch den Valenzwechsel und  $\delta' = 0,05$  bedingt durch die Dotierung mit 10 mol% Gd<sup>3+</sup>. Durch die unterschiedlichen Ionenradien von Ce<sup>4+</sup> (0.970 Å), Ce<sup>3+</sup> (1.143 Å) und Gd<sup>3+</sup> (1.053 Å) wird als Konsequenz die Gitterfehlpassung von 8.6 % für Gd<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> auf 7.9 % für das Kationenpaar Ce<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup> verringert [139]. Durch die geringere Gitterfehlpassung vermindern sich folglich die elastischen und elektrostatischen Wechselwirkungen im Kristallgitter. Diese Faktoren erhöhen den Diffusionskoeffizienten in Festkörpern im Vergleich zur oxidierenden Atmosphäre um mehrere Größenordnungen [73]. Demnach ist bereits bei tiefen Sintertemperaturen ein schnelles Kornwachstum und eine starke Schwindung in reduzierender Atmosphäre zu erwarten.

Der Sintermechanismus unterscheidet sich in sauerstoffreicher Atmosphäre erheblich von dem in sauerstoffarmer Atmosphäre. Der Valenzwechsel von Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> findet aufgrund des hohen p(O<sub>2</sub>) nicht statt und somit bleibt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen weitgehend konstant. Zusätzlich limitieren die Fremdionen Gd<sup>3+</sup> (*solute*) oder andere Verunreinigungen im Material (z.B. SiO<sub>2</sub>) die Festkörperdiffusion durch elektrostatische und/oder elastische Wechselwirkung mit den Kationen. Da die Fremdionen vermehrt an Korngrenzen segregieren, wird die Mobilität der Korngrenzen verringert, was auch das Kornwachstum behindert. Dies wird als *Solute Drag Effect* bezeichnet und wirkt einer übermäßigen Verdichtung entgegen [141]. In reduzierender Atmosphäre wird der *Solute Drag* abgeschwächt, da die Bildung von Sauerstoffleerstellen von den Korngrenzen ausgeht. Bei Sinterung in Luft wird demnach die Festkörperdiffusion durch den *Solute Drag* gebremst, während eine Sinterung in reduzierender Atmosphäre mit einer starken Schwindung einher geht [72].

#### Sinterung als Funktion der Haltezeit

Um den Einfluss der Haltezeit auf den Verdichtungsprozess der Keramiken zu beobachten, wurde eine weitere Sinterreihe an Presslingen mit einer Variation der Haltezeit durchgeführt. Die Sinterparameter gleichen den oben genannten mit dem Unterschied, dass die Haltezeit bei maximaler

Sintertemperatur auf 0 Minuten reduziert worden ist. In Abb. 4.4 ist die relative Schwindung von YSZ und GDC-Presslingen als Funktion der Haltezeit dargestellt.

Bei Temperaturen  $\leq 1100$  °C zeigt sich für YSZ nur ein geringfügiger Unterschied in den Schwindungen für YSZ bei Variation der Haltezeit. Ab 1200 °C hat die Haltezeit zunehmend einen Einfluss auf die Schwindung des YSZ, so dass in dem Bereich die maximale Sinterrate vermutet werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt GDC für Temperaturen  $> 1100$  °C keinen signifikanten Unterschied im Schwindungsverhalten, dass bei ca. -12% relativer Schwindung liegt. Erst bei 1000 °C ist ein signifikanter Unterschied zwischen den betrachteten Proben zu erkennen. Daraus kann ein Rückschluss gezogen werden, dass sowohl geringe Haltezeiten ( $< 3$  h) und Temperaturen ( $< 1100$  °C) für eine kontrollierte Schwindung notwendig sind. Eine eindeutige Aussage über die Sinteraktivität und insbesondere die Sinterrate wird im folgenden Teil der Arbeit mittels Dilatometrie-Messungen getroffen.

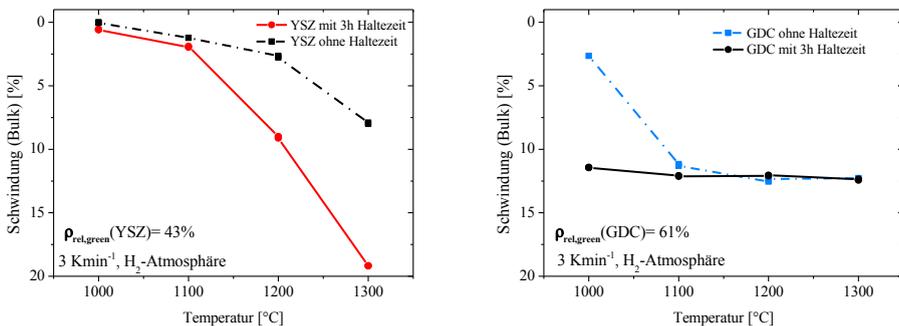


Abb. 4.4 Sinterschwindung von YSZ-(links) und GDC-Bulkmaterial (rechts) in H<sub>2</sub>-Atmosphäre, mit und ohne Haltezeit

Die Ergebnisse zeigen, dass beim YSZ ein Großteil der Schwindung bei hohen Temperaturen erst während der Haltezeit erfolgt, beim GDC ist die Schwindung nach dem Aufheizen auf 1100 °C mit einer Heizrate von +3 K/min bereits abgeschlossen. Durch weitere Temperaturerhöhung oder Variation der Haltezeit wird die Schwindung nicht weiter beeinflusst. Um eine kontrollierte Sinterung zu ermöglichen, muss somit die Sintertemperatur im Vergleich zur Standardsintertemperatur von 1200 °C signifikant gesenkt werden. Zusätzlich kann eine Anpassung der Schwindung durch Variation der Haltezeit erfolgen.

#### Mikrostrukturen

Die Abb. 4.5 zeigt REM-Querschliffe gesintertter GDC-Presslinge, die in reduzierender Atmosphäre bei 1000 °C ohne Haltezeit (links) und mit 3 h Haltezeit (rechts) mit jeweils einer Heizrate von +3 K/min gesintert worden sind. Durch die Sinterung bei 1000 °C/0 h wurden die Partikelgrößen und die Partikelformen im Vergleich zu Abb. 4.2 (rechts, GDC im Anlieferungszustand) nicht signifikant beeinflusst. Die Partikel weisen weiterhin eine abgerundete Form mit Partikeldurchmessern zwischen 0,15 und 0,35  $\mu\text{m}$  auf. Die Partikeldurchmesser wurden anhand von REM-Querschliffbildern bestimmt. Wie aus den Sinterkurven aus Abb. 4.4 zu erwarten ist, nimmt mit der Haltezeit die Partikelgröße auf 0,38 bis 1,11  $\mu\text{m}$  zu. Es bilden sich bereits große Poren sowie ansatzweise kuboktaedrische Partikelformen aus, wie der Abb. 4.5 (rechts) nach einer Sinterung bei 1000 °C/3 h zu entnehmen ist. Ausbrüche in der Mikrostruktur sind in dem Fall auch nicht auszuschließen. Dies sind Anzeichen für die mittlere Schwindungsphase, während die Sinterung ohne Haltezeit bei 1000 °C eher auf das Anfangsstadium eines Sinterprozesses hinweist. Aufgrund der komplexen Partikelformen und der

breiten Partikelgrößenverteilung besteht jedoch im realen Sinterkörper die Möglichkeit, dass eine Überlagerung der verschiedenen Sinterstadien auftritt.

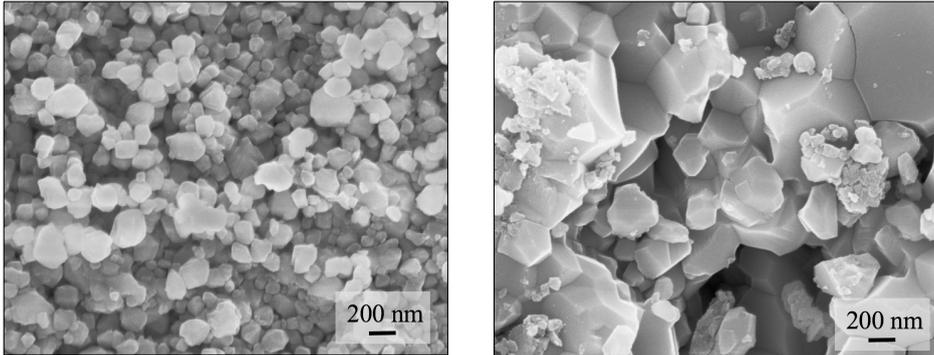


Abb. 4.5 REM-Aufnahmen von Querschliffen (Ausbrüche während des Schleifens führen zum Erscheinungsbild eines Bruchs) der GDC-Presslinge, die in  $H_2$  bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ohne Haltezeit (links) und mit 3 h Haltezeit (rechts) und einer Heizrate von  $+3\text{ K/min}$  gesintert wurden

In Abb. 4.6 werden ebenfalls REM-Aufnahmen von Querschliffen der GDC-Presslinge, die jedoch bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  mit unterschiedlichen Haltezeiten in reduzierender Atmosphäre gesintert worden sind, dargestellt.

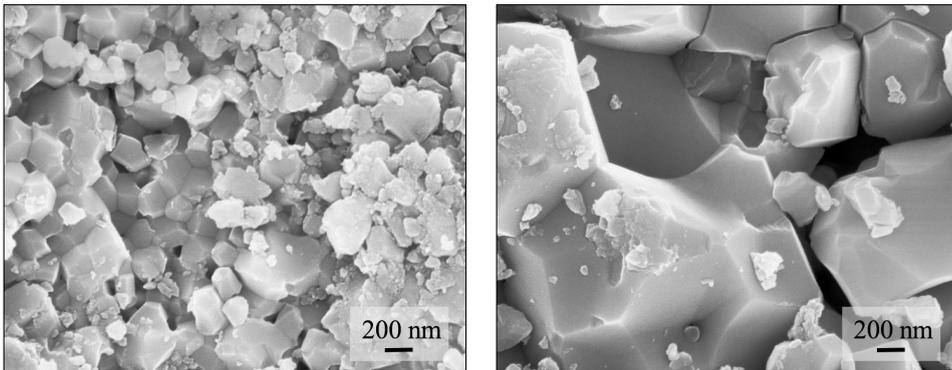


Abb. 4.6 REM-Aufnahmen von Querschliffen der GDC-Presslinge, die in  $H_2$  bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ohne Haltezeit (links) und mit 3 h Haltezeit (rechts) einer Heizrate von  $+3\text{ K/min}$  gesintert wurden

Es zeigt sich, dass die Sinterung bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ohne Haltezeit bereits einen fortgeschrittenen Verdichtungsprozess zur Folge hat, was an der starken Veränderung der Kornform zu erkennen ist. Die Erhöhung der Sintertemperatur auf  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  hat unter Berücksichtigung der in Abb. 4.5 gezeigten Mikrostruktur jedoch eine geringere Auswirkung auf die Korngröße, als die Änderung der Haltezeit. Die Korngröße nimmt ohne Haltezeit von  $0,14$  bis  $0,35\text{ }\mu\text{m}$  auf  $0,23$  bis  $0,52\text{ }\mu\text{m}$  zu. Nach einer 3-stündigen Haltezeit bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  liegen die Korngrößen bereits im Bereich  $0,9$  bis  $2,3\text{ }\mu\text{m}$ . Die Korngröße ist jedoch kein guter Hinweis auf die Hauptschwundphase (mittleres Sinterstadium). Oft tritt das Kornwachstum am Ende dieser Phase bzw. im finalen Sinterstadium auf. Nach Abb. 4.4 (rechts) ist die Schwund bei  $>1100\text{ }^\circ\text{C}$  für beide Haltezeiten fast gleich groß, so dass sich der Sinterprozess vermutlich bereits am Ende des mittleren Sinterstadium befindet und das Kornwachstum dem finalen Sinterstadium zuzuschreiben ist.

Zur Anwendung in der MSC-Anode muss die reduzierende Sinterung von GDC-basierten Komponenten bei Temperaturen  $<1100\text{ }^\circ\text{C}$  und Haltezeiten  $<3\text{ h}$  erfolgen. Bei höheren Temperaturen

oder längeren Haltezeiten ist das Schwindungsverhalten und die resultierende Mikrostruktur nicht kontrollierbar.

#### *Die chemische Expansion*

Aus Abb. 4.4 kann entnommen werden, dass bei 3-stündiger Haltezeit keine weitere Verdichtung durch Erhöhung der Sintertemperatur erreicht werden kann. Um den Massetransportmechanismus bei der Sinterung des GDC dennoch besser nachvollziehen zu können, wurden ebenfalls bei 1300 °C gesinterte Proben betrachtet, Abb. 4.7.

Es zeigt sich, dass die Sintertemperatur nun keine Auswirkung mehr auf die relative Dichte des Presslings von ca. 90 % hat. Es ist keine offene Porosität, sondern es sind isolierte Poren oder Einschlüsse von Atmosphärgas, vorzufinden [142]. Bei 1300 °C ist das Endstadium des Verdichtungsprozesses bereits erreicht, welches durch Porenschluss geprägt ist, während die Triebkraft zur weiteren Verdichtung nur noch gering ist. Das Kornwachstum ist mit einer Korngröße von ca. 2 bis 5 µm stark fortgeschritten und es ist kaum offene Porosität zu erkennen.

Im Hauptstadium eines Sinterprozesses befinden sich die Poren auf den Korngrenzen der kuboktaedrischen Kornformen, wie in Abb. 4.7 rechts zu erkennen ist. Für das Endstadium eines Sinterprozesses lösen sich die Poren typischerweise von den Korngrenzen und wandern ins Innere eines Kornes. In Abb. 4.7 links sind beide Porenarten zu sehen: Man befindet sich vermutlich am Übergang vom Haupt- zum Endstadium, so dass erneut eine Überlagerung beider Sinterstadien vorhanden ist.

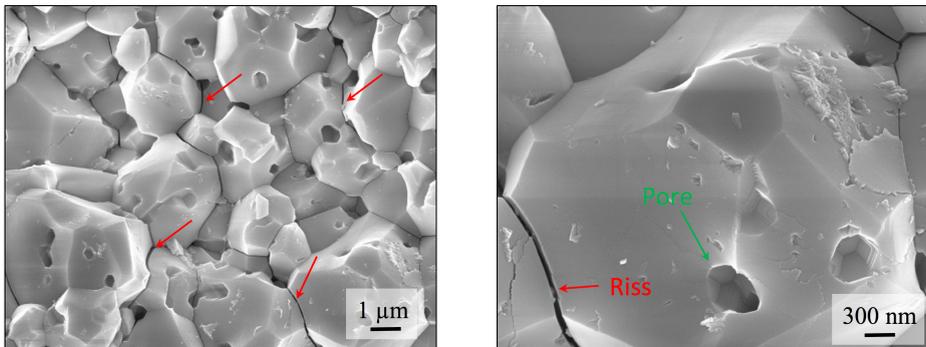


Abb. 4.7 REM-Aufnahmen von Querschliffen der GDC-Presslinge, die in  $H_2$  bei 1300 °C mit 3 h Haltezeit gesintert wurden, rote Pfeile deuten auf Risse an den Korngrenzen

In der Regel nimmt in dem Stadium die Porosität weiter ab. Es nimmt die Größe der Poren auf den Korngrenzen durch Korngrendiffusion oder den Zusammenschluss von Einzelporen ab. Erst wenn die Korngrenzenmobilität höher ist als die Porenmigrationsmobilität, dann entstehen Poren im Korninneren, die sich dann im Laufe des Sinterprozesses nur noch durch Volumendiffusion verändern können.

Auf der anderen Seite sind in Abb. 4.7 links Risse entlang den Korngrenzen einzelner Körner (rote Pfeile) zu erkennen. Nicht-stöchiometrische Keramiken zeigen oft Fluktuationen in der Sauerstoffstöchiometrie unter Einfluss der Atmosphäre (oxidierend oder reduzierend) und der Temperatur, was nicht nur einen Einfluss auf die elektrischen Leitfähigkeiten im Fall von Cer und die Phasenstabilität haben kann. Durch im Kristallgitter entstehende Defekte können signifikante mechanische Störeinflüsse, wie Risse im Bulk, induziert werden. Dieses Phänomen wird durch chemische Expansion verursacht. Beim Ceroxid tritt eine chemische Expansion auf atomarer Ebene auf, da bei sinkendem  $p(O_2)$  und/oder steigender Temperatur Sauerstofflückenstellen gebildet werden, deren Ladung durch zwei Elektronen kompensiert wird, die am trivalenten Kation  $Ce^{3+}$  durch Reduktion des

$\text{Ce}^{4+}$  lokalisiert sind. Es bilden sich s.g. Polaronen, wie bereits eingangs im Theorieteil dieser Arbeit diskutiert worden ist [59]. Die chemische Expansion wird in dem Kontext primär auf zwei überlagerte Effekte zurückgeführt: (i) Anstieg des Ionenradius des Kations durch den Valenzwechsel von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  und (ii) Entstehung von positiv geladenen Sauerstoffleerstellen mit nachfolgender elektrostatischer Abstoßung der Kationen im Umfeld [69].

Beim Sintern in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre (1100 °C) erfolgt eine Volumenänderung des GDC-Gefüges durch chemische Expansion, die bei Abkühlen in reduzierender Atmosphäre erhalten bleibt. Wird die Probe nun schlagartig bei Raumtemperatur einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, wird zuerst oberflächennah Sauerstoff wieder ins Kristallgitter eingebaut. Dies verursacht eine Gitterkontraktion. Die Folge der oberflächennahen Kontraktion sind starke Spannungen über den Querschnitt der gesinterten Probe, die dann Rissbildung auslösen können. Die Rissbildung findet bevorzugt entlang von Korngrenzen statt, da dort die höchste Dichte von Sauerstoffleerstellen zu erwarten ist. Der Reoxidationsvorgang ist exotherm und führt zur Erhitzung des Probenkörpers [74]. Kurz nach Kontakt mit Sauerstoff erwärmen sich die Probenkörper auf etwa 70 °C, die im reduzierten Zustand eine gelbe oder metallisch graue Farbe angenommen haben. Zeitgleich erfolgt eine Farbänderung zur ursprünglichen farblosen Erscheinung des GDC auf Grund von Rückbildung der zuvor gebildeten Farbzentren, wie mehrfach bei >1200 °C gesinterten Presslingen beobachtet werden konnte [143]. Bei Sinterung in >1300 °C ist die Farbänderung teilweise nicht mehr reversibel.

Erfolgt eine kontrollierte Reoxidation bei hohen Temperaturen, kann die Rissbildung trotz chemischer Expansion/Kontraktion vermieden werden [143]. Mit der Leitanwendung als Elektrolyt birgt dieses Phänomen sonst hohe Risiken, da eine dichte Sinterung schwer möglich ist, was bereits häufig in der Literatur diskutiert worden ist [69, 61, 144, 74, 143].

Das GDC soll im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht als dichtes Bulkmaterial eingesetzt werden, sondern als feinverteilte Oxidphase in der porösen Cermet-Anode. Die feine Verteilung des GDCs in der duktilen Nickelmatrix birgt demnach ein geringes Risiko in Bezug auf die Rissbildung, da keine vollständige Verdichtung der GDC-Phase angestrebt wird [144]. Die Sinterstudien haben auch gezeigt, dass eine Absenkung der Sintertemperatur auf unter 1100 °C möglich ist, was das mit der chemischen Dehnung verbundene Risiko reduziert. Nichts desto trotz muss dieser Effekt u.a. bei Erhöhung des keramischen Anteils in der Anode oder bei Variation der Sinterparameter in Betracht gezogen werden. Bei Betriebsbedingungen ( $\text{H}_2$ , 650 bis 850 °C) ist der Effekt der chemischen Expansion noch vernachlässigbar [139].

### 4.1.3 Dilatometrie

Neben der Abschätzung des Sinterverhaltens anhand der Sinterschwindung von Presslingen wurde das Sinterverhalten klassisch mit Hilfe von Dilatometerkurven untersucht. Auch in diesem Fall wurden zylindrische Presslinge (Höhe ca. 4,5 mm, Durchmesser ca. 8 mm) verwendet. Bei der Sinterdilatometrie wird die relative Schwindung als Funktion der Temperatur in reduzierender Atmosphäre (Formiergas 2,9%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) und Luft bestimmt. Die Sinterdilatometrie ermöglicht einen Vergleich der Sinterrate und der Schwindung in einem breiteren Temperaturbereich in Abhängigkeit von der Atmosphäre.

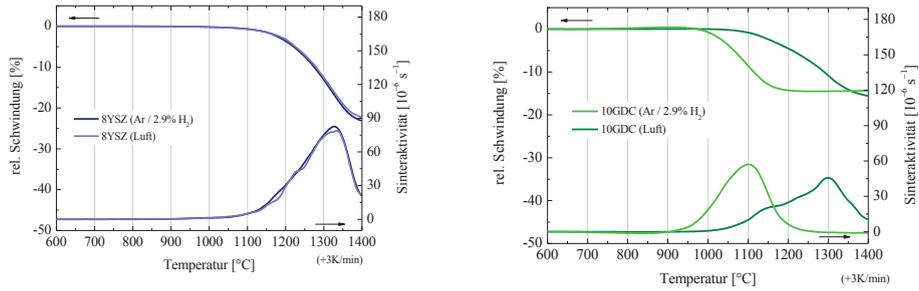


Abb. 4.8 Thermometrische Messung der Schwindung und der Sinteraktivität von YSZ und GDC als Funktion der Temperatur und unterschiedlicher Messatmosphären

In Abb. 4.8 ist die Dilatometerkurve beider Keramiken dargestellt. Die relative Schwindung und die Sinteraktivität, also  $d(L/L_0)/dT$ , sind gegen die Temperatur bei konstanter Heizrate von  $+3 \text{ K min}^{-1}$  aufgetragen. Für die Keramik YSZ zeigt sich für beide Atmosphären ein nahezu identisches Verhalten, wie bereits in Abb. 4.3 bei der Sinterstudie an Presslingen beobachtet worden ist. Die maximale Sinterrate liegt bei  $T_{\text{max}} = 1328 \text{ °C}$  (Luft) und  $T_{\text{max}} = 1335 \text{ °C}$  (2,9%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ).

Das in Abb. 4.3 beschriebene Schwindungsverhalten von GDC-Presslingen wird mittels Dilatometrie im Details untersucht. Gemäß Abb. 4.8 ist die maximale Sinterrate bei  $T_{\text{max}} = 1299 \text{ °C}$  (Luft) und  $T_{\text{max}} = 1102 \text{ °C}$  (2,9%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ). In Luftatmosphäre wird demnach die maximale Sinterrate erst bei knapp  $1300 \text{ °C}$  erreicht, weswegen bei der Sinterung der Presslinge bei geringeren Temperaturen keine vollständige Verdichtung zu beobachten war. In reduzierender Atmosphäre hingegen wird die maximale Sinterrate bereits  $200 \text{ °C}$  früher erreicht, was die erhaltenen relativen Dichten für den Temperaturbereich von  $1100$  bis  $1300 \text{ °C}$  in der Sinterstudie an Presslingen erklärt. Die Modalität der Sinterrate in 2,9%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ist ebenfalls kleiner, d.h. die Sinterung ist innerhalb von ca.  $100 \text{ °C}$  abgeschlossen, während der Kurvenverlauf der Sinterrate in Luft einen breiten abgeflachten Peak mit einer Peakbreite von  $>200 \text{ °C}$  darstellt, vergleichbar zur Sinterung des YSZ. In Tab. 4.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst.  $T_{\text{Start}}$  ist als Temperatur der Änderung der relativen Dichte um 1 %,  $T_{\text{max}}$  ist als Temperatur der maximalen Sinterrate,  $T_{90\%}$  als Temperatur der Änderung der relativen Dichte um 90 % und  $T_{\text{Intervall}}$  als Temperaturdifferenz zwischen  $T_{\text{Start}}$  und  $T_{90\%}$  definiert.

Tab. 4.2 Zusammenfassung der Temperaturen von Sinterbeginn, der maximalen Sinterrate, der relativen Dichte von 90 % und dem Sinterintervall entnommen aus den Dilatometerkurven

Keramik	Atmosphäre	$T_{\text{Start}} \text{ [°C]}$	$T_{\text{max}} \text{ [°C]}$	$T_{90\%} \text{ [°C]}$	$T_{\text{Intervall}} \text{ [K]}$
8YSZ	Luft	1126	1328	1372	$>200$
	2,9% $\text{H}_2/\text{Ar}$	1126	1335	1372	$>200$
10GDC	Luft	1109	1299	1378	$\approx 200$
	2,9% $\text{H}_2/\text{Ar}$	1007	1102	1160	$<100$

Der Massendiffusionsmechanismus und die Sinterung von Ceroxiden ist hauptsächlich von der Defektkonzentration beeinflusst, wie bereits diskutiert worden ist. In reduzierender Atmosphäre werden verstärkt Sauerstoffleerstellen gebildet, was die Verdichtung des Werkstoffs durch Festkörperdiffusion steigert. Die maximale Sinterrate gibt Aufschluss darüber in welchem Temperaturbereich die höchste Verdichtung in einem definierten Zeitintervall zu erwarten ist. Mit abnehmender Sinter Temperatur werden die Änderungen im Volumen als Resultat thermischer und chemischer Expansion geringer.

Die Plansee MSC Fertigung beinhaltet eine Aufheizphase in reduzierender Atmosphäre. Hierbei erfolgt eine lineare Volumenänderung des GDC-Materials für Temperaturen bis 600 °C, die primär auf die thermische Ausdehnung zurückzuführen ist. Ab 600 °C wird ebenfalls die Volumenänderung durch chemische Expansion beobachtet. Die chemische Expansion und die daraus resultierenden Spannungsverhältnisse werden jedoch erst für Temperaturen oberhalb von 1100 °C signifikant [143]. Wird diese Sintertemperatur überschritten kann es im Bulkmaterial zum Verlust der mechanischen Integrität aufgrund vermehrter Rissbildung kommen. Wird in gleicher Atmosphäre abgekühlt so nimmt das Volumen mit dem entsprechenden Gradienten der thermischen Ausdehnung ab. Die chemisch induzierte Volumenzunahme bleibt jedoch bei der Abkühlung bis Raumtemperatur bestehen. Eine unkontrollierte Re-Oxidation setzt ein, wenn die Probe anschließend einer Atmosphäre mit erhöhtem  $p(\text{O}_2)$ , z.B. Luft, ausgesetzt wird, wie bereits in 4.1.2 zum Thema chemischer Expansion diskutiert worden ist.

#### 4.1.4 Thermische Analyse mit Massenspektrometrie

Da beim GDC während der Sinterung eine Reduktion der Cer-Atome auf Grund von Sauerstoffausbau aus dem Kristallgitter zu erwarten ist, wurden thermogravimetrische Messungen (Pulvermenge ca. 0,45 g) mit nachgelagerter Massenspektrometrie des Abgases durchgeführt. Da bei den Sinterstudien in reduzierender Atmosphäre eine Farbänderung der Proben nach Ausbau aus dem Sinterofen bzw. des Dilatometers und eine starke Erhitzung der Proben beobachtet worden ist, sollte anhand einer thermischen Analyse ein möglicher Phasenübergang untersucht werden.

Die Ergebnisse der TG-DTA Analyse in Argon und reduzierender Atmosphäre für GDC sind in Abb. 4.9 gegeben. In beiden Fällen ist bei ca. 100 °C eine Masseänderung zu beobachten, die auf eine Verdampfung von Restfeuchte im Pulver schließen lässt. Eine weitere geringere Masseänderung ist bei ca. 200 °C zu erkennen, was auf die Desorption von chemisch adsorbiertem Wasser hindeutet [145]. In Argon ist für den Temperaturbereich 20 bis 1300 °C eine Masseänderung von 0,4 % zu beobachten, was hauptsächlich auf den Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen ist. Ein für Wasser (in Form von ionisiertem  $\text{H}_2\text{O}^+$ ) charakteristisches Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 18 u konnte mittels massenspektrometrischer Analyse des abgeführten Messatmosphärogases nachgewiesen werden.

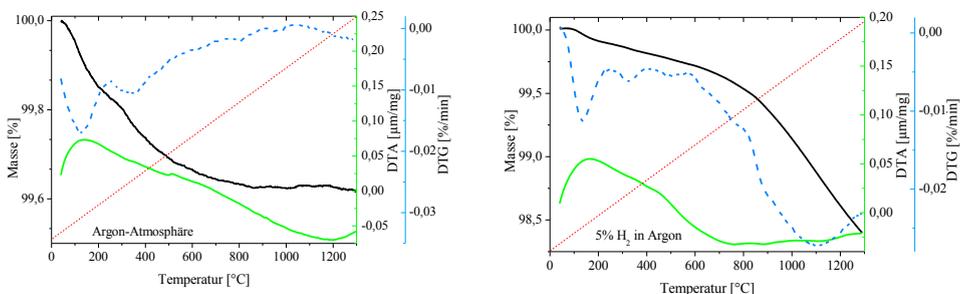


Abb. 4.9 Berechnung des Masseverlusts, mit differentiellem Messsignal DTG und einer thermischen Analyse DTA in Argon-Atmosphäre (links) im Vergleich zur Messung in 5% H<sub>2</sub> in Argon (rechts)

Die TG/DTG-Messung in reduzierender Atmosphäre zeigt für den Temperaturbereich bis 600 °C ein vergleichbarer Masseverlust von ca. 0,4 %. Jedoch erfolgt für Temperaturen über 600 °C eine weitere signifikante Masseänderung von ca. 1,2 %, die laut der DTG-Messkurve (blau) eine maximale Rate bei 1100 °C erreicht. Die DTG-Messkurve in 5 % H<sub>2</sub> in Argon deutet darauf hin, dass im Gegensatz zur Argon-Messung bei Temperaturen >1100 °C kein stationärer Bereich erreicht ist. Diese Beobachtung deckt sich mit der maximalen Sinterrate, die mittels Dilatometrie in reduzierender

Atmosphäre ermittelt worden ist. Eine nachgelagerte Untersuchung des Abgases zeigte im Fall der unter Ar/5% H<sub>2</sub> einen großen Anteil H<sub>2</sub>O (Masse 18 u) im Abgas für Temperaturen >600 °C. Entsprechende Mengen an H<sub>2</sub>O sind bei der TG in Argon für Temperaturen >600 °C nicht detektiert worden. Dies legt den Rückschluss nahe, dass der Sauerstoff, der aus dem Ionengitter des GDC ausgebaut worden ist, mit dem H<sub>2</sub> in der Messatmosphäre zu Wasser reagiert und somit als Masse 18 u detektiert wird. Demnach kann hiermit ein Sauerstoffausbau nachgewiesen werden, der seine maximale Rate bei ca. 1100 °C erreicht. Es wird ca. 1% Masseverlust beobachtet, was in Bezug auf die relative Masse des Sauerstoffs in etwa 10% des Sauerstoffmasseanteils im GDC entspricht.

Die Ergebnisse der DTA ermöglichen es, Aussagen zum charakteristischen Energieumsatz bei einem Phasenübergang zu treffen. Im Fall beider Proben kann jedoch keine eindeutige Aussage zur Temperaturdifferenz und somit zu einem auftretenden Phasenübergang gemacht werden. Um eine etwaige Phasenumwandlung nachzuweisen, müsste demnach ein Hochtemperatur-XRD (HT-XRD) aufgenommen werden, bei dem eine *in situ* Betrachtung möglich wäre.

#### 4.1.5 Phasenstabilität

Die ausgewählten GDC-Pulver wurden zur Überprüfung der Phasenstabilität röntgendiffraktometrisch untersucht. Zur Analyse wurden in Abb. 4.10 die 2 $\theta$ -Intensitäten der einzelnen Diffraktogramme aufgetragen und mit dem in der PDF-Datenbank hinterlegten Datensatz für GDC (PDF = *Powder Diffraction File* des *International Centre of Diffraction Data*) verglichen. Die Ergebnisse sind parallel gegeneinander verschoben, um eine bessere Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Die Referenz wird an der oberen Achse (inverse Auftragung) zur Orientierung dargestellt. Das Diffraktogramm zeigt die Reflexmuster von unbehandeltem GDC und GDC-Pulvern, die in reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1300 °C über 3 h (Heizrate +3 K/min) ausgelagert worden sind. Die gemessene Hauptphase stimmt mit der Referenz für Gd<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>1,95</sub> (PDF #01-075-0161) überein, wobei eine geringfügige Verschiebung insbesondere der sekundären Peaks zu kleineren Bragg-Winkeln zu beobachten ist [146]. Die Verschiebung zeigt, dass womöglich der Gadolinium-Gehalt  $x > 0,1$  ist. Die Gitterkonstante  $a = 5,419 \text{ \AA}$  wurde über eine Least-Squares Analyse aus den experimentellen Daten berechnet und mit Gitterparametern aus der Datenbank abgeglichen. Die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante eines Mischkristalls von dem prozentualen Anteil der Komponenten kann mit Hilfe der Vegard'schen Regel beschrieben werden. Hieraus ergab sich ein Gd-Anteil von  $x = 0,12$ , was die Verschiebung der Peaks zu kleineren Glanzwinkeln begründet [145]. GDC besitzt wie das undotierte Ceroxid eine Fluorit-Kristallstruktur (flächenzentriert kubisch (fc), Fm-3m). Eine geringe Peakverbreiterung der ausgelagerten Pulver deutet auf eine Festkörperlösung mit Fluoritstruktur, was ein typischer Sintereffekt der Temperatur auf das Kristallsystem ist [142, 147].

Unter Einfluss der Sinteratmosphäre und Sinter Temperatur ist, wie bereits diskutiert worden ist, eine chemische Expansion des GDC-Kristallgitters zu beobachten. Da die hier dargestellten Diffraktogramme nur den reoxidierten Zustand der GDC-Pulver wiedergeben, ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Diffraktogrammen zu erwarten. Im Fall von HT-XRD müsste jedoch das vorhandene Beugungsgitter und folglich das mittels HT-XRD erhaltene Beugungsbild durch die chemische Expansion beeinflusst sein. Eine geringere Gitterfehlpassung durch die atmosphärenbedingte reduzierte Cer-Spezies würde eine geringfügige Verschiebung der Peaks zu höheren Glanzwinkeln bedeuten. Da es sich jedoch nicht um einen homogenen Effekt handelt, wäre dies vermutlich als Peakverbreiterung messbar sein.

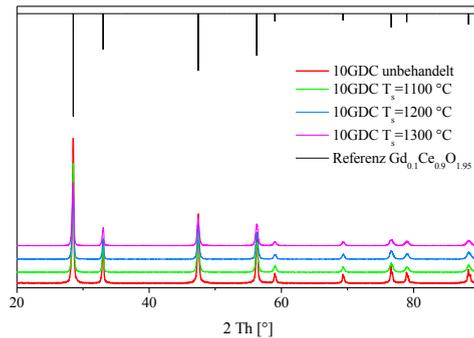


Abb. 4.10 Röntgendiffraktogramm von GDC vor und nach einer thermischen Behandlung (Sinterung nach Standard mit variierter Isothermie mit 3-stündiger Haltezeit und Heizrate von +3 K/min)

In der Literatur wurde die Phasenstabilität von GDC für bis zu  $T_{\text{Luft}} = 2750 \text{ °C}$  beschrieben [56], jedoch sind Einflüsse einer reduzierenden Atmosphäre auf die Phaseigenschaften bisher nicht bekannt. Es kann eine Phasenstabilität und chemische Stabilität des GDC in reduzierender Atmosphäre für Temperaturen bis  $1300 \text{ °C}$  bestätigt werden. Weder charakteristische Peaks von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $26,73 \text{ °}$ ), noch von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $31,91 \text{ °}$ ) sind im Diffraktogramm zu beobachten, was auf eine Segregation schließen ließe [148].

Da mittels XRD sowie DTA keine Phasenumwandlung nachgewiesen werden konnte, wird der Farbwechsel des GDCs durch Sinterung in reduzierender Atmosphäre mit der Reduktion des Cers begründet [74].

## 4.2 Processing und Sinterverhalten von Ni/GDC Cermets

Im Anschluss an die Charakterisierung des Sinterverhaltens des reinen GDC in reduzierender Atmosphäre, wurden die Sinter Eigenschaften von Ni/GDC-Cermets betrachtet. Hierfür wurde im ersten Schritt eine siebdruckfähige Paste basierend auf Ni/GDC entwickelt. Danach erfolgten Siebdruck- und Sinterversuche auf ITM-Substraten mit Ni/YSZ-Zwischenschichten, um das optimale Processing der Ni/GDC-Anode realitätsnah beurteilen zu können. Hierbei wurden sowohl die Mikrostrukturentwicklung und die Phasenstabilität in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, als auch der Einfluss der Gründichte betrachtet.

### 4.2.1 Pastenentwicklung

Die hergestellten Pasten wurden aus Vorsuspensionen (Keramik, Dispergiermittel, Lösungsmittel), Binderlösung und dem Nickelpulver hergestellt. Im Rahmen einer ersten Entwicklungsreihe erfolgte die Herstellung und Charakterisierung der Bestandpasten basierend auf Ni/YSZ. Angelehnt an die verfahrenstechnische Herstellungsrouten und die Ergebnisse aus der Rheologie wurden neue Ni/GDC-basierte siebdruckfähige Pasten hergestellt. Diese wurden in Bezug auf ihre Viskosität und ihr thermisches Zersetzungsverhalten untersucht und die optimalen rheologischen Eigenschaften über den Feststoffgehalt angepasst.

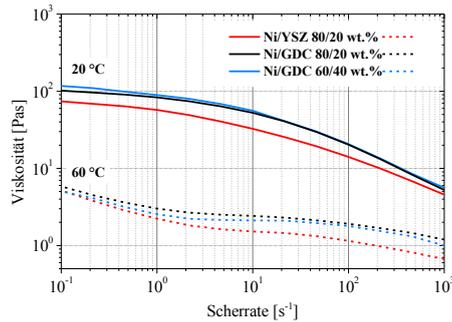


Abb. 4.11 Fließkurven von Ni/YSZ und Ni/GDC-Pasten bei 20 °C und 60 °C

Die Viskosität muss niedrig genug sein, damit die Paste nach dem Siebdruck zu einer homogenen Schicht verläuft, und hoch genug sein, um ein Sedimentieren der Pulver in der Paste zu vermeiden. Weiterhin muss beim Siebdrucken ein gutes Auslöseverhalten aus den Siebmaschen sowie eine akzeptable Konturenschärfe erreicht werden. Das Verhalten der Paste unter Temperatureinfluss ist ebenfalls wichtig, da die siebgedruckte Nassschicht einen Trocknungsprozess bei 60 °C unterläuft. Eine thermische Zersetzung der enthaltenen Organik findet bei ca. 350 °C statt.

In Abb. 4.11 wird die Viskosität der Paste gegen die Scherrate aufgetragen, was als Fließkurve bezeichnet wird. Im ersten Schritt wurde in Anlehnung an den Ni/YSZ-Standard eine Ni/GDC-Paste mit 80 wt.% Nickel hergestellt. Das Fließverhalten der neuen Ni/GDC-Paste wurde bestmöglich an das Fließverhalten der Standard-Ni/YSZ-Paste angepasst und zeigt bei Raumtemperatur geringe Abweichungen bei hohen Scherraten. Das Fließverhalten bei hohen Scherraten simuliert das Verhalten beim Siebdruckvorgang. Bei 60 °C sind vernachlässigbare Unterschiede im Fließverhalten der Kurven bei geringen Scherraten zu beobachten, was auf ein vergleichbares Trocknungsverhalten beider Pasten schließen lässt. Da eine Verringerung des Nickelgehalts angestrebt wurde, wurde ebenfalls eine Pastenanpassung von Ni/GDC mit 60 wt.% Nickelanteil vorgenommen. Diese Paste zeigt bei 20 °C und kleinen Scherraten, sowie bei 60 °C bei hohen Scherraten eine gute Anpassung an den Standard.

Für weitere Versuche zur Herstellung von Ni/GDC Cermet-Anoden werden nun mehr die hier charakterisierten Ni/GDC-Pasten eingesetzt und erst nach einem ausgiebigen Funktionstest wird eine weitere Optimierung der Pastenherstellung hinsichtlich Pulverauswahl, verwendeter Organik und dem Feststoffgehalt in Betracht gezogen.

#### 4.2.2 Sinterversuche von Cermetschichten auf Metallsubstrat

Es ist bekannt, dass eine feine Partikelgrößenverteilung, eine hohe Oberfläche, angemessene Porosität und ein ausreichender Nickelanteil in der Anode, essentiell für eine hohe Anodenleistung ist. Im Fall der Ni/GDC-Anoden ist eine homogene Partikelmischung von Nickel und GDC Partikeln ebenso entscheidend. Die Nickel-Phase wirkt als Katalysator für die Wasserstoffoxidation, während die GDC-Keramik als mechanisch stabiles Grundgerüst und Sauerstoffionenleiter fungiert. Eine Besonderheit von GDC ist die ebenfalls vorhandene katalytische Aktivität in Bezug auf die Wasserstoffoxidation. Die Cermet-Anode benötigt eine hohe Porosität, um eine ausreichende Gasdiffusion gewährleisten zu können.

Im ersten Schritt erfolgte die Herstellung des Probenträgers für die Sinterversuche mit unterschiedlichen Cermet-Anoden. Der Probenträger besteht aus dem ITM-Metallsubstrat (mit Partikelgrößen <100 µm), das mit der GDC-Diffusionsbarriere beschichtet ist. Auf das Metallsubstrat erfolgte der Siebdruck von zwei Ni/YSZ-Zwischenschichten mit separater Sinterung bei 1200 °C mit +3 K/min, in H<sub>2</sub> und 3 h Haltezeit. Auf den jeweiligen Probenträgern wurde mittels Siebdruck die

Ni/YSZ-Paste mit einem Masseverhältnis 80/20 wt.% (im Folgenden als Ni/YSZ-Anode bezeichnet), die Ni/GDC Paste mit einem Masseverhältnis 80/20 wt.% und die Ni/GDC-Paste mit einem Masseverhältnis 60/40 wt.% (im Folgenden als Ni/GDC-Anode bezeichnet) aufgetragen. Die Sinterungen erfolgten bei konstanter Haltezeit von 3 h bei unterschiedlichen Temperaturen in  $H_2$ . Ein Vergleich der Mikrostrukturen erfolgte anhand REM Schlifffbildern und Oberflächenaufnahmen.

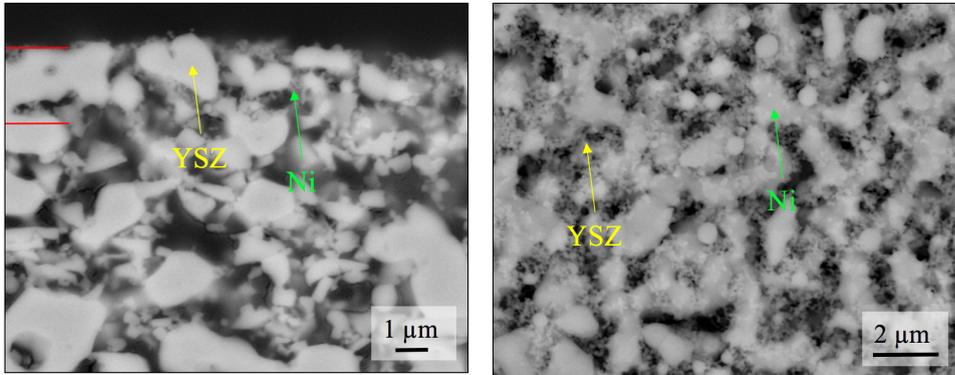


Abb. 4.12 REM Aufnahme des Querschliffs vom Probenrager mit Anodenschicht Ni/YSZ 80/20 wt.% gesintert bei 1200 °C,  $H_2$  mit 3 h Haltezeit (links) und Oberflächenaufnahme (rechts). Rote Markierung stellt die Anodenschicht dar.

In Abb. 4.12 ist das Ergebnis der Sinterung der Ni/YSZ mit 80 wt.% Ni bei 1200 °C dargestellt, wobei die Anodenschicht im Schlifffbild rot markiert ist. Die metallischen Anteile in den Schichten werden mit grünen Pfeilen und die keramischen Anteile mit gelben Pfeilen gekennzeichnet. In Abb. 4.12 sind in der Anodenschicht grobe Nickelpartikel zu erkennen. Die YSZ-Partikel sind sehr fein in der Nickelmatrix verteilt, was aus dem Oberflächenbild Abb. 4.12 rechts gut erkennbar ist. In Anlehnung an die dargestellte Mikrostruktur der Ni/YSZ-Anode, werden nun die optimalen Sinterparameter und Cermet-Verhältnisse für die Ni/GDC-Anode mittels Sinterversuchen evaluiert.

In Abb. 4.13 ist die Ni/GDC-Anode mit 80 wt.% Nickel dargestellt, die bei 1200 °C mit +3 K/min in  $H_2$  und 3 h Haltezeit gesintert wurde. Im Schlifffbild der Anode sieht man, dass die Anforderungen hinsichtlich ausreichender Porosität und aktiver Oberfläche für eine Hochleistungsanode nicht erreicht werden.

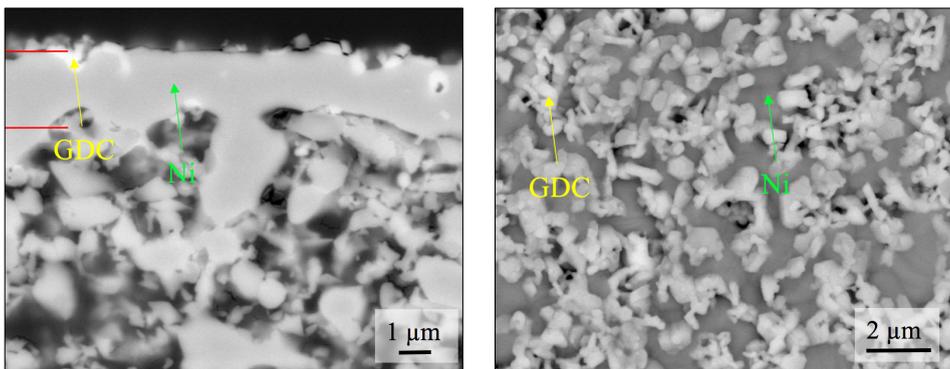


Abb. 4.13 REM Aufnahme des Querschliffs vom Probenrager mit Anodenschicht Ni/GDC 80/20 wt.% gesintert bei 1200 °C,  $H_2$  mit 3 h Haltezeit (links) und Oberflächenaufnahme (rechts). Markierung stellt die Anodenschicht dar.

Sowohl die Vergrößerung der Nickel- und der GDC-Partikel als auch die schlechte Partikelverteilung würden im Betrieb zu hohen Polarisationswiderständen an den Grenzflächen als auch nicht ausreichender Gasdiffusion führen. Auf Grund der gemischten Leitfähigkeit und der katalytischen

Aktivität gegenüber Wasserstoffoxidation des GDC ist es möglich eine hohe Aktivität der Anode trotz Verringerung des Nickelgehalts zu erreichen. Demnach wurde der Nickelanteil im Cermet auf 60 wt.% verringert und die Anode bei 1200 °C (+3 K/min, H<sub>2</sub>, 3 h Haltezeit) gesintert. In Abb. 4.14 ist das Ergebnis dargestellt.

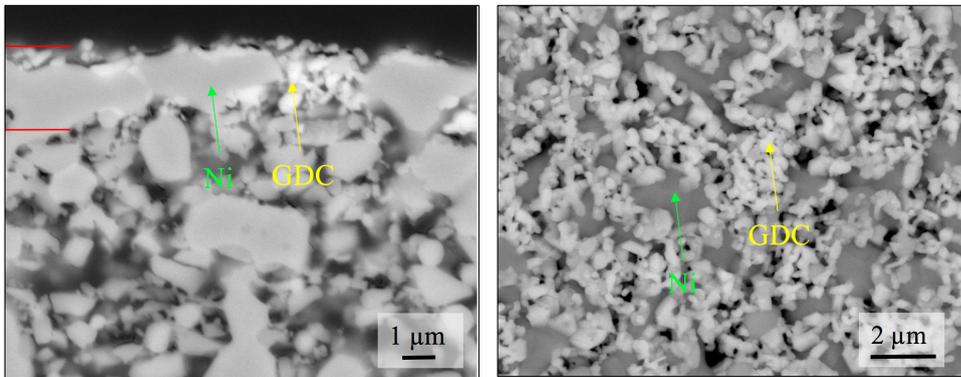


Abb. 4.14 REM Aufnahme des Querschliffs vom Probenträger mit Anodenschicht Ni//GDC 60/40 wt.% gesintert bei 1200 °C, H<sub>2</sub> mit 3 h Haltezeit (links) und Oberflächenaufnahme (rechts). Markierung stellt die Anodenschicht dar.

Durch die starke Agglomeration des Nickels und die hohe Sinteraktivität des GDC wird weiterhin keine zufriedenstellende Anodenstruktur erreicht. Die geringe Porosität lässt eine starke Limitierung durch Gasdiffusion erwarten.

Da in 4.1 bereits festgestellt worden ist, dass die maximale Sinterrate von GDC bei 1100 °C liegt und eine kontrollierte Sinterung nur in dem Temperaturbereich stattfinden kann, wurde die Sintertemperatur angepasst und die Anode bei 1100 °C (+3 K/min, H<sub>2</sub>, 3 h Haltezeit) gesintert (Abb. 4.15).

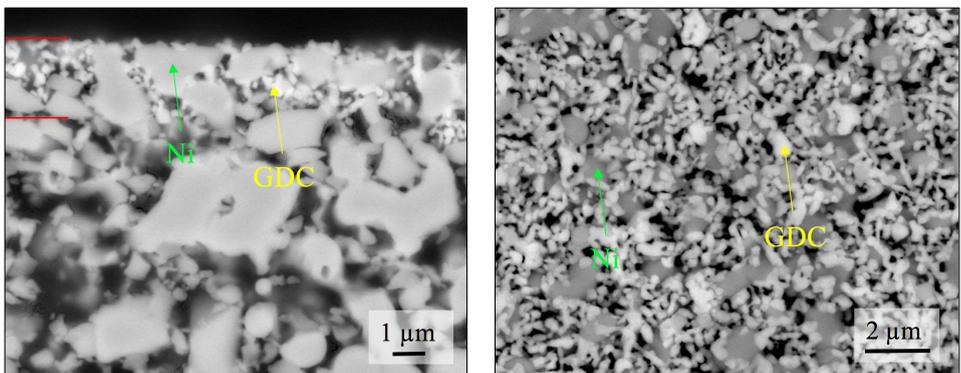


Abb. 4.15 REM Aufnahme des Querschliffs vom Probenträger mit Anodenschicht Ni//GDC 60/40 wt.% gesintert bei 1100 °C, H<sub>2</sub> mit 3 h Haltezeit (links) und Oberflächenaufnahme (rechts). Markierung stellt die Anodenschicht dar.

Das Resultat ist eine Anodenstruktur, die die Anforderungen an eine poröse Schicht mit feiner Partikelverteilung weitgehend erfüllt. Für weitere Untersuchungen und eine Charakterisierung wurde diese Anode ausgewählt. Sie wird im Weiteren als *Best Choice* Ni/GDC-Anode bezeichnet. Nach dem erfolgreichen Nachweis der Funktionalität der Ni/GDC-Anode im realen System bestehen weitere Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich der Mikrostruktur, u.a. durch die Verwendung anderer Ausgangspulver. Eine derartige Optimierung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

4.2.3 Einfluss der Gründichte auf die Anodenmikrostruktur

Die Auswertung der REM-Analyse von Realproben mit Ni/GDC-Anoden in Kapitel 4.2.2 zeigte, dass sich in der Ni/GDC-Anodenschicht nach Sinterung unter Standardbedingungen ( $H_2$ , 1200 °C, +3 K/min, 3 h) ein dichteres Schichtgefüge im Vergleich zur Ni/YSZ-Referenzanode ausbildet. Um auszuschließen, dass es sich um einen Effekt handelt, der durch die Pastenrheologie hervorgerufen wurden, wurden die Gründichten der verwendeten Pasten gemessen und verglichen. Mittels differentieller Scanmethode in einem Lasertopografen (Gerät CT300 der Firma Cybertechologies GmbH) kann das Netto-Volumen der Grünschicht (ohne Organik) und bei Kenntnis der Masse der Siebdruckschicht die Packungsdichte berechnet werden [136].

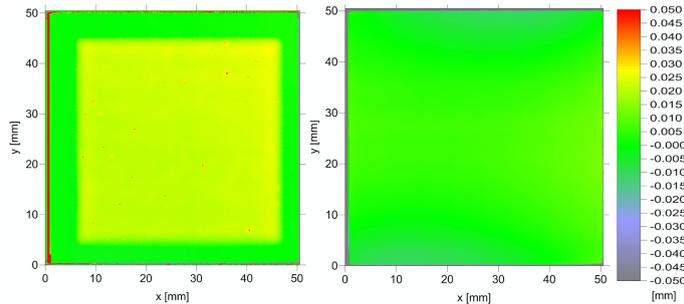


Abb. 4.16 Ergebnis der differentiellen Scanmethode mit Hilfe von Lasertopografie zur Ermittlung der Gründichte von siebgedruckten Schichten: Getrocknete Schicht (links), Blank-Scan des Substrats (rechts)

Es wurden alle hergestellten Pasten charakterisiert, wobei in Abb. 4.17 drei ausgewählte Beispiele dargestellt werden. Es handelt sich hierbei, um die in Kapitel 4.2.2 verwendeten Pasten.

Die gemessenen Schichtdicken betragen  $25 \text{ bis } 30 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , wobei bei dem verwendeten Lasersensor CHR3000 mit einem Eindringeffekt von  $>2 \mu\text{m}$  gerechnet werden muss. Die effektive Eindringtiefe ergibt sich aus Eindringen in Oberflächenporen, in opake Teilchen, Mehrfachreflexe und Interferenzen.

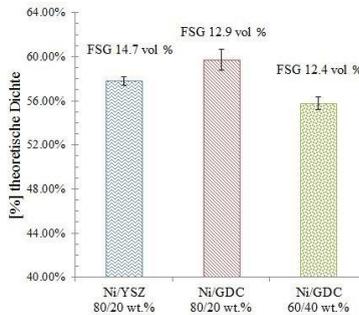


Abb. 4.17 Auftragung der Gründichten der verwendeten Cermetpasten mit Angaben zum Feststoffgehalt (FSG)

Es zeigte sich, dass der Volumenanteil der Feststoffe im Gesamtvolumen der Pasten nicht maßgeblich für die Packungsdichte der Trockenschichten ist. Da der Unterschied der Gründichten der untersuchten Pasten nicht signifikant ist, können dichtere Mikrostrukturen der gesinterten Schichten nicht durch eine höhere Packungsdichte der Trockenschichten erklärt werden. Stattdessen ist eine höhere Verdichtung primär auf die zuvor beschriebene hohe Sinteraktivität des GDC im Ni/GDC Anoden-Cermet zurückzuführen.

## 4.2.4 Freie Sinterung

Eine Sinterstudie an freistehenden Schichten soll die widerstandsfreie Sinterung von Cermetschichten untersuchen [149]. Die mittels Siebdruck hergestellten Schichten wurden auf einem Pulverbett (bestehend aus dem jeweiligem Keramikpulver) gesintert und die Schwindung über die lineare Änderung des Durchmessers bestimmt. Große Schichtdurchmesser besitzen eine geringere mechanische Stabilität, wobei der Messfehler bei kleinen Durchmessern größer ist. Aus dem Grund wurden insgesamt drei Durchmesser (9 mm, 14 mm, 22 mm) gewählt und der Durchschnitt ermittelt. In Abb. 4.18 sind die Ergebnisse der freien Schwindung der *Best Choice* Ni/GDC-Anode, der Plansee Ni/YSZ-Anode (links) und der Topview einer freistehenden Schicht als exemplarische Beispiel (rechts) dargestellt. Die gesinterte Schichtdicke beträgt ca. 15  $\mu\text{m}$ .

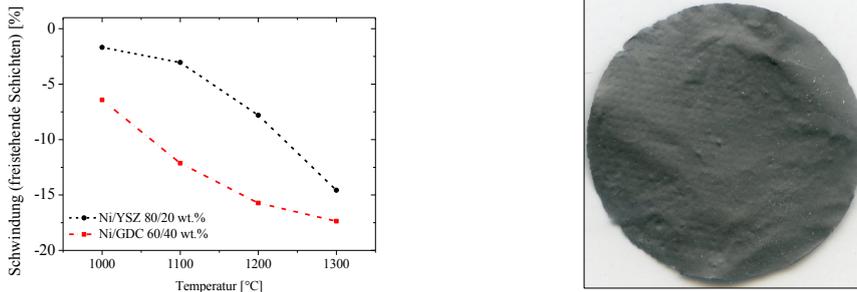


Abb. 4.18 Schwindung freistehender Schichten zur Bestimmung der ungehinderten Sinterung des Ni/YSZ und der *Best Choice* Ni/GDC-Cermets (links); exemplarisches Beispiel für die freistehende Schicht mit  $\phi 14$  mm des *Best Choice* Ni/GDC-Cermet, gesintert bei 1100 °C in H<sub>2</sub> mit 3 h Haltezeit (rechts)

Das Ni/YSZ-Cermet hat im betrachteten Temperaturbereich eine bis zu 10 %-Punkte geringere relative Schwindung als das Ni/GDC-Cermet. Bei der üblichen Sintertertemperatur von 1200 °C schwindet das Ni/YSZ-Cermet um 7,8 %, während das Ni/GDC-Cermet bei 1100 °C bereits um 12,1 % schwindet. Um eine vergleichbare Schwindung zu erreichen, müsste die Sintertertemperatur des Cermets demnach weiter gesenkt werden. Trotz der höheren Sinterschwindung wurden im Rahmen dieser Arbeit die zuvor definierten *Best Choice* Sinterbedingungen (1100 °C, +3 K/min, H<sub>2</sub>, 3 h Haltezeit) beibehalten.

## 4.2.5 Phasenstabilität des Anodenmaterials

Um eine Bildung von Mischphasen oder Phasenumwandlungen einzelner Cermetkomponenten auszuschließen, wurden Ni/GDC-Presslinge (Ni/GDC 60/40 wt.%) hergestellt und in reduzierender Atmosphäre bei unterschiedliche Temperaturen gesintert. Im Anschluss erfolgte eine Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie.

In Abb. 4.19 sind die Ergebnisse in einem Röntgendiffraktogramm zusammengefasst. Wie dem Diffraktogramm zu entnehmen ist, sind die Phasen des GDC (graues Quadrat) und die Phasen von metallischem Nickel (roter Kreis) unabhängig von der Sintertertemperatur erkennbar. Die Referenzsignale stimmen mit dem erwarteten kubischen System für GDC überein. Demnach wird für den betrachteten Temperaturbereich eine Phasenumwandlung oder Ausbildung von Mischphasen in reduzierender Atmosphäre bei der Co-Sinterung von Ni und GDC ausgeschlossen.

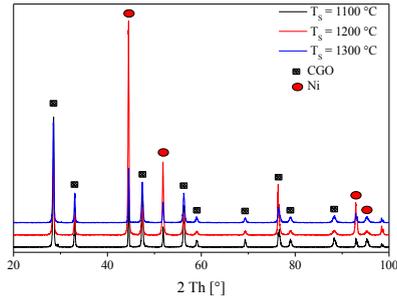


Abb. 4.19 Röntgendiffraktogramme von Ni/GDC-Presslingen nach thermischer Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen in reduzierender Atmosphäre, +3 K/min Heizrate und Haltezeit von 3 h

### 4.3 Integration der Ni/GDC-Keramik in die Plansee MSC

#### 4.3.1 Substratkrümmung und Oberflächenrauigkeit

Es wurde die Substratkrümmung der Plansee MSC nach den einzelnen Fertigungsschritten untersucht: i) nach Beschichtung mit Ni/YSZ bzw. Ni/GDC Anode und ii) nach Beschichtung mit Elektrolyt mittels GFS. Hierfür wurde die Rauigkeit im Senkrechtschnitt durch eine Erstellung eines 2D-Profiles ermittelt.  $R_q$  ist die mittlere quadratische Abweichung der Rauheitsordinatenwerte von der Mittellinie (bei Messung von 5 Einzelstrecken), die auch als Standardabweichung der Profilorordinaten bezeichnet wird. Anhand von topografischen Messungen des Substrats wird die Substratkrümmung  $Z$  als Abweichung von der Ebenheit ermittelt.

In Abb. 4.20 ist ein exemplarisches Beispiel (Ni/GDC-basiertes Bauteil) vorgestellt. Links ist die 3D-Darstellung des Substrats nach Sinterung der Anodenschicht dargestellt, wobei eine Ebenheitsabweichung  $Z$  von 793  $\mu\text{m}$  gemessen worden ist. Die Rauigkeit  $R_q$  der Anode beträgt 3,07  $\mu\text{m}$ , siehe Abb. 4.20 rechts. Während die Elektrolytbeschichtung keinen signifikanten Einfluss auf die Rauigkeit ( $R_q = 3,15 \mu\text{m}$ ) hat, führen durch die Elektrolytbeschichtung eingebrachten Druckspannungen zu einer Verringerung der Ebenheitsabweichung  $Z$  auf 338  $\mu\text{m}$ .

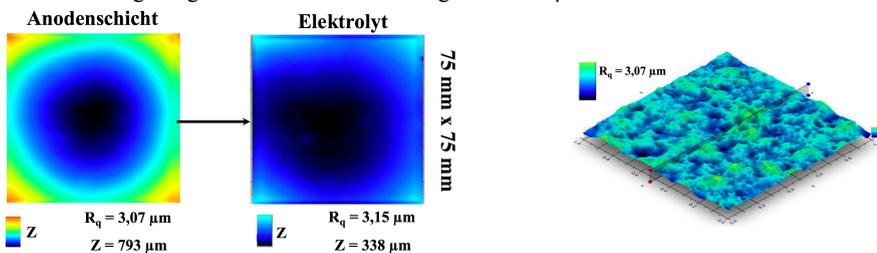


Abb. 4.20 Exemplarisches Beispiels eines 3D-Scans eines Substrats mit Ni/GDC-Anodenschicht nach Sinterung bei 1100 °C (links) und eines 3D-Scans nach GFS-Elektrolytbeschichtung.  $Z$  = Ebenheit des Substrats,  $R_q$  als Standardabweichung der Profilorordinaten (links), 3D-Topografie (1x1 mm<sup>2</sup>) und Messung der Rauigkeit auf einer Einzelstastrecke mit  $R_q = 3,07 \mu\text{m}$

Die Oberflächenrauigkeit  $R_q$  von Ni/YSZ-Anodenschichten beträgt 2,13 bis 2,56  $\mu\text{m}$  und bleibt nach der Elektrolytbeschichtung weitgehend unverändert. Das Substrat ist nach Sinterung der Anode konkav gekrümmt, wobei nach einer sukzessiven Beschichtung mit Elektrolyt das Substrat eine konvexe Krümmung aufweist (Mittelwert über einen exemplarischen Batch, nicht dargestellt). Durch die Elektrolytbeschichtung ergibt sich ein  $\Delta Z = 890 \pm 143 \mu\text{m}$ . Demnach hat die Elektrolytbeschichtung in Kombination mit der Ni/YSZ-Anode ebenfalls einen Einfluss auf die Änderung der Substratebenheit.

Beide Bauteile sind jeweils auf 1 mm-ITM-Substraten hergestellt worden. Bei dünneren ITM-Substraten nimmt die Ebenheitsabweichung  $Z$  zu.

Für die Herstellung einer Einzelzelle (Abmessungen  $50 \times 50 \text{ mm}^2$ ) ist vor allem die Substratebenheit im mittleren Zellbereich relevant, wobei für beide Anoden kein negativer Einfluss der Abweichung von der Substratebenheit auf die Funktionalität erwartet wird. Das unterschiedliche Verhalten beider Bauteile nach der Elektrolytbeschichtung kann jedoch nicht weiter begründet werden. Um eine Beurteilung des Einflusses der Anodensinterung auf die Substratkrümmung zu ermöglichen, wurden im vorigen Teil der Arbeit Sinterungen an freistehenden Schichten durchgeführt. Hier soll eine Betrachtung der Schwindung des jeweiligen Anoden-Cermets unabhängig vom Substrat erfolgen.

Die Rauigkeit der Ni/GDC-Anode ist um ca. 25 % größer als die der Ni/YSZ-Anode. Die Auswirkungen auf die Elektrolytbeschichtung können auf Basis dieser Beobachtungen nicht eingeschätzt werden, weshalb eine Messung der Leckraten von mit GFS-Elektrolyt beschichteten Proben eine endgültige Beurteilung ermöglichen soll.

#### 4.3.2 Leckratenbestimmung und Dichtigkeit des Elektrolyten

Auf die gesinterte Anodenschicht erfolgte die Beschichtung des gasdichten GFS-Elektrolyten. Die Qualität der Elektrolytbeschichtung ist eine Voraussetzung für eine hohe Zelleistung und wird üblicherweise durch Dichtheitsprüfung der Membrane beurteilt. Es erfolgen drei Messungen je Bauteil (insgesamt 8 Stück), wonach ein Durchschnittswert gebildet wird, der in Tab. 4.3 aufgeführt wird.

Tab. 4.3 Flächenspezifische Leckraten (3 Messungen je Probe) gemessen über eine statistische Menge von 8 Bauteilen

	Ni/GDC-basierte MSC	Ni/YSZ-basierte MSC
Leckrate [ $\text{mbar L/s cm}^2$ ]	$4,65 \times 10^{-4}$	$8,96 \times 10^{-4}$
$\pm$ [ $\text{mbar L/s cm}^2$ ]	$1,99 \times 10^{-4}$	$9,42 \times 10^{-4}$

Die Leckraten wurden an Halbzellen mit GFS-Elektrolyten und GDC-Diffusionsbarriere bestimmt. Die Ergebnisse sind repräsentativ für den zu Einzelzellmessungen verwendeten Batch und wurden über eine Probenmenge von mindestens 8 Stück erfasst. Trotz höherer Rauigkeit ist die Dichtigkeit der Ni/GDC-basierten Bauteile höher und die Standardabweichung geringer. Eine Erklärung für diesen Zusammenhang ist bisher nicht möglich.

## 4.4 Elektrochemische Charakterisierung von symmetrischen Zellen

In einer Festoxidbrennstoffzelle treten sowohl in der Anode als auch Kathode komplexe elektrochemische Prozesse auf. Hierbei kann die SOFC mit einer Kompositanode eine Vielzahl unterschiedlicher Prozesse aufweisen, die durch Superposition der frequenzabhängigen Signale nur schwer voneinander getrennt werden können [150]. Eine vom restlichen SOFC-System unabhängige elektrochemische Untersuchung von Elektrodenprozessen kann mit Hilfe von elektrolytgestützten symmetrischen Modellproben in einem Einkammerversuch erfolgen, wie bereits in Kapitel 2.5.4 beschrieben worden ist. Die hier durchgeführte Elektrochemie an Modellproben versucht eine Identifikation von Elementarprozessen anhand der Untersuchung spezifischer Fragestellungen, wie der Temperaturabhängigkeit der beiden Anodentypen, der Anodenstabilität bei Laufzeiten über 150 Stunden und den Einfluss der Betriebsdauer auf die Mikrostruktur der Anode. Zusätzlich sollen auch extrinsische Effekte, wie die Variation der Brenngaskonzentration oder der Einfluss von Schwefel im Brenngas betrachtet werden. Hinsichtlich des Einsatzes in einer realen MSC wird auch die elektrochemische Nutztiefe evaluiert.

4.4.1 Systematische Optimierung des Messaufbaus und Fehlerbetrachtung

Die unterschiedlichen Anodentypen im symmetrischen Aufbau werden im Folgenden nur als Ni/GDC bzw. Ni/YSZ-Anoden bezeichnet. Die unterschiedlichen Versuche werden an unterschiedlichen Zellen durchgeführt, die in dem folgenden Kapitel jedoch nur nach Anodentyp unterschieden werden. Eine exemplarische symmetrische Zelle wird in Abb. 4.21 im Topview dargestellt. Die Anodenfläche einer Zelleseite beträgt ca.  $81 \text{ mm}^2$ , wobei in der Auswertung stets eine Normierung des Widerstands auf diese projizierte Fläche durchgeführt wird.

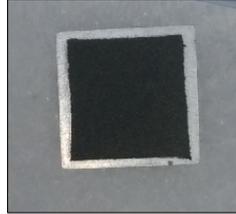


Abb. 4.21 Topview einer symmetrischen Zelle ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) mit einer Ni/GDC-Anode mit aktiver Elektrodenfläche  $81 \text{ mm}^2$

Die elektrochemischen Polarisationswiderstände der Anoden wurden mittels Impedanzspektroskopie untersucht, wobei in der ersten Version des Messaufbaus eine Kontaktierung über Platinbleche erfolgte. In dem Rahmen gelten als Standardbedingungen Messungen im Leerlauf (OCV) mit einem Anodengasstrom von  $3 \text{ L h}^{-1}$  mit ca. 2,5%  $\text{H}_2\text{O}/2,5\% \text{ H}_2$  in Ar, sofern nicht anderweitig angegeben ist.

Um die Reproduzierbarkeit der Probenherstellung (Siebdruck auf einer Elektrolytfolie mit  $10 \text{ mm}^2$ ) und des Versuchsaufbaus zu überprüfen, wurden idente Ni/GDC-Anoden unter Standardbedingungen impedanzspektroskopisch charakterisiert. Die ohmschen und Polarisationswiderstände dieser Zellen sind in Abb. 4.22 dargestellt.

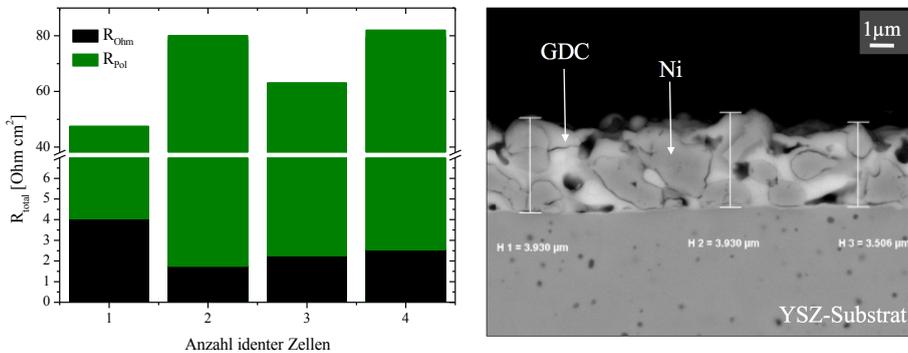


Abb. 4.22 Reproduzierbarkeit der Impedanzmessungen symmetrischer Anoden (Ni/GDC, gesintert bei  $1200^\circ\text{C}$ ,  $d = 3 \mu\text{m}$ , Messung unter Standardbedingungen, Siebdruckformat  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) bei ca.  $860^\circ\text{C}$  (links), REM-Aufnahme einer der Zellen (rechts)

Es zeigt sich im Allgemeinen eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen, sowohl für die ohmschen als auch die Polarisationswiderstände. Zusätzlich übersteigt der ohmsche Widerstand den Erwartungswert, der sich aus der temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeit des Substrat errechnet, um ein Vielfaches. Dies deutet auf einen hohen Beitrag durch Leitungs- und Kontaktierungswiderstände hin. Die Polarisation übersteigt ebenso die in der Literatur vorzufindenden Referenzwerte um ca. zwei Größenordnungen [89].

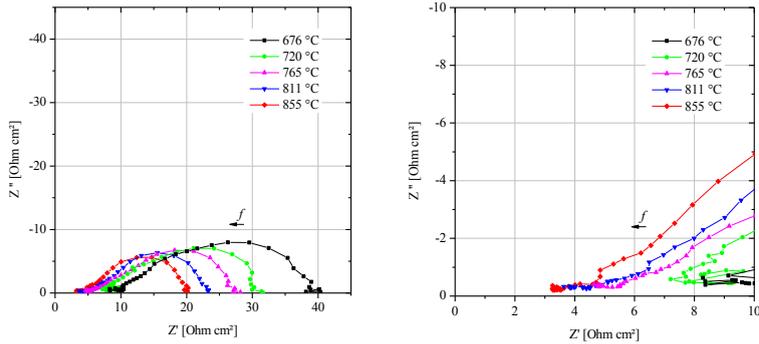


Abb. 4.23 Ni/GDC-Best Choice Anode (im symmetrischen Aufbau) gesintert bei 1100 °C,  $d = 3 \mu\text{m}$  (links), Zoom-In in hochfrequenten Bereich (rechts)

Anbetracht der REM-Aufnahme werden die in 4.2.2 gezogenen Rückschlüsse bezüglich der Mikrostruktur bestätigt. Durch die hohe Sintertemperatur (1200°C, 3h Haltezeit) wird eine geringe Porosität erzeugt. Diese Tatsache drückt sich auch maßgeblich in der Impedanz des Systems aus, so dass hohe Polarisationswerte und ein nicht reproduzierbarer ohmscher Widerstand gemessen werden. In den folgenden Versuchen erfolgte demnach nur noch die Charakterisierung der *Best Choice* Ni/GDC-Anode (1100°C, +3 K/min, H<sub>2</sub>, 3 h Haltezeit). In Abb. 4.23 ist eine Impedanzanalyse einer Ni/GDC-Anode (*Best Choice*) mit einer Anodenschichtdicke von ca. 3  $\mu\text{m}$  über einen Temperaturbereich von ca. 660°C bis 860 °C dargestellt. In Abb. 4.24 (links) ist eine REM-Aufnahme dieser Anode abgebildet.

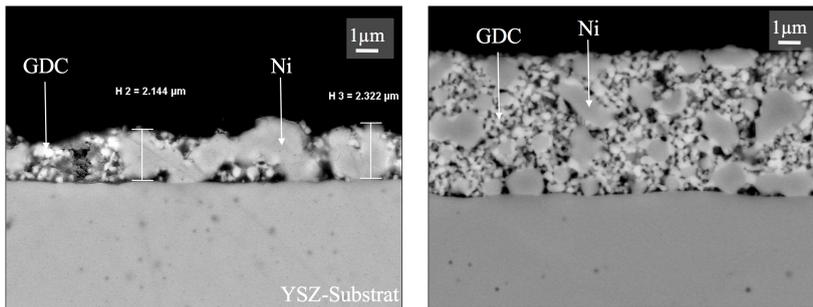


Abb. 4.24 Ni/GDC Best Choice Anode mit Standard-Siebdruckparametern, Schichtdicke  $d < 3 \mu\text{m}$  (links), Ni/GDC Best Choice Anode mit optimiertem Siebdruck, Schichtdicke  $d \approx 6 \mu\text{m}$  (rechts)

Trotz verbesserter Mikrostruktur (geringere Partikelvergrößerung des GDC) der Anode sind die Ergebnisse weiterhin nicht zufriedenstellend: ein abgeflachter Halbkreis im Impedanzspektrum deutet auf hohe Kapazitäten. Hieraus wird der Rückschluss gezogen, dass eine Optimierung des Set-Ups notwendig ist, um u.a. auch auftretende Kontaktierungs- und Leitungswiderstände zu minimieren und die Messgüte zu erhöhen. Auf Grund der geringen Formbarkeit und Unebenheit der Platinbleche ist vermutlich die Kontaktierung der Anoden nicht ausreichend, weswegen u.a. der hochfrequente Achsenabschnitt nicht eindeutig messbar ist.

Um dies zu kompensieren und um auch mit Sicherheit ausreichenden Gaszutritt zu gewährleisten wurden zwischen die Platinbleche und die Anoden duktile Ni-Netze mit unterschiedlichen Maschenweiten (Platinblech-seitig: grobe Maschen, Anodenseitig: feine Maschen) eingesetzt. Eine optimale Anpassung an die Anodenoberflächen und somit ausreichende Kontaktierung wird hiermit besser gewährleistet. Zusätzlich erfolgte eine Optimierung der Herstellung der symmetrischen Zellen, wie sie in 3.2.4 dargestellt ist. Es wurde durch den Siebdruck auf einer größeren Substratfläche der

Versuch unternommen sowohl die Unterschiede in den Elektrodenflächen als auch statistische Unterschiede zwischen den Zellen eines Substrats zu minimieren. Wie in Abb. 4.24 (links) zu sehen, ist die Anodenschichtdicke zum Teil durch starke Vergrößerung des Nickels mit der tatsächlichen Partikelgröße eines Nickelkorns gleich zu setzen und die Oberfläche durch eine hohe Rauigkeit gekennzeichnet. Um hierdurch bedingte Polarisationsverluste, wie z.B. durch mangelnde Kontaktierung über die gesamte Anodenfläche, auszuschließen, wurde die Standardschichtdicke einer *Best Choice* Ni/GDC-Anode im symmetrischen Aufbau auf ca. 6  $\mu\text{m}$  erhöht und die Oberflächeneigenschaft durch das optimierte Siebdruckverfahren verbessert, siehe Abb. 4.24 (rechts).

#### 4.4.2 Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und Fehlerbetrachtung

Im Folgenden soll anhand von Impedanzmessungen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bestimmt werden. Einerseits wurden aus einem Substrat ( $37,5 \times 37,5 \text{ mm}^2$ ) jeweils vier Anoden gefertigt. Hier soll überprüft werden, inwiefern die substratgleichen Proben variieren (gleiche Farbnuance in Abb. 4.25). Andererseits wurden mehrere Substrate mit nominell identen Anoden (unterschiedliche Farbnuancen in Abb. 4.25) beschichtet, woraus eine Varianz der Ergebnisse resultiert.

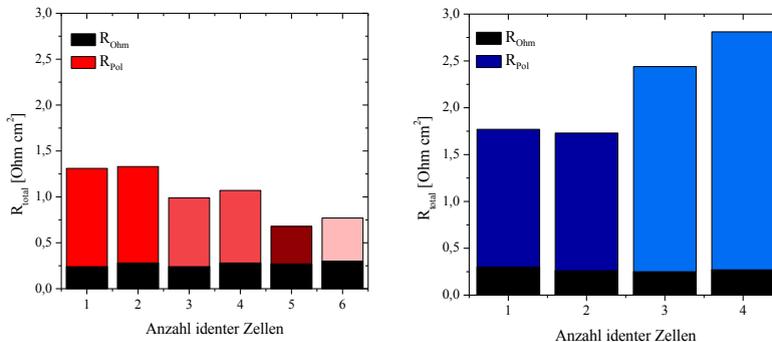


Abb. 4.25 Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Impedanzmessungen von symmetrischen Zellen mit Ni/GDC-Anode (rot, links) und Ni/YSZ-Anode (blau, rechts) bei  $770 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eine gleiche Farbnuancen symbolisiert substratgleiche Zellen, unterschiedliche Farbnuancen stehen für idente Anoden aus unterschiedlichen Substraten.

Die Standardabweichung für den ohmschen Widerstand der Ni/GDC bei ca.  $770 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt für einen Mittelwert von  $R_{\text{Ohm}} = 0,27 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2 \pm 0,024 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ . Für Ni/YSZ-Anoden bei vergleichbaren Betriebsbedingungen wird ein Mittelwert von  $R_{\text{Ohm}} = 0,27 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2 \pm 0,022 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  erhalten. Die Standardabweichung deckt sich mit der Standardabweichung der Elektrolytsubstratdicke von  $150 \pm 15 \text{ } \mu\text{m}$ . Aus dem Ergebnis kann auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Kontaktierung im Teststand durch Verwendung von Ni-Netzen geschlossen werden. Zur Überprüfung der Plausibilität des Elektrolytwiderstands kann aus der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten eine Temperatur berechnet werden [151, 152]. Diese berechneten Temperaturwerte zeigen eine ausreichende Übereinstimmung mit der durch ein Thermoelement im Messaufbau gemessenen Temperatur. Daraus wurde auf eine homogene Stromverteilung im Elektrolyten geschlossen, wodurch eine laterale Inhomogenität der Elektrodenpolarisation durch unzureichende Stromabnahme vernachlässigt werden kann. Der ohmsche Widerstand kann demnach zum Großteil mit dem Widerstand des ionischen Ladungstransports im Elektrolyten und nur zu einem kleinen Teil mit elektronischen Kontaktierungs-/Leitungswiderständen in Verbindung gebracht werden [153].

Für die Ni/GDC-Anode kann ein Mittelwert ( $n = 7$ ) für den  $R_{\text{Pol}} = 0,76 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2 \pm 0,28 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  gebildet werden und für die Ni/YSZ-Anode ergibt sich ein Mittelwert ( $n = 4$ ) von  $R_{\text{Pol}} = 1,92 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$

$\pm 0,54 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ . Die Standardabweichung von Zellen aus dem gleichen Fertigungsbatch beläuft sich jedoch lediglich auf  $\pm 0,014$  bis  $0,042 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ . Die hohe Standardabweichung über den ganzen Datensatz kann auf mangelnde Deckungsgleichheit beider Elektroden der symmetrischen Zelle, Varianz in den Schichtdicken beider Anodenseiten, statistische Unterschiede zwischen identen Zellen aus unterschiedlichen Substraten und Temperaturunterschiede von  $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  im Betrieb zurückgeführt werden. Letzteres ist zu einem Großteil auf die leicht unterschiedliche Position der Probe im Ofen zurückzuführen.

#### 4.4.3 Temperaturabhängigkeit

Um die Temperaturabhängigkeit der Polarisationswiderstände beider Anodentypen zu untersuchen, wurde eine Kurvenschar von Impedanzspektren über einen Temperaturbereich von  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen.

Wie bereits im Stand der Technik (Kapitel 2.5.4) ausführlich diskutiert wurde, zeigt das in Abb. 4.26 gezeigte Impedanzspektrum mindestens drei charakteristische Merkmale: (i) einen hochfrequenten Achsenabschnitt, (ii) eine Schulter im mittleren Frequenzbereich, und (iii) einen niederfrequenten, etwas flachgedrückten Halbkreis. Diese Merkmale wurden bereits in Abb. 2.20 diskutiert. Für die Diskussion exemplarischer Beispiele wurde die Betriebstemperatur  $750 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt, da sich diese Temperatur als beste Vergleichsbasis für alle hier aufgeführten Probentypen und Parametervariationen erwiesen hat.

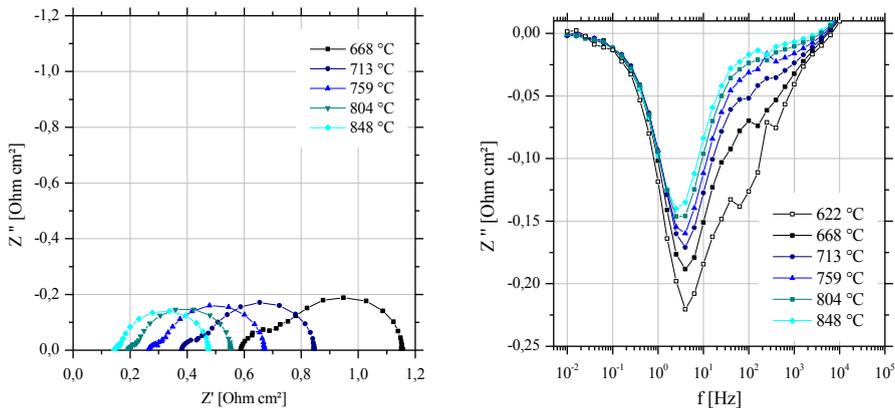


Abb. 4.26 Impedanzspektren der Ni/GDC-Anode zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit, gemessen unter Standard-Brenngasparametern (links), Bode-Darstellung (rechts)

Der hochfrequente Achsenabschnitt mit  $0,26 \text{ Ohm cm}^2$  bei  $759 \text{ }^\circ\text{C}$  beinhaltet sowohl die Beiträge aus dem durch ionischen Massentransport im Elektrolyten entstehenden Widerstand als auch zu einem geringen Anteil die Beiträge des Widerstands der elektronischen Stromabnahme sowie mögliche Kontaktierungswiderstände [153]. Die beobachtete hohe Temperaturabhängigkeit des Hochfrequenzabschnitts entspricht den Erwartungen für den reinen Elektrolytwiderstand und ist in Einklang mit Literaturangaben zur ionischen Leitfähigkeit [89].

Die zwei weiteren Merkmale des Spektrums beschreiben elektrochemische Polarisationsprozesse der Anode, während der niederfrequente Bogen zusätzlich die chemische Kapazität des Gadolinium-dotierten Ceroxids widerspiegelt [98, 154, 155, 156]. Das Hauptaugenmerk wird auf den Polarisationswiderstand der neuen Anoden gerichtet, weswegen eine detaillierte Betrachtung der chemischen Kapazität von GDC im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wird. Für  $759 \text{ }^\circ\text{C}$  kann aus

dem gemessenen Spektrum ein flächenbezogener Polarisationswiderstand von  $R_{\text{Pol}} = 0,41 \text{ Ohm cm}^2$  ermittelt werden, was in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten steht [89].

Zum Vergleich wurden ebenfalls Impedanzmessungen an symmetrischen Zellen mit der Ni/YSZ-Anode durchgeführt, siehe Abb. 4.27. Auch hier sind mindestens drei Merkmale im Impedanzspektrum zu erkennen. Der Hochfrequenzachsenabschnitt zeigt ein nahezu identisches Verhalten, wie bereits zur Ni/GDC-Anode in Abb. 4.26 diskutiert worden ist. Demnach kann er primär auf den Elektrolytwiderstand und möglicherweise zu einem geringen Anteil auf elektronische Widerstände bei der Stromabnahme oder Kontaktierung zurückgeführt werden. Im Falle der Elektrodenimpedanz kann ebenfalls zwischen einem niederfrequenten und einem mittelfrequenten Polarisationsprozess der Ni/YSZ-Anode unterschieden werden. Bei  $759 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte ein flächenbezogener Polarisationswiderstand von  $R_{\text{Pol}} = 1,44 \text{ Ohm cm}^2$  ermittelt werden.

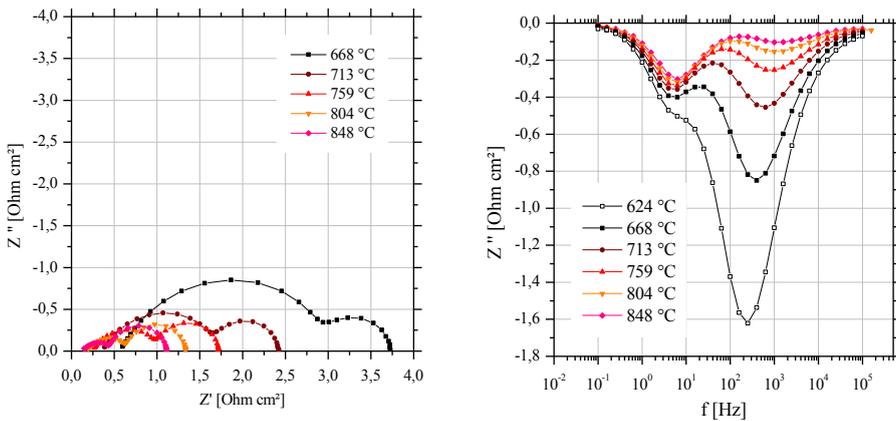


Abb. 4.27 Impedanzspektren der Ni/YSZ-Anode zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit, gemessen unter Standard-Brenngasparametern (links), Bode-Darstellung (rechts)

In der Bode-Darstellung von Abb. 4.26 (rechts) und Abb. 4.27 (rechts) wird die Frequenzabhängigkeit der Polarisationsprozesse abgebildet. Im Fall von der Ni/GDC-Anode sind zwei Prozesse  $R_{\text{LF}}$  (low frequency) und  $R_{\text{MF}}$  (mid-range frequency) auch in dieser Darstellungsform nicht klar voneinander zu trennen. Der niederfrequente Prozess  $R_{\text{LF}}$  hat seine Peak-Frequenz bei ca. 2 bis 10 Hz (Ni/GDC), was auch unter Temperatureinfluss unverändert bleibt. Dasselbe gilt für die Peak-Frequenz des niederfrequenten Prozesses der Ni/YSZ-Anode, welche unabhängig von der Betriebstemperatur zwischen 5 bis 10 Hz liegt.

Im Fall der Ni/GDC-Anode wirkt sich die Betriebstemperatur auf den Prozess im mittleren Frequenzbereich  $R_{\text{MF}}$  (500 bis 1000 Hz) aus und bei tiefen Temperaturen ist zudem eine weitere Peak-Frequenz im niederen Frequenzbereich für einen nicht entkoppelten  $R_{\text{X}}$  (70 bis 100 Hz) im Bodeplot zu erkennen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass grundsätzlich zwei Polarisationsprozesse getrennt werden können, dabei jedoch mindestens ein weiterer Prozess überlagert wird. Auf Grund einer unzureichenden Auflösung durch die sich überlagernden Prozesse wird grundsätzlich nur ein niederfrequenter Prozess  $R_{\text{LF}}$  diskutiert, wobei dieser mit hoher Wahrscheinlichkeiten einen dritten Prozess  $R_{\text{X}}$  überlagert.

Im Gegensatz dazu zeigt die Bode-Darstellung der Ni/YSZ-Anode einen mittelfrequenten Prozess  $R_{\text{MF}}$  mit einer ähnlichen Peak-Frequenz wie bei der Ni/GDC-Anode im Bereich von 200 Hz bis 1 kHz, dessen Frequenz mit abnehmender Betriebstemperatur ebenfalls abnimmt. Dies ist eine typische Beobachtung für thermisch aktivierte Prozesse, die bei geringeren Temperaturen langsamer ablaufen.

In der Literatur werden für Ni/GDC-Anoden ebenfalls mindestens zwei Prozesse beschrieben, die im Bereich 1 bis 2 Hz und ca. 100 Hz [87] bzw. 1 bis 10 Hz und 100 Hz bis 1 kHz [157] auftreten. In der Literatur werden die Prozesse im mittleren Frequenzbereich auf Grund ihrer Temperaturabhängigkeit z.B. einem Ladungsaustausch zugeordnet [91].

Die erhaltenen Impedanzdaten der beiden Anodentypen wurden anschließend mittels CNLS-Fits und dem Ersatzschaltbild aus Abb. 2.20 parametrisiert. Hierbei wurden jeweils die hochfrequenten Achsenabschnitte mit dem Widerstand  $R_{HF}$  erfasst und die beiden R-CPEs zum Fit der Elektrodenmerkmale verwendet. Es erfolgt eine frequenzabhängige Zuordnung, nach der der niederfrequente Halbkreis als  $R_{LF}$  und die Schulter im Fall von Ni/GDC bzw. der zweite Bogen im Fall von Ni/YSZ im mittleren Frequenzbereich als  $R_{MF}$  bezeichnet werden. Die Summe beider Elektrodenwiderstände ergibt den Gesamtpolarisationswiderstand der Anode  $R_{Pol} = R_{MF} + R_{LF}$ . Es muss an dieser Stelle jedoch noch einmal betont werden, dass es sich lediglich um eine Parametrisierung handelt und die gewählten Elemente keinem spezifischen Reaktionsmechanismus entsprechen. Entsprechend ist es nicht zulässig, eine Gleichartigkeit der Reaktionsmechanismen beider Anoden zu implizieren.

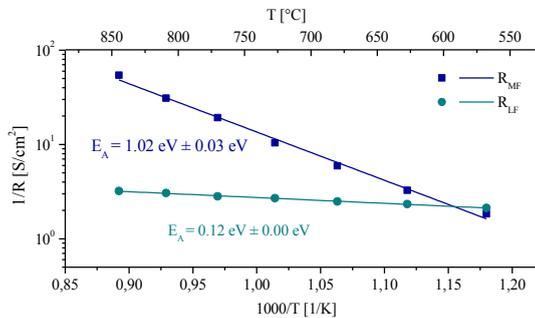


Abb. 4.28 Arrhenius-Diagramm der flächenspezifischen Widerstände des niederfrequenten und mittelfrequenten Merkmals im Ni/GDC Impedanzspektrum

In Abb. 4.28 und Abb. 4.29 werden die flächenspezifischen Widerstände in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt. Der Widerstand des niederfrequenten Features  $R_{LF}$  zeigt sowohl bei Ni/GDC- als auch bei Ni/YSZ-Anoden eine sehr geringe bis vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit. Für die Ni/YSZ-Anode werden Aktivierungsenergien um 0 eV erhalten, während  $R_{LF}$  im Falle von Ni/GDC eine Aktivierungsenergie zwischen  $0,12 \pm 0,06$  eV aufweist. Diese sehr niedrigen Aktivierungsenergien sind umso auffälliger, da bei anderen Untersuchungen an Modellsystemen dieser Materialkombination bisher für einen elektrochemischen Reaktionsschritt keine derart niedrige Aktivierungsenergie beobachtet werden konnte [88, 90, 158, 159, 160]. Dies kann als Indiz für eine Gasdiffusionshemmung als zugrundeliegender Elementarprozess gewertet werden. Die Mikrostruktur in Abb. 4.24 (rechts) zeigt eine geringe Porengröße und ein dichtes Gefüge, woraus eine Diffusionslimitierung resultieren kann.

Im Gegensatz dazu zeigen die mittelfrequenten Widerstände  $R_{MF}$  beider Anoden eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die Aktivierungsenergien für die Ni/GDC Anode belaufen sich auf 0,85 bis 1,02 eV und für die Ni/YSZ Anode auf 0,94 bis 1,15 eV, wobei der  $R_{MF}$  der Ni/YSZ-Anode den  $R_{MF}$  der Ni/GDC-Anode um mindestens einen Faktor 10 übersteigt. Dieser Polarisationwiderstand könnte im Zusammenhang mit klassischen Elektrodenprozessen, wie einer Ladungsübertragungs-Reaktion oder einer Co-Limitierung von  $H_2$ -Adsorption und Oberflächendiffusion, stehen [87, 89].

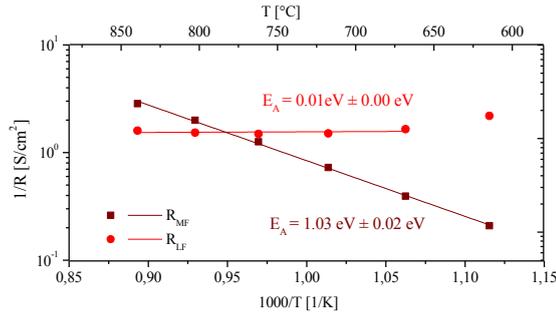


Abb. 4.29 Arrhenius-Diagramm der flächenspezifischen Widerstände des niederfrequenten und mittelfrequenten Merkmals im Ni/YSZ Impedanzspektrum

Es kann sich jedoch auch um eine lokale Querschnittsverringering der Strompfade (*Current Constriction Effects*) an der Grenzfläche des Elektrolyten und der Elektrode handeln, die zu einer vergleichbaren Aktivierungsenergien führt [161]. Darüber hinaus könnte im Falle von Ni/GDC auch ein Ionenübergangswiderstand zwischen GDC-Anode und YSZ-Elektrolyt eine mögliche Erklärung für die Temperaturabhängigkeit von  $R_{MF}$  sein.

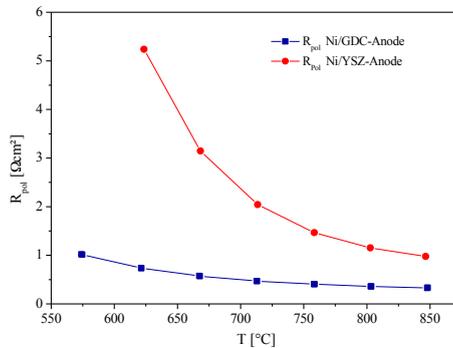


Abb. 4.30 Auftragung der Summe der Polarisationsprozesse als  $R_{Pol} = R_{MF} + R_{LF}$  gegen die Temperatur für die Ni/GDC- (blau) und die Ni/YSZ-Anode (rot)

Vergleicht man die Absolutwerte des Polarisationswiderstands beider Anodentypen, Abb. 4.30, wird die höhere Leistungsfähigkeit der Ni/GDC-Anode gegenüber der Ni/YSZ-Standardanode deutlich. Für Ni/GDC lässt sich der Polarisationswiderstand zum Großteil auf  $R_{LF}$  zurückführen, während bei der Ni/YSZ-Anode beide Prozesse den Widerstand im ähnlichem Ausmaß beeinflussen. Da die niedrigen Aktivierungsenergien ein relativ eindeutiges Indiz für eine Gasdiffusionslimitierung darstellen, dürfte das höchste Optimierungspotential der Ni/GDC-Anode in der Optimierung der Mikrostruktur (d.h. Erhöhung der Porosität) liegen. Insbesondere bei hohen Temperaturen überwiegt der Anteil von  $R_{LF}$  an  $R_{Pol}$ , was ebenfalls auf eine Co-Limitierung von  $R_{MF}$  und  $R_{LF}$  hindeuten kann [162, 163, 164].

#### 4.4.4 Stabilität der Widerstände innerhalb der ersten 150 h

Es wurde die Systemstabilität über einen Zeitraum von >150 Stunden beobachtet. Hierfür wurde direkt nach der Inbetriebnahme ein Thermozyklus durchgeführt und anschließend wurden über ca. 150 Stunden im Leerlauf bei konstanter Temperatur von 779 °C regelmäßig Impedanzspektren gemessen, wie in Abb. 4.31 (oben) dargestellt ist. Abschließend erfolgte ein weiterer Thermozyklus. Als

Thermozyklus wird im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von aufeinanderfolgenden Impedanzmessungen in einem Temperaturbereich von 650 °C bis 850 °C bezeichnet.

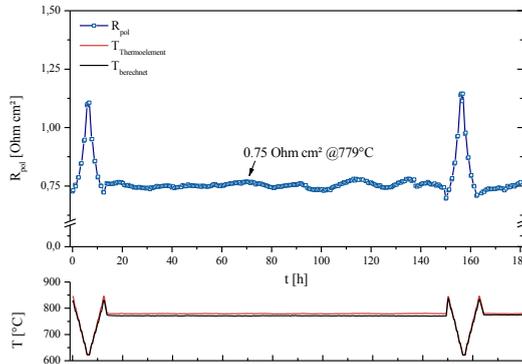


Abb. 4.31 Messung der Systemstabilität einer Ni/GDC-Anode über einen Zeitraum von >150 Stunden bei ca. 779 °C, Thermozyklus bei  $t = 0$  h und  $t = 150$  h

Es ergibt sich über den Zeitraum von ca. 180 Stunden und zwei durchlaufenen Thermozyklen ein stabiler Polarisationswiderstand  $R_{Pol} = 0,75 \pm 0,01 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  der Ni/GDC-Anode bei 779 °C. Die im Diagramm sichtbaren Schwankungen können zum Teil durch Schwankungen in der Gaszufuhr als auch durch leichte Schwankungen der Ofentemperatur verursacht werden. Die Standardabweichung ist jedoch sehr gering, so dass von einer Systemstabilität und vernachlässigbarer Degradation über den betrachteten Zeitraum ausgegangen werden kann. Über den gesamten Zeitraum wurde auch stets der Verlauf des ohmschen Widerstands beobachtet und über die ionische Leitfähigkeit der Elektrolyten mit der gemessenen Temperatur korreliert, wie im unteren Teil von Abb. 4.31 dargestellt ist. Es zeigte sich keine Veränderung des ohmschen Widerstands.

Der Vergleich der Impedanzspektren beider Thermozyklen zeigt ebenfalls keinen signifikanten Unterschied in den Ortskurven. In Abb. 4.32 werden drei ausgewählte Impedanzspektren aus dem Thermozyklus bei  $t = 150$  h dargestellt. Es wurde weder eine Änderung der Polarisationswiderstände noch der Peak-Frequenzen der Ni/GDC-Anode beobachtet.

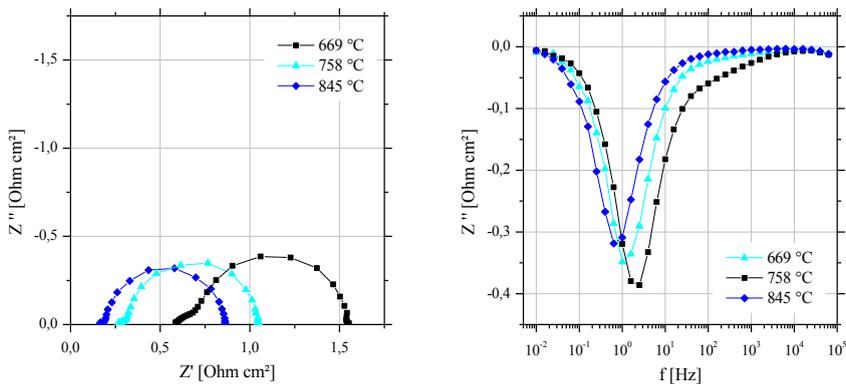


Abb. 4.32 Impedanzspektren der Ni/GDC-Anode von Thermozyklen bei  $t = 150$  h und bei drei ausgewählten Temperaturen (ca. 680 °C, 760 °C, 850 °C) mit einem Anodengasstrom von  $3 \text{ L h}^{-1}$  mit ca. 2,5%  $\text{H}_2\text{O}/2,5\% \text{ H}_2$  in Ar

## 4.4.5 Variation der Brenngaskonzentration

Es wurde ebenfalls der anodenseitige Gasfluss (ca. 2,5% H<sub>2</sub>O/2,5% H<sub>2</sub> in Ar, 3 L h<sup>-1</sup>) durch Variation der Brenngaskonzentration für die Ni/GDC-Anode variiert, um eine etwaige Limitierung der Anode durch eine Hemmung der Gasdiffusion zu erörtern. Hierzu erfolgte eine Impedanzmessung in reinem mit 2,5 % H<sub>2</sub>O befeuchteten H<sub>2</sub> und 3 L h<sup>-1</sup>.

Wie in Abb. 4.33 zu erkennen ist, kann im Vergleich zu Abb. 4.32 durch die Variation des Brenngases eine signifikante Verringerung des Polarisationswiderstands auf  $R_{\text{Pol}} = 0,39 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  bei 794 °C herbeigeführt werden. Es wird auf Grund unzureichender Statistik nur ein qualitativer Vergleich der Impedanzmessungen mit unterschiedlicher Brenngaskonzentration gemacht.

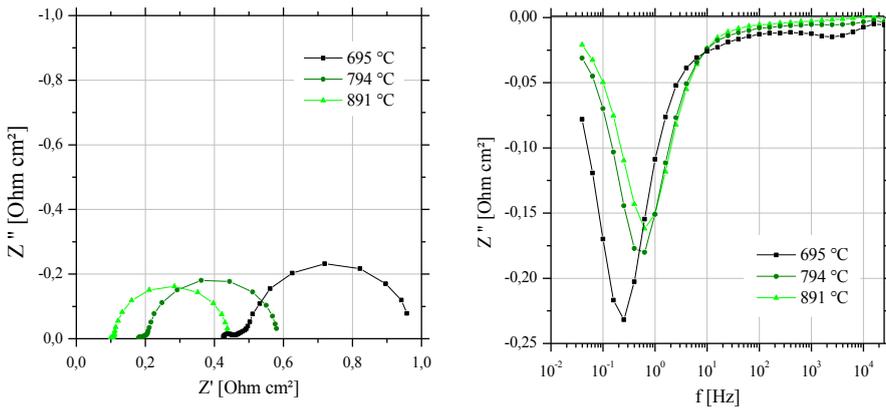


Abb. 4.33 Impedanzspektren der Ni/GDC-Anode bei Betrieb mit reinem H<sub>2</sub>, befeuchtet mit 2,5 % H<sub>2</sub>O

Ein qualitativer Vergleich der Bode-Plots aus Abb. 4.26, Abb. 4.32 und Abb. 4.33 zeigt einen Einfluss der Brenngaskonzentration auf die einzelnen Elektrodenprozesse. Der  $R_{\text{LF}}$  in Abb. 4.33 zeigt bei abnehmender Temperatur eine leichte Verschiebung zu geringeren Frequenzen (0,8 Hz zu 0,1 Hz), was vermutlich ein Effekt einer zunehmenden chemischen Kapazität ist. Bei geringeren Temperaturen steigt im GDC die Kapazität, wobei die Erhöhung der Kapazität zu einer Verschiebung des Prozesses zu kleinen Peakfrequenzen führt.

Bei hohen Temperaturen ist im Bodeplot bei Messungen mit 2,5% H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> (Abb. 4.33) nur eine Steigungsänderung im mittleren Frequenzbereich ( $<10^3$  Hz) zu erkennen, in der Nyquist-Darstellung ist eine Trennung der zwei Merkmale ( $R_{\text{LF}}$  und  $R_{\text{MF}}$ ) nun deutlich zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur ist in Abb. 4.33 ein Polarisationswiderstand zu erkennen, der als  $R_{\text{MF}}$  bezeichnet wird. Bei hohen Temperaturen ist dieser Widerstand nicht zu erkennen.  $R_{\text{MF}}$  tritt hier im Vergleich zum Betrieb bei geringer H<sub>2</sub>-Konzentration bei höheren Frequenzen von 2 bis 5 kHz auf.

Eine Variation der H<sub>2</sub>-Konzentration sollte im Fall einer Limitierung durch begrenzten Gasphasentransport keine Änderung des  $R_{\text{HF}}$  (Elektrolytwiderstand oder schnelle elektrokatalytische Prozesse) zur Folge haben. Bei sinkendem  $p(\text{H}_2)$  ist für die Ni/GDC-Anode jedoch eine Zunahme des  $R_{\text{Diff}}$  zu beobachten [165, 166, 167]. Es liegt demnach die Vermutung nahe, dass  $R_{\text{LF}}$  im Zusammenhang mit der Gasdiffusion in der Anode stehen könnte und bei Betrieb der Anode mit geringen H<sub>2</sub>-Konzentrationen ein weiterer limitierender Elektrodenprozess überlagert wird.

In der Literatur wird ein Zusammenhang der niederfrequenten Prozesse mit der H<sub>2</sub>-Adsorption und Dissoziationsreaktion vorgeschlagen [168]. Unter anderem wurde dies mittels Ni-Imprägnierung von rein keramischen GDC (40 mol%-Gd-dotiert) demonstriert. Hierbei erfolgte eine starke Verminderung des  $R_{\text{LF}}$  bei zeitgleicher Verschiebung zu höheren Frequenzen. Eine Kopplung mit einer

Oberflächendiffusionslimitierung wurde ebenfalls nicht ausgeschlossen worden. Es besteht somit die Möglichkeit, dass der zuvor diskutierten Anodenprozesses  $R_x$  mit einer Oberflächenreaktion in Verbindung stehen könnte.

#### 4.4.6 Strukturierung der Anodenoberfläche

Im realen System der Brennstoffzelle erfolgt die Beschichtung ausgehend von dem grobporigen metallischen Substrat, auf das sukzessive die einzelnen Schichten der gradierten Anode mittels Siebdruck aufgetragen werden. Bei der Sinterung ist die Exposition der gesinterten Oberfläche zum Gasraum entgegengesetzt, wie in Abb. 4.34 (a) dargestellt ist.

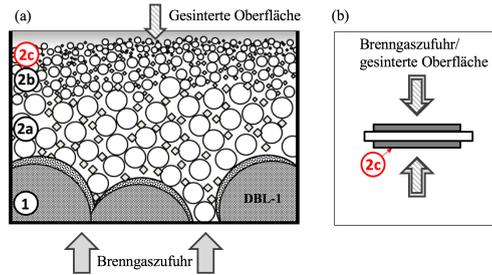


Abb. 4.34 Darstellung der bei Sintern exponierten Oberfläche und der Gaszufuhr für (a) den Aufbau einer gradierten Anode (2) auf ITM-Substrat (1) und (b) die symmetrische Zelle mit der Anodenfunktionsschicht (2c)

Da es sich bei den symmetrischen Zellen, um elektrolytgestützte Geometrien handelt, entspricht die beim Sintern exponierte Oberfläche nicht der Grenzfläche zum dichten Elektrolyten, Abb. 4.34 (b). Unter der Annahme, dass die Oberflächenexposition beim Sintern einen Einfluss auf die resultierende Mikrostruktur (z.B. Sinterhaut) haben könnte, wurde aus dem Grund eine Verminderung der Gasdurchlässigkeit der Anode bei den symmetrischen Zellen vermutet.

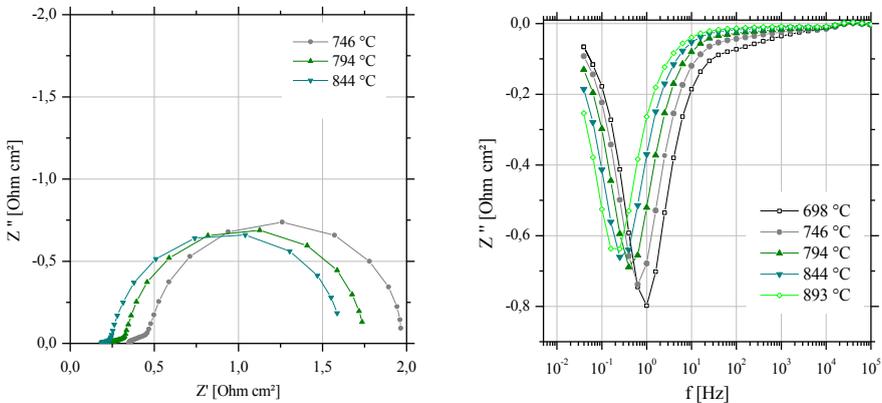


Abb. 4.35 Impedanzmessungen einer Ni/GDC-Anode nach Oberflächenstrukturierung mit Aqua Regia über  $t = 15s$ , gemessen in 2,5%  $H_2O/2,5\% H_2$  in Ar

Um eine hierdurch verursachte, mögliche Limitierung des Gasphasentransports auszuschließen, wurde eine Strukturierung zur Erhöhung der offenen Porosität der oberflächennahen Anodenschicht Anwendung von Trockenätzverfahren, wie dem Ionenstrahlätzen, als auch von nasschemischen Ätzen mit Aqua Regia durchgeführt. In Abb. 4.35 sind die Impedanzmessungen der Ni/GDC-Anoden nach der

nasschemischen Behandlung mit Aqua Regia und in Abb. 4.36 nach dem Ionenstrahlätzen jeweils in 2,5% H<sub>2</sub>O/2,5% H<sub>2</sub> in Ar dargestellt.

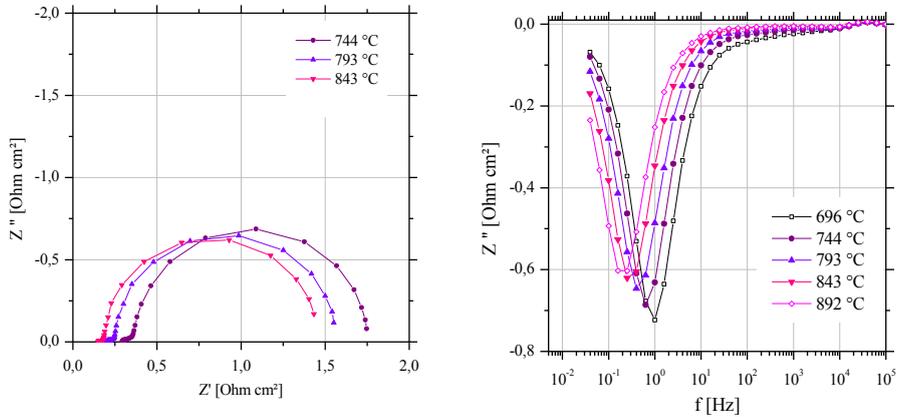


Abb. 4.36 Impedanzmessungen einer Ni/GDC-Anode nach Oberflächenstrukturierung mittels Ionenstrahlätzverfahrens, gemessen in 2,5% H<sub>2</sub>O/2,5% H<sub>2</sub> in Ar

Es konnte mit keinem der beiden Strukturierungsverfahren einer Verringerung des Polarisationswiderstandes bewirkt werden, ganz im Gegenteil ist eine Zunahme des niederfrequenten Bogens der Impedanzmessung zu beobachten. Der besagte  $R_{LF}$  ist weiterhin der dominierende Polarisationsprozess der Anode, woraus der Schluss gezogen wird, dass eine Limitierung durch Gasdiffusionshemmungen nicht auf das verwendete Processing und die Schichtoberfläche der Modellzellen zurückzuführen ist.

#### 4.4.7 Deaktivierung durch H<sub>2</sub>S im Brenngas

Eines der Entwicklungsziele dieser Arbeit ist die Verbesserung der Toleranz der Anode gegenüber Schwefelverunreinigungen im Brenngas. Im Rahmen der Versuche an symmetrischen Ni/GDC- und Ni/YSZ-Anoden wird die Änderung der elektrochemischen Eigenschaften bei Zuleitung von H<sub>2</sub>S in das Brenngas simuliert. In der Literatur sind umfangreiche Studien zur Schwefelvergiftung von SOFC-Anoden vorhanden. Hierbei werden Vorteile einer Ni/GDC-basierten Anode gegenüber einer auf Ni/YSZ-basierten Anode beschrieben [106, 95, 112, 169, 107, 139].

##### *Mechanismus der schwefelbedingten Deaktivierung einer Ni/GDC-Anode*

Es werden in der Literatur verschiedene Vergiftungsmechanismen beschrieben. Hier werden nur Konditionen betrachtet, die auch für das Anwendungsziel im *Heavy Duty Truck* oder als *PKW Range Extender* relevant sind. Entsprechend wurden Betriebstemperaturen zwischen 650 und 800 °C und Schwefelkonzentrationen im Bereich von 10 bis 25 ppm gewählt.

Um die Stabilität der Anodenperformance zu überprüfen, wurde die Anodenpolarisation vor der Vergiftungsphase über 22 Stunden beobachtet. Wie Abb. 4.37 zu entnehmen ist, zeigt sich ein stabiler Verlauf des Polarisationsverhaltens. Die in den vorigen Kapiteln bereits diskutierten Polarisationsanteile  $R_{LF}$  und  $R_{MF}$  wurden zusätzlich zur Summe  $R_{Pol}$  gegen die Zeit aufgetragen, wobei leichte Schwankungen in der Messkurve ausschließlich bei  $R_{LF}$  zu beobachten sind.

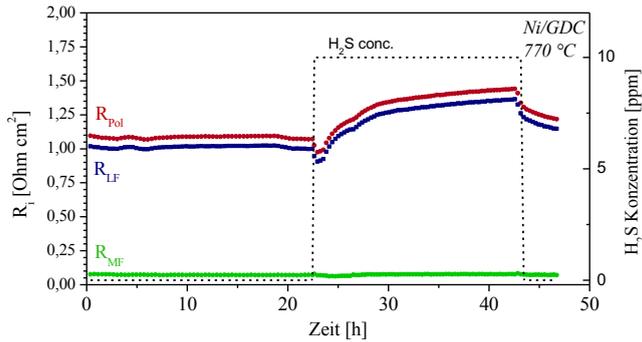


Abb. 4.37 Zeitlicher Verlauf einer Kurzzeit-Impedanzmessung einer Ni/GDC-Anode in drei Stadien bei ca. 770 °C mit einer Verunreinigung von ca. 10 ppm H<sub>2</sub>S- im Brenngas

Nach Zuleitung des H<sub>2</sub>S in das Brenngas ist eine starke Zunahme der Polarisation von  $R_{\text{Pol}} = 1,07 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  auf  $1,43 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  zu beobachten. Aus Abb. 4.37 wird deutlich, dass ausschließlich  $R_{\text{LF}}$  mit einer Zunahme von ca. 34 % auf die Zugabe von H<sub>2</sub>S zum Brenngas reagiert, während  $R_{\text{MF}}$  keine Sensibilität zeigt. Da  $R_{\text{LF}}$  durch H<sub>2</sub>S beeinflusst wird, kann der ihm zugrundeliegende Prozess nicht ausschließlich durch Gasdiffusion erklärt werden. Da die Degradation innerhalb kürzester Zeit auftritt, kann sie mit einer Oberflächenreaktion von Schwefel mit dem exponierten Nickel oder dem GDC in Verbindung gebracht werden [106]. Durch z.B. die Adsorption einer Schwefelspezies könnten 3PG bzw. die katalytisch aktive Oberfläche sterisch beeinflusst werden, so dass die Wasserstoffadsorption, -dissoziation, -oxidation oder die Oberflächendiffusion lokal verhindert sind [87, 89, 157]. Die dissoziative Adsorption von Schwefelspezies an den 3PG kann wie folgt beschrieben werden:



Im Fall einer zweistufigen Dissoziationsreaktion bildet sich weiterhin



Bei der chemisorbierten Spezies  $\text{S}_{(ad)}$  handelt es sich um eine thermodynamisch stabile Schwefelspezies mit hoher Affinität zur Adsorption auf Ni-Oberflächen [170, 171]. Bei geringeren Temperaturen kann die Bildung von  $\text{HS}_{(ad)}$  ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die Chemisorption von Schwefel-Spezies an den 3PG kann zur Blockierung der reaktiven Zentren und somit zum Leistungsabfall führen. Anbetracht des Gleichgewichts aus (Gl. 4.1) und (Gl. 4.2) kann die Vermutung aufgestellt werden, dass bei geringen H<sub>2</sub>-Partialdrücken die dissoziative Adsorption begünstigt wird. Da an den 3PG bzw. der reaktiven Oberfläche der relative H<sub>2</sub>-Partialdruck auf Grund der H<sub>2</sub>-Oxidationreaktion geringer ist als im offenen Gasraum, wird die Schwefel-Adsorption vorrangig dort zu beobachten sein. Es handelt sich dann um eine selektive Vergiftung der reaktiven Zentren der Anode.

Dieser Prozess würde zu einer schnellen Leistungsabnahme führen, die in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gleichgewicht mit der Brenngasatmosphäre steht, wonach die Leistung nur noch langsam über einen längeren Zeitraum abfallen würde. Diese Reaktion sollte ebenfalls zum Großteil reversibel und von den Betriebsbedingungen, wie der Betriebstemperatur und Schwefelkonzentration, abhängig sein.

Im Rahmen dieses Versuches wurde nur eine kurze Regenerationsphase von 4 Stunden eingeleitet, weswegen Aussagen zur Regeneration nach >4 Stunden im späteren Teil des Kapitels gemacht werden.

Als weitere mögliche Oberflächenreaktion in Verbindung mit Schwefelspezies wird in der Literatur die Bildung von festen Nickelsulfiden  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  und festen Ceroxisulfiden  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  diskutiert [172]. Dieses Phänomen wurde jedoch nur für  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen über 450 ppm nachgewiesen. Die Untersuchung einer  $\text{CeO}_2$ -infiltrierten Cermet-Anode bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  mit 200 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  im Brenngas hat gezeigt, dass keine Bildung von thermodynamisch stabilen Ceroxisulfiden zu beobachten ist, sondern vorrangig Nickelsulfide gebildet werden. Der Nachweis erfolgte über *in situ* XRD [106].

Dies deckt sich nicht mit den hier gemachten Beobachtungen. Anhand thermodynamischer Kalkulationen, wie im Phasendiagramm als Funktion von  $p(\text{O}_2)$  und  $p(\text{H}_2\text{S})$  in Abb. 4.38 dargestellt ist, kann die Bildungswahrscheinlichkeit von Ni-S-Spezies abgeschätzt werden.

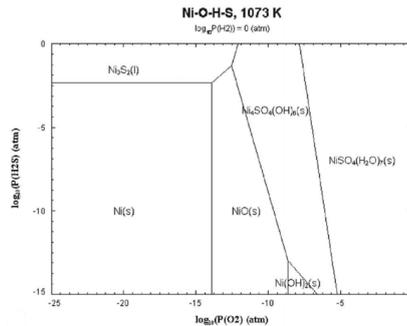


Abb. 4.38 Ni-O-H-S Phasendiagramm im thermodynamischen Gleichgewicht bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [95]

Es zeigt sich, dass auf Grund einer  $\text{H}_2\text{S}$ -Vergiftung im Brenngas gebildetes  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  bei einer Betriebstemperatur von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  flüssig wäre, wodurch eine schnell eintretende und gravierende Veränderung der Mikrostruktur der Anoden zu erwarten wäre. Aus dem Phasendiagramm geht jedoch hervor, dass die Bildung von Nickelsulfiden aus metallischem Nickel einen  $\text{H}_2\text{S}$  Partialdruck von über 10.000 ppm erfordert, was ca. 1% Anteil am Brenngas bedeuten würde. Üblicherweise ist bei dem Einsatzzweck der Brennstoffzelle mit deutlich geringeren Verunreinigungen zu rechnen, da in Dieselmotoren im europäischen Raum ca. 1 ppm und außerhalb Europas zwischen 15 und 25 ppm (ohne Vorreformierung) gesetzlich zugelassen sind.

Wie bei der vorliegenden Arbeit konnte in [95] keine mikrostrukturelle Änderung der Ni/GDC-Anode nach Betrieb mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Verunreinigung des Brenngases festgestellt werden.

Eine wichtige weitere in der Literatur gemachte Beobachtung ist, dass ein Strombetrieb Regenerationsmechanismen aktiviert. Dies betrifft z.B. den Desorptionsprozess im Betrieb realer Zellen, was im Rahmen dieser nicht Arbeit nachgewiesen wurde [106]. Unter anderem wird vorgeschlagen, dass durch Reaktion der Schwefelspezies mit Bulk-Sauerstoff an den 3PG Schwefeldioxid gebildet wird. Im Fall von Ceroxisulfiden würde im Strombetrieb in der Regenerationsphase das Gleichgewicht zu Gunsten von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  verschoben und somit die Oberfläche regeneriert werden [106].

Da in den symmetrischen Zellen kein Brenngas umgesetzt wird, können derartige Zusammenhänge nicht untersucht werden, sie sollten jedoch bei weiterführenden Arbeiten und Versuchen an realen Systemen berücksichtigt werden.

#### Konzentrationseinfluss von $\text{H}_2\text{S}$ auf die Deaktivierung

Es wurde der Einfluss der Vergiftungsdauer und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration für die Deaktivierung einer Ni/GDC-Anode untersucht. In Abb. 4.39 ist die Entwicklung von  $R_{\text{pol}}$ , sowie  $R_{\text{LF}}$  und  $R_{\text{MF}}$  als Funktion der Zeit dargestellt. Im Gegensatz zur Kurzzeitmessung aus Abb. 4.37 zeigen beide Widerstände über

einen Vergiftungszeitraum von 200 h eine Zunahme der Polarisation, wobei die relative Änderung von  $R_{MF}$  wieder sehr gering ist.

Während der  $R_{LF}$  schnell um ca. 50 % ansteigt, ist für  $R_{MF}$  ein sehr langsamer und nicht signifikanter Anstieg der Polarisation (beachte die unterbrochene Skalierung) zu beobachten. Das Regenerationsverhalten ist für beide Widerstände schnell, wobei  $R_{LF}$  nach Zuleitung von  $H_2S$ -freiem Brenngas nur noch zu ca. 85 bis 90 % regeneriert werden kann. Dieses Verhalten ist vergleichbar zu ähnlichen Beobachtungen in der Literatur [169, 173]. Die Zugabe von  $H_2S$  kann die Diffusion von  $H_2$  nicht beeinflussen, was ein klarer Hinweis darauf ist, dass  $R_{LF}$  nicht ausschließlich auf ein  $R_{Diff}$  zurückzuführen ist. Der bereits zuvor diskutierte, zusätzlich überlagerte Prozess  $R_X$  kann auf Grund der großen chemischen Kapazität von GDC (ca. 0.06 F bei 770 °C) in der Impedanzmessung nicht von  $R_{Diff}$  getrennt werden.

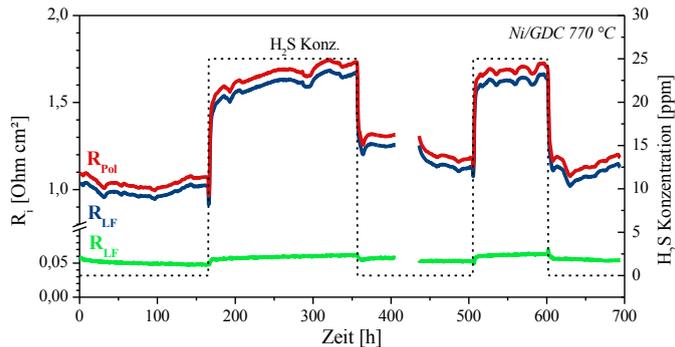


Abb. 4.39 Zeitlicher Verlauf einer Langzeit-Impedanzmessung mit Deaktivierung durch 25 ppm  $H_2S$  im Brenngas einer Ni/GDC-Anode in fünf Stadien bei ca. 770 °C, Regeneration nach ca. 350 h und 600 h in schwefelfreiem Brenngas, fehlende Punkte sind auf ein messtechnisches Problem zurückzuführen.

Es wird nach der schnellen Degradation zu Beginn der Vergiftungsphase ein langsamer Anstieg der Polarisation beobachtet, die bei etwa 1.72 Ohm  $cm^2$  ein Plateau erreicht. In einer zweiten Vergiftungsphase werden vergleichbare Werte sowohl für die Vergiftung als auch für die Regeneration, gemessen. Bei der zweiten Vergiftung stellt sich jedoch das Plateau weitaus schneller ein als bei der ersten Vergiftung. Dies könnte im Zusammenhang mit der unvollständigen Regeneration stehen.

Für Ni/YSZ wurde in der Literatur der Einfluss von Schwefelwasserstoff gut beschrieben. Ähnlich umfangreiche Studien existieren für Ni/GDC-Anoden nicht. Für Ni/YSZ wird jedoch eine extreme Sensibilität gegenüber kleinen Konzentrationen von  $H_2S$  berichtet, wonach bereits für  $<2$  ppm  $H_2S$  ein starker Leistungsverlust beobachtet wird [95, 107]. Mit steigender Konzentration wird der Leistungsverlust proportional kleiner. Die Proportionalität ist jedoch stark abhängig von der Betriebstemperatur. Diese Tendenzen werden auch für die Ni/GDC-Anode beobachtet. Auf Grund mangelnder Statistik kann dies hier jedoch nur qualitativ beurteilt werden.

#### Vergleich der Anodentypen Ni/GDC und Ni/YSZ

Als Referenz wurde eine Plansee Ni/YSZ-Anode mit 10 ppm  $H_2S$  vergiftet. In Abb. 4.40 sind die Widerstände  $R_{Pol}$ ,  $R_{LF}$  und  $R_{MF}$  als Funktion der Zeit dargestellt. Ni/YSZ reagiert bei Schwefelvergiftung des Brenngases anders als Ni/GDC. Der  $R_{LF}$  zeigt keinerlei Sensibilität gegenüber  $H_2S$ , was die Vermutung stützt, dass es sich hierbei tatsächlich um eine Gasdiffusionslimitierung handelt [174]. Die Unstetigkeit des  $R_{LF}$ -Signals könnte ein Artefakt der Gasumschaltung sein. Die Zunahme der Polarisation um ca. 50 % ist ausschließlich auf  $R_{MF}$  zurückzuführen, was die Zuordnung zu einem echten elektrokatalytischen Prozess nahelegt. Ähnlich wie bei der Ni/GDC-Anode ist anfangs eine sehr schnelle Degradation zu beobachten, die von einer langsamen Annäherung an ein Plateau gefolgt wird.

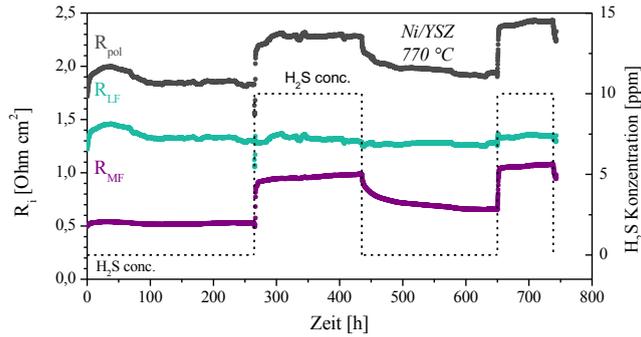


Abb. 4.40 Zeitlicher Verlauf einer Kurzzeit-Impedanzmessung mit Deaktivierung durch 10 ppm H<sub>2</sub>S im Brenngas einer Ni/YSZ-Anode in fünf Stadien bei ca. 770 °C

Wie bei der Ni/GDC-Anode erfolgt auch bei Ni/YSZ nur eine langsame Regeneration und auch hier ist der Prozess nicht vollständig reversibel. Dieses Verhalten wurde bereits für Micro-Pattern Nickelelektroden als auch ASC-Anoden diskutiert. [163, 175]

Abb. 4.41 verdeutlicht nochmal den mechanistischen Unterschied zwischen Ni/GDC und Ni/YSZ. Im Bodeplot ist klar zu erkennen, dass durch H<sub>2</sub>S kein Einfluss auf R<sub>LF</sub>, sondern ausschließlich auf R<sub>MF</sub> ausgeübt wird. Dieser Prozess wird auch zu geringeren Frequenzen verschoben, was einer Verlangsamung der Prozesskinetik entspricht, da die Kapazität nicht beeinflusst wird.

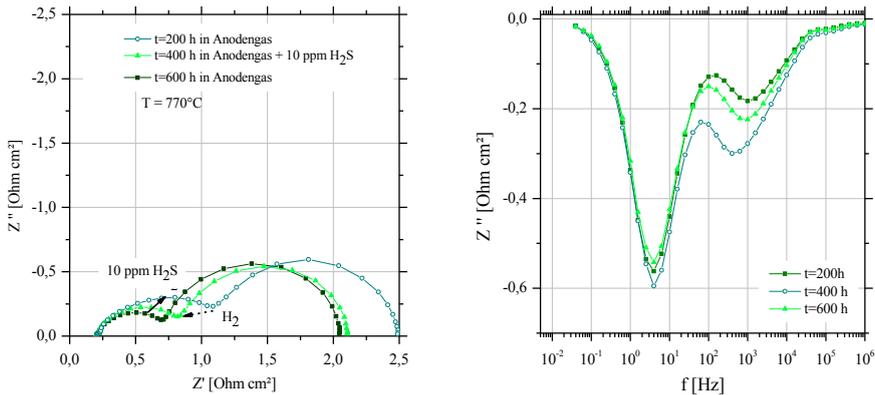


Abb. 4.41 Impedanzmessung einer Ni/YSZ-Anode in fünf Stadien (Darstellung der ersten drei),  $t = 200$  h: in Anodengas 2.5% H<sub>2</sub>O/2.5% H<sub>2</sub> in Ar,  $t = 400$  h: Deaktivierung durch Zuleitung von 10 ppm H<sub>2</sub>S in das Anodengas,  $t = 600$  h: Regeneration mit Anodengas ohne H<sub>2</sub>S, bei ca. 770 °C

Es wird in der Literatur vermutet, dass die Schwefeltoleranz durch Variation der Keramik oder des Metalls oder durch Imprägnierungsmaßnahmen erhöht werden. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass unabhängig von diversen Optimierungsmaßnahmen ein schneller Spannungseinbruch durch Schwefel-Adsorption auftreten kann [95, 169]. Im Fall von Austausch des YSZ durch einen anderen Ionenleiter wie GDC zeigt sich, dass ein geringerer Leistungsverlust zu beobachten ist. Bei einer Vergiftung mit 10 ppm H<sub>2</sub>S nimmt der bei der Ni/GDC-Anode deaktivierte Prozess R<sub>LF</sub> um ca. 34 % zu. Bei der Ni/YSZ-Anode wird R<sub>MF</sub> deaktiviert und nimmt um mehr als 50 % zu. Das Reaktionsverhalten bei der Deaktivierung ähnelt sich jedoch. Auch bei Ni/GDC-Anoden verläuft die Vergiftung in zwei Schritten: i) sehr schnelle Degradation bereits bei geringen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen, ii) langsame Degradation im

Langzeitbetrieb (>1000 h). Da im Rahmen dieser Arbeit keine Langzeitversuche >1000 h unternommen wurden, kann mit den dargestellten Ergebnissen nur bedingt eine Aussage hinsichtlich aller diskutierten Degradationsphänomene und über die erhöhte Schwefeltoleranz einer Ni/GDC-Anode gegenüber der Ni/YSZ-Anode getroffen werden.

Es wurde bereits in der Literatur berichtet, dass mittels Variation des Ni/YSZ-Verhältnisses der  $R_{MF}$  mit der Elektrodenreaktionsrate korreliert werden kann [50]. In [50] konnte bei Vergiftung mit 10 ppm  $H_2S$  ein Anodenprozess im mittleren Frequenzbereich deaktiviert werden, was als Verringerung der Reaktionsrate der  $H_2$ -Oxidation interpretiert worden ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Verminderung der reaktiven Dreiphasenpunkte in der Anode. Diese Hypothese deckt sich mit den hier gemachten Beobachtungen für die Ni/YSZ-Anode.

Da eine uneingeschränkte Bestimmung der einzelnen Reaktionsmechanismen auf die hier gezeigte Weise nicht möglich ist, können nur Vermutungen bezüglich der unterschiedlichen Reaktionsverläufe von Ni/YSZ und Ni/GDC aufgestellt werden. Sowohl für Ni/YSZ als für die Ni/GDC-Anode ist der  $R_{LF}$  vermutlich auf eine Gastransportlimitierung zurückzuführen, wobei im Fall von Ni/GDC noch ein weiterer elektrokatalytischer Prozess beteiligt ist. Durch die auf Grund einer nicht ausreichenden Porosität der Mikrostruktur der Ni/GDC-Anode stark ausgeprägten Gasdiffusionslimitierung, kann dieser Prozess nicht getrennt beobachtet werden. Die Messergebnisse aus den Deaktivierungsstudien zeigen eine gewisse Ähnlichkeit des Verlaufs des  $R_{MF}$  der Ni/YSZ-Anode und des vermuteten  $R_X$  der Ni/GDC-Anode. Der Vergleich zur Literatur deckt sich auch mit den Beobachtungen, was den Zusammenhang von  $R_{MF}$  und  $R_X$  mit einer Oberflächenreaktion, wie der  $H_2$ -Oxidation und Dissoziation, wahrscheinlich macht. Eine klare Aussage hierzu kann jedoch erst gemacht werden, falls durch eine Optimierung der Mikrostruktur der Ni/GDC-Anode eine Trennung von  $R_{Diff}$  und  $R_X$  erreicht werden kann.

#### 4.4.8 Nutztiefe der Anodenschicht

In der Regel werden als Anodenmaterialien metall-keramische Cermets eingesetzt, wobei das Metall elektronisch leitend ist und die Keramik eine ionische Leitfähigkeit besitzt. Es wird angenommen, dass die elektrochemische Reaktion in dem Fall ausschließlich an der Dreiphasengrenze von Metall, Keramik und Gasraum stattfindet. Durch den Einsatz von gemischtleitender Keramik kann diese Reaktionszone auf die Zweiphasengrenze von Keramik und Gasraum ausgeweitet werden [176]. Um ein optimiertes Anodendesign zu entwickeln, ist es von Vorteil, den exakten Ort und den Mechanismus der elektrochemischen Reaktionen so gut wie möglich zu kennen. Die Schichtdicke einer Plansee Standard-Ni/YSZ-Anode beträgt in etwa  $3 \mu m$  [16]. Bei anodengestützten Konzepten wird von einer Nutztiefe der Anode von ca. 7 bis  $8 \mu m$  berichtet [177].

Bisher wurde die elektrochemische Nutztiefe für den speziellen Fall der Plansee MSC nicht bestimmt, was nun anhand symmetrischer Zellen untersucht wird. Hierfür wurden symmetrische Zellen mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt, wobei die Schichtangabe sich hier stets auf die theoretische Nassschichtdicke (NSD) in  $\mu m$  bezieht. Es wurden NSD zwischen 63 und  $272 \mu m$  betrachtet, die über das jeweils verwendete Sieb sowie durch Mehrfachdruck eingestellt wurden. Ziel ist es hierbei eine Korrelation zwischen dem dreidimensionalen Modell der symmetrischen Zelle und 1D bzw. 2D-Modellen herzustellen [176]. Mit Hilfe von 1D- bzw. 2D-Modellen kann der Reaktionsmechanismus der 3PG auf mikroskopischer Ebene ohne Störeinflüsse untersucht werden, die durch die Probengeometrien (z.B. Gasdiffusion) verursacht werden können.

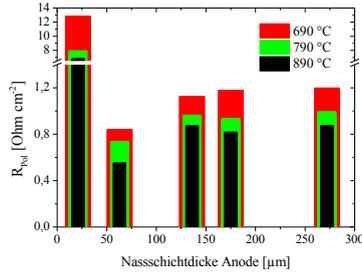


Abb. 4.42 Mittels Impedanzmessungen erhaltene Polarisationswerte für Anoden mit unterschiedlicher Nassschichtdicke bei ca. 690 °C, 790 °C, 890 °C

In Abb. 4.42 ist die temperaturabhängige Anodenpolarisation für Anoden mit unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt. Bei sehr geringen Schichtdicken (NSD 21 µm entspricht in etwa 3 µm Sinterschicht) ist eine sehr hohe Polarisation zu beobachten. Für eine NSD 63 µm (6 bis 7 µm Sinterschicht) wird ein Minimum erreicht, während mit steigender Schichtdicke nur ein geringfügiger Anstieg der Polarisation zu beobachten ist. Eine NSD von 272 µm entspricht einer Sinterschicht >30 µm. Die reaktive Zone einer Elektrode erstreckt sich von der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode über die poröse Anode, wobei mit steigendem Abstand zur Grenzfläche die Aktivität der Oberfläche sinkt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass bei einer Anodendicke von mind. 6 bis 7 µm vermutlich ein Polarisationsminimum erreicht wird. Dieser Bereich ist jedoch nur eine Schätzung und muss durch eine präzise Probenmatrix genauer definiert werden. Bei einer Erhöhung der Dicke über einen kritischen Wert kann die Polarisation durch Limitierungen des Gastransports oder der chemischen Kapazität wieder ansteigen kann. Im Rahmen dieser Arbeit werden als ideale Schichtdicke 6 bis 10 µm angenommen.

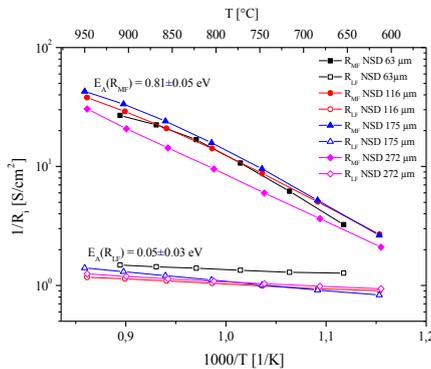


Abb. 4.43 Auftragung der Polarisierungen von Anoden mit unterschiedlichen Schichtdicken im Arrheniusplot zum quantitativen Vergleich der Aktivierungsenergien (Ni/GDC-Anode)

Bei Betrachtung der einzelnen Prozesse zeigt sich jedoch, dass weiterhin der  $R_{LF}$  der quantitativ dominante Prozess ist und der  $R_{MF}$  bei 850 °C nur etwa 6 %, bei 700 °C etwa 12 % und bei 600 °C etwa 39 % des Gesamtwidestands ausmacht. Dies konnte am Beispiel der Ni/YSZ-Anode mit einer Dicke von 6 bis 7 µm gezeigt werden (Messergebnisse hier nicht gezeigt). Es wurden für die einzelnen Anodentypen auch die Aktivierungsenergien der zwei Prozesse berechnet (Abb. 4.43). Es zeigt sich, dass für alle Anodenschichtdicken die Aktivierungsenergien von  $R_{LF}$  und  $R_{MF}$  weitgehend unverändert bleiben.

Mit steigender Schichtdicke bleibt die Kapazität des  $R_{MF}$  bei Temperaturen  $<750\text{ }^{\circ}\text{C}$  unverändert (ca. 0,01 F). Bei hohen Temperaturen nimmt C mit der Schichtdicke zu ( $C_{63\mu\text{m}} = 0,03\text{ F}$ ,  $C_{272\mu\text{m}} = 0,31\text{ F}$  bei  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Die Ergebnisse führen zum Rückschluss, dass bei der Plansee Ni/YSZ-Anode mit einer Schichtdicke von  $3\text{ }\mu\text{m}$  davon ausgegangen werden muss, dass die elektrochemische Reaktion nicht ausschließlich in der Anodenfunktionsschicht, sondern auch in den darunterliegenden Zwischenschichten ablaufen muss, die ebenfalls aus Ni/YSZ jedoch mit einer größeren Mikrostruktur bestehen. Im Rahmen einer Optimierung empfiehlt es sich somit die Schichtdicke der eigentlich Anode zu erhöhen. Um die Aussage bezüglich der idealen Schichtdicke zu präzisieren, muss zunächst eine Optimierung der Mikrostruktur erfolgen und im Nachgang die Evaluierung der Nutztiefe der Anode wiederholt werden.

#### 4.4.9 Gegenüberstellung Ni/GDC-Anoden und Ni/YSZ-Anoden

Wie in den vorgestellten Kapiteln gezeigt worden ist, bestehen hinsichtlich der ablaufenden Reaktionsmechanismen signifikante Unterschiede zwischen beiden Anodentypen. Diese können jedoch nur durch weitere Versuche und vergleichende Studien eindeutig identifiziert werden. Der Hauptunterschied der jeweiligen Elektrochemie ist auf die unterschiedlichen Eigenschaften der keramischen Phase zurückzuführen. Wie bereits in vorigen Kapiteln diskutiert wurde, zeigen die Keramiken YSZ und GDC unterschiedliches Sinterverhalten, was ausschlaggebend für die resultierende Mikrostruktur ist. Eine stark verdichtete Mikrostruktur, mit geringer Oberfläche und unzureichender Porosität hat einen negativen Einfluss auf die elektrochemische Performanz einer Anode. Dies wurde im signifikanten Ausmaß für die Ni/GDC-Anode beobachtet, deren Polarisationswiderstand sich vermutlich zum Großteil auf eine Gasdiffusionslimitierung zurückführen lässt. Trotz der im Vergleich zur Ni/YSZ-Anode bereits abgesenkten Sintertemperatur, konnte vermutlich keine ausreichend feine Anodenstruktur generiert werden. Demnach muss in Zukunft für eine erfolgreiche Optimierung nicht nur eine Anpassung der Sintertemperatur, sondern womöglich auch der Heizrate als auch der Haltezeit erfolgen. Die bisherige Plansee Ni/YSZ-Anode zeigt auch einen beträchtlichen Einfluss der Gasdiffusionslimitierung auf die Impedanz, demnach besteht auch hier ein Optimierungspotential der Mikrostruktur, wobei dieses aber geringer als bei der Ni/GDC-Anode ist, da hier der  $R_{MF}$  nicht vernachlässigbar ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Anodenmaterialien sind die Leitfähigkeiten. YSZ ist ein reiner Ionenleiter und elektrisch isolierend, während GDC auf Grund seiner gemischten Leitfähigkeit als selbstständige Anode fungieren kann [89]. Zusätzlich wird die hohe elektrochemische Performance von GDC auch auf die Protonenlöslichkeit zurückgeführt, die beim YSZ um zwei Größenordnungen geringer ist als beim GDC. Es wird ein Einfluss der Protonenlöslichkeit auf die Elektrochemie einer SOFC vermutet [178], wobei keine Einigkeit über den exakten Mechanismus herrscht [86, 179, 113]. Es wird der Mechanismus vorgeschlagen, dass bei Ni/YSZ-Anoden auf der Ni-Phase  $\text{OH}_{(\text{ad})}$  als Sauerstoffspezies vorliegt (bei OCV-Bedingungen). Auf Grund der hohen Protonenlöslichkeit des GDC ist bei Ni/GDC-Anoden auf der Ni-Oberfläche  $\text{O}_{(\text{ad})}$  die beobachtete Sauerstoffspezies, da die Protonen über die Ni-Oberfläche/das Metall in das GDC diffundieren können. Als Konsequenz kann  $\text{H}_2\text{O}$  besser recycelt werden und die Bildung von  $\text{O}_{(\text{ad})}$  auf der Ni-Oberfläche wird bevorzugt [157]. Da der  $p(\text{H}_2\text{O})$  einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenprozesse wie Wasserstoffadsorption- und dissoziation hat, wird hierdurch insbesondere bei geringen Temperaturen die Elektrodenreaktion für Ni/GDC-Anoden beschleunigt. Weiterhin ist die Protonenpermeabilität und –leitfähigkeit des GDC größer als des YSZ [157].

In zukünftigen Studien sollte u.a. der katalytische Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  im Brenngas betrachtet werden, da dieser die  $\text{H}_2$ -Adsorption/Dissoziation und Diffusion über den sog. Spillover-Mechanismus bei GDC-katalysierten Reaktionen unterstützt [86]. Es wird angenommen, dass das  $\text{H}_2$  auf der Ni-Oberfläche

adsorbiert und daraufhin dissoziiert. Im nächsten Schritt erfolgt die Diffusion zur 3PG, wo es mit einem  $O^{2-}$  zu einem Hydroxyl bzw. Wasser reagiert. Der Zusatz von Wasser im Brenngas wirkt somit unterstützend auf den Spillover-Mechanismus, da hierdurch mehr Sauerstoffspezies auf der Ni-Oberfläche bereitgestellt werden kann. Für GDC wird eine direkte Involvement von  $H_2O$ -Spezies in den Reaktionsmechanismus vermutet, weswegen sich Feuchte im Brenngas positiv auf die Reaktionskinetik auswirkt [90]. Es wird vorgeschlagen, dass in einer trockenen Atmosphäre die Oberfläche von YSZ hauptsächlich von Sauerstoff-Spezies dominiert wird und eine Reaktion nur an den 3P-grenzflächennah stattfindet. Durch Wasserdampf im Brenngas wird die Sauerstoffspezies zum großen Teil hydroxyliert und die Reaktion zum Produkt  $H_2O$  begünstigt [90, 180].

## 4.5 Elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen

Die elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen dient im Rahmen dieser Arbeit vordergründig zum Nachweis der Funktionalität der Ni/GDC-Anode im realen System. Weiterhin soll die Festlegung eines Kennwerts für die Ni/GDC-Anode erfolgen, um einen Leistungsvergleich zur Referenz, der Plansee MSC, und anderen Brennstoffzellen-Systemen zu ermöglichen. Bei der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien erfahren die gemessenen Zellen eine Temperaturvariation, wobei auch der ohmsche Widerstand der Zelle bestimmt wird. Zusätzlich werden u.a. der  $H_2O$ -Gehalt im Brenngas variiert oder die Zellen im Dauerversuch ( $>150$  h) mit konstanter Stromdichte betrieben. Es wird auch eine Weiterentwicklung der *Best Choice* Ni/GDC-Anode durch gezielte Erhöhung der Anodendicke durchgeführt und die Leistungsverbesserung demonstriert. Mögliche Ursachen für den Leistungsverlust im Dauerbetrieb werden nur am Rande diskutiert, da dieses Thema über die hier diskutierte Anodenschicht hinausgeht und eine umfangreiche Nachcharakterisierung voraussetzt.

Es werden insgesamt drei verschiedene Zelltypen mit unterschiedlichen Anoden charakterisiert. Bei den Anoden wird jeweils nur die Anodenfunktionsschicht variiert, so dass die Verlustanteile der Kathode, der Anodenzwischen-schichten und des gesamten Zellverbands inklusive der Grenzflächen zwischen den Funktionsschichten als konstant betrachtet werden. Da die Kathode bei den Einzelzellen im Betrieb jedoch Haftungsprobleme (z.B. lokale Delamination, großflächige Kathodenabhebung u.ä.) zeigt, muss mit einer größeren Standardabweichung im Vergleich zu nominell gleichen Zellen gerechnet werden. Die Arbeitsgasbedingungen werden in allen Messungen konstant gehalten: Anodengaszufuhr ( $H_2O/H_2$ ) erfolgt mit 32 NI/h und die Kathodengaszufuhr (Luft) erfolgt mit 40 NI/h. Die aktive Zellfläche entspricht mit  $16 \text{ cm}^2$  der Kathodenfläche. Alle gezeigten Ergebnisse sind flächennormiert. Es erfolgt für jede Messung einer Variation der Betriebstemperatur zwischen  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , wobei die Abweichung der Ist-Temperatur von der Soll-Temperatur in den zugehörigen Diagrammen gekennzeichnet wird.

Bei der *Best-Choice* Ni/GDC-basierten Zelle wird zum ersten Mal das YSZ in der Cermet-Anode der Plansee MSC durch GDC ersetzt. Der Vollständigkeit halber sind noch einmal die wesentlichen Herstellungsparameter der Plansee MSC mit Ni/YSZ-Anode und der *Best Choice* Anode in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4 Herstellungsparameter der Plansee MSC und der *Best Choice* Ni/GDC-basierten metallgestützten Brennstoffzelle

Typ	Cermet	Cermet	$T_{\text{Sinter}}$	Haltezeit	Heizrampe
Plansee	Ni/YSZ	80/20 wt.%	$1200 \text{ }^\circ\text{C}$	3 h	+3 K/min
<i>Best Choice</i>	Ni/GDC	60/40 wt.%	$1100 \text{ }^\circ\text{C}$	3 h	+3 K/min

Anhand der Elektrochemie soll nun die Kompatibilität des neuen Anodentyps mit den anderen Bestandteilen des Zellverbunds, wie z.B. dem YSZ-Dünnschichtelektrolyten und der angrenzenden Ni/YSZ Zwischenschicht, im Betrieb nachgewiesen werden. Außerdem soll mit der nachgewiesenen Zelleistung ein Benchmark im Vergleich zu Literaturwerten durchgeführt werden, der auch die Richtung für die zukünftige Weiterentwicklung der Plansee MSC vorgibt. In Tab. 4.5 werden alle getesteten Zellen mit ihren Kennwerten zusammengefasst.

Tab. 4.5 Kennwerte der getesteten Einzelzellen

Zell-ID	Cermet	Schichtdicke	Leckrate	Teststand
NY-3-01	Ni/YSZ	3 $\mu\text{m}$	2,90E-04 mbar l/s $\text{cm}^2$	FZJ
NY-3-02	Ni/YSZ	3 $\mu\text{m}$	4,95E-04 mbar l/s $\text{cm}^2$	FZJ
NG-3-01	Ni/GDC	3 $\mu\text{m}$	6,76E-04 mbar l/s $\text{cm}^2$	AVL
NG-9-02	Ni/GDC	9 $\mu\text{m}$	1,84E-04 mbar l/s $\text{cm}^2$	FZJ
NG-8-03	Ni/GDC	8 $\mu\text{m}$	1,43E-04 mbar l/s $\text{cm}^2$	FZJ

#### 4.5.1 Einzelzelltests von Plansee MSCs mit Ni/YSZ-Anode

##### Temperaturabhängigkeit

Zu Beginn wurde eine elektrochemische Charakterisierung der Plansee MSC über einen Temperaturbereich von 850 °C bis 650 °C vorgenommen. Die Messungen wurden mit einer konstanten Brenngasbefeuchtung von 3% durchgeführt.

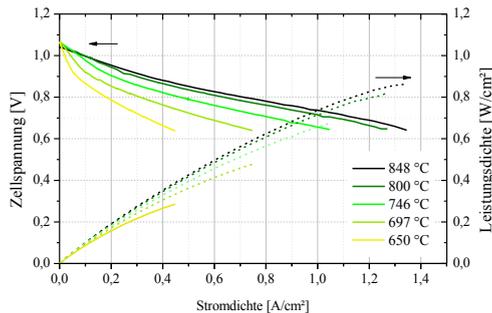


Abb. 4.44 Kurvenschar der U-I-Kennlinien der Zelle NY-3-01 Brennstoffzelle in 3% H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>

In Abb. 4.44 ist die Kurvenschar der Ni/YSZ-basierten Zelle NY-3-01 dargestellt. Wie eingangs berechnet wurde, entspricht die thermodynamische Leerlaufspannung einer Brennstoffzelle im Wasserstoff/Luftbetrieb bei 800 °C einer OCV in etwa 1,23 V. Die hier gemessene Zelle hat bei diesen Messbedingungen eine geringere OCV von 1,05 V, was auf Undichtigkeiten entweder des Elektrolyten oder der Abdichtung des Messaufbaus hindeutet. Es ist zu erkennen, dass der Leistungsunterschied bei Betriebstemperaturen von 850 °C und 800 °C gering ist. Eine Aktivierungspolarisation ist im Bereich geringer Stromdichten (<0.1 A/cm<sup>2</sup>) nicht eindeutig zu erkennen. Bei geringen Stromdichten drückt sich die Aktivierungspolarisation in einer U-I-Kennlinie üblicherweise als steiler Spannungsabfall aus. Bei Temperaturen <750 °C ist bei geringen Stromdichten ein zunehmend stärker werdender Spannungsabfall zu beobachten, was auf eine Zunahme der Aktivierungspolarisation der Zelle bei Abnahme der Betriebstemperatur hindeutet.

In Tab. 4.6 sind die Kennzahlen für die Charakterisierung der Plansee MSC zusammengefasst. Bei dieser Messung beträgt die OCV bei 850 °C 1,04 V und steigt mit abnehmender Temperatur bis auf

1,07 V bei 650 °C an. Die geringe Zunahme der OCV kann womöglich in Zusammenhang mit Leckagen im System oder mit Undichtigkeiten im Elektrolyten stehen.

Die Zelleleistung ist geprägt durch eine deutliche Temperaturabhängigkeit, so dass die Leistung am Arbeitspunkt von 0,7 V für 800 °C ca. 100 mW/cm<sup>2</sup> geringer ist als für 850 °C. Für weitere Temperatursenkungen ist am Arbeitspunkt je 50 °C Temperaturunterschied mit einem Leistungsverlust von ca. 150 bis 200 mW/cm<sup>2</sup> zu rechnen. Bei hohen Stromdichten ist noch keine eindeutige Limitierung durch nicht ausreichende Gasdiffusion zu beobachten. Diese würde sich durch einen starken Spannungsabfall ausdrücken.

Tab. 4.6 Tabellarische Zusammenfassung der Kennzahlen für die Zelle NY-3-01

T <sub>Soil</sub>	OCV	j(0,7V)	P <sub>max</sub>
850 °C	1,042 V	1,20 A/cm <sup>2</sup>	865 mW/cm <sup>2</sup>
800 °C	1,053 V	1,07 A/cm <sup>2</sup>	822 mW/cm <sup>2</sup>
750 °C	1,065 V	0,82 A/cm <sup>2</sup>	674 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	1,069 V	0,55 A/cm <sup>2</sup>	478 mW/cm <sup>2</sup>
650 °C	1,070 V	0,34 A/cm <sup>2</sup>	286 mW/cm <sup>2</sup>

Im mittleren Stromdichtebereich ist in Abb. 4.44 ein nahezu linearer Spannungsabfall zu beobachten, der die ohmschen Widerstände im System widerspiegelt. Da es sich um eine nicht ideale lineare Strom-Spannungs-Kennlinie handelt, wird der ohmsche Widerstand nicht als Quotient der Spannung und des Stroms an einem definierten Punkt, sondern als differentieller Widerstand für einen Bereich mit nahezu linearem Kurvenverlauf bestimmt. Dieser wird auf die Zellfläche normiert und mit dem erwarteten Elektrolytwiderstand verglichen. Dieser wird analog zu den symmetrischen Zellen aus der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten berechnet und in eine Widerstandsangabe umgewandelt [181, 152]. In Abb. 4.45 ist die Auftragung des differentiell bestimmten Widerstands (rot) und des theoretischen Elektrolytwiderstands (schwarz) gegen die Betriebstemperatur dargestellt. Man sieht, dass bei geringen Temperaturen der ohmsche Widerstand nahezu doppelt so groß ist, wie der theoretische Elektrolytwiderstand. Dies deutet darauf hin, dass im System generell zusätzlich zum Elektrolytwiderstand (4 µm YSZ-Dünnschichtelektrolyt) ohmsche Widerstände auftreten, die durch Kontaktierungs- oder Leitungswiderstände im Messaufbau verursacht werden können [153].

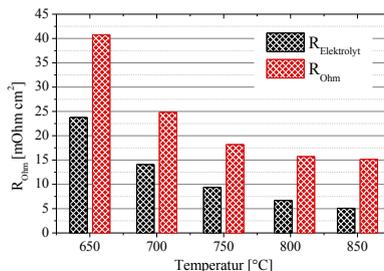


Abb. 4.45 Auftragung des differentiellen Widerstands und des theoretischen Elektrolytwiderstands gegen die Betriebstemperatur für die Zelle NY-3-01

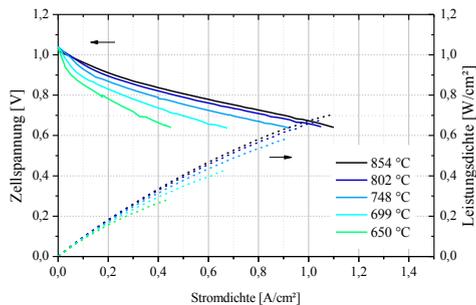
Bei steigenden Temperaturen nimmt die Abweichung des R<sub>Ohm</sub> vom R<sub>Elektrolyt</sub> ab. Da der erhöhte ohmsche Widerstand nicht nur durch den Elektrolytwiderstand begründet werden kann, wird als mögliche Ursache eine *Current Constriction* vorgeschlagen, die bereits im Zusammenhang mit der Elektrochemie an Modellgeometrien diskutiert wurde [161].

Die Kontaktpunkte der elektrisch leitenden Phase einer porösen Elektrode sind für die Leitung des Stroms in der Zelle zuständig. Elektronisch isolierte Bereiche der Zelle oder die Elektrolytoberfläche hingegen blockieren den DC-Strom. Als Resultat werden hier die Einschränkungen des Stromflusses beobachtet. Da bei zunehmender Temperatur die Reaktionsrate zunimmt und somit auch der durch das System fließende Strom würde sich eine Stromkonstriktion – wie die Ergebnisse in Abb. 4.45 andeuten – möglicherweise durch eine Zunahme des Widerstands ausdrücken. Im Betrieb entstehende isolierende Grenzschichten oder die Oxidation des Metallsubstrats sind weitere mögliche Ursachen für eine Zunahme des ohmschen Widerstands. Der ohmsche Widerstand bei 850 °C entspricht  $15,1 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  und beträgt bei 650 °C etwa  $40,8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ .

#### *Dauerbetrieb und Reproduzierbarkeit*

Im Folgenden werden sowohl die Fragestellung der Reproduzierbarkeit der zuvor dargestellten Messergebnisse beantwortet als auch die Zelleleistung im Dauerbetrieb diskutiert. Hierfür wurde die MSC einem 3-Phasenversuch unterworfen. Um die Reproduzierbarkeit nachzuweisen, wurde nach Durchlaufen der Aufheiz- und Aktivierungsprozedur eine Kennlinienschar im Temperaturbereich von 850 °C bis 650 °C gemessen. Anschließend erfolgte eine 150-stündige Haltezeit mit einer konstanten Stromlast von  $250 \text{ mA/cm}^2$ . Abschließend wurde die Kennlinienschar erneut gemessen, um die Leistung und etwaige Leistungsverluste über den gesamten Temperaturbereich bewerten zu können.

Die Zelle (NY-3-02) wurde im Temperaturbereich von 850 °C bis 650 °C elektrochemisch charakterisiert. Das U-I-Kennlinien-Diagramm ist in Abb. 4.46 abgebildet.



*Abb. 4.46 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NY-3-02 nach Durchlaufen der Aufheiz- und Aktivierungsprozedur*

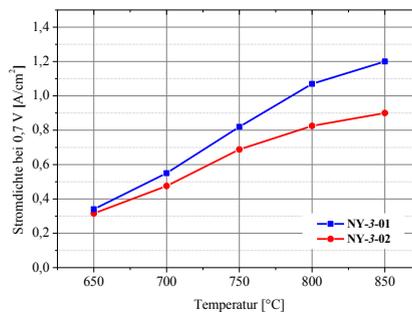
Die Zelle hat bei 850 °C eine OCV von 1,02 V, was auf Undichtigkeiten im System hindeutet. Mit abnehmender Temperatur ist eine Zunahme der OCV auf 1,05 V bei 650 °C zu beobachten. Das U-I-Diagramm zeigt, dass die Performanceabnahme der Zelle für die Temperaturänderung von 850 °C auf 800 °C vorrangig auf eine Zunahme der Aktivierungspolarisation zurückzuführen ist. Im mittleren Strombereich zeigen beide Kurven ein vergleichbar lineares Leistungsverhalten. Ab 750 °C nimmt die temperaturabhängige Leistung der Zelle kontinuierlich ab, wobei die Verluste sowohl der Aktivierungspolarisation als auch ohmschen Verlusten zuzuschreiben sind. Eine Limitierung durch Gasdiffusion ist nicht zu beobachten, da bei hohen Stromdichten kein starker Spannungsabfall zu beobachten ist.

*Tab. 4.7 Kennzahlen der Zelle NY-3-02 nach Durchlaufen der Aufheiz- und Aktivierungsprozedur*

$T_{\text{Soll}}$	OCV	$j_{(0,7V)}$	$P_{\text{max}}$
850 °C	1,020 V	0,90 A/cm <sup>2</sup>	705 mW/cm <sup>2</sup>
800 °C	1,032 V	0,83 A/cm <sup>2</sup>	676 mW/cm <sup>2</sup>
750 °C	1,040 V	0,69 A/cm <sup>2</sup>	589 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	1,041 V	0,48 A/cm <sup>2</sup>	430 mW/cm <sup>2</sup>
650 °C	1,045 V	0,32 A/cm <sup>2</sup>	288 mW/cm <sup>2</sup>

Die Kurvenverläufe und am Arbeitspunkt ermittelte Stromdichten zeigen, dass bei 850 °C eine Stromdichte von 0,90 A/cm<sup>2</sup> bei 0,7 V und eine maximale Leistung von 705 mW/cm<sup>2</sup> erreicht wird, wie in Tab. 4.7 zusammengefasst ist. Bei 800 °C wird eine Stromdichte (bei 0,7 V) von 0,83 A/cm<sup>2</sup> und eine maximale Leistungsdichte von 676 mW/cm<sup>2</sup> gemessen. Bei einer Betriebstemperaturänderung zu 650 °C sinkt die maximale Leistungsdichte auf 228 mW/cm<sup>2</sup>.

Die Reproduzierbarkeit der Zelleistung der Plansee MSC ist insbesondere bei hohen Betriebstemperaturen ungenügend. Bei 850 °C konnte für die Zellen NY-3-01 und NY-3-02 eine durchschnittliche Stromdichte (bei 0,7 V) von  $1,05 \pm 0,21$  A/cm<sup>2</sup> und eine durchschnittliche maximale Leistung von  $785 \pm 113$  mW/cm<sup>2</sup> gemessen werden.



*Abb. 4.47 Reproduzierbarkeit der Zelleistung von NY-3-01 und NY-3-02*

Mit abnehmender Temperatur verringert sich auch die Standardabweichung der Messergebnisse, so dass bei 700 °C ein  $j_{0,7V} = 0,52 \pm 0,05$  A/cm<sup>2</sup> und ein  $P_{\text{max}} = 454 \pm 33,9$  mW/cm<sup>2</sup> erhalten werden, wie aus Abb. 4.47 zu entnehmen ist. Die Ursachen für die Leistungsunterschiede können ohne weitere Nachcharakterisierung und eine breitere Statistik nicht benannt werden.

Es wurden zur Kontrolle der Stabilität jeweils die Kennlinienschar vor dem Dauerversuch, Abb. 4.46, mit einer Kennlinienschar nach dem Dauerversuch verglichen. Während der 150-stündigen Haltezeit mit konstanter Stromlast (250 mA/cm<sup>2</sup>) wurde eine Verringerung der Zellspannung von 800 mV auf 777 mV beobachtet. Es wird eine stetige Abnahme der Zellspannung vermutet, jedoch erfolgte aufgrund eines technischen Problems am Messstand keine Datenaufzeichnung über den Zeitraum der Haltezeit. Nach der Haltezeit wurde erneut eine Kennlinienschar aufgenommen, die in Abb. 4.48 dargestellt ist. Es ist zu beachten, dass die Messung der Zelle bei 850 °C nicht bis zu der Grenzstromdichte von 0,65 V erfolgt ist.

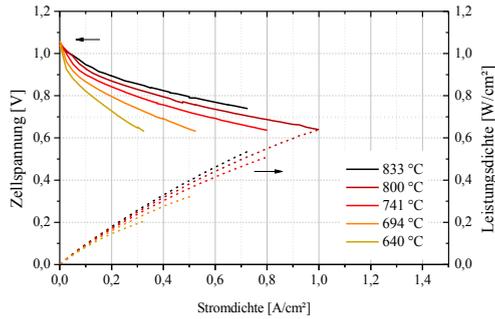


Abb. 4.48 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NY-3-02 nach 150-stündiger Haltezeit

Nach dem Dauerversuch tritt eindeutig ein Leistungsverlust auf. Bei 800 °C wird am Arbeitspunkt von 0,7 V nun lediglich eine Stromdichte von 0,73 A/cm<sup>2</sup> erreicht, was einem Verlust von etwa 12 % entspricht. Bei einer Betriebstemperatur von 700 °C beträgt die Stromdichte am Arbeitspunkt nur noch 0,38 A/cm<sup>2</sup> und die maximale Leistungsdichte 332 mW/cm<sup>2</sup> (bei 0,65 V), was einen Leistungsverlust von 21 % bzw. 23 % bedingt. Die Ursache für den Leistungsverlust kann im Detail durch eine Nachuntersuchung der Zelle in Bezug auf Schichthaftung, Mikrostrukturänderungen der Elektroden und Bildung von leistungsmindernden Reaktionsschichten an den Grenzflächen geklärt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf eine entsprechende Nachuntersuchung aus Zeitgründen verzichtet und der Fokus auf den Nachweis der elektrochemischen Performanz gelegt.

In Tab. 4.8 sind die Kennzahl der Messung der Zelle NY-3-02 nach der Haltezeit von ca. 150 Stunden zusammengefasst.

Tab. 4.8 Kennzahlen der Zelle NY-3-02 nach der 150-stündigen Haltezeit

$T_{\text{Soll}}$	OCV	$j_{(0,7V)}$	$P_{\text{max}}$
850 °C	1,033 V	*	*
800 °C	1,046 V	0,73 A/cm <sup>2</sup>	636 mW/cm <sup>2</sup>
750 °C	1,054 V	0,56 A/cm <sup>2</sup>	509 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	1,059 V	0,38 A/cm <sup>2</sup>	332 mW/cm <sup>2</sup>
650 °C	1,055 V	0,23 A/cm <sup>2</sup>	206 mW/cm <sup>2</sup>

\*Messung erfolgte nicht bis zur Grenzstromdichte von 0,65 V

In Abb. 4.49 ist der ohmsche Widerstand der Ni/YSZ-basierten Zelle in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur vor und nach dem Dauerversuch dargestellt, wobei ebenfalls der  $R_{\text{Elektrolyt}}$  gegen die Temperatur aufgetragen worden ist. Es zeigt sich, dass bei hohen Betriebstemperaturen der ohmsche Widerstand einer Veränderung von <5 % unterliegt. Mit geringen Temperatur sind die ersten Anzeichen der Degradation schon deutlich zu erkennen, da bei 650 °C  $R_{\text{Ohm}}$  von 40,5 mOhm cm<sup>2</sup> auf 52,7 mOhm cm<sup>2</sup> zunimmt, was in etwa 30 % entspricht.

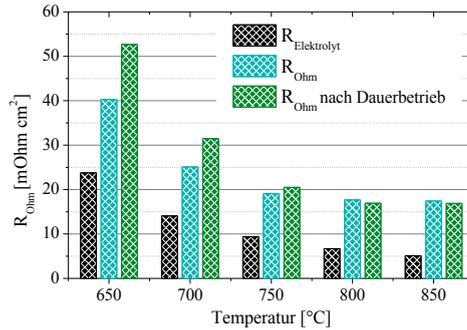


Abb. 4.49 Auftragung des differentiellen Widerstands und des theoretischen Elektrolytwiderstands gegen die Betriebstemperatur für die Zelle NY-3-02 vor und nach dem Dauerversuch

Der Leistungsverlust der Zelle kann nicht ausschließlich auf die Zunahme des ohmschen Widerstands zurückgeführt werden, da die Leistung der Zelle nach dem Dauerversuch auch bei hohen Temperaturen geringer ist als ihr Referenzwert vor der Haltezeit. Die Ursache für den erhöhten Widerstand kann erst mit Hilfe weiterer Charakterisierung ermittelt werden, da z.B. die Entstehung von schlecht leitenden Reaktionsschichten oder Delamination an den Grenzflächen zur erhöhten Zellalterung führen kann.

#### Mikrostrukturelle Änderungen

Die qualitative Analyse der Mikrostruktur der Plansee MSC (NY-3-01) vor und nach dem Betrieb (ca. 30 h) wird in Abb. 4.50 dargestellt. Bereits vor dem Betrieb findet sich in der Anodenfunktionsschicht ein dichtes und grobes Netzwerk aus Nickelpartikeln, da der hohe Nickelanteil von 80 wt.% bereits während des Herstellungsprozesses agglomeriert. Die YSZ-Partikel sind klein und fein in der Anodenstruktur verteilt.

Nach dem Sinterprozess ist die Anodenfunktionsschicht kaum von der Ni/YSZ-Zwischenschicht zu unterscheiden. Die Nickelphase ist in beiden Schichten stark agglomeriert und die Porosität entsprechend gering. Folglich muss von einer nicht optimalen Verteilung der 3PG ausgegangen werden.

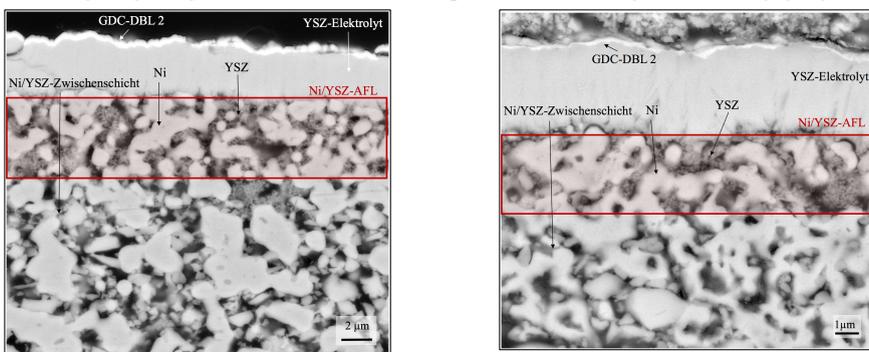


Abb. 4.50 REM-Schliffbilder der Zelle NY-3-01 vor dem Betrieb (links) und nach dem Betrieb (rechts)

4.5.2 Einzelzelltest von MSCs mit *Best Choice* Ni/GDC-Anode*Temperaturabhängigkeit*

Es wurden Strom-Spannungs-Kennlinien in einem Temperaturbereich von 850 °C bis 650 °C aufgenommen. In Abb. 4.51 wird einerseits die Zellspannung der Zelle NG-3-01 gegen die Stromdichte (links) und andererseits die Leistungsdichte gegen die Stromdichte (rechts) aufgetragen.

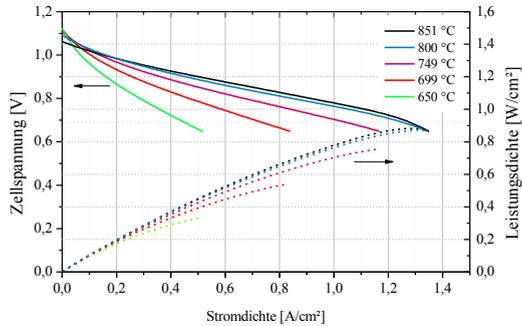


Abb. 4.51 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-3-01

Die hier gemessene Zelle hat bei 850 °C eine OCV von 1,06 V, was auf Undichtigkeiten entweder des Elektrolyten oder der Abdichtung des Messaufbaus hindeuten kann. Nach der Messung der Zelle gab es durch Brandspuren am Brennabgasrohr Hinweise auf eine Undichtigkeit im Messaufbau, die eine geringere OCV durch Leckagen erklären könnte. Tab. 4.9 fasst die gemessenen Kennzahlen der MSC NG-3-01 mit einer Dicke von 3 µm zusammen.

Tab. 4.9 Kennzahlen für Zelle NG-3-01

$T_{\text{Soll}}$	OCV	$j(0,7V)$	$P_{\text{max}}$
850 °C	1,063 V	1,27 A/cm <sup>2</sup>	885 mW/cm <sup>2</sup>
800 °C	1,085 V	1,26 A/cm <sup>2</sup>	891 mW/cm <sup>2</sup>
750 °C	1,106 V	1,01 A/cm <sup>2</sup>	757 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	1,117 V	0,71 A/cm <sup>2</sup>	545 mW/cm <sup>2</sup>
650 °C	1,124 V	0,43 A/cm <sup>2</sup>	335 mW/cm <sup>2</sup>

Die Zelle zeigt für die Temperaturen 850 °C und 800 °C am Arbeitspunkt vergleichbare Stromdichten von 1,27 A/cm<sup>2</sup> und 1,26 A/cm<sup>2</sup> und maximale Leistungsdichten von 885 mW/cm<sup>2</sup> und 891 mW/cm<sup>2</sup>. Mit abnehmender Betriebstemperatur sinkt die Zelleistung  $P_{\text{max}}$  bei 750 °C, 700 °C und 650 °C auf 757 mW/cm<sup>2</sup>, 545 mW/cm<sup>2</sup> und 335 mW/cm<sup>2</sup> ab.

Bei geringen Stromdichten drückt sich die Aktivierungspolarisation in einer U-I-Kennlinie üblicherweise als steiler Spannungsabfall aus. Bei hohen Temperaturen kann dieses Phänomen in Abb. 4.51 jedoch nicht beobachtet werden. Der Kurvenverlauf ist bereits bei geringen Stromdichten nahezu linear, was entweder auf eine sehr geringe Aktivierung oder auch auf eine hohe Brenngasfeuchte hindeuten kann. Undichtigkeiten im Messaufbau könnten prinzipiell zu einer erhöhten Feuchte im Brenngas geführt haben. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die zur Reaktion notwendige Aktivierungsenergie zu, weswegen der Spannungsabfall durch die Aktivierungspolarisation bei 650 °C im Bereich von 0 bis 0,1 A/cm<sup>2</sup> eindeutig zu erkennen ist. Die erst bei geringen Temperaturen auftretende Aktivierungspolarisation deutet darauf hin, dass die Ni/GDC-Anode bei Temperaturen über

650 °C tatsächlich eine vernachlässigbare Aktivierungspolarisation aufweisen könnte. Vergleichbares Verhalten wurde für Ni/GDC-basierte symmetrische Zellen beobachtet.

Bei hohen Stromdichten ist bekanntlich ein rasanter Spannungsabfall durch Limitierungen im Massentransport durch den Gasraum, also der Gasdiffusion, zu beobachten. Diese tritt auf, wenn die Reaktionsrate des elektrochemischen Gasumsatzes höher ist als die Diffusionsrate des Brenngases im porösen System. Die Ni/GDC-basierte Zelle zeigt bei 850 °C und ca. 1,20 A/cm<sup>2</sup> einen Knick in der linearen Spannungskurve, der bei geringeren Temperaturen nicht zu beobachten ist. Dies ist ein Hinweis auf eine Gasdiffusionslimitierung bei hohem Gasumsatz. Dieses Phänomen kann jedoch nicht zwangsläufig nur auf die Mikrostruktur Anode zurückgeführt werden, da bei der Messung einer Vollzelle auch Polarisationsanteile der Kathode berücksichtigt werden müssen

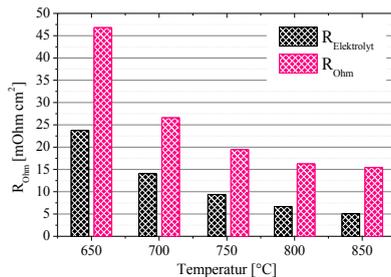


Abb. 4.52 Auftragung des ohmschen Widerstands und des theoretischen Elektrolytwiderstands gegen die Betriebstemperatur ( $T_{\text{Soil}}$ ) für NG-3-01

Im mittleren Stromdichtebereich ist Abb. 4.51 ein nahezu linearer Spannungsabfall zu beobachten, der die ohmschen Widerstände im System widerspiegelt. Der Widerstand wurde, wie bereits in Kapitel 4.5.1 präsentiert wurde, ermittelt. In Abb. 4.52 ist die Auftragung des  $R_{\text{Ohm}}$  (pink) und des  $R_{\text{Elektrolyt}}$  (schwarz) gegen die Betriebstemperatur dargestellt. Man sieht, dass bei geringen Temperaturen der ohmsche Widerstand etwa doppelt so groß ist, wie der theoretische Elektrolytwiderstand. Bei steigenden Temperaturen wird der absolute  $R_{\text{Ohm}}$  zwar kleiner, übersteigt den  $R_{\text{Elektrolyt}}$  jedoch weiterhin mindestens um einen Faktor 2. Auch hier wird als mögliche Ursache eine *Current Constriction* vorgeschlagen, die bereits im Zusammenhang mit der Elektrochemie an Modellgeometrien und der Plansee MSC diskutiert wurde [161].

Ähnlich wie bei der Zelleistung ist der berechnete differentielle Widerstand ( $R_{\text{Ohm}}$ ) für 850 °C und 800 °C mit 15,4 mOhm cm<sup>2</sup> und 16,3 mOhm cm<sup>2</sup> vergleichbar. Erst durch die Abnahme der Temperatur steigt der  $R_{\text{Ohm}}$  bei 650 °C bis auf 46,8 mOhm cm<sup>2</sup>, während der reine Elektrolytwiderstand bei dieser Temperatur bei ca. 22,5 mOhm cm<sup>2</sup> liegen müsste.

#### Feuchteabhängigkeit

Für den Betrieb einer SOFC ist der H<sub>2</sub>O-Gehalt des Brenngases ein wichtiger Parameter. Einerseits ist für die Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und die Wassergas-Shiftreaktion Wasser als Edukt notwendig [50, 6, 7], andererseits wird im Fall von GDC eine Involvierung von H<sub>2</sub>O in die elektrochemischen Reaktion vermutet [87, 89, 157]. Der Massentransportmechanismus in einer Ni/GDC-Anode unterscheidet sich u.a. durch eine elektrochemische Aktivierung durch Wasserdampf stark von dem einer Ni/YSZ-Anode. Der katalytische Einfluss von H<sub>2</sub>O im Brenngas wird im Folgenden betrachtet, da dieser die H<sub>2</sub>-Adsorption/Dissoziation und Diffusion über den sog. Spillover-Mechanismus unterstützt, wie bereits im Zusammenhang mit symmetrischen Modellgeometrien diskutiert wurde [182, 90, 88].

In Abb. 4.53 wird der Einfluss des H<sub>2</sub>O-Gehalts im Brenngas auf die U-I-Kennlinienschar bei einer Betriebstemperatur von 850 °C dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Messung mit 5% H<sub>2</sub>O im H<sub>2</sub>-Brenngas bei geringen Stromdichten mit der Messung im vermeintlich trockenen H<sub>2</sub> deckt. Erst bei höheren Stromdichten ist eine leichte Varianz zu erkennen. Eine abgesenkte OCV kann bereits auf eine Leckage im System hindeuten. Jedoch ist H<sub>2</sub>O in den Reaktionsmechanismus der Ni/GDC-Anode involviert, weswegen kein signifikanter Leistungsabfall zu beobachten sein muss [87, 89, 157]. Eine genaue Klärung des Phänomens kann im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge nicht erfolgen.

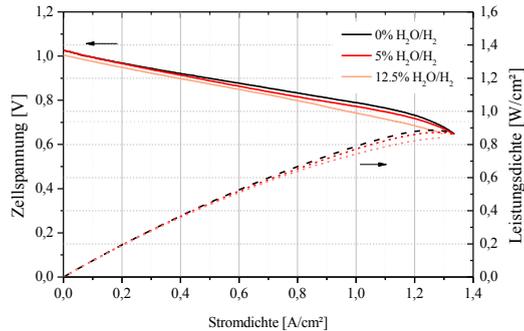


Abb. 4.53 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-3-01 bei Variation des H<sub>2</sub>O-Gehalts im Brenngas bei 850 °C

In Tab. 4.10 werden die Kennzahlen für die H<sub>2</sub>O-Variation einer *Best Choice* Ni/GDC-basierten Zelle NG-3-01 dargestellt. Erst bei einer Befeuchtung mit 12,5 % H<sub>2</sub>O ist ein eindeutiger Leistungsabfall zu beobachten.

Tab. 4.10 Kennzahlen der Zelle NG-3-01 bei Variation des H<sub>2</sub>O-Gehalts im Brenngas bei 850 °C

T <sub>Soll</sub>	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	OCV	j <sub>(0,7V)</sub>	P <sub>max</sub>
850 °C	trocken	1,063 V	1,27 A/cm <sup>2</sup>	883 mW/cm <sup>2</sup>
850 °C	5 %	1,027 V	1,24 A/cm <sup>2</sup>	873 mW/cm <sup>2</sup>
850 °C	12,5 %	1,005 V	1,15 A/cm <sup>2</sup>	841 mW/cm <sup>2</sup>

Bei geringeren Betriebstemperaturen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Bei 700 °C ist einerseits eine temperaturbedingte Leistungsabnahme zu beobachten, siehe Abb. 4.54. Andererseits ist der Einfluss der Befeuchtung auf die Zelleistung auch stärker, wodurch bereits bei einer Befeuchtung mit 5 % H<sub>2</sub>O ein signifikanter Leistungsverlust zu beobachten ist. Die Kennzahlen sind in Tab. 4.10 zusammengefasst.

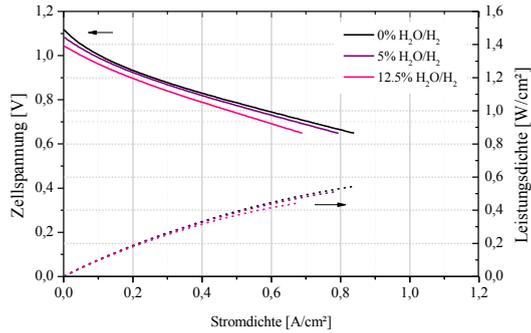


Abb. 4.54 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-3-01 bei Variation des H<sub>2</sub>O-Gehalts im Brenngas bei 700 °C

Bei einer Betriebstemperatur von 850 °C führt die zunehmende Brenngasbefuchtung ausgehend von 0 % bis zu 12,5 % H<sub>2</sub>O im Brenngas zu einem Leistungsabfall von ca. 10 %. Bei 700 °C nimmt die Leistung mit steigender Brenngasfeuchte um bis zu 18 % ab, wie an den Stromdichten am Arbeitspunkt zu erkennen.

Demnach ist der Einfluss der Befuchtung auf die Leistung einer Zelle im betrachteten Temperaturbereich abhängig von der Betriebstemperatur.

Tab. 4.11 Kennzahlen der Zelle NG-3-01 bei Variation des H<sub>2</sub>O-Gehalts im Brenngas bei 700 °

T <sub>Soll</sub>	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>	OCV	j <sub>(0,7V)</sub>	P <sub>max</sub>
700 °C	trocken	1,117 V	0,71 A/cm <sup>2</sup>	545 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	5 %	1,083 V	0,67 A/cm <sup>2</sup>	515 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	12,5 %	1,045 V	0,58 A/cm <sup>2</sup>	448 mW/cm <sup>2</sup>

Ein Vergleich zum Leistungsverhalten einer Ni/YSZ-basierten MSC unter Variation des H<sub>2</sub>O-Gehalts steht noch aus. Die zuvor diskutierten Leistungsvorteilen der Ni/GDC-Anode – positiver Einfluss der Brenngasfeuchte auf den Reaktionsmechanismen – können ohne einen Kreuzversuch vorerst nicht bestätigt werden.

#### Einfluss der Anodenschichtdicke

Die Studie zur Anodennutztiefe zeigte ein Minimum der Polarisationswiderstände bei ca. 6 bis 10 µm. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass eine weitere Optimierung der Anodenleistung über die Erhöhung der Anodenschichtdicke erfolgen kann. Falls die Anodenschichtdicke nicht optimal angepasst ist, findet ein Teil der elektrochemischen Reaktion in der Zwischenschicht der Anode statt bzw. resultiert ein Leistungsverlust, der nicht dem Anodenwerkstoff und der Anodenmikrostruktur zugeordnet werden kann. Auf Grund der groben Partikel muss man in der Zwischenschicht von einer geringen Anzahl von 3PG ausgehen, so dass das anodenseitige Potential der MSC nicht vollständig ausgeschöpft wird. Zudem besteht die Zwischenschicht aus Ni/YSZ, was die Reaktion auf die Dreiphasengrenze beschränkt.

Es wird im folgenden Kapitel die *Best Choice* Ni/GDC-basierte MSC vorgestellt, die sich durch eine Anodenschichtdicke von 9 µm auszeichnet. Die Zelle NG-9-02 wurde mit Hilfe von U-I-Kennlinienscharen im Temperaturbereich von 850 °C bis 650 °C elektrochemisch charakterisiert. Das U-I-Kennlinien-Diagramm ist in Abb. 4.55 abgebildet.

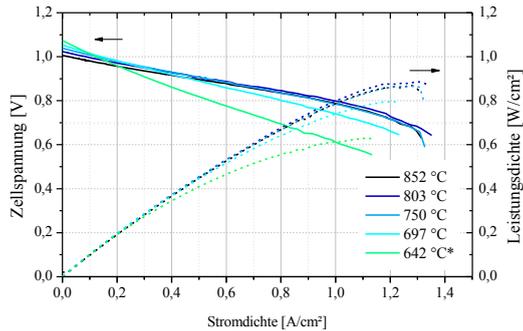


Abb. 4.55 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-9-02 (\*die Messung bei 642 °C wurde nach einer 15-stündigen Haltezeit bei 250 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt)

Die Messungen starten bei einer OCV von 1,01 V, was auf Undichtigkeiten im System hindeutet. Mit abnehmender Temperatur ist eine Zunahme der OCV auf 1,07 V bei 650 °C zu beobachten. Das U-I-Diagramm zeigt, dass sich die Messkurven für die Temperaturen 850 °C, 800 °C und 750 °C im Bereich mittlerer Stromdichte überlagern und sich bei hohen Stromdichten nur geringfügig unterscheiden. Erst bei einer Betriebstemperatur von 700 °C sinkt die erreichte Stromdichte am Arbeitspunkt von 0,7 V signifikant von 1,24 mA/cm<sup>2</sup> auf 1,12 mA/cm<sup>2</sup>.

Tab. 4.12 Kennzahlen der Zelle NG-9-02

T <sub>Soll</sub>	OCV	j <sub>(0,7V)</sub>	P <sub>max</sub>
850 °C	1,006 V	1,24 A/cm <sup>2</sup>	859 mW/cm <sup>2</sup>
800 °C	1,023 V	1,26 A/cm <sup>2</sup>	884 mW/cm <sup>2</sup>
750 °C	1,038 V	1,25 A/cm <sup>2</sup>	876 mW/cm <sup>2</sup>
700 °C	1,052 V	1,12 A/cm <sup>2</sup>	795 mW/cm <sup>2</sup>
*650 °C	1,074 V	0,79 A/cm <sup>2</sup>	628 mW/cm <sup>2</sup>

\*Messung wurde nach einer 15 stündigen Haltezeit bei 250 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt

Eine weitere Temperaturabsenkung auf 650 °C führt zu einem weiteren Leistungsverlust von ca. 300 mA/cm<sup>2</sup>. Die Kennzahlen der Messung sind in Tab. 4.12 zusammengefasst. Hierbei ist anzumerken, dass die Messung der U-I-Kurve bei 650 °C aus messtechnischen Gründen erst nach einer 15-stündigen Haltezeit unter einer Stromlast von 250 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt wurde.

Analog zu den zuvor dargestellten Messergebnissen wurde der differentielle Widerstand der Zelle NG-9-02 bestimmt. Bei geringen Temperaturen ist der ohmsche Widerstand nur geringfügig größer als der theoretische Elektrolytwiderstand. Analog zu den zuvor gemessenen Zellen wird die Varianz zwischen den beiden Kurven mit steigender Temperatur größer. Dieses Phänomen hat voraussichtlich die gleichen Ursachen, wie zuvor diskutiert worden ist: z.B. *Current Constriction*. Diese steigt erwartungsgemäß auf Grund des steigenden Reaktionsumsatzes mit der Temperatur. Von 850 °C bis 750 °C ist nur ein mäßiger Anstieg des ohmschen Widerstands von 12,6 mOhm cm<sup>2</sup> auf 14,9 mOhm cm<sup>2</sup> zu beobachten. Generell sind insbesondere bei Temperaturen <750 °C die ohmschen Widerstände in der Zelle NG-9-02 im Vergleich zu den Zellen NY-3-01 und NG-3-01 weitaus geringer. Inwiefern dies mit der erhöhten Anodenschichtdicke und der GDC-Keramik im Zusammenhang steht, kann noch nicht geklärt werden.

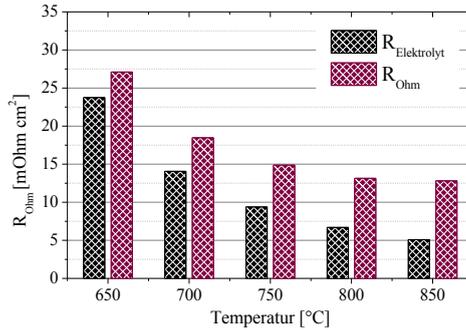


Abb. 4.56 Auftragung des differentiellen Widerstands und des theoretischen Elektrolytwiderstands gegen die Betriebstemperatur für die Zelle NG-9-02

Teil der elektrochemischen Charakterisierung war auch eine 15-stündige Haltezeit bei 700 °C unter Belastung mit 250 mA/cm<sup>2</sup>. Es wurden zur Kontrolle der Stabilität jeweils die Kennlinie vor dem Dauerversuch mit einer Kennlinie nach dem Dauerversuch verglichen. In Abb. 4.57 ist zu erkennen, dass bei geringen Stromdichten eine Überlagerung der Kurven auftritt.

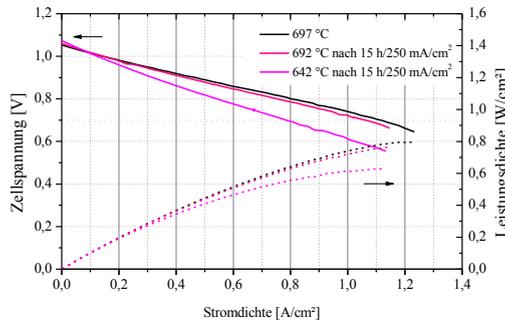


Abb. 4.57 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-9-02 zur Überprüfung der Systemstabilität nach einer 15 stündigen Haltezeit mit einer Belastung von 250 mA/cm<sup>2</sup>

Im linearen Bereich jedoch zeigt die zweite Messung bei 700 °C einen erhöhten ohmschen Widerstand, was zu einem Leistungsverlust von ca. 4 % führt. Die Berechnung des  $R_{\text{Ohm}}$  zeigt eine Zunahme von 18,5 mOhm cm<sup>2</sup> auf 19,2 mOhm cm<sup>2</sup>. Dieser ohmsche Verlust könnte den Leistungsverlust der Zelle begründen. Mögliche Ursachen hierfür sind die bereits diskutierte Bildung von schlecht leitenden Grenzschichten oder durch partielle Delamination der Kathode entstehende Querströme. In Tab. 4.13 sind die Kennzahlen der Messungen zusammengefasst.

Tab. 4.13 Kennzahlen der Zelle NG-9-02 vor und nach der 15 stündigen Haltezeit

$T_{\text{Soll}}$	OCV	$j_{(0,7V)}$	$P_{\text{max}}$
700 °C	1,052 V	1,12 A/cm <sup>2</sup>	783 mW/cm <sup>2</sup>
*700 °C	1,060 V	1,07 A/cm <sup>2</sup>	746 mW/cm <sup>2</sup>
*650 °C	1,074 V	0,79 A/cm <sup>2</sup>	549 mW/cm <sup>2</sup>

\*Messung wurde nach einer 15 stündigen Haltezeit bei 250 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt

Während der 15-stündigen Haltezeit wurden keine Schwankungen der Zellspannung beobachtet werden.

*Dauerbetrieb und Reproduzierbarkeit*

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit und ferner zur Beobachtung der Zelleistung nach einem Dauerbetrieb von >150 h wurde eine *Best Choice* Ni/GDC-basierte Zelle mit einer Anodenschichtdicke von 8 µm getestet. Im ersten Schritt wurde mittels U-I-Kennlinienscharen im Temperaturbereich von 850 °C bis 650 °C eine elektrochemische Charakterisierung der Zelleistung nach der Aufheiz- und Aktivierungsphase durchgeführt. Das U-I-Kennlinien-Diagramm ist in Abb. 4.58 abgebildet.

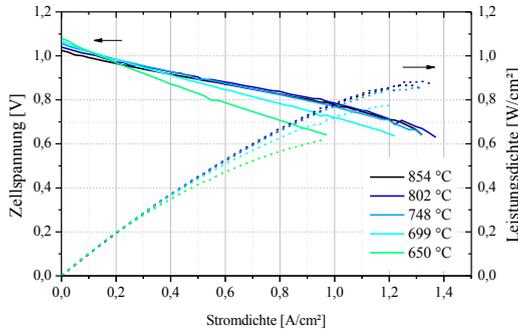


Abb. 4.58 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-8-03

Die Zelle besitzt im Vergleich zum thermodynamischen Erwartungswert eine verminderte OCV von 1,03 V, was auf Undichtigkeiten im System hindeutet. Mit abnehmender Temperatur ist eine Zunahme der OCV auf 1,08 V bei 650 °C zu beobachten. Das U-I-Diagramm zeigt, dass sich die Messkurven für die Temperaturen 850 °C, 800 °C und 750 °C im Bereich mittlerer Stromdichte überlagern und bei hohen Stromdichten nur geringfügig unterscheiden.

Die Kurvenverläufe und am Arbeitspunkt ermittelte Stromdichten zeigen, dass die Zelleistung für die Temperaturen 750 bis 850 °C nur geringfügig variieren, wie in Tab. 4.14 zusammengefasst ist.

Tab. 4.14 Kennzahlen der Zelle NG-8-03 vor dem Dauerbetrieb

$T_{\text{Soll}}$	OCV	$j_{(0,7V)}$	$P_{\text{max}}$
854 °C	1,025 V	1,24 A/cm <sup>2</sup>	867 mW/cm <sup>2</sup>
802 °C	1,040 V	1,25 A/cm <sup>2</sup>	885 mW/cm <sup>2</sup>
748 °C	1,055 V	1,21 A/cm <sup>2</sup>	861 mW/cm <sup>2</sup>
699 °C	1,066 V	1,06 A/cm <sup>2</sup>	776 mW/cm <sup>2</sup>
650 °C	1,079 V	0,82 A/cm <sup>2</sup>	623 mW/cm <sup>2</sup>

Erst bei einer Betriebstemperaturänderung von 750 °C auf 700 °C sinkt die maximale Leistungsdichte am um ca. 100 mW/cm<sup>2</sup> von  $871 \pm 12,5$  mW/cm<sup>2</sup> auf 776 mW/cm<sup>2</sup>. Es ist für den gesamten Temperaturbereich kein signifikanter Spannungsverlust durch eine Aktivierungspolarisation zu beobachten, jedoch tritt für Betriebstemperaturen >750 °C eindeutig eine Limitierung durch Gasdiffusion auf. Eine weitere Temperaturabsenkung von 700 °C auf 650 °C führt zu einem Leistungsverlust von ca. 150 mW/cm<sup>2</sup>, wobei eine maximal Leistungsdichte von 623 mW/cm<sup>2</sup> erreicht wird.

Es wurden mit den Zellen NG-9-02 und NG-8-03 zwei *Best-Choice* Ni/GDC-basierte Zellen mit nominell identischem Zellaufbau vorgestellt. Die gemessenen Stromdichten der hier im Vergleich stehenden Messkurven unterscheiden sich bei Temperaturen >750 °C geringfügig, während der

Unterschied bei geringeren Temperaturen mit einer Standardabweichung von bis zu  $\pm 0,04 \text{ A/cm}^2$  erhöht ist. Eine eindeutige Ursache hierfür gibt es nicht.

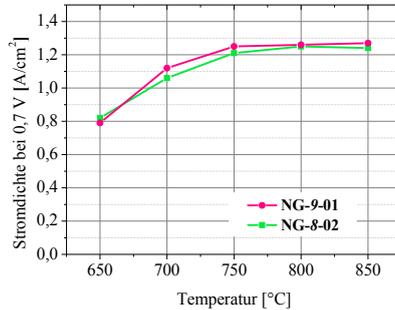


Abb. 4.59 Nachweis der reproduzierbaren Zelleistung zweier Best Choice Ni/GDC-basierter MSCs mit einer Anodenschichtdicke  $>6 \mu\text{m}$

Sowohl die Kurvenverläufe als auch die am Arbeitspunkt ermittelten Stromdichten und der  $R_{\text{Ohm}}$  (hier nicht explizit dargestellt) zeigen in Abb. 4.59 im Vergleich der beiden Zellen keine signifikanten Unterschiede. Man kann demnach von einem reproduzierbaren elektrochemischen Verhalten ausgehen. Um eine statistische Auswertung durchzuführen und eine aussagekräftige Standardabweichung für die Einzelzelleistung des MSC zu erhalten, müssen jedoch weitere MSCs gemessen werden.

Teil der elektrochemischen Charakterisierung von NG-8-03 war eine 150-stündige Haltezeit bei  $700 \text{ °C}$  unter einer konstanten Stromlast von  $250 \text{ mA/cm}^2$ . Es wurden zur Kontrolle der Stabilität jeweils die Kennlinienschar vor dem Dauerversuch, Abb. 4.58, mit einer Kennlinienschar nach dem Dauerversuch verglichen, Abb. 4.60.

Während der Haltezeit konnten nur geringfügige Schwankungen der Zellspannung um  $\pm 2 \text{ mV}$  beobachtet werden. Nach dem Dauerbetrieb konnte keine signifikante Verringerung der OCV festgestellt werden, was auf eine unveränderte Dichtigkeit des Elektrolyten und des Messaufbaus schließen lässt.

In Abb. 4.60 ist zu erkennen, dass im mittleren Stromdichtenbereich eine Überlagerung der bei  $800$  und  $850 \text{ °C}$  gemessenen Kurven auftritt. Nach 150 Stunden Haltezeit ist die Messung bei  $750 \text{ °C}$  nicht mehr mit den Messungen  $>800 \text{ °C}$  deckungsgleich. Mit sinkender Betriebstemperatur sinkt die Leistungsdichte kontinuierlich ab, wobei der relative Leistungsverlust nach der Haltezeit für den Betrieb bei  $650 \text{ °C}$  am größten ist.

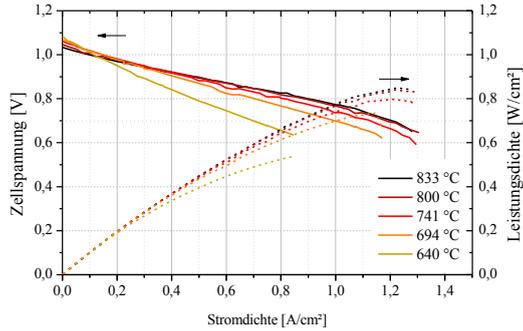


Abb. 4.60 Kurvenschar Strom-Spannungs-Kennlinien der Zelle NG-8-03 zur Überprüfung der Systemstabilität nach einer 150-stündigen Haltezeit mit einer Belastung von  $250 \text{ mA/cm}^2$

In Tab. 4.15 sind die Kennzahl der Messung der Zelle NG-8-03 nach dem Dauerversuch zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass bereits nach einer Gesamtlauzeit von ca. 170 Stunden (Aufheiz- und Aktivierungsphase, erste U-I-Kennlinienschar und 150-stündige Haltezeit) eine Degradation der Zelleistung zu beobachten ist.

Tab. 4.15 Kennzahlen der Zelle NG-8-03 nach der 150-stündigen Haltezeit

$T_{\text{Soll}}$	OCV	$j_{(0,7V)}$	$P_{\text{max}}$
833 °C	1,034 V	1,22 A/cm <sup>2</sup>	848 mW/cm <sup>2</sup>
800 °C	1,046 V	1,19 A/cm <sup>2</sup>	841 mW/cm <sup>2</sup>
741 °C	1,061 V	1,13 A/cm <sup>2</sup>	792 mW/cm <sup>2</sup>
694 °C	1,067 V	1,00 A/cm <sup>2</sup>	735 mW/cm <sup>2</sup>
640 °C	1,079 V	0,70 A/cm <sup>2</sup>	538 mW/cm <sup>2</sup>

Analog zu den zuvor dargestellten Messergebnissen wurde der differentielle Widerstand der Zelle NG-8-03 bestimmt. Mit zunehmender Temperatur steigt der ohmsche Widerstand der Zelle im Vergleich zum theoretischen Elektrolytwiderstand, so dass  $R_{\text{Ohm}}$  nicht nur ausschließlich auf den Elektrolyten zurückführbar ist.

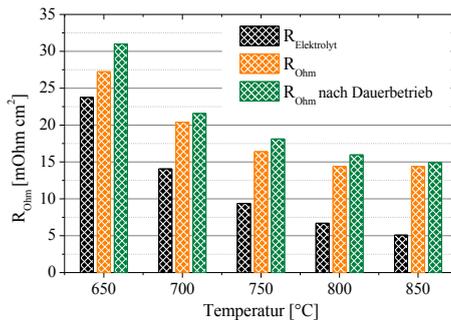


Abb. 4.61 Auftragung des differentiellen Widerstands gegen die Betriebstemperatur vor/nach dem Dauerbetrieb und gegen eine aus der ionischen Leitfähigkeit berechneten Temperatur für die Zelle NG-8-03

Die Berechnung des  $R_{\text{Ohm}}$  für die erste Kennlinienscharmessung (orange) zeigt eine geringfügige Zunahme ohmschen Widerstand nach der Haltezeit (grün) für die Temperaturen 850 und 800 °C mit ca. 15,4 und 15,9 mOhm  $\text{cm}^2$ .

Nach der ca. 150-stündigen Haltezeit erfolgt generell eine Zunahme des ohmschen Widerstands, wobei diese für Temperaturen <850 °C ca. 10 bis 13 % ausmacht. Wird die Zelleleistung der Zelle vor und nach Dauerversuch verglichen, so ist ein ähnlicher Trend im Kurvenverlauf zu beobachten, siehe Abb. 4.62.

Bei 850 °C ist ein Leistungsverlust der Zelle durch Degradation von <2 % zu beobachten. Während bei einer Betriebstemperatur von 650 °C eine Leistungseinbuße von ca. 15 % zu beobachten ist, beträgt diese im mittleren Temperaturbereich im Durchschnitt nur 5 bis 9 %.

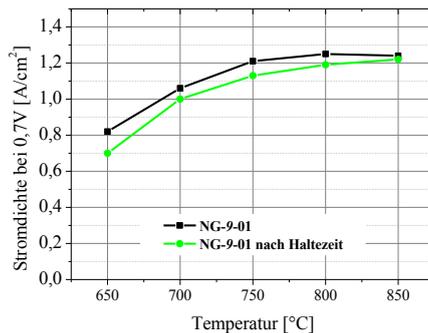


Abb. 4.62 Zelleistung der Zelle NG-8-03 bei einem >150-stündigen Dauerversuch

Wie die Ergebnisse bereits gezeigt haben, sticht die hohe Leistung der Ni/GDC-basierten Anode insbesondere bei geringeren Betriebstemperaturen hervor. Aus dem Grund könnte die hohe Degradation auf einen Aktivitätsverlust der Anodenschicht zurückgeführt werden, der möglicherweise durch Ni-Agglomeration und dem damit verbundenen Verlust von katalytisch aktiver Oberfläche verursacht wird. In den Versuchen an symmetrischen Zellen wurde keine derart gravierende Degradation auch bei einer Messdauer >500 h beobachtet. Demnach kann es sich auch um eine für die MSC spezifische Degradationsursache handeln, wie Interdiffusion zwischen Fe, Cr aus dem ITM und der Nickelmatrix der Anode. Da die OCV weitgehend stabil geblieben ist und der ohmsche Widerstand nur geringfügig zugenommen hat, wird für die anderen Zellbestandteile, wie z.B. dem Elektrolyten, nur eine geringe Degradation erwartet. Da jedoch die Elektrodenprozesse der Brennstoffzelle mittels U-I-Kennlinienmessungen nicht getrennt werden können, kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Leistungsverlust durch eine Vergrößerung und Aktivitätsverlust der Kathode begründet wird. Eine partielle Delamination des Kathodenmaterials ist nach Betrieb der Zellen zu beobachten, wobei weitere Schädigungen der Schichtstruktur nicht ausgeschlossen werden können.

Ohne eine ausgiebige Analyse der Zellen nach dem Betrieb kann demnach keine abschließende Begründung für die genauen Ursachen des Degradationsverhaltens der MSC gegeben werden.

#### Mikrostrukturelle Änderungen

Es wurde nach einer Betriebsdauer von ca. 30 h eine REM-Untersuchung der NG-3-01 durchgeführt, wobei eine rein qualitative Analyse der mikrostrukturellen Änderungen durchgeführt wurde.

Der Vergleich der Kathodenoberfläche in Abb. 4.63 vor und nach dem Betrieb zeigt ebenfalls Anzeichen einer beginnenden Degradation. Es sind die Topviews der Zelle vor und nach dem Betrieb dargestellt.

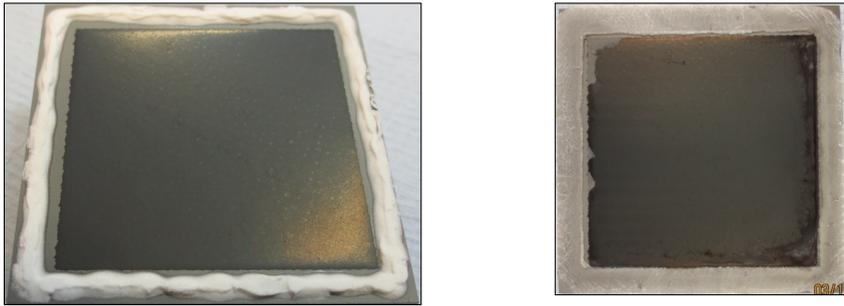


Abb. 4.63 Topview der Zelle NG-3-01 vor dem Betrieb (links) und nach dem Betrieb (rechts) mit aktiver Kathodenfläche von  $40 \times 40 \text{ mm}^2$  und einer Zellgeometrie von  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  (Glaslot im Randbereich)

Es ist eindeutig zu erkennen, dass im Randbereich sowohl Abplatzungen der Kathode als auch starke Verfärbungen und morphologische Veränderungen des Materials zu beobachten sind. Der Verlust von aktiver Fläche führt zwangsläufig zu einem Leistungsverlust der Zelle. Es kann jedoch nicht ausgesagt werden, ob die Abplatzungen bereits im Betrieb oder erst bei der Abkühlung bzw. der nachfolgenden Demontage der Zelle aus dem Teststand aufgetreten sind. Eine genauere Analyse der kathodenseitigen Degradation erfolgte aus Zeitgründen nicht mehr.

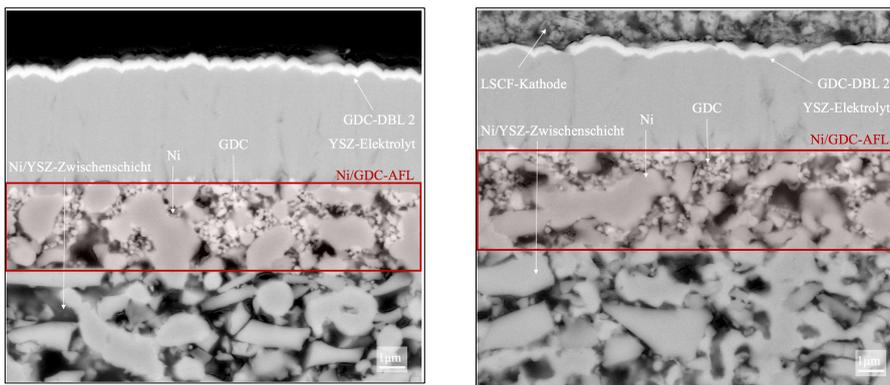


Abb. 4.64 REM-Schliffbilder von NG-3-01 vor dem Betrieb (links) und nach dem Betrieb (rechts)

Wie bereits im Rahmen der symmetrischen Zellen diskutiert worden ist, sollte als weiteres Optimierungsziel die Mikrostruktur hinsichtlich der Porosität der Anodenschicht verbessert werden. Abb. 4.64 (rechts) zeigt jedoch eindeutig, dass nicht nur die Anodenschichten, sondern auch die Kathode eine geringe Porosität haben, so dass die Gasdiffusionslimitierung beide Elektroden betreffen könnte.

Es zeigt sich, dass eine Vergrößerung der Mikrostruktur der Anodenfunktionsschicht in einem geringfügigen Ausmaß eingetreten ist. Vorrangig ist diese auf die Agglomeration von Ni-Partikel zurückzuführen. Die Partikelgröße von GDC und dessen Verteilung in der Nickelmatrix zeigen vor und nach dem Betrieb keine signifikanten Unterschiede. Weitere Analysen zur Kathoden- und Zelldegradation werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt und demnach nur am Rande diskutiert.

#### 4.5.3 Vergleich von MSCs mit Standard Ni/YSZ-Anode und *Best Choice* Ni/GDC-Anode

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Zelltypen vorgestellt: eine MSC mit Ni/YSZ-Anode und eine MSC mit sog. *Best Choice* Ni/GDC-Anode. Bei der *Best Choice* Ni/GDC-Anode erfolgte zusätzlich

eine Variation der Anodenschichtdicke, was einen signifikanten Einfluss auf die Zelleistung gezeigt hat. In Abb. 4.65 werden drei exemplarische Beispiele für die unterschiedlichen Anoden dargestellt.

Der qualitative Kurvenverlauf der Ni/YSZ-basierten Zelle (NY-3-01) mit 3  $\mu\text{m}$  Anodenschichtdicke ist bei hohen Temperaturen vergleichbar mit dem der *Best Choice* Ni/GDC-basierten Zelle mit 3  $\mu\text{m}$  Anodenschichtdicke (NG-3-01), d.h. eine Aktivierungspolarisation ist nicht eindeutig zu erkennen. Vermutlich unterscheiden sich die Keramiken in ihrer Aktivierung maßgeblich, dies kann jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Mit abnehmender Temperatur sieht man, dass bei der Ni/YSZ-basierten Zelle eine höhere Aktivierungspolarisation bei geringen Stromdichten vorhanden ist, als bei der Ni/GDC-basierten Zelle. Da sich die Zellen nur in der Anodenfunktionsschicht unterscheiden, können derartige Leistungsunterschiede weitgehend der Anode zugeordnet werden.

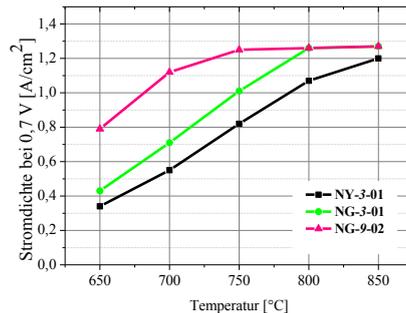


Abb. 4.65 Vergleich der Leistung von den untersuchten Anodentypen in Form der Stromdichte am Arbeitspunkt von 0,7 V (Zellen NY-3-01, NG-3-01, NG-9-02)

Im linearen Kurvenbereich ist kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Anoden erkennbar. Bei hohen Stromdichten setzt im Fall der Ni/YSZ-basierten Zelle bei keiner untersuchten Betriebstemperatur eine Limitierung durch Gasdiffusion ein. Einerseits werden die reaktiven Zentren ausreichend mit Gas versorgt und andererseits wird durch die schlechtere Elektrochemie weniger Brenngas benötigt.

Die am Arbeitspunkt erreichte Stromdichte der Ni/YSZ-basierten Zelle nimmt bei Temperaturen  $<850\text{ }^{\circ}\text{C}$  um  $>200\text{ mA/cm}^2$  je  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  Temperaturunterschied ab, wie aus Abb. 4.65 entnommen werden kann. Der Leistungsverlust der *Best Choice* Ni/GDC-basierten Zelle ist ähnlich, jedoch tritt diese Leistungsabnahme von ca.  $200\text{ mA/cm}^2$  je  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erst für Temperaturen  $<800\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Die daraus resultierende höhere Leistung der Zelle bei geringeren Temperaturen wurde bereits mit Hilfe der symmetrischen Zelle beobachtet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch hier dasselbe Phänomen für die Ni/GDC-basierte Vollzelle zu beobachten ist.

Ausgehend von der Plansee MSC konnte bereits mit der *Best Choice* Ni/GDC-basierten MSC eine Leistungsverbesserung hinsichtlich der Performance erreicht werden. Hierbei wurde der ionische Leiter in der Anodenfunktionsschicht durch die gemischtleitende Keramik GDC ersetzt und mit angepassten Herstellungsparametern in die MSC integriert. Im nächsten Schritt erfolgte die Erhöhung der Anodenschichtdicke der *Best Choice* Ni/GDC-Anode auf Grund der Annahme einer elektrochemischen Nutztiefe der Anode von ca. 6 bis  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Es konnte mit der Zelle NG-9-02, durch eine Erhöhung der Schichtdicke (auf  $9\text{ }\mu\text{m}$ ) eine weitere beträchtliche Leistungssteigerung erreicht werden.

In Abb. 4.65 wird demonstriert, dass durch eine höhere Anodenschichtdicke eine starke Leistungssteigerung im Temperaturbereich  $<800\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht werden kann. Bei  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte in Bezug auf die Zelle NY-3-01 mit der Zelle NG-9-02 die Leistung am Arbeitspunkt von  $574\text{ mW/cm}^2$  auf  $875\text{ mW/cm}^2$  gesteigert werden, was etwa 50 % Steigerung entspricht. Bei  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde  $P_{0,7V}$  durch

Einsatz der Zelle NG-9-02 von  $385 \text{ mW/cm}^2$  auf  $784 \text{ mW/cm}^2$  erhöht, was einer  $>100 \%$  Leistungszunahme gegenüber der Plansee MSC entspricht.

Einerseits ist die Leistungssteigerung auf die alternative Keramik, wie mit der *Best Choice* Ni/GDC-basierten MSC nachgewiesen wurde, zurückzuführen. Andererseits spielt die Anodenfunktionsschichtdicke eine tragende Rolle, so dass ein großer Leistungsvorsprung durch den Einsatz dickerer Anodenschichten erreicht werden konnte. Der Querschnitt der Zelle vor dem Betrieb mit der  $9 \mu\text{m}$  dicken Anode ist in Abb. 4.66 dargestellt.

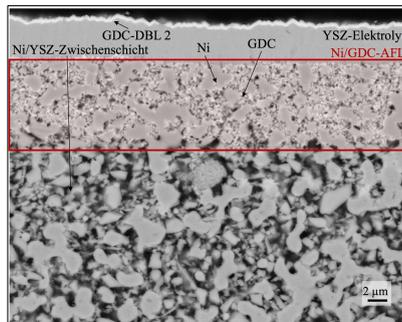


Abb. 4.66 REM-Aufnahme der Zelle NG-9-02 mit einer Schichtdicke von ca.  $9 \mu\text{m}$  vor dem Betrieb

#### 4.5.4 Benchmark: Vergleich zur Literatur

In Tab. 4.16 wird eine Übersicht verschiedener, in der Literatur beschriebener MSCs anderer Zellgeometrien, wie ASC und ESC gegenüber gestellt werden, gezeigt. Eine partikelbasierte Ni/GDC-Anode im MSC-Konzept, wie hier diskutiert wird, ist noch nicht vertreten und somit ist ein Vergleich zu anderen Konzepten nur eingeschränkt möglich.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.16 Übersicht zu der Performance von SOFCs, Vergleich von MSCs mit ASC, ESC mit Ni/YSZ, Ni/GDC und infiltrierten Anodentypen

Gruppe	Zelltyp	Anode	Aktive Fläche	Schichtdicke	Kathode	Betriebsbedingungen	Performance
Fernández-González et al. [183]	MSC	Ni/YSZ 50/50 wt. %	0,24 cm <sup>2</sup>	5 bis 10 µm	Pt	850 °C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Ca. 400 mA/cm <sup>2</sup> (j <sub>0,7V</sub> ) Ca. 300 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> )
Lee et al. [184]	MSC	Ni/YSZ 60/40 wt. %	k.A.	600 µm	LSCM	800 °C, H <sub>2</sub> /Luft 700 °C, H <sub>2</sub> /Luft	90 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> ) 30 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> )
Huang et al. [185]	MSC	Ni/SDC 50/50 wt. %	0,23 cm <sup>2</sup>	90 µm	SSC-SDC	600 °C, H <sub>2</sub> /Luft	160 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> )
Brandner et al. [186]	MSC	Ni/YSZ 80/20 wt. %	16 cm <sup>2</sup>	k.A.	LSCF	800 °C, H <sub>2</sub> /Luft	430 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> )
Blennow et al. [39] [38]	MSC	FeCr/YSZ (50/50wt. %) infiltr. GDC20/Ni 90/10 wt. %	25 cm <sup>2</sup> 0,5 cm <sup>2</sup>	20 µm	LSCF/GDC10	650°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 750°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 650°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	420 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> ) >1000 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> ) ca. 400 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> )
Leah et al. [187] [188] Brandon et al. [189]	MSC	Ni/GDC (k.A. wt. %)	k.A.	1 bis 5 µm	LSCF/GDC	610 °C H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> /Luft 550 °C H <sub>2</sub> /Luft	Short stack 27 A/0.7V Cell 250 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> )
Aravind et al. [165] Ouweltjes et al. [190]	ESC	GDC40/Co + GDC10/Ni	100 cm <sup>2</sup>	40 µm	LSM/8YSZ	850 °C H <sub>2</sub> /Luft	Ca. 300 mA/cm <sup>2</sup> (j <sub>0,7V</sub> )
Yoon et al. [191]	ASC	Ni/GDC20 50/50 wt. % *Modifizierte Oberfläche (Chelate mit EDTA u.ä.)	k.A.	k.A.	BSCF	700°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 650°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 700°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 650°C, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	500 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> ) 370 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> ) 1440 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> )* 980 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>max</sub> )*
Trofimenko et al [192]	ESC	Ni/YSZ (k.A. w.t. %) Ni/GDC* (k.A. w.t. %)	16 cm <sup>2</sup>	<35 µm	LSMM*	860 °C, H <sub>2</sub> /Luft 700 °C, H <sub>2</sub> /Luft 860 °C, H <sub>2</sub> /Luft	973 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> ) 252 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> ) 878 mW/cm <sup>2</sup> (P <sub>0,7V</sub> )*

## 5 Zusammenfassung

Die Brennstoffzelle bietet eine saubere Methode zur Nutzenergieerzeugung durch effiziente Verbrennung fossiler Energieträger mit flexibler Brenngaszusammensetzung, die den Anforderungen einer nachhaltigen und umweltschonenden Energiewirtschaft gerecht wird. Sie ermöglicht eine effiziente Umwandlung von chemisch gespeicherter Energie in elektrische Energie und umgeht dabei Energieverluste, die in konventionellen Wärmekraftmaschinen u.a. durch den mechanischen Umwandlungsprozess auftreten. Mit der Leitanwendung im nicht stationären Bereich bietet insbesondere die metallgestützte Festoxidbrennstoffzelle auf Grund der hohen mechanischen Belastbarkeit und der Möglichkeit zur thermischen Zyklrierbarkeit. Vorteile gegenüber anderen SOFC-Typen. Als Ausgangspunkt für die vorgestellte Arbeit dient das Plansee MSC-Konzept, das mit Hilfe des Forschungsinstituts Jülich, der TU Wien und AVL List im Rahmen des Christian Doppler Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern entwickelt wurde. Im derzeitigen Stand der Technik der MSC wird für die Anode ein Cermet auf der Basis Ni/YSZ eingesetzt. Hohe Nickelanteile in der Anodenschicht führen zu einer noch nicht ausreichenden Alterungsbeständigkeit in Folge der Agglomeration des Nickels sowohl beim Processing als auch im späteren Betrieb. Die durch die Agglomeration resultierende grobe Mikrostruktur verringert die für die Elektrochemie wichtigen Dreiphasengrenzen. Weiterhin ist die MSC auch wegen der Temperaturabhängigkeit der Elektrodenprozesse in ihrer Leistung eingeschränkt. Die hohen Nickelanteile in der Anodenschicht von bis zu 80 wt.% machen die Zelle zusätzlich sehr anfällig für extrinsische Deaktivierung durch Verunreinigungen und Katalysatorgifte im Brenngas. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine alterungsbeständigere, S/C-tolerantere Hochleistungsanode für die MSC entwickelt werden. Hierfür wurde die ionisch leitende Phase der derzeitigen Plansee Ni/YSZ-Anode durch das gemischt elektronisch-ionisch leitende Metalloxid  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) ersetzt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das in reduzierender Atmosphäre noch wenig untersuchte Sinterverhalten von reinem GDC dem Sinterverhalten des Referenzmaterials YSZ gegenübergestellt. Es wurde der Einfluss der Atmosphäre (oxidierend oder reduzierend) auf die Schwindung der Keramiken untersucht, wozu Schwindungsversuche an Presslingen und Sinterstudien im Dilatometer durchgeführt wurden. Zur Klärung expliziter Fragestellungen wurden zusätzlich XRD und thermogravimetrische Analysen vorgenommen. Letztendlich wurde das GDC anstelle von YSZ in die Cermet-Anode integriert und systematisch die *Best Choice* Herstellungsparameter ermittelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Sinteratmosphäre (oxidierend/reduzierend) keinen signifikanten Einfluss auf die Schwindung der YSZ-Keramik hat, während im Gegensatz dazu die Schwindung der GDC-Keramik eine starke Abhängigkeit von der Atmosphäre aufweist. In Luft nimmt die absolute Schwindung des GDC in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur kontinuierlich zu, wobei eine maximale Sinterrate des GDC bei  $T_{\max} = 1299 \text{ }^\circ\text{C}$  erreicht wird. In reduzierender Atmosphäre schwindet die Probe bereits bei weitaus geringeren Temperaturen, was sich im Erreichen der maximalen Sinterrate bereits bei  $T_{\max} = 1102 \text{ }^\circ\text{C}$  äußert. Die erhöhte Festkörperdiffusion in GDC in reduzierender Atmosphäre wird u.a. durch einen Valenzwechsel des Cers von  $\text{Ce}^{4+}$  zu  $\text{Ce}^{3+}$  aktiviert, was durch die Änderung der Wertigkeit des Cers zu einer verringerten Gitterfehlpassung Gd/Ce und einer Zunahme der

Sauerstoffleerstellen führt. Die Konsequenz ist eine Zunahme der Diffusionskoeffizienten in Festkörpern um mehrere Größenordnungen im Vergleich zur oxidierenden Atmosphäre. Die Ergebnisse aus den Sinterstudien an Presslingen zeigen, dass beim YSZ ein Großteil der Schwindung bei hohen Temperaturen noch während der Haltezeit erfolgt, beim GDC jedoch die Schwindung ab 1100 °C bereits zu Beginn der Haltezeit abgeschlossen ist. Aus dem beobachteten Schwindungsverhalten wird der Rückschluss gezogen, dass eine Sinterung von Ni/GDC-Anoden in H<sub>2</sub> mit den Standard-Sinterparametern der Ni/YSZ-Anode vermutlich nicht sinnvoll ist, da eine ungewünschte Vergrößerung der Mikrostruktur zu erwarten wäre. Zusätzlich empfiehlt es sich die Sintertemperatur noch weiter zu senken (<1100 °C) und zeitgleich eine Optimierung von sowohl der Haltezeit als auch der Heizrate durchzuführen.

Im Anschluss an eine umfassende Evaluierung des Sinterverhaltens des reinen GDC in reduzierender Atmosphäre, wurden die Co-Sintereigenschaften von GDC und Ni betrachtet. Hierfür wurde im ersten Schritt eine siebdruckfähige Paste basierend auf Ni/GDC entwickelt. Danach erfolgten Siebdruck- und Sinterversuche auf ITM-Substraten mit Ni/YSZ-Zwischenschichten, um die Ni/GDC-Anode realitätsnah beurteilen zu können. Hierbei wurden der Temperatureinfluss auf die Mikrostruktur und das Partikelwachstum sowie die Phasenstabilität untersucht. Auch der Einfluss der Gründichte siebgedruckter Schichten ist als möglicher Einflussfaktor betrachtet worden.

Es zeigte sich, dass bei der Ni/GDC-Anode ein Cermetverhältnis von 80/20 wt.% mit Sinterung bei 1200 °C zu keiner funktionsfähigen Anodenstruktur führt. Eine Verringerung der Sintertemperatur auf 1100 °C hat ebenfalls kein zufriedenstellendes Ergebnis geliefert. Es wurde letztendlich eine Anode mit einem verringertem Nickelgehalt von 60 wt.%, die bei einer Temperatur von 1100 °C mit 3 h Haltezeit und einer Heizrate von +3 K/min gesintert worden ist, als *Best Choice* Ni/GDC-basierte Anode definiert und für die elektrochemische Charakterisierung verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.1 zusammengefasst.

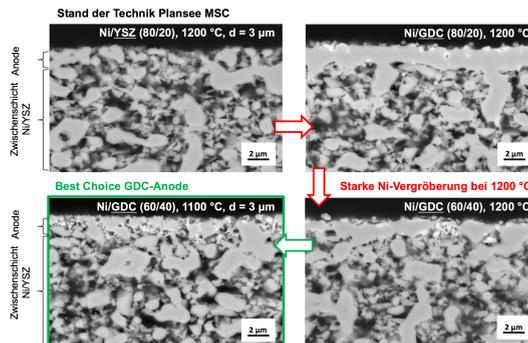


Abb. 5.1 Zusammenfassung der Entwicklungsschritte von der Plansee MSC zur MSC mit *Best Choice* Ni/GDC-basierter Anode

Ein weiterer Bestandteil der Dissertation war die impedanzspektroskopische Charakterisierung von symmetrischen Zellen. In einer Festoxidbrennstoffzelle treten sowohl in der Anode als auch Kathode komplexe elektrochemische Prozesse auf. Hierbei kann die SOFC mit einer Kompositanode von vielen unterschiedlichen Prozessen beeinflusst werden, die durch Superposition der frequenzabhängigen Signale nur schwer voneinander getrennt werden können. Eine partielle Entkopplung der jeweiligen Elektrodenprozesse kann mit Hilfe von elektrolytgestützten symmetrischen Zellen in einem Einkammerversuch erfolgen. Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie an symmetrischen Zellen konnten die anodischen Polarisationsprozesse zum Teil entkoppelt und quantifiziert werden.

Durch Messungen der temperaturabhängigen Leistungsdichte von Ni/GDC und Ni/YSZ-Anoden konnte nachgewiesen werden, dass die Ni/GDC-Anode sowohl eine geringere Polarisation als auch eine

geringe Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur Ni/YSZ-Anode aufweist. Quantitativ wird dieser Zusammenhang in Abb. 5.2 wiedergegeben.

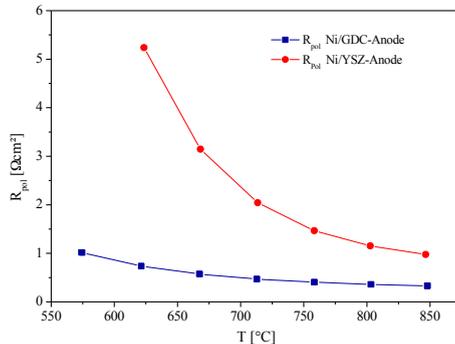


Abb. 5.2 Zusammenfassung der temperaturabhängigen Polarisation der Anodentypen Ni/GDC (blau) und Ni/YSZ (rot)

Für beide Anodentypen konnten zwei Polarisationsprozesse entkoppelt werden, die in Abhängigkeit von ihrer Relaxationszeit als  $R_{LF}$  (low frequency) und  $R_{MF}$  (mid-range frequency) bezeichnet worden sind. Eine Berechnung der Aktivierungsenergien deutet darauf hin, dass es sich beim  $R_{LF}$  um eine Gasdiffusionslimitierung handelt, die im Fall der Ni/GDC-Anode die Gesamtpolarisation stark dominiert und vermutlich einen weiteren unbekanntem elektrokatalytischen Prozess  $R_X$  überlagert. Der  $R_{MF}$  kann auf Grund seiner Temperaturabhängigkeit mit elektrokatalytischen Prozessen, wie  $H_2$ -Oberflächenreaktionen, in Verbindung gebracht werden.

Die Deaktivierung der Anoden mittels Zuleitung von  $H_2S$  in das Brenngas bestätigte die jeweilige Beschreibung der auftretenden Polarisationsprozesse. Im Fall der Ni/YSZ-Anode wird ausschließlich der  $R_{MF}$  beeinflusst und nimmt bei einer Vergiftung mit 10 ppm  $H_2S$  um mehr als 50% zu, während  $R_{LF}$  nicht sensitiv reagiert. Da bei der Ni/GDC-Anode  $R_{LF}$  durch eine Zunahme um ca. 34% (Vergiftung mit 10 ppm  $H_2S$ ) sensitiv auf die Zuleitung von  $H_2S$  in das Brenngas reagiert, wird die Vermutung einer mangelnden Entkopplung zweier Polarisationsprozesse gestützt:  $R_{LF} = R_{Diffusion} + R_X$ . Eine eindeutige Aussage zur Überlegenheit der Ni/GDC-Anode in Bezug auf eine Schwefeltoleranz kann jedoch erst getroffen werden, wenn die in  $R_{LF}$  enthaltenen Prozesse voneinander getrennt betrachtet werden können.

Zusätzlich konnte anhand einer gezielten Variation der Schichtdicke der Ni/GDC-Anode eine Hypothese bezüglich der elektrochemischen Nutztiefe der MSC-Anode aufgestellt werden. Im Bereich von 6 bis 10  $\mu m$  Anodenschichtdicke wird vermutlich ein Polarisationsminimum erreicht, wobei im Versuch eine willkürlich gewählte Schichtdicke von 6 bis 7  $\mu m$  gewählt wurde. Nimmt die Anodenschichtdicken weit über diesen Bereich hinaus zu, muss mit einer Erhöhung Polarisation in Folge von u.a. Gasdiffusionslimitierung und Zunahme der chemischen Kapazität gerechnet. Anodenschichtdicken  $< 6 \mu m$  bieten vermutlich eine nicht ausreichend katalytisch aktive Oberfläche, weswegen die Elektrochemie zum Teil in die Zwischenschichten übertragen wird. Dies führt jedoch zu einer Abnahme der Leistung, da die Mikrostruktur der Zwischenschicht deutlich gröber ist und entsprechend weniger 3PG aufweist. Um dieses Phänomen quantitativ bewerten zu können, muss jedoch erst die Mikrostruktur optimiert und die daraus resultierende Gasdiffusionslimitierung eliminiert werden.

Die elektrochemische Charakterisierung von Einzelzellen diente im Rahmen dieser Arbeit vordergründig zum Nachweis der Funktionalität der Ni/GDC-Anode im realen System. Weiterhin sollte die Festlegung eines Kennwerts für die Ni/GDC-Anode erfolgen, um einen Leistungsvergleich zur Referenz Plansee MSC und anderen Leistungsdaten aus der Literatur zu ermöglichen. Hierzu wurden

Strom-Spannungs-Kennlinien im Temperaturbereich von 650 °C bis 850 °C aufgenommen wobei auch der flächenspezifische Widerstand der Zelle bestimmt wurde. Zusätzlich wurden der H<sub>2</sub>O-Gehalt im Brenngas variiert und das Alterungsverhalten der Zellen im Dauerversuch (bis ca. 150 h) bei konstanter Stromdichte von 250 mA/cm<sup>2</sup> charakterisiert. Bei 700 °C erreichte die Plansee MSC mit einer Ni/YSZ-Anode (Schichtdicke ca. 3 µm) am Arbeitspunkt von 0.7 V eine Stromdichte von 0.55 A/cm<sup>2</sup>, was einer Leistungsdichte von 386 mW/cm<sup>2</sup> entspricht. Es wurde eine maximale Leistungsdichte bis zum Erreichen der Grenzspannung von 0.65 V in Höhe von 478 mW/cm<sup>2</sup> gemessen. Die MSC mit diesem Anodentyp äußert eine deutliche Leistungsabhängigkeit von der Betriebstemperatur. Es wurde eine hohe Aktivierungsüberspannung bei Temperaturen <800 °C beobachtet, jedoch wird keine Gasdiffusionslimitierung hervorgerufen. Der Vergleich zur *Best Choice* Ni/GDC-basierten Zelle, die eine vergleichbare Schichtdicke von ca. 3 µm besitzt, zeigt bei Betriebstemperaturen von 850 °C zwar eine zur Ni/YSZ-basierten MSC vergleichbare Leistung, erreicht bei der Vergleichstemperatur von 700 °C eine Leistungssteigerung von 30 % mit  $j_{0.7V} = 0.71 \text{ A/cm}^2$  und  $P_{\max} = 545 \text{ mW/cm}^2$ . Bei der *Best Choice* Zelle wird ebenfalls eine Aktivierungsüberspannung bei  $T < 750 \text{ °C}$  beobachtet, jedoch kommt für hohe Betriebstemperaturen von >800 °C bereits eine einsetzende Gasdiffusionslimitierung als leistungslimitierender Verlustmechanismus hinzu. Eine Weiterentwicklung der *Best Choice* Ni/GDC-basierten MSC erfolgte durch Erhöhung der Anodenschichtdicke auf >6 µm. Hierbei konnte bei der Vergleichstemperatur von 700 °C eine Leistungssteigerung von >100% im Vergleich zur Plansee MSC erreicht werden.

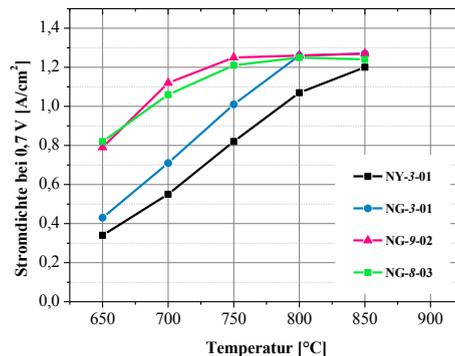


Abb. 5.3 Vergleich der unterschiedlichen MSC Varianten, wobei die Leistung der Ni/YSZ-basierten Plansee MSC (NY-3-01) mit der *Best Choice* Ni/GDC-basierten MSC (NG-3-01) und einer hinsichtlich der Anodenschichtdicke weiterentwickelte Version der *Best Choice* Ni/GDC-basierten MSC (NG-9-02) verglichen wird. Die Reproduzierbarkeit der Zelleistung und der Zellmessung erfolgt mittels Einzelzellmessung der weiterentwickelten *Best Choice* Ni/GDC-basierten MSC (NG-8-03).

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit in Bezug auf die Leistungsverbesserung durch Einführung der Ni/GDC-Anode insbesondere bei niedrigen Temperaturen sind in Abb. 5.3 zusammengefasst. Bei hohen Betriebstemperaturen sind die Leistungsausbeuten weiterhin vergleichbar zu den anderen Anodentypen, jedoch wird bei 700 °C eine  $j_{0.7V} = 1.12 \text{ A/cm}^2$  und eine  $P_{\max} = 795 \text{ mW/cm}^2$  erhalten. Bei diesen Zellen ist keine eindeutige Aktivierungsüberspannung, dafür jedoch eine ausgeprägte Gasdiffusionslimitierung zu beobachten.

Als Rückschluss aus dem Ergebnis werden folgende Hypothesen in Bezug auf das weitere Entwicklungspotential der MSC aufgestellt: (i) die Ni/GDC-basierte Anode hat eine elektrochemische Nutztiefe von >3 µm, wobei diese Beobachtung vermutlich auch auf andere Cermetsysteme, wie das in MSC etablierte System Ni/YSZ übertragbar ist, (ii) die Zellspannung der Ni/GDC-basierten MSC wird nur geringfügig durch eine Aktivierungsüberspannung verringert, was vermutlich auf die hohe

katalytische Aktivität und geringe Temperaturabhängigkeit des Ni/GDC-Systems zurück zu führen ist, (iii) sowohl bei den symmetrischen Zellen als auch bei den Einzelzellmessungen wird deutlich, dass die Anodenleistung der Ni/GDC-Anode stark diffusionslimitiert ist, weswegen ein hohes Optimierungspotential hinsichtlich einer verbesserten Mikrostruktur besteht. Hierbei sollte insbesondere die katalytische Oberfläche der Ni/GDC-Anode erhöht werden, z.B. durch eine Verringerung der Partikelgröße der Ni-Phase bei gleichem Volumenanteil. Die Porosität und Porenverteilung sollte dahingehend optimiert werden, dass eine Verringerung des Diffusionswiderstands für das Brenngas erreicht und somit die Gasdiffusionslimitierung abgesenkt wird.

## 6 Ausblick und weitere Entwicklungsoptionen

Metallgestützte Brennstoffzellen werden mittlerweile in einer vielfältigen Variation hinsichtlich der Herstellung und der verwendeten Materialien in der Literatur diskutiert. Anbetracht der Entwicklung über die letzte Dekade wurden hierbei auch stetig Fortschritte in Bezug auf thermische Zyklrierbarkeit, Redoxzyklrierbarkeit als auch Performance, Alterungsbeständigkeit und Toleranz gegenüber extrinsischer Deaktivierung demonstriert. Grundlegende Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur, Werkstoffeigenschaften, Processing und deren Zusammenspiel in der Zelle wurden bereits identifiziert. Auch wenn die präsentierten Ergebnisse vielversprechend sind, müssen für ein tieferes Verständnis und eine erfolgreiche Weiterentwicklung weitere Themenbereiche diskutiert werden.

In Bezug auf das Metallsubstrat müssen Fragen zur Hochtemperaturbeständigkeit bei Betriebsbedingungen geklärt werden, wobei die Kriechraten und Unterbindung von Diffusion des Fe, Cr aus dem ITM-Substrat über das Nickel in die Anode und dessen Einfluss auf die Zelleistung betrachtet werden müssen. Zusätzlich muss sowohl die Oxidationsrate des Substrats durch Legierungen oder Beschichtungen verringert werden, als auch die Bildung von isolierenden Schichten bei kritischen Betriebsbedingungen, wie hoher Brenngasnutzung mit anodenseitig hohem H<sub>2</sub>O-Gehalt, erörtert werden.

Weiteres Entwicklungspotential für die MSC liegt ebenso bei den Elektroden. Eine Anpassung des Kathoden-Processing muss an die Anforderungen, die durch die Sinterbedingungen des metallischen Substrats beeinflusst werden, angelehnt sein. Ebenso ist die Langzeitstabilität des Kathodenmaterials durch Wechselwirkung mit Chrom, das durch Chromabdampfungen aus dem Metallsubstrat in die Kathodenstruktur gelangt, nicht geklärt.

Die hier vorgestellte Ni/GDC-basierte Anodenschicht zeigt großes Optimierungspotential durch eine Weiterentwicklung der Mikrostruktur hinsichtlich größerer Porosität und feiner Partikelverteilung im Cermet, um Leistungslimitierungen durch die bis dato auftretende Gasdiffusion zu minimieren. Durch Einsatz alternativer Pulver (Partikelgröße, gezielte Vorbehandlung) oder Variation der Processing-Bedingungen, wie der Heizrate, der Haltezeit und der Sintertemperatur, kann eine Optimierung erfolgen. Das Ziel richtet sich hierbei primär auf die Verringerung der Verlustmechanismen, wie der Gasdiffusion, im Betrieb, aber auch auf Verminderung der Degradationsrate durch Agglomeration einzelner Komponenten als auch sukzessiven Erhöhung der Leistungsdichte, die im direkten Zusammenhang mit der katalytisch aktiven Oberfläche steht.

Wie auch in der Arbeit bereits diskutiert worden ist, muss die Kompatibilität mit biogenen Gasen und Dieselreformaten weiterhin nachgewiesen und vor allem quantifiziert werden. Dazu gehört sowohl der Nachweis der Toleranz von Ni/GDC-Anoden gegenüber Verkokung und Schwefelverunreinigung des Brenngases, als auch Betrachtung des Einflusses einer Variation von Betriebstemperatur und der Schwefelkonzentration auf die Zelleistung. Anhand von symmetrischen Zellen kann nach Optimierung der Mikrostruktur eine bessere Entkopplung der auftretenden Verlustmechanismen der Anode erfolgen, wodurch die Schwefeltoleranz der Anoden letztendlich quantifiziert und mit der Plansee Ni/YSZ-Anode verglichen werden kann.

Die mikrostrukturell optimierte Ni/GDC-Anode muss im nächsten Schritt in das bestehende MSC-System implementiert werden, so dass die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den Messungen an symmetrischen Zellen auf die reale MSC nachgewiesen werden kann. Auf Basis der Einzelzellmessungen metallgestützter Zellen im Kontext der H<sub>2</sub>S-Deaktivierung kann letztendlich eine Aussage über die Schwefeltoleranz der betrachteten Anodensysteme getroffen werden. In dem Zusammenhang kann auch ein erster Rückschluss auf eine verbesserte Alterungsbeständigkeit der

Ni/GDC-Anode gezogen werden, wenn Einzelzellmessungen mit einer Dauer >1000 h durchgeführt werden.

Hinsichtlich einer elektrochemischen Nutztiefe der Anodenschicht wurde eine Hypothese aufgestellt, dass die Anodenschichtdicke für eine effiziente elektrochemische Reaktion >6  $\mu\text{m}$  sein muss. Da die Gasdiffusion jedoch im vorgestellten System die Leistungslimitierung dominierte, muss auch in dem Punkt durch Wiederholung der Studien mit strukturell optimierten Anoden eine endgültige Beurteilung der elektrochemischen Nutztiefe von MSC-Anodenschichten erfolgen.

Neben den Entwicklungsthemen im Processing und zum SOFC-Material hinsichtlich der Anodenfunktionsschicht, müssen die Erfolge auf Zellebene im Stackdesign umgesetzt werden. Wie in der vorgestellten Arbeit, kann eine Entwicklung auf der Zellebene zur Optimierung von Anodenschichtdicken, Elektrodenporositäten und –zusammensetzung hinsichtlich der Anpassung an Brenngasflexibilität und Toleranz gegenüber Brenngasverunreinigung stattfinden. Jedoch sollten diese Entwicklungen auch hinsichtlich der Stackkompatibilität ausgerichtet sein, da im Stack andere Anforderungen an die Zelle gestellt werden. Schnelle Zyklrierbarkeit verlangt angepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten, hohe thermische und elektronische Leitfähigkeit des Interkonnektors kann thermische Gradienten und eine ungleichmäßige Stromverteilung ausgleichen. Die Implementierung der neuen Ni/GDC-basierten MSC in das MSC-Stackdesign ist somit das übergeordnete Ziel sämtlicher Entwicklungsarbeiten an der MSC-Anodenschicht.

## 7 Literaturverzeichnis

1. **R. Schmalensee, T.M. Stoker, R.A. Judson.** World Carbon Dioxide Emissions: 1950-2050. *The Review of Economics and Statistics*. 1998, S. 15-27.
2. **U. Al-Mulali, I. Ozturk, H.H. Lean.** The Influence of Economic Growth, Urbanization, Trade Openness, Financial Development, and Renewable Energy on Pollution in Europe. *Nat Hazards*. 2015, S. 1-24.
3. **United Nations ESCAP - Economic and Social Commission for Asia and the Pacific.** ESCAP Statistical Database. <http://www.unescap.org/stat/data/>. [Online] [Zitat vom: 28. 04 2016.]
4. **Unites States EPA - Environmental Protection Agency.** Compilaton of State, County, and Local Anti-Idling Regulations. <https://www3.epa.gov/>. [Online] [Zitat vom: 01. 05 2016.] EPA420-B-06-004.
5. **Tucker, M.C.** Progress in Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells: A review. *J. Power Sources*. 2010, Bd. 195, S. 4570-4582.
6. **D. Mogensen, J.D. Grundwaldt, P.V. Hendriksen, K. Dam-Johansen, J.U. Nielsen.** Internal Steam Reforming in Solid Oxide Fuel Cells: Status and Opportunities of Kinetic Studies and their Impact on Modelling. *J. Power Sources*. 2011, Bd. 196, 1, S. 25-38.
7. **L. Maier, B. Schädel, K. Herrera Delago, S. Tischer, O. Deutschmann.** Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism. *Topics in Catalysis*. 2011, Bd. 54, S. 845-858.
8. **D. Simwonis, F. Tietz, D. Stöver.** Nickel Coarsening in Annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics*. 2000, Bd. 132, 3-4, S. 241–251.
9. **Niakolas, D.K.** Sulfur Poisoning of Ni-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells in H/C-based Fuels. *Applied Catalysis A: General*. 2014, Bd. 486, S. 123-142.
10. **B. Mirfakhraei, S. Paulson, V. Thangadurai, V. Birss.** Enhanced Hydrogen Oxidation Activity and H<sub>2</sub>S Tolerance of Ni-infiltrated Ceria Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J. Power Sources* . 2013, Bd. 243, S. 95–101.
11. **Y. Zeng, S. Zhang, F.R. Groves, D.P. Harrison.** High Temperature Gas Desulfurization with Elemental Sulfur Production. *Chem. Engin. Sci.* 1999, Bd. 54, 15-16, S. 3007–3017.
12. **Stöver, D.** Konzepte und Elektrochemische Grundlagen. *Fortbildungsseminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V.* Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), 2012, Jülich.
13. **Grove, W.R.** VII. On the Gas-Voltaic Battery. *Phil. Transact. Royal Soc. London*. 1845, Bd. 135, S. 351-361.
14. **deHaart, L.G.J.** Elektrochemische und thermodynamische Grundlagen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle. *Fortbildungsseminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V.* Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), 2012, Jülich.
15. **S. Megel, C. Dosch, S. Rothe, M. Kusnezoff, N. Trofimenko, V. Sauchak, A. Michaelis, C. Bienert, M. Brandner, A. Venskutonis, W. Kraussler, L.S. Sigl.** CFY-Stacks for Use in Stationary SOFC and SOEC Applications. *ECS Trans.* 2013, Bd. 57, 1, S. 89-98.

16. **Th. Franco, M. Haydn, R. Mücke, A. Weber, M. Rüttinger, O. Büchler, S. Uhlenbruck, N.H. Menzler, A. Venskutonis, L.S. Sigl.** Development of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. 2011, Bd. 35, 1.
17. **S.C. Singhal, K. Kendall.** *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Application.* New York : Elsevier Ltd., 2003.
18. **Holze, R.** *Leitfaden der Elektrochemie.* Berlin : Springer-Verlage, 2013.
19. **Technology, National Institute of Standards and.** The NIST Reference of Constants, Units and Uncertainties. <https://physics.nist.gov>. [Online] [Zitat vom: 17. 12 2015.]
20. **A.F. Hollemann, E. Wiberg.** *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 101. Aufl. Berlin : deGruyter, 1995. S. 71 ff.
21. **Umweltbundesamt Fachgebiet III 1.2 Rechtsgelegenheiten, Vollzug ElektroG und BattG.** Batterien und Akkus. [Online] 10 2012. <https://www.umweltbundesamt.de>.
22. **Mücke, R.** Substratwerkstoffe. *Fortbildungsseminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V.* Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), 2012, Jülich.
23. **Markus, T.** Cr-Verdampfung und Schutzschichten. *ortbildungsseminar der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde e.V.* Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), 2012, Jülich.
24. **J. Rechberger, P. Prenninger.** The Role of Fuel Cells in Commercial Vehicles. *World Congress.* SAE Technical Paper Series, 2007, Detroit.
25. **C. Sun, U. Stimming.** Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources.* 2007, Bd. 171, S. 247-260.
26. **C.H. Hamann, W. Vielstich.** *Elektrochemie 2: Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie.* Weilheim : Verlag Chemie, 1981.
27. **Singhal, S.C.** Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochem. Soc.* Winter 2007, Bd. Interface, S. 41-44.
28. **Mai, A.** Das Hexis SOFC-Konzept. *Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.* Werkstofffragen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), 2012, Jülich.
29. **M. Ettler, G. Blass, N.H. Menzler.** Characterisation of Ni-YSZ-Cermets with respect to redox stability. *Fuel Cells.* 2007, Bd. 7, 5, S. 349-355.
30. **M. Rüttinger, R. Mücke, Th. Franco, O. Büchler, N.H. Menzler, A. Venskutonis.** Metal-Supported Cells with Comparable Performance to Anode-Supported Cells in Short-Term Stack Environment. *ECS Transactions.* 2011, Bd. 35, 1, S. 259-268.
31. **Th. Franco, R. Mücke, M. Rüttinger, N.H. Menzler, L.G.J. de Haart, A. Venskutonis.** Metal-Supported Cells for Mobile Applications. *9th European SOFC Forum.* Proceedings, 2010, Bd. B802, Lucerne.
32. **A. Venskutonis, M. Brandner, W. Kraussler, L.S. Sigl.** High Volume Fabrication of Ready-to-Stack Components for Planar SOFC Concepts. *ECS Transactions.* 2009, Bd. 25, 2, S. 1353-1359.
33. **M. Haydn, K. Ortner, TH. Franco, O. Büchler, N.H. Menzler, A. Venskutonis, L. Sigl.** European Powder Metallurgy Association. *Proceedings.* EURO-PM2013, 2013, Göteborg.
34. **S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H.P. Buchkremer, V.A.C. Haanappel, D. Stöver.** Thin Film Coating Technologies of (Ce,Gd)O<sub>2</sub>-d Interlayers for Application in Ceramic High-Temperature Fuel Cells. *Thin Solid Films.* 2007, Bd. 515.
35. **K. Ortner, M. Birkholz, T. Jung.** New Developments in Hollow Cathode Gas Flow Sputtering. *Vakuum in Forschung und Praxis.* 2003, Bd. 15, 5, S. 236-239.
36. **S. Tang, U. Schulz.** Gas flow sputtering — An approach to coat complex geometries and Non Line of Sight areas. *Surf. Coat. Techn.* 2009, Bd. 204, 6-7, S. 1087-1091.
37. **N.P. Brandon, D. Corcoran, D. Cummins, A. Duckett, K. El-Khoury, D. Haigh, R. Leah, G. Lewis, N. Maynard, T. McColm, R. Trezona, A. Selcuk, M. Schmidt.** Development of metal

- supported solid oxide fuel cells for operation at 500–600 °C. *J. Mater. Eng. Perform.* Bd. 13, 3, S. 253-256.
38. **P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemenso, A.H. Persson, S. Rasmousse, M. Mogensen.** Planar Metal-Supported SOFC with Novel Cermet Anode. *Fuel Cells.* 2011, Bd. 11, 5, S. 661-668.
39. **P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemenso, S. Rasmousse, A. Kromp, A. Leonide, A. Weber.** Manufacturing and Characterization of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources.* 2011, Bd. 196, S. 7117-7125.
40. **M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco.** Stability and Robustness of Metal-Supported SOFCs. 2008, Bd. 175, S. 447-451.
41. **H. Yasuda, M. Uehara, N. Enomoto, J. Hojo.** Electrical and mechanical properties of cubic ZrO<sub>2</sub> stabilized with Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Ceram. Processing Research.* 2004, Bd. 5, 1, S. 80-83.
42. **S.P.S. Badwal, F. Foger.** Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review. *Ceramics International.* 1996, Bd. 22, S. 257-265.
43. **Gauckler, L.J.** Funktionskeramik. *Skript.* Professur für nichtmetallische Werkstoffe ETH Zürich, 2001, Zürich.
44. **Tietz, F.** Thermal Expansion of SOFC Materials. *Ionics.* 1999, Bd. 5, 1-2, S. 129-139.
45. **V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson.** Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief Review. *Solid State Ionics.* 2004, Bd. 174, S. 135-149.
46. **E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt.** Materials and Technologies for SOFC Components. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001, Bd. 21, S. 1805-1811.
47. **J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L.J. Gauckler.** Materials Design for Perovskite SOFC Cathodes. *Monatshefte für Chemie.* 2009, Bd. 9, S. 985-999.
48. **E.V. Tsipsis, V.V. Kharton.** Electrode Materials and Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells: a Brief review. *J. Solid State Electrochem.* 2008, Bd. 11, S. 1367-1391.
49. **Th. Franco, M. Brandner, M. Rüttinger, M. Kunschert, A. Venskutonis, L. Sigl.** Recent Development Aspects of Metal Supported Thin-Film SOFC. *ECS Transactions.* 2009, Bd. 25, 2, S. 681-688.
50. **H. Koide, Y. Someya, T. Yoshidam, T. Maruyama.** Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics.* 2000, Bd. 132, S. 253-260.
51. **Kollie, T.G.** Measurement of the Thermal-Expansion Coefficient of Nickel from 300 to 1000 K and Determination of the Power-law Constants near the Curie Temperature. *Physical Review.* 1977, Bd. 1, 11, S. 4872-4881.
52. **M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa.** Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation. *J. Electrochem. Soc.* 1998, Bd. 145, 4, S. 1374-1381.
53. **Rickert, H.** *Electrochemistry of Solids: An Introduction.* Berlin : Springer, 182. S. 110.
54. **Gauckler, L.J.** Ceramics 2. *Skript.* Professur für nichtmetallische Werkstoffe ETH Zürich, 2010, Zürich.
55. **Minh, N.Q.** Ceramic Fuel Cells. *J. American. Ceram. Soc.* 1993, Bd. 76, S. 563-588.
56. **M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett.** Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics.* 2000, Bd. 129, S. 63-94.
57. **F.A. Kröger, H.J. Vink.** Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics.* 1956, S. 307-435.
58. **M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger.** Thermodynamic modelling of the cerium-oxygen system. 2006, Bd. 177, S. 989-1001.
59. **H.L. Tuller, A.S. Norwick.** Small-polaron electrical transport in reduced CeO<sub>2</sub> single crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* 1977, Bd. 38, S. 859-867.

60. **Adler, S.B.** Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2002, Bd. 149, E, S. 166-172.
61. **S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi.** Oxygen-Ion Conducting Electrolyte Materials. *Ionics*. 2000, Bd. 6, S. 1-21.
62. **H. Arai, T. Kunisaki, Y. Shimizu, T. Seiyama.** Electrica Properties of Calcia-Doped Ceria with Oxygen Ion Conduction. *Solid State Ionics*. 1986, Bd. 20, S. 241-248.
63. **P.J. Gellings, H.J.M. Bouwemeester.** Ion and Mixed Conducting Oxides as Catalysts. *Catalysis Today*. 1992, Bd. 12, S. 1-105.
64. **J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth.** A Phenomenological Theory of Sintering. *Proc. Phys. Soc.* 1949, Bd. B 62, S. 833-852.
65. **W. Schatt, K.-P. Wieters, B. Kieback.** *Pulvermetallurgie*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2007. S. 155 ff. Bd. 2. bearb. erweit. Auflg.
66. **H. Salmang, H. Scholze, R. Telle.** *Keramik*. Heidelberg : Springer Vieweg, 2007. S. 313 ff. Bd. 7. Aufl.
67. **Coble, R.L.** Sintering Crystalline Solids: II Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts. *J. Appl. Phys.* 1961, Bd. 32, S. 787-792.
68. **S.J. Hong, A.V. Virkar.** Lattice Parameters and Densities of Rare-Earth Oxide Doped Ceria Electrolytes. 1995, Bd. 78, 2, S. 433-439.
69. **D. Marrocchelli, S.R. Bishop, H.L. Tuller, B. Yildiz.** Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies. *Adv. Funct. Mater.* 2012, Bd. 22, S. 1958-1965.
70. **L. Malavasi, C.A.J. Fisher, M.S. Islam.** Oxide-Ion and Proton Conducting Electrolyte Materials for Clean Energy Applications: Structural and Mechanistic Features. *Chem. Soc. Rev.* 2010, Bd. 39, S. 4370-4387.
71. **S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, M. Dokiya, T. Hashimoto.** Nonstoichiometry of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95-x</sub>. *Solid State Ionics*. 1998, Bd. 107, S. 73-79.
72. **F. Teocoli, V. Esposito.** Viscoelastic properties of doped-ceria under reduced oxygen partial pressure. *Scripta Materialia*. 2014, Bd. 75, S. 82-85.
73. **F. Teocoli, D.W. Ni, V. Esposito.** Instability of Supercritical Porosity of Highly Doped Ceria Under Reduced Oxygen Partial Pressure. *Scripta Materialia*. 2015, Bd. 94, S. 13-16.
74. **S.P.S. Badwal, D. Fini, F.T. Ciacchi, C. Munnings, J.A. Kilmington, J. Drennan.** Structural and Microstructural Stability of Ceria-Gadolinia Electrolyte Exposed to Reducing Environments of High Temperature Fuel Cells. *J. Mater. Chem.* 2013, Bd. 1, A, S. 10768-10782.
75. **EG&G Technical Services, Ins.** *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, West Virginia : National Technical Information Service, U.S. Dept. Commerce. S. 2-1 ff. Bd. 2 .
76. **W. Vielstich, W. Schminckler.** *Elektrochemie II: Kinetik elektrochemischer Systeme*. Darmstadt : Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1976. S. 24 ff, 59 ff.
77. **Y. Li, R. Gemmen, X. Liu.** Oxygen Reduction and Transportation Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *J. Power Sources*. 2010, Bd. 195, 11, S. 3345-3358.
78. **Pohlmann, L.** Ausgewählte Kapitel der Elektrochemie Vorlesungsunterlagen. *stitut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin*. 2011, Berlin.
79. **E. Barsoukov, J.R. Macdonald.** *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiments and Applications*. 2nd. Hoboken NJ : Wiley-Interscience, 2005. S. 6 ff., 346 ff., 469 ff.
80. **Weber, A.** Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC. *Dissertation*. Universität Fridericiana Karlsruhe, 2002, Karlsruhe.
81. **Callegaro, L.** *Electrical Impedance: Principles, Measurement and Applications*. Boca Raton : CRC Press by Taylor&Francis Group, LLC, 2013. S. 22 ff.

82. **C.A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner.** Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2001, Bd. 3, 3, S. 374–378.
83. **Rojek, V. A.** Elektrochemische Charakterisierung von Elektrolytgestützten Hochtemperatur-Brennstoffzellen. *Masterarbeit*. Freie Universität Berlin, 2013, Berlin.
84. **M.E. Orazem, B. Tribollet.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Hoboken NJ : Wiley, 2008. S. 363 ff., 421 ff.
85. **V. Sonn, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée.** Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni/8YSZ Cermet Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2008, Bd. 155, 7, S. B675-B679.
86. **S.P. Jiang, S.P.S. Badwal.** An Electrode Kinetics Study on H<sub>2</sub> Oxidation on Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Cermet Electrode of the Solid Oxide Fuel Cell. *Solid State Ionics*. 1999, Bd. 123, S. 209-224.
87. **P. Kim, D.J.L. Brett, N.P. Brandon.** The Effect of Water Content on the Electrochemical Impedance Response and microstructure of Ni-CGO Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*. 2009, Bd. 189, 2, S. 1060-1065.
88. **A. Utz, H. Störmer, A. Leonide, A. Weber, E. Ivers-Tiffée.** Degradation and Relaxation Effects of Ni Patterened Anodes in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Atmosphere. *J. Electrochem. Soc.* 2010, Bd. 157, 6, S. B920-B930.
89. **S. Primdahl, M. Mogensen.** Mixed Conductor Anodes: Ni as Electrocatalyst for Hydrogen Conversion. *Solid State Ionics*. 2002, Bde. 152-153, S. 597-608.
90. **A. Bieberle, L.P. Maier, L.J. Gauckler.** The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2001, Bd. 148, 6, S. A646-A656.
91. **S. Primdahl, M. Mogensen.** Gas Conversion Impedance: A Test Geometry Effect in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.* 1998, Bd. 145, 7, S. 2431-2438.
92. **H. Tu, U. Stimming.** Advances, Aging Mechanisms and Lifetime in Solid-Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*. 2004, Bd. 127, S. 284-293.
93. **G. Chen, G. Guan, S. Abliz, Y. Kasai, A. Abudula.** Rapid Degradation Mechanism of Ni-CGO Anode in Low Concentrations of H<sub>2</sub> at a High Current Density,. *International J. Hydrogen Energy*. 2011, Bd. 36, S. 8461-8467.
94. **Y. Matsuzaki, I. Yasuda.** The Poisoning Effect of Sulfur-Containing Impurity Gas on a SOFC Anode: Part I. Dependence on Temperature, Time and Impurity Concentration. *Solid State Ionics*. 2000, Bd. 132, 3-4, S. 261–269.
95. **K. Sasaki, K. Susuki, A. Iyoshi, M. Uchimura, N. Imamura, H. Kusaba, Y. Teraoka, H. Fuchino, K. Tsujimoto, Y. Uchida, N. Jingo.** H<sub>2</sub>S Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Bd. 153, 11, S. A2023-A2029.
96. **H. Yokokawa, H.Y. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai.** Fundamental Mechanisms Limiting SolidOxide Fuel Cell Durability. *J. Power Sources*. 2008, Bd. 182, 2, S. 400-412.
97. **Iwata, T.** Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 1996, Bd. 143, 5, S. 1521-1525.
98. **P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci.** Micro-Modelling of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes. *Electrochimica Acta*. 1998, Bd. 43, 3-4, S. 375-394.
99. **V. Gil, C. Moure, J. Tartaj.** Sinterability, Microstructures and Electrical Properties of Ni/Gd-doped Ceria Cermets Used as Anode Materials for SOFCs. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2007, Bd. 27, S. 4205-4209.
100. **D. Sarantaridis, R. Rudkin, A. Atkinson.** Oxidation Failure Modes of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*. 2008, Bd. 180, 2, S. 704-710.
101. **M. Shishkin, T. Ziegler.** Oxidation of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO Molecules at the Interface between Nickel and Ytria-stabilized Zirconia: a Theoretical Study Based on DFT,. *J. Phys. Chem.* 2009, Bd. 113, S. 21667-21678.

102. —. Hydrogen Oxidation at the Ni/Yttria-stabilized Zirconia Interface: A Study Based on Density Functional Theory. *J. Phys. Chem.* 2010, Bd. 114, S. 11209-11214.
103. **T. Hatae, Y. Matsuzaki, Y. Yamazaki.** Study on Electrochemical Re-Oxidation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells Using Oxide Ion Current. *Solid State Ionics.* 2008, Bd. 179, S. 274-281.
104. **G. Chen, G. Guan, Y. Kasai, A. Abudula.** Nickel Volatilization Phenomenon on the Ni-CGO-Anode in a Cathode-Supported SOFC Operated at Low Concentrations of H<sub>2</sub>. *Internat. J. Hydrogen Energy.* 2012, Bd. 37, S. 477-483.
105. **T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen, M. Mogensen.** The Mechanism Behind Redox Instability of Anodes in High-Temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* 2001, Bd. 152, 11, S. A2186-2192.
106. **J.W. Yun, S.P. Yoon, J. Han, S. Park, H.S. Kim, A.W. Nam.** Ceria Coating Effect on H<sub>2</sub>S Poisoning of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2010, Bd. 157, 12, S. B1825-B1830.
107. **Z. Cheng, J.-H. Wang, Y.M. Choi, L. Yang, M.C. Lin, M. Liu.** From Ni-YSZ to Sulfur-Tolerant Anode Materials for SOFCs: Electrochemical Behavior, in situ Characterization, Modeling, and Future Perspectives. *Energy Environ. Sci.* 2011, Bd. 4, S. 4380-4409.
108. **S. Zha, Z. Cheng, M. Liu.** Sulfur poisoning and regeneration of Ni-based anodes in solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 2007, Bd. 154, S. B201-206.
109. **Pasel, J.** Test of a water-gas-shift reactor on a 3 kWe-scale – design points for high- and low-temperature shift reaction. *J. Power Sources.* 2005, Bd. 152, S. 189-195.
110. **W.Z. Zhu, S.C. Deevi.** A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Mater. Sci. Engin.* 2003, Bd. A 362, S. 228-239.
111. **T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa.** Study on Steam Reforming of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> Hydrocarbons and Carbon Deposition on Ni-YSZ Cermets. *J. Power Sources.* 2002, Bd. 112, S. 558-595.
112. **M. Yoshinaga, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y.-P. Xiong, M.E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa.** Deposited Carbon Distributions on Nickel Film/Oxide Substrate Systems. *Solid State Ionics.* 2011, Bd. 192, S. 571-575.
113. **T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, Y.-P. Xiong, M.E. Brito, H. Yokokawa, M. Rai, K. Ameszawa, Y. Uchimoto.** Active Parts for CH<sub>4</sub> Decomposition and Electrochemical Oxidation at Metal/Oxide Interfaces by Isotope Labeling-Secondary Ion Mass Spectrometry. *Solid State Ionics.* 2006, Bd. 177, S. 3179-3185.
114. **H. Timmermann, D. Fouquet, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, U. Hennings, R. Reimert.** Internal Reforming of Methan at Ni/YSZ and Ni/CGO SOFC Cermet Anodes. *Fuel Cells.* 2006, Bd. 06, 3-4, S. 307-313.
115. **J. Mermelstein, M. Millan, N. Brandon.** The Impact of Steam and Current Density on Carbon Formation from Biomass Gasification Tar on Ni/YSZ and Ni/CGO Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J. Power Sources.* 2010, Bd. 195, S. 1657-1666.
116. **J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito.** Effect of Aging on Yttria Stabilized Zirconia I, II and III. *J. Electrochem. Soc.* 1998, Bd. 145, 5, S. 1527-1560.
117. **F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal.** The System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: Phase Stability and Ionic Conductivity Studies. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1991, Bd. 7, 3, S. 197-206.
118. **K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, R. Weiß.** Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Process. *J. Electrochem. Soc.* 1996, Bd. 143, 11, S. 3641-3647.

119. **J.Y. Kim, V.L. Sprenkle, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, L.A. Chick.** Effects of Chrome Contamination on the Performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> Cathode Used in Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Bd. 153, 5, S. A880-886.
120. **N.H. Menzler, A. Mai, D. Stöver.** *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Application, Kapitel 38.* s.l. : John Wiley & Sons, 2009. Bd. Volume 5.
121. **Franco, Th.** Entwicklung und Charakterisierung von anodenseitigen Diffusionsbarriereschichten für metallgetragene oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen. *Dissertation.* Deutsche Luft und Raumfahrt e.V., Institut für Technische Thermodynamik, 2009, Stuttgart.
122. **Brandner, M.** Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperatur-Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen. *Dissertation.* Forschungszentrum Jülich, Institut für Energieforschung (IEF), Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1), Bochum 2006, Bd. 4238.
123. **W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser.** Metallic Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cells - A Review. *Science Reviews: Materials at High Temperatures.* 2003, Bd. 20, 2, S. 115-127.
124. **Fergus, J.W.** Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells. *Mater. Sci. Engin.* 2005, Bd. A397, S. 271-283.
125. **Belyakov, V.** The Effect of a Difference in the Diffusivity of Cations on the Deviation from Stoichiometry in Complex Oxides. *Glass and Ceramics.* 1997, Bd. 54, 9-10, S. 317-319.
126. **Informationsdienst, BINE.** Energieforschung für die Praxis. *Projektinfo 02/2013: Emissionsarme Energieversorgung auf dem Rastplatz.* [Online] [Zitat vom: 25. 04 2016.] <http://www.bine.info>.
127. **Prenninger, P.** Fuel Cells in Heavy Duty Vehicles and Stationary Applications. *ACStyria Hotspot FCH. Building Synergies for Mobility - The European Perspective,* Oktober 2015, Graz.
128. —. Brennstoffzellen-Systeme – von der Forschung zur Kommerzialisierung: Integration – Simulation – Testen. *im Rahmen des Implementing Agreement on Advanced Fuel Cells* . AVL List GmbH, 2014, Graz.
129. **L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes.** Defect Cluster Formation in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>. 119, Bd. 116, S. 339–349.
130. **Kilner, J.A.** Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides. *Solid State Ionics.* 2000, Bd. 129, S. 13-23.
131. **H. Hayashi, M. Kanoh, C.J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa.** Thermal Expansion of Gd-Doped Ceria and Reduced Ceria. *Solid State Ionics.* 2000, Bd. 132, S. 227-233.
132. **Kunschert, G.** Hochtemperatureigenschaften einer ODS-Fe<sub>26</sub>Cr Legierung zum Einsatz als Interkonnektor in einer SOFC-APU. *Dissertation.* Technischer Universität Darmstadt, 2009, Darmstadt.
133. **L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel.** *Moderne Röntgenbeugung.* Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2009. 2. Auflage.
134. **S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller.** Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.* Bd. 60, 1938, S. 309-319.
135. **e.V., Deutsches Institut für Normung.** *DIN EN 13184:2001-07 Dichtheitsprüfung, Druckänderungsverfahren - Zerstörungsfreie Prüfung.* Berlin : s.n., 2001.
136. **R. Mücke, O. Büchler, N.H. Menzler, B. Lindl, R. Vaßen, H.P. Buchkremer.** High-precision green densities of thick films and their correlation with powder, ink, and film properties. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2014, Bd. 34, 15, S. 3897-3916.
137. **Boucamp, B.A.** A Nonlinear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Imittance Data of Electrochemical Systems. *Solid State Ionics.* 1986, Bd. 20, 1, S. 31-44.
138. **C. Kleinlogel, L.J. Gauckler.** Sintering and Properties of Nanosized Ceria Solid Solutions. *Solid State Ionics.* 2000, Bd. 135, S. 567-573.

139. **V. Esposito, D.W. Ni, Z. He, W. Zhang, A.S. Prasad, J.A. Glasscock, C. Chatzichristodoulou, S. Rasmousse, A. Kaiser.** Enhanced mass diffusion phenomena in highly defective doped ceria. *Acta Materialia*. 2013, Bd. 61, S. 6290-6300.
140. **P.-L. Chen, I-W. Chen.** Role of Defect Interaction in Boundary Mobility and Cation Diffusivity of CeO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Bd. 77, 9, S. 2289-2297.
141. **J.E. Krzanowski, S.M. Allen.** Solute-Drag Effects at Migrating Diffuse Interfaces—I. Theoretical Analysis and Application to apbs in Fe-Al Alloys. *Acta Metallurgica*. 1986, Bd. 34, 6, S. 1035-1044.
142. **C. Xia, M. Liu.** Conductivities, and Electrochemical Properties of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> and GDC-Ni Anodes for Low-Temperature SOFCs. *Solid State Ionics*. 2002, Bde. 152-153, S. 423-430.
143. **D.W. Ni, J.A. Glasscock, A. Pons, W. Zhang, A. Prasad, S. Sanna, N. Pyrd, V. Esposito.** Densification of Highly Defective Ceria by High Temperature Controlled Re-Oxidation. *J. Electrochem. Soc.* 2014, Bd. 161, 11, S. F3071-F3078.
144. **S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, J. Drennan.** Investigation of the Stability of Ceria-Gadolinium Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cell Environment. *Solid State Ionics*. 1999, Bd. 121, S. 253-262.
145. **S. Ohta, T. Kosaka, K. Sato.** Study of Gadolinium-Doped Cerium Oxide by XRD, TG-DTA, Impedance Analysis, and Positron Lifetime Spectroscopy. *J. Physics: Conference Series*. 2010, Bd. 225, 1, S. 1-4.
146. **Atkins, P.W.** *Physikalische Chemie*. s.l. : Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. Bd. 4. Aufl. (v.ü.).
147. **Badwal, S.P.S.** Structural and microstructural stability of ceria-gadolinia electrolyte exposed to reducing environments of high temperature fuel cells. *J. Mater. Chem.* 2013, Bd. 1, S. 10768-10782.
148. **M.G. Chourashiya, J.Y. Patil, S.H. Pawar, L.D. Jadhav.** Studies on Structural, Morphological and Electrical Properties of Ce<sub>1-x</sub>GdO<sub>2-(x/2)</sub>. *Mat. Chem. Phys.* 2008, Bd. 109, S. 39-44.
149. **R. Mücke, N.H. Menzler, H.-P. Buchkremer, D. Stöver.** Sintering of Thin Zirconia SOFC Electrolyte Films. *ECS Transactions*. 2007, Bd. 7, 1, S. 2175-2185.
150. **A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée.** Evaluation and Modelling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* 2008, Bd. 155, 1, S. B36-B41.
151. **A. K. Opitz, J. Fleig.** Inverstification of O<sub>2</sub> Reduction on Pt/YSZ by Means of Thin Film Microelectrodes: The Geometry Dependence of the Electrode Impedance. *Solid State Ionics*. 2010, Bd. 181, S. 684-693.
152. **M. P. Hoerlein, A. K. Opitz, J. Fleig.** On the Variability of Oxygen Exchange Kinetics of Platinum Model Electrodes on Ytria Stabilized Zirconia. *Solid State Ionics*. 2013, Bde. 247-248, S. 56-65.
153. **F.S. Baumann, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier.** Impedance Spectroscopic Study on Well-Defined (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-d</sub> Model Electrodes. *Solid State Ionics*. 2006, Bd. 177, 11-12, S. 1071-1081.
154. **W. Lai, S.M. Haile.** Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, Bd. 88, 11, S. 2979-2997.
155. **J. Jamnik, J. Maier.** Generalised Equivalent Circuits for Mass and Charge Transport : Chemical Capacitance and its Implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, Bd. 3, S. 1668-1678.
156. **J. Kim, D. Shin, J.-W. Son, J.-H. Lee, B.-K. Kim, H.-J. Je, H.-W. Lee, K.J. Yoon.** Fabrication and Characterization of All-Ceramic Solid Oxide Fuel Cells Based on Composite Oxide Anode. *J. Power Sources*. 2013, Bd. 241, S. 440-448.
157. **H. Kishimoto, T. Shimonosono, K. Yamaji, M.E. Brito, T. Horita, H. Yokokawa.** Oxide Component in the Nickel Base Cermet Anode.: Its Effect on the Performance of SOFCs. *Electrochemistry*. 2013, Bd. 81, 4, S. 255-258.

158. **W.C. Chueh, Y. Hao, W.C. Jung, S.M. Haile.** High Electrochemical Activity of the Oxide Phase in Model Ceria-Pt and Ceria-Ni composite anodes. *Nature Materials*. 2012, Bd. 11, S. 155-161.
159. **W.C. Chueh, W. Lai, S.M. Haile.** Electrochemical Behavior of Ceria with Selected Metal Electrodes. *Solid State Ionics*. 2008, Bd. 179, 21-26, S. 1036-1041.
160. **P. Velicsanyi, M. Gerstl, A. Nenning, H. Hutter, J. Fleig & A. K. Opitz.** The Effect of Mn Co-doping on the Electrochemical Properties of Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9-δ</sub>/Pt Model-composite Electrodes. *ECS Transactions*. 2015, Bd. 68, 1, S. 1509-1516.
161. **J. Fleig, J. Maier.** The Influence of Current Constriction on the Impedance of Polarizable Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1997, Bd. 144, 11, S. L302-L305.
162. **A.K. Opitz, A. Lutz, M. Kubicek, F. Kubel, H. Hutter, J. Fleig.** Investigation of the Oxygen Exchange Mechanism on Pt/Yttria Stabilized Zirconia at Intermediate Temperatures: Surface Path versus Bulk Path. *Electrochimica Acta*. 2011, Bd. 56, S. 9727-9740.
163. **J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki.** Electrode Reaction at O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>(g)/Stabilized Zirconia Interfaces, Part 2: Electrochemical Measurements and Analysis. *Solid State Ionics*. 1987, Bd. 22, S. 323-330.
164. —. Electrode reaction at Pt, O<sub>2</sub> (g)/Stabilized Zirconia Interfaces, Part 1: Theoretical Consideration of Reaction Model. *Solid State Ionics*. 1987, Bd. 22, S. 313-322.
165. **P. Aravind, J.P. Ouweltjes, J. Schoonman.** Diffusion Impedance on Nickel/Gadolinia-Doped Ceria Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2009, Bd. 156, 12, S. B1417-B1422.
166. **M. Lomberg, E. Ruiz-Trejo, G. Offer, N.P. Brandon.** Characterization of Ni-Infiltrated GDC Electrodes for Solid Oxide Cell Applications. *J. Electrochem. Soc.* 2014, Bd. 161, 9, S. F899-F905.
167. **Bessler, W.G.** Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes I. Stagnation Point Flow Geometry. *J. Electrochem. Soc.* 2006, Bd. 153, 8, S. A1492-A1504.
168. **S. Primdahl, M. Mogensen.** Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.* 1999, Bd. 146, 8, S. 2827-2833.
169. **Niakolas, D.K.** Sulfur Poisoning of Ni-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells in H/C-based Fuels. *Applied Catalysis A: General*. 2014, Bd. 486, S. 123-142.
170. **Huntley, D.R.** Decomposition of H<sub>2</sub>S on Ni(110). *Surf. Sci.* 1990, Bd. 240, S. 13-23.
171. **C.A. Papageorgopoulos, M. Kamaratos.** Adsorption of Elemental S on Ni(100) Surface. *Surf. Sci.* 1995, Bd. 338, S. 77-82.
172. **R.M. Ferrizz, R.J. Gorte, J.M. Vohs.** Determining the Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S–CeO<sub>x</sub> Phase Boundary for Conditions Relevant to Adsorption and Catalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, Bd. 43, S. 273-280.
173. **L. Zhang, S.P. Jiang, H.Q. He, X. Chen, J. Ma, X.C. Song.** A Comparative Study of H<sub>2</sub>S Poisoning on Electrode Behavior of Ni/YSZ and Ni/GDC Anodes of Solid Oxide Fuel Cells. *International J. Hydrogen Energy*. 2010, Bd. 35, 22, S. 12359-12368.
174. **N. Nagakawa, H. Sakurai, K. Kondo, T. Morimoto, K. Hatanaka, K. Kato.** Evaluation of the Effective Reaction Zone at Ni(NiO)/Zirconia Anode by Using an Electrode with a Novel Structure. *J. Electrochem. Soc.* 1995, Bd. 142, 10, S. 3474-3479.
175. **J.F.B. Rasmussen, A. Hagen.** The Effect of H<sub>2</sub>S on the Performance of Ni–YSZ Anodes in Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*. 2009, Bd. 191, 2, S. 534–541.
176. **T. Nakamura, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, K. Sato, T. Kawada, J. Mizusaki.** Determination of the Reaction Zone in Gadolinia-Doped Ceria Anode for Solid Oxide Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* 2008, Bd. 155, 12, S. B1244-B1250.
177. **Y.M. Park, H.J. Lee, H.Y. Bae, J.S. Ahn, H. Kim.** Effect of Anode Thickness on Impedance Response of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Internat. J. Hydrogen Ener.* 2012, Bd. 37, 5, S. 4394-4000.

178. **H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M.E. Brito, Y.-P. Xiong, H. Kishimoto.** Protons in Ceria and Their Roles in SOFC Electrode Reactions From Thermodynamic and SIMS analyses. *Solid State Ionics*. 2004, Bd. 174, S. 205-221.
179. **N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, H. Yokokawa, Y. Hirata, S. Sameshima, Y. Nigara, J. Mizusaki.** Determination of hHydrogen Solubility in Oxide Ceramics by Using SIMS Analyses. *Solid State Ionics*. 1999, Bd. 125, S. 325-331.
180. **Yokokawa, H.** Thermodynamic and SIMS Analyses on the Role of Proton/Water in Oxygen Reduction Process and Related Degradations in Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics*. 2012, Bd. 225, S. 6-17.
181. **A. K. Opitz, J. Fleig.** Investigation of O<sub>2</sub> Reduction on Pt/YSZ by Means of Thin Film Microelectrodes: The Geometry Dependence of the Electrode Impedance. *Solid State Ionics*. 2010, Bd. 181, S. 684-693.
182. **Yokokawa, H.** Thermodynamic and SIMS Analyses on the Role of Proton/Water in Oxygen Reduction Process and Related Degradations in Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics*. 2012, Bd. 225, S. 6-17.
183. **R. Fernández-González, E. Hernández, S. Savvin, P. Núñez, A. Makradi, N. Sabaté, J.P. Esquivel, J.C. Ruiz-Morales.** A Novel Microstructure Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell. *J. Power Sources*. 2014, Bd. 272, S. 233-238.
184. **C. Lee, J. Bae.** Fabrication and Characterization of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*. 2008, Bd. 176, S. 62-69.
185. **Q.-A. Huang, J. Oberste-Berghaus, D. Yang, S. Yick, Z. Wang, B. Wang, R. Hui.** Polarization Analysis for Metal-Supported SOFCs from Different Fabrication Processes. *J. Power Sources*. 2008, Bd. 177, S. 339-347.
186. **M. Brandner, M. Bram, J. Froitzheim, H.P. Buchkremer, D. Stöver.** Electrically Conductive Diffusion Barrier Layers for Metal-Supported SOFC. *Solid State Ionics*. 2008, Bd. 179, S. 1501-1504.
187. **R. Leah, A. Bone, A. Selcuk, D. Corcoran, M. Lankin, Z. Dehaney-Steven M. Selby, P. Whalen.** Development of Highly Robust, Volume-Manufacturable Metal-Supported SOFCs for Operation Below 600°C. *ECS Transactions*. 2011, Bd. 35, 1, S. 351-367.
188. **R. Leah, A. Bone, M. Lankin, A. Selcuk, R. Pierce, L. Rees, D. Corcoran, P. Muhl, Z. Dehaney-Steven, C. Brackenbury, M. Selby, S. Mukerjee.** Low-Cost, REDOX-Stable, Low-Temperature SOFC Developed by Ceres Power for Multiple Applications: Latest Development Update. *ECS Transactions*. 2013, Bd. 57, 1, S. 461-470.
189. **N. Brandon, A. Blake, D. Corcoran, D. Cumming, A. Duckett, K. El-Koury, D. Haigh, C. Kidd, R. Leah, G. Lewis, C. Matthews, N. Maynard, N. Oishi, T. McColm, R. Trezona, A. Selcuk, M. Schmidt, L. Verdugo.** Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500–600°C. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 2004, Bd. 1, S. 61-65.
190. **J.P. Ouweltjes, P.V. Aravind, N. Woudstra, G. Rietveld.** Biosyngas Utilization in Solid Oxide Fuel Cells With Ni/GDC Anodes. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 2006, Bd. 3, S. 495-498.
191. **D. Yoon, H. Wang, A. Manthiram.** Superior Power Density Solid Oxide Fuel Cells by Enlarging the Three-Phase Boundary Region of a NiO–Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Composite Anode through Optimized Surface Structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, Bd. 15, S. 14966-14972.
192. **N. Trofimenko, M. Kuznezoff, A. Michaelis.** Recent Development of Electrolyte Supported Cells with High Power Density. *ECS Transactions*. 2011, Bd. 35, 1, S. 315-325.





## Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und der Firma Plansee SE, die mir diese Dissertation ermöglicht hat.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Dr. Thomas Franco für die Anregung der Dissertation bei der Firma Plansee und die Definition der Themenstellung bedanken.

Ich bedanke mich auch bei Herrn PD Dr. Martin Bram für die Betreuung dieser Arbeit und die Möglichkeit die Vorzüge einer erfolgreichen Kooperation unterschiedlicher Institutionen im Rahmen des Christian Doppler Labors für „*Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern*“ zu nutzen.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Michael Pohl für die Übernahme des Zweitgutachtens und die unterstützenden Worte auf der Zielgeraden. Ein Dankeschön gebührt auch Herrn Prof. Dr. Detlev Stöver für das Interesse an meiner Arbeit und die Funktion als dritter Gutachter.

Ein großer Dank geht auch an Herrn Dr. Marco Brandner, der mich am Standort Plansee wissenschaftlich betreut und durch kompetente Diskussion des Arbeitsinhalts unterstützt hat.

Mein Dank gilt auch den überaus hilfsbereiten Mitarbeitern des Forschungszentrum Jülich, Herrn Dr. Daniel Röhrens, Herrn Werner Herzhof und Herrn Oliver Büchler, die mich insbesondere zu Beginn meiner Arbeit unterstützt haben. Ein sehr großes Dankeschön geht jedoch an Herrn Dr. Robert Mücke für die kompetente Einführung in die Kunst der Pastenaufbereitung und Unterstützung bei diversen Sinterstudien.

Im Rahmen des Christian Doppler Labors wurde die elektrochemische Charakterisierung auf Modellgeometrien in Wien an der Technischen Universität, Institut für chemische Technologien und Analytik, Bereich Elektrochemie, durchgeführt. Hierfür möchte ich mich für die überaus freundliche Aufnahme und wissenschaftliche Unterstützung bei meinen Aufenthalten in Wien bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Fleig, Herrn Dr. Alexander Opitz, Herrn Dr. Matthias Gerstl und dem restlichen Team bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Alexander Opitz für die hervorragende Betreuung im Themenbereich der Elektrochemie und für die stetige Bereitschaft zur gemeinsamen Diskussion großer Oschis und Powidl sowie für das sorgfältige Korrekturlesen meiner Arbeiten.

Im Rahmen der CD-Gesellschaft war es mir auch möglich, das Entwicklungsteam der AVL List GmbH kennen zu lernen und ich möchte mich insbesondere beim Herrn DI Jörg Mathé und Herrn DI Jürgen Rechberger für die Möglichkeit erste Einzelzellmessungen in Graz durchführen zu können, herzlich bedanken.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe ISWB der Firma Plansee gilt mein Dank für die nette Zusammenarbeit und den einen oder anderen Kaffee. Ich möchte im Zuge dessen auch den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätten, Prüflaboratorien und Oberflächentechnik für die hervorragende Kooperation danken.

Zuletzt möchte ich mich vor allem herzlichst bei meinen Eltern Grzegorz und Dorota bedanken, die mich auf meinem bisherigen Weg begleitet und immer in allen meinen Entscheidungen unterstützt haben. Dziękuję Wam z całego serca. Vor allem bin ich jedoch meinem Alex zum Dank verpflichtet, der jedwede Nebenwirkungen einer Promotion ertragen und mit größter Fürsorge und Gelassenheit behandelt hat.

And thanks for all the fish.



Band / Volume 331

**Numerische Modellierung der thermomechanischen  
Fluid-Struktur-Interaktion im SOFC-Stack**

A. Al-Masri (2016), iii, 165 pp  
ISBN: 978-3-95806-161-3

Band / Volume 332

**Analysis of biomixtures to determine the fate of pesticides**

S. Mukherjee (2016), xix, 136 pp  
ISBN: 978-3-95806-163-7

Band / Volume 333

**Temperature Dependence of Carbon Kinetic Isotope Effect for  
The Oxidation Reaction of Ethane by Hydroxyl Radicals Under  
Atmospherically Relevant Conditions: Experimental and Theoretical  
Studies**

T. Piansawan (2016), 196 pp  
ISBN: 978-3-95806-166-8

Band / Volume 334

**Konzeption von Membranmodulen zur effizienten Abtrennung  
von Kohlendioxid aus Gasgemischen**

S. Luhr (2016)  
ISBN: 978-3-95806-170-5

Band / Volume 335

**Einfluss fehlpassungsinduzierter Spannungsfelder  
auf den Transportprozess bei ionischer Leitung**

J. Keppner (2016), viii, 171 pp  
ISBN: 978-3-95806-171-2

Band / Volume 336

**Production and Characterization of Monodisperse Uranium Particles  
for Nuclear Safeguards Applications**

A. Knott (2016), A-H, 123, xxviii, xiii pp  
ISBN: 978-3-95806-172-9

Band / Volume 337

**3D hydrological simulation of a forested headwater catchment:  
Spatio-temporal validation and scale dependent parameterization**

Z. Fang (2016), XVII, 119 pp  
ISBN: 978-3-95806-174-3

Band / Volume 338

**Influence of Thermomechanical Treatment on High Temperature Properties of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels**

M. Talík (2016), xxiii, 130 pp

ISBN: 978-3-95806-175-0

Band / Volume 339

**Groundwater recharge in Slovenia**

**Results of a bilateral German-Slovenian Research project**

Mišo Andjelov, Zlatko Mikulič, Björn Tetzlaff, Jože Uhan & Frank Wendland (2016)

ISBN: 978-3-95806-177-4

Band / Volume 340

**Atomic oxygen derived from SCIAMACHY O(1S) and OH airglow measurements in the Mesopause region**

Y. Zhu (2016), 206 pp

ISBN: 978-3-95806-178-1

Band / Volume 341

**Diagnostic Mirror Concept Development for Use in the Complex Environment of a Fusion Reactor**

A. Krimmer (2016), x, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-180-4

Band / Volume 342

**Long-Term Measurements of the Radiation Exposure of the Inhabitants of Radioactively Contaminated Regions of Belarus – The Korma Report II (1998 – 2015)**

P. Zoriy, H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2016), ca 105 pp

ISBN: 978-3-95806-181-1

Band / Volume 343

**Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle**

V. Rojek-Wöckner (2016), XVI, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-182-8

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter  
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 343  
ISBN 978-3-95806-182-8**

