



Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

***Reaktionskinetische Analyse der Alterung
von Nickel-YSZ/CeO₂-Cermet-Elektroden
in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)***

Jürgen Pawlik

***Reaktionskinetische Analyse der Alterung
von Nickel-YSZ/CeO₂-Cermet-Elektroden
in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)***

Jürgen Pawlik

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3643
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3643
D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Reaktionskinetische Analyse der Alterung von Nickel-YSZ/CeO₂-Cermet-Elektroden in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)

Kurzfassung

Für die Wirtschaftlichkeit von SOFC-Systemen ist deren Lebensdauer ein wichtiges Kriterium. Als Teilaspekt der Leistungsabnahme dieser Systeme wird in der vorliegenden Arbeit die Ursache der Alterung von porösen Nickel-YSZ/CeO₂-Cermet-Elektroden untersucht.

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Elektroden werden Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen und Partialdrücken gemessen. Um den Einfluß des Wassergehalts des Brenngases auf die Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden zu bestimmen, werden Überspannungs-Zeit-Verläufe unter galvanostatischer Belastung der Brennstoffzelle bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken aufgenommen.

Für Simulationsberechnungen wird aus den kinetischen Kenndaten der Wasserstoffreaktion ein Reaktionsmechanismus abgeleitet und in ein Differentialgleichungssystem überführt. Durch dessen numerische Lösung können die gemessenen Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren angepaßt werden. Die Anpassung der Lösung des Differentialgleichungssystems an die Meßkurven der gealterten Elektroden sowie quantitative Mikrostrukturuntersuchungen lassen die Ursache der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden erkennen.

Reaction-kinetic analysis of nickel-YSZ/CeO₂-cermet electrode aging in the solid oxide fuel cell

Abstract

The service life of SOFC (solid oxide fuel cell) systems is an important criterion for their economic viability. The present study addresses the causes of aging of porous nickel-YSZ/CeO₂-cermet electrodes that result in a decrease in the performance of these systems.

Electrochemical characterization of the electrodes is achieved by measurement of the current-overpotential curves and impedance spectra at different temperatures and partial pressures. Overpotential-time curves are recorded under galvanostatic load on the fuel cells at different water partial pressures to determine the influence of the water content in the fuel gas on the aging of the nickel-cermet electrodes.

For system simulation, a reaction mechanism is derived from the kinetic characteristics of the hydrogen electrode reaction and converted into a system of differential equations. The measured current-overpotential curves and impedance spectra can be fitted by numerical solution of this system of equations. This fitting of the solution of the system of differential equations to the measured curves of the aged electrodes in conjunction with quantitative microstructural analyses reveals the cause for the aging of the nickel-cermet electrodes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Literatur	5
2.1	Einführung	5
2.2	Kinetik der Wasserstoffreaktion an Nickel-Cermet-Elektroden	8
2.2.1	Reaktionsmechanismen	8
2.2.2	Kinetische Kenndaten der Wasserstoffreaktion	12
2.2.3	Kinetik an Nickel/CeO ₂ -Cermet-Elektroden.....	15
2.3	Elektrodenalterung	16
3	Methoden zur Charakterisierung der Alterung und Experimentelles.....	19
3.1	Elektrochemische Meßverfahren	19
3.1.1	Impedanzmessungen	21
3.1.2	Abschaltmessungen	24
3.1.3	Strom-Überspannungskurven.....	25
3.2	Mikrostrukturelle und elementaranalytische Charakterisierung	29
3.3	Präparation und Geometrie der Meßproben.....	31
3.4	Konstruktion der elektrochemischen Meßzelle.....	32
3.5	Aufbau des Versuchsstands und Meßdatenerfassung	37
4	Alterung des Kontaktwiderstands zwischen Stromabnehmer und Nickel-Cermet-Elektrode	41
4.1	Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektrode mit Platin- bzw. Platin/Rhodium-Netzen	41
4.2	Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektrode mit Nickel-Netzen	46
4.3	Diskussion der Ergebnisse	49
5	Elektrochemische Charakterisierung ungealterter Nickel-Cermet-Elektroden	51
5.1	Auslagerung unter galvanostatischer Belastung	51
5.2	Quasi-stationäre Strom-Überspannungskurven	54
5.2.1	IR-Korrektur der Strom-Spannungskurven	54

5.2.2	Temperaturabhängige Messungen.....	56
5.2.2.1	Wasserstoffoxidation.....	59
5.2.2.2	Wasserstoffentwicklung	65
5.2.3	Partialdruckabhängige Messungen.....	71
5.2.3.1	Wasserstoffoxidation.....	75
5.2.3.2	Wasserstoffentwicklung	82
5.2.4	Diskussion der Ergebnisse	89
5.2.4.1	Wasserstoffoxidation.....	89
5.2.4.2	Wasserstoffentwicklung	94
5.3	Impedanzspektren	97
5.3.1	Ableitung eines Ersatzschaltbilds.....	100
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	104
5.4	Simulation der Strom-Spannungskurven und Impedanzspektren mit KINFIT	110
5.4.1	Entwicklung eines Reaktionsmechanismus	110
5.4.2	Theorie der Simulationsrechnungen.....	114
5.4.3	Temperaturabhängige Messungen.....	118
5.4.4	Partialdruckabhängige Messungen.....	126
5.4.5	Diskussion der Ergebnisse	134
6	Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck	141
6.1	Auslagerung unter galvanostatischer Belastung	141
6.2	Elektrochemische Charakterisierung der gealterten Ni-Cermet-Elektroden	143
6.2.1	Quasi-stationäre Strom-Spannungskurven.....	144
6.2.1.1	Temperaturabhängige Messungen.....	144
6.2.1.1.1	Wasserstoffoxidation.....	146
6.2.1.1.2	Wasserstoffentwicklung	151
6.2.1.2	Partialdruckabhängige Messungen.....	156
6.2.1.3	Diskussion der Ergebnisse.....	161
6.2.2	Impedanzspektren.....	163
6.2.3	Simulation der Strom-Spannungskurven und Impedanzspektren mit KINFIT	168
6.2.3.1	Temperaturabhängige Messungen.....	169
6.2.3.2	Partialdruckabhängige Messungen.....	173
6.2.3.3	Diskussion der Ergebnisse.....	178
6.3	Mikrostrukturelle Charakterisierung der gealterten Nickel-Cermet-Elektroden	181

7 Zusammenfassung und Ausblick	185
Nachtrag zur Partialdruckvariation.....	190
Liste der verwendeten Symbole	192
Literatur	185

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Innovative Kraftwerkskonzepte mit höheren elektrischen Wirkungsgraden und geringeren Schadstoffemissionen können zur Lösung aktueller Umweltproblematiken, wie die global steigenden CO₂-Emissionen sowie die Versauerung der Böden durch Stickoxide und Schwefeloxide beitragen. In diesem Zusammenhang wurde in den vergangenen Jahrzehnten die Markteinführung von Brennstoffzellen zur Stromerzeugung in Blockheizkraftwerken und Großkraftwerken vorangetrieben. Wegen ihres modularen Aufbaus können Brennstoffzelleneinheiten sowohl in zentralen Großkraftwerken als auch in kleineren mobilen Einheiten zur effizienten Stromproduktion eingesetzt werden.

Brennstoffzellen bestehen im Prinzip aus zwei porösen Elektroden, die durch einen Elektrolyten voneinander getrennt sind. Die chemische Energie der Reaktanden wird auf elektrochemischem Weg in elektrische Energie umgewandelt. Das Funktionsprinzip gleicht dem der Batterien mit dem Unterschied, daß in Brennstoffzellen die Reaktanden kontinuierlich von außen zugeführt werden. An der Anode wird der zugeführte Brennstoff elektrochemisch oxidiert, an der Kathode wird (Luft-) Sauerstoff reduziert. Verbindet man beide Elektroden über einen Verbraucher miteinander, so fließen die Elektronen von der Anode zur Kathode und verrichten dabei elektrische Arbeit. Zum Ladungsausgleich wandern gleichzeitig Ionen durch den Elektrolyten.

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie des Brenngases also direkt, ohne den Umweg über die Erzeugung von Wärme, in Strom um. Daher unterliegen sie auch nicht der Limitierung durch den Carnotschen Wirkungsgrad und erzielen oft höhere elektrische Wirkungsgrade als Wärmekraftmaschinen. Da die direkte chemische Reaktion der Reaktanden in einer Brennkammer durch eine elektrochemische, flammlose („kalte“) Verbrennung ersetzt wird, ist auch das Potential zur Bildung von Stickoxiden herabgesetzt.

Die zur Zeit entwickelten Brennstoffzellentypen können in zwei Gruppen, die Niedertemperaturbrennstoffzellen (NTBZ) mit Betriebstemperaturen bis ca. 200 °C und die Hochtemperaturbrennstoffzellen (HTBZ) mit Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C, unterteilt werden. Zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen zählen die Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell, AFC), die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) und die Phosphorsaure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC). Zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen gehören die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) sowie die in dieser Arbeit untersuchte Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).

Tabelle 1.1 zeigt eine Übersicht über die vorgestellten Brennstoffzellentypen.

Tab. 1.1 Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellen-Typen

BZ-Typ	Temperatur /°C	Elektrolyt	Ladungs-träger	Brennstoff	Oxidant	Besondere Eigenschaften
AFC	60 – 90	30 %ige KOH	OH^-	H_2	O_2	Sehr reine Reaktionsgase, CO_2 -empfindlich
PEMFC	80 – 120	Polymer-membran	H^+	H_2 , CH_3OH	O_2 , Luft	CO -empfindlich: <10 ppmv mit Pt-Katalysator
PAFC	180 – 220	H_3PO_4	H^+	H_2 , Erdgas	O_2 , Luft	CO -empfindlich (<3 Vol %)
MCFC	620 - 660	Li_2CO_3 / K_2CO_3	CO_3^{2-}	H_2 , Erdgas, Kohlegas	O_2 , Luft	CO_2 -Kreislauf erforderlich
SOFC	750 – 1000	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	O^{2-}	H_2 , Erdgas, Kohlegas	O_2 , Luft	

Kommerziell angeboten werden in der Gruppe der Niedertemperaturbrennstoffzellen PAFC-Blockheizkraftwerke mit einer Leistung von 200 kW_{el} von der Firma ONSI. Das größte PAFC-Kraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 11 MW steht in Goi, Japan [1]. Die alkalischen Brennstoffzellen finden bereits seit den 1960er Jahren in der Raumfahrt und in Unterseebooten Verwendung. Die PEMFC wird aufgrund ihrer günstigen Arbeitstemperatur, des nicht korrosiven polymeren Festelektrolyten und der hohen Leistungsdichte für den Einsatz in mobilen Systemen favorisiert [2].

Bei den Hochtemperaturbrennstoffzellen stellen die hohen Arbeitstemperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C beträchtliche Anforderungen an Materialien und Konstruktion, bieten andererseits jedoch auch wichtige Vorzüge.

Zum Beispiel kann die Exergie der Abgase bei Kraftwerken mit mehr als 10 MW Leistung in nachgeschalteten Gas- und Dampfkraftprozessen zur weiteren Stromerzeugung und damit zur Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrads des Kraftwerks herangezogen werden. Bei industrieller Anwendung kann auch der in vielen Fällen benötigte Prozeßdampf ausgekoppelt werden.

Ein weiterer Vorteil liegt in der geringen kinetischen Hemmung der Elementarreaktionen. Dadurch wird zum einen der Verzicht auf teure Edelmetallkatalysatoren möglich, zum anderen wird auch die Toleranz gegenüber Elektrodengiften erhöht.

Kohlenmonoxid, daß in NTBZ als Katalysatorgift die Elektrodenreaktion hemmt, dient in HTBZ hingegen als Brennstoff. Dessen Oxidation läuft in erster Linie chemisch über die Shift-Reaktion ab:



Der gebildete Wasserstoff wird nachfolgend elektrochemisch oxidiert. Die direkte elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid ist vergleichsweise langsam und spielt daher eine nur untergeordnete Rolle [3]. Wegen der hohen CO-Toleranz können in Hochtemperaturbrennstoffzellen neben Wasserstoff auch herkömmliche Brennstoffe wie Kohlegas oder Erdgas verwendet werden. Die Kohlenwasserstoffe werden entweder intern oder extern (innerhalb oder außerhalb der Zelle) mit Wasser zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und -dioxid reformiert. Der Ablauf dieser endothermen Reaktion kann durch die Abwärme der Zelle aufrechterhalten werden.

Die Entwicklung der Hochtemperaturbrennstoffzellen ist wegen der materialtechnischen Probleme noch nicht so weit vorangeschritten wie im Niedertemperaturbereich. Das bisher größte MCFC-Kraftwerk wurde 1995 in Santa Clara (USA) errichtet. Es handelt sich um ein Demonstrationsprojekt mit einer elektrischen Leistung von 2 MW [4]. Das erste SOFC-Blockheizkraftwerk mit 100 kW Leistung wird zur Zeit von der Firma Westinghouse (USA) gebaut und soll 1997/98 in Duiven (Niederlande) errichtet werden [5].

Im Bereich der SOFC ist für die Wirtschaftlichkeit von SOFC-Systemen die Lebensdauer ein wichtiges Kriterium, da Ersatzinvestitionen durch den Austausch von SOFC-Modulen den Betriebskosten zugerechnet werden müssen [6]. Daimler-Benz (Dornier GmbH) hat in diesem Zusammenhang bereits Module und Stacks über 6000 h [7] sowie Einzelzellen über 17000 h erfolgreich getestet [8]. Das Entwicklungsziel in Bezug auf die Lebensdauer der Module wird mit 40000 h angegeben. In den Stacks wurden Leistungsabnahmen von 0.3 bis 0.8 % / 1000 h festgestellt [7]. Westinghouse gibt Alterungsraten von 0.2 bis 0.5 % / 1000 h für Einzelzellen bei einer max. Betriebsdauer von 69000 h an [5]. Ein Ziel der Weiterentwicklung von SOFC-Modulen ist es, die Lebensdauer von Stacks bis 40000 h zu bestätigen und die Leistungsabnahme zu minimieren. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, den Beitrag der einzelnen Modulkomponenten auf die Alterung getrennt voneinander zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit werden SOFC-Flachzellen von Daimler-Benz (Dornier GmbH) untersucht. Die elektrochemischen Messungen werden in einer keramischen Meßzelle an Einzelzellen mit Referenzelektroden durchgeführt, wodurch die Brenngas- und die Lufthalbzelle getrennt voneinander charakterisiert werden können. Als Brenngase dienen Gasgemische aus Wasserstoff, Wasser und Argon.

Ziel der Arbeit ist es, den Einfluß des Wasserpartialdrucks auf die Alterung der Brenngas-(Nickel-Cermet-) Elektrode mit elektrochemischen, mikrostrukturellen und elementaranalytischen Methoden zu untersuchen.

Die Untersuchung der Alterung gliedert sich in drei Teile:

1. Alterung des Kontaktwiderstands zwischen Stromabnehmer und Nickel-Cermet-Elektrode

Zunächst wird in Kapitel 4 das Ausmaß der Erhöhung des Kontaktwiderstands zwischen Stromabnehmer und Nickel-Cermet-Elektrode als Funktion der Zeit untersucht. Die Minimierung dieses Widerstands ist wichtig für den Betrieb der Zelle in einem Zellenstapel (Stack), da bei kleinem Kontaktwiderstand auch der ohmsche Anteil des Innenwiderstands klein ist und die Stackleistung ansteigt. In diesem Kapitel soll die Güte von Stromabnehmern aus Platin und Nickel anhand von elektrochemischen als auch elementaranalytischen Messungen miteinander verglichen werden.

2. Reaktionskinetik der ungealterten Nickel-Cermet-Elektrode

Die elektrochemische Charakterisierung der Nickel-Cermet-Elektrode erfolgt zunächst im ungealterten Zustand (Kapitel 5), indem Strom-Spannungskurven und Impedanzspektren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wasser- sowie Wasserstoffpartialdrücke aufgenommen werden. Durch die Analyse der Meßdaten sollen Parameter gewonnen werden, mit denen die Elektrokatalyse der Wasserstoffreaktion am Nickel-Cermet beschrieben werden kann. Diese Messungen und die daraus erhaltenen elektrodenkinetischen Parameter dienen zusammen mit Ergebnissen aus Mikrostrukturuntersuchungen als Bezugsbasis für die nachfolgenden Alterungsexperimente.

3. Alterung durch Wasserdampf

In Kapitel 6 wird der Einfluß verschiedener Wasserpartialdrücke auf die Degradation der Nickel-Cermet-Elektrode beim galvanostatischen Dauerbetrieb der Zelle beschrieben. Um bei guten Stackleistungen hohe Wirkungsgrade zu erzielen, werden im allgemeinen Brennstoffnutzungsgrade von 80 – 90 % angestrebt. Daher steigt der Wassergehalt im Anodengas zum Gasauslaß des Brennstoffzellenstacks hin immer weiter an. Aus diesem Grund ist die Geschwindigkeit der Degradation der Anode als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks ein wichtiger Untersuchungsparameter.

Bisher sind in der Literatur kaum Untersuchungen zur Charakterisierung der Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode beschrieben. Diese Arbeit legt mit den dargestellten Untersuchungs- und Auswertemethoden praktische und theoretische Ansätze dar, mit denen unterschiedliche Alterungsphänomene beschrieben und analysiert werden können. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Elektroden sowie deren Kontaktierung gezielt zu verbessern.

2 Literatur

Nach einer Einführung über das Funktionsprinzip der SOFC, wird in Kapitel 2.2 in einer Übersicht der Forschungsstand über die elektrochemische Kinetik der Wasserstoffreaktion an Nickel-Cermet-Elektroden dargestellt. In Kapitel 2.3 schließt sich die Beschreibung der bisher analysierten Degradationsmechanismen an.

2.1 Einführung

Der Aufbau und das Funktionsprinzip der SOFC ist in Abb. 2.1 am Beispiel einer Flachzelle [9] dargestellt.

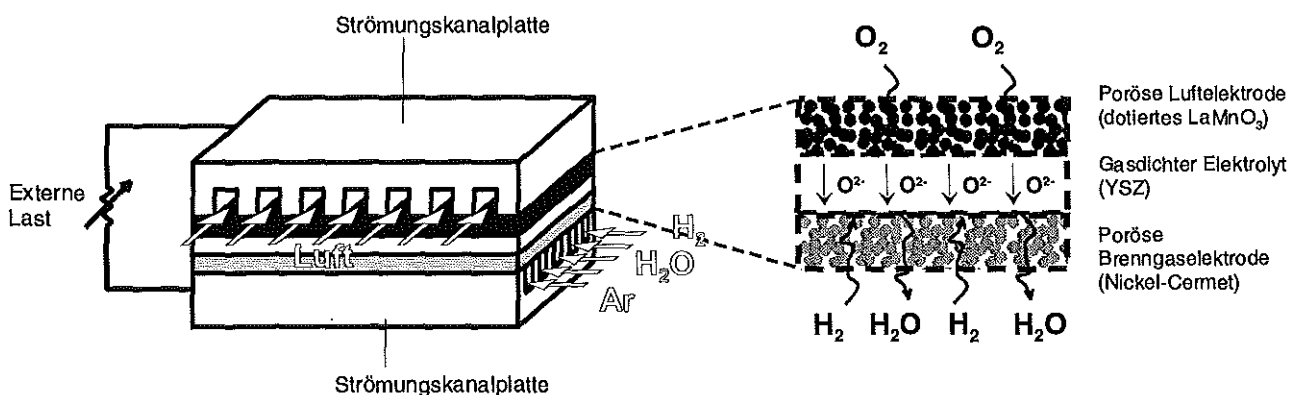
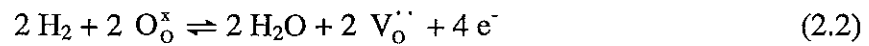


Abb. 2.1 Aufbau und Funktionsprinzip einer SOFC am Beispiel einer Flachzelle mit Führung der Reaktionsgase unter Kreuzstrom

Die Reaktionsgase strömen durch die Kanäle der Strömungskanalplatten entlang der Elektrodenoberflächen. Von dort diffundieren sie in die Poren der porösen Elektroden. An der Lufterlektrode wird der Sauerstoff elektrochemisch reduziert. Die entstehenden Oxid-Ionen wandern, getrieben durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials, über Sauerstoffleiterstellen im Elektrolyten zur Brenngaselektrode. Dort wird Wasserstoff oxidiert und mit den Oxid-Ionen Wasser gebildet, das über die Poren der Elektrode in die Gaskanäle diffundiert. Der äußere Stromkreis wird durch die elektrische Verbindung von Anode und Kathode über eine externe Last (Verbraucher) geschlossen.

Die an den beiden Elektroden ablaufenden Halbzellenreaktionen lauten in der Kröger-Vink-Notation [10]:



$\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ ist in dieser Schreibweise eine nach außen zweifach positiv geladene Sauerstoffionen-leerstelle auf einem regulären Gitterplatz im ionischen Gitter des Elektrolyten. $\text{O}_\text{O}^{\times}$ entspricht einem zweifach negativ geladenen Sauerstoffion auf einer solchen Leerstelle und hat eine nach außen neutrale Ladung.

Die Summe der beiden Halbzellenreaktionen ergibt die in der Brennstoffzelle ablaufende Brutto-Reaktion, also die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser:



Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für die Differenz der Potentiale zwischen der Brenngas- und Lufterlektrode die Nernstsche Gleichung in der Form:

$$\Delta U_0 = \Delta U_{00} + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Brenngas}})^2}{p_{\text{O}_2}^{\text{Luft}} (p_{\text{H}_2}^{\text{Brenngas}})^2} \right) \quad (2.4)$$

mit

$$\Delta U_{00} = - \frac{\Delta G_f^{\text{H}_2\text{O}}}{4F}$$

Sie beschreibt die Partialdruckabhängigkeit der „offenen“ bzw. reversiblen Zellspannung ΔU_0 ohne Stromfluß im äußeren Stromkreis der Zelle.

Außerhalb des Gleichgewichts unter Stromfluß vermindert sich diese thermodynamische Gleichgewichtsspannung aufgrund der Massentransportwiderstände und der kinetischen Hemmungen der einzelnen, in der Zelle ablaufenden Reaktionsteilschritte. Die gemessene Klemmspannung ΔU berechnet sich daher aus der Differenz zwischen der Gleichgewichtsspannung und den Spannungsabfällen über die Elektroden und den Elektrolyten:

$$\Delta U = \Delta U_0 - (\eta_{\text{Brenngaselektrode}} + |\eta_{\text{Luftlektrode}}| + (j \cdot R_\Omega)) \quad (2.5)$$

mit

$$\eta_{\text{Elektrode}} = \eta_D + \eta_R + \eta_{ct}$$

Die Spannungsverluste setzen sich demnach aus nicht-ohmschen Spannungsabfällen über den Elektroden und ohmschen Spannungsverlusten zusammen. Letztere resultieren aus den elektrischen Kontaktwiderständen zwischen Elektrode und Stromabnehmer, den spezifischen elektrischen Widerständen der Elektroden sowie zu einem großen Anteil aus dem spezifischen ionischen Widerstand des Elektrolyten. Die nicht-ohmschen Spannungsabfälle über den Elektroden, deren entsprechende Widerstände sich mit der Stromdichte ändern, setzen sich im allgemeinen aus den Diffusionsüberspannungen η_D , den Reaktionsüberspannungen η_R sowie der Durchtrittsüberspannung η_{ct} zusammen. Alle diese Überspannungen müssen, um eine hohe Leistungsdichte der Brennstoffzellen zu gewährleisten, minimiert werden.

Die in dieser Arbeit charakterisierten Brenngaselektroden der Dornier GmbH sind aus einer Mischung von Nickel, yttriumstabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) und Cerdioxid aufgebaut. Diese Nickel-Cermet-Elektrode (Ceramic Metal) ist eine poröse Elektrode, die vornehmlich wegen der guten katalytischen Eigenschaften und der geringen Kosten des Nickels (im Vergleich zu Platin, Palladium, Cobalt) eingesetzt wird. Die Oxide dienen als Stützgerüst für die Nickel-Partikel, vermindern deren Zusammensintern bei den hohen Betriebstemperaturen und gewährleisten einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Elektrode, der dicht an denen der anderen Zellkomponenten liegt. Das Metall gewährleistet bei gleichmäßiger Verteilung oberhalb des Perkolationpunktes [11] eine gute elektronische Leitfähigkeit der Elektrode.

Die elektrokatalytische Aktivität der Elektrode hängt stark vom gewählten Metall ab. Zum Beispiel konnte gezeigt werden, daß die Austauschstromdichte der Wasserstoffreaktion an Nickel um etwa eine Größenordnung höher liegt als die an Gold und Molybdän [18]. Daher wird allgemein angenommen, daß Nickel in der Elektrode als Elektrokatalysator eine wichtige Rolle für die Geschwindigkeit der Wasserstoffreaktion an der Cermet-Elektrode spielt [11].

Zudem gibt es Hinweise, daß auch dem Elektrolyten eine wichtige katalytische Rolle zukommt. In diesem Zusammenhang wird eine Ausdehnung der Reaktionszone um die Dreiphasengrenzlinie (Nickel/Gas/Elektrolyt) bei Mischleitfähigkeit (elektronische sowie ionische Leitfähigkeit) des Elektrolyten postuliert. Ein scharfer Abfall der Überspannung bei höheren Stromdichten wird durch das Einsetzen einer solchen Mischleitfähigkeit auf der YSZ-Oberfläche erklärt [12]. Auch die kleineren Polarisationswiderstände von Ceroxid-Elektroden gegenüber reinen YSZ-Elektroden, werden durch die Mischleitfähigkeit des CeO_2 unter reduzierenden Bedingungen erklärt [13]. Diese verbesserte katalytische Aktivität zeigt sich bei tieferen Temperaturen unterhalb von 700 °C besonders deutlich [14]. Außerdem wird

bei der internen Reformierung von Methan bei solchen Elektroden die Bildung von Kohlenstoff unterdrückt [15] und die Toleranz der Elektrode gegenüber Schwefelwasserstoff erhöht [11].

Die Zusammensetzung des Katalysatorträgers, die elektrochemische Aktivität des Katalysators und die Oberflächeneigenschaften der Elektrodenmaterialien beeinflussen sowohl die Größe der Durchtritts- als auch der Reaktionsüberspannung.

Die Überspannungen werden neben den Materialeigenschaften in hohem Maße auch von der Mikrostruktur der Elektrode beeinflusst. Die Porenstruktur wirkt sich vor allem auf die Größe der Diffusionsüberspannung aus. Die Höhe der Durchtrittsüberspannung wird u. a. durch die Länge der Dreiphasengrenzlinie, d.h. der Kontaktlinie zwischen Gas, Nickel und dem Elektrolyten, bestimmt. Je größer die elektrochemisch aktive Länge dieser Linie ist, desto kleiner ist die Überspannung [16, 17].

Weil die Materialien und die Mikrostruktur der Elektroden die Kinetik der Brutto-Zellreaktion bestimmen, können aus elektrodenkinetischen Halbzellenmessungen Schlußfolgerungen über Möglichkeiten zur Materialoptimierung von Elektroden gezogen werden. Des weiteren lassen sich mit Hilfe solcher Messungen zeitliche Veränderungen der Überspannungen im Kontext zur Elektrodenalterung analysieren.

Im nächsten Kapitel wird zunächst ein Überblick über den Forschungsstand zur Kinetik der Wasserstoffreaktion an Nickel-Cermet-Elektroden gegeben.

2.2 Kinetik der Wasserstoffreaktion an Nickel-Cermet-Elektroden

2.2.1 Reaktionsmechanismen

Für die Oxidation von Wasserstoff an Nickel-Cermet-Elektroden nach Gl. (2.2) sind mehrere Reaktionsmechanismen vorgeschlagen worden, die exakte Natur der Reaktionskinetik ist jedoch bis heute unklar geblieben [3, 11, 18]. Dies liegt zum einen an den bereits in Kap. 2.1 diskutierten Abhängigkeiten der Größe der Überspannungen von der Mikrostruktur, der Elektrodendicke sowie der Oberflächeneigenschaften der Materialien der porösen Elektrode. Zum anderen ist es wegen der hohen Betriebstemperaturen der Zelle bisher nicht möglich, Reaktionszwischenprodukte und deren Oberflächenkonzentrationen in der Brennstoffzelle durch eine *in-situ* Methode direkt nachzuweisen.

In der Literatur werden drei Gruppen prinzipiell unterschiedlicher Reaktionsmechanismen für die Wasserstoffoxidation diskutiert. In der ersten wird die elektrochemische Oxidation der O^{2-} -Ionen aus dem Elektrolyten angenommen. Das intermediär entstandene Sauerstoffatom reagiert dann chemisch mit Wasserstoff zu Wasser. Die Reaktionsmechanismen der zweiten

Gruppe beinhalten eine Oxidation des Nickels. Das gebildete Nickeloxid reagiert mit Wasserstoff zu Nickel und Wasser. Für die dritte Gruppe der Mechanismen wird die direkte elektrochemische Oxidation von Wasserstoff postuliert. Die entstehenden Protonen reagieren mit den Oxid-Ionen aus dem Festelektrolyten zu Wasser.

Mechanismen mit einer elektrochemischen Oxidation der O^{2-} -Ionen

Ein Mechanismus, der über die elektrochemische Oxidation der O^{2-} -Ionen abläuft, wurde Kawada et al. [19] sowie Mizusaki et al. [20, 21] vorgeschlagen:



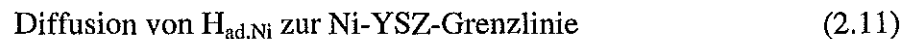
Von Mizusaki et al. wird der zweite Reaktionsschritt, unter Annahme einer höheren Oberflächenkonzentration von Wasser, in



aufgespalten.

Es wird angenommen, daß die chemische Reaktion zwischen Wasserstoff und dem adsorbierten Sauerstoffatom die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt.

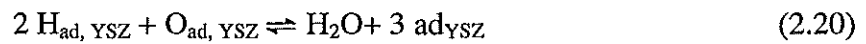
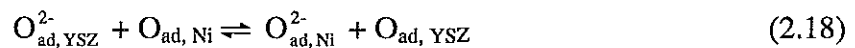
Zusätzlich schlagen Mizusaki et al. noch einen parallelen Reaktionsweg zu Gl. (2.8) und (2.9) mit anderen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten vor (diese Schritte werden als Alternative zu Gl. (2.7) ebenfalls von Kawada et al. formuliert):



Hier kann nach den Autoren sowohl die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an der Dreiphasengrenzlinie als auch die Diffusion von Wasserstoff auf der Ni-Oberfläche zur Dreiphasengrenzlinie als geschwindigkeitsbestimmend angenommen werden.

Mit diesen Gleichungssystemen lassen sich die experimentell ermittelten Reaktionsordnungen von Wasser, Wasserstoff sowie Sauerstoff beschreiben.

Ein komplizierterer Mechanismus, der über die elektrochemische Oxidation der O^{2-} -Ionen abläuft, wurde von Jiang [22] aufgestellt. Er berücksichtigt die Beobachtung, daß die Erhöhung des Wasserpartialdrucks auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation steigert. In dem Mechanismus wird als mögliche Erklärung die durch diesen Partialdruck beeinflusste Bildung von adsorbierten Sauerstoffatomen auf der Nickel-Oberfläche gegeben:



Nach diesem Mechanismus wird ein auf der Ni-Oberfläche adsorbiertes O^{2-} -Ion elektrochemisch zu einem adsorbierten Sauerstoffatom oxidiert. Dieses reagiert auf der Nickel- oder YSZ-Oberfläche chemisch mit einem adsorbierten Wasserstoffatom zu Wasser. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird durch die Wasserkonzentration im Brenngas bestimmt, da die Konzentration von $O_{ad, Ni}$ durch die dissoziative Wasserspaltung (Gl. (2.14)) beeinflusst wird.

Reaktionsmechanismen mit einer intermediären Oxidation des Nickels

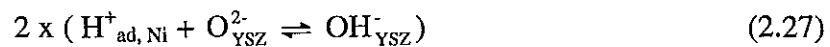
Setoguchi et al. [23] nehmen eine elektrochemische Oxidation des Nickels mit nachfolgender NiO-Bildung an:



Mechanismen mit einer direkten elektrochemischen Oxidation von Wasserstoff

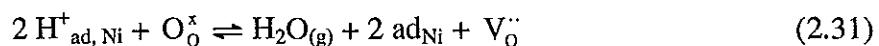
Für Mechanismen, die die direkte elektrochemische Oxidation von Wasserstoff als Teilschritt beinhalten, gibt es mehrere Vorschläge.

Basierend auf der Interpretation von Impedanzspektren wurde von Dees et al. [24] sowie von Mogensen und Lindegaard [25] der folgenden Mechanismus postuliert:



Es wird angenommen, daß der Protonentransfer vom Ni auf die YSZ-Oberfläche (Gl. (2.26)) langsam ist und zusammen mit der Wasserbildungsreaktion die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt. Demnach wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Länge der Dreiphasengrenzlinie mitbestimmt. Aus den Impedanzspektren wird geschlossen, daß die Diffusion von $\text{H}_{\text{ad, Ni}}^+$ hinreichend schnell ist und die Reaktionsgeschwindigkeit nicht verlangsamt.

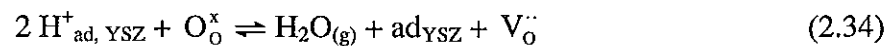
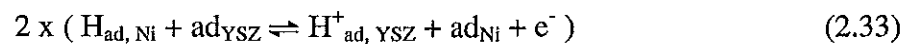
Von Holtappels [3] wird vorgeschlagen, daß Wasserstoff dissoziativ auf der Nickel-Oberfläche adsorbiert und dort anschließend elektrochemisch oxidiert wird. Die Wasserbildung findet durch die Reaktion des gebildeten Protons und dem Elektrolytsauerstoff statt:



Im Temperaturbereich von 725 bis 845 °C ist der elektrochemische Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Bei Temperaturen oberhalb von 845 °C wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch die Wasserbildung und –desorption mitbestimmt.

Aus der Analyse der Impedanzspektren wird geschlossen, daß auch Wasserstoffatome in der Nickel-Phase absorbiert werden und als Zwischengitterwasserstoff zur Zweiphasengrenzlinie Ni/YSZ diffundieren. Dort werden die Wasserstoffatome ebenfalls elektrochemisch in Gegenwart des Elektrolytsauerstoffs oxidiert und halten sich in der Nähe der Sauerstoffionen entweder als Zwischengitterionen auf oder bilden Hydroxide. Der Abtransport der gebildeten Protonen bzw. Hydroxidionen aus dem Bereich der Zweiphasengrenze zur Dreiphasengrenze ist allerdings so langsam, daß dieser Beitrag zwar als Diffusionsprozeß in den Impedanzspektren, nicht jedoch in den stationären Strom-Überspannungskurven beobachtet werden kann.

Aaberg et al. [26] schlagen einen ähnlichen Mechanismus vor:



In diesem findet der dritte Teilschritt, die Wasserbildungsreaktion, jedoch nicht auf der Nickel-, sondern auf der YSZ-Oberfläche statt. Es wird angenommen, daß dieser Schritt für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Der letzte Teilschritt läuft parallel zum zweiten ab, leistet jedoch zum faradayschen Strom nur einen unbedeutenden Beitrag. Die potentialabhängig im auf einem Zwischengitterplatz im YSZ gelösten Protonen H_{i}^+ können möglicherweise die in den Impedanzspektren beobachteten hohen Kapazitäten erklären.

2.2.2 Kinetische Kenndaten der Wasserstoffreaktion

Im folgenden sollen kinetische Kenndaten, d.h. die Reaktionsordnungen m und die Aktivierungsenergien E_{a} , diskutiert werden, die für eine verfeinerte kinetische Analyse des Reaktionsverlaufs eine wichtige Rolle spielen können. Grundsätzlich beziehen sich diese aus den Halbzellenmessungen, d.h. Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren ermittelten Größen auf die Gesamtgeschwindigkeit der Elektrodenreaktion. Da sie von der Geschwindigkeit mehrerer Reaktionsteilschritte sowie von der Mikrostruktur der Elektrode abhängen, können die Kenngrößen demnach in der Regel nicht auf einen einzelnen Elementarschritt bezogen werden. Aus diesem Grund werden sie als „scheinbare“ Größen bezeichnet [27, 28].

Die Formulierungen der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte basieren zum Teil auf den ermittelten Reaktionsordnungen m für Wasserstoff und Wasser. In Tab. 2.1 und Tab. 2.2 werden diese, an strukturell unterschiedlichen Elektroden ermittelten Größen, für die Wasserstoffoxidation bzw. für die Wasserstoffentwicklung gegenübergestellt.

Tab. 2.1 Reaktionsordnungen m von Wasserstoff und Wasser für die Wasserstoffoxidation an Nickel-Elektroden auf YSZ-Elektrolyten

m_{H_2}	Bedingungen	m_{H_2O}	Bedingungen	Literaturstelle
Nickel-Streifen-Elektroden				
1	$P_{H_2O}=10^2-10^3$ Pa 750 °C	0	$P_{H_2}=10^2-10^4$ Pa 750 °C	[20]
1.2 0.8	700 °C, $P_{H_2O}=10^3$ Pa 750 °C, $P_{H_2O}=10^3$ Pa	-0.5	$P_{H_2}=10^3-10^4$ Pa 700 – 750 °C	[29]
Nickel-Cermet-Elektroden				
0.5 0.6 – 0.1	$p_{H_2O} = 5 \cdot 10^3$ Pa 725 °C 950 °C, $m_{H_2} = f(\eta)$	0 < 0	725 °C 950 °C	[3]
0.5	1000 °C	0	1000 °C	[26]

Tab. 2.2 Reaktionsordnungen m von Wasserstoff und Wasser für die Wasserstoffentwicklung an Nickel-Elektroden auf YSZ-Elektrolyten

m_{H_2}	Bedingungen	m_{H_2O}	Bedingungen	Literaturstelle
Nickel-Streifen-Elektroden				
0	Streifen-Elektrode $P_{H_2O}=10^2-10^3$ Pa 700 °C	0.5	Streifen-Elektrode $P_{H_2}=10^2-10^4$ Pa 700 °C	[20]
-0.2	Streifen-Elektrode $P_{H_2O}=10^2-10^3$ Pa 700 – 750 °C	0.5	Streifen-Elektrode $P_{H_2}=10^3 - 10^4$ Pa 700 – 750 °C	[29]
Nickel-Cermet-Elektroden				
0 0	Cermet 725 °C 950 °C	1 – 0.3 0.6	Cermet, $p_{H_2} = 4.8 \cdot 10^4$ Pa 725 °C, $m_{H_2O} = f(\eta)$ 950 °C	[3]

Wie bei den bereits diskutierten Reaktionsmechanismen, zeigen sich auch hier - insbesondere bei der Wasserstoffoxidation – zum Teil deutliche Abweichungen in den Ergebnissen. Diese sind neben Unterschieden in den experimentellen Bedingungen wie Temperatur-, Partialdruck- und Potentialbereich möglicherweise, wegen der unterschiedlichen Morphologie der Elektroden, auch auf eine andere Reaktionskinetik an den photolithographisch hergestellten Nickel-Streifen und den Nickel-Cermet-Elektroden auf dem YSZ-Elektrolyten, zurückzuführen.

Die Aktivierungsenergien E_a für die Wasserstoffoxidation bzw. für die Wasserstoffentwicklung sind ebenfalls wichtige reaktionskinetische Meßgrößen. Gibt es einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Kette der Elementarreaktionen, so werden deren Größen maßgeblich von den Aktivierungsenergien dieses Schrittes bestimmt. In den nachstehenden Tab. 2.3 und Tab. 2.4 sind die aus der Auswertung von Strom-Überspannungskurven und von Impedanzspektren am Ruhepotential wiederum an strukturell unterschiedlichen Nickel-Cermet-Elektroden gemessenen Größen gegenübergestellt:

Tab. 2.3 Aktivierungsenergien E_a für die Wasserstoffoxidation bzw. -entwicklung an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden (aus Strom-Überspannungskurven)

$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ (H_2 -Oxidation)	Bedingungen	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ (H_2 -Entwicklung)	Bedingungen	Literaturstelle
130 110	Cermet 725 – 845 °C 845 – 950 °C ($p_{\text{H}_2}=48 \text{ kPa}$ $p_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ kPa}$)	87 87 – 40 ($E_a = f(\eta)$)	Cermet 725 – 845 °C 845 – 950 °C ($p_{\text{H}_2}=48 \text{ kPa}$ $p_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ kPa}$)	[3]

Tab. 2.4 Aktivierungsenergien E_a der Wasserstoffreaktion an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden aus Impedanzspektren am Ruhepotential der Zelle

$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	Bedingungen	Literaturstelle
155	Punktelektrode 700 – 1000 °C $p_{\text{H}_2} = 90 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5.5 \text{ kPa}$	[30]
77	Cermet 850 – 1000 °C $p_{\text{H}_2} = 97 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ kPa}$	[31], [32]
130 – 150	Cermet 725 – 845 °C $p_{\text{H}_2} = 19 – 48 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5 – 12 \text{ kPa}$	[3]

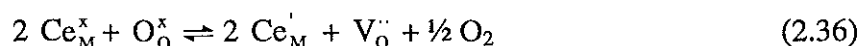
Aus der Auswertung der Strom-Überspannungskurven bei höheren Überspannungen lassen sich die Aktivierungsenergien der Wasserstoffoxidation sowie der Wasserstoffentwicklung getrennt voneinander ermitteln. Die letztere liegt nach [3] um mindestens 20 kJ/mol niedriger als die der Wasserstoffoxidation.

Die Aktivierungsenergien am Ruhepotential der Zelle sind aus den Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode aus der Temperaturabhängigkeit des reziproken Polarisationswiderstands ermittelt. Diese Analyse bedingt die Mischung der Widerstände der anodischen und kathodischen Teilreaktion. Die großen Unterschiede in den Ergebnissen könnten wiederum, neben unterschiedlichen Meßparametern, auf die unterschiedliche Morphologie der Elektroden zurückzuführen sein.

2.2.3 Kinetik an Nickel/CeO₂-Cermet-Elektroden

Die bisher genannten Arbeiten beziehen sich auf kinetischen Untersuchungen an Nickel/YSZ-Cermets. Für Nickel/CeO₂-Cermets liegen weit weniger detaillierte Untersuchungen vor, obwohl Takahashi [33] bereits vor mehr als 30 Jahren zeigen konnte, daß an CeO₂-Cermet-Anoden im Vergleich zu YSZ-Cermets höhere Stromdichten gemessen werden. Erklärt werden kann diese Beobachtung durch die, relativ zu YSZ, hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit. Daß solche Elektroden die herkömmlichen Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden nicht ersetzt haben, liegt wohl vor allem an der deutlichen Volumenänderung des CeO₂ bei der Reduktion bzw. Oxidation der Elektrode [34]. Diese kann dazu führen, daß sich die Elektrode vom YSZ-Elektrolyten ablöst und die Zelleistung stark abnimmt.

Die Einführung einer elektronischen Leitfähigkeit im Ionengitter [35] wird unter reduzierenden Bedingungen durch die Bildung von Überschußelektronen erklärt, die durch den Valenzwechsel des Ce entstehen:



Für Samarium-dotierte Ceroxid (SDC)-Cermets wurde eine hohe katalytische Aktivität, insbesondere bei tiefen Temperaturen gemessen [14]. Die Aktivierungsenergie der Nickel-SDC-Cermets am Ruhepotential liegt mit ca. 50 kJ/mol deutlich niedriger als an Nickel-YSZ-Cermets (s. Tab. 2.4). Ein direkter Vergleich von Polarisationswiderständen zwischen Ni-YSZ- und Ni-SDC-Cermets zeigt, daß die Überspannungen an der CeO₂-Elektrode bei gleicher Mikrostruktur der Elektrode um mehr als die Hälfte niedriger sind [23].

Die anodische Überspannung wird auch durch das Aufbringen einer dünnen, porösen Yttrium-dotierten CeO₂ (YDC)-Schicht zwischen dem YSZ-Elektrolyten und der Nickel-YSZ-Elektrode, im Vergleich zu Proben ohne YDC-Zwischenschichten, deutlich reduziert

[13]. Von den Autoren wird ebenfalls angenommen, daß die Mischleitfähigkeit (elektronische und ionische Leitfähigkeit) der YDC-Schicht einen entscheidenden Einfluß auf die Kinetik der Wasserstoffoxidation ausübt.

Für die kathodische Wasserstoffentwicklung an Ceroxid-dotiertem YSZ wurde mit Ni-Punktelektroden der Einfluß des CeO_2 untersucht [36]. Es wurden Festelektrolyte mit kubischer Fluoridstruktur des Typs $(0.91 \text{ ZrO}_2 - 0.9 \text{ Y}_2\text{O}_3)_{1-x} \text{CeO}_{2x}$ hergestellt. Die Stromdichten liegen bei $x = 0.2$ um eine Größenordnung höher als bei undotiertem YSZ ($T = 850^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0.25$). Dies steht im Einklang mit der Annahme, daß die Ceroxid-Oberfläche eine aktive Fläche für die Wasserreduktion, wahrscheinlich durch die Einführung einer elektronischen Leitfähigkeit auf der Elektrolytoberfläche, darstellt.

Die Reaktionsordnungen für H_2O betragen im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit vom Ce-Gehalt zwischen 1.9 und ca. 0.3 ($T = 850^\circ\text{C}$). Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffentwicklung fällt zwischen 750°C und 900°C von 193 kJ mol^{-1} ($x = 0$) auf 125 kJ mol^{-1} ($x = 0.2$) ab. Zwischen 1000°C und 900°C bleibt sie hingegen konstant bei 87 kJ mol^{-1} . Die Aktivierungsenergien an reinem YSZ liegen zwar höher als die an YSZ-Cermet-Elektroden gemessenen Werte (Tab. 2.3), doch wie schon für die Wasserstoffoxidation [13, 14] wird die Tendenz bestätigt, daß sie sich bei Zusatz von CeO_2 reduzieren. Dieses Resultat spielt eine wichtige Rolle bei den Bemühungen, die Betriebstemperatur der SOFC zu reduzieren, um die Kosten der Peripherie zu senken und die Lebensdauer der Stackkomponenten zu erhöhen [37, 38, 39].

2.3 Elektrodenalterung

Für die Kommerzialisierung der SOFC ist es wichtig, daß diese ein stabiles Langzeitverhalten ohne wesentliche Abnahme der Leistung zeigt. In der Literatur sind, wegen der notwendigen zeitintensiven Langzeitexperimente, nur wenige Untersuchungen zur Alterung von Nickel-Cermet-Anoden veröffentlicht.

Die Alterungsursachen können in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Elektroden-Elektrolyt-Delamination

Eine Ablösung der Elektrode vom Elektrolyten kann bei weniger gut angepaßten Ausdehnungskoeffizienten oder wegen einer schlechten Haftung der beiden Schichten aufeinander insbesondere beim thermischen Zyklieren erfolgen.

2. Bildung neuer Festkörperphasen

Durch Segregation oder durch den Eintrag von Verunreinigungen über das Brenngas kann es hauptsächlich an den Korngrenzen zur Bildung neuer Festkörperphasen mit unbekannten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften kommen [40].

Insbesondere Siliziumoxid sammelt sich an den Korngrenzen und bildet gläserne „Taschen“, die die Mobilität der $O_O^\times$ vermindern [41], [42].

3. Änderung der Mikrostruktur

Agglomeration der Nickel-Partikel [43] und Nickel-Transport [44]

Die Nickel-Teilchen sind in der Elektrode fein verteilt, um eine möglichst lange Dreiphasengrenzlinie zu erzielen. Dies führt jedoch dazu, daß auch die freie Oberflächenenergie groß ist und somit eine Triebkraft zur Koagulation der Partikel vorliegt. Gleichfalls besteht bei den hohen Betriebstemperaturen eine Tendenz zur Verdampfung des Nickels bzw. von Nickelverbindungen. Thermodynamische Rechnungen zeigen, daß insbesondere die Nickelhydroxide $NiOH$ und $Ni(OH)_2$ einen vergleichsweise hohen Dampfdruck aufweisen, der mit der Temperatur sowie mit dem Wasserpartialdruck im Brenngas weiter ansteigt. Durch diese Bildung von flüchtigen Nickel-Verbindungen wird die Nickel-Mobilität in den Poren des Cermets erhöht. Diese Verbindungen können entweder mit dem Brenngasstrom konvektiv aus der Zelle heraus transportiert werden oder das Nickeln Kornwachstum beschleunigen. Sowohl der Nickel-Transport als auch das Sintern des Nickels führen zu einem Verlust an aktiver Elektrodenoberfläche durch die Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie und zu einer verringerten Leitfähigkeit der Elektrode.

Eine Verschlechterung der elektronischen Leitfähigkeit in der oberen Elektrodenschicht kann auch zu einer Erhöhung der Kontaktwiderstände zwischen Stromabnehmer und Elektrode führen, woraus ein erhöhter ohmscher Innenwiderstand des Stacks resultiert.

Die Vergrößerung der Nickel-YSZ-Elektrode kann mit Hilfe eines „Transmission Line Analog“-Modells beschrieben werden. Als Ergebnis erhält man die Änderung des Polarisationswiderstands der Elektrode mit der Zeit [45]. Die Änderung der chemisch aktiven Dreiphasengrenzlinie durch das spontane Sintern von Nickel-Teilchen wurde auch mit einem korrelierten Perkulationsmodell beschrieben. Die Stärke der Degradation hängt nach diesem Modell stark von der Mikrostruktur der Elektrode ab. Daraus ergeben sich Hinweise zur Optimierung der Anodenstruktur [46].

Schrumpfung der Anode [47]

Das Sintern des Nickels führt neben der Verkleinerung der Oberfläche zu einer Volumenkontraktion. Aus diesem Grund kann die gesamte Anode schrumpfen, wenn neben dem YSZ auch ein Teil des Nickels das Stützgerüst für die Poren bildet. Eine solche Schrumpfung führt zu mechanischen Spannungen innerhalb der Anode, der Abnahme der Gasdurchlässigkeit in den Poren und zum Anstieg des Kontaktwiderstands Elektrode/Stromkollektor.

Rißbildung [48]

Durch thermisches Zyklieren der Zelle kann es zu Rißbildungen in der Cermet-Struktur kommen, wodurch die Kontaktfläche Nickel/YSZ kleiner wird.

3 Methoden zur Charakterisierung der Alterung und Experimentelles

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen, mikrostrukturellen und elementaranalytischen Methoden sowie der experimentelle Aufbau beschrieben, mit denen die Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode untersucht wird. Die elektrochemischen *in-situ* Meßverfahren (Kap. 3.1) dienen dazu, den Grad der Degradation während des Betriebs der Meßprobe zu quantifizieren. Die mikroskopischen und analytischen *ex-situ* Methoden (Kap. 3.2) erlauben es, Veränderungen der Zusammensetzung und des Gefüges der Meßprobe zu quantifizieren. Aus der Synthese dieser Ergebnisse werden die möglichen Alterungsursachen ermittelt. In Kapitel 3.3 wird die Präparation und Geometrie der Meßproben (SOFC-Flachzellen) erläutert. Die Hochtemperaturmeßzelle, mit der die elektrochemischen Messungen an diesen Proben durchgeführt wurden, wird in Kapitel 3.4 im Hinblick auf die besonderen Anforderungen bezüglich der Temperaturen und der Elektrotechnik beschrieben. Anschließend wird in Kapitel 3.5 auf den Versuchsstand eingegangen, in den die Meßzelle integriert wurde.

3.1 Elektrochemische Meßverfahren

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Wasserstoffreaktion werden Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren aufgenommen sowie Abschaltmessungen durchgeführt. Aus der Analyse dieser Messungen erhält man die kinetischen Kenngrößen der Elektrodenreaktionen. Diese sind die Austauschstromdichte j_0 , die Durchtrittsfaktoren α , der prä-exponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_a , die Reaktionsordnungen m , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen k_i und die maximalen Oberflächenkonzentrationen $\Gamma_{\max}$ der Reaktionszwischenprodukte. Mit Hilfe dieser Größen wird aus Messungen an ungealterten Elektroden in Kap. 5 ein Reaktionsmechanismus abgeleitet. Aus einem Vergleich der Kenngrößen an ungealterten und gealterten Nickel-Cermet-Elektroden werden in Kombination mit mikrostrukturellen und elementaranalytischen Untersuchungsmethoden in den Kapiteln 4 und 6 Ursachen für die Elektrodendegradation ermittelt.

Die elektrochemischen Messungen werden an SOFC-Flachzellen in einer Pseudo-4-Elektrodenanordnung [49] durchgeführt, d.h. neben der Arbeits- und Gegenelektrode, sind sowohl auf der Brenngas- als auch auf der Luftseite jeweils eine Referenzelektrode auf dem Elektrolyten aufgebracht (Abb. 3.1). Dadurch können die beiden Halbzellen getrennt voneinander elektrochemisch charakterisiert werden.

Aufgrund des verwendeten sehr dünnen Festelektrolyten ist es experimentell bisher nicht möglich, die Referenzelektroden über eine Haber-Luggin-Kapillare an den Elektrolyten dicht vor der Elektrodenoberfläche anzukoppeln. Das Prinzip der Potentialmessung über seitlich an den stromdurchflossenen Elektroden aufgebrachtene Referenzelektroden ist, daß über diese Äquipotentiallinien im Elektrolyten zwischen Arbeits- und Gegenelektrode erfaßt werden. Dies ist möglich, weil sich an den Rändern der Elektroden die Stromlinien krümmen und somit auch die zwischen den Elektroden parallel verlaufenden Äquipotentiallinien gebogen werden. Das Potential der Referenzelektrode wird durch die Strom- und Potentialverteilung zwischen den Elektroden bestimmt [50]. Der Verlauf der Äquipotentiallinien ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt:

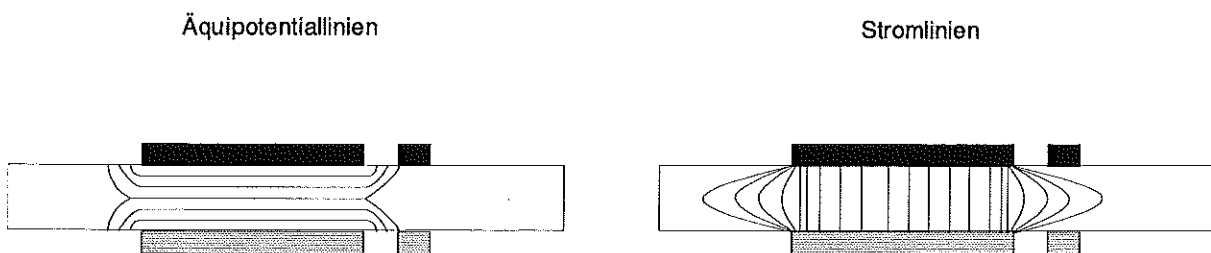


Abb. 3.1 SOFC-Flachzelle mit schematisch dargestelltem Verlauf der Äquipotentiallinien und Stromlinien im Elektrolyten [51]

Die gemessene Spannungsdifferenz ΔU zwischen den Stromabnehmernetzen der Arbeits- und Referenzelektrode berechnet sich nach

$$\Delta U = \eta_{AE} + \Delta U_0 + (j \cdot R_{\Omega}) \quad (3.1)$$

aus der Summe der Überspannung an der Arbeitselektrode η_{AE} , der Spannungsdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode im Gleichgewicht ΔU_0 und dem ohmschen Spannungsabfall ($j R_{\Omega}$). Der ohmsche Widerstand R_{Ω} setzt sich aus dem Kontaktwiderstand zwischen Stromabnehmer und Elektrode sowie dem spezifischen Widerstand der Elektrode sowie des Elektrolyten zusammen.

Bei einer symmetrischen Meßanordnung mit Referenzelektroden [52], die an den Seiten der stromdurchflossenen Elektroden liegen, muß der Versatz der gegenüberliegenden stromdurchflossenen Elektroden möglichst klein gehalten werden. Modellrechnungen und -experimente zeigen, daß bereits eine gegenseitige Verschiebung der Elektroden im Bereich der Elektrolytschichtdicke wegen des veränderten Verlaufs der Äquipotentiallinien im Elektrolyten zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen kann. Dies hat zur Folge, daß, von der Position der Referenzelektroden betrachtet, an der Elektrode mit der überstehenden

Kante prinzipiell zu geringe und an der gegenüberliegenden Elektrode prinzipiell zu hohe Potentiale bzw. Überspannungen gemessen werden [53]. Bei SOFC-Flachzellen mit ca. 100 bis 200 μm dicken Elektrolyten können Kanteneffekte daher eine wichtige Rolle spielen, während bei dickeren Elektrolyt-Pellets mit Schichtdicken von einigen Millimetern diese Effekte vernachlässigt werden können [54, 55].

Neuere Berechnungen und elektrochemische Messungen an siebgedruckten Flachzellen zeigen allerdings, daß auch bei einem Versatz der Elektroden um 100 μm bei einem etwa 125 μm dicken Elektrolyten der Meßfehler gering sein kann [3, 56]. Berücksichtigt wurde bei den Modellrechnungen erstmals die abnehmende Dicke der Elektroden an deren Kanten und die Tatsache, daß die spezifische elektronische Leitfähigkeit der Nickel-Cermet-Elektroden um etwa eine Größenordnung höher liegt als die der Lanthanmanganit-Elektroden.

Bei den in dieser Arbeit vermessenen Proben flachen die siebgedruckten Elektroden an den Kanten ebenfalls ab. Zudem wurde bei der Präparation besonderes Augenmerk auf die Minimierung des Kantenversatzes der gegenüberliegenden stromdurchflossenen Elektroden gerichtet. Da sich in den elektrochemischen Messungen zeigt, daß die Eigenschaften der vermessenen Nickel-Cermet-Elektroden vergleichbar sind (vgl. Kap. 5), kann die Zuverlässigkeit der Messungen in der beschriebenen Meßanordnung bestätigt werden.

Die Strom-Spannungskurven beinhalten nach Gl. (3.1) neben den Beiträgen der Elektrodenreaktionen die Spannungsverluste durch die ohmschen Widerstände R_{Ω} in der Meßanordnung. Um die Strom-Überspannungskurven zu erhalten, wird der Beitrag des ohmschen Spannungsabfalls gemessen und von der Spannungsdifferenz ΔU in jedem Punkt der Strom-Spannungskurve subtrahiert. Den ohmschen Widerstand R_{Ω} erhält man aus der Analyse von Impedanzspektren oder Abschaltmessungen. Beide Messungen leisten zudem wichtige Beiträge zur Aufklärung der Reaktionskinetik sowie zur Analyse der Alterungsprozesse.

3.1.1 Impedanzmessungen

Die Impedanz Z ist der Quotient aus der komplexen Spannung und dem komplexen Strom:

$$Z = U / I \quad (3.2)$$

Sie ist eine frequenzabhängige, komplexe Größe, wenn durch Kapazitäten bzw. Induktivitäten im Stromkreis das Wechselstrom- gegenüber dem Wechselspannungssignal phasenversetzt ist [57]. Die Größe dieser Phasenverschiebung wird durch den Phasenwinkel φ charakterisiert:

$$Z = \frac{|U| e^{j(\omega t + \varphi)}}{|I| e^{j\omega t}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (3.3)$$

An Nickel-Cermet-Elektroden entstehen Kapazitäten durch Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht, sowie durch die Adsorption von Reaktionszwischenprodukten an den aktiven Oberflächen. Letztere werden als Pseudokapazitäten bezeichnet. Wegen der Kopplung der Kapazitäten an die Widerstände der Elektrodenreaktionen, ist der Polarisationswiderstand R_P einer Elektrode ein komplexer Widerstand und kann von den reellen ohmschen Widerständen R_Ω separiert werden.

In Abb. 3.2 wird ein Impedanzspektrum der Nickel-Cermet-Elektrode in der komplexen Zahlenebene (Nyquist-Darstellung) und in der komplementären Bode-Darstellung gezeigt:

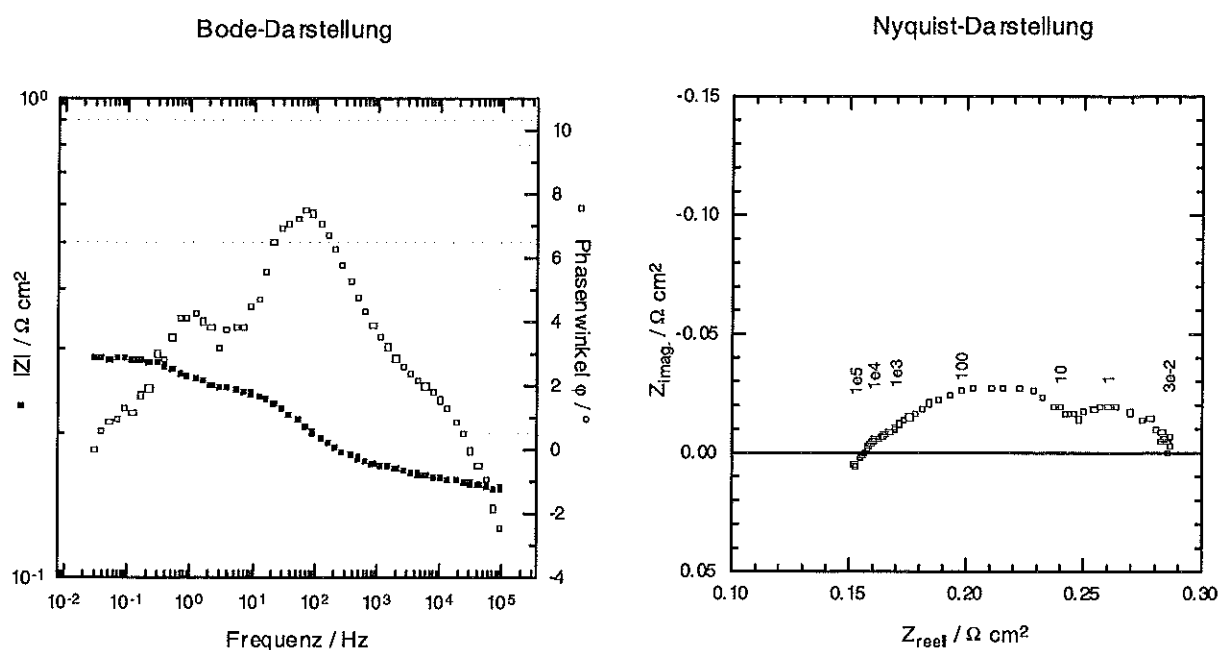


Abb. 3.2 Bode- und Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums der Nickel-Cermet-Elektrode bei $p_{H_2} = 0.2$ bar, $p_{H_2O} = 0.04$ bar, $p_{Ar} = 0.76$ bar und $T = 950$ °C am Gleichgewichtspotential der Zelle. Die Zahlen in der Nyquist-Darstellung geben die Frequenzen der Meßpunkte an

Die Spektren zeigen, daß bei hohen Frequenzen ein positiver, induktiver Beitrag zum Imaginärteil der Gesamtimpedanz Z_{imag} vorliegt. Diese resultieren bei niederohmigen Systemen mit langen Zuleitungen vor allem aus Kabelinduktivitäten. Zu niedrigen Frequenzen hin treten negative, kapazitive Beiträge auf, die der Wasserstoffreaktion an der Elektrode zugeordnet werden. Offenbar leisten mindestens drei Prozesse, die in der Nyquist-Darstellung als abgeflachte Halbkreise zu erkennen sind, einen Beitrag zu dieser Reaktion. Der reale Hochfrequenzwiderstand R_Ω , der bei hohen Frequenzen im Idealfall gemessen wird, wenn die imaginäre Impedanz Z_{imag} bzw. der Phasenwinkel φ null beträgt, wird durch die hochfrequenten induktiven Beiträge leicht verfälscht. Die Größe des Polarisationswiderstands

der Elektrode ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Widerstand am niederfrequenten Schnittpunkt mit der reellen Achse und dem tatsächlichen ohmschen Widerstand R_Ω .

Um die Größe der einzelnen Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten, die zur Gesamtimpedanz beitragen zu bestimmen, wird die Frequenzabhängigkeit der Impedanz mit einem elektrotechnischen Ersatzschaltbild [58] beschrieben und in einem NNLS-Fit mit dem Programm EQUIVCRT.COM [59] an die Meßdaten angepaßt (s. Kap. 5.3). Als Ergebnis erhält man den ohmschen Widerstand R_Ω sowie die Größen weiterer Komponenten des Ersatzschaltbilds, die einen Beitrag zur Aufklärung der Reaktionskinetik an der Elektrode leisten können. Die Strom-Spannungskurven werden mit dem auf diese Weise am Gleichgewichtspotential der Zelle gewonnenen Hochfrequenzwiderstand R_Ω iR-korrigiert. Um die abgeflachten Halbkreise in der Nyquist-Darstellung beschreiben zu können, wird das Constant Phase Element CPE als mathematische Hilfsgröße eingeführt. Die Impedanz dieses Elementes ist mit der Größe des Elements Y_0 und dessen Exponenten n definiert als:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (i\omega)^n} \quad (3.4)$$

Bei nicht-abgeflachten Halbkreisen ist $n = 1$ und das Frequenzverhalten dieses Elements entspricht dem einer Kapazität.

In der Nyquist-Darstellung entspricht die Frequenz im Scheitelpunkt eines Halbkreises der Relaxationsfrequenz mindestens eines Elektrodenprozesses. Die Scheitelpunktfrequenz f_{sp} bzw. dessen Zeitkonstante τ berechnet sich nach

$$f_{sp} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi n \sqrt{R Y_0}} \quad (3.5)$$

aus dem Prozeßwiderstand R , dem Constant Phase Element Y_0 und dessen Exponenten n . In der komplementären Bode-Darstellung, in der der Betrag der Impedanz bzw. der Phasenwinkel gegen die Frequenz aufgetragen ist, können die Scheitelpunktfrequenzen der Zeitkonstanten an den Maxima des Phasenwinkels abgelesen werden.

Die Degradation einer Elektrode kann mit Hilfe der Impedanzspektren anhand von Veränderungen der Größen des Polarisationswiderstands bzw. der Widerstände der einzelnen Elektrodenprozesse, deren Relaxationsfrequenzen sowie des ohmschen Vorwiderstands quantifiziert werden. Die Größen der Widerstände, die zum Polarisationswiderstand beitragen, geben ein direktes Maß für die Elektrodenalterung (s. Kap. 4 und 6.2.2). Die Zeitkonstanten τ lassen Aussagen über den Alterungsprozeß der Elektrode zu. So wurde aus der Analyse von Impedanzspektren an Nickel-Cermet- sowie Lanthanmanganit-Elektroden

geschlossen, daß konstante Scheitelpunktfrequenzen auf eine unveränderte Mikrostruktur der Elektrode hinweisen, wohingegen bei einer veränderten Mikrostruktur sich auch die Zeitkonstanten ändern [48]. Der ohmsche Widerstand kann bei unverändertem Elektrolytwiderstand und Haftung der Elektrode auf dem Elektrolyten Aufschlüsse über die Güte der Kontaktierung zwischen Stromabnehmer und Elektrode liefern (s. Kap. 4).

Neben der Verwendung von Ersatzschaltbildern kann die Beschreibung der Impedanzspektren sowie der Strom-Überspannungskurven auch durch Differentialgleichungen erfolgen, die aus einem Reaktionsmechanismus abgeleitet werden. Die Alterung wird in diesem Ansatz an der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen sowie der aktiven Elektrodenoberflächen quantifiziert. Dieses Vorgehen wird in Kapitel 5.4 beschrieben.

3.1.2 Abschaltmessungen

Die Abschaltmessungen wurden ergänzend zur Aufnahme der Impedanzspektren durchgeführt, um die iR-Korrektur bei hohen Stromdichten zu überprüfen, da der ohmsche Vorwiderstand aufgrund der Gleichstrombegrenzung des Impedanzmeßgeräts nur bis 3 A (0.58 A cm^{-2}) bestimmt werden kann. Die Stromabschaltung wurde unter Variation der Stromdichten vorgenommen und die erhaltenen ohmschen Spannungsabfälle können mit den Ergebnissen aus den Impedanzspektren verglichen werden (s. Kap. 5.2.1).

Bei Abschaltmessungen wird der Stromfluß mit Hilfe eines Quecksilber-Relais (Schaltzeit: $2 \mu\text{s}$) kurzzeitig unterbrochen und die Spannungsdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode als Funktion der Zeit mit einem Speicheroszilloskop detektiert. Der gemessene Spannungsabfall setzt sich aus einem ohmschen und einem kapazitiven Anteil zusammen. Der erste fällt linear im Zeitbereich unterhalb einer Mikrosekunde ab, der zweite zeitlich anschließend im Millisekundenbereich. In Abb. 3.3 ist der Spannungs-Zeit-Verlauf als Antwortsignal der Stromunterbrechung dargestellt.

Aus dem ohmschen Spannungsabfall wird über das ohmsche Gesetz der ohmsche Widerstand R_{Ω} berechnet. Aus dem weiteren Verlauf der Kurve lassen sich die Doppelschichtkapazität C_D sowie die Durchtrittsüberspannung η_d bestimmen [60], falls der Ladungsdurchtritt für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend und die Zeitkonstante für die Entladung der elektrolytischen Doppelschicht sehr viel kleiner als die für den Abfall der Durchtrittsüberspannung η_D ist. Nach dem Abfall der ohmschen Widerstandspolarisation fällt bei $t=t'$ (beginnende Krümmung der Kurve) die Spannung über der Doppelschicht ab. Aus der Tangente der Potentialkurve zu diesem Zeitpunkt kann die Größe der Doppelschichtkapazität berechnet werden. Die Durchtrittsüberspannung läßt sich aus der Extrapolation der Kurve auf $t=t'$ nach vollständiger Entladung der Doppelschicht bestimmen.

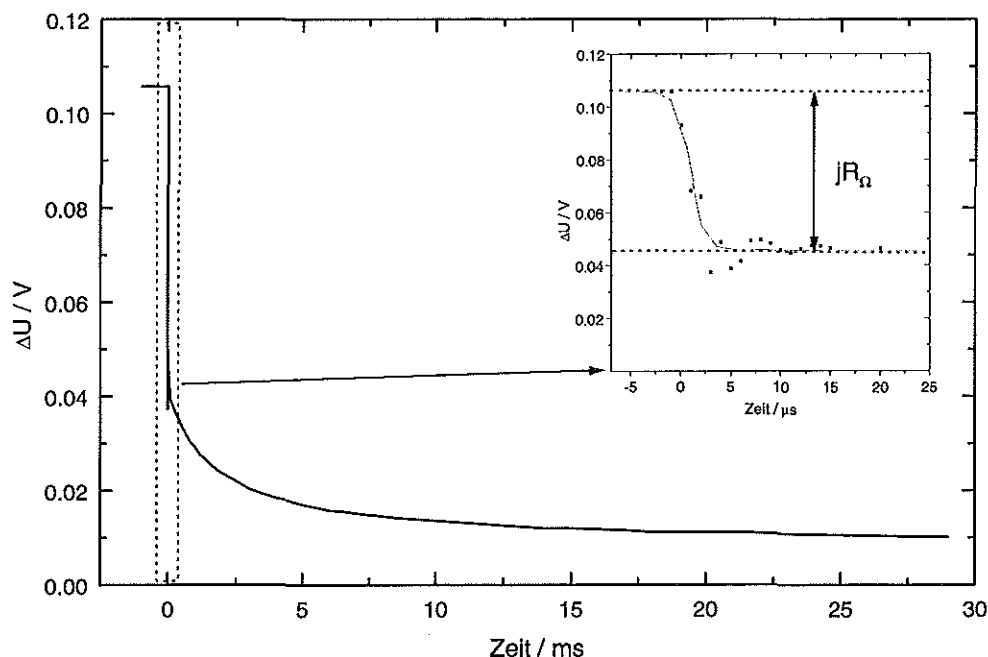


Abb. 3.3 Zeitabhängigkeit des Spannungsabfalls an der Nickel-Cermet-Elektrode bei Strom-Abschaltmessungen von $j = 0.54$ auf $j = 0 \text{ A cm}^{-2}$ unter $p_{\text{H}_2} = 0.45 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.35 \text{ hPa}$ und $T = 945 \text{ °C}$

3.1.3 Strom-Überspannungskurven

Aus der Auswertung der Strom-Überspannungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen und Partialdrücken der Reaktionsgase werden die kinetischen Kenngrößen der Wasserstoff-oxidation und der Wasserstoffentwicklung an der Nickel-Cermet-Elektrode ermittelt. Aus einem Vergleich dieser Größen an ungealterten bzw. gealterten Elektroden sollen mögliche Ursachen der Elektrodendegradation bestimmt werden.

Beschreibung der Potentialabhängigkeit:

Die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion läßt sich durch die Butler-Volmer-Gleichung beschreiben:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_D\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k n F}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (3.6)$$

Die kinetischen Kenngrößen der elektrochemischen Ladungsdurchtrittsreaktion sind nach dieser Gleichung die Austauschstromdichte j_0 und die Durchtrittsfaktoren α . Sie können aus den Näherungslösungen der Gleichung (3.6) bei großen bzw. kleinen Überspannungen erhalten werden [61].

Für große Überspannungen („high field approximation“) ergibt sich unter Vernachlässigung der anodischen bzw. kathodischen Teilreaktion ($j \approx j_-$ bzw. $j \approx j_+$):

$$\log |j| = \log j_0 + \frac{\alpha n F}{2.303 RT} |\eta_D| \quad (3.7)$$

Für kleine Überspannungen („low field approximation“) erhält man über eine Taylor-Reihenentwicklung der Exponentialfunktion:

$$j = j_0 \frac{nF}{RT} |\eta_D| \quad (3.8)$$

Beschreibung der Temperaturabhängigkeit:

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k lässt sich mit dem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Die aus diesem Ansatz erhaltenen kinetischen Kenngrößen sind der prä-exponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_a :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.9)$$

Die Abhängigkeit der Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Ladungsdurchtrittsreaktion vom Elektrodenpotential lässt sich nach der Theorie des aktivierten Komplexes durch die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$, den Ladungsdurchtrittsfaktors α und die Sprungfrequenz $k_B T/h$ beschreiben [62]:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger(U_0) - \alpha n F (U - U_0)}{RT}\right) \quad (3.10)$$

Mit der Definition des Ladungsdurchtrittsfaktors α

$$\alpha = -\frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial U} \right)_{U=U_0} \quad (3.11)$$

erhält man

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\Delta G^\ddagger(U_0) \pm (U - U_0) \left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial U} \right)_{U=U_0} \right) \right] \quad (3.12)^*$$

Aufgrund von experimentellen Befunden, die belegen, daß der Ladungsdurchtrittsfaktor temperaturabhängig oder gleichbedeutend, der prä-exponentielle Faktor potentialabhängig sein kann, wurde formal geschlossen, daß nicht nur die Aktivierungsenthalpie, sondern auch die Aktivierungsentropie potentialabhängig sein kann [63, 64]. Spaltet man daher die freie Aktivierungsenthalpie in einen enthalpischen und entropischen Beitrag auf, so können nach einigen Umformungen der prä-exponentielle Faktor A und die Aktivierungsenergie E_a in Gleichung (3.9) definiert werden als:

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp \left[\frac{1}{RT} (T \Delta S^\ddagger(U_0) \pm \alpha_s n F (U - U_0)) \right] \quad (3.13)^*$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger(U_0) \mp \alpha_H n F (U - U_0) \quad (3.14)^*$$

Hierin sind der enthalpischen Durchtrittsfaktor α_H und der entropische Durchtrittsfaktor α_S analog Gl. (3.11) wie folgt definiert:

$$\alpha_H = \mp \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial U} \right)_{U=U_0} \quad (3.15)^*$$

$$\alpha_S = \pm \frac{T}{nF} \left(\frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial U} \right)_{U=U_0} \quad (3.16)^*$$

Die Summe dieser beiden Faktoren ergibt den Durchtrittsfaktor α :

$$\alpha = \alpha_H + \alpha_S \quad (3.17)$$

Der Durchtrittsfaktor α kann aufgrund dieser Überlegungen auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden [65, 66].

* Das obere Vorzeichen gilt für die Wasserstoffoxidation und das untere Zeichen für die Wasserstoffentwicklung.

Der erste Weg führt über die Auswertung der Überspannungsabhängigkeit der Stromdichte bei fester Temperatur nach Gleichung (3.7). Extrapoliert man die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Durchtrittsfaktoren α auf $T=0$ K, so erhält man den enthalpischen Durchtrittsfaktor α_H . Der entropische Durchtrittsfaktor α_S ist bei einer Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α von null verschieden und läßt sich nach Gl. (3.17) berechnen.

Der zweite Weg führt über die Auswertung der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a nach Gl. (3.14) bzw. des prä-exponentiellen Faktors nach Gl. (3.13). Daraus ergeben sich der enthalpische bzw. der entropische Durchtrittsfaktor. Aus der Summe dieser beiden Größen erhält man mit Gl. (3.17) den Durchtrittsfaktor α .

Die Aktivierungsenergie und der prä-exponentielle Faktor stellen nach Gl. (3.9) ein direktes Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die Alterung der Elektrode kann also an der Änderung dieser Größen direkt abgelesen werden. Wenn allerdings mehrere Reaktionsteilschritte geschwindigkeitsbestimmend sind und die kinetischen Kenndaten auch von der Mikrostruktur der Elektrode abhängen können, ist die Interpretation der Änderung komplex. Da in einem solchen Fall die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein durch die Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmt wird, sind die ermittelten Aktivierungsenergien und Durchtrittsfaktoren als scheinbare Größen zu bezeichnen. Die Aktivierungsenergien und die Durchtrittsfaktoren der Ladungsdurchtrittsreaktion lassen sich in diesem Fall über die Lösung des Differentialgleichungssystems des Reaktionsmechanismus bestimmen.

Beschreibung der Partialdruckabhängigkeit:

Befinden sich die an der Durchtrittsreaktion beteiligten Stoffe über weitere Elementarschritte mit anderen Stoffen im Gleichgewicht, so lassen sich ihre Konzentrationen über das Massenwirkungsgesetz ausdrücken. Die Butler-Volmer-Gleichung läßt sich dadurch nach Vetter [67] in ihre konzentrationsabhängige Form überführen:

$$j = j_0 \left[\frac{K_{red}}{c_{red}^0} \prod_j c_j^{m_{red,j}} \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_D\right) - \frac{K_{ox}}{c_{ox}^0} \prod_j c_j^{m_{ox,j}} \exp\left(-\frac{\alpha_k n F}{RT} \eta_D\right) \right] \quad (3.18)$$

Die Exponenten m_j werden als die elektrochemischen Reaktionsordnungen der Spezies j bezeichnet. Sie beschreiben den Einfluß der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei haben die anodische und die kathodische Teilreaktion unterschiedliche Ordnungen und es gilt:

$$m_{ox,i} = \left(\frac{\partial \log |j^-|}{\partial \log c_i} \right)_{c_{i \neq j}, \eta} \quad (3.19)$$

$$m_{red,i} = \left(\frac{\partial \log j^+}{\partial \log c_i} \right)_{c_{i \neq j}, \eta} \quad (3.20)$$

Die elektrochemischen Reaktionsordnungen können daher aus den Strom-Überspannungskurven bei hohen Überspannungen bestimmt werden. Sie lassen Rückschlüsse über die Art und Anzahl der der Ladungsdurchtrittsreaktion vor- und nachgelagerten Schritte zu und sind deshalb wichtige Parameter für die vergleichende Untersuchung der Kinetik ungealterter und gealterter Elektroden.

3.2 Mikrostrukturelle und elementaranalytische Charakterisierung

Zur Ergänzung der elektrochemischen Messungen werden die Proben *ex-situ* auf Veränderungen der Mikrostruktur und auf die Anreicherung von Verunreinigungen hin untersucht. Die Mikrostruktur der Elektrode wird über licht- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erfaßt. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Meßprobe wird durch EDX-Aufnahmen analysiert. Die Ergebnisse aus diesen Messungen dienen dazu, die aus den Veränderungen der elektrochemischen Kenngrößen gefolgerten Alterungsursachen durch unabhängige Methoden zu verifizieren.

Licht- und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen:

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Elektrode, d.h. der Korngrößen- und Porenverteilung werden die Proben in einen Epoxidharz (Araldit) eingegossen und senkrecht oder schräg zum Elektrolyten geschliffen.

Für lichtmikroskopische Aufnahmen mit einem Reflektionsmikroskop [68] ist die Schliffqualität entscheidend für die Güte der Bilder. Daher wird der Schliff nach dem Sägen mehrfach mit immer feinkörnigeren TiO₂-Pasten (Teilchendurchmesser: 3 und 1 µm) poliert. Um verschiedene Phasen der Probe besser unterscheiden zu können, kann die polierte Oberfläche anschließend entweder leicht angeätzt oder mit einer Interferenzschicht versehen werden. Die Auflösungsgrenze des Mikroskops liegt bei der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, also bei etwa 0.5 µm.

Um Partikel im Submikrometerbereich, die für die Elektrokatalyse eine wichtige Rolle spielen können, zu detektieren, werden zur Ergänzung Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, SEM) aufgenommen [69].

Bei der Messung wird der Elektronenstrahl auf einen kleinen Fleck des Objektes fokussiert ($\varnothing \approx 10 \text{ nm}$) und die austretenden Elektronen gemessen. Die Bilderzeugung erfolgt, indem der Elektronenstrahl zeilenweise über das Objekt gelenkt wird und die Anzahl der emittierten Sekundärelektronen nachgewiesen wird.

Um die Oberflächentopographie einer Probe in einer nahezu schattenfreien Abbildung zu erhalten, werden Sekundärelektronenbilder aufgenommen. Diese entstehen durch inelastische Streuung der Elektronen des Primärstrahls und haben eine Auflösung von 2–10 nm. Die Intensität der Sekundärelektronen, d.h. die Helligkeit des Bildes an der betrachteten Stelle, ist abhängig von der Primärstrahlenergie, der Ordnungszahl und dem Neigungswinkel zwischen Probenoberfläche und dem Primärstrahl. Der Austritt von Sekundärelektronen an Kanten ist erleichtert, somit erscheinen diese bei der Bilderzeugung sehr stark aufgeheilt.

Im Gegensatz dazu liefern Rückstreuelektronen-Bilder, die durch elastische Streuung der Elektronen des Primärstrahls entstehen, Informationen über die Oberflächentopographie mit ausgeprägten Schatteneffekten und einer guten Tiefenauflösung. Zudem ist der Kontrast zwischen verschiedenen Materialien recht gut. Die Auflösung liegt mit 0.1–1 μm niedriger als bei den Sekundärelektronenbildern.

Die Fotos werden über eine Bildanalyse mit Hilfe des Linienschnittverfahrens [70] statistisch ausgewertet. Als Resultat lassen sich die mittleren Teilchen- und Porengrößen sowie die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen Nickel, den Poren und dem Elektrolyten, die proportional der Länge der Dreiphasengrenzlinie sind, bestimmen [71]. Aus elektrochemischen Modellexperimenten wurde geschlossen, daß die Länge der Dreiphasengrenzlinie proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist [16, 17]. Damit können aus der strukturellen Charakterisierung der Elektrode Rückschlüsse über deren elektrochemische Aktivität und bei einer durch das Sintern des Nickels hervorgerufenen Alterung der Elektrode Rückschlüsse über den Grad der Alterung gezogen werden.

Elementaranalytische Charakterisierung

Bei der zur elementaranalytischen Charakterisierung eingesetzten Energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (EDRS, EDX) handelt es sich um ein Verfahren der Röntgen-Spektroskopie, bei dem die für chemischen Elemente charakteristische Röntgenstrahlung als Folge der Anregung durch Elektronenstrahlen emittiert wird [72]. Dieses Verfahren wird im Rahmen der Arbeit angewendet, um Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Probe zu untersuchen. Auf diese Weise kann die Abreicherung von Nickel in der oberen Elektrodenschicht (Kap. 4) quantifiziert werden.

3.3 Präparation und Geometrie der Meßproben

Die Messungen wurden an Proben der Fa. Daimler-Benz / Dornier durchgeführt. Es handelt sich um SOFC-Flachzellen, deren schematischer Aufbau in Abb. 3.1 dargestellt ist.

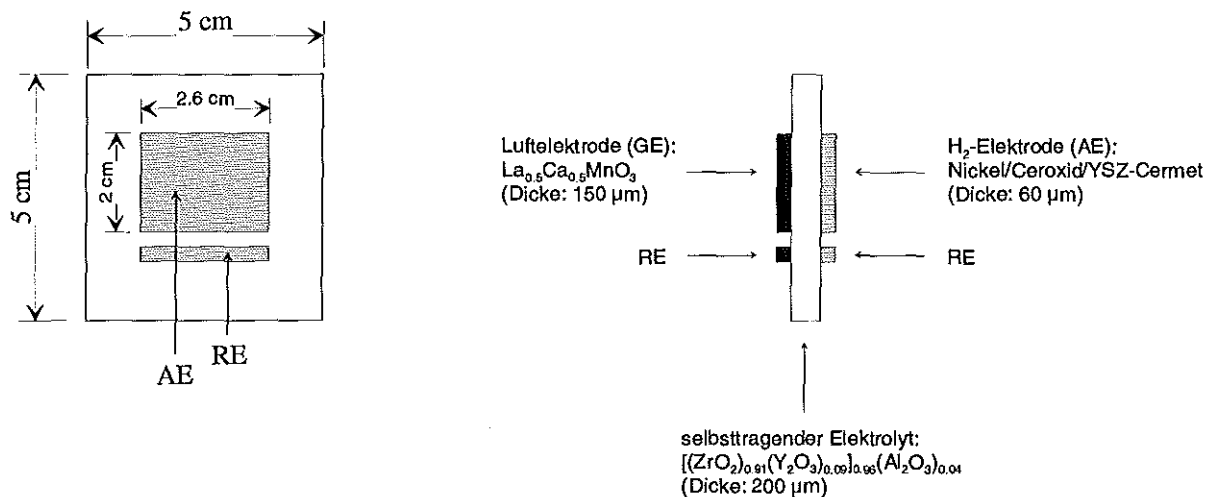


Abb. 3.1 Aufsicht bzw. Querschnitt der verwendeten SOFC-Flachzellen
 AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode, RE: Referenzelektrode

In diesem Typ von Brennstoffzellen bildet der Elektrolyt aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) das mechanisch tragende Element. Der Gehalt an Y_2O_3 beträgt 9 mol %. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sind 4 mol % Al_2O_3 zugesetzt [73]. Die ionische Leitfähigkeit beträgt bei 1000 °C etwa 0.14 S/cm. Die Dicke des Elektrolyten beträgt etwa 200 μm , die Kantenmaße 5 cm x 5 cm. Die Elektrolytfolie wird in einem kontinuierlichen Prozeß, der auf dem „doctor blade“-Verfahren [74] basiert, auf einer dünnen Trägerfolie aus Kunststoff gezogen, anschließend getrocknet und gesintert. Die Kantenmaße der Elektrolytfolien für SOFC-Stacks und -module betragen zur Zeit 10 cm x 10 cm. Die hier gewählte kleinere Geometrie bietet Vorteile bezüglich der höheren Bruchfestigkeit der Probe, der geringeren elektrischen Ströme, sowie der kleineren Gasflüsse über die Zelle.

Auf die Elektrolytfolie werden die Arbeits- und Gegenelektrode sowie die beiden Referenzelektroden mit dem Siebdruckverfahren aufgebracht [75] und anschließend gesintert. Die Referenzelektroden sind als Streifen entlang einer der Elektrodenkanten angeordnet. Die Abmessungen der Arbeits- und Gegenelektrode bzw. der Referenzelektroden betragen 2.6 cm x 2.0 cm bzw. 2.6 cm x 0.3 cm.

Die Luftelektrode, sowie die Referenzelektrode auf der Luftseite, bestehen aus porösem $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ mit einer Schichtdicke von etwa 150 μm . Dieser Perowskit ist ein

p-Halbleiter mit einer spezifischen elektronischen Leitfähigkeit von etwa 55 S/cm bei 1000 °C. In der Brenngashalbzelle bestehen sowohl die Arbeitselektrode als auch die Referenzelektrode aus einem porösen, etwa 60 µm dicken Nickel-Cermet (Ceramic-Metal), dessen keramische Phase aus einer Mischung von YSZ und CeO₂ besteht. Die spezifische elektronische Leitfähigkeit beträgt bei 1000 °C etwa 400 S/cm. Sowohl die Perowskit- als auch die Nickel-Cermet-Elektrode sind aus zwei Schichten aufgebaut. Zur Erhöhung der Länge der elektrochemisch aktiven Dreiphasengrenzlinie wird direkt auf dem Elektrolyten eine dünne, feinkörnige Schicht aufgebracht. Darüber liegt eine grobkörnigere Schicht, um einen guten Gastransport in den Poren sowie eine gute elektronische Leitfähigkeit zu gewährleisten.

3.4 Konstruktion der elektrochemischen Meßzelle

Die Meßzelle wurde in Zusammenarbeit mit der Zentralabteilung Angewandte Technologie des Forschungszentrums Jülich konstruiert und von der Fa. SHM (Aachen) gefertigt. Die Gesamtansicht ist in Abb. 3.2 dargestellt.

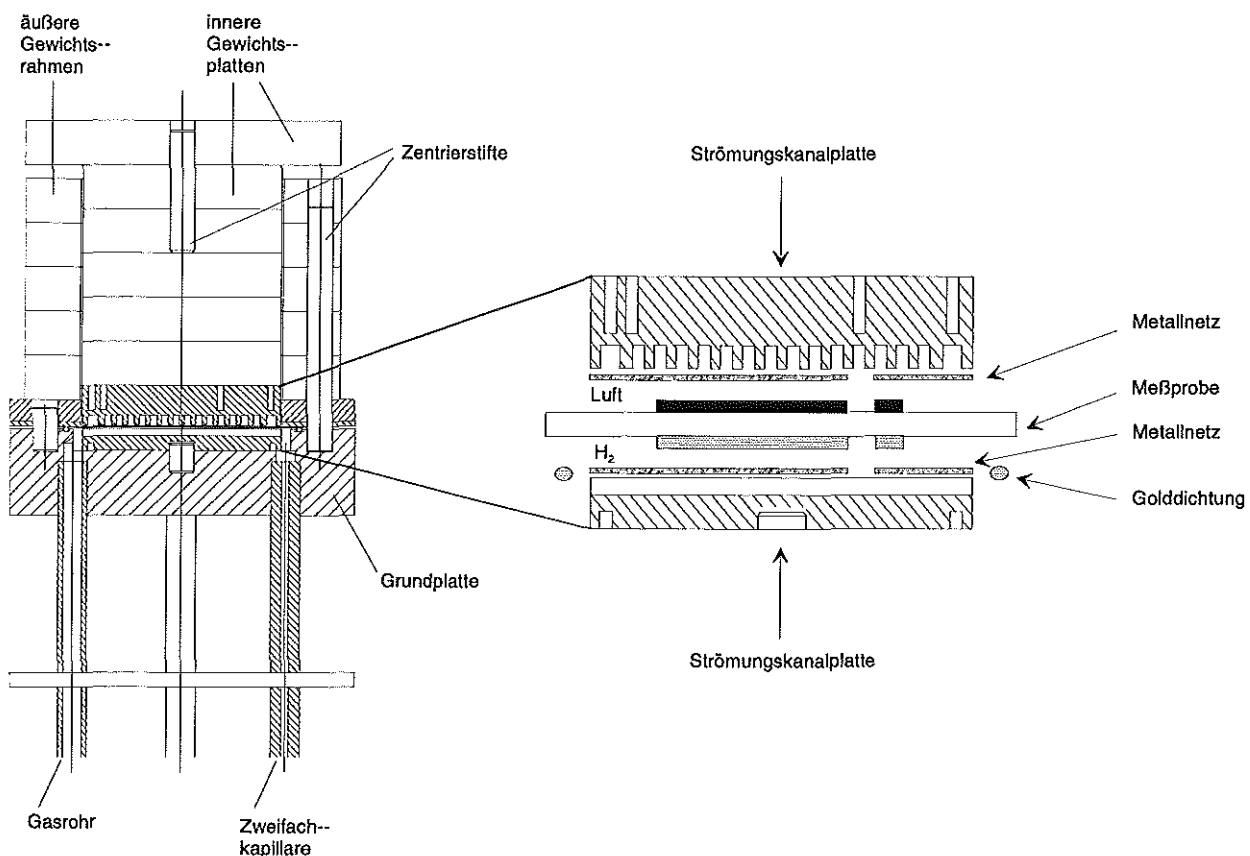


Abb. 3.2 Aufbau der elektrochemischen Meßzelle

Die elektrochemische Meßzelle besteht aus heißisostatisch gepreßten Bauteilen aus Aluminiumoxid. Diese werden durch Zentrierstifte auf der Grundplatte der Zelle positioniert. Lediglich die Gasrohre (Friatec, Al23) und die Zweifachkapillaren (Friatec, Al23) für die Strom- und Spannungsdrähte sowie für die NiCr/Ni-Mantelthermoelemente werden mit einem Hochtemperatur-Kleber (TE-Klebertechnik, Cermabond 503) in die Grundplatte der Zelle eingeklebt. Die Führung sämtlicher Rohre und Kapillaren von der Unterseite der Zelle ermöglicht eine gute Abdichtung des Brenngasraums, da die Gewichte auf der Oberseite der Zelle nicht durch Abkantungen nach oben geführter Rohre aus der Positionierung gehoben werden können. Die Dichtung besteht aus einem kaltgeschweißten, 1 mm dicken Golddraht, der auf die benötigte Dicke gepreßt wird. Er wird in einer in der Grundplatte der Zelle eingebrachten Nut geführt. Für den Andruck der Elektrolytfolie auf die Dichtung dienen die äußeren Gewichtsrahmen mit einer Gesamtmasse von ca. 450 g. Um die ohmschen Kontaktwiderstände zwischen Stromabnehmer und Elektroden zu minimieren, werden zusätzlich innere Gewichtsplatten mit ca. 500 g Gesamtmasse für den Andruck der Stromabnehmernetze auf die Elektroden verwendet. Die Netze und Drähte bestehen aus Platin (Heraeus). Um eine gute Kontaktierung zu gewährleisten, wird auf die Elektroden ein feinmaschiges Netz (Drahtdurchmesser 0.04 mm, 3600 Maschen/cm²) aufgelegt, auf dem zur Stromableitung wiederum ein grobmaschiges Netz (Drahtdurchmesser 0.06 mm, 1024 Maschen/cm²) durch Punktschweißen befestigt wird. Im Brenngasraum wurden die Pt-Netze später durch ein Ni-Netz ersetzt (Drahtdurchmesser 0.14 mm, 244 Maschen/cm²) (Kap. 4).

Um Impedanzspektren über einen weiten Frequenzbereich aufnehmen zu können, ist es notwendig, die Meßzelle gegen äußere elektromagnetische Felder abzuschirmen. Der Einfluß der Wechselstrom-Heizspiralen des Rohrofens, in dem die Meßzelle aufgeheizt wird, wird durch ein geerdetes Edelstahlrohr an der inneren Ofenwand minimiert. Für die Verbindung des Impedanzmeßgerätes an die Platin-Drähte außerhalb des Ofens werden für die Strom- bzw. Potentialdrähte jeweils getrennt Hochfrequenzkabel verwendet. Diese Kabel können direkt an das Impedanzmeßgerät angeschlossen werden. Sie besitzen einen äußeren geerdeten Mantel. Die Kabel innerhalb der Ummantelung sind mehrfach ineinander verdreht, wodurch induktive und kapazitive Effekte klein gehalten werden. Sie sind trotz der guten Eignung für die Messungen so kurz wie möglich gehalten (ca. 70 cm). Innerhalb des Ofens ist es wegen der fehlenden äußeren Ummantelung der Platin-Drähte experimentell nicht möglich, diese wie in den Hochfrequenzkabeln miteinander zu verdrehen. Um hochfrequente induktive Effekte klein zu halten, werden die stromführenden Drähte mit jeweils entgegengesetzter Stromrichtung in einer Zweifachkapillare geführt. Die Drähte für die Potentialmessungen an den Arbeits- und Gegenelektroden bzw. an den Referenzelektroden werden in entsprechender Weise in verschiedenen Zweifachkapillaren eingebracht. Auch diese Drähte sind so kurz wie möglich gehalten, doch konnte eine Länge von ca. 70 cm nicht unterschritten werden, um für

die Gase eine hinreichend lange Aufheizstrecke in den Gasrohren zur Meßprobe zu gewährleisten.

Die Strömungsführung der Reaktionsgase erfolgt in der Meßzelle im Kreuzstrom, d. h. die Position der Gaseinlaß- und Gasauslaßrohre ist im Brenngasraum gegenüber derjenigen im Luftraum um 90° versetzt. Die Reaktionsgase strömen aus den Rohren zunächst in Gasverteiler. In der Brenngashalbzelle ist dieser in die Grundplatte der Meßzelle integriert und hat ein Volumen von 0.4 ml. Der Gasverteiler in der Lufthalbzelle liegt unter den äußeren Gewichtsrahmen und ist mit einem Volumen von 0.55 ml nur wenig größer als der auf der Brenngasseite. Aus den Gasverteilern strömen die Gase durch die Kanäle der Strömungskanalplatten entlang der Elektroden der Meßproben. In jede Platte sind 16 Kanäle mit einer Querschnittsfläche von 1.95 mm^2 für die Brenngasplatte bzw. 2.6 mm^2 für die Luftplatte eingebracht. Von dort strömen sie weiter in Gassammler, die gegenüber der entsprechenden Gasverteiler liegen und das jeweils gleiche Volumen besitzen. Über Gasauslaßrohre werden die Gase aus der Meßzelle abgeleitet.

Für elektrodenkinetische Messungen ist eine gute Gasversorgung der Meßprobe mit einer gleichmäßigen Gasströmung durch alle Kanäle zu gewährleisten. Andernfalls käme es auf den Elektrodenoberflächen zu räumlich unterschiedlichen Brenngasnutzungsgraden und damit zu unterschiedlichen Partialdrücken der Reaktionsgase. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, in denen unter anderem der Einfluß dieser Partialdrücke auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Brenngasoxidation und -reduktion untersucht wird (Kap. 4), würde eine ungleichmäßige Strömung demnach zu einer Verfälschung der Meßergebnisse führen. Aus diesen Gründen werden für die Auslegung der Größe der Gasverteiler und -sammler sowie für die Größe der Gaskanäle Strömungsgeschwindigkeiten und Druckverluste für die Reaktionsgase in den Gasräumen berechnet. Diese Berechnungen werden mit dem Programm PSTASI4a [76] durchgeführt. Bestimmend für den Massenstrom durch die einzelnen Kanäle ist die Differenz der Drücke im Gasverteiler bzw. -sammler an der Position des betrachteten Kanals. Das Gaseinlaß- bzw. Gasauslaßrohr befindet sich jeweils in der Mitte der Verteilerräume, also zwischen Kanal 8 und 9. Da die Gase von dieser Position an in Richtung der Enden des Gasvertailers in die Kanäle bzw. im Gassammler in Richtung des Gasauslaßrohrs aus den Kanälen strömen, sinkt die Druckdifferenz zwischen Gasverteiler und -sammler zu den Enden der Gasräume ab. Die Gasflußmengen betragen bei allen kinetischen Messungen sowohl im Brenngas- als auch im Luftraum 2.2 NI/min . Abb. 3.3 und Abb. 3.4 zeigen die Ergebnisse der Strömungssimulationen bei diesen Flußraten für ein Gemisch aus Wasserstoff und Wasser im Verhältnis 1:1, sowie für Luft, jeweils für 1000°C .

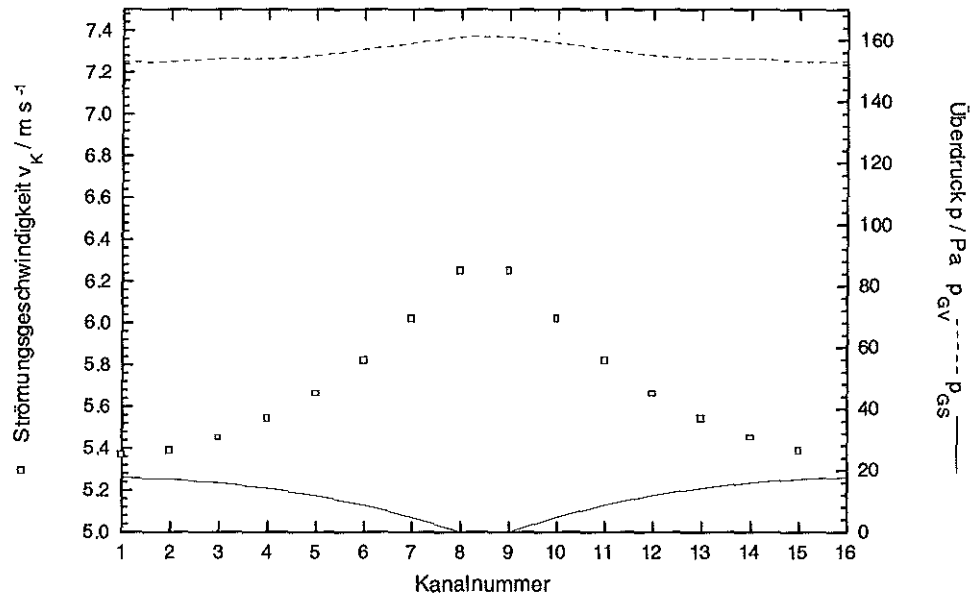


Abb. 3.3 Überdrücke p und Strömungsgeschwindigkeiten v eines Brenngasgemisches von H_2 und H_2O im Verhältnis 1:1 bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.2 NI/min

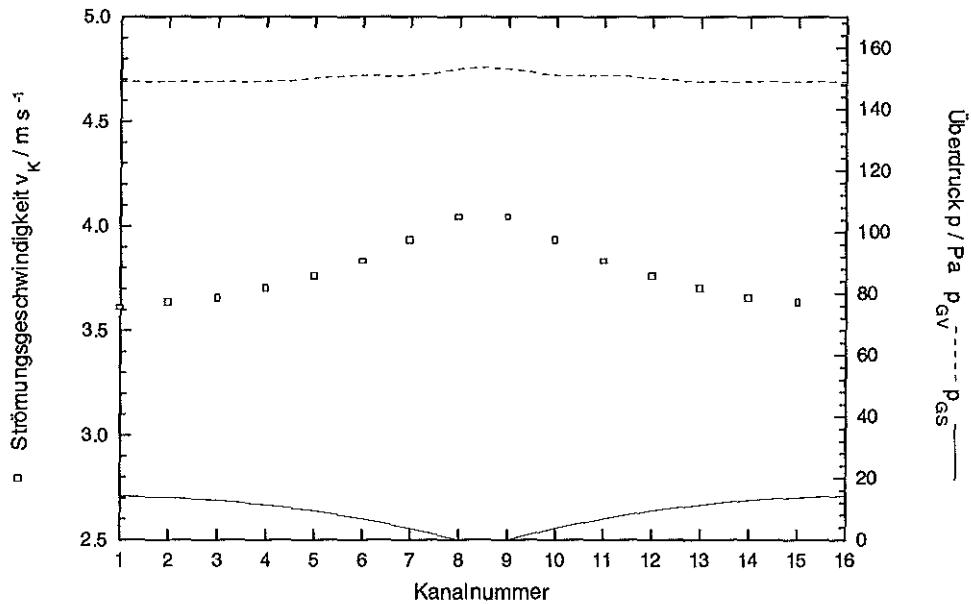


Abb. 3.4 Überdrücke p und Strömungsgeschwindigkeiten v von Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2.2 NI/min

Man erkennt, daß die Differenz der Überdrücke im Gasverteiler p_{GV} und im Gassammler p_{GS} von den mittleren Kanälen 8 und 9 zu den äußeren Kanälen 1 bzw. 16 hin, sowohl auf der Brenngas-, als auch auf der Luftseite um ca. 25 Pa abfällt. Dies führt zu einem entsprechenden Absinken der Strömungsgeschwindigkeiten in den Kanälen für Wasserstoff/Wasser von 6.3 m/s auf 5.4 m/s und für Luft von 4 m/s auf 3.6 m/s, das einer Änderung der mittleren Strömungsgeschwindigkeiten um 5 - 6 % entspricht. Da der Nutzungsgrad der Gase umgekehrt proportional dem Massenstrom ist, ändert sich dieser um den entsprechenden Betrag. Bei den kinetischen Messungen sind für die eingestellten Gasflüsse die maximalen Brennstoffnutzungsgrade bei einem Stromfluß von 1 A/cm^2 zumeist nicht größer als 10 %. Die geringe Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten führt also zu einer Änderung der Brennstoffnutzungsgrade über den Elektroden von maximal 0.6 %. Dieser Fehler wird bei der Auswertung der Messungen vernachlässigt.

Eine entsprechende Strömungssimulation wurden auch für die Bedingungen bei den Langzeitmessungen unter galvanostatischer Belastung der Meßprobe durchgeführt. Bei diesen Messungen betragen die eingestellten Gasflüsse 0.15 NI/min bei einer Zelltemperatur von 1000 °C. Abb. 3.5 und Abb. 3.6 zeigen die Ergebnisse der Strömungssimulationsrechnungen unter diesen Bedingungen.

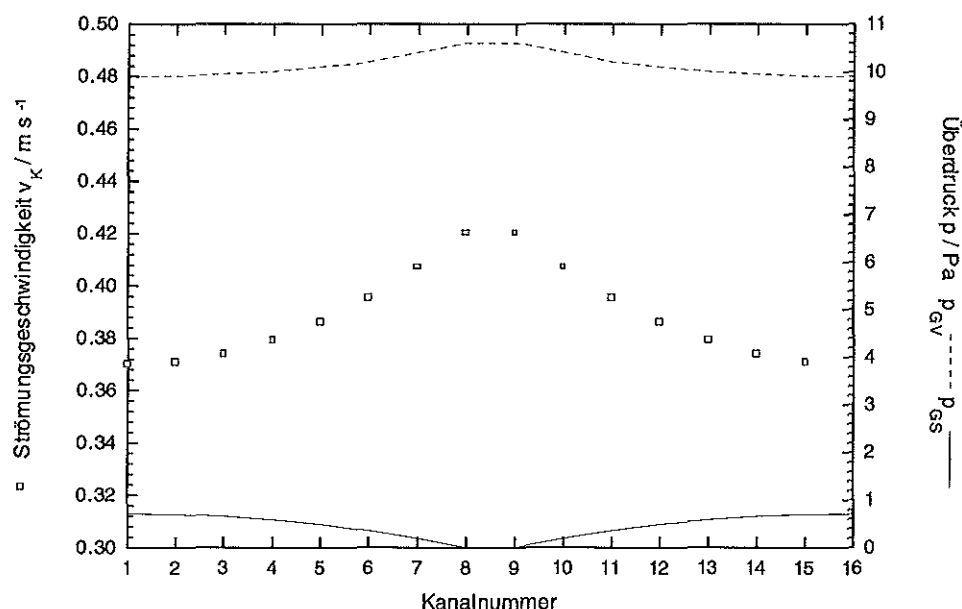


Abb. 3.5 Überdrücke p und Strömungsgeschwindigkeiten v eines Brenngasgemisches von H_2 und H_2O im Verhältnis 1:1 bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.15 NI/min

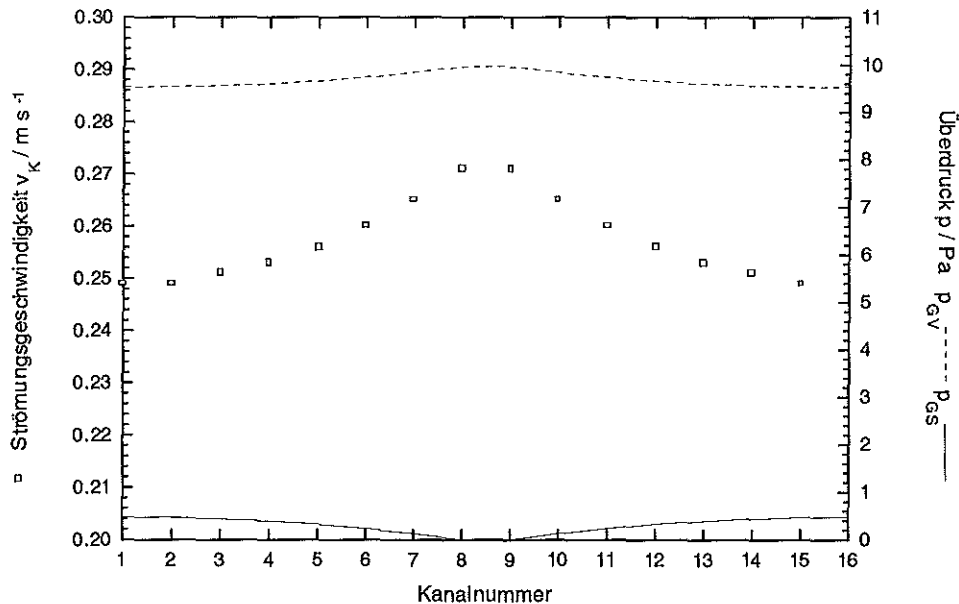


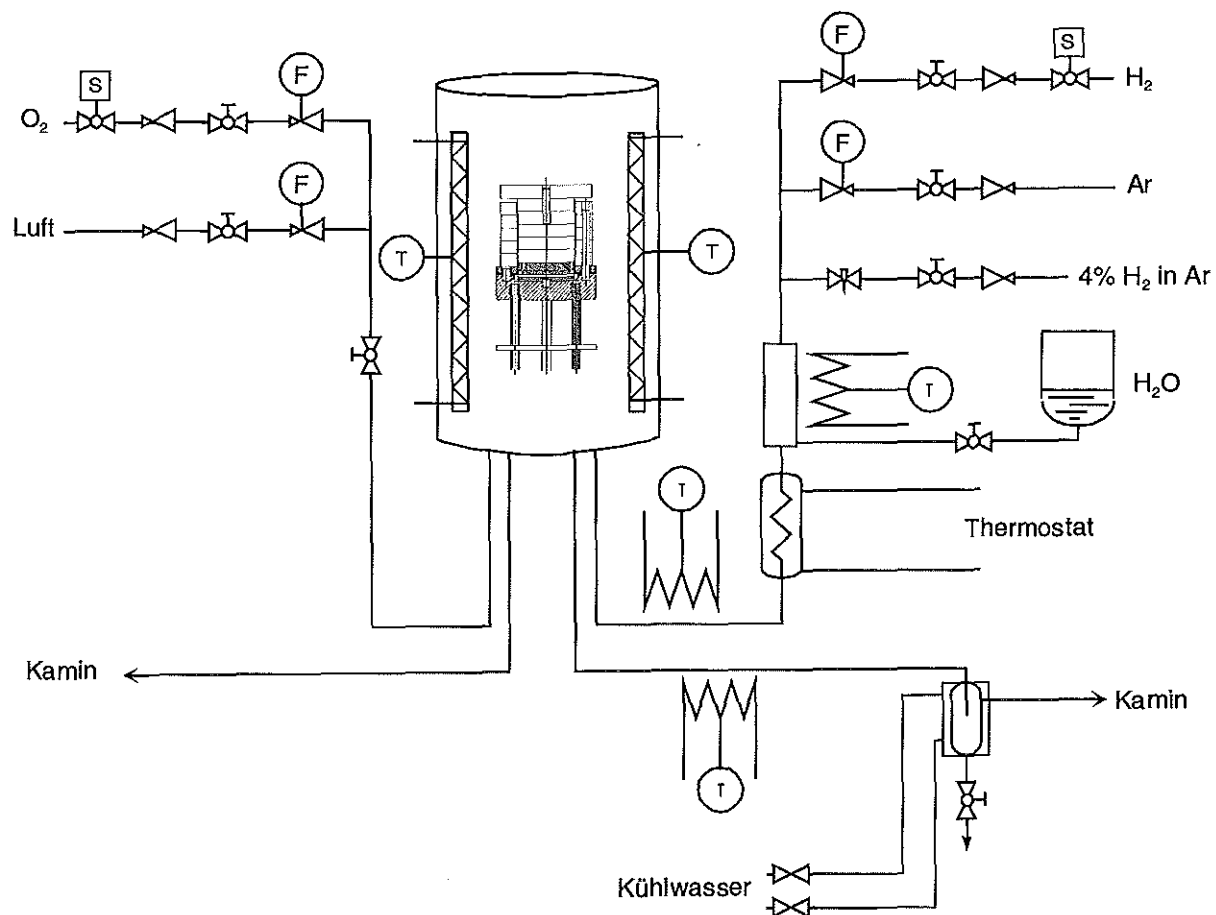
Abb. 3.6 Überdrücke p und Strömungsgeschwindigkeiten v von Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.15 NL/min

Im Vergleich zu den obigen Simulationen bei 2200 ml/min Gasfluß erkennt man, daß der Überdruck im Gasverteiler p_{GV} wegen der geringeren Flußraten deutlich niedriger ist. Die Differenz der Überdrücke im Gasverteiler p_{GV} und im Gassammler p_{GS} fällt von den mittleren Kanälen 8 und 9 zu den äußeren Kanälen 1 bzw. 16 hin, auf der Brenngasseite um ca. 1.4 Pa und auf der Luftseite um ca. 0.9 Pa ab. Dies führt zu einem entsprechenden Absinken der Strömungsgeschwindigkeiten in den Kanälen für Wasserstoff/Wasser von 0.42 m/s auf 0.37 m/s und für Luft von 0.27 m/s auf 0.25 m/s, das ebenfalls einer Änderung der mittleren Strömungsgeschwindigkeiten um 5-6 % entspricht. Daher können also auch bei diesen Bedingungen die geringen Unterschiede in den Partialdrücken, die durch die Änderung der Strömungsgeschwindigkeiten hervorgerufen werden, vernachlässigt werden.

3.5 Aufbau des Versuchsstands und Meßdatenerfassung

In den Versuchsstand, in den die Meßzelle integriert ist, müssen die Temperaturen, die Partialdrücke der Gase, sowie die elektrischen Ströme bzw. Spannungen geregelt werden. Ein verfahrenstechnisches Fließbild ist in Abb. 3.7 wiedergegeben.

Für die Messungen stehen zwei baugleiche Prüfstände zur Verfügung. Die Öfen (Carbolite, CTF 12/150) stehen senkrecht und werden mit einer Motorwinde über die senkrecht stehende Meßzelle abgesenkt. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Eurotherm-Regler (902 P).



Symbole:

Reduzierventil

Absperrventil

Nadelventil

Sicherheitsventil

Massendurchfluß-
regler

Wärmetauscher
(Kugelkühler mit Raschigringen)

Kondensatableiter

Wasserverdampfer

Heizung mit Temperaturregler

Abb. 3.7 Verfahrenstechnisches Fließbild des Versuchsstands

Die Flußmengen von Wasserstoff (3.0), Argon (5.0) und gefilterter Luft werden über Massendurchflußregler (Brooks, 5850E) eingestellt. Argon und Wasserstoff werden über eine gemeinsame Rohrleitung in einen Wasserverdampfer aus Quarzglas geleitet, dessen Temperatur über einen Thermostaten (Haake, N2) geregelt wird. Das durchströmende Gas wird entsprechend dieser Temperatur mit Wasserdampf gesättigt. Damit sind über die Durchflußmengen und die Sättigungstemperatur bei Atmosphärendruck alle drei Partialdrücke im Brenngas festgelegt. Um die Anreicherung von Verunreinigungen im Verdampfer, die möglicherweise zur Vergiftung der Nickel-Cermet-Elektrode führen können, zu vermeiden, wird der Verdampfer mit ultrareinem Wasser (Millipore, Milli-Q plus 185) befüllt.

Die Regelung der elektrischen Ströme erfolgt für die Gleichstrommessungen über eine elektronische Last, die in Serie mit einer Gleichspannungsquelle geschaltet ist und die notwendige Betriebsspannung für die Last vorgibt. Für jede der beiden Meßzellen ist jeweils ein Lastmodul eingebaut (Hewlett-Packard, HP 60503B, 10 A, 240 V bzw. Hewlett-Packard, HP 60501 B, 30 A, 60 V).

Die Registrierung der Meßdaten, der elektrischen Spannungen und Ströme, Temperaturen und Gasflüsse erfolgt über eine Datenerfassungseinheit (Hewlett-Packard, HP 3852A). In dieser sind digitale Voltmeter zur Messung der Spannungen, der Temperaturen und der Gasflüsse, Multiplexer zur schnellen aufeinanderfolgenden Schaltung von bis zu 20 Kanälen an diese Voltmeter, A/D-Wandler zur Weitergabe der analogen Spannungssignale an die Voltmeter eingebaut. Lediglich die elektrischen Ströme werden digital aus der elektronischen Last gelesen. Die Daten werden über einen PC mittels selbst entwickelter Visual-Basic-Programme erfaßt und im ascii-Format abgespeichert.

Darüber hinaus konnte mit der Vorgabe von Parametern an die Massendurchflußregler bzw. die elektronische Last über D/A-Wandler der Datenerfassungseinheit eine automatische Versuchssteuerung realisiert werden. Diese ermöglicht zum einen die Sicherheitsabschaltung des Versuchsstands, die im Dauerbetrieb der Zelle bei Erreichen bestimmter Alarmparameter (z. B. Unterschreiten einer minimalen Zellspannung) automatisch den Stromfluß unterbricht und die Brenngaszusammensetzung auf 4 % Wasserstoff in Argon/Wasserdampf setzt.

Zum anderen ermöglicht die stufenweise, programmgesteuerte Änderung der Ströme über die elektronische Last die automatische Aufnahme von Strom-Spannungskurven. Eine relativ langsame Veränderung des Stromflusses von 0.025 A/s ist hier notwendig, um quasi-stationäre Stromspannungskurven zu erhalten. Mit dieser Einstellung wird keine Hysterese in den Kurven zwischen Hin- und Rücklauf beobachtet (s. Kap. 5). Da sich auch bei noch langsamerer Aufnahme die Charakteristik der Kurven nicht ändert, liegen mit dieser Einstellung quasi-stationäre Bedingungen an der Elektrode vor. Die Höhe der Überspannungen wird anodisch bei 200 mV begrenzt, um die Bildung von NiO zu vermeiden, die wegen der korrespondierenden Volumenexpansion der Nickel-Phase zu einer irreversiblen Veränderung der Elektrode führen würde. Aus dem gleichen Grund muß auch der Ausfall der

Wasserstoffversorgung vermieden werden. Kathodisch wird eine Begrenzung der Überspannung von -200 mV gesetzt, damit die Spannungsdifferenz über den Elektrolyten nicht dessen Zersetzungsspannung überschreitet [77].

Die Impedanzmessungen werden unabhängig von der Last und der Datenerfassungseinheit mit einem Impedanzmeßgerät (Zahner electric, IM6) mit integriertem Potentiostaten und der IM6-Meßsoftware durchgeführt. Die Spektren werden in einem Frequenzbereich von 30 mHz und 100 kHz aufgenommen. Die Spannungsamplitude wird auf 10 mV für Gesamtzellenmessungen bzw. 5 mV für Halbzellenmessungen eingestellt. Die Meßdaten werden im ascii-Format abgespeichert.

Für die Abschaltmessungen wird die Meßprobe mit einem Konstanter (Gossen, 44T20R10), einem Strommeßgerät (Keithley, 179A, TRMS Multimeter) und einem schnellen Schalter (Quecksilber-Relais, Schaltzeit: 2 μ s) in Serie geschaltet. Der Spannungs-Zeit-Verlauf wird mit einem Speicheroszilloskop (Nicolet, 3091) aufgezeichnet. Die Synchronisation der Datenerfassung mit der Stromunterbrechung wird erreicht, in dem der Trigger-Eingang des Oszilloskops mit dem Trigger-Ausgang des Schalters verbunden wird.

4 Alterung des Kontaktwiderstands zwischen Stromabnehmer und Nickel-Cermet-Elektrode

In diesem Kapitel wird die Veränderung der Größe der Kontaktwiderstände zwischen den Stromabnehmernetzen und den SOFC-Elektroden untersucht. Zu diesem Zweck wird die zeitabhängige Änderung der Widerstände zwischen der Nickel-Cermet-Elektrode und Platin- bzw. Platin/Rhodium-Netzen sowie zwischen der Nickel-Cermet-Elektrode und Nickel-Netzen miteinander verglichen.

4.1 Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektrode mit Platin- bzw. Platin/Rhodium-Netzen

Bei Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektrode mit einem Platin-Netz erkennt man bei galvanostatischer Belastung der Meßproben in der Auftragung der Zeit gegen die Spannungsdifferenz zwischen der Arbeitselektrode und Referenzelektrode in Abb. 4.1, daß die Zellspannung innerhalb von fünf Tagen um etwa 0.01 V absinkt.

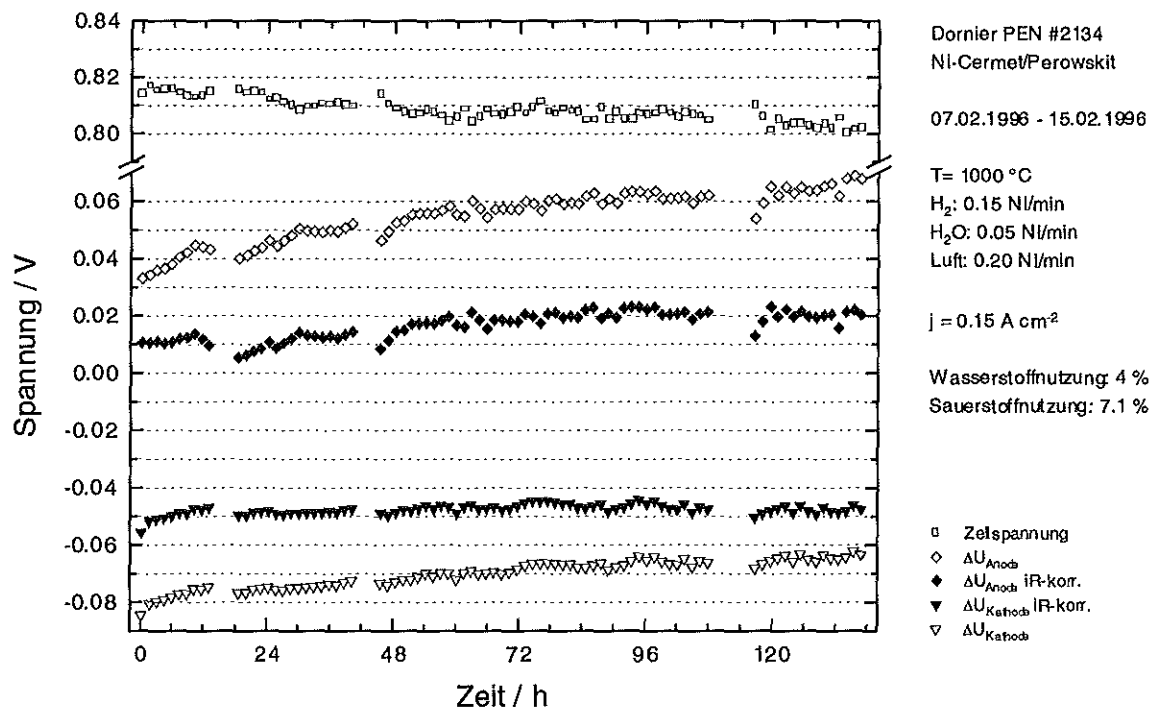


Abb. 4.1 Galvanostatische Belastung über 6 Tage bei 0.15 A/cm² bei Kontaktierung der Elektrode mit einem Pt-Netz. Dargestellt sind sowohl die iR-korrigierten als auch die nicht korrigierten Kurven

Diese Alterung der Meßprobe wird vor allem durch den starken Anstieg der Spannungsdifferenz auf der Anodenseite verursacht. Auf der Kathodenseite ist hingegen eine Verkleinerung der Spannungsdifferenz erkennbar, die die Geschwindigkeit der Abnahme der Zellspannung verlangsamt. Des weiteren wird ersichtlich, daß die Spannungsdifferenz auf der Anodenseite um ca. ± 3 mV schwankt, während die Spannungsschwankungen auf der Kathodenseite deutlich kleiner sind (± 1 mV). Die in Abb. 4.1 zusätzlich dargestellten iR -korrigierten Kurven spiegeln, da die Veränderungen durch die Kontaktwiderstände eliminiert sind, die Variation der Leistung der einzelnen Elektroden wider. Aus dem Vergleich der iR -korrigierten und der unkorrigierten Kurven wird die Größe und Art des Einflusses des Kontaktwiderstands direkt quantitativ ersichtlich.

Eine Erklärung dieser Beobachtungen liefern die aufgenommenen Impedanzspektren am Ruhepotential. Für die Nickel-Cermet-Elektrode sind diese in Abb. 4.2 im Nyquist- und Bode-Plot dargestellt.

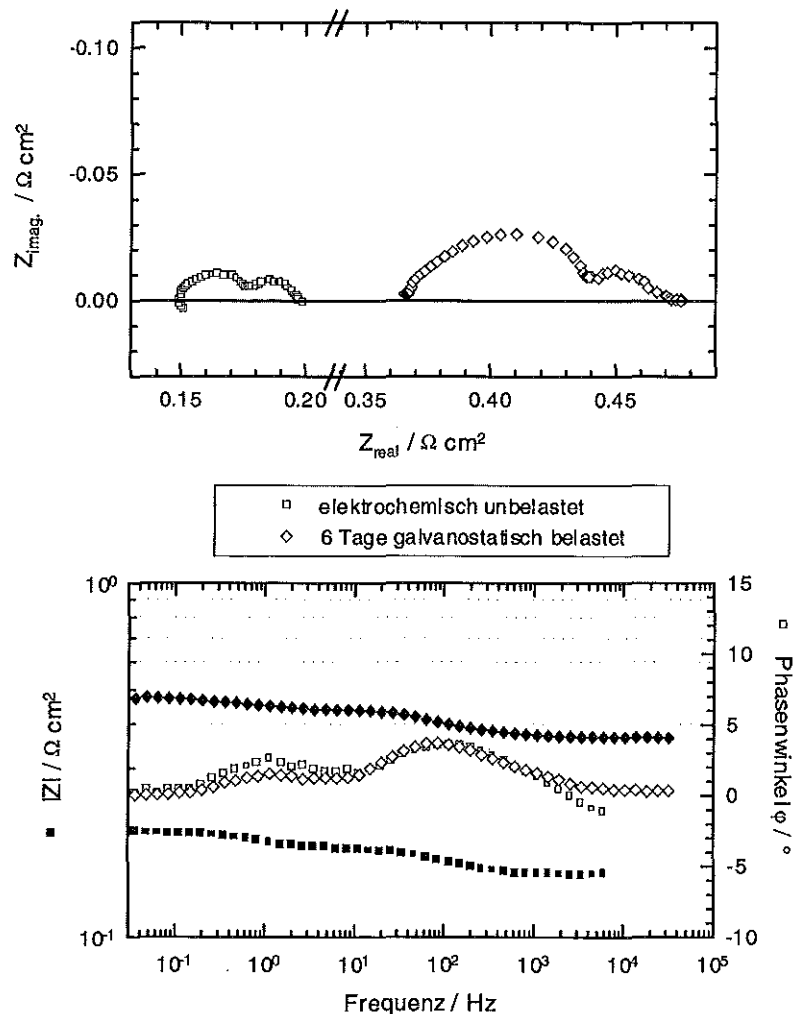


Abb. 4.2 Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode im Nyquist- und Bode-Plot am Gleichgewichtspotential bei Kontaktierung mit einem Platin-Netz ($T = 1000$ °C, $p_{\text{H}_2} = 0.75$ hPa, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25$ hPa)

Es ist zu erkennen, daß sich der Hochfrequenzwiderstand deutlich vergrößert. Dieser setzt sich, wie in Kap. 3.1 erläutert, aus dem Kontaktwiderstand Platin-Netz/Cermet-Elektrode und einem Teil des Elektrolytwiderstands zusammen. Da die Abnahme der Leitfähigkeit des Elektrolyten wegen dessen guter Langzeitstabilität vernachlässigbar klein ist [78, 79], läßt sich eine Vergrößerung des Hochfrequenzwiderstands mit einer Vergrößerung des Kontaktwiderstands erklären. Der Polarisationswiderstand der Elektrode wächst mit $12 \text{ m}\Omega/\text{Tag}$ von 0.05 auf $0.12 \Omega\text{cm}^2$ um mehr als das doppelte an. Wie im Bode-Plot anhand der unveränderten Lage der Maxima der Phasenwinkel zu erkennen ist, bleiben die Zeitkonstanten der einzelnen Prozesse gleich.

Im Gegensatz dazu erkennt man in Abb. 4.3, daß sich in den Impedanzspektren der Kathode sowohl der Reaktionswiderstand als auch der Hochfrequenzwiderstand verkleinert, d.h. es verbessern sich sowohl die Kontaktierung als auch die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode.

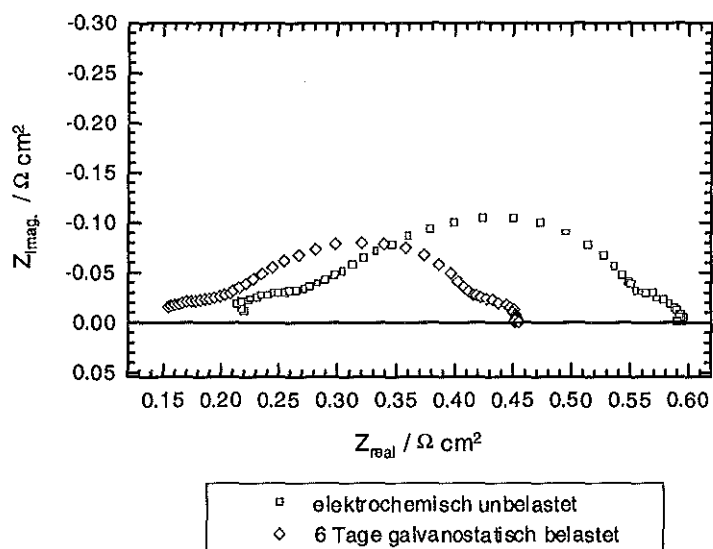


Abb. 4.3 Impedanzspektren der Perowskit-Elektrode am Ruhepotential im Nyquist-Plot bei Kontaktierung mit einem Pt-Netz ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ hPa}$, $p_{\text{N}_2} = 0.79 \text{ hPa}$)

Um die Ursachen für die beobachtete Alterung des Kontaktes zwischen der Nickel-Cermet-Elektrode und dem Platin-Netz zu ermitteln, wurden von dem Platin-Netz und von der Elektrode rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowie EDX-Analysen durchgeführt.

In Abb. 4.4 ist das Platin-Netz, welches zur Kontaktierung benutzt wurde, in 18 x-Vergrößerung abgebildet. In diesem Sekundärelektronenbild zeigen die hellen Punkte die Kontaktstelle Platin-Netz/Elektrode.

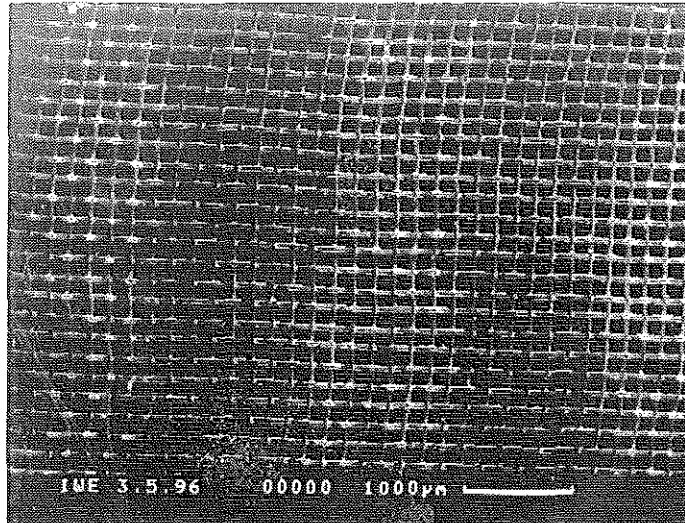


Abb. 4.4 REM-Bild in 18x Vergrößerung eines Platin-Netzes (Sekundärelektronenbild)

Zwei solcher Kontaktpunkte sind in Abb. 4.5 im Rückstreubild in 300 x Vergrößerung wiedergegeben. Man erkennt, daß das Netz offenbar nur an jedem zweiten Kreuzungspunkt der Drähte so fest auf die Elektrode gedrückt wird, daß Stromfluß stattfinden kann.

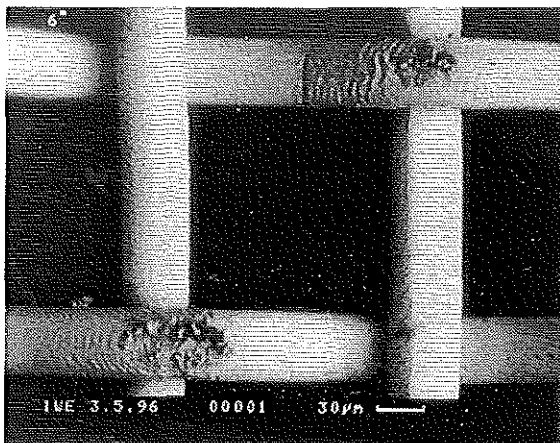


Abb. 4.5 REM-Bild in 300x Vergrößerung (Rückstreubild). Das Bild zeigt das Pt-Netz über den Stegen mit Kontaktpunkten Netz-Elektrode

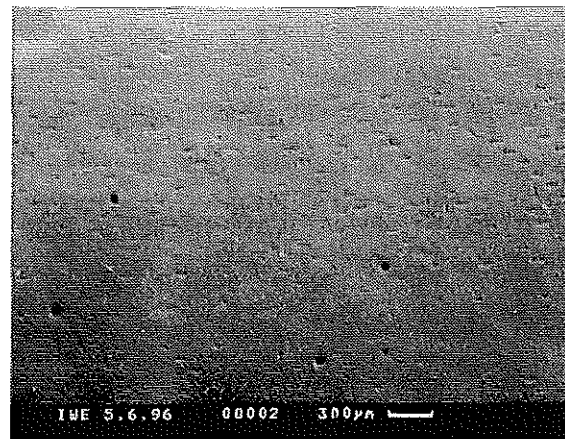


Abb. 4.6 REM-Bild in 30x Vergrößerung. Abgebildet ist die Ni-Cermet-Elektrode in der Aufsicht. Zu erkennen sind die durch das Netz zurückgebliebenen Vertiefungen

Eine genauere Analyse der elementaren Zusammensetzung an den Kontaktstellen ergibt ein atomares Verhältnis von Nickel zu Cer von 2,4 zu 1, welches in etwa dem der Elektrode entspricht. Hieraus läßt sich schließen, daß beim Abnehmen des Netzes ein Teil der oberen Elektrodenschicht mit abgerissen wird. Diese Annahme wird durch Abb. 4.6 bestätigt, in der

die Elektrode in der Aufsicht in 30 x Vergrößerung abgebildet ist. Man erkennt an den Kontaktstellen des Netzes deutlich die zurückgebliebenen Vertiefungen.

In Abb. 4.5 fallen bei genauerer Betrachtung neben den deutlich sichtbaren Kontaktstellen sehr kleine dunkle Punkte auf der hellen Platin-Oberfläche auf, die diese relativ gleichmäßig überziehen. Diese Abscheidungen sind in Abb. 4.7 in stärkerer Vergrößerung wiedergegeben.

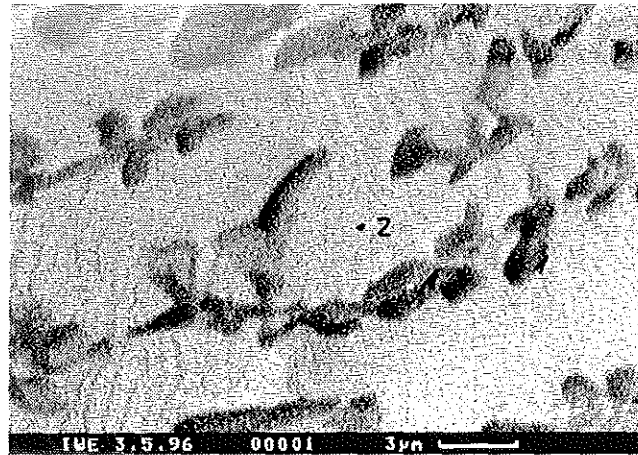


Abb. 4.7 REM-Bild in 4000x Vergrößerung. Abgebildet sind Nickel-Abscheidungen auf dem Platin-Netz

Eine EDX-Punktanalyse ergibt, daß es sich um Nickel handelt, das auf der Platin-Oberfläche abgeschieden und wahrscheinlich nicht mit Platin legiert ist. Das Nickel könnte entweder durch Oberflächendiffusion oder durch die Verdampfung aus der Elektrode auf der Platin-Oberfläche verteilt worden sein. Um zu erkennen, ob die Anreicherung von Nickel auf dem Platin-Netz einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Oberfläche der Nickel-Cermet-Elektrode hat, wurde von einer 9 Tage bei 1000 °C betriebenen Elektrode in einer EDX-Analyse die Nickel-Konzentration auf der Oberfläche bestimmt. Diese betrug 64 Atom%, während für eine nicht benutzte Elektrode ein Wert von 73 Atom% gefunden wurde. Es läßt sich also eine Abreicherung an Nickel von ca. 9 % feststellen.

Die Abnahme der Nickel-Konzentration läßt sich anhand eines Nickel-mappings in der Aufsicht auf die Nickel-Cermet-Elektrode veranschaulichen. Die REM- und EDX-Aufnahmen in den Abbildungen 4.8 und 4.9 entstanden an einer Elektrode, die mit einem gewirkten Platin/Rhodium-Netz vier Wochen in unterschiedlichen $H_2/H_2O/Ar$ -Atmosphären elektrochemisch belastet wurde.

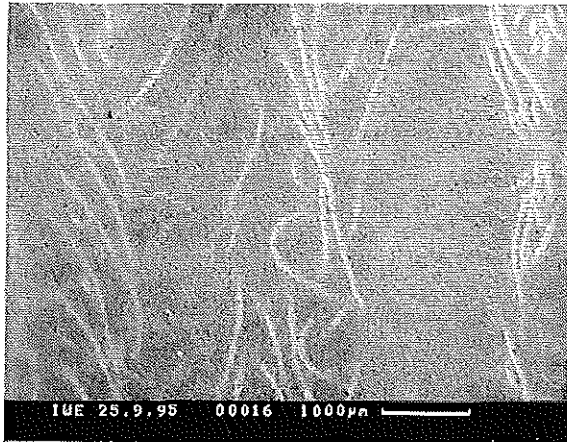


Abb. 4.8 REM-Aufnahme eines Teils der Nickelelektrode (Dornier-Probe # 122) nach vierwöchigem Betrieb in der Aufsicht (18x Vergrößerung). Die weißen Linien zeigen den Abdruck des Pt/Rh-Netzes

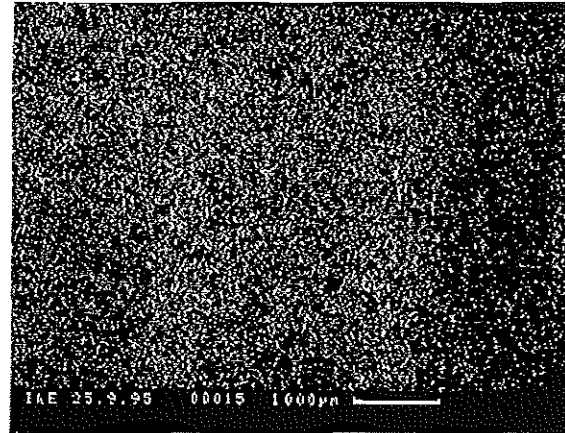


Abb. 4.9 EDX-Aufnahme (Darstellung der Ni-Verteilung) des gleichen Ausschnitts der Ni-Elektrode wie in Abb. 4.8 (Dornier-Probe # 122) (18x Vergrößerung)

Man erkennt in der REM-Aufnahme der Abb. 4.8 deutlich die Eindruckspuren, die das gewirkte Platin/Rhodium-Netz hinterlassen hat. Im Nickel-mapping (Abb. 4.9) kann eine etwas geringere Nickel-Konzentration anhand der geringeren Helligkeit im Cermet in dem Bereich, in dem das Netz auf die Elektrode aufgedrückt wurde, festgestellt werden. Über den Gaskanälen findet man entsprechend eine höhere Nickel-Konzentration. Diese Beobachtung entspricht auch dem optischen Eindruck, den man von der reoxidierten Elektrode erhält. Im Bereich, in dem sich die Gaskanäle befanden, ist das grün des NiO deutlich dunkler als über dem Bereich der Stege.

4.2 Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektrode mit Nickel-Netzen

Wegen der Abreicherung von Nickel aus der oberen Elektrodenschicht der Nickel-Cermet-Elektrode und der daraus resultierenden Erhöhung des Kontaktwiderstands wurde das Platinnetz in den folgenden Versuchen durch ein Nickelnetz ersetzt. Für eine so durchgeführte galvanostatische Belastung sind in Abb. 4.10 die Spannungs-Zeit-Verläufe aufgetragen.

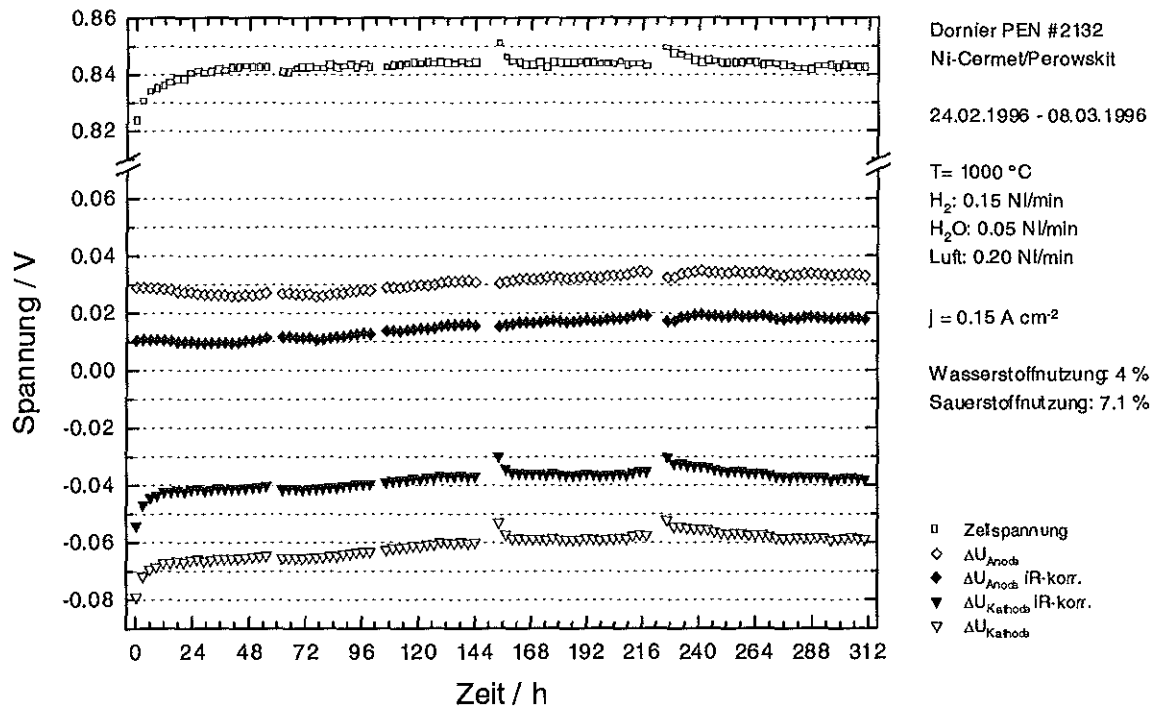


Abb. 4.10 Galvanostatische Belastung über 13 Tage bei 0.15 A/cm² bei Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektrode mit einem Nickel-Netz und der Perowskit-Elektrode mit einem Pt-Netz. Dargestellt sind sowohl die iR-korrigierten als auch die nicht korrigierten Kurven.

Man erkennt, daß sich die anodische Spannungsdifferenz zunächst verkleinert, nach etwa 2.5 Tagen jedoch wieder leicht ansteigt. Dagegen verkleinert sich die kathodische Spannungsdifferenz nach einem deutlichen Abfall in den ersten Betriebsstunden langsam. Da sich die Summe der Beträge dieser beiden Spannungsdifferenzen zum Spannungsabfall über die Gesamtzelle addieren, erhöht sich somit die Zellspannung innerhalb des ersten Tages deutlich und bleibt anschließend konstant bei einem Wert von 0.843 V.

Die galvanostatische Belastung wurde innerhalb des Versuchszeitraums in regelmäßigen Abständen unterbrochen, um am Gleichgewichtspotential Impedanzspektren aufzunehmen. In Abb. 4.10 wirkt sich diese Stromunterbrechung vor allem in einer kurzzeitigen Verkleinerung der kathodischen Spannungsdifferenz aus. Die Impedanzspektren sind in Abbildung 4.11 wiedergegeben.

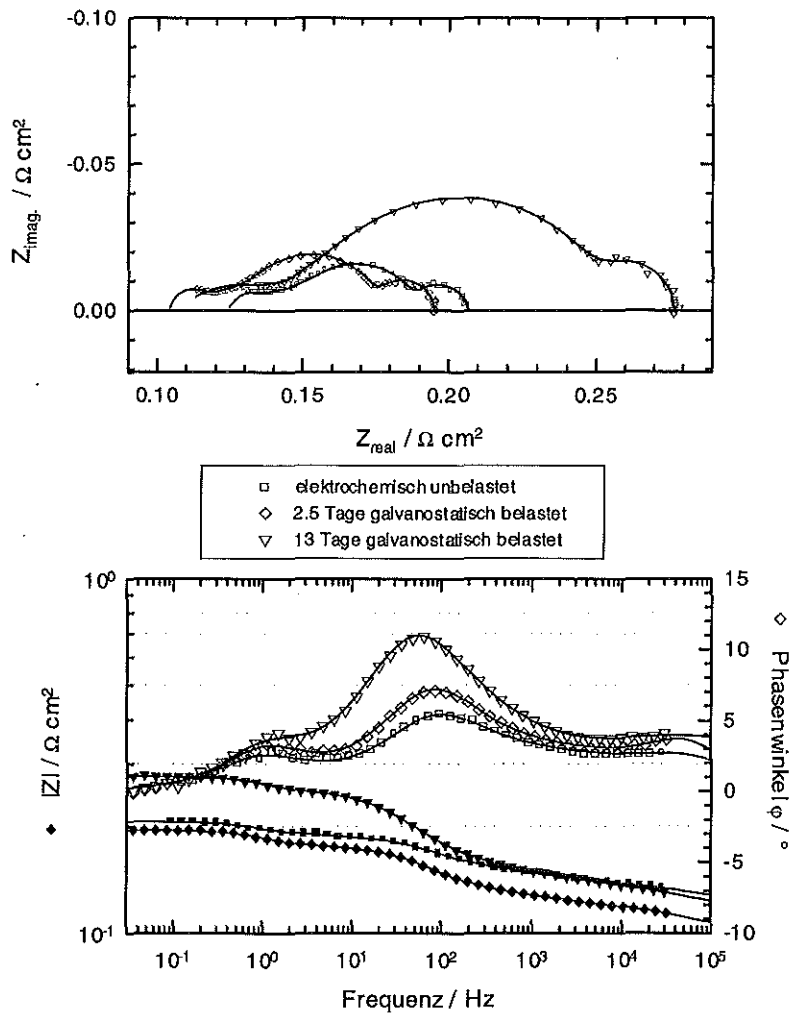


Abb. 4.11 Impedanzspektren der Anode am Ruhepotential im Nyquist-Plot bei Kontaktierung mit einem Nickelnetz ($T = 1000^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 0.75 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25 \text{ hPa}$). Die durchgezogenen Kurven sind Simulationsdaten aus der Anpassung mit dem Ersatzschaltbild aus Abb. 5.45

Man erkennt, daß sich der Kontaktwiderstand innerhalb der ersten zwei Tage unter Stromfluß von $0.124 \Omega \text{ cm}^2$ auf $0.104 \Omega \text{ cm}^2$ verkleinert, was zu der beobachteten Verkleinerung der anodischen Spannungsdifferenz führt. Diese Veränderung ist in der iR -korrigierten Kurve nicht mehr sichtbar. Während in den darauffolgenden 10 Tagen der Kontaktwiderstand nur geringfügig größer wird, verdoppelt sich der Reaktionswiderstand von 0.09 auf $0.17 \Omega \text{ cm}^2$ mit einer Rate von $8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / \text{Tag}$. Hiermit läßt sich die Zunahme der anodischen Spannungsdifferenz in diesem Versuchszeitraum erklären. Dagegen bleibt die Zellspannung konstant, da sich im gleichen Zeitraum die Spannungsdifferenz auf der Kathodenseite entsprechend verkleinert. Nach etwa 10 Tagen ist dieser Änderungsprozeß abgeschlossen und die Polarisations- und Kontaktwiderstände der Elektroden zeigen zeitlich konstante Werte.

Mit der Zunahme des Polarisationswiderstands der Nickel-Cermet-Elektroden verschiebt sich auch die Zeitkonstante des mittelfrequenten Elektrodenprozesses. Bei der Kontaktierung mit

einem Platin-Netz wird hingegen eine solche Veränderung nicht festgestellt, obwohl sich auch hier der Polarisationswiderstand verdoppelt (s. Abb. 4.2). Dies kann als ein Hinweis auf unterschiedliche Alterungsprozesse gedeutet werden.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Spannungs-Zeit-Verläufen und den Impedanzspektren der Kapitel 4.1 und 4.2 geht hervor, daß durch den Ersatz des Platin-Netzes durch ein Nickel-Netz die zeitliche Erhöhung des Kontaktwiderstands zur Nickel-Cermet-Elektrode deutlich vermindert werden kann. Eine Erklärung dieser Beobachtung läßt sich durch die Interpretation der REM- und EDX-Aufnahmen der Elektrodenoberfläche sowie der Stromabnehmernetze gewinnen.

Wie EDX-Analysen der Oberfläche der Elektrode zeigen, wird das Nickel offenbar aus der oberen Elektrodenschicht abgereichert, wodurch die Erhöhung des Kontaktwiderstands erklärt werden kann. Diese Konzentrationsabnahme wird wahrscheinlich nicht durch eine Verdampfung des Nickels hervorgerufen, da sich die Alterungsrate bei Verwendung eines Nickel-Netzes vermindert. Aus einer REM-Aufnahme eines zur Kontaktierung benutzten Platin-Netzes (Abb. 4.7) wird ersichtlich, daß sich Nickel offenbar an Stufen auf der Platin-Oberfläche des Netzes anreichert. Bei diesem Prozeß bilden sich größere Nickel-Teilchen, die perlenschnurartig auf der Oberfläche aufgereiht sind. Daher ist anzunehmen, daß sich das Nickel über eine Oberflächendiffusion an Defekten auf der Platin-Oberfläche anreichert. Ein solcher Vorgang ist vermutlich bei der Verwendung eines Nickel-Netzes deswegen vermindert, weil sowohl die Diffusion des Nickels aus der Elektrode, als auch die Rückdiffusion von Nickel aus dem Netz in die Elektrode möglich ist. Die daraus resultierende weniger schnelle Abreicherung von Nickel aus der oberen Schicht der Elektrode bewirkt die deutlich kleinere Erhöhung des Kontaktwiderstands.

Neben dem Kontaktwiderstand steigt auch der Polarisationswiderstand der Nickel-Cermet-Elektrode bei der Kontaktierung mit einem Platin-Netz schneller als bei einem Nickel-Netz an. Aus den Impedanzspektren ergeben sich Werte von 12 bzw. 8 m Ω /Tag. Dieser Geschwindigkeitsunterschied in der Vergrößerung der Widerstände weist auf verschiedene Alterungsprozesse hin. Da bei der Kontaktierung mit einem Platin-Netz die Nickel-Konzentration abnimmt, führt dies zu einer Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie Nickel/Elektrolyt/Gas und zu einer Verringerung der Querleitfähigkeit in der oberen Schicht der Elektrode. Dadurch wird die aktive Elektrodenfläche kleiner, während sich die Polarisationswiderstände vergrößern [80]. Dieser Interpretationsansatz wird durch das Impedanzspektrum der Abb. 4.2 gestützt. Man erkennt, daß sich bei der Kontaktierung mit einem Platin-Netz die Zeitkonstanten der Elektrodenprozesse bei der Alterung nicht verschieben. Demnach vermindern sich die Größen der Pseudokapazitäten umgekehrt

proportional zur Zunahme der Prozeßwiderstände (s. Gl. (3.4)). Ein derartiges Verhalten ist bei einer Verkleinerung der aktiven geometrischen Elektrodenoberfläche zu erwarten.

Bei der Kontaktierung der Elektrode mit einem Nickel-Netz beobachtet man in Abb. 4.11 bei einem nahezu konstanten Kontaktwiderstand ebenfalls eine Erhöhung des Polarisationswiderstands, die jedoch mit einer Vergrößerung der mittelfrequenten Zeitkonstante einhergeht. Da die Zunahme des Widerstands von $0.08 \Omega \text{ cm}^2$ vom Betrag her fast der Zunahme von $0.07 \Omega \text{ cm}^2$ bei der Kontaktierung mit einem Platin-Netz entspricht, ist diese Verschiebung der Zeitkonstante offensichtlich von der Erhöhung des Polarisationswiderstands unabhängig. Möglicherweise ist sie in der Änderung der Mikrostruktur der Elektrode in der elektrochemisch aktiven Schicht begründet, die erst bei längerem galvanostatischem Betrieb der Meßprobe auftritt und daher in der kürzeren Meßzeit im vorherigen Versuch nicht beobachtet wird. Bei einem solchen Prozeß ist nicht zwangsläufig zu erwarten, daß sich die Größen der Pseudokapazitäten umgekehrt proportional zur Zunahme der Prozeßwiderstände verändern. Hinweise auf eine Änderung der Zeitkonstanten konnten bei Untersuchung der Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode durch wiederholtes Aufheizen und Abkühlen der Meßprobe erhalten werden [48]. Erklärt wird dieser Effekt durch den Verlust von Kontaktpunkten zwischen Nickel und YSZ in der elektrochemisch aktiven Schicht, der entweder mechanisch oder durch das Sintern der Nickel-Partikel hervorgerufen wird. Da sich bei dem in Abb. 4.10 gezeigten Spannungs-Zeit-Verlauf die Überspannung an der Nickel-Cermet-Elektrode nach etwa 10 Tagen stabilisiert, läßt sich innerhalb dieses Zeitraums eine Agglomeration solcher Nickel-Teilchen annehmen, die durch das YSZ-Stützgerüst der Elektrode nur unzureichend stabilisiert sind.

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich als Konsequenz für die kinetischen Messungen in den folgenden Kapiteln, daß die Elektrode zur Stabilisierung der elektrochemischen Eigenschaften vor Beginn der kinetischen Charakterisierung etwa zwei Wochen galvanostatisch betrieben werden muß (s. Kap. 5). Zur Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektroden werden wegen des deutlich besseren Langzeitverhaltens Nickel-Netze verwendet.

5 Elektrochemische Charakterisierung ungealterter Nickel-Cermet-Elektroden

In diesem Kapitel werden anhand der Auswertung von Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren kinetische Kenndaten der Wasserstoffoxidation und -entwicklung an ungealterten Nickel-Cermet-Elektroden berechnet. Mittels der Ergebnisse wird in Kap. 5.4 ein Reaktionsmechanismus abgeleitet. Dieser wird zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen in ein Differentialgleichungssystem überführt. Die Resultate dienen als Referenz für die Charakterisierung der Elektrodenalterung in dem nachfolgenden Kapitel.

Die Messungen werden anhand zweier Proben der gleichen Charge gegenübergestellt. Mit diesem Verfahren wird zum einen die Bestimmung der kinetischen Kenngrößen verifiziert. Zum anderen werden die Proben nach Abschluß der kinetischen Charakterisierung verschieden stark gealtert (s. Kap. 6). Um einen Vergleich der gealterten und ungealterten Kenndaten auch bei einem leichten Unterschied der Kinetik der ungealterten Zelle zu ermöglichen, werden die elektrochemischen Kenndaten beider Meßproben berechnet.

Die Charakterisierung der Meßproben wird getrennt in den beiden baugleichen Versuchständen durchgeführt (s. Kap. 3.5).

5.1 Auslagerung unter galvanostatischer Belastung

Zu Beginn des Experiments werden die Proben unter Spülung der Cermet-Elektrode mit 0.15 NI/min Argon und der Perowskit-Elektrode mit 0.15 NI/min Luft mit einer Temperaturrampe von 2 °C/min auf 1000 °C aufgeheizt. Die Reduktion des Nickeloxids im Cermet erfolgt nach Erreichen der Solltemperatur durch Wasserstoff bei einem Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser von 1:1 (0.3 NI/min) über zwei Stunden.

Zur Stabilisierung der elektrochemischen Eigenschaften werden die Meßproben anschließend unter galvanostatischer Belastung der Zelle bei 0.15 A cm^{-2} und einem Verhältnis von Wasserstoff zu Wasser von 3:1 bei 1000 °C über drei Wochen betrieben. Dies ist notwendig, da sich die elektrochemischen Eigenschaften der Nickel-Cermet-Elektroden zu Beginn der Messungen deutlich ändern. Wie die Abbildungen 5.1 bzw. 5.2 zeigen, stellt sich ein zeitlich stabiler Zustand nach etwa zwei Wochen ein.

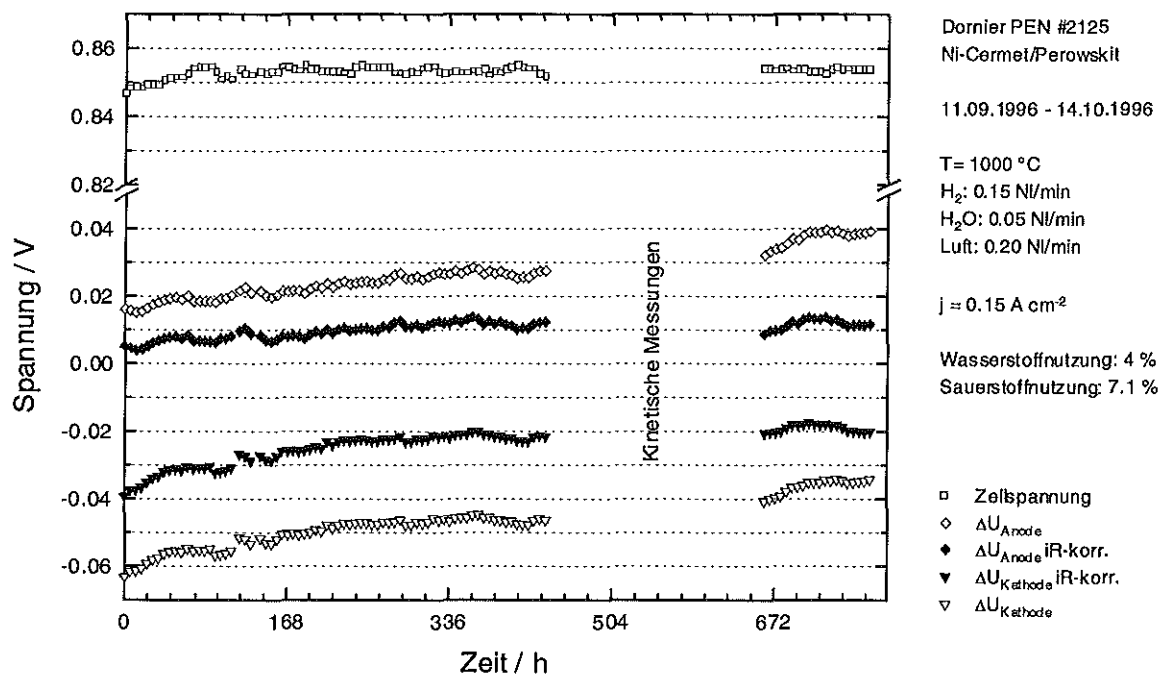


Abb. 5.1 Spannungs-Zeit-Verlauf (Meßprobe #2125) unter galvanostatischer Belastung der Zelle bei 0.15 A cm^{-2} , $p_{\text{H}_2} = 0.75 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25 \text{ hPa}$ und $T = 1000 \text{ °C}$ (Versuchsstand 1)

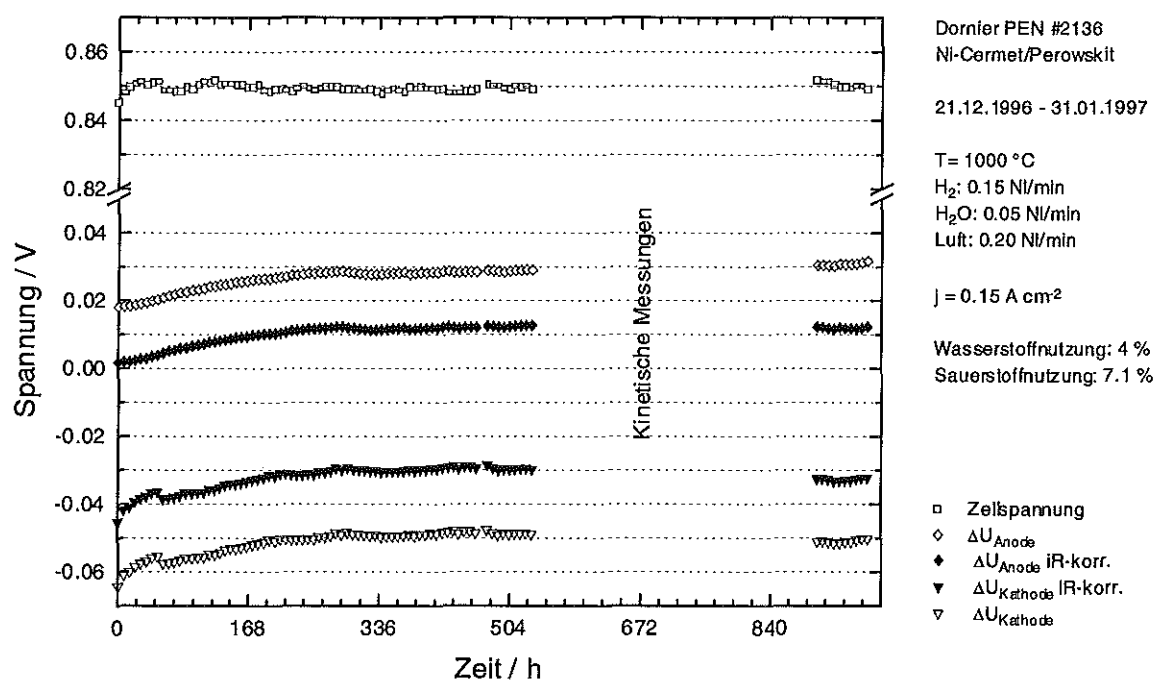


Abb. 5.2 Spannungs-Zeit-Verlauf (Meßprobe #2136) unter galvanostatischer Belastung der Zelle bei 0.15 A cm^{-2} , $p_{\text{H}_2} = 0.75 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25 \text{ hPa}$ und $T = 1000 \text{ °C}$ (Versuchsstand 2)

In den Abbildungen sind die an zwei verschiedenen Meßproben (#2125 und #2136) gemessenen Spannungs-Zeit-Verläufe dargestellt. Im einzelnen werden die Zellspannung, die gemessenen Spannungsdifferenzen zwischen Arbeits- bzw. Gegenelektrode und Referenzelektrode sowie die Überspannungen an beiden Elektroden gezeigt. Die iR -Korrektur erfolgt, wie in Kap. 3.1 beschrieben, über den ohmschen Vorwiderstand der Impedanzspektren, die in regelmäßigen Abständen aufgenommen werden.

Die Abbildungen zeigen für den zeitlichen Verlauf der Überspannungen an der Nickel-Cermet-Elektrode, daß diese innerhalb der ersten zwei Wochen um etwa 100 % ansteigen und sich dann stabilisieren. Ein entsprechendes Verhalten wurde bereits in Abb. 4.10 beobachtet und mit einer Mikrostrukturänderung in der elektrochemisch aktiven Schicht der Elektrode erklärt. Da für die Durchführung der kinetischen Messungen Elektroden mit stabilen elektrochemischen Eigenschaften erforderlich sind, kann diese relativ starke Änderung der elektrochemischen Eigenschaften nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grund werden die Meßproben zur Stabilisierung vor dem Beginn der kinetischen Charakterisierungsmessungen galvanostatisch betrieben.

In den Abbildungen zeigt sich weiterhin, daß sich die Zellspannung innerhalb der ersten Woche um etwa 8 mV verbessert, während sie in den darauffolgenden zwei Wochen im Rahmen der Schwankungen der Meßwerte konstant bleibt. Der erste Anstieg ist auf eine entsprechende Verkleinerung der kathodischen Überspannung zurückzuführen. Die nachfolgende weitere Verbesserung dieser Elektrode wird durch die Erhöhung der Überspannung an der Anode kompensiert, so daß die Zellspannung konstant bleibt. Die Spannungsdifferenz zwischen den korrigierten und den unkorrigierten Kurven, die dem ohmschen Spannungsabfall entspricht, ist über den gesamten Meßzeitraum konstant. Es ändern sich also weder die Widerstände in den Zuleitungen noch die Kontaktwiderstände zwischen den Stromabnehmern und den Nickel-Cermet-Elektroden.

Nach der Durchführung der kinetischen Messungen wird die galvanostatische Belastung unter den gleichen Bedingungen wieder aufgenommen. Man erkennt, daß sich die Überspannung an der Anode nicht verändert. An der Kathode bleibt sie bei der Meßprobe #2125 ebenfalls konstant, während sie sich bei der Probe #2136 um wenige Millivolt verschlechtert. Daraus läßt sich schließen, daß die bei den elektrodenkinetischen Messungen durchgeführten Strom-, Temperatur- und Partialdruckvariationen die elektrochemischen Eigenschaften der Nickel-Cermet-Elektrode nicht beeinflussen, während die Temperaturvariationen und die hohen Stromdichten die elektrochemischen Eigenschaften der Perowskit-Elektrode leicht verschlechtern können.

5.2 Quasi-stationäre Strom-Überspannungskurven

In diesem Kapitel wird die Temperatur- sowie die Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven ausgewertet. Neben der Wasserstoffoxidation wird auch die Wasserstoffentwicklung an der Nickel-Cermet-Elektrode untersucht, da diese Reaktion im Brennstoffzellenbetrieb bei den kleinen positiven Überspannungen an der Anode unterhalb von 100 mV ebenfalls eine Rolle spielt. Die Strom-Überspannungskurven wurden unter Vorgabe eines dreieckförmigen Strom-Zeit-Verlaufs aufgenommen, d.h. die Variation der Stromstärke erfolgte linear in positiver sowie nach Erreichen des Potentialumkehrpunkts in negativer Richtung und umgekehrt (s. Kap. 3.5).

5.2.1 IR-Korrektur der Strom-Spannungskurven

Bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurven werden bei der Meßanordnung über seitlich auf dem Elektrolyten angebrachte Referenzelektroden auch Spannungsabfälle über die ohmschen Widerstände in der Meßanordnung, d.h. insbesondere über den Elektrolyten, mitgemessen (vgl. Kap. 3.1). Diese Widerstände werden in der vorliegenden Arbeit aus der Analyse der Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode am Ruhepotential der Zelle bestimmt. Der ohmsche Spannungsabfall ergibt sich dann aus dem Produkt dieses Hochfrequenzwiderstands R_Ω und der Stromdichte (vgl. Kap. 3.1).

Um zu überprüfen, ob die Größe der gemessenen ohmschen Widerstände bei den während der Aufnahme der Strom-Überspannungskurven auftretenden hohen Stromdichten unverändert bleibt, wurden Strom-Abschaltmessungen durchgeführt. Mit Hilfe von Impedanzspektren war diese Überprüfung aufgrund der Strombegrenzung des Impedanzmeßgeräts von 3 A (0.58 A cm^{-2}) nicht möglich.

Der Stromfluß wird bei den Abschaltmessungen mit einem Quecksilber-Relais (Schaltzeit: 2 μs) kurzzeitig unterbrochen. In Abb. 5.3 werden Spannungs-Zeit-Verläufe als Antwortsignal der Stromunterbrechung bei verschiedenen Stromdichten gegenübergestellt.

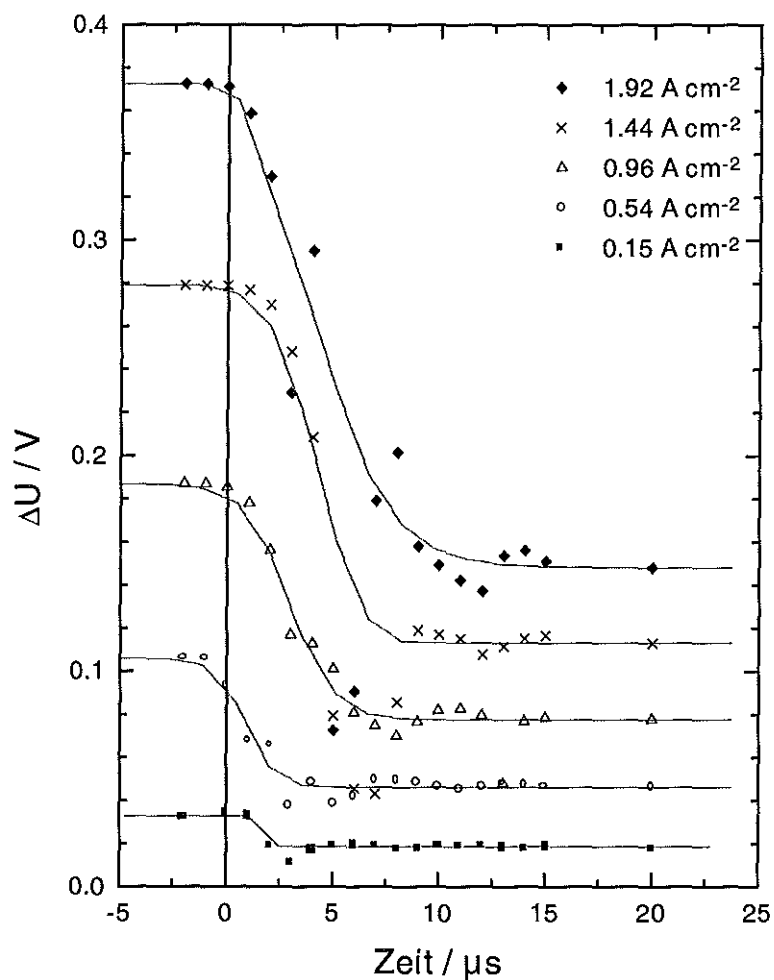


Abb. 5.3 Ohmscher Spannungsabfall an der Nickel-Cermet-Elektrode bei Strom-Abschaltmessungen unter $p_{\text{H}_2}=0.45$ bar, $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.2$ bar, $p_{\text{Ar}}=0.35$ bar und $T=945$ °C bei verschiedenen Stromdichten

Die Abbildung zeigt, daß die ohmsche Spannungsdifferenz innerhalb der ersten 10 Mikrosekunden zusammenbricht. Die insbesondere beim Abschalten von hohen Stromdichten beobachteten Spannungsschwankungen sind auf die Kabelinduktivitäten im Stromkreis zurückzuführen. Der ohmsche Vorwiderstand R_Ω wird aus dem Spannungsabfall über das Ohmsche Gesetz berechnet. Er ist im Rahmen des Meßfehlers unabhängig von der Stromdichte und beträgt bei den obigen Bedingungen $0.115 \Omega \text{ cm}^2$. In Abb. 5.4 ist zum Vergleich der Größe der Widerstände das unter entsprechenden Bedingungen gemessene Impedanzspektrum am Gleichgewichtspotential der Zelle gezeigt.

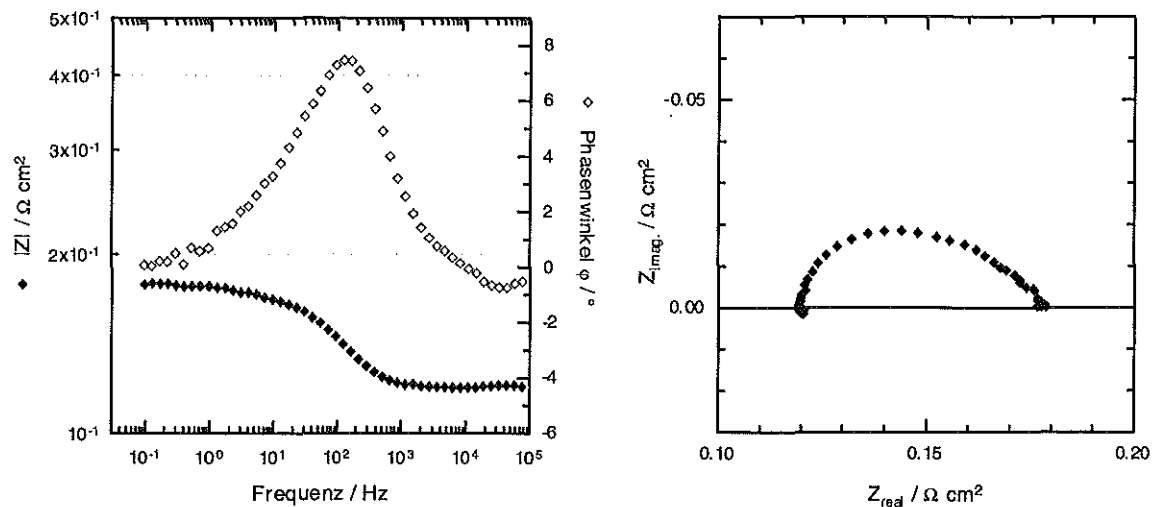


Abb. 5.4 Bode- und Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums der Nickel-Cermet-Elektrode bei $p_{\text{H}_2} = 0.45 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.35 \text{ hPa}$ und $T = 945 \text{ °C}$ am Gleichgewichtspotential der Zelle

Der berechnete Wert des Hochfrequenzwiderstands von $0.118 \Omega \text{ cm}^2$ stimmt gut mit den Ergebnissen aus den Abschaltmessungen überein. Auf Grund dieser Ergebnisse wird die iR -Korrektur der Strom-Spannungskurven auch bei hohen Stromdichten mit den Widerstandswerten der Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektroden am Gleichgewichtspotential der Zelle durchgeführt.

5.2.2 Temperaturabhängige Messungen

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der Strom-Überspannungskurven wird die Stromdichte als Funktion der Temperatur bei konstanter Überspannung nach dem Arrhenius-Ansatz ausgewertet.

In den Abbildungen 5.5 und 5.6 sind die Kurven halblogarithmisch im Temperaturbereich von 605 bis 945 °C in der Tafel-Auftragung dargestellt.

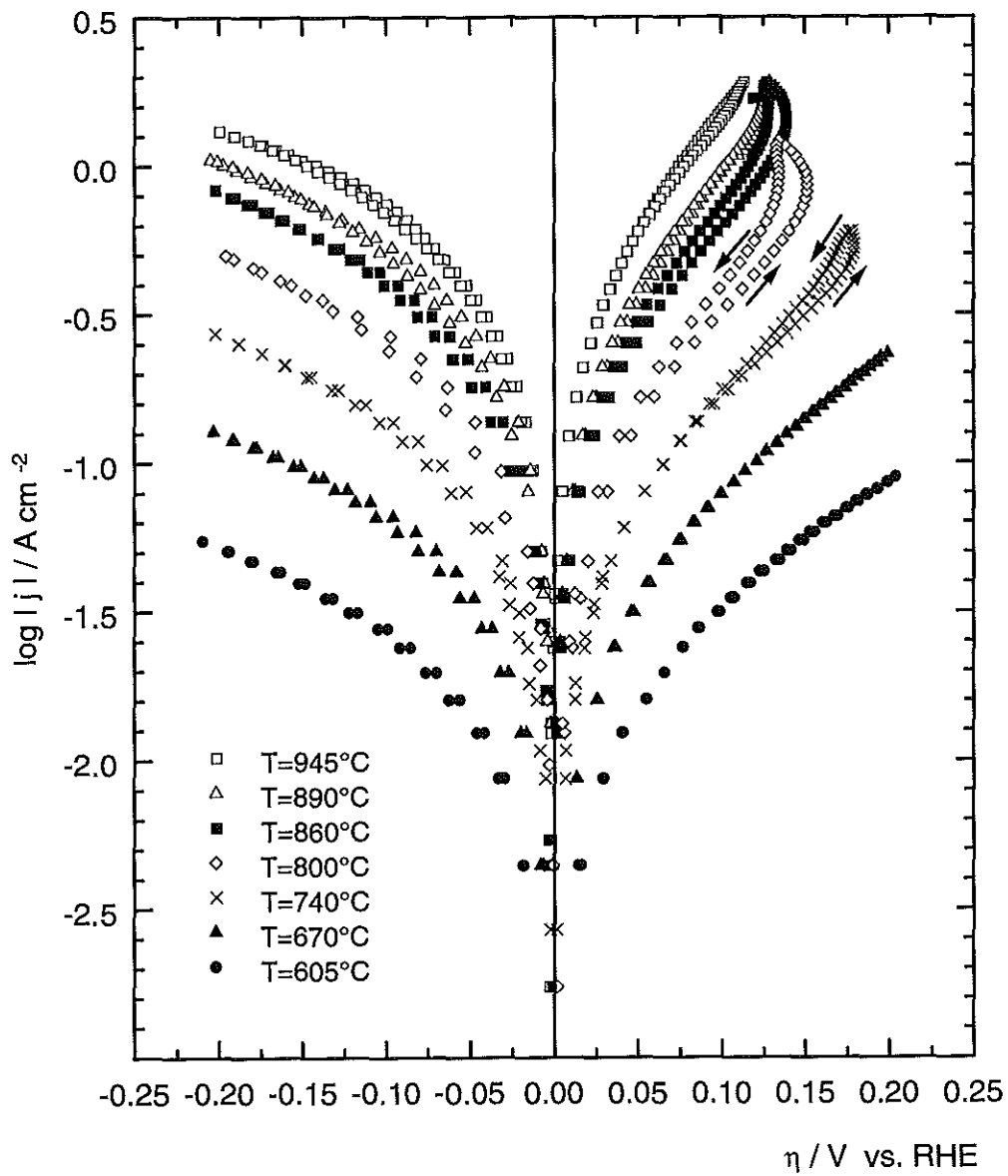


Abb. 5.5 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der ungealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2125 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ und $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$

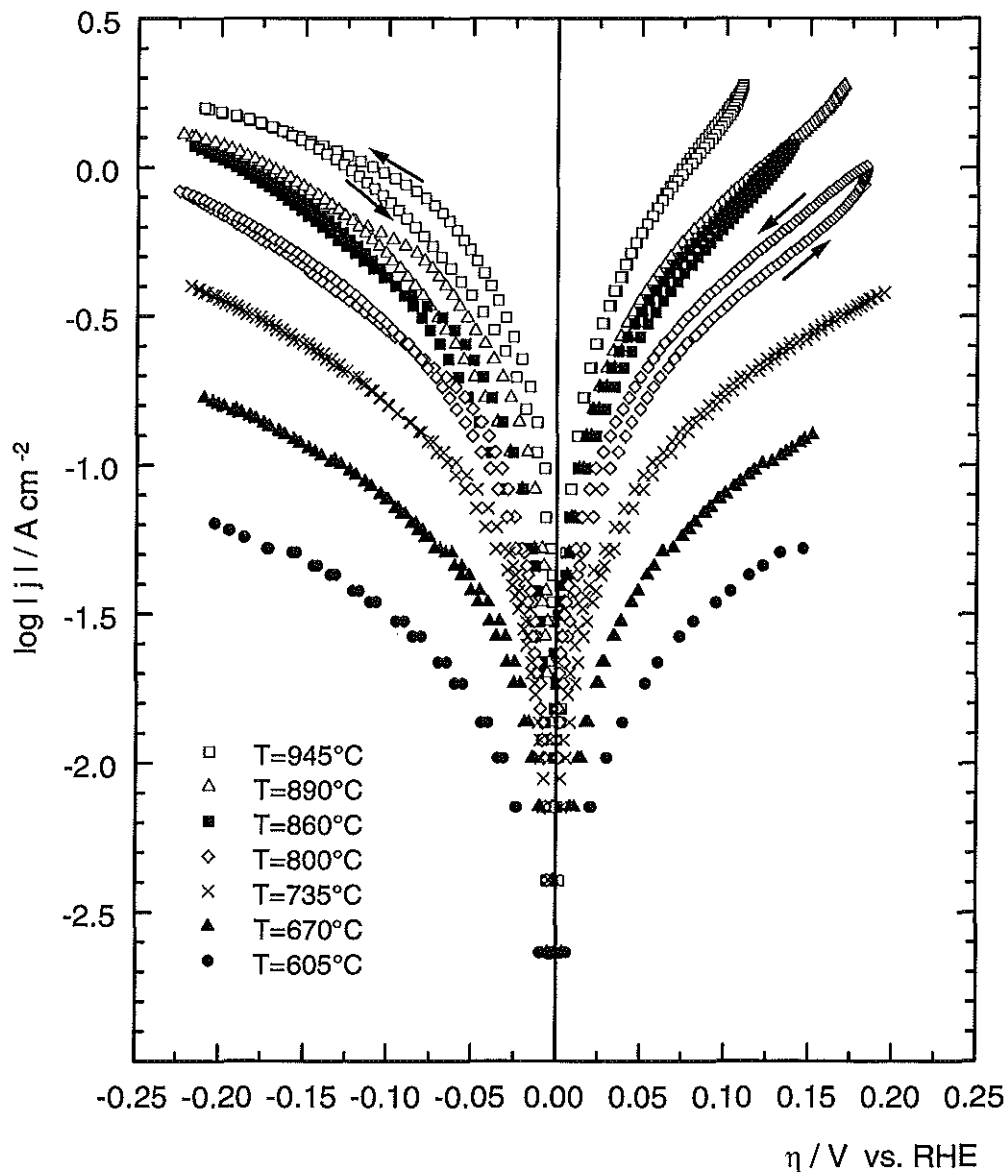


Abb. 5.6 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der ungealterten Nickel-Cermet-Elektrode # 2136 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ und $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$

Die Strom-Überspannungskurven zeigen im Temperaturbereich von 800 - 900 °C vor allem im Bereich positiver Überspannungen verschiedene Stromdichten beim Hin- bzw. Rücklauf der Spannungen. In Abb. 5.5 fällt zudem auf, daß bei höheren Überspannungen die Stromdichten stark ansteigen. Diese Bereiche werden in die nachfolgende Auswertung der Kurven nicht einbezogen. Bei den anderen Meßtemperaturen und im Bereich der Wasserstoffentwicklung können die Kurven als quasi-stationär bezeichnet werden, da sie nur

kleine Hysteresen aufweisen. Darüber hinaus sind aus diesen Abbildungen nur geringfügige Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen den beiden Meßproben erkennbar.

Die Strom-Überspannungskurven lassen sich im Überspannungsbereich zwischen 0.1 und 0.2 V bzw. -0.1 und -0.2 V durch eine Tafel-Gerade annähern. Ein linearer Verlauf, der bei einer durchtrittskontrollierten Reaktion gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. (3.6)) zu erwarten wäre, ist jedoch nicht eindeutig erkennbar. Dies läßt sich für den Bereich der Wasserstoffoxidation mit den relativ kleinen positiven Überspannungen erklären. Vor allem im Bereich der Wasserstoffentwicklung ist dieses Verhalten jedoch auch bei tiefen Temperaturen und hohen Überspannungen zu erkennen und weist darauf hin, daß die Geschwindigkeit der Brutto-Reaktion möglicherweise nicht ausschließlich durch die Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmt wird.

Bei 945 °C ist der Verlauf der anodischen bzw. kathodischen Halbbäste der Strom-Überspannungskurven stark unsymmetrisch. Für die Wasserstoffoxidation werden bei 945 °C und Überspannungen von 0.1 V Stromdichten von 1.45 Acm^{-2} erreicht, während für die Wasserstoffentwicklung bei -0.1 V Überspannung mit 0.78 Acm^{-2} nur etwa die Hälfte dieses Wertes gemessen wird. Mit absinkender Temperatur gleicht sich die Form der beiden Halbbäste sukzessive an, da die Steigung der Tafel-Geraden für den anodischen Ast stark temperaturabhängig ist, während für den kathodischen Ast nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit erkennbar ist. Bei 605 °C ergeben sich sowohl anodisch als auch kathodisch bei $|\eta| = 100 \text{ mV}$ Stromdichten von 0.035 Acm^{-2} . Daher läßt sich für die Wasserstoffoxidation eine höhere Aktivierungsenergie als für die Wasserstoffentwicklung erwarten.

Die Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven wird im folgenden nach dem Arrhenius-Ansatz mit dem Programm T_BILDER2 [81] getrennt für die Wasserstoffoxidation und -entwicklung analysiert.

5.2.2.1 Wasserstoffoxidation

Zur Berechnung der Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren für die Wasserstoffoxidation wird der Logarithmus der Stromdichte gegen die reziproke Temperatur in der Arrhenius-Darstellung für verschiedene Überspannungen aufgetragen. Die Auswertung erfolgt für Überspannungen oberhalb von 0.1 V, um den Einfluß der Gegenreaktion zu minimieren. Zur Verifikation der Ergebnisse werden in den Abbildungen 5.7 und 5.8 die kinetischen Analysen für die Meßproben #2125 und #2136 vergleichend gegenübergestellt.

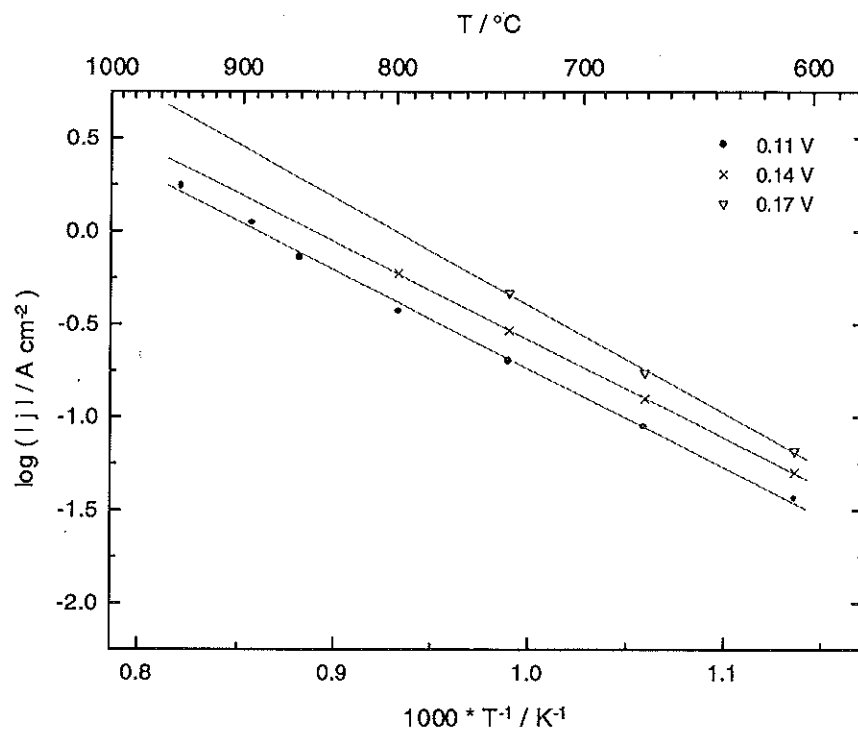


Abb. 5.7 Arrhenius-Darstellung für verschiedene anodische Überspannungen (Meßprobe # 2125, Daten aus Abb. 5.5)

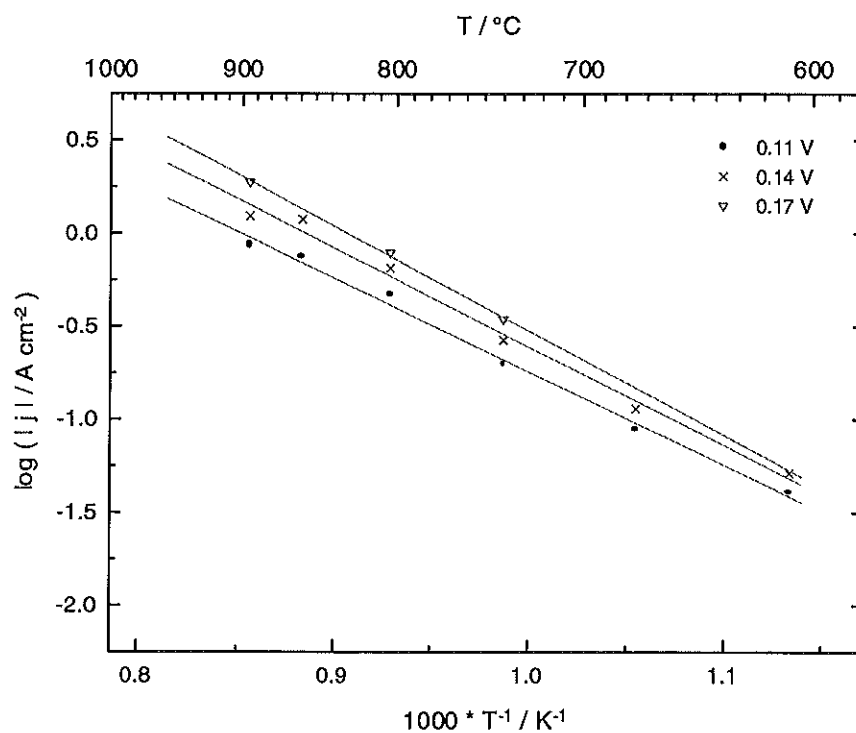


Abb. 5.8 Auftragung der Meßpunkte in der Arrhenius-Darstellung für verschiedene anodische Überspannungen (Meßprobe # 2136, Daten aus Abb. 5.6)

Die Auftragung der Meßpunkte im Temperaturbereich von 600 bis 945 °C zeigt für beide Proben eine lineare Abhängigkeit. Nach der Arrhenius-Gleichung (Gl. (3.9)) lassen sich aus den Steigungen der Geraden die Aktivierungsenergien E_a und aus den Achsenabschnitten, d.h. der Extrapolation für $T \rightarrow \infty$, die prä-exponentiellen Faktoren A berechnen. Diese Größen sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 als Funktion der Überspannung dargestellt.

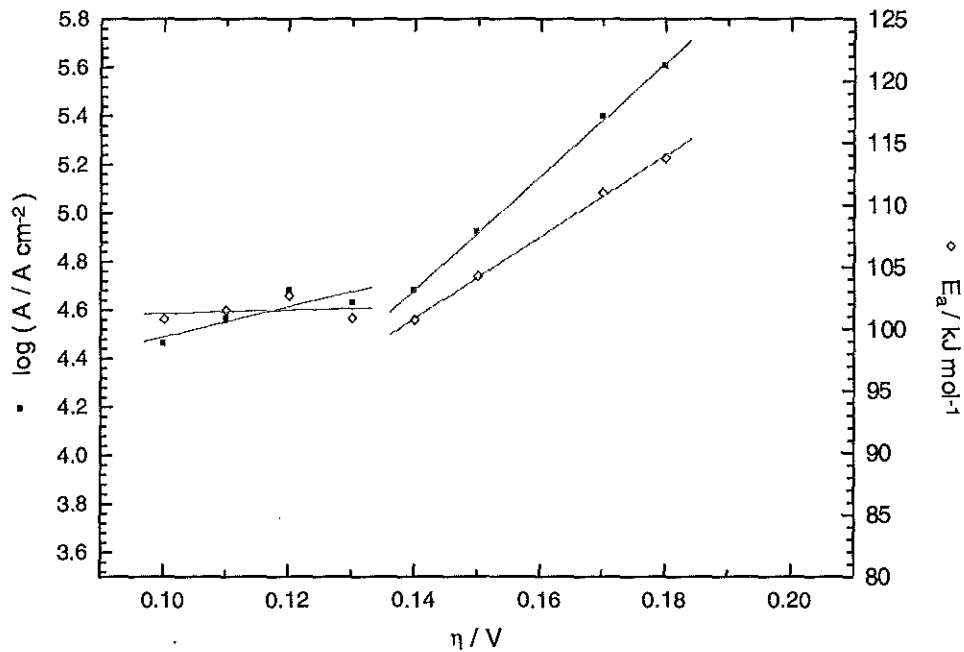


Abb. 5.9 Darstellung der Aktivierungsenergie E_a und des Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2125, Daten aus Abb. 5.5)

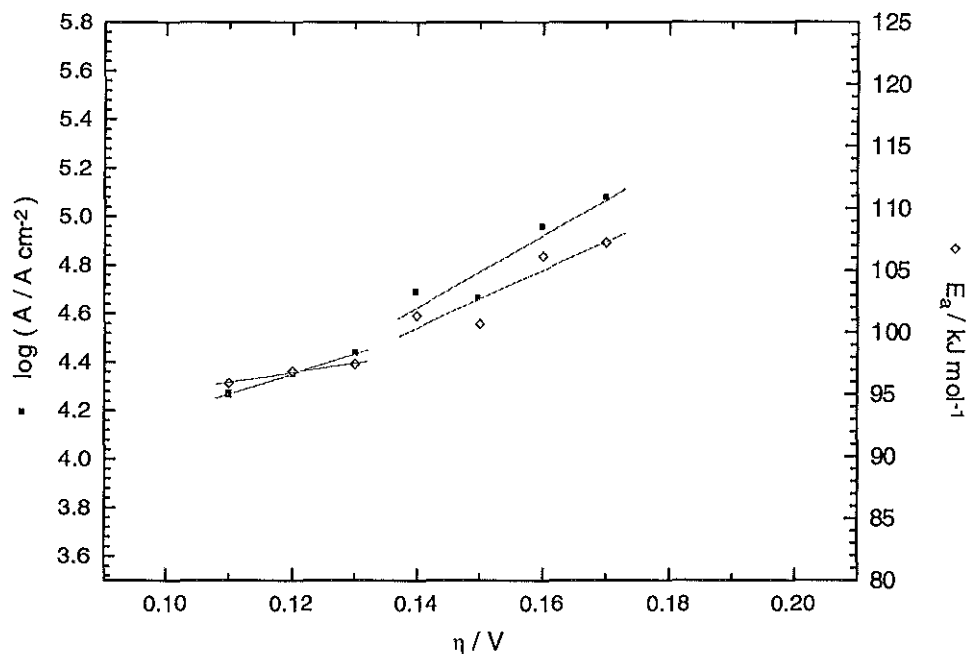


Abb. 5.10 Darstellung der Aktivierungsenergie E_a und des Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe # 2136, Daten aus Abb. 5.6)

Abb. 5.9 zeigt, daß für die Meßprobe #2125 die Aktivierungsenergie zwischen 100 und 114 kJ/mol und der Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors zwischen 4.45 und 5.6 liegt. Beide Größen steigen mit der Überspannung an.

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für die Meßprobe #2136. Die gemessenen Aktivierungsenergien liegen zwischen 96 und 107 kJ/mol und damit um 4 bis 7 kJ/mol niedriger als bei der Meßprobe #2125. Auch der Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors liegt mit Werten zwischen 4.25 und 5.1 etwas niedriger. Die beiden Größen steigen ebenfalls mit der Überspannung an. Demnach zeigen die Nickel-Cermet-Elektroden beider Meßproben für die Wasserstoffoxidation ein vergleichbares Temperaturverhalten.

Aus der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a kann nach Gleichung (3.14) der enthalpische Durchtrittsfaktor α_H^a und aus der Abhängigkeit des prä-exponentiellen Faktors A nach Gleichung (3.13) der entropische Durchtrittsfaktor α_S^a bestimmt werden.

Andererseits lassen sich die beiden Durchtrittsfaktoren auch aus der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α_a nach den Gleichungen (3.13) und (3.17) bestimmen. Aus der Extrapolation gegen $T = 0 \text{ K}$ berechnet sich auf diesem Weg der enthalpische und aus der Steigung der Geraden der entropische Durchtrittsfaktor. Zur Ermittlung dieser Größen sind in den Abbildungen 5.11 und 5.12 die anodischen Durchtrittsfaktoren α_a der beiden Meßproben

gegen die Temperatur aufgetragen. Die Größen der enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren sind in Tab. 5.1 zusammengefaßt.

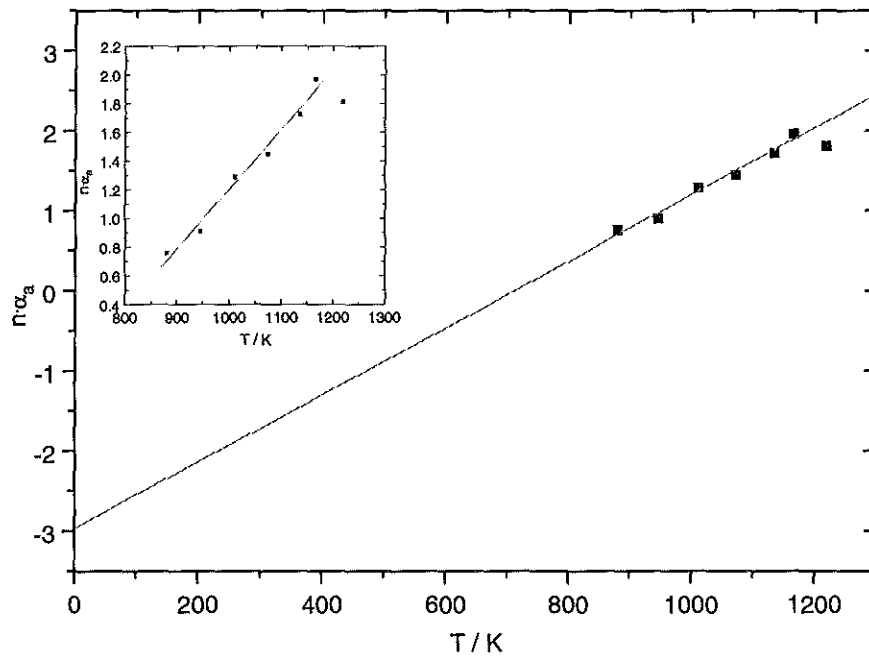


Abb. 5.11 Temperaturabhängigkeit des anodischen Durchtrittsfaktors α_a (Meßprobe #2125)

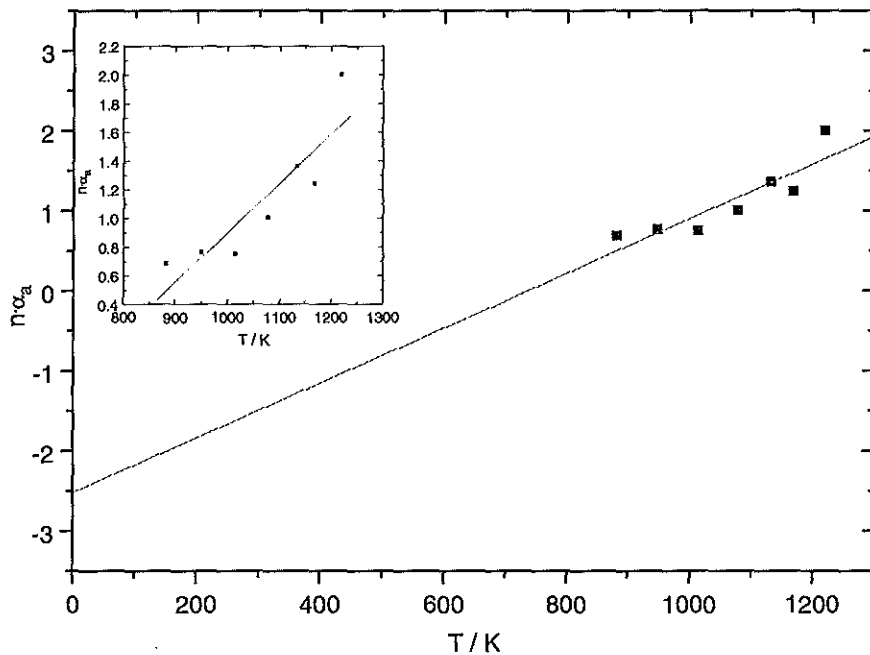


Abb. 5.12 Temperaturabhängigkeit des anodischen Durchtrittsfaktors α_a (Meßprobe 2136)

Tab. 5.1 Enthalpische und entropische Durchtrittsfaktoren α der ungealterten Meßproben aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a bzw. der prä-exponentiellen Faktoren A von der Überspannung η bzw. aus der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α_a im Bereich der Wasserstoffoxidation

	$n\alpha_H^a$		$n\alpha_S^a/T$	
	$E_a = f(\eta)$	$\alpha(T \rightarrow 0 \text{ K})$	$A = f(\eta)$	$\alpha = f(T)$
Meßprobe #2125	-3.4	-3.0	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
Meßprobe #2136	-2.4	-2.5	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$

Aus den positiven Steigungen der Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren mit der Überspannung ergeben sich negative enthalpische und positive entropische Durchtrittsfaktoren. Nach der klassischen Theorie der Ladungsdurchtrittsreaktion erwartet man hingegen, daß die Aktivierungsenergie mit zunehmender Überspannung abnimmt und der prä-exponentielle Faktor potentialunabhängig ist [67]. Somit sollte für eine Reaktion, deren Geschwindigkeit durch die Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmt wird, ein positiver enthalpischer Faktor resultieren, während der entropische Teil keinen Beitrag leistet. Bei den berechneten Kenndaten handelt es sich daher um scheinbare Größen, die die Temperaturabhängigkeit der Brutto-Reaktion, nicht jedoch einzelner Elementarschritte beschreiben (vgl. Kap. 3.1.3). Der Fehler der Anpassung liegt bei der Meßprobe #2125 unterhalb von 4 %. Dagegen ist er für die Probe #2136 wegen der relativ starken Streuung der Meßpunkte mit 40 % recht hoch.

Im Vergleich mit diesen Werten stimmen die aus der Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α_a berechneten Größen im Rahmen des Anpassungsfehlers von 10 % für die Meßprobe #2125 bzw. 30 % für die Meßprobe #2136 gut überein. Anhand der Ergebnisse läßt sich ein leicht unterschiedliches Temperaturverhalten bei der Wasserstoffoxidation an den beiden Meßproben feststellen. Dieses spiegelte sich zuvor auch schon in den geringfügig unterschiedlichen Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren wider.

Um zu beurteilen, ob die Partialdrücke von Wasserstoff und Wasser einen Einfluß auf die kinetischen Kenngrößen haben, sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 die bei weiteren Brenngaszusammensetzungen gemessenen Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren aufgelistet.

Tab. 5.2 Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren für die Meßprobe #2125 bei weiteren Brenngaszusammensetzungen. Die Partialdrücke sind in hPa angegeben

	$p_{H_2} = 0.45, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.35$			$p_{H_2} = 0.2, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.6$		
η / V	0.11	0.14	0.17	0.11	0.14	0.17
E_a / kJmol^{-1}	100.2	109.1	115.8	107.0	100.4	109.5
$\log A$	4.56	5.22	5.73	4.93	4.72	5.33

Tab. 5.3 Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren für die Meßprobe #2136 bei weiteren Brenngaszusammensetzungen. Die Partialdrücke sind in hPa angegeben

	$p_{H_2} = 0.45, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.35$			$p_{H_2} = 0.2, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.6$		
η / V	0.11	0.14	0.17	0.11	0.14	0.17
E_a / kJmol^{-1}	94.3	103.4	-	98.0	103.3	130.9
$\log A$	4.21	4.83	-	4.40	4.80	6.28

Aus den Tabellen wird ersichtlich, daß die Aktivierungsenergien und der prä-exponentiellen Faktoren unverändert mit der Überspannung ansteigen. Eine Änderung der Größen dieser Werte in Abhängigkeit von den Partialdrücken kann nicht festgestellt werden. Vielmehr schwanken sie in der Regel im Rahmen des Fehlers der linearen Regression von $\pm 3 \text{ kJ/mol}$ für die Aktivierungsenergie und ± 0.2 für den Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors.

5.2.2.2 Wasserstoffentwicklung

Aus der Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven im Bereich der Wasserstoffentwicklung werden an den Meßproben #2125 und #2136 (Abb. 5.5 und 5.6) die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren berechnet. Die Auswertung in den Abbildungen 5.13 bis 5.16 erfolgt für Überspannungen $|\eta| > 0.1 \text{ V}$, um den Einfluß der anodischen Gegenreaktion zu minimieren.

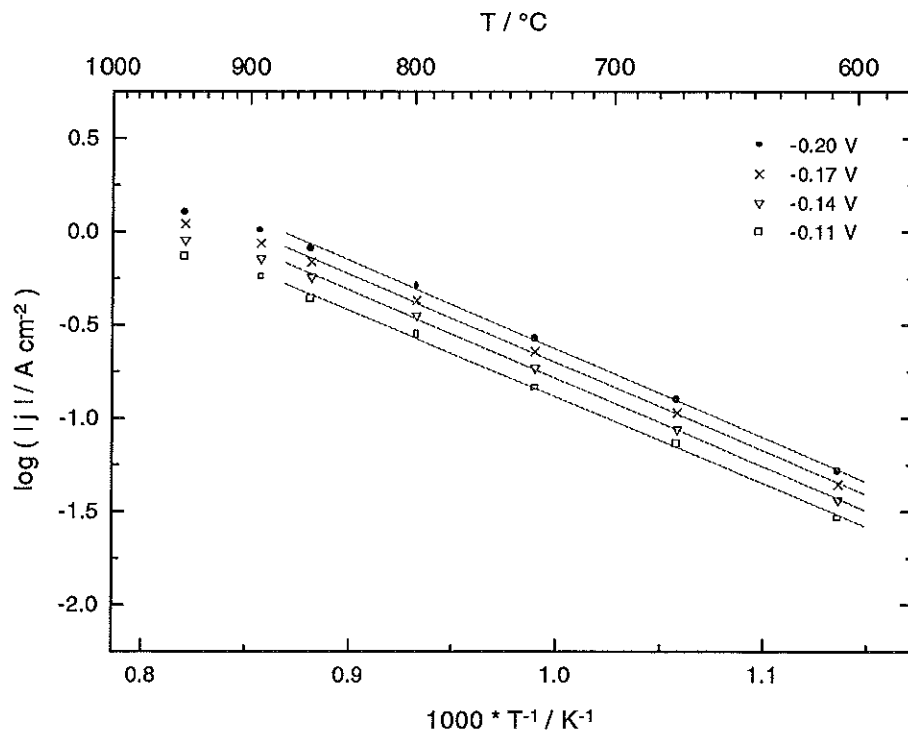


Abb. 5.13 Arrhenius-Darstellung für verschiedene kathodische Überspannungen (Meßprobe # 2125, Daten aus Abb. 5.5)

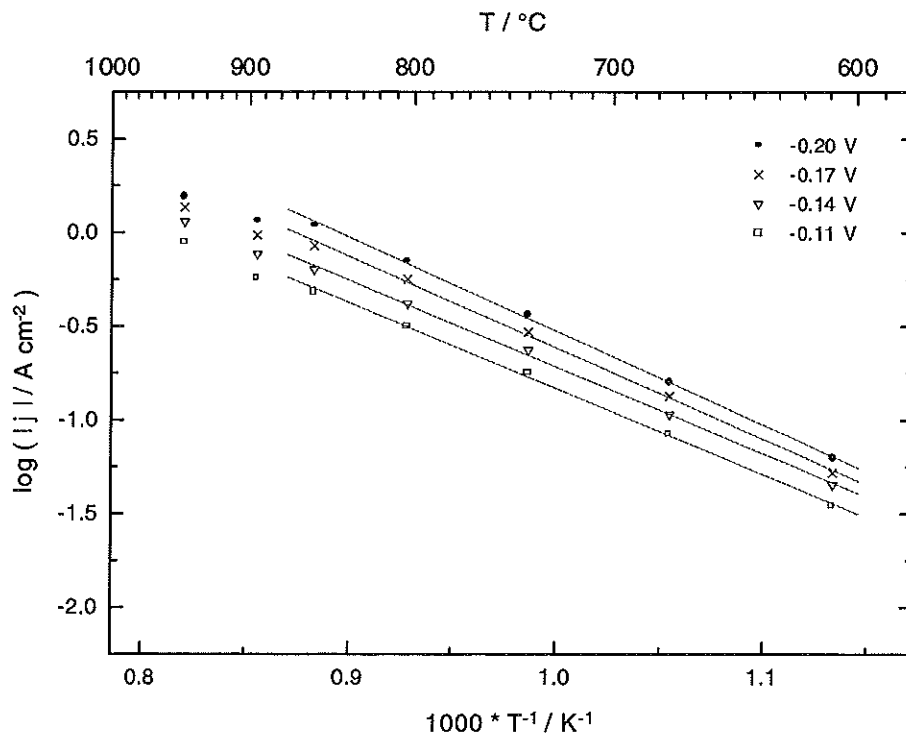


Abb. 5.14 Auftragung der Meßpunkte in der Arrhenius-Darstellung für verschiedene kathodische Überspannungen (Meßprobe # 2136, Daten aus Abb. 5.6)

In den Abbildungen 5.13 und 5.14 zeigt sich, daß nicht alle Meßpunkte linear miteinander verbunden werden können. Die Krümmung der Kurven ist allerdings im unteren Temperaturbereich zwischen 860 und 605 °C weniger stark ausgeprägt, so daß hier die Arrhenius-Gleichung angesetzt wird. Die Meßpunkte im oberen Temperaturbereich werden vernachlässigt, da nicht mehr als zwei Punkte linear miteinander verbunden werden können. Aus der Auswertung der Steigung und des Achsenabschnitts lassen sich die Aktivierungsenergien und die Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren in Abhängigkeit von der Überspannung berechnen. Diese Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt.

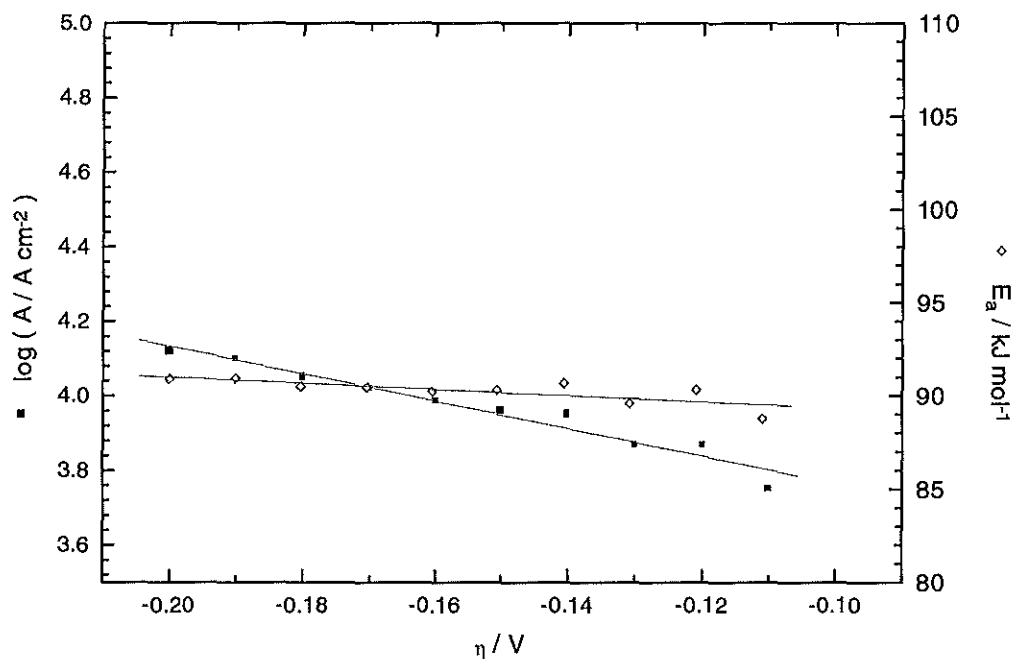


Abb. 5.15 Darstellung der Aktivierungsenergie E_a und des Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2125, Meßbedingungen aus Abb. 5.5)

Für die Meßprobe #2125 in Abb. 5.15 erkennt man, daß sowohl die Aktivierungsenergie als auch der prä-exponentielle Faktor mit zunehmender negativer Überspannung linear ansteigt, wobei die Erhöhung der Aktivierungsenergie klein ist. Anders als bei der Wasserstoffoxidation ist der Anstieg über den gesamten Überspannungsbereich gleichmäßig. Er beträgt für die Aktivierungsenergie, die von 89 auf 91 kJ/mol ansteigt, 16.4 kJ/(mol V) bzw. 0.17 eV/V. Der Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors liegt zwischen 3.75 und 4.12 und steigt damit um 3.7 V⁻¹ an.

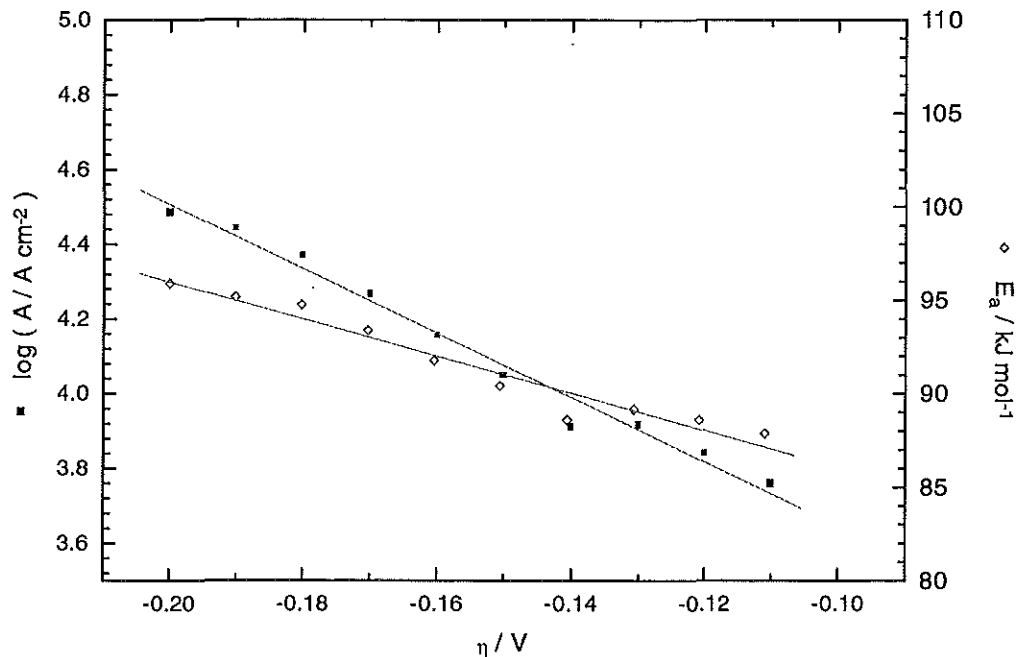


Abb. 5.16 Darstellung der Aktivierungsenergie E_a und des Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2136, Meßbedingungen aus Abb. 5.6)

Für die Meßprobe #2136 (Abb. 5.16) liegt die Größe der Aktivierungsenergie zwischen 88 und 96 kJ/mol und damit im Rahmen des Fehlers in der linearen Regression von ± 2 kJ/mol bei den gleichen Werten wie bei der Meßprobe #2125. Es ist ebenfalls ein Anstieg mit dem Betrag der Überspannung zu verzeichnen, der jedoch bei dieser Probe mit 98.2 kJ/(mol V) deutlich höher liegt. Der Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors liegt zwischen 3.76 und 4.48 und steigt mit 8.6 V^{-1} an. Auch diese Steigung liegt deutlich höher als bei der Meßprobe #2125, während die Größen der Faktoren nur wenig außerhalb des Regressionsfehlers von $\pm 0.1 \text{ V}^{-1}$ liegen. Aus den Steigungen der Geraden lassen sich nach Gleichung (3.14) der kathodische enthalpische Durchtrittsfaktor α_H^k und nach Gleichung (3.13) der entropische Durchtrittsfaktor α_S^k berechnen.

Andererseits lassen sich die beiden Durchtrittsfaktoren auch aus der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α_k nach den Gleichungen (3.13) und (3.17) bestimmen. Aus der Auftragung der kathodischen Durchtrittsfaktoren α_k gegen die Temperatur in den Abbildungen 5.17 und 5.18 wird aus der Extrapolation gegen $T = 0 \text{ K}$ der enthalpische und aus der Steigung der Geraden der entropische Durchtrittsfaktor bestimmt. Die berechneten enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren sind in Tab. 5.4 zusammengefaßt.

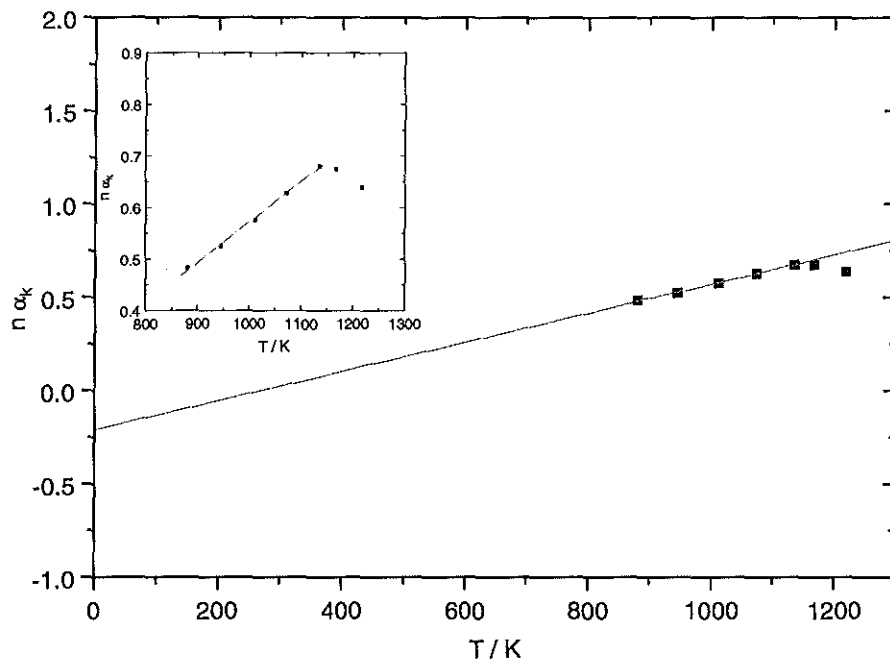


Abb. 5.17 Temperaturabhängigkeit des kathodischen Durchtrittsfaktors α_k (Meßprobe #2125)

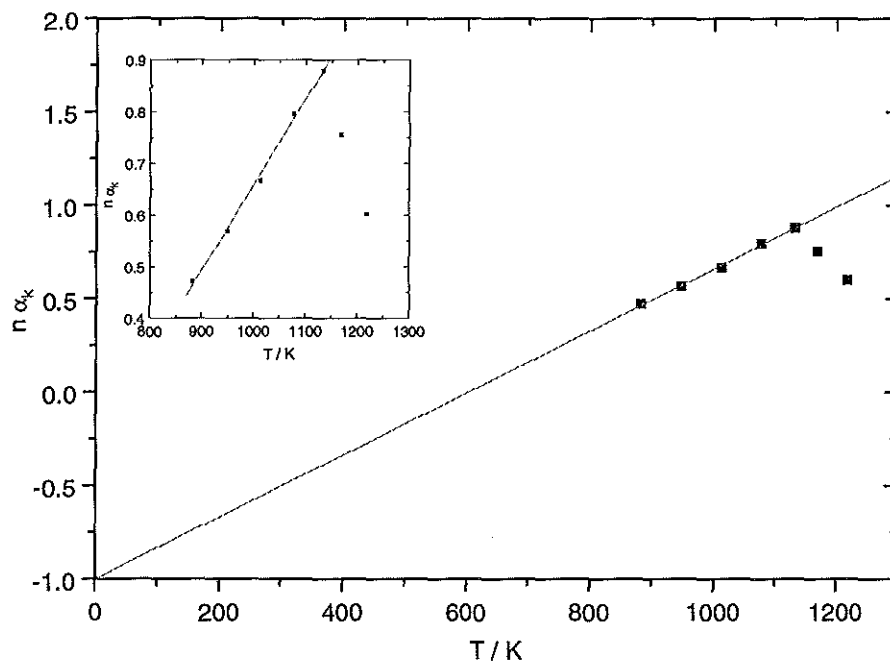


Abb. 5.18 Temperaturabhängigkeit des kathodischen Durchtrittsfaktors α_k (Meßprobe #2136)

Tab. 5.4 Enthalpische und entropische Durchtrittsfaktoren α der ungealterten Meßproben aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a bzw. der prä-exponentiellen Faktoren A von der Überspannung η bzw. aus der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α_k im Bereich der Wasserstoffentwicklung

	$n\alpha_H^k$		$n\alpha_s^k / T$	
	$E_a = f(\eta)$	$\alpha(T \rightarrow 0 \text{ K})$	$A = f(\eta)$	$\alpha = f(T)$
Meßprobe #2125	-0.17	-0.21	7.3e-4	7.8e-4
Meßprobe #2136	-1.02	-1.00	1.7e-3	1.7e-3

Wie bei der Wasserstoffoxidation sind die enthalpischen Durchtrittsfaktoren negative und die entropischen positive Größen. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß auch bei der Wasserstoffentwicklung die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein durch die Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmt wird. Für diese sollte nach Vetter [67] ein positiver enthalpischer Faktor resultieren, während der entropische Teil keinen Beitrag leistet. Der Fehler der Anpassung liegt bei der Meßprobe #2125 bei 15 % und bei der Probe #2136 um 7 %.

Die Größen stimmen im Rahmen des Anpassungsfehlers von 10 % für die Meßprobe #2125 bzw. 5 % für die Meßprobe #2136 gut mit den enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren überein, die aus der Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors α_k berechnet werden. Anhand der Ergebnisse läßt sich ein unterschiedliches Temperaturverhalten der Wasserstoffentwicklung an den beiden Meßproben feststellen. Dies spiegelte sich zuvor auch schon in den leicht unterschiedlichen Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren wider.

Zur Untersuchung der Einflüsse der Partialdrücke von Wasserstoff bzw. Wasser auf die Aktivierungsenergien bzw. prä-exponentiellen Faktoren werden in den Tabellen 5.5 und 5.6 die kinetischen Kenngrößen bei weiteren Partialdrücken gegenübergestellt.

Tab. 5.5 Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren für die Meßprobe #2125 bei weiteren Brenngaszusammensetzungen. Die Partialdrücke sind in hPa angegeben

	$p_{H_2} = 0.45, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.35$				$p_{H_2} = 0.2, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.6$			
	η / V	E_a / kJmol^{-1}	$\log A$		η / V	E_a / kJmol^{-1}	$\log A$	
	-0.11	89.5	3.85	-0.2	-0.11	92.8	4.01	-0.2
	-0.14	92.3	4.10		-0.14	94.3	4.19	
	-0.17	95.0	4.33		-0.17	96.1	4.37	
	-0.2	95.7	4.44		-0.2	97.2	4.50	

Tab. 5.6 Aktivierungsenergien und Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren für die Meßprobe #2136 bei weiteren Brenngaszusammensetzungen. Die Partialdrücke sind in hPa angegeben

	$p_{H_2} = 0.45, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.35$				$p_{H_2} = 0.2, p_{H_2O} = 0.2, p_{Ar} = 0.6$			
η / V	-0.11	-0.14	-0.17	-0.2	-0.11	-0.14	-0.17	-0.2
E_a / kJmol^{-1}	89.8	82.6	90.5	95.9	85.0	88.6	94.2	99.4
$\log A$	3.91	3.62	4.14	4.53	3.65	3.93	4.32	4.69

In diesen Tabellen zeigt sich, daß auch für andere Brenngaszusammensetzungen beide Kenngrößen mit dem Betrag der Überspannung ansteigen, wobei die Änderung bei der Meßprobe #2136 deutlich größer ist.

Wie bei der Wasserstoffoxidation ist keine Abhängigkeit der Größen von den Partialdrücken feststellbar.

Im Vergleich zu den Werten im Bereich der Wasserstoffoxidation liegen die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Überspannung um 10 bis 30 kJ/mol und die Logarithmen der Stromdichte um 0.5 bis 1 niedriger. Dies spiegelt die Form der anodischen bzw. kathodischen Halbstämme der Strom-Überspannungskurven wider, die im Bereich der Wasserstoffoxidation bei höheren Temperaturen höhere Stromdichten als bei der Wasserstoffentwicklung erkennen lassen, während bei niedrigen Temperaturen ein symmetrisches Verhalten erkennbar ist.

5.2.3 Partialdruckabhängige Messungen

Zur Untersuchung der Partialdruckabhängigkeit der Elektrodenreaktion wurden Strom-Spannungskurven bei verschiedenen Partialdrücken von Wasserstoff bzw. Wasser aufgenommen und deren elektrochemische Reaktionsordnungen m berechnet. Da beide Partialdrücke die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können, muß bei der Variation eines Partialdrucks der andere konstant gehalten werden. Daher ist dem Brenngas als Inertgaskomponente Argon zugesetzt. Das Potential der Arbeitselektrode wird, anders als bei den temperaturabhängigen Messungen, gegen die Referenzelektrode auf der Luftseite (U_{Luft}) gemessen, da die Reaktionsordnungen nach den Gleichungen (3.19) und (3.20) aus dem Differentialquotienten vom Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Partialdrucks bei konstantem Elektrodenpotential definiert sind.

In den Abbildungen 5.19 und 5.20 sind die Strom-Überspannungskurven der Meßprobe #2136 in der Tafel-Auftragung bei einer Temperatur von 945 °C unter Variation der Wasserstoff- bzw. Wasserpartialdrücke im Bereich von 0.45 bis 0.04 hPa dargestellt.

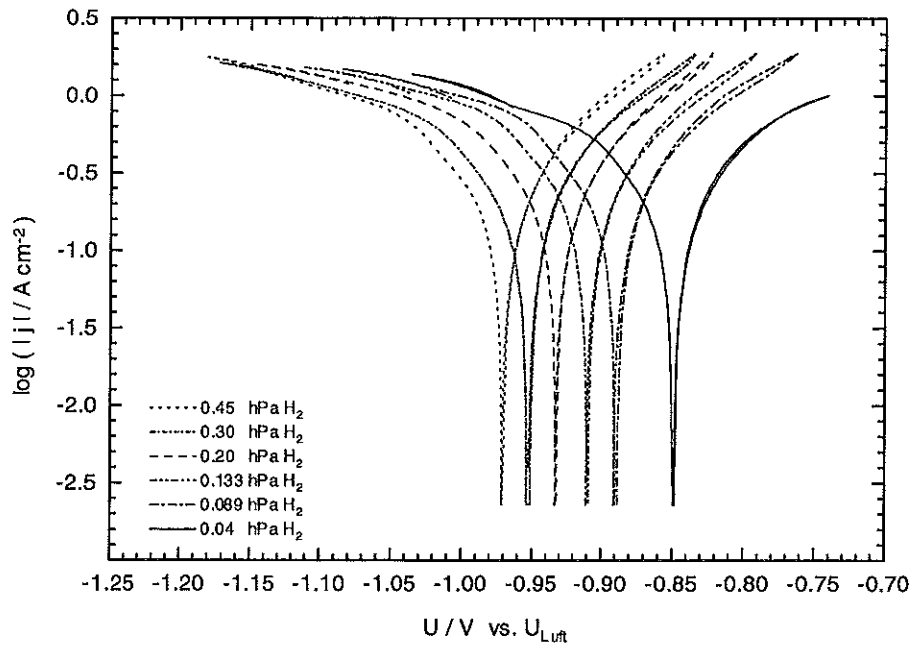


Abb. 5.19 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

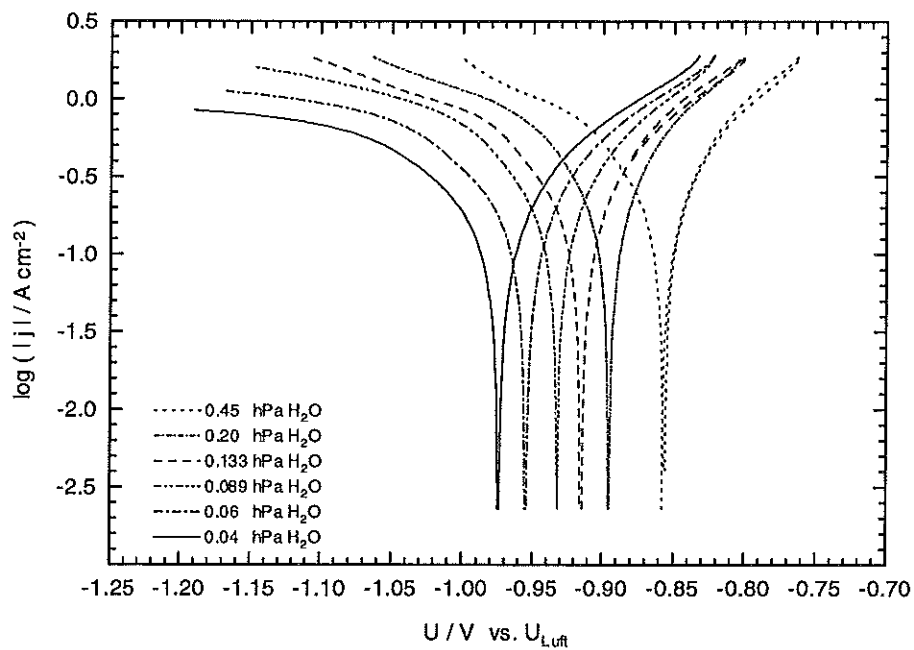


Abb. 5.20 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserpartialdrücke bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

Die Abbildungen zeigen, daß bei der Variation der Partialdrücke die Kurven auf der Potentialachse gegeneinander verschoben sind. Nach der Nernst-Gleichung (2.4) resultiert diese Verschiebung aus der Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von den Partialdrücken.

Man erkennt, daß im Bereich der Wasserstoffoxidation eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks bei konstantem Elektrodenpotential die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation erhöht. Diese ist vom Elektrodenpotential unabhängig, da die Tafel-Geraden bei Variation des Wasserstoffpartialdrucks zueinander parallel verlaufen. Eine Anhebung des Wasserpartialdrucks setzt die Stromdichte dagegen leicht herab, und die Tafel-Geraden nähern sich mit zunehmendem Elektrodenpotential einander an. Die Größe der anodischen Stromdichte wird also durch den Wasserstoffpartialdruck stark erhöht, während sie bei der Erhöhung des Wasserpartialdrucks leicht verringert wird.

Im Bereich der Wasserstoffentwicklung ist das Verhalten entgegengesetzt. Die Stromdichte bei konstantem Elektrodenpotential nimmt mit dem Wasserpartialdruck zu, während sie bei Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks kleiner wird. Mit zunehmendem negativen Elektrodenpotential verlaufen die Tafel-Geraden bei Variation des Wasserpartialdrucks parallel zueinander, während sie sich bei Veränderung des Wasserstoffpartialdrucks einander annähern. Die Stromdichte steigt also mit dem Wasserpartialdruck stark an, während sie bei Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks leicht absinkt.

Ein entsprechendes Partialdruckverhalten findet sich auch für die Meßprobe #2125. Diese Kurven sind im Anhang dargestellt.

Die Größe der Abhängigkeit der Stromdichte von den Partialdrücken wird durch die elektrochemische Reaktionsordnung beschrieben. Diese kann neben dem Elektrodenpotential auch von der Temperatur abhängen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit gar nicht oder nur über einen kleinen Temperaturbereich von der Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmt wird oder sich die Kinetik der Reaktion mit der Temperatur ändert. Daher werden in den Abbildungen 5.21 und 5.22 Strom-Überspannungskurven bei einer Temperatur von 740 °C zum Vergleich mit denen bei 945 °C unter Variation der Wasserstoff- und Wasserpartialdrücke im Bereich von 0.45 bis 0.04 hPa dargestellt.

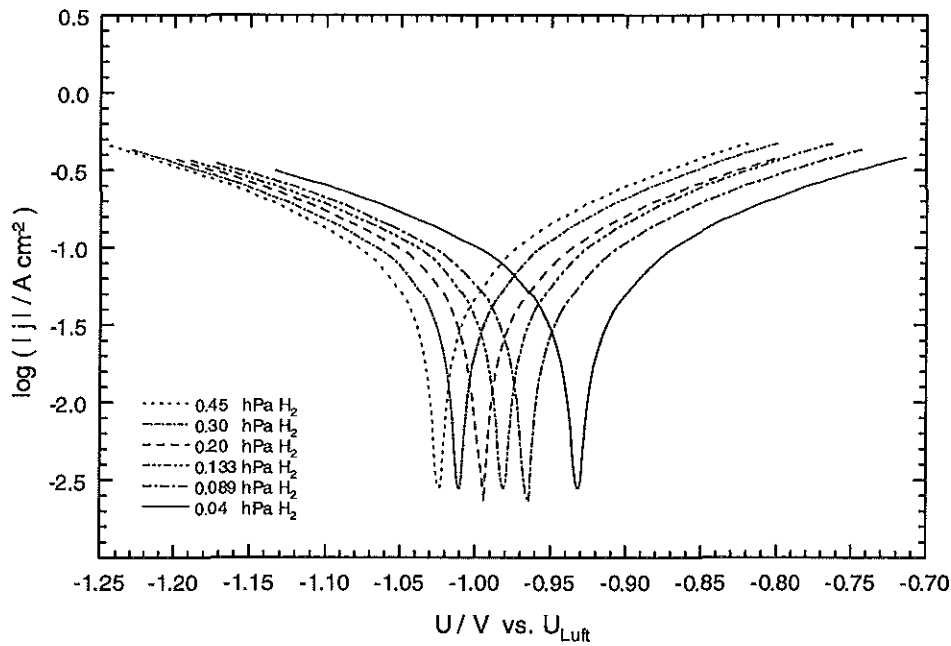


Abb. 5.21 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

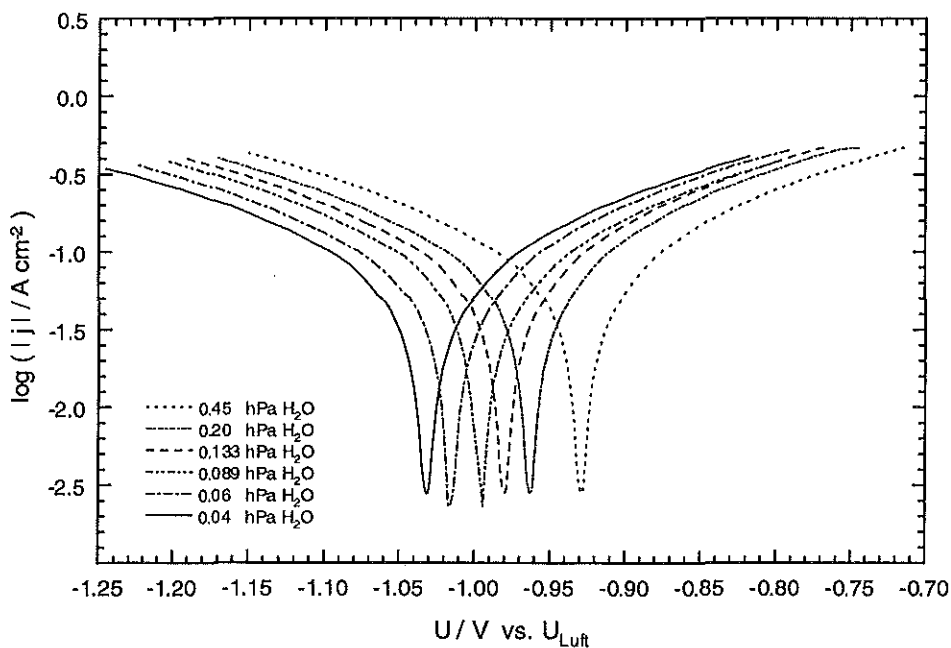


Abb. 5.22 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserpartialdrücke bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

Diese Strom-Überspannungskurven weisen im Prinzip das gleiche Partialdruckverhalten wie die bei 945 °C auf. So steigt die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation mit dem Wasserstoffpartialdruck an, während sie durch einen höheren Wasserpartialdruck verlangsamt wird. Die Stromdichte der Wasserstoffentwicklung wird bei Anhebung des Wasserpartialdrucks erhöht, wohingegen sie mit dem Wasserstoffpartialdruck leicht absinkt. Die Unterschiede zu den Kurven bei 945 °C liegen vor allem in dem geringeren Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die anodische bzw. des Wasserpartialdrucks auf die kathodische Stromdichte. Die entsprechenden Halbbäste der Strom-Überspannungskurven verlaufen zwar wiederum parallel zueinander, sie liegen jedoch bei der tieferen Temperatur enger beieinander. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die Änderung der anodischen Stromdichte mit dem Wasserpartialdruck bzw. der kathodischen Stromdichte mit dem Wasserstoffpartialdruck keine sichtbare Veränderung. Die Halbbäste nähern sich bei Erhöhung der Überspannung an, wobei die Größe der Änderung der Stromdichte mit dem Partialdruck etwa der bei 945 °C entspricht.

Für die Meßprobe #2125 finden sich die Strom-Überspannungskurven, die ein entsprechendes Aussehen zeigen, wiederum im Anhang.

Die quantitative Auswertung der Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven durch Bestimmung der elektrochemischen Reaktionsordnungen, die ein Maß für die Größe des Einflusses der Partialdrücke auf die Stromdichte darstellen, erfolgt im folgenden getrennt für die Wasserstoffoxidation und -reduktion mit dem Programm P_BILDER2 [82].

5.2.3.1 Wasserstoffoxidation

Zur Berechnung der elektrochemischen Reaktionsordnungen von Wasserstoff m_{H_2} und Wasser m_{H_2O} aus den bei 945 °C gemessenen Strom-Überspannungskurven der Abbildungen 5.19 und 5.20 wird der Logarithmus des Partialdrucks gegen den Logarithmus der Stromdichte bei verschiedenen Elektrodenpotentialen aufgetragen. Die Auswertung der Meßdaten ist in den Abbildungen 5.23 und 5.24 dargestellt.

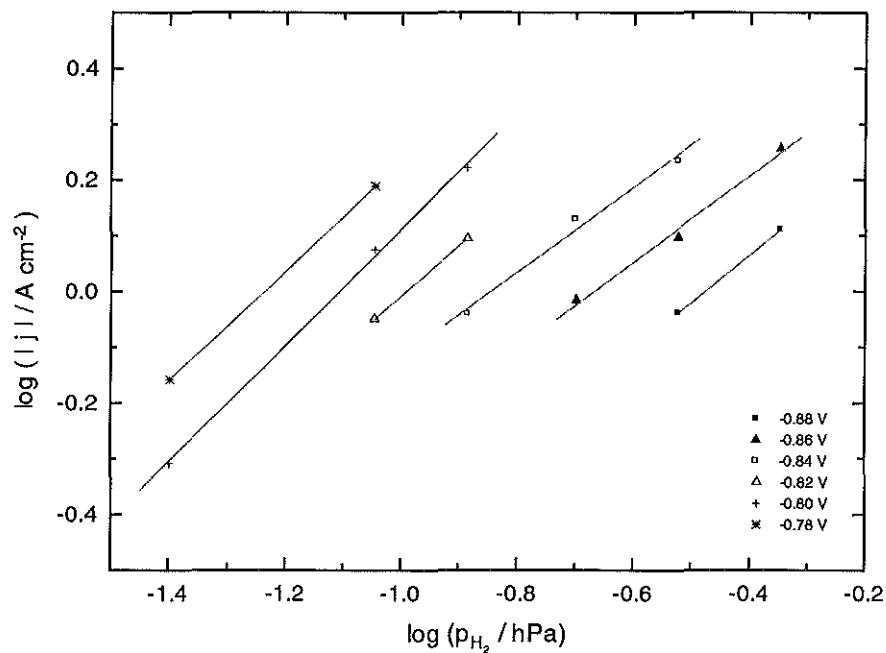


Abb. 5.23 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserstoffpartialdrucks bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

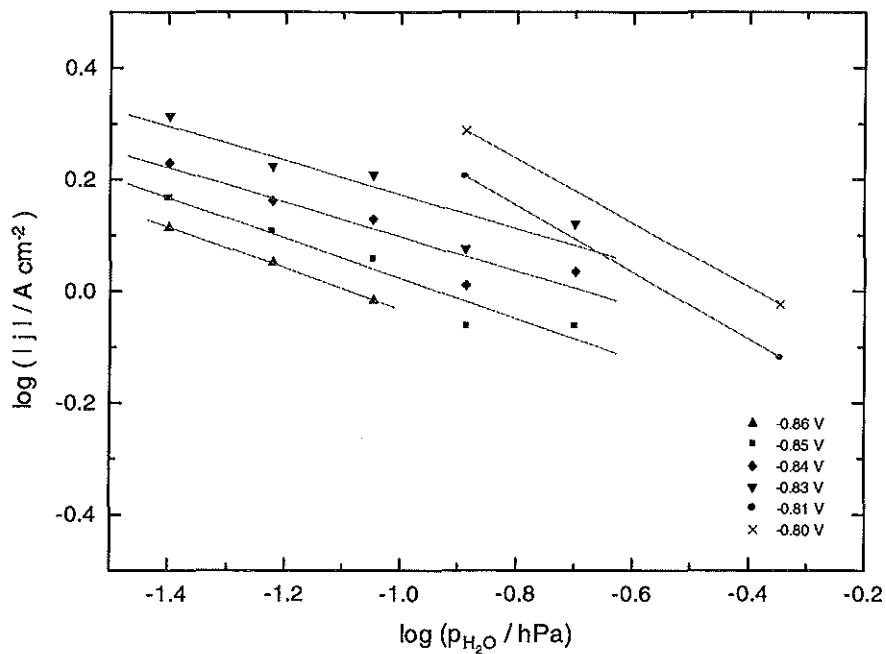


Abb. 5.24 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserpartialdrucks bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$ im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

In dieser Auftragung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Meßpunkten. Aus den Steigungen der Geraden lassen sich nach den Gleichungen (3.19) und (3.20) die elektrochemischen Reaktionsordnungen berechnen. Diese sind in Abb. 5.25 in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential dargestellt. Zum Vergleich dieser Ergebnisse mit denen der Meßprobe #2125, sind in Abb. 5.26 die Reaktionsordnungen, die aus den Strom-Überspannungskurven der Abbildungen A.1 und A.2 berechnet wurden, gegenübergestellt.

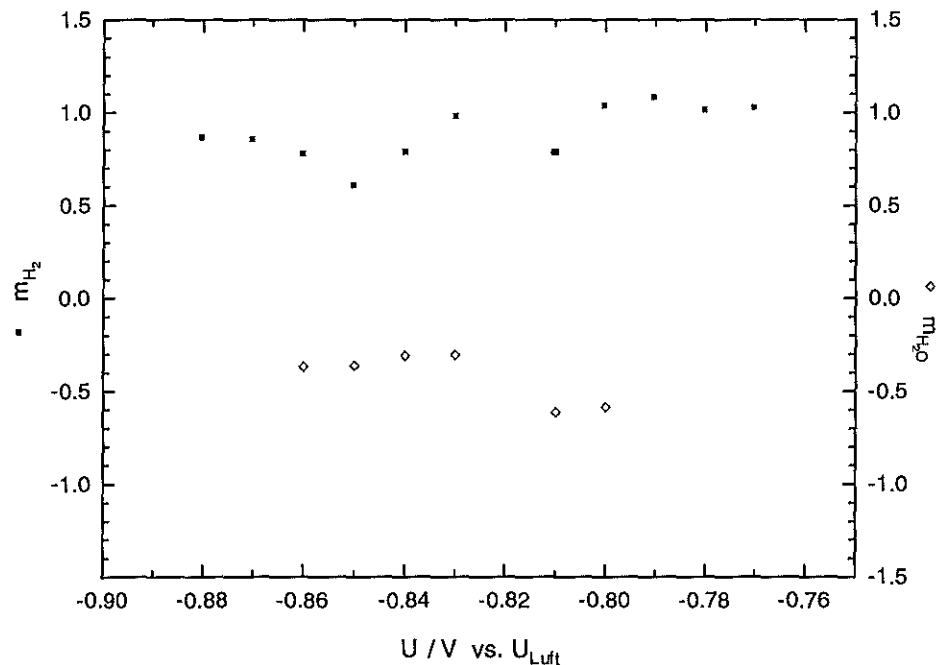


Abb. 5.25 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 945\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

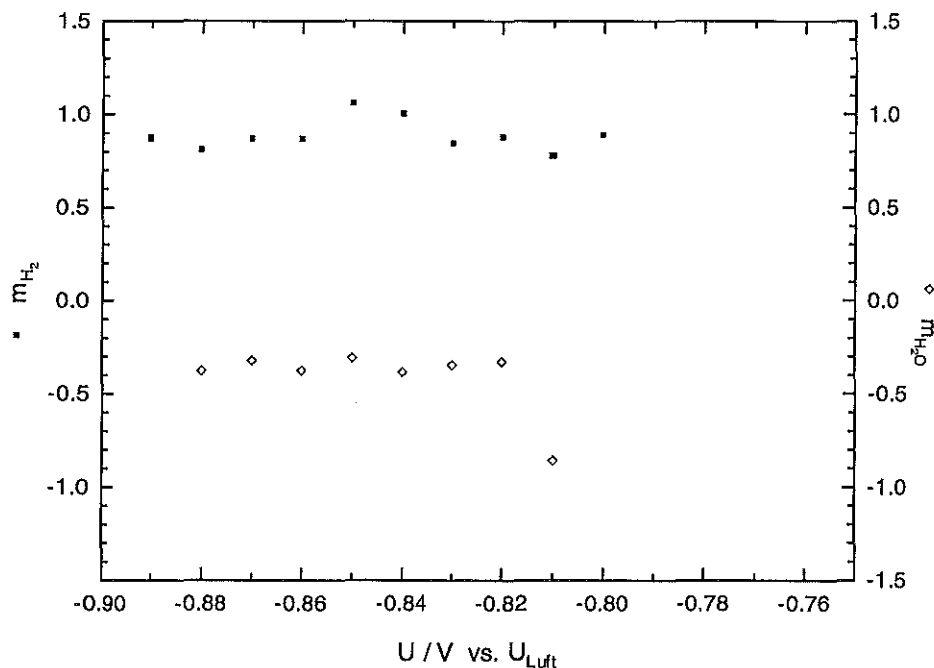


Abb. 5.26 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 945\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2125)

Die Graphiken veranschaulichen, daß die Reaktionsordnung von Wasserstoff bei etwa 0.9 liegt und um diesen Wert um ± 0.2 schwankt. Im Rahmen des Meßfehlers ist sie von der Überspannung unabhängig.

Die Reaktionsordnung von Wasser liegt bei -0.3, d.h. die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation wird durch Zunahme des Wasserpartialdrucks verlangsamt. Für eine durchtrittskontrollierte Reaktion erwartet man hingegen eine Reaktionsordnung von null. Eine Ursache hierfür könnte bei den trotz der hohen Stromdichten nur mittelgroßen Überspannungen in dem Einfluß der kathodischen Gegenreaktion liegen. Um die Größe dieses Fehlers zu berechnen, wurde die kathodische Stromdichte in jedem Potentialpunkt bestimmt, zu der anodischen Stromdichte addiert und die Reaktionsordnung neu berechnet. Es ergibt sich ein Fehler von maximal 5 %, der deutlich unterhalb des beobachteten Meßfehlers liegt.

Um zu überprüfen, ob die Reaktionsordnungen von der Temperatur beeinflusst werden, wird die Auswertung ebenfalls für 740 °C durchgeführt.

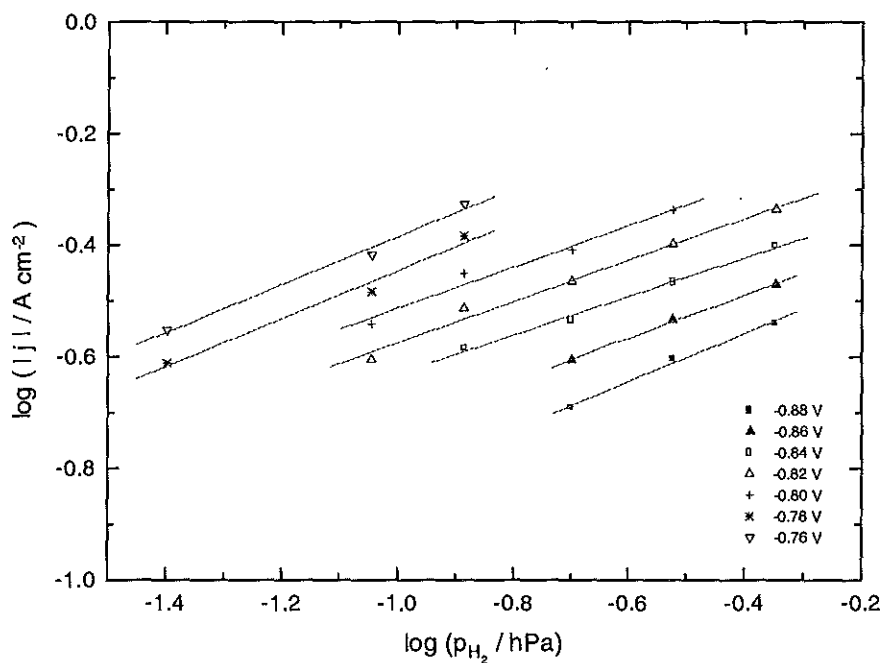


Abb. 5.27 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserstoffpartialdrucks bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

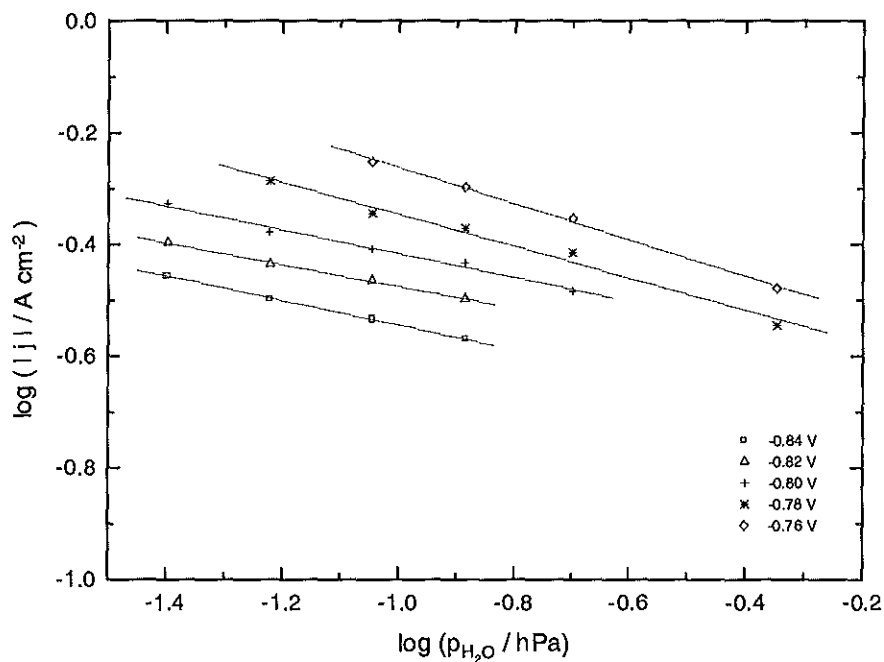


Abb. 5.28 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserpartialdrucks bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$ im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

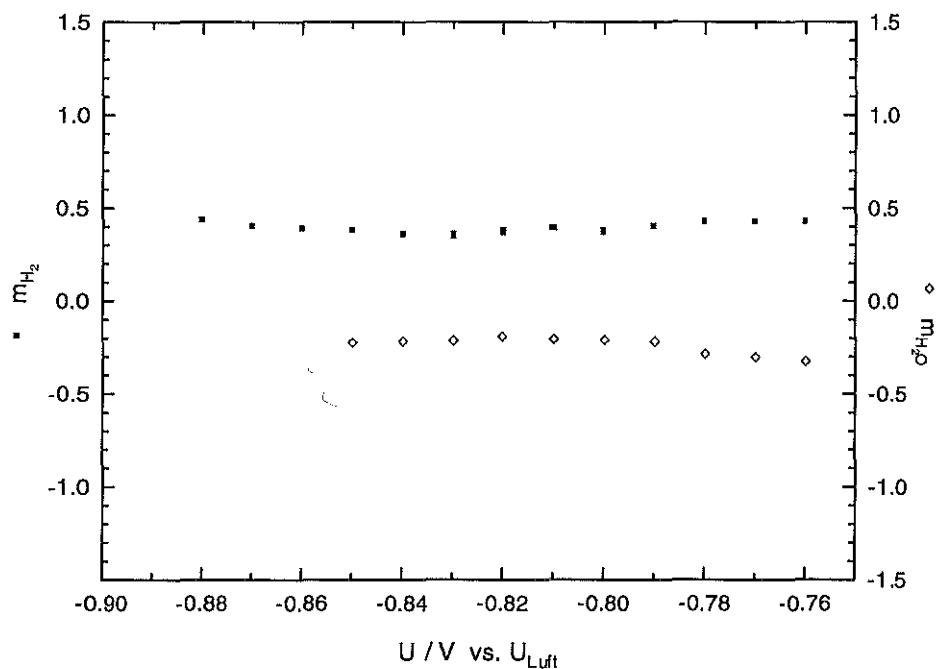


Abb. 5.29 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 740\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

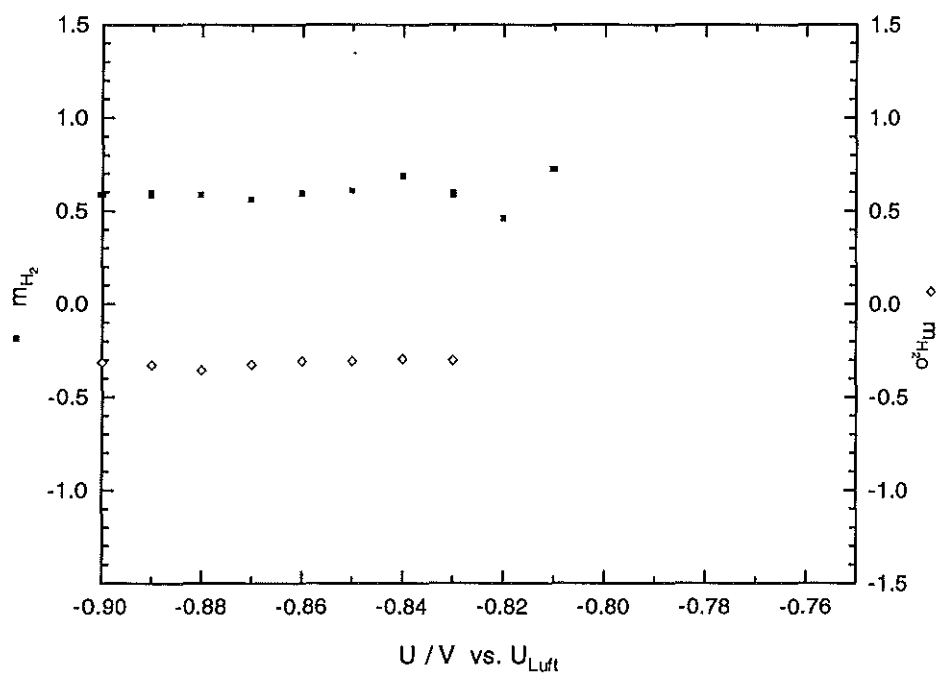


Abb. 5.30 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 740\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2125)

Die Auswertung der Messungen verdeutlicht, daß die Reaktionsordnung von Wasserstoff im Vergleich mit dem mittleren Wert von 0.9 bei 945 °C sichtbar abnimmt. Die Werte sind mit 0.4 für die Meßprobe #2136 bzw. 0.6 für die Meßprobe #2125 nur leicht verschieden. Im Rahmen des Meßfehlers von etwa ± 0.1 kann ein mittlerer Wert von 0.5 angegeben werden. Die Änderung der Reaktionsordnung weist darauf hin, daß möglicherweise mehrere Reaktionsschritte die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation beeinflussen.

Der Einfluß des Wasserpartialdrucks bleibt dagegen konstant mit einer Reaktionsordnung von -0.3 .

Zur Veranschaulichung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsordnungen sind diese im Temperaturbereich von 945 bis 605 °C bei einem Elektrodenpotential von -0.83 V in den nachfolgenden Abbildungen 5.31 und 5.32 für beide Meßproben dargestellt.

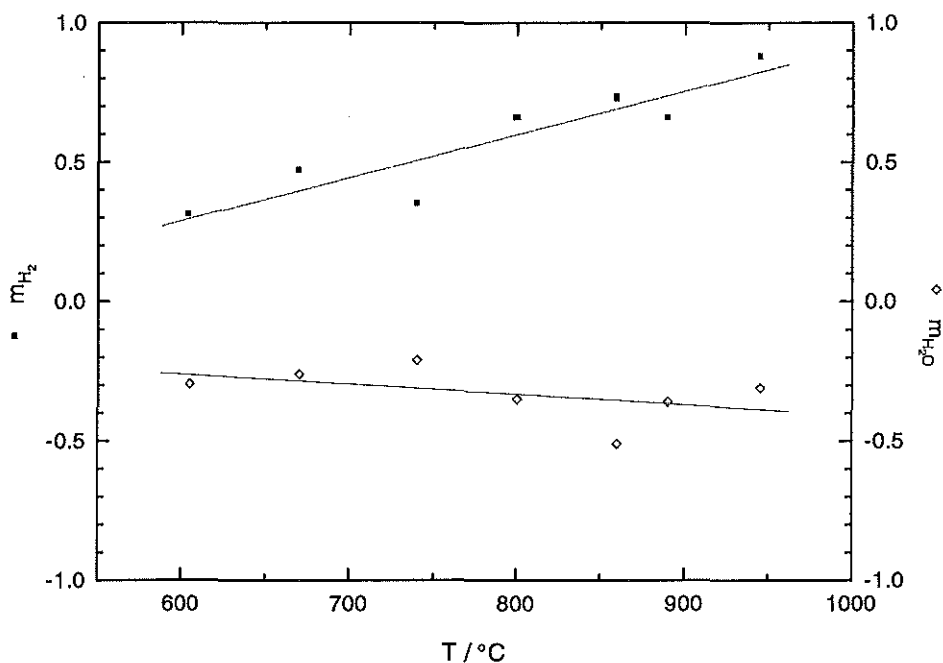


Abb. 5.31 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $U = -0.83$ V in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2136)

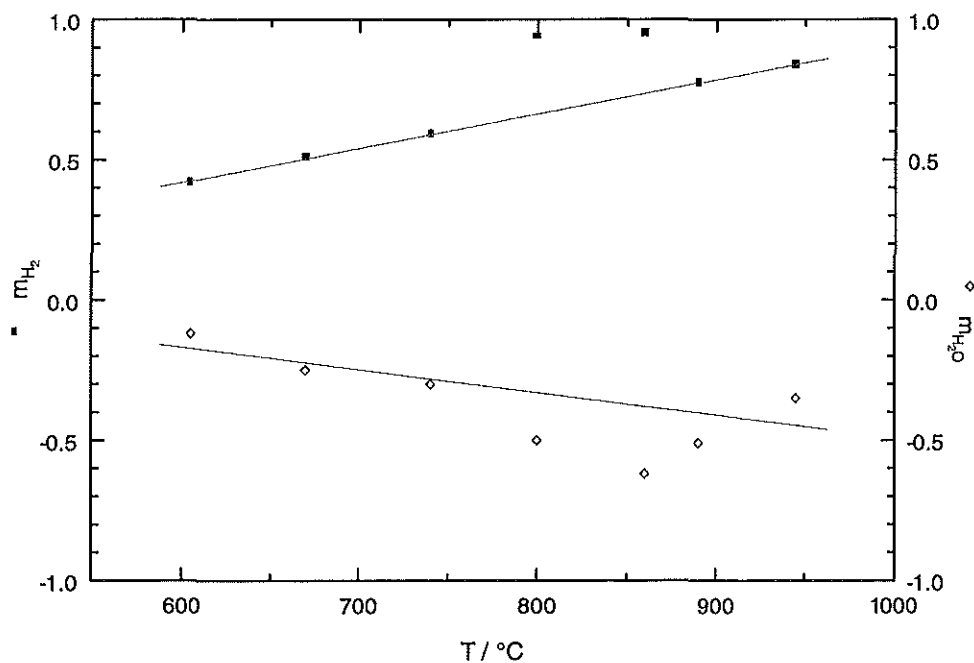


Abb. 5.32 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $U = -0.83$ V in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich der Wasserstoffoxidation (Meßprobe #2125)

Bei Absenkung der Temperatur fällt die elektrochemische Reaktionsordnung von Wasserstoff stark ab. Sie beträgt bei 945 °C 0.9 und bei 605 °C 0.3. Dagegen ist sie von Wasser temperaturunabhängig und beträgt etwa -0.3 . Die bei der Meßprobe #2125 für beide Reaktionsordnungen abweichenden Werte bei 800 und 860 °C lassen sich auf die Hysterese der Strom-Überspannungskurven bei diesen Temperaturen zurückführen (Abb. 5.5). Diese Punkte werden daher bei der Berechnung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

5.2.3.2 Wasserstoffentwicklung

Für die Wasserstoffentwicklung werden wie bei der Wasserstoffoxidation zunächst die elektrochemischen Reaktionsordnungen von Wasserstoff m_{H_2} und Wasser m_{H_2O} aus den bei 945 °C gemessenen Strom-Überspannungskurven der Meßprobe #2136 (Abb. 5.19 und 5.20) berechnet. In den Abbildungen 5.33 und 5.34 wird der Logarithmus des Partialdrucks gegen den Logarithmus der Stromdichte bei verschiedenen Elektrodenpotentialen aufgetragen. Die sich aus den Steigungen ergebenden Reaktionsordnungen sind in der Abbildung 5.35 als Funktion des Elektrodenpotentials dargestellt. Zum Vergleich werden in Abb. 5.36 die Reaktionsordnungen für die Meßprobe #2125, die aus der Auswertung der Strom-Überspannungskurven der Abbildungen A.1 und A.2 berechnet wurden, gegenübergestellt.

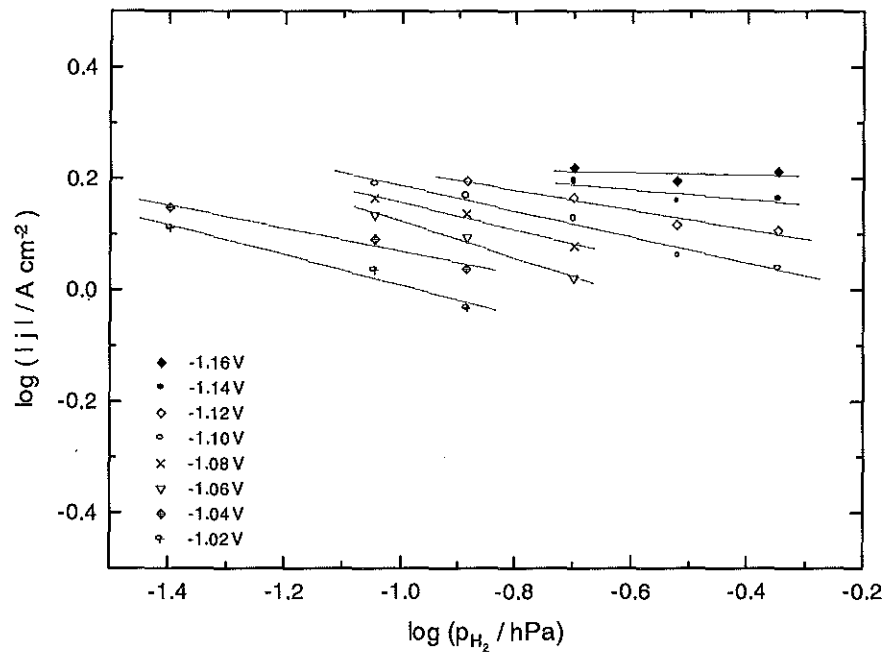


Abb. 5.33 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserstoffpartialdrucks bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ im Bereich der Wasserstoffentwicklung (Meßprobe #2136)

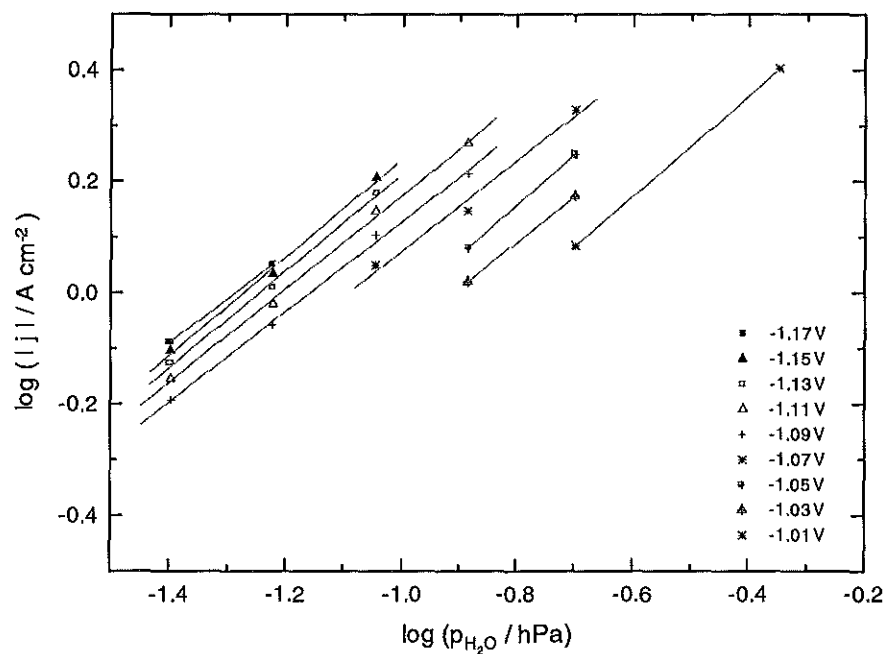


Abb. 5.34 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserpartialdrucks bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$ im Bereich der Wasserstoffentwicklung (Meßprobe #2136)

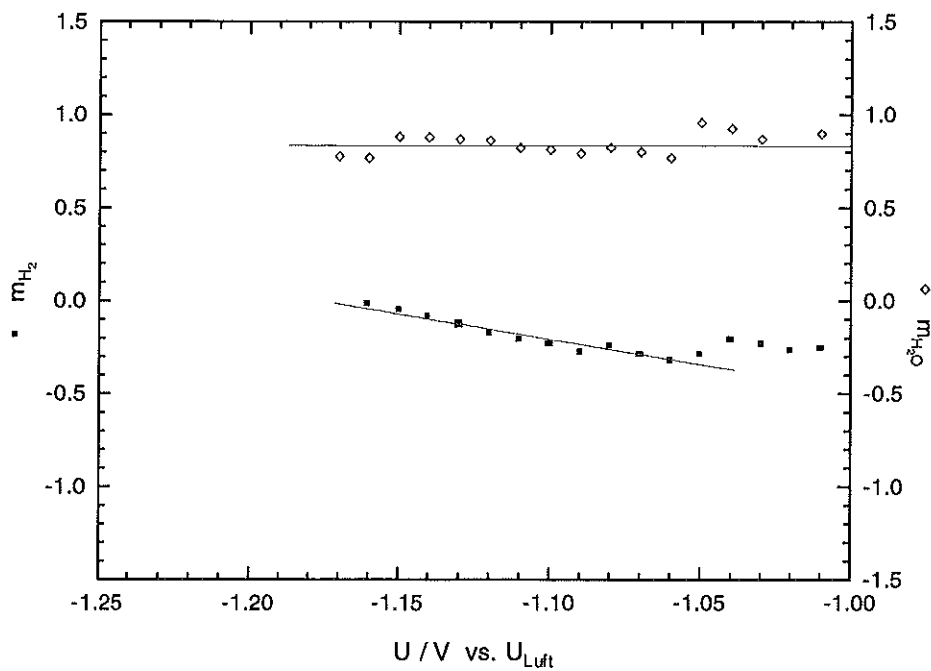


Abb. 5.35 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 945\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential im Bereich der Wasserstoffentwicklung (Meßprobe #2136)

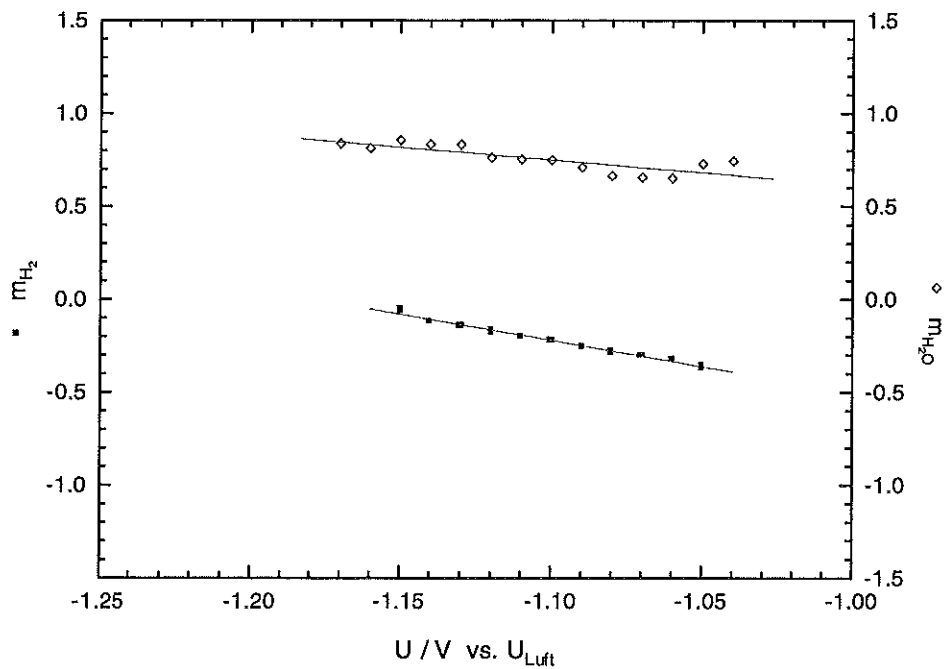


Abb. 5.36 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 945\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential im Bereich der Wasserstoffentwicklung (Meßprobe #2125)

Die Abbildungen zeigen, daß - wie auch schon bei der Wasserstoffoxidation - für die elektrochemischen Reaktionsordnungen an beiden Meßproben vergleichbare Werte vorliegen.

Für die Reaktionsordnung von Wasserstoff ergibt sich ein Anstieg auf den Wert null mit zunehmend negativem Elektrodenpotential. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung wird somit bei höheren kathodischen Überspannungen vom Wasserstoffpartialdruck unabhängig. In Abb. 5.19 zeigt sich dieses Verhalten darin, daß die kathodische Halbäste zusammenlaufen.

Mit Erhöhung des Wasserpartialdrucks erhöht sich erwartungsgemäß die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung. Wie die Abbildungen erkennen lassen, beträgt die elektrochemische Reaktionsordnung $m_{\text{H}_2\text{O}} 0.8 \pm 0.1$. Eine Abhängigkeit von der Überspannung ist nicht eindeutig festzustellen, da die Änderung der Größe an der Meßprobe #2125 innerhalb des Meßfehlers liegt.

Um zu überprüfen, ob die Größe der elektrochemischen Reaktionsordnungen von der Temperatur beeinflusst werden, wird die Auswertung ebenfalls für 740 °C durchgeführt. Zu diesem Zweck ist in den Abbildungen 5.37 und 5.38 der Logarithmus des Partialdrucks gegen den Logarithmus der Stromdichte bei verschiedenen Elektrodenpotentialen aufgetragen. Die sich aus den Steigungen ergebenden Reaktionsordnungen sind in der Abbildung 5.39 für die Meßprobe #2136 bzw. zum Vergleich in der Abbildung 5.40 für die Meßprobe #2125 als Funktion des Elektrodenpotentials dargestellt.

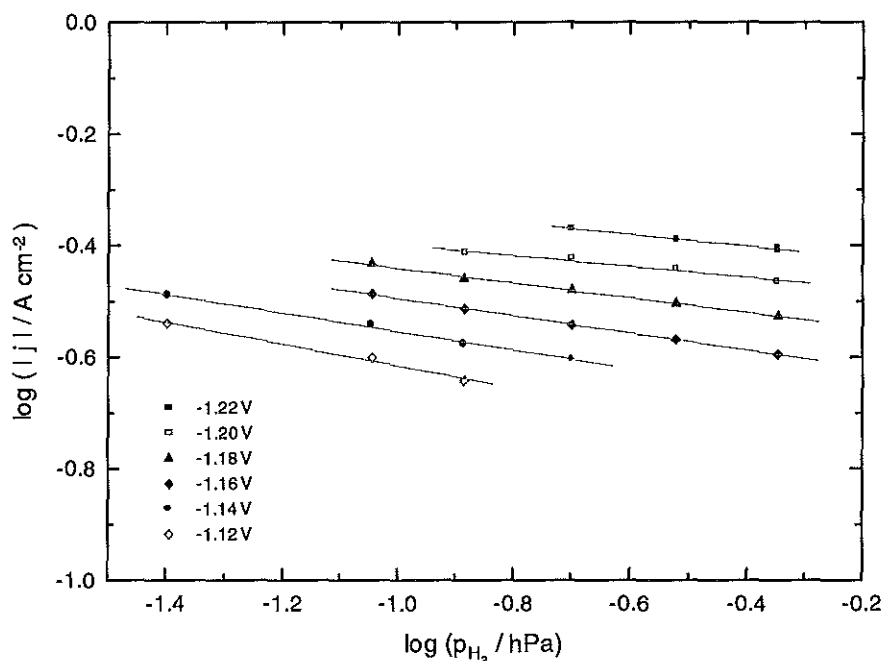


Abb. 5.37 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserstoffpartialdrucks bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

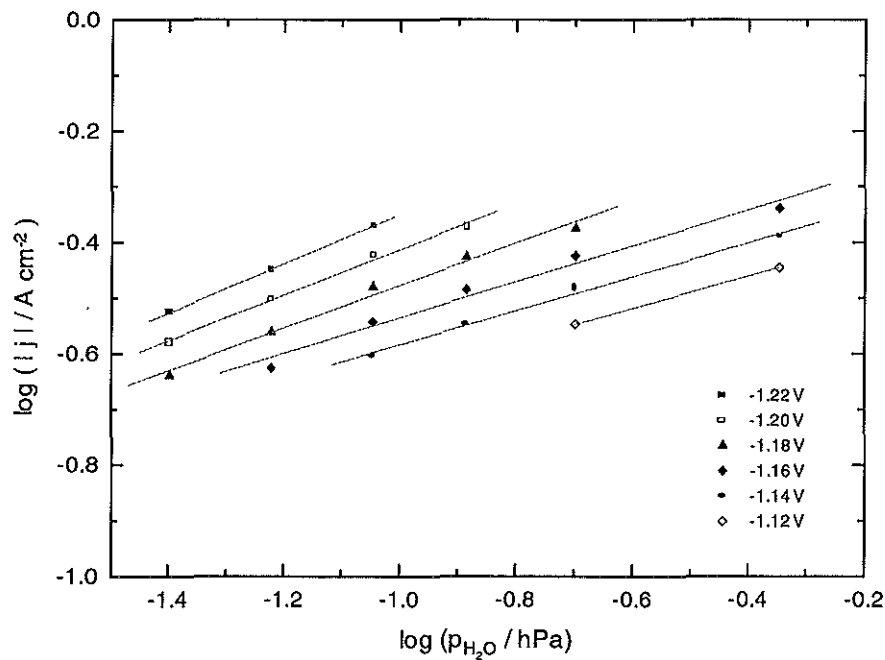


Abb. 5.38 Auftragung des Logarithmus der Stromdichte gegen den Logarithmus des Wasserpartialdrucks bei $T = 740^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

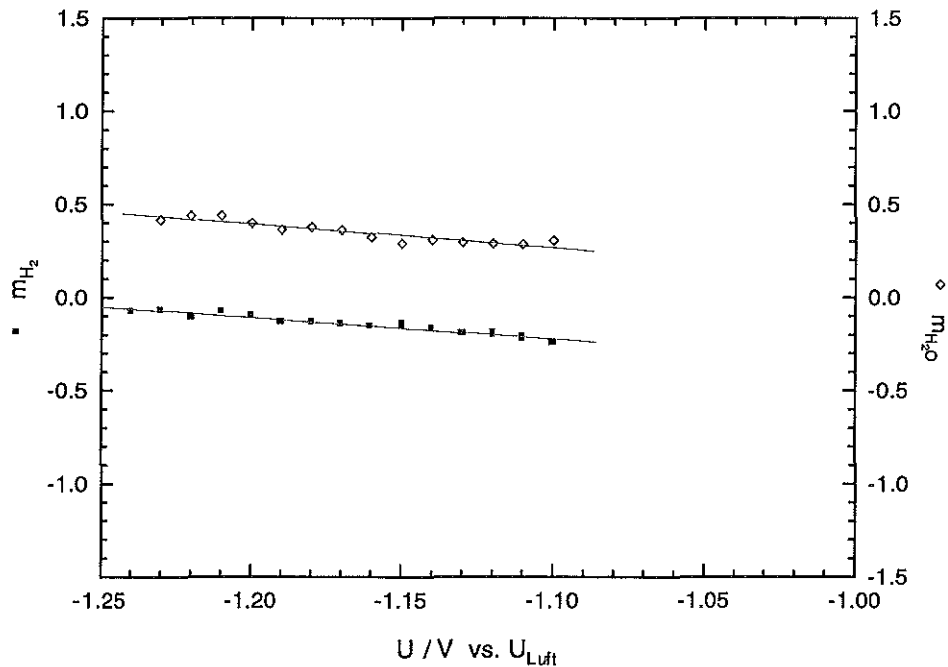


Abb. 5.39 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 740^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential (Meßprobe #2136)

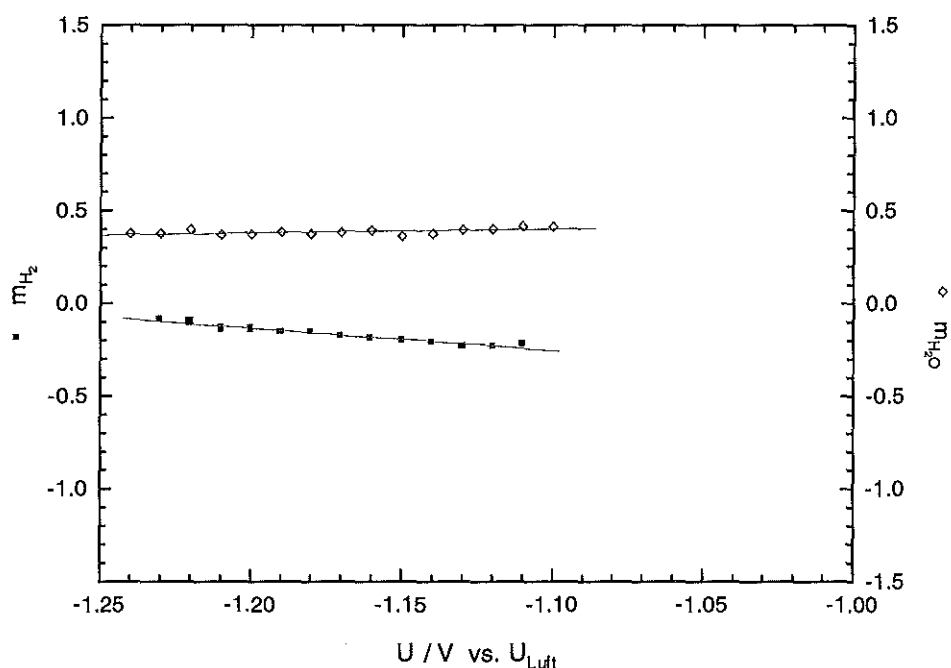


Abb. 5.40 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $T = 740\text{ °C}$ in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential (Meßprobe #2125)

Man erkennt, daß sich die Reaktionsordnung von Wasserstoff wie schon bei 945 °C mit wachsendem negativen Elektrodenpotential null annähert. Es ist also auch bei 745 °C kein Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung bei höheren Überspannungen zu verzeichnen.

Dagegen liegt die elektrochemische Reaktionsordnung von Wasser für beide Meßproben im Mittel bei 0.4 ± 0.1 . Sie sinkt damit von einem Wert von 0.8 bei 945 °C deutlich ab.

Zur detaillierteren Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsordnungen wurden diese für weitere Temperaturen im Bereich von 945 bis 605 °C und einem Elektrodenpotential von -1.15 V berechnet. Die Ergebnisse sind für die Meßproben #2136 und #2125 in den Abbildungen 5.41 und 5.42 dargestellt.

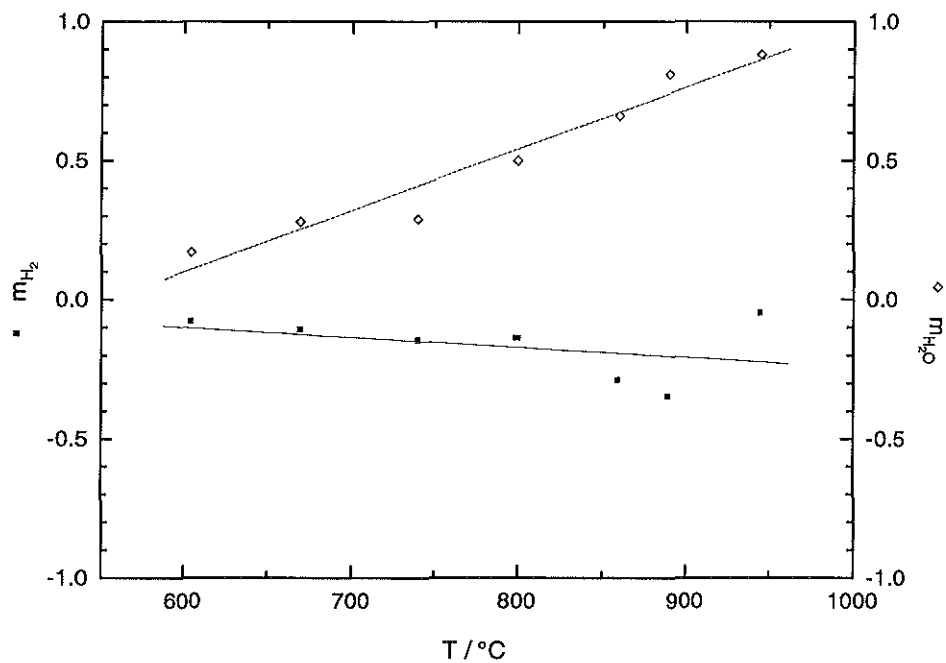


Abb. 5.41 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $U = -1.15$ V in Abhängigkeit von der Temperatur (Meßprobe #2136)

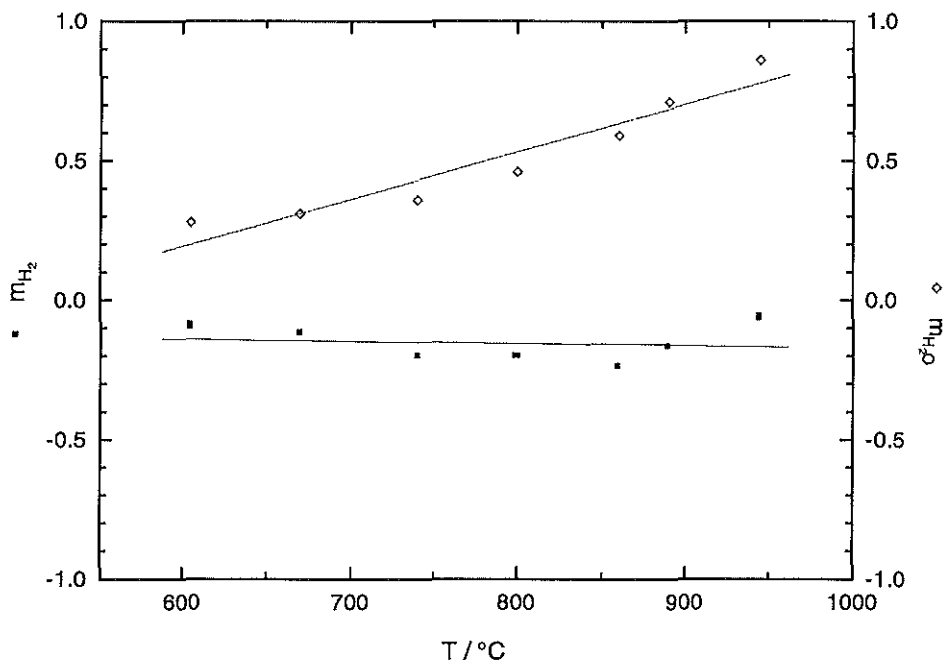


Abb. 5.42 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser bei $U = -1.15$ V in Abhängigkeit von der Temperatur (Meßprobe #2125)

Die Graphiken verdeutlichen, daß die elektrochemische Reaktionsordnung von Wasserstoff für beide Meßproben im gesamten Temperaturbereich bei -0.1 ± 0.1 liegt. Wie aus den Ergebnissen bei 945 °C und 740 °C ersichtlich wird, ist sie leicht potentialabhängig und nähert sich bei höheren kathodischen Überspannungen null.

Dagegen zeigt sich, daß die Reaktionsordnung von Wasser stark von der Temperatur abhängt. Sie sinkt von 0.8 bei 945 °C auf einen Wert von 0.2 bei 605 °C ab. Daraus läßt sich folgern, daß wie bei der Wasserstoffoxidation wahrscheinlich verschiedene Elementarreaktionen die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung beeinflussen.

5.2.4 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den temperatur- und partialdruckabhängigen Messungen diskutiert. Da die Kinetik der Wasserstoffoxidation und -reduktion deutliche Unterschiede aufweisen, werden sie getrennt nacheinander abgehandelt.

5.2.4.1 Wasserstoffoxidation

Die für die Wasserstoffoxidation im Temperaturbereich von 605 bis 945 °C bestimmten Aktivierungsenergien liegen zwischen 95 und 110 kJ/mol. Sie sind für die beiden Meßproben leicht unterschiedlich. Während ein deutlicher Anstieg mit der Überspannung erkennbar ist, liegt keine Beeinflussung der Werte durch die Partialdrücke vor (s. Tabellen 5.2 und 5.3).

Zum Vergleich dieser Meßergebnisse mit denen in der Literatur kann aufgrund fehlender weiterer Untersuchungen nur die Arbeit von Holtappels [3] herangezogen werden (Tab. 2.3). In dieser werden an Nickel-YSZ-Elektroden im Temperaturbereich von 725 – 845 °C mit der Überspannung abnehmende Aktivierungsenergien von 135 kJ/mol ($\eta = 90$ mV) bis 125 kJ/mol ($\eta = 200$ mV) bestimmt. Im Bereich von 845 bis 950 °C wurden überspannungsunabhängige Werte von etwa 110 kJ/mol ermittelt.

Im Vergleich liegen damit die in der vorliegenden Arbeit berechneten Werte an Nickel-CeO₂-Elektroden bis zu 35 kJ/mol niedriger. Ein deutlicher Unterschied besteht auch in der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergien. Während in dieser Arbeit an Nickel-CeO₂-Elektroden ein Anstieg der Aktivierungsenergie mit der Überspannung gemessen wird, ergibt sich an Nickel-YSZ-Elektroden eine gegenläufige Abhängigkeit. Eine Änderung der Aktivierungsenergie mit der Temperatur, die auf eine Änderung der Reaktionskinetik hinweist, kann ebenfalls nicht festgestellt werden. Es läßt sich daher vermuten, daß eine andere Reaktionskinetik die Wasserstoffoxidation bestimmt.

Zur näheren Untersuchung der Temperatur- und Überspannungsabhängigkeit der Stromdichte werden die anodischen Durchtrittsfaktoren α_a , sowie deren enthalpische und entropische Anteile berechnet und mit den Literaturwerten verglichen.

Die in dieser Arbeit bestimmten Größen für die Durchtrittsfaktoren α_a liegen bei 945 °C zwischen 1.8 und 2 (Abbildungen 5.11 und 5.12). Sie stehen mit den Ergebnissen in der Literatur, in der bei Temperaturen von 950 °C bis 1000 °C Werte zwischen 1.4 und 2 bestimmt wurden, in guter Übereinstimmung [30, 83, 84, 85]. Die Durchtrittsfaktoren α_a liegen demnach allgemein sehr hoch. Die Streuung der Literaturwerte könnte auf die unterschiedliche Mikrostruktur der Elektroden zurückzuführen sein. So konnte gezeigt werden, daß die Sintertemperatur bei der Herstellung der Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden einen starken Einfluß auf die Größe dieses Wertes zu haben scheint [83].

Wie die Abbildungen 5.11 und 5.12 veranschaulichen, liegt in den vorliegenden Messungen eine starke Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors vor. Aus der Analyse des Temperaturverhaltens ergeben sich Werte für den enthalpischen Durchtrittsfaktor, die für beide Meßproben unterschiedlich bei -2.4 bzw. -3.4 liegen. Der entropische Durchtrittsfaktor ist positiv (Tabelle 5.1). Dieses Ergebnis ist anders, als von Holtappels [3] im Temperaturbereich zwischen 725 °C und 845 °C an Nickel-YSZ-Elektroden gefunden wurde, wo ein enthalpischer Durchtrittsfaktor von 0.7 und ein entropischer von null ermittelt wurde.

Experimentelle Hinweise auf eine potentialabhängige Aktivierungsentropie wurden bereits an Quecksilberelektroden im Kontakt mit flüssigen Elektrolyten beobachtet [64]. Die Erklärung für diesen Effekt liegt möglicherweise in der potentialabhängigen Veränderung der Solvathülle des aktivierten Komplexes in der elektrochemischen Doppelschicht. Auch für Systeme von RuO₂-Elektroden im Kontakt mit flüssiger und gefrorener HClO₄ wurden von Null verschiedene entropische Durchtrittsfaktoren gemessen [65]. Als Ursache wird angenommen, daß die Potentialabhängigkeit des prä-exponentiellen Faktors auch durch die potentialabhängige Änderung der Oberflächenkonzentrationen von Reaktionszwischenprodukten hervorgerufen werden kann.

Nach der klassischen Vorstellung der Ladungsdurchtrittsreaktion erwartet man hingegen einen temperaturunabhängigen Durchtrittsfaktor α . Dies folgt aus der Annahme, daß das Elektrodenpotential nur die Aktivierungsenthalpie, nicht aber die Aktivierungsentropie beeinflusst [67]. Mit dieser Voraussetzung ergibt sich aus den Gleichungen (3.15) und (3.16) ein positiver enthalpischer Durchtrittsfaktor, während der entropische Anteil keinen Beitrag leistet. Nach Gl. (3.11) wird dadurch der Durchtrittsfaktor α temperaturunabhängig.

Aus den Meßergebnissen dieser Arbeit kann daher gefolgert werden, daß möglicherweise verschiedene Elementarreaktionen über die Konzentrationsänderung der an der Reaktion beteiligten Oberflächenadsorbate die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung beeinflussen. Die Ladungsdurchtrittreaktion allein bestimmt offenbar nicht die

Geschwindigkeit der Bruttoreaktion. Diese Befunde lassen vermuten, daß an Nickel-CeO₂-Elektroden - im Gegensatz zu Nickel-YSZ-Elektroden - eine andere Reaktionskinetik die Wasserstoffoxidation bestimmt. Wahrscheinlich spielt in diesem Zusammenhang die Zusammensetzung des Katalysatorträgers eine wichtige Rolle. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß für Ceroxid- im Vergleich zu YSZ-Cermets deutlich verminderte Aktivierungsenergien ermittelt wurden [13, 14].

Weitere Hinweise über den Ablauf der Wasserstoffoxidation an den Nickel-Cermet-Elektroden lassen sich über die Größe und Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Reaktionsordnungen gewinnen. Wie aus den Abbildungen 5.31 und 5.32 ersichtlich ist, beträgt die Reaktionsordnung von Wasserstoff 0.9 bei 945 °C und sinkt mit der Temperatur auf 0.3 bei 605 °C ab. Da die Größe der Reaktionsordnung bei einer ladungsdurchtritts-kontrollierten Reaktion durch die stöchiometrischen Vorfaktoren der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen bestimmt wird, erwartet man, daß sie nicht von der Temperatur abhängt. Die Temperaturabhängigkeit weist daher auf eine Änderung der Kinetik der Bruttoreaktion mit der Temperatur hin.

In der Literatur finden sich Werte für die Größe der elektrochemische Reaktionsordnung, die aus Messungen bei 950 °C sowie zwischen 700 und 750 °C berechnet wurden (Tab. 2.1). Bei 945 °C liegt die in der vorliegenden Arbeit mit 0.9 bestimmte Größe deutlich höher als der an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden mit 0.6 – 0.1 gemessene Wert. Bei 745 °C wurden elektrochemische Reaktionsordnungen von 0.5 gemessenen (Abb. 5.29 und 5.30). Diese Größen stimmen gut mit denen an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden [3] überein. Im Vergleich zeigen sich die zwischen 700 und 750 °C bestimmten Literaturwerte jedoch uneinheitlich. Während an Streifen-Elektroden Werte um 1.0 gemessen werden, liegt die an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden ermittelte Reaktionsordnung von 0.5 deutlich niedriger.

Die Unterschiede in den Größen der elektrochemischen Reaktionsordnungen im Vergleich zu den Ergebnissen an Streifen- bzw. Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden weisen auf eine durch die Nanostruktur der Elektrode bzw. den Katalysatorträger beeinflusste Reaktionskinetik hin. Möglicherweise spielen auch durch die Mikrostruktur der Elektrode beeinflusste Transportprozesse der Reaktanden eine Rolle. In diesem Fall wäre die Ladungsdurchtrittsreaktion allein nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Brutto-Reaktion. Wie schon aufgrund der potentialabhängigen Aktivierungsentropien aus der Auswertung der Temperatur- bzw. Überspannungsabhängigkeiten der Stromdichte gefolgert wurde, beeinflussen möglicherweise die an der Reaktion beteiligten Oberflächenadsorbate die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung. Wahrscheinlich liegt ein Mechanismus des Langmuir-Hinshelwood-Typs [86] vor, bei dem adsorbierte Oberflächenspezies miteinander reagieren und somit die Konzentration von Oberflächenadsorbaten die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sowie die Reaktionsordnung bestimmen. Diese Schlußfolgerung würde bei Beteiligung von Adsorbaten

auf dem Festelektrolyten auch die vom Katalysatorträger abhängige Aktivierungsenergie der Wasserstoffoxidation erklären.

Im folgenden werden mögliche Oberflächenspezies, die an der Reaktion beteiligt sein könnten, diskutiert. Prinzipiell kommen $H_{2,ad}$, H_{ad} , H_2O_{ad} , OH_{ad} und O_{ad} (bzw. die entsprechenden geladenen Spezies) und als Oberflächen Ni, YSZ und CeO_2 in Betracht.

Bei der Wechselwirkung von H_2 mit Nickel-Oberflächen wird der Wasserstoff dissoziativ chemisorbiert [87]. Eine Adsorption von molekularem Wasserstoff liegt hingegen nicht vor. Aus Untersuchungen der Wasserstoffadsorption an Nickel-Einkristallen [88, 89] sowie aus Modellrechnungen [90, 91, 92] ergeben sich sehr kleine Aktivierungsenergien. Die Adsorptionsenergie wurde zu 96 kJ/mol bestimmt. Somit liegt eine relativ starke Bindung der Wasserstoffatome an die Nickel-Oberfläche vor. Nach Berechnungen für Ni(110)-Oberflächen, die auch auf polykristallines Nickel übertragbar sein sollten, liegen die Bedeckungsgrade θ_H im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C bei Wasserstoffpartialdrücken, die größer als 0.01 hPa sind, deutlich höher als 0.15 [93]. Die Oberflächendiffusion von Wasserstoff auf Nickel ist mit einem Diffusionskoeffizienten von $1.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und Teilchendurchmessern im Bereich weniger Mikrometer sehr schnell [93]. Aufgrund dieser Daten kann wegen der schnellen Verfügbarkeit von atomar adsorbiertem Wasserstoff an der Dreiphasengrenzlinie dessen Beteiligung an der Bruttoreaktion angenommen werden. Gestützt wird diese Annahme weiterhin dadurch, daß das Metall sowohl die Chemisorption von Wasserstoff als auch die elektrochemische Reaktion (s. Kap. 2.2) katalysiert.

Andere Spezies wie H_2O , OH und O scheinen bei hohen Temperaturen in deutlich geringerem Maße auf der Nickel-Oberfläche adsorbiert zu sein. Die Adsorption von Wasser spielt bei Temperaturen unterhalb von 100 °C eine wichtige Rolle. Oberhalb von 100 °C ist dessen Oberflächenkonzentration dagegen vernachlässigbar klein, da es in O_{ad} und $H_2(g)$ zerfällt [94]. Entsprechend disproportionieren oberhalb von 100 °C adsorbierte Hydroxyl-Spezies zu $H_2O(g)$ und O_{ad} [95]. Da die Zersetzung durch die adsorbierten Sauerstoffatome O_{ad} beschleunigt wird, handelt es sich hierbei um eine autokatalytische Reaktion. Auf einer Ni(110)-Oberfläche löst sich oberhalb von 500 °C der adsorbierte Sauerstoff vollständig im Bulk des Nickels, wobei die Oberflächeneigenschaften wieder denen einer reinen Oberfläche entsprechen [96].

Neben dem Wasserstoffpartialdruck kann die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls von dem Partialdruck des Reaktionsproduktes Wasser abhängen. Von einigen Autoren [22 - 23, 30] werden die partialdruckabhängigen Messungen dahingehend interpretiert, daß eine Erhöhung der Sauerstoffaktivität die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation steigert (s. Kap. 2.2). Die auf den Elektrodenoberflächen adsorbierten Sauerstoffspezies können nach den Autoren zum einen durch die elektrochemische Oxidation von adsorbierten O^{2-} -Ionen und zum anderen durch die dissoziative Wasserspaltung gebildet werden. Demnach sind die direkt

kontrollierbaren Größen des Wasserstoffs- und Wasserpartialdrucks mit der indirekten einstellbaren Größe des Sauerstoffpartialdrucks verknüpft. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit - wie auch in den Arbeiten von Mizusaki et al. [20, 21] - die Reaktionsgeschwindigkeiten, entsprechend der Definition nach Vetter [67], bei gleichem Elektrodenpotential miteinander verglichen. Dabei ist der Sauerstoffpartialdruck, der ja das Elektrodenpotential bestimmt, konstant. Die Werte der Reaktionsordnung von Wasser stimmen von allen Autoren im Rahmen der Streubreite der Experimente überein (s. Tab. 2.1). Betrachtet man die vorliegenden Ergebnisse, so läßt sich feststellen, daß eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks die Wasserstoffoxidation leicht hemmt. Wie in den Abbildungen 5.31 und 5.32 veranschaulicht, beträgt die Reaktionsordnung von Wasser -0.3. Dies läßt darauf schließen, daß Elementarreaktionen, die die Wasserbildung beschreiben, die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion mit beeinflussen.

Während für die Wechselwirkung von YSZ-Oberflächen mit Wasser bzw. Wasserstoff keine Daten im Hochtemperaturbereich erhältlich sind, liegen für CeO_2 -Oberflächen detailliertere Untersuchungen vor. Wasser adsorbiert auf CeO_2 -Oberflächen dissoziativ, wodurch die Oxid-Oberfläche hydroxyliert wird [97]. Offenbar liegt insbesondere an defekten Oberflächen eine außerordentlich hohe Tendenz zur Chemisorption von Wasser vor. Allerdings dehydroxyliert die Oberfläche durch Desorption von Wasser bereits bei einer Temperatur von 330 °C vollständig [98]. Wasserstoff chemisorbiert ebenfalls dissoziativ über die Protonierung von Oberflächensauerstoff unter Bildung von Hydroxylgruppen und Abgabe eines Elektrons [97]. Die frei werdenden Elektronen reduzieren die Cer-Ionen von der Oxidationsstufe +4 nach +3. Bei 600 °C und 10^{-7} hPa H_2 beträgt der OH-Bedeckungsgrad 0.9 [99]. Daher kann angenommen werden, daß die Hydroxyl-Gruppen eine wichtige Rolle bei der Wasserbildungsreaktion spielen.

Die oben diskutierten Untersuchungen deuten darauf hin, daß atomar adsorbierter Wasserstoff an der Bruttoreaktion beteiligt ist. Wahrscheinlich reagiert dieser mit anderen Oberflächen-adsorbaten in einem Mechanismus des Langmuir-Hinshelwood-Typs. Diese Wasserstoff-Bedeckung wird jedoch in der Regel bei Mechanismen, die die elektrochemische Oxidation von Nickel oder der O^{2-} -Ionen beinhalten, nicht berücksichtigt. Vielmehr wird angenommen, daß dem auf der Nickel-Oberfläche adsorbierten Sauerstoff eine zentrale Rolle im Reaktionsablauf zukommt [22 - 23, 30]. Dessen Oberflächenkonzentration scheint jedoch im Temperaturbereich von 600 - 1000 °C sehr klein zu sein [18, 96]. Da zudem die elektrochemische Oxidation der Oxid-Ionen aufgrund der im Vergleich zur Luftpotelektrode negativen Potentiallage stark gehemmt ist, kann ein Reaktionsverlauf über atomar adsorbierten Sauerstoff als weniger wahrscheinlich erachtet werden. Dagegen ist vielmehr wegen der hohen Oberflächenkonzentration von adsorbiertem Wasserstoff auf der Nickel-Oberfläche dessen direkte elektrochemische Oxidation anzunehmen. Die entstehenden Protonen reagieren vermutlich an der Dreiphasengrenzlinie mit Oxid-Ionen aus dem

Festelektrolyten über intermediär gebildete OH-Gruppen auf der CeO_2 -Oberfläche weiter zu gasförmigem Wasser.

5.2.4.2 Wasserstoffentwicklung

Für die Wasserstoffentwicklung werden im Temperaturbereich von 605 bis 860 °C Aktivierungsenergien zwischen 88 und 99 kJ/mol gemessen. Sie liegen damit um etwa 10 kJ/mol niedriger als bei der Wasserstoffoxidation. Oberhalb von 860 °C liegen die Meßpunkte in der Arrhenius-Darstellung nicht mehr auf einer Geraden (Abbildungen 5.13 und 5.14). Daher liegt vermutlich eine Änderung der Reaktionskinetik mit der Temperatur vor. Diese Resultate stimmen gut mit denen an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden überein. An diesen wurde im Temperaturbereich zwischen 725 – 845 °C ein Wert von 87 kJ/mol gemessen, der von der Überspannung unabhängig ist [3]. An den in dieser Arbeit vermessenen Proben zeigt sich in der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der beiden Meßproben ein leichter Unterschied. Während bei der Meßprobe #2125 nur eine kleine Abhängigkeit vorliegt, ist bei der Meßprobe #2136 eine deutliche Abhängigkeit von den Überspannungen erkennbar. Dagegen scheint keine Beeinflussung der Werte durch die Partialdrücke vorzuliegen (s. Tabellen 5.5 und 5.6). Die an der Meßprobe #2136 gemessene Überspannungsabhängigkeit läßt sich dagegen mit einer anderen Mikrostruktur der Elektrode erklären, da die Steigung der Tafel-Geraden durch die Mikrostruktur beeinflußt werden kann (s. Kap. 5.2.4.1).

Zur näheren Untersuchung der Temperatur- und Überspannungsabhängigkeit der Stromdichte werden die kathodischen Durchtrittsfaktoren α_k , sowie deren enthalpische und entropische Anteile berechnet und mit den Literaturwerten verglichen.

Wie die Abbildungen 5.17 und 5.18 veranschaulichen, steigen die Durchtrittsfaktoren α_k im Temperaturbereich zwischen 605 und 860 °C linear an. Die Änderung ist dabei an der Meßprobe #2125 mit einem Anstieg von 0.48 auf 0.67 schwächer ausgeprägt als an der Meßprobe mit einer Erhöhung von 0.47 auf 0.88. Dieses unterschiedliche Verhalten der Elektroden war bereits in der verschieden starken Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Überspannung erkennbar. Ein Anstieg des kathodischen Durchtrittsfaktors mit der Temperatur wurde ebenfalls an Nickel-Streifen-Elektroden auf einem YSZ-Elektrolyten im Temperaturbereich zwischen 500 und 800 °C gemessen [21, 29]. Die ermittelten Werte liegen zwischen 0.3 und 0.5 und damit im Vergleich etwas niedriger als an den in dieser Arbeit vermessenen Elektroden. Im Gegensatz dazu wurde an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden im Temperaturbereich zwischen 725 und 845 °C keine Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors von der Temperatur festgestellt [3]. Möglicherweise läßt sich dieses Verhalten wiederum mit dem Einfluß der Mikrostruktur der Elektrode erklären, da wie in Kap. 5.2.4.1 näher erläutert, die Steigung der Tafel-Geraden durch die Mikrostruktur beeinflußt werden kann. Oberhalb von 860 °C nimmt die Größe der kathodischen Durchtrittsfaktoren wieder deutlich ab. Dieses

Verhalten wird an beiden Meßproben beobachtet und korrespondiert mit dem Abknicken der Geraden in den Arrhenius-Darstellungen. Dies deutet wiederum auf eine Änderung der Reaktionskinetik mit der Temperatur hin.

Aus der Analyse des Temperaturverhaltens des kathodischen Durchtrittsfaktors bzw. der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie ergeben sich Werte für den enthalpischen Durchtrittsfaktor, die für beide Meßproben unterschiedlich bei -0.2 bzw. -1.0 liegen. Der Logarithmus des prä-exponentiellen Faktors steigt mit zunehmender negativer Überspannung linear an. Damit ist der entropische Durchtrittsfaktor eine positive Größe (Tabelle 5.4). Der Wert von $n\alpha_s^k/T$ liegt zwischen $0.73 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ und $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Für eine ladungsdurchtrittskontrollierte Reaktion erwartet man hingegen einen positiven enthalpischen Durchtrittsfaktor und daß der prä-exponentielle Faktor entweder von der Überspannung unabhängig ist oder exponentiell ansteigt (Gleichungen (3.13) und (3.14)). Damit bestimmt, wie bei der Wasserstoffoxidation, die Ladungsdurchtrittsreaktion offenbar nicht alleine die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung. Wiederum läßt sich schließen, daß sie möglicherweise von der Konzentration verschiedener Oberflächenadsorbate beeinflusst wird (vgl. Kap. 5.2.4.1). Anders als bei der Wasserstoffoxidation, bei der offenbar große Unterschiede zwischen der Kinetik an Nickel-CeO₂-Elektroden und Nickel-YSZ-Elektroden bestehen, scheint sie bei der Wasserstoffentwicklung an beiden Elektrodentypen ähnlich zu verlaufen.

Weitere Hinweise über den Ablauf der Wasserstoffentwicklung an den Nickel-Cermet-Elektroden lassen sich über die Größe und Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Reaktionsordnungen gewinnen. Wie aus den Abbildungen 5.41 und 5.42 ersichtlich ist, beträgt die Reaktionsordnung von Wasser 0.8 bei 945 °C und sinkt mit der Temperatur auf 0.2 bei 605 °C ab. Eine entsprechende Tendenz wurde bereits bei der Wasserstoffoxidation beobachtet (Abbildungen 5.31 und 5.32). Da die Größe der Reaktionsordnung bei einer ladungsdurchtrittskontrollierten Reaktion durch die stöchiometrischen Vorfaktoren der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktionen bestimmt wird, erwartet man, daß sie nicht von der Temperatur abhängt. Die Temperaturabhängigkeit weist daher ebenfalls darauf hin, daß sich die Kinetik mit der Temperatur ändert und die Reaktionsgeschwindigkeit nicht über den gesamten Temperaturbereich von der Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmt ist.

In der Literatur wird für die Größe der Reaktionsordnung von Wasser an Streifen- bzw. Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden bei 950 °C ein Wert von 0.6 und zwischen 700 und 750 °C von 0.5 bestimmt (Tab. 2.2). Aus den Untersuchungen läßt sich allerdings nicht erkennen, ob die unterschiedliche Elektrodenmorphologie für die Größe des Wertes eine Rolle spielt. Im Vergleich liegen die in dieser Arbeit ermittelten Größen von 0.8 bei 945 °C bzw. 0.5 bei 745 °C in relativ guter Übereinstimmung mit diesen Werten (Abbildungen 5.41 und 5.42).

Die elektrochemische Reaktionsordnung von Wasserstoff wird in der Literatur sowohl bei 700 als auch bei 950 °C zu null bestimmt. Nur eine Angabe bei 700 – 750 °C weicht mit -0.2 leicht ab. In den vorliegenden Messungen wird für die Reaktionsordnung von Wasserstoff für beide Meßproben im gesamten Temperaturbereich eine Größe von -0.1 ± 0.1 gemessen. Wie aus den Ergebnissen bei 945 °C und 740 °C ersichtlich wurde, ist sie leicht potentialabhängig und nähert sich bei höheren kathodischen Überspannungen null. Damit liegen auch diese Messungen in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Daraus kann geschlossen werden, daß Elementarreaktionen, die die Bildung des molekularen Wasserstoffs beinhalten, die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nicht mit beeinflussen. Dieses Ergebnis ist anders als im Bereich der Wasserstoffoxidation. Hier wurde für die Reaktionsordnung von Wasser ein Wert von -0.3 gemessen und damit auf eine Beteiligung der Wasserbildungsreaktion an den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten geschlossen.

Aus den oben diskutierten Ergebnissen für die Wasserstoffentwicklung an Nickel-CeO₂-Cermet-Elektroden läßt sich schließen, daß offenbar keine wesentlichen Unterschiede zur Kinetik an Streifen- bzw. Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden vorliegen. Dieses Resultat steht im deutlichen Gegensatz zur Kinetik der Wasserstoffoxidation, bei der die Zusammensetzung des Katalysatorträgers die kinetischen Kenngrößen stark beeinflusst. Daraus läßt sich folgern, daß für die Wasserstoffentwicklung andere Reaktionsschritte geschwindigkeitsbestimmend sein müssen als für die Wasserstoffoxidation. Daß auch eine Beeinflussung der Reaktionskinetik der Wasserstoffentwicklung durch den Katalysatorträger vorliegt, konnte bei einem Vergleich zwischen undotierten und mit CeO₂ dotierten Nickel-YSZ-Elektroden festgestellt werden [13, 23, 36]. An den dotierten Elektroden wurden bei der Wasserstoffentwicklung deutlich höhere Stromdichten gemessen. Dieser Effekt wird damit erklärt, daß die Ceroxid-Oberfläche eine aktive Fläche für die Wasserstoffentwicklung, wahrscheinlich durch die Einführung einer elektronischen Leitfähigkeit auf der Elektrolytoberfläche, darstellt. Möglicherweise kommt es bei CeO₂-Elektroden im Bereich der Wasserstoffentwicklung durch die Einführung einer solchen zusätzlichen Leitfähigkeit der Elektrolytphase vor allem zu einer Ausdehnung der Reaktionszone [12], wobei die Lage der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmenden Schritte jedoch nicht verändert wird.

Ein anderer Interpretationsansatz für eine schnellere Reaktionskinetik an CeO₂-Elektroden besteht darin, daß neben der Elektronen- auch die Ionenbeweglichkeit in der Oxidkeramik erhöht wird. So wird für Ce_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95} im Vergleich zu Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95} eine um den Faktor 10 höhere Oxid-Ionenbeweglichkeit gemessen [100]. Diese ist sowohl der ionischen Leitfähigkeit als auch dem Sauerstoff-Austauschkoeffizienten proportional. Dieser Koeffizient beschreibt die Geschwindigkeit des Austauschs zwischen dem molekularem Sauerstoff in der Gasphase und dem Gittersauerstoff O_O^x. Aus diesem Grund beeinflusst die Größe der Oxid-Ionenbeweglichkeit die scheinbare Austauschstromdichte der Sauerstoffreaktion an perowskitischen Lufterlektroden [100, 101, 102]. Da auch an der

Wasserstoffelektrode Oxidionen des Festkörpergitters ein- und ausgebaut werden müssen, wird vermutlich auch die Kinetik der Wasserstoffentwicklung von der Größe der Ionenbeweglichkeit im Elektrolyten mit beeinflusst. Nimmt man nun wegen der hohen OH-Bedeckung auf der Ceroxid-Oberfläche wie schon bei der Wasserstoffoxidation an, daß die Wasserstoffentwicklung über intermediär gebildete OH-Spezies abläuft, so läßt sich eine schnellere Kinetik der Bruttoreaktion mit einem beschleunigten Einbau des Sauerstoffs dieser Spezies ins Gitter des Festelektrolyten erklären.

Da die Reaktionsordnung von Wasserstoff über den gesamten Temperaturbereich null beträgt, sollte die Elementarreaktion, die die Bildung des gasförmigen, molekularen Wasserstoffs beschreibt, die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nicht beeinflussen. Dagegen sollte - wegen der unveränderten kinetischen Kenngrößen im Vergleich zur Reaktion an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden - der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion beim Einbau des OH-Sauerstoffs ins Gitter liegen. Die mit sinkender Temperatur abnehmende Reaktionsordnung läßt sich dadurch begründen, daß die OH-Oberflächenkonzentration auf der Ceroxid-Oberfläche zunimmt und bei entsprechend hoher Oberflächenbedeckung unabhängig vom Wasserpartialdruck ist. Eine andere mögliche Erklärung für die Änderung der Reaktionsordnungen mit der Temperatur liegt in einer Veränderung des Einflusses der einzelnen Elementarschritte auf die Geschwindigkeit der Brutto-Reaktion. In beiden Fällen läßt sich die kleine Reaktionsordnung von Wasser von 0.2 zwanglos erklären, wenn man bei Temperaturen von 600 °C davon ausgeht, daß die Oberfläche nahezu vollständig mit OH-Spezies bedeckt ist [99].

5.3 Impedanzspektren

Impedanzspektren können einen ergänzenden Beitrag zur Aufklärung der Reaktionskinetik leisten, da der komplexe Widerstand der Elektrode als Funktion der Frequenz gemessen wird. Dadurch können Elektrodenprozesse, die verschieden schnell ablaufen, voneinander separiert werden. Dies ist vor allem dann möglich, wenn die verschiedenen Zeitkonstanten dieser Prozesse scharf voneinander abgegrenzt sind. Bei Reaktionen, die über adsorbierte Zwischenprodukte ablaufen, lassen sich prinzipiell die einzelnen Prozesse mit chemisorbierten Reaktionszwischenprodukten auf der Elektrodenoberfläche korrelieren. Für diese gilt, daß sich für jede adsorbierte Spezies, die an der faradayschen Reaktion teilnimmt, eine Zeitkonstante ergeben sollte [103]. Daher können aus der Analyse der Impedanzen Hinweise über den Ablauf der Elementarreaktionen und die Art und Anzahl der Oberflächenadsorbate erhalten werden. Aus den in Kap. 5.2 vorgestellten Gleichstrommessungen werden entsprechende Aussagen nicht erhalten.

Bei der Analyse der Impedanzspektren mit Hilfe von Ersatzschaltbildern konnten bisher in der Literatur hingegen die beobachteten Zeitkonstanten nicht gesichert einzelnen Elektroden-

prozessen zugeordnet werden. Ursachen hierfür können in der Verfälschung der Impedanzspektren durch den Meßaufbau sowie in einer komplexen Reaktionskinetik liegen, bei der mehrere Elementarschritte miteinander korreliert sind.

Durch lange Zuleitungen im Meßaufbau ist für den hochfrequenten Bereich der Spektren bekannt, daß Verfälschungen der Messungen durch induktive Einstreuungen entstehen können. In neueren Untersuchungen gibt es Hinweise, daß auch im niederfrequenten Bereich, hervorgerufen durch den Meßaufbau, zusätzliche Halbkreise entstehen können [104, 105]. Von Primdahl und Mogensen [104] wird der niederfrequenteste Halbkreis in den Impedanzspektren einer als „gas conversion impedance“ bezeichneten Impedanz zugeordnet, die durch eine periodische Änderung der Gaszusammensetzung durch das Wechselstromsignal entsteht. Ihre Größe hängt von dem Aufbau der Meßapparatur, der Gasflußrate sowie der Positionierung der Referenzelektrode ab und steht in keinem Zusammenhang mit dem eigentlichen Reaktionsablauf an der Elektrode. Solche Beiträge in den Impedanzspektren können daher leicht zu Fehlinterpretationen führen. Die „gas conversion impedance“ wird nach den Autoren allerdings nicht beobachtet, wenn sich die Referenzelektrode, wie bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, im gleichen Gasraum wie die Arbeitselektrode befindet.

Eine weitere Ursache für die erschwerte Zuordnung von Elektrodenprozessen zu den einzelnen Zeitkonstanten kann auch darin liegen, daß Transportprozesse in der Elektrode die Form der Spektren beeinflussen. So konnte gezeigt werden, daß die Mikrostruktur der Elektrode einen wichtigen Einfluß auf die Form der Impedanzspektren ausübt [128].

Bestimmen mehrere Elementarreaktionen, wie in Kap. 5.2.4 gefolgert, die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion sollten auch in den Impedanzspektren die entsprechenden Elektrodenprozesse miteinander korreliert sein und sich in den beobachteten Halbkreisen überlagern. Werden Impedanzspektren am Gleichgewichtspotential aufgenommen und analysiert, läßt sich zudem eine Superposition der Reaktionsimpedanzen der Wasserstoffoxidation und der Wasserstoffentwicklung in den einzelnen Halbkreisen erwarten.

In Abb. 5.43 sind Impedanzspektren am Gleichgewichtspotential der Zelle bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt.

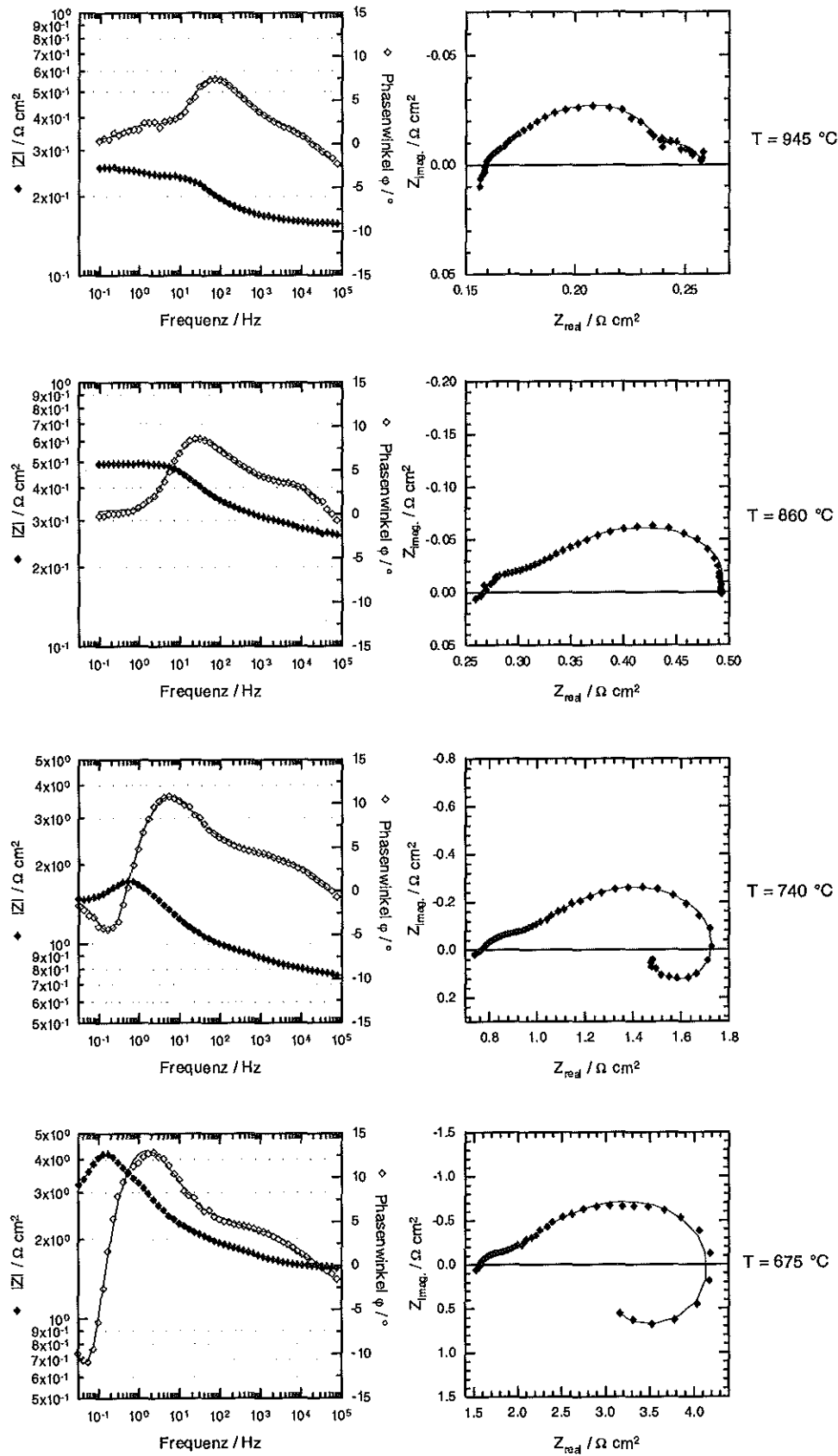


Abb. 5.43 Bode- und Nyquist-Darstellung von Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode bei $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711\text{ hPa}$ bei verschiedenen Temperaturen am Gleichgewichtspotential der Zelle (Meßprobe #2136). Die durchgezogenen Linien resultieren aus der Simulation mit dem Ersatzschaltbild aus Abb. 5.45

Bei 945 °C lassen sich in dem Nyquist-Spektrum mindestens drei abgeflachte Halbkreise erkennen, die mit jeweils einem Elektrodenprozeß korreliert werden können. In der Bode-Darstellung läßt sich aus der Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkels am deutlichsten die mittelfrequente Zeitkonstante abgrenzen, während die hoch- und die niederfrequenten Zeitkonstanten schlechter aufgelöst sind. Mit abnehmender Temperatur verschieben sich die Scheitelpunktfrequenzen der hoch- und mittelfrequenten Prozesse zu kleineren Werten. Der niederfrequente Halbkreis wird von einem vierten Prozeß überlagert, der einen induktiven Beitrag enthält. Sowohl der Hochfrequenzwiderstand als auch die Größe des Polarisationswiderstands nehmen deutlich zu. Insgesamt lassen sich über den gesamten Temperaturbereich daher mindestens vier Zeitkonstanten erkennen, die bei der Ableitung eines Ersatzschaltbilds zur Analyse der Messungen berücksichtigt werden müssen.

Impedanzspektren an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden wurden in der Literatur im Hinblick auf deren kinetische Interpretation vor allem von Mogensen und Primdahl [32, 104] sowie Holtappels [3] analysiert. Die Spektren zeigen bis zu drei Zeitkonstanten. Während in den Spektren von Primdahl und Mogensen für keine dieser Konstanten eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden kann, findet Holtappels nur für die mittelfrequente eine Abnahme mit der Temperatur. Das Temperaturverhalten der Prozesse ist somit uneinheitlich. Der deutlichste Unterschied zu den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen liegt in dem Fehlen eines vierten induktiven Beitrags, der sich mit abnehmender Temperatur vergrößert.

5.3.1 Ableitung eines Ersatzschaltbilds

Zur Analyse der Spektren an Nickel-Cermet-Elektroden werden vor allem elektrotechnische Ersatzschaltbilder verwendet. In diesen wird das Frequenzverhalten der Impedanz mit Hilfe von Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten beschrieben.

Die Kapazitäten sind wegen der Beziehung

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (5.21)$$

immer mit einem Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt verknüpft. Das heißt, daß elektrochemisch nicht aktive Bereiche der Elektroden auch keinen Beitrag zu den gemessenen Kapazitäten liefern. Adsorbate auf den Oberflächen führen nur dann zu Pseudokapazitäten, wenn sie sich in der Nähe der elektrochemischen Reaktionszone befinden und an der Reaktion teilnehmen. Zur Beschreibung dieser Adsorptionskapazitäten in einem Ersatzschaltbild wird anstelle eines Kondensators meistens ein sogenanntes Constant Phase Element (CPE) zur besseren Anpassung der in der Regel abgeflachten Halbkreise verwendet (s. Kap. 3).

Von Mogensen et al. [31] wird zur Analyse der elektrochemischen Impedanz an Nickel-Cermet-Elektroden ein serielles Ersatzschaltbild vorgeschlagen, in dem jeder der drei beobachteten Prozesse durch die parallele Anordnung eines Widerstands und eines Constant Phase Elements beschrieben wird. Der hochfrequente Halbkreis ist relativ unabhängig von der Gasatmosphäre und dem Elektrodenpotential, wird jedoch stark von der Mikrostruktur der Elektrode beeinflusst. Der Widerstand wird dem Transportwiderstand von Protonen entlang der Ni/YSZ-Grenzfläche zugeordnet. Das CPE-Element wird als die Doppelschichtkapazität der Ni/YSZ-Grenzfläche interpretiert. Der zweite Prozeß ist abhängig von der Gaszusammensetzung und dem Elektrodenpotential und beinhaltet daher den Widerstand der Ladungsdurchtrittsreaktion. Der niederfrequente Prozeß wird der weiter oben diskutierten „gas conversion impedance“ zugeordnet.

Ein solches Ersatzschaltbild berücksichtigt damit die an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt auftretende Doppelschichtkapazität in Serie zur faradayschen Reaktion. Macht man jedoch die Annahme, daß die Ladung der Doppelschicht durch chemisorbierte Reaktionszwischenprodukte nur wenig beeinflusst wird, so lassen sich die faradayschen und die Doppelschicht-Ladeströme addieren. Ein solches in Abb. 5.44 dargestelltes Modell erlaubt damit die Parallelschaltung der Doppelschichtkapazität mit der faradayschen Impedanz [123] und wird vielfach zur Beschreibung von elektrochemischen Reaktionen unter Beteiligung von Oberflächenadsorbaten verwendet [106, 107].

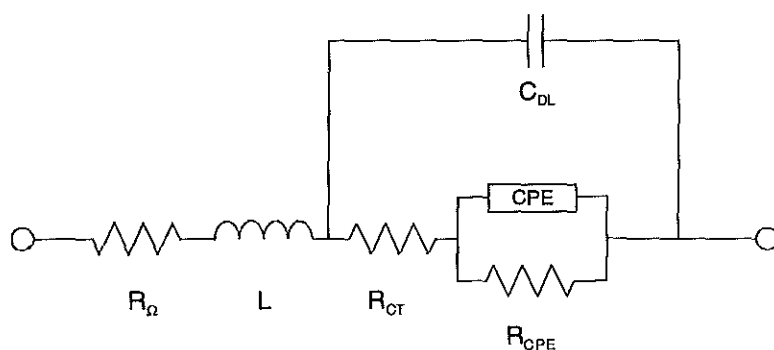


Abb. 5.44 Ersatzschaltbild unter Beteiligung von Oberflächenadsorbaten

Die zu der elektrochemischen Reaktion in Serie geschalteten Größen R_Ω und L beschreiben den ohmschen Widerstand, der sich aus der Summe des Elektrolytwiderstands, der Kabel- und Kontaktwiderstände zusammensetzt sowie die Kabelinduktivitäten.

Holtappels [3] schlägt auf der Grundlage dieses Modells alternativ vor, daß die drei beobachteten Prozesse auch parallel zueinander ablaufen könnten. Zunächst wird in seiner Interpretation entsprechend Abb. 5.44 angenommen, daß die faradayschen Prozesse, die durch die Anordnung eines Durchtrittswiderstands in Serie mit einem parallel angeordneten

Widerstand und einem Constant Phase Element beschrieben werden, parallel zur Umladung der Doppelschicht ablaufen. Der verbleibende dritte Prozeß enthält ein Warburelement, welches auf einen Diffusionsprozeß hinweist. Möglicherweise könnte dieser Prozeß eine Wasserstoffreaktion im Bereich der Zweiphasengrenzfläche Ni/YSZ beschreiben, die durch den Transport von Protonen oder Hydroxiden gehemmt ist und keinen Beitrag zum faradayschen Strom leistet. In dem Ersatzschaltbild liegt dieses Warburelement in Serie mit einem Diffusionswiderstand und wird zu den anderen Elementen parallel geschaltet.

Keines dieser Ersatzschaltbilder beschreibt jedoch die in den Impedanzspektren der Abb. 5.43 beobachteten induktiven Schleifen. Daher wird in dieser Arbeit auf Grundlage der Ergebnisse aus den Strom-Überspannungskurven ein geeignetes Ersatzschaltbild zur Analyse der Impedanzspektren an den Nickel-CeO₂-Cermet-Elektroden entwickelt.

In der Literatur werden niederfrequente induktive Beiträge an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden nur bei höheren Stromdichten und tieferen Temperaturen beobachtet [108]. Dieses Verhalten wird mit einer Konzentrationsimpedanz [58] eines Adsorbates erklärt (s. u.). Darüber hinaus wurden auch an Platin-Punktelektroden im Kontakt mit einem YSZ-Elektrolyten induktive Anteile im Impedanzspektrum beobachtet [109]. Diese, einem negativen Widerstand im Impedanzspektrum entsprechenden Beiträge, werden mit einem Anstieg der elektronischen Leitfähigkeit auf der YSZ-Oberfläche mit zunehmender Überspannung gedeutet. Die daraus resultierende Ausdehnung der geometrischen Reaktionszone führt zu einer Verkleinerung des realen Widerstands unter Ausbildung einer induktiven Schleife sowie zu einem scharfen Abfall der Überspannung. Um die Rolle von Oberflächenladungsträgern in diesem Zusammenhang näher zu untersuchen, wurden ebenfalls Messungen an Proben mit einer CeO₂-dotierten YSZ-Oberfläche durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, daß der Polarisationswiderstand stark absinkt und induktive Beiträge bereits am Ruhepotential zu beobachten sind.

Die in der vorliegenden Arbeit an den Nickel-CeO₂-Cermet-Elektroden am Gleichgewichtspotential der Zelle beobachteten induktiven Schleifen resultieren daher vermutlich aus der elektronischen Leitfähigkeit des Katalysatorträgers. Dessen besondere Eigenschaften führen somit auch bei diesen Elektroden vor allem bei tiefen Temperaturen zu einer Verkleinerung des Polarisationswiderstands.

In Kap. 5.2 konnte aus der Auswertung der Strom-Überspannungskurven sowohl für die Wasserstoffoxidation als auch für die Wasserstoffentwicklung gefolgert werden, daß dem Katalysatorträger eine wichtige Rolle beim Ablauf der Reaktion, wahrscheinlich über chemisorbierte Hydroxyl-Ionen, zukommt. Berücksichtigt man nun, daß das Nickel neben dem Kontakt zum CeO₂ auch in Verbindung mit der YSZ-Elektrolytfolie steht, läßt sich vermuten, daß zwei parallele Reaktionspfade vorliegen, über die Wasser gebildet bzw. zersetzt wird.

In der Literatur wird für die Beschreibung einer induktiven Schleife vielfach eine Induktivität in Serie mit einem Widerstand R_L parallel zu den anderen Elementen geschaltet [110, 111]. Alternativ ist eine Parallelschaltung eines Widerstands mit einer Induktivität in Serie zu der faradayschen Impedanz in Abb. 5.44 denkbar. Bei der Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren in Abb. 5.43 zeigt sich, daß diese bei der Schaltung der Induktivität in Serie mit einem Widerstand erheblich besser wiedergegeben wird. Diese Analyse unterstützt somit das verwendete physikalischen Modell zweier parallel ablaufender Reaktionen. Als Ursache für die Ausbildung der induktiven Schleife wird in den oben genannten Veröffentlichungen die potentialabhängige Änderung der Bedeckungsgrade von Oberflächenadsorbaten angenommen. Gewöhnlich führen diese zu kapazitiven Beiträgen. Induktive Beiträge können dann auftreten, wenn ein stufenweiser Elektronentransfer zwischen den adsorbierten Intermediaten stattfindet. Dadurch kann sich die Konzentration dieser Spezies, anders als bei nur einem Elektronenübertragungsschritt, bei Erhöhung der Überspannung vergrößern und zu einer zusätzlichen Beschleunigung des Reaktionsablaufs führen. Aber auch bei Vorliegen eines solchen Reaktionsmechanismus hängt das Auftreten der induktiven Effekte von der Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen und somit von der Potentialabhängigkeit der Bedeckungsgrade der adsorbierten Spezies ab [111].

Diese Interpretation der induktiven Beiträge in den Impedanzspektren läßt die Vermutung zu, daß neben der Oxidation adsorbierter Wasserstoff-Atome bzw. der Reduktion von Protonen in der gegenläufigen Reaktionsrichtung noch andere Elektronenübertragungsschritte im Reaktionsmechanismus vorliegen. Da das Auftreten der induktiven Schleifen eng mit der elektronischen Leitfähigkeit des Katalysatorträgers verknüpft zu sein scheint, ist zu erwarten, daß die zusätzlichen Ladungsübertragungsschritte mit Adsorbaten auf der CeO_2 -Oberfläche zusammenhängen. Da bei den hohen Arbeitstemperaturen vor allem mit einer Bedeckung von OH-Spezies auszugehen ist, könnten diese, bedingt durch die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten, an den zusätzlichen Ladungsübertragungsschritten direkt beteiligt sein.

Aus der Analyse der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren kann damit unter Erweiterung von Abb. 5.44 das folgende Ersatzschaltbild abgeleitet werden.

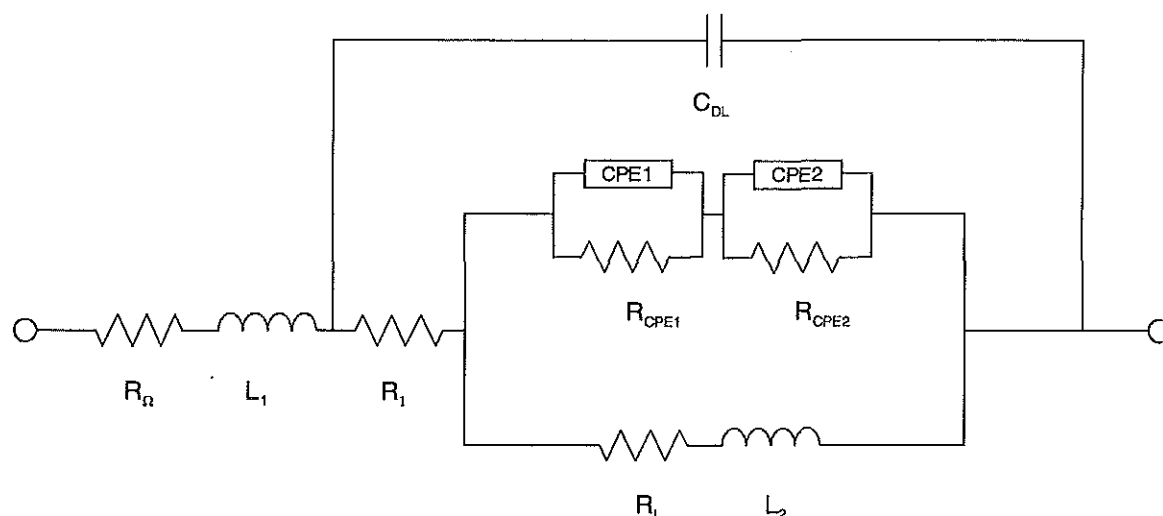


Abb. 5.45 Ersatzschaltbild für zwei parallele Reaktionspfade unter Beteiligung von Oberflächenadsorbaten

Die durch die Adsorptionskapazitäten im Impedanzspektren hervorgerufenen Halbkreise werden durch die parallelen Anordnungen eines Constant Phase Elements sowie eines Widerstands beschrieben. Zur Wiedergabe der induktiven Schleifen wird eine Induktivität L_2 in Serie mit einem Widerstand R_L parallel zu diesen beiden Prozesse geschaltet. Wie in Abb. 5.44 ist den Adsorptionsprozessen ein Widerstand R_1 vorgelagert. Die Elektrodenreaktion wird somit durch parallel geschaltete kapazitive und induktive Beiträge charakterisiert. Dies entspricht dem physikalischen Modell zweier paralleler Reaktionswege.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe des im vorherigen Abschnitts abgeleiteten Ersatzschaltbilds werden die einzelnen Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten, die die Elektrodenreaktion beschreiben, mit dem Programm EQUIVCRT [59] berechnet. Die Größen dieser Werte und deren Aktivierungsenergien werden in Kap. 6 mit den Größen an den gealterten Elektroden verglichen.

Die Anpassung erfolgt anhand der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Impedanzspektren der Abb. 5.43. Die Simulationen der Spektren sind bereits in der Abbildung gezeigt. Da in dem abgeleiteten Ersatzschaltbild sieben Elemente für die Beschreibung der faradayschen Reaktion verwendet werden, zu deren Analyse jedoch nur zwei unabhängige experimentelle Parameter, die Frequenz und die Temperatur vorliegen, muß die Eindeutigkeit der berechneten Werte offenbleiben. Abb. 5.46 veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit der zu den CPE-Elementen parallel geschalteten Widerstände R_{CPE1}

und R_{CPE2} . Die folgende Abb. 5.47 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Y_0 -Werte der CPE-Elemente CPE1 und CPE2.

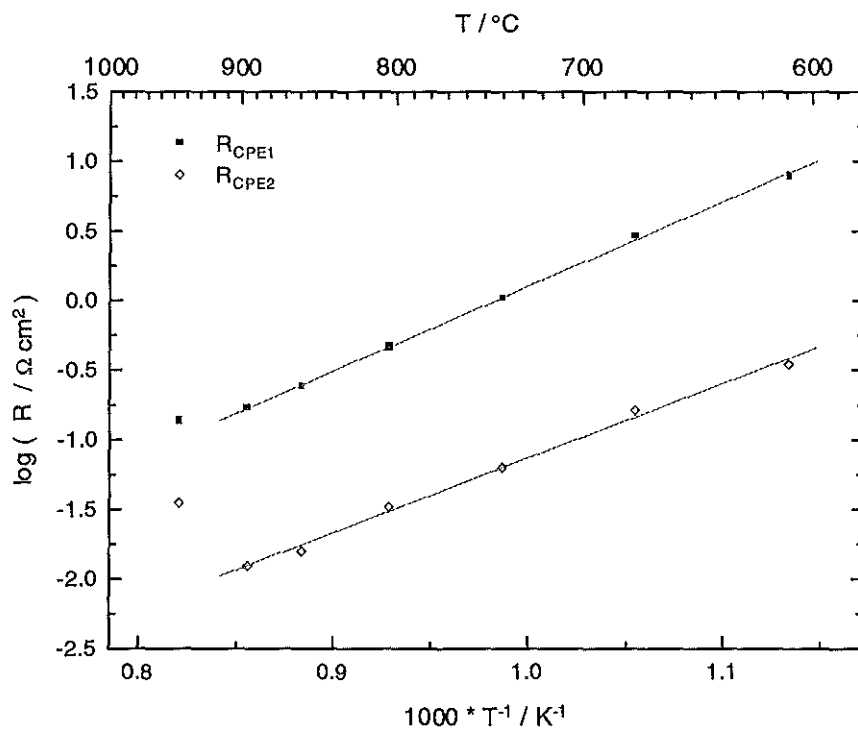


Abb. 5.46 Arrhenius-Darstellung der Widerstände R_{CPE1} und R_{CPE2} (Meßprobe #2136)

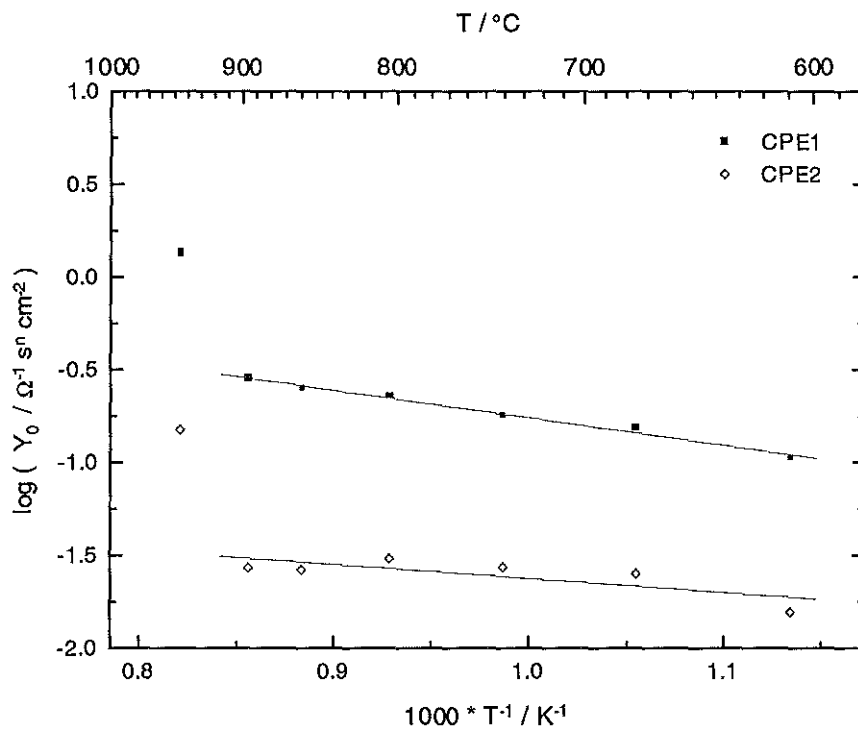


Abb. 5.47 Arrhenius-Darstellung des Constant Phase Elements CPE1 und CPE2 (Meßprobe #2136)

Die Abbildung 5.46 zeigt, daß die Logarithmen der Widerstände R_{CPE1} und R_{CPE2} in der Arrhenius-Darstellung mit abnehmender Temperatur linear ansteigen. Die aus den Steigungen berechneten Aktivierungsenergien betragen 117 bzw. 103 kJ/mol.

Aus der Abb. 5.47 erkennt man, daß die Größe der Y_0 -Werte mit der Temperatur zunehmen. Korreliert man diese Werte mit der Größe von Adsorbatbedeckungen auf der Elektrodenoberfläche, so erwartet man allgemein eine Abnahme mit der Temperatur. Ein Anstieg der Y_0 -Werte mit der Temperatur wurde auch schon von Holtappels [3] an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden beobachtet. Bei diesen Experimenten ergeben sich auch aus den Strom-Überspannungskurven Hinweise darauf, daß die H_2 -Bedeckung auf Nickel mit der Temperatur ansteigt. Dem widersprechen allerdings die Berechnungen von Skaarup et al. [93], die eine Abnahme der Bedeckungsgrade von Wasserstoff auf Nickel postulieren. Ein anderer Erklärungsansatz für die in Abb. 5.47 beobachtete leichte Zunahme der Adsorptionskapazitäten ist, daß auch im elektrochemisch aktiven Bereich der Elektrode, der durch die Eindringtiefe des elektrischen Feldes charakterisiert wird, nicht die gesamte Elektrodenoberfläche an der Reaktion Anteil nimmt. Denn nur wenn sich die Adsorbate auf den Oberflächen in der Nähe der elektrochemischen Reaktionszone (Dreiphasengrenzlinie) befinden, können sie an der Ladungsdurchtrittsreaktion teilhaben und zu Pseudokapazitäten führen. Dieser aktive Oberflächenbereich steigt mit zunehmender Temperatur an, da die Oberflächendiffusion der Teilchen schneller wird. Die Erhöhung der Pseudokapazitäten läßt sich somit mit der Vergrößerung der aktiven Reaktionszone erklären. Dieser Effekt ist allerdings von der Vergrößerung der Reaktionszone durch die Erhöhung der Eindringtiefe des elektrischen Feldes zu unterscheiden. Diese ist direkt mit der Länge der aktiven Dreiphasengrenzlinie korreliert und sollte mit abnehmender Temperatur, entgegen dem oben beschriebenen Effekt, zunehmen [112].

Die folgende Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit der Widerstände R_L und R_1 .

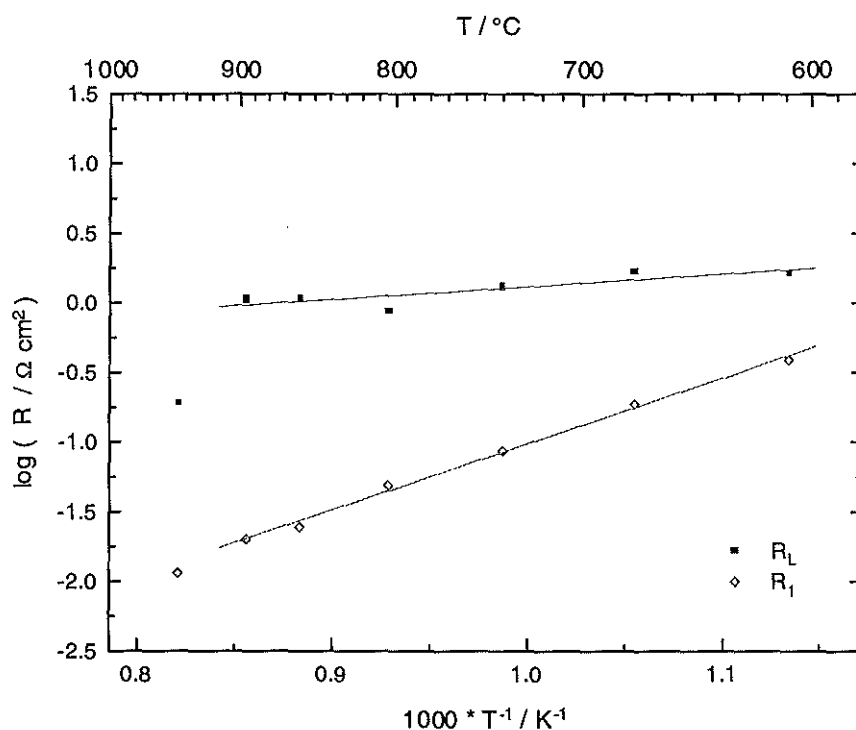


Abb. 5.48 Arrhenius-Darstellung der Widerstände R_L und R_i (Meßprobe #2136)

Die Widerstände R_L und R_i steigen mit abnehmender Temperatur exponentiell an. Die Aktivierungsenergien betragen 40 bzw. 93 kJ/mol. Damit liegt der Wert der Aktivierungsenergie vom Widerstand R_L deutlich niedriger als der der anderen Widerstandsgrößen. Der negative Widerstand des induktiven Anteils nimmt also mit zunehmender Temperatur ab. Qualitativ läßt sich dieses Verhalten in den Spektren daran erkennen, daß die induktive Schleife mit der Temperatur kleiner wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Induktivität L veranschaulicht Abb. 5.49.

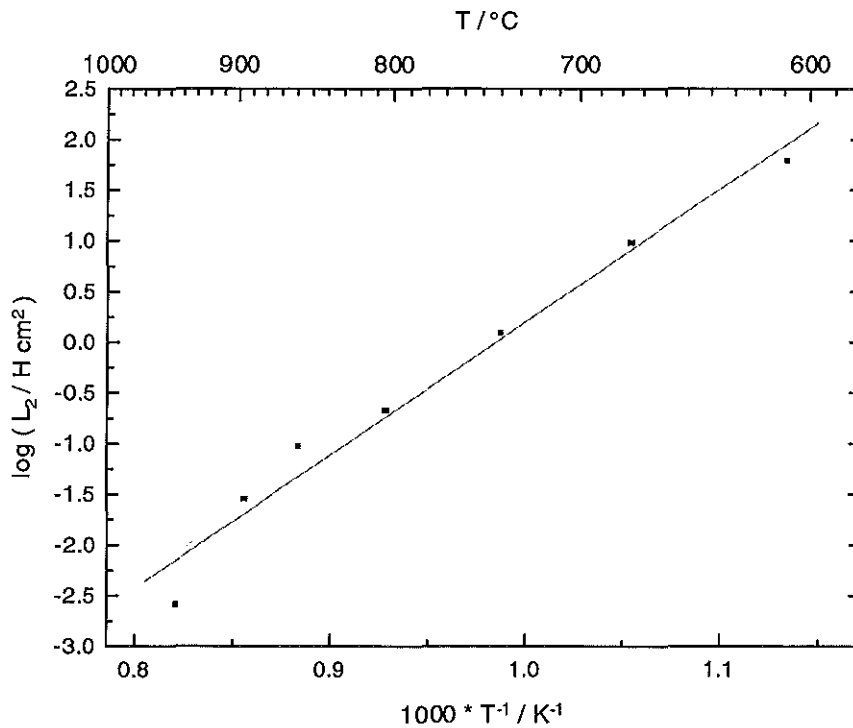


Abb. 5.49 Arrhenius-Darstellung der Induktivität L_2 (Meßprobe #2136)

Die Induktivität L_2 wird wie der Widerstand R_L mit der Temperatur kleiner und ist mit 251 kJ/mol am stärksten von allen Elementen des Ersatzschaltbildes aktiviert. Dies kann bedeuten, daß die Elektrodenreaktion bei höheren Temperaturen bevorzugt über das YSZ abläuft und der parallele Reaktionsweg über die Ceroxid-Oberfläche eine geringere Bedeutung hat. Diese Vermutung steht im Einklang mit der Beobachtung, daß die Wasserstoffreaktion an Nickel- CeO_2 -Elektroden insbesondere bei tieferen Temperaturen deutlich schneller als an Nickel-YSZ-Elektroden abläuft (Kap. 2.2).

In Tab. 5.7 sind die oben beschriebenen Temperaturabhängigkeiten der Elemente des Ersatzschaltbildes anhand der Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren zusammengefaßt. In Tab. 5.8 werden die an der Meßprobe #2125 gewonnenen Ergebnisse gegenübergestellt.

Tab. 5.7 Aktivierungsenergien und Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren für die Elemente des Ersatzschaltbilds aus den Impedanzspektren der Meßprobe #2136 (Abb. 5.43) bei $p_{H_2} = 0.2$ hPa, $p_{H_2O} = 0.089$ hPa, $p_{Ar} = 0.711$ hPa am Ruhepotential der Zelle

	$R_{HF} / \Omega\text{cm}^2$	$C_{DL} / \text{F cm}^{-2}$	$R_I / \Omega\text{cm}^2$	$R_{CPE1} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(CPE1)} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_{CPE2} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(CPE2)} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_L / \Omega\text{cm}^2$	L_2 / Hcm^2
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	85	9	93	117	-28	103	-14	40	251
Log A	-4.5	-3.2	-1.5	0.0	-0.4	-1.6	-1.7	0.0	-1.4

Tab. 5.8 Aktivierungsenergien und Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren für die Elemente des Ersatzschaltbilds aus den Impedanzspektren der Meßprobe #2125 bei $p_{H_2} = 0.2$ hPa, $p_{H_2O} = 0.089$ hPa, $p_{Ar} = 0.711$ hPa am Ruhepotential der Zelle

	$R_{HF} / \Omega\text{cm}^2$	$C_{DL} / \text{F cm}^{-2}$	$R_I / \Omega\text{cm}^2$	$R_{CPE1} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(CPE1)} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_{CPE2} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(CPE2)} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_L / \Omega\text{cm}^2$	L_2 / Hcm^2
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	82	7	69	119	-25	81	-20	60	219
Log A	-4.4	-2.2	-2.0	-0.9	-1.1	-1.2	0.0	0.5	-0.7

Die an den beiden Meßproben berechneten Größen stimmen relativ gut überein, wenn man berücksichtigt, daß auch die aus den Strom-Überspannungskurven gemessenen Aktivierungsenergien leicht voneinander abweichen.

Die Aktivierungsenergie für den ohmschen Hochfrequenzwiderstand R_Ω liegt zwischen 82 und 85 kJ/mol. Da die Größe dieses Widerstands vor allem durch den Elektrolytwiderstand bestimmt wird, sollte die Aktivierungsenergie mit der des Elektrolyten übereinstimmen. Diese wurde für den in diesen Meßproben verwendeten Elektrolyten zu 78 kJ/mol bestimmt [73] und liegt damit geringfügig niedriger als die hier gemessene Größe. Die Aktivierungsenergien für mit 8 mol% Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (8YSZ) liegen im Vergleich mit 96 kJ/mol [113] bzw. 86 kJ/mol [114] etwas höher.

Die Doppelschichtkapazität C_{DL} ist, wie aus den Tabellen 5.7 und 5.8 ersichtlich wird, unabhängig von der Temperatur. Dies stimmt mit temperaturabhängigen Messungen am System Pt/YSZ überein [115, 116]. Die Größen der Kapazitäten C_{DL} liegen zwischen $6000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ an der Meßprobe #2125 und $400 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ an der Meßprobe #2136. Doppelschichtkapazitäten, die an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden bestimmt wurden, liegen um etwa eine Größenordnung niedriger als diese Werte. Auch an LSM-Elektroden mit einem YSZ-Stützgerüst (Composit-Elektroden) werden Kapazitäten im Bereich von $1800 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gefunden [117]. Im Gegensatz dazu werden an porösen $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Elektroden ohne eine YSZ-Beimischung deutlich kleinere Werte in der Größenordnung zwischen 1 und

$10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bestimmt [118]. Vergleichbare Kapazitäten werden an der Grenzfläche Pt/YSZ mit Werten zwischen 0.5 und $14 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und am Kontakt Au/YSZ mit Werten zwischen 20 und $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ gemessen [119, 120]. Offenbar liegen die Kapazitäten an porösen Elektroden mit einem YSZ-Stützgerüst deutlich höher. In solchen Elektroden bestimmt die Eindringtiefe des elektrischen Feldes und die Mikrostruktur die Länge der aktiven Dreiphasengrenzlinie und somit die auf die Elektrodenfläche normierte Doppelschichtkapazität.

5.4 Simulation der Strom-Spannungskurven und Impedanzspektren mit KINFIT

In diesem Kapitel wird anhand der Diskussionsergebnisse der elektrochemischen Messungen ein Reaktionsmechanismus abgeleitet. Dieser wird in Kap. 5.4.2 in ein Differentialgleichungssystem überführt. Aus dessen Lösung werden mit dem Programm KINFIT [122] die Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren berechnet und an die gemessenen Kurven angepaßt [121].

5.4.1 Entwicklung eines Reaktionsmechanismus

Aus der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven erhält man als ein Ergebnis temperaturabhängige Durchtrittsfaktoren α sowie potentialabhängige prä-exponentielle Faktoren A und Aktivierungsenergien E_a . Aus der Analyse der Messungen ergeben sich negative enthalpische und entropische Durchtrittsfaktoren. Des weiteren werden elektrochemische Reaktionsordnungen ermittelt, die deutlich von der Temperatur abhängen. Aus diesen Ergebnissen wird gefolgert, daß die Konzentrationen von Oberflächenadsorbaten, die temperaturabhängig sein sollten, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sowie die Reaktionsordnung mitbestimmt. Somit bestimmt die Ladungsdurchtrittsreaktion offenbar nicht allein die Geschwindigkeit der Brutto-Reaktion. Wahrscheinlich liegt ein Mechanismus des Langmuir-Hinshelwood-Typs vor. Diese Schlußfolgerung kann bei Beteiligung von Adsorbaten auf dem Festelektrolyten auch die in der Literatur beschriebene Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Bruttoreaktion vom Katalysatorträger erklären.

Wegen der hohen Oberflächenkonzentration und der hohen Diffusionsgeschwindigkeit von adsorbiertem Wasserstoff auf der Nickel-Oberfläche ist dessen direkte elektrochemische Oxidation anzunehmen. Die entstehenden Protonen reagieren vermutlich an der Dreiphasengrenzlinie mit Oxid-Ionen aus dem Festelektrolyten über intermediär gebildete OH-Gruppen auf der CeO_2 -Oberfläche weiter zu gasförmigem Wasser. Über den Reaktionsverlauf an der YSZ-Oberfläche können wegen fehlender Untersuchungen über Oberflächenbedeckungen keine Aussagen gemacht werden. Da Nickel neben dem Kontakt zu CeO_2 auch in Verbindung

mit der YSZ-Elektrolytfolie steht, kann angenommen werden, daß zwei parallele Reaktionspfade vorliegen, über die Wasser gebildet bzw. zersetzt wird.

Zur Beschreibung der niederfrequenten induktiven Schleife in den Impedanzspektren wird in der Literatur vielfach eine Induktivität in Serie mit einem Widerstand R_L parallel zu den anderen Elementen geschaltet. Dies stimmt mit einem physikalischen Modell zweier parallel ablaufender Reaktionen überein. Die Ursache für die Ausbildung der induktiven Schleife kann mit einer potentialabhängigen Variation der Bedeckungsgrade von Oberflächenadsorbaten erklärt werden. Gewöhnlich führen diese zu kapazitiven Beiträgen. Induktive Beiträge können dann auftreten, wenn ein stufenweiser Elektronentransfer zwischen adsorbierten Intermediaten stattfindet. Dadurch kann sich die Konzentration dieser Spezies, anders als bei nur einem Elektronenübertragungsschritt, bei Erhöhung der Überspannung vergrößern und zu einer zusätzlichen Beschleunigung des Reaktionsablaufs führen. Daraus läßt sich folgern, daß neben der Oxidation adsorbierter Wasserstoff-Atome bzw. der Reduktion von Protonen in der gegenläufigen Reaktionsrichtung noch andere Elektronenübertragungsschritte an der Reaktion beteiligt sind. Da das Auftreten der induktiven Schleifen eng mit der elektronischen Leitfähigkeit des Katalysatorträgers verknüpft zu sein scheint, ist zu erwarten, daß die zusätzlichen Ladungsübertragungsschritte mit adsorbierten OH-Spezies auf der CeO_2 -Oberfläche zusammenhängen.

Aufgrund dieser Interpretation der Messungen wurden 30 Reaktionsmechanismen, die hier nicht explizit dargestellt werden sollen, analysiert. Für jeden der Mechanismen wurde ein Differentialgleichungssystem aufgestellt und verifiziert, ob die gemessenen Daten gut beschrieben werden können. Hierbei wurden folgende Aspekte variiert:

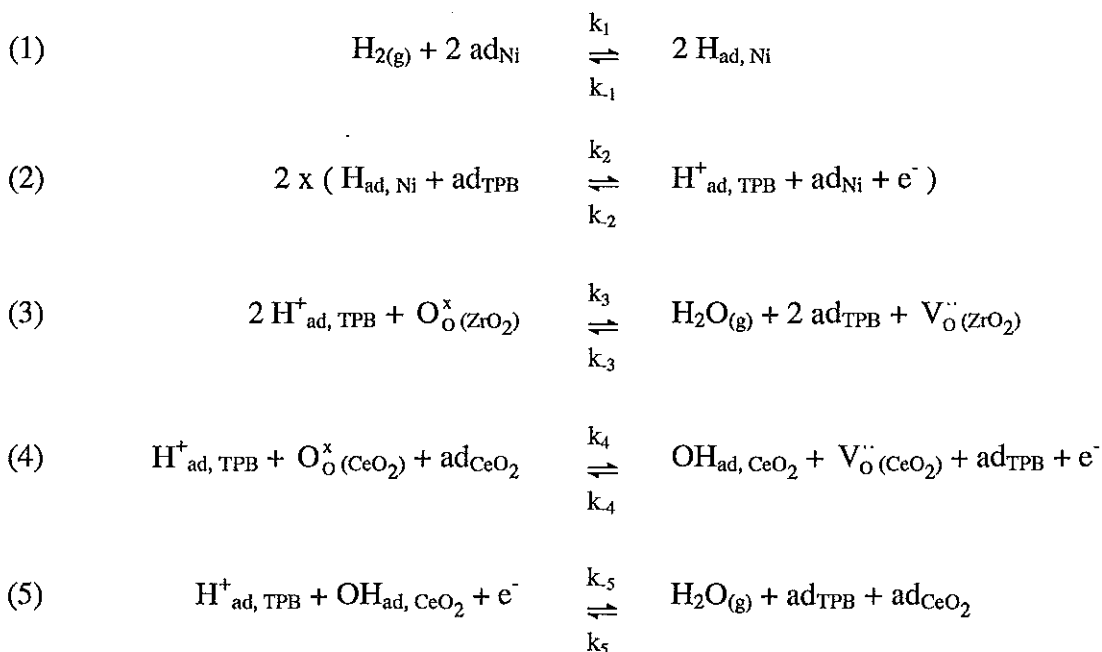
- Anzahl der an der Reaktion beteiligten Oberflächen
Als Oberflächen kommen prinzipiell Ni, YSZ, CeO_2 und die Dreiphasengrenzlinie (TPB) in Frage. Bestimmt wird, ob die Dreiphasengrenzlinie und die YSZ-Oberfläche als eigenständige Oberflächen berücksichtigt werden müssen.
- Art und Anzahl der an der Reaktion beteiligten Zwischenprodukte
- Höhe der Bedeckungsgrade der Oberflächenadsorbate
- Bei der Berücksichtigung der zusätzlichen Ladungsübertragungsschritte werden zwei mögliche Reaktionspfade getestet:
 - 1) Transfer von Elektronen vom Gittersauerstoff $\text{O}_\text{O}^\times$
 - 2) Einführung eines $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Gleichgewichts

Aus der vergleichenden Analyse ergibt sich, daß folgende Anforderungen an den Mechanismus gestellt werden müssen:

- Die Dreiphasengrenzlinie muß als eigenständige Oberfläche eingeführt werden, da sonst die niederfrequente induktive Schleife nicht wiedergegeben wird.

- Die zusätzliche Einführung einer YSZ-Oberfläche ist zur Simulation der Meßdaten nicht notwendig.
- Die Einführung eines $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Redoxgleichgewichts als Elementarschritt ermöglicht nicht die Beschreibung der beobachteten induktiven Schleife. Daher wird der Transfer von Elektronen vom Gittersauerstoff $\text{O}_\text{O}^\times$ postuliert
- Die Oxidation des Gittersauerstoff erfolgt unter Abgabe eines Elektrons. Ein Zweielektronenschritt ist reaktionsmechanistisch nicht möglich
- Die gebildeten O^- -Spezies reagieren mit einem Proton zu einem adsorbierten OH-Teilchen. Dies ermöglicht deren oben diskutierte Beteiligung am Mechanismus.
- Zur Wasserbildung müssen die OH-Adsorbate in einem weiteren Reaktionsschritt wieder zu einem Hydroxid-Ion reduziert werden.

Der aufgrund dieser Anforderungen abgeleitete Mechanismus ist in den folgenden Gleichungen dargestellt. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, kann aus der Lösung des Differentialgleichungssystems eine gute Anpassung an die Meßdaten erhalten werden.



Der Ablauf der Elementarreaktionen, den dieser Reaktionsmechanismus beschreibt, soll anhand der folgenden Abbildung am Beispiel der Wasserstoffoxidation veranschaulicht werden.

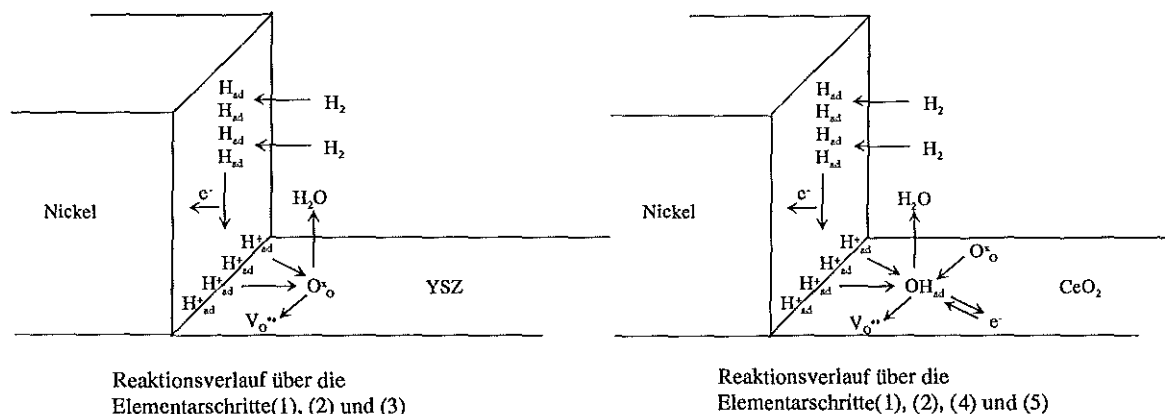


Abb. 5.50 Wasserstoffreaktion an Nickel-CeO₂-Cermet-Elektroden am Beispiel der Wasserstoff-oxidation. Der linke Teil der Graphik beschreibt die Reaktion über YSZ, der rechte Teil die dazu parallele Reaktion über CeO₂

Die Wasserstoffreaktion an Nickel-CeO₂-Cermet-Elektroden wird in diesem Mechanismus über zwei parallel ablaufenden Reaktionssequenzen beschrieben. Die Elementarreaktionen (1) - (3) beschreiben den Reaktionsablauf über das YSZ, der im linken Teil der Abbildung 5.50 dargestellt ist. Hiernach adsorbiert Wasserstoff an der Nickel-Oberfläche dissoziativ. Die adsorbierten Wasserstoffatome diffundieren zur Dreiphasengrenzlinie und geben ein Elektron an das Nickel ab. Die an der Dreiphasengrenzlinie adsorbierten Protonen reagieren sodann mit einem Gittersauerstoff O_o^x zu gasförmigem Wasser. Die parallel zu dieser Reaktionskette ablaufende Wasserstoffreaktion über das CeO₂ wird über die Elementarreaktionen (1), (2), (4) und (5) beschrieben. Analog zu dem oben beschriebenen Reaktionsweg adsorbiert Wasserstoff an der Nickel-Oberfläche dissoziativ. Die adsorbierten Wasserstoffatome diffundieren zur Dreiphasengrenzlinie und geben ein Elektron an das Nickel ab. Die an der Dreiphasengrenzlinie adsorbierten Protonen reagieren unter Aufnahme eines Elektrons aus dem elektronisch leitfähigen Oxid-Gitter mit einem auf der CeO₂-Oberfläche adsorbierten OH-Teilchen zu Wasser. Zum anderen können diese Protonen auch mit einem Gittersauerstoff O_o^x unter Abgabe eines Elektrons an das Gitter zu einem OH-Teilchen reagieren.

Bei dieser Interpretation der vorliegenden Meßdaten ist darauf hinzuweisen, daß die Reaktionssequenz (1) - (3) auch an Ceroxidelektroden ablaufen kann. Ebenso ist der Ablauf der Sequenz (1), (2), (4) und (5), zu mindestens bei höheren Überspannungen, auch an YSZ-Cermeten zu erwarten. Die räumliche Trennung der parallelen Reaktionspfade dient dazu, klar herauszustellen, daß die unterschiedlichen Materialeigenschaften der Katalysatorträger einen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionskinetik ausüben.

5.4.2 Theorie der Simulationsrechnungen

Der Ansatz der Simulationsrechnung wird in diesem Kapitel anhand des oben diskutierten Reaktionsmechanismus beschrieben.

In den Simulationsrechnungen mit dem Programm KINFIT [122] werden die kinetischen Konstanten eines mehrstufigen Reaktionsmechanismus berechnet. Dies geschieht durch Anpassung der berechneten an die gemessenen Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck.

Eine Besonderheit dieser Methode besteht zum einen darin, daß nicht, wie bei anderen Auswerteverfahren, einzelne Messungen separat, sondern eine ganze Matrix von Messungen insgesamt angepaßt wird. Zum anderen werden die reaktionskinetischen Parameter direkt, d.h. ohne Zuhilfenahme zusätzlicher Modelle wie z. B. Ersatzschaltbildern, berechnet.

Zur Berechnung der gesuchten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der maximalen Oberflächenkonzentrationen $\Gamma_{\max}$ müssen die Elementarreaktionen in ein Differentialgleichungssystem überführt werden, welches durch das Programm KINFIT gelöst wird. Mit Hilfe von Fitroutinen werden die berechneten an die gemessenen Strom-Überspannungskurven und die dazugehörigen Impedanzspektren gleichzeitig angepaßt. Die Auswertung der gesamten Meßdatenmatrix für alle Temperaturen und Partialdrücke ergibt als Ergebnis die gesuchten kinetischen Parameter. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten werden deren Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren bestimmt.

Die Geschwindigkeiten der einzelnen Elementarreaktionen v_i ergeben sich aus den positiven Geschwindigkeiten der beiden gegenläufigen Reaktionsrichtungen: $v_i = \vec{v}_i - \bar{v}_i$. Sie lassen sich in folgender Form darstellen, wenn die Bedeckungsgrade θ_j - entsprechend der Nomenklatur - im Reaktionsmechanismus durch $\theta_1 = \theta_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$, $\theta_2 = \theta_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$ und $\theta_3 = \theta_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$ definiert werden:

$$v_1 = k_1 * p_{\text{H}_2} * \Gamma_1^2 * (1-\theta_1)^2 - k_{-1} * \Gamma_1^2 * \theta_1^2 \quad (5.1)$$

$$v_2 = k_2 * \Gamma_1 * \Gamma_2 * \theta_1 * (1-\theta_2) - k_{-2} * \Gamma_1 * \Gamma_2 * \theta_2 * (1-\theta_1) \quad (5.2)$$

$$v_3 = k_3 * [\text{O}_0^x] * \Gamma_2^2 * \theta_2^2 - k_{-3} * p_{\text{H}_2\text{O}} * [\text{V}_0^{\cdot\cdot}] * \Gamma_2^2 * (1-\theta_2)^2 \quad (5.3)$$

$$v_4 = k_4 * [\text{O}_0^x] * \Gamma_2 * \Gamma_3 * \theta_2 * (1-\theta_3) - k_{-4} * [\text{V}_0^{\cdot\cdot}] * \Gamma_2 * \Gamma_3 * \theta_3 * (1-\theta_2) \quad (5.4)$$

$$v_5 = k_5 * p_{\text{H}_2\text{O}} * \Gamma_2 * \Gamma_3 * (1-\theta_2) * (1-\theta_3) - k_{-5} * \Gamma_2 * \Gamma_3 * \theta_2 * \theta_3 \quad (5.5)$$

Nach Gl. (3.11) ergibt sich für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_i :

$$k_i = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_i ($i = 2, -2, 4, -4, 5, -5$) sind potentialabhängig. Für die anodische bzw. kathodische Durchtrittsreaktion gilt:

$$\Delta G_+^\ddagger(U) = \Delta G_+^\ddagger(U_0) - \alpha n F \Delta U \quad (5.7)$$

$$\Delta G_-^\ddagger(U) = \Delta G_-^\ddagger(U_0) + (1-\alpha) n F \Delta U \quad (5.8)$$

Damit ergibt sich für die Potential- bzw. Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Konstanten:

$$k_{+i} = k_{+i}^0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta U}{RT}\right) \quad k_{-i} = k_{-i}^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \Delta U}{RT}\right) \quad (5.9)$$

mit

$$k_{\pm i}^0 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger(U_0)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger(U_0)}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Im elektrochemischen Gleichgewicht gilt für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen $v_i = 0$. Durch Multiplikation der nach den Quotienten $\frac{k_i}{k_{-i}}$ aufgelösten Gleichungen (5.1), (5.2) und (5.3) bzw. (5.1), (5.2), (5.4) und (5.5) erhält man für die beiden parallelen Reaktionspfade jeweils eine Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{(k_1 p_{H_2}) * (k_2^0)^2 * (k_3 [O_o^x])}{k_{-1} * (k_{-2}^0)^2 * (k_{-3} p_{H_2O} [V_o^{\cdot\cdot}])} = \exp\left(\frac{2nF}{RT} \Delta U\right) \quad (5.11)$$

$$\frac{(k_1 p_{H_2}) * (k_2^0)^2 * (k_4 [O_o^x]) * k_{-5}}{k_{-1} * (k_{-2}^0)^2 * (k_{-4}^0 [V_o^{\cdot\cdot}]) * k_5^0 p_{H_2O}} = \exp\left(\frac{2nF}{RT} \Delta U\right) \quad (5.12)$$

Für die mathematische Beschreibung des Reaktionsmechanismus wird die Reaktionskette als ein System von Differentialgleichungen dargestellt [121, 123]. Dazu werden Funktionen f_j definiert, die die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade θ_j der adsorbierten Zwischenprodukte j beschreiben. Des weiteren wird eine Funktion g definiert, die die Abhängigkeit des Faradayschen Stroms von der Zeit charakterisiert:

$$\Gamma_j^{\max} \frac{d\theta_j(t)}{dt} = f_j(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_k, U) \quad (5.13)$$

$$i_F(t) = g(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_k, U) \quad (5.14)$$

Für die Beschreibung der quasi-stationären Strom-Überspannungskurven gelten folgende Massenbilanz- bzw. Stromgleichungen:

$$\Gamma_1^{\max} \frac{d\theta_1(t)}{dt} = f_1(\theta_1, \theta_2, U) = 2\nu_1 - \nu_2 = 0 \quad (5.15)$$

$$\Gamma_2^{\max} \frac{d\theta_2(t)}{dt} = f_2(\theta_1, \theta_2, \theta_3, U) = \nu_2 - 2\nu_3 - \nu_4 + \nu_5 = 0 \quad (5.16)$$

$$\Gamma_3^{\max} \frac{d\theta_3(t)}{dt} = f_3(\theta_2, \theta_3, U) = \nu_4 + \nu_5 = 0 \quad (5.17)$$

$$i_F(t) = g(\theta_1, \theta_2, \theta_3, U) = F(\nu_2 + \nu_4 - \nu_5) \quad (5.18)$$

Bei der Beschreibung der Impedanzspektren gilt für die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade θ_j :

$$\theta_j(t) = \theta_j^0 \exp(j(\omega t + \alpha)) \quad (5.19)$$

Wird vorausgesetzt, daß die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade klein ist, so kann die Taylor-Reihenentwicklung nach dem ersten Glied abgebrochen werden und man erhält:

$$\theta_j(t) = \theta_j + \Delta\theta_j \exp(j(\omega t + \alpha)) \quad (5.20)$$

$$\frac{d\theta_j}{dt} = j\omega \Delta\theta_j \exp(j\omega t) \quad (5.21)$$

Durch Einsetzen von (5.21) in (5.13) erhält man:

$$\Gamma_j^{\max} j\omega \Delta\theta_j \exp(j\omega t) = f_j(\theta_1, \theta_2, \theta_3, U) \quad (5.22)$$

Wird die Reihenentwicklung der Funktion f_j nach dem Taylorsatz wiederum nach dem ersten Glied abgebrochen, erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\Gamma_j^{\max} j\omega \Delta\theta_j = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial f_j}{\partial \theta_k} \Delta\theta_k + \frac{\partial f_j}{\partial U} \Delta U \quad (5.23)$$

Für den Faradayschen Strom i_F werden die Gleichungen entsprechend abgeleitet:

$$i_F = i_F^0 + \Delta i_F \exp(j(\omega t + \alpha)) \quad (5.24)$$

$$i_F = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial g_j}{\partial \theta_k} \Delta\theta_k + \frac{\partial g_j}{\partial U} \Delta U \quad (5.25)$$

Die Gleichungen (5.23) und (5.25) können auch in Matrizenform dargestellt werden:

$$j\omega \vec{\theta} = \mathbf{A}_\theta \cdot \vec{\theta} + \vec{U}_\theta \cdot \Delta U \quad (5.26)$$

$$i_F = \mathbf{A}_{i_F} \cdot \vec{\theta} + \vec{U}_{i_F} \cdot \Delta U \quad (5.27)$$

Die Gleichungen für die Beschreibung der quasi-stationären Strom-Spannungskurven ((5.15) bis (5.18)) werden im Programmpaket KINFIT [122] über eine Variante des Newton-Verfahrens mit dem Programm NNES [124] gelöst. Die Berechnung der Matrizengleichungen (5.26) und (5.27) wird über die Eigenvektorzerlegung der Jacobi-Matrix $\mathbf{A}$ mit dem Programm LAPACK [125] durchgeführt. Die auf diese Weise berechneten Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren lassen sich mit dem Programm MINUIT [126] an die gemessenen Kurven anpassen. Als Ergebnis der Optimierung erhält man die gesuchten kinetischen Parameter k_i und $\Gamma_{\max}$.

5.4.3 Temperaturabhängige Messungen

Zur Simulation der Temperaturabhängigkeit werden die Strom-Überspannungskurven aus der Lösung des Differentialgleichungssystems für verschiedene Temperaturen berechnet und an die Meßdaten angepaßt. Die Abbildungen 5.51 und 5.52 zeigen die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für die Strom-Überspannungskurven der Meßproben #2125 und #2136.

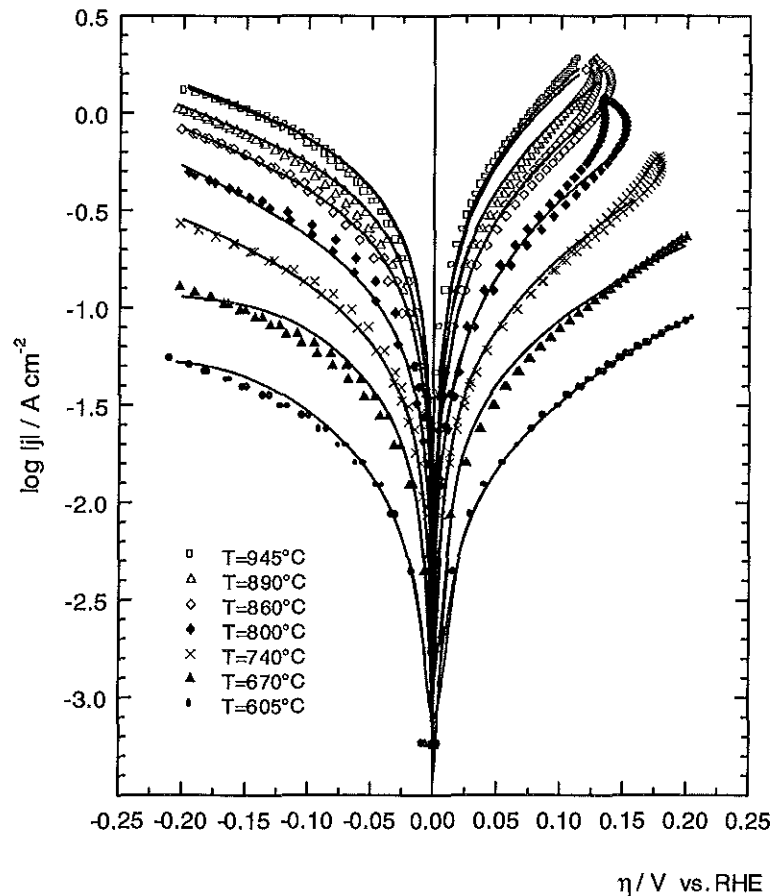


Abb. 5.51 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der ungealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2125 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ und $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

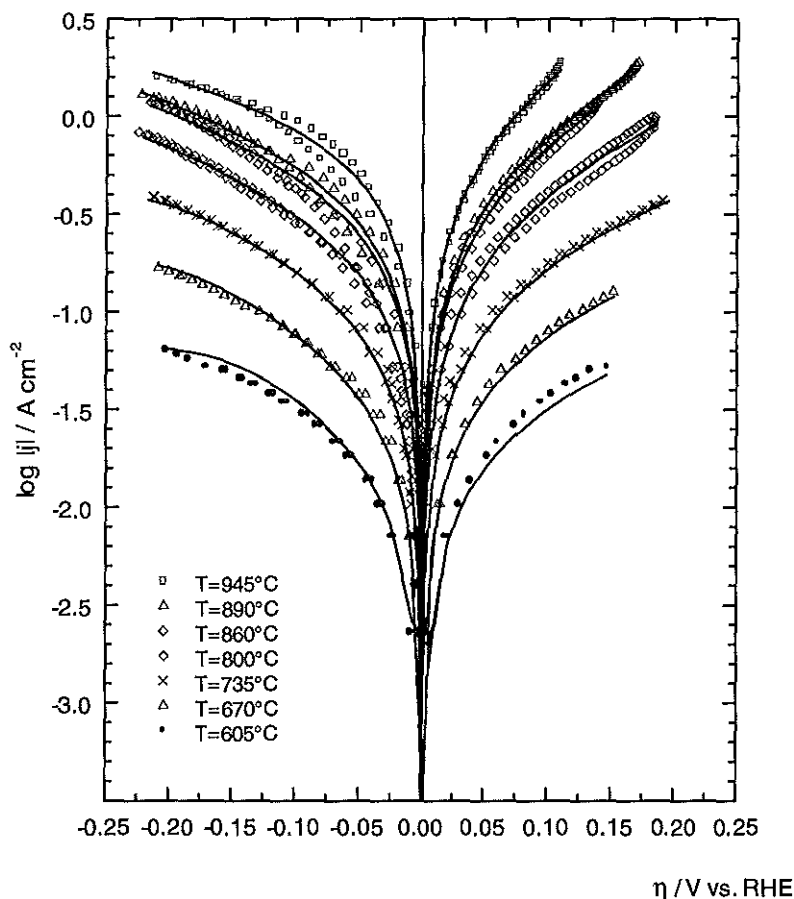


Abb. 5.52 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der ungealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2136 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ und $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

Die über die Lösung des Differentialgleichungssystems berechneten Strom-Überspannungskurven zeigen eine gute Anpassung an die Meßdaten. Insbesondere wird die sich mit der Temperatur deutlich ändernde Steigung der Tafel-Geraden des anodischen Asts gut wiedergegeben. Da sich die Steigung des kathodischen Halbastes der Kurven weniger stark ändert, führt dies zu dem schon zuvor beschriebenen Erscheinungsbild der Kurven, in denen die anodischen und kathodischen Halbbäste bei hohen Temperaturen stark unsymmetrisch erscheinen, während sich deren Form mit abnehmender Temperatur angleicht. Lediglich das Abknicken der Kurven bei der Meßprobe #2125 bei höheren Überspannungen im Temperaturbereich zwischen 800 und 900 °C wird nicht wiedergegeben. Da dieses Verhalten zunächst jedoch nicht erklärt werden konnte, wurde es auch in der Interpretation der Meßdaten in Kapitel 5.2.2 nicht berücksichtigt. Somit ist es folgerichtig, daß auch die Simulationen dieses Kurvenverhalten nicht widerspiegeln.

Als Ergebnis der Anpassung an die Meßdaten werden die Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 der Elementarschritte erhalten. Deren Temperaturabhängigkeiten sind nach Gleichung (5.10) in den Abbildungen 5.53 bis 5.56 für beide Meßproben dargestellt.

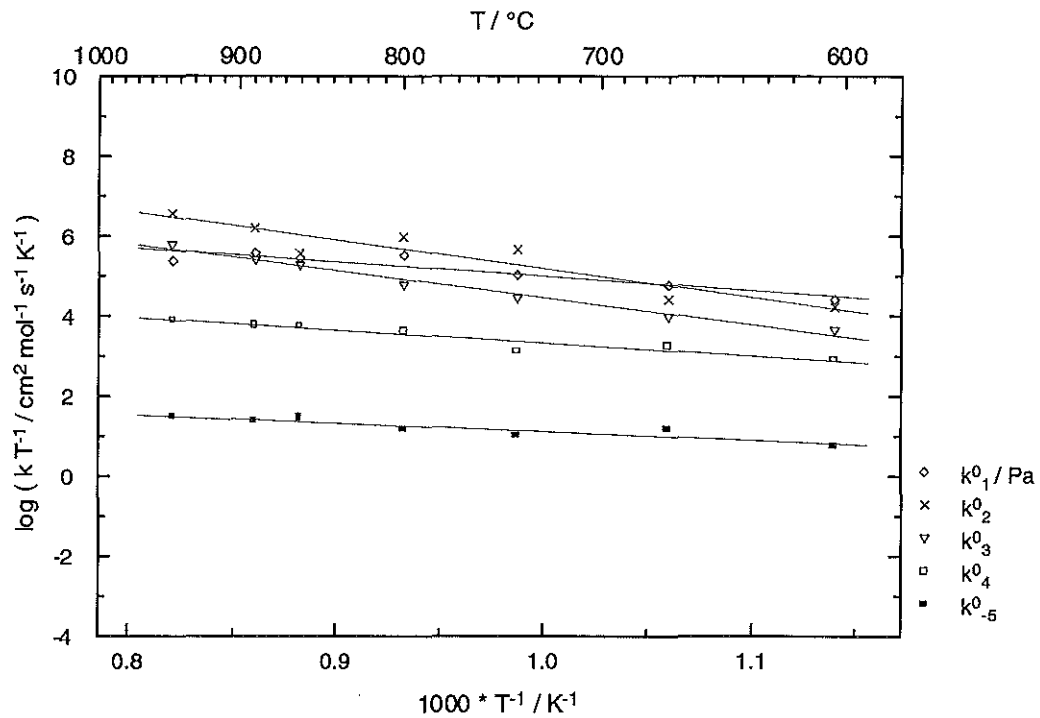


Abb. 5.53 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 für die anodische Teilreaktion (Meßprobe #2125)

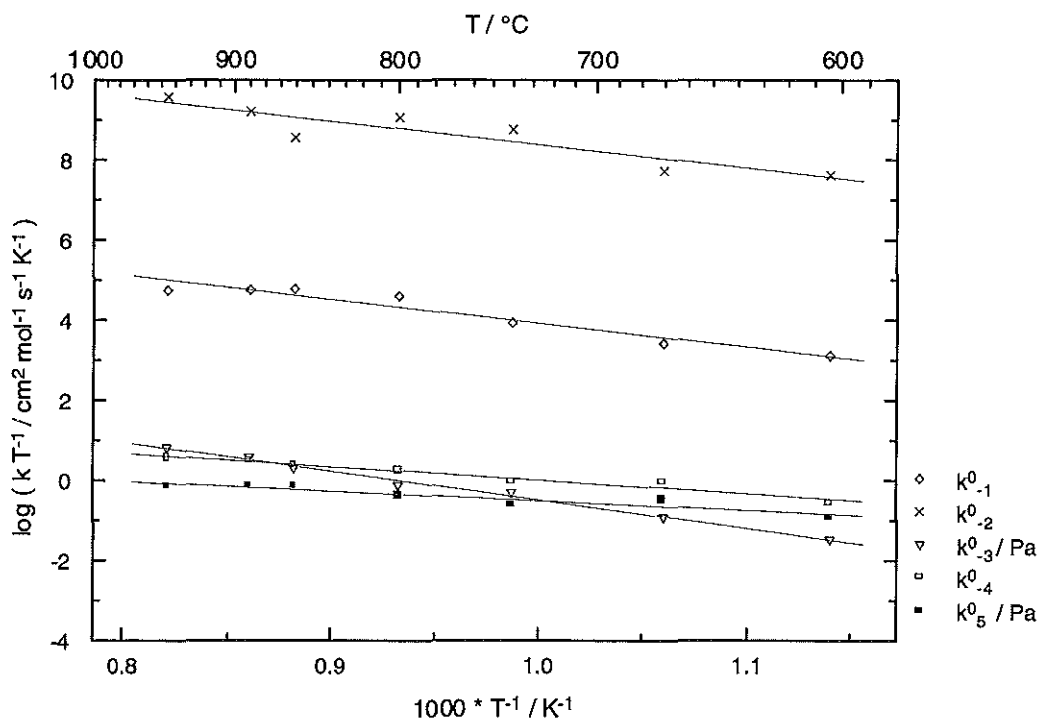


Abb. 5.54 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 für die kathodische Teilreaktion (Meßprobe #2125)

Die Graphiken zeigen, daß die Größen der Geschwindigkeitskonstanten, wie es zu erwarten ist, mit der Temperatur abnehmen. Die Konstanten haben die Einheit $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ bzw. $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, da die Reaktionen zweiter bzw. dritter Ordnung sind (s. Gl. (5.1)-(5.5)). Für die Wasserstoffoxidation liegen sie in der Größenordnung zwischen 10^4 und $10^{10} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} (\text{Pa}^{-1})$.

Die Geschwindigkeitskonstanten liegen für die Wasserstoffentwicklung etwa zwischen 10^1 und $10^{13} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} (\text{Pa}^{-1})$. Es wird deutlich, daß insbesondere die Konstanten der Reaktionen (3), (4) und (5) erheblich kleiner als die der assoziativen Desorption von Wasserstoff bzw. der Ladungsübertragung sind. Im Vergleich mit Abb. 5.53 liegen die Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffoxidation dichter beisammen. Dieser Unterschied weist darauf hin, daß bei der Wasserstoffentwicklung wahrscheinlich andere Elementarschritte als bei der Wasserstoffoxidation die Geschwindigkeit der Brutto-Reaktion bestimmen.

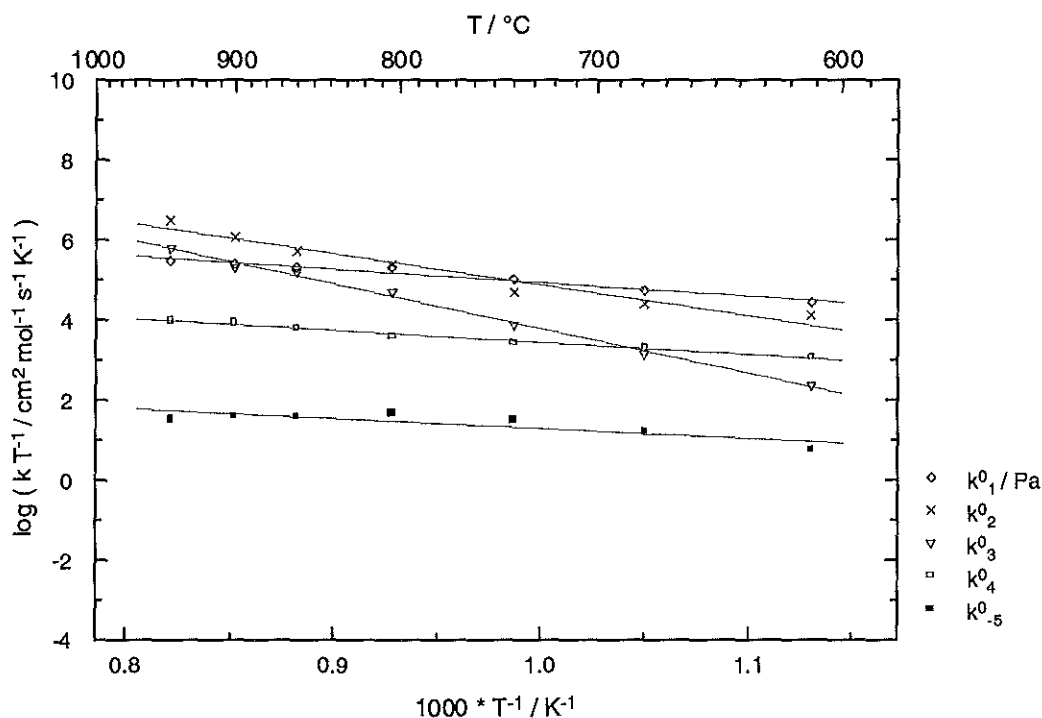


Abb. 5.55 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 für die anodische Teilreaktion (Meßprobe #2136)

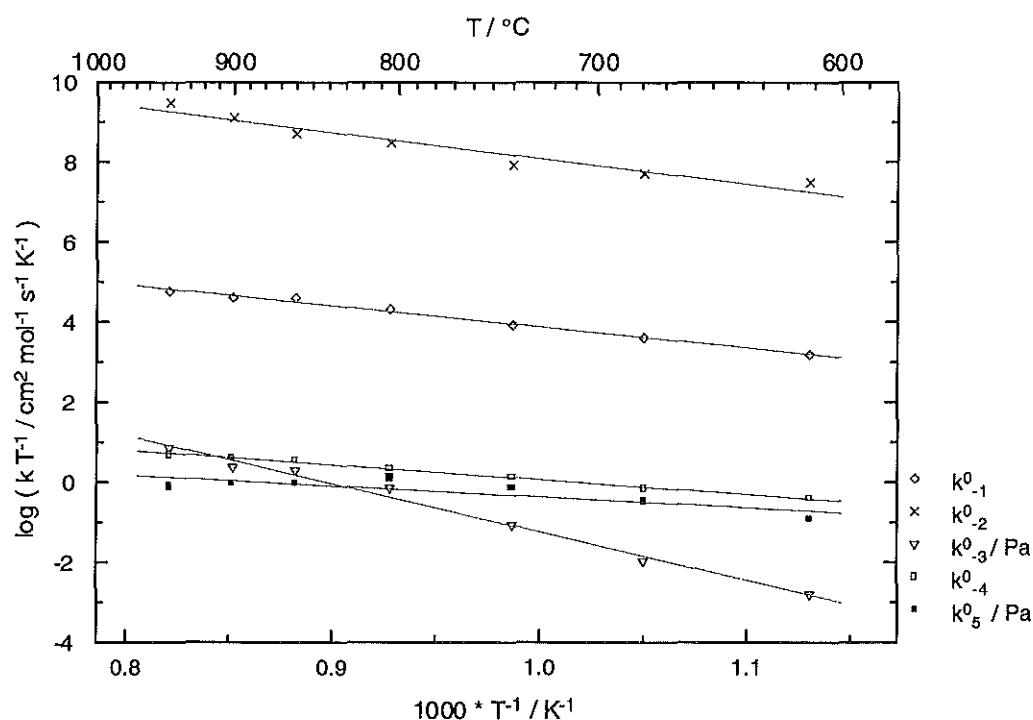


Abb. 5.56 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 für die kathodische Teilreaktion (Meßprobe #2136)

Die Abbildungen für die Meßprobe #2136 zeigen, daß die Größen und Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten für beide Meßproben vergleichbar sind. Nur für die Konstanten k_3 und k_{-3} findet man deutliche Unterschiede.

Die aus diesen Graphiken berechneten prä-exponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt:

Tab. 5.9 Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren A und Aktivierungsenergien E_a der Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 in $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($i \neq 1, -3, -5$) bzw. in $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ($i = 1, -3, -5$) (Meßprobe #2125)

	k_1^0	k_{-1}^0	k_2^0	k_{-2}^0	k_3^0	k_{-3}^0	k_4^0	k_{-4}^0	k_5^0	k_{-5}^0
$\log A/T$	8.6	9.9	12.4	14.2	11.2	6.7	6.6	3.4	1.9	3.2
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	69	114	138	112	130	138	62	64	46	41

Tab. 5.10 Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren A und Aktivierungsenergien E_a der Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 in $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($i \neq 1, -3, -5$) bzw. in $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ($i = 1, -3, -5$) (Meßprobe #2136)

	k_1^0	k_{-1}^0	k_2^0	k_{-2}^0	k_3^0	k_{-3}^0	k_4^0	k_{-4}^0	k_5^0	k_{-5}^0
$\log A/T$	8.3	9.1	12.6	14.4	14.9	10.7	6.4	3.7	2.3	3.8
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	64	99	147	122	212	228	58	70	51	47

Die Tabellen zeigen, daß sich bei den beiden Meßproben nur die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren der Geschwindigkeitskonstanten k_3^0 und k_{-3}^0 stark voneinander unterscheiden. Die Aktivierungsenergien der anderen Konstanten schwanken lediglich um $\pm 5 \text{ kJ/mol}$.

Die Durchtrittsfaktoren α sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Sie haben für beide Meßproben die gleichen Werte.

Tab. 5.11 Ladungsdurchtrittsfaktoren α für die Reaktionen (2), (4) und (5)

$\alpha(2)$	$\alpha(4)$	$\alpha(5)$
0.38	0.36	0.69

Die gemessenen Impedanzspektren werden gleichzeitig mit den Strom-Überspannungskurven angepaßt. Da ihre Form von den Pseudokapazitäten der an der Reaktion beteiligten Zwischenprodukte abhängt, stellen sie ein neben den Strom-Überspannungskurven ein wichtiges Kriterium zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus dar.

Die Simulationen der Impedanzspektren sind in der Abb. 5.57 im Vergleich zu den Meßdaten dargestellt.

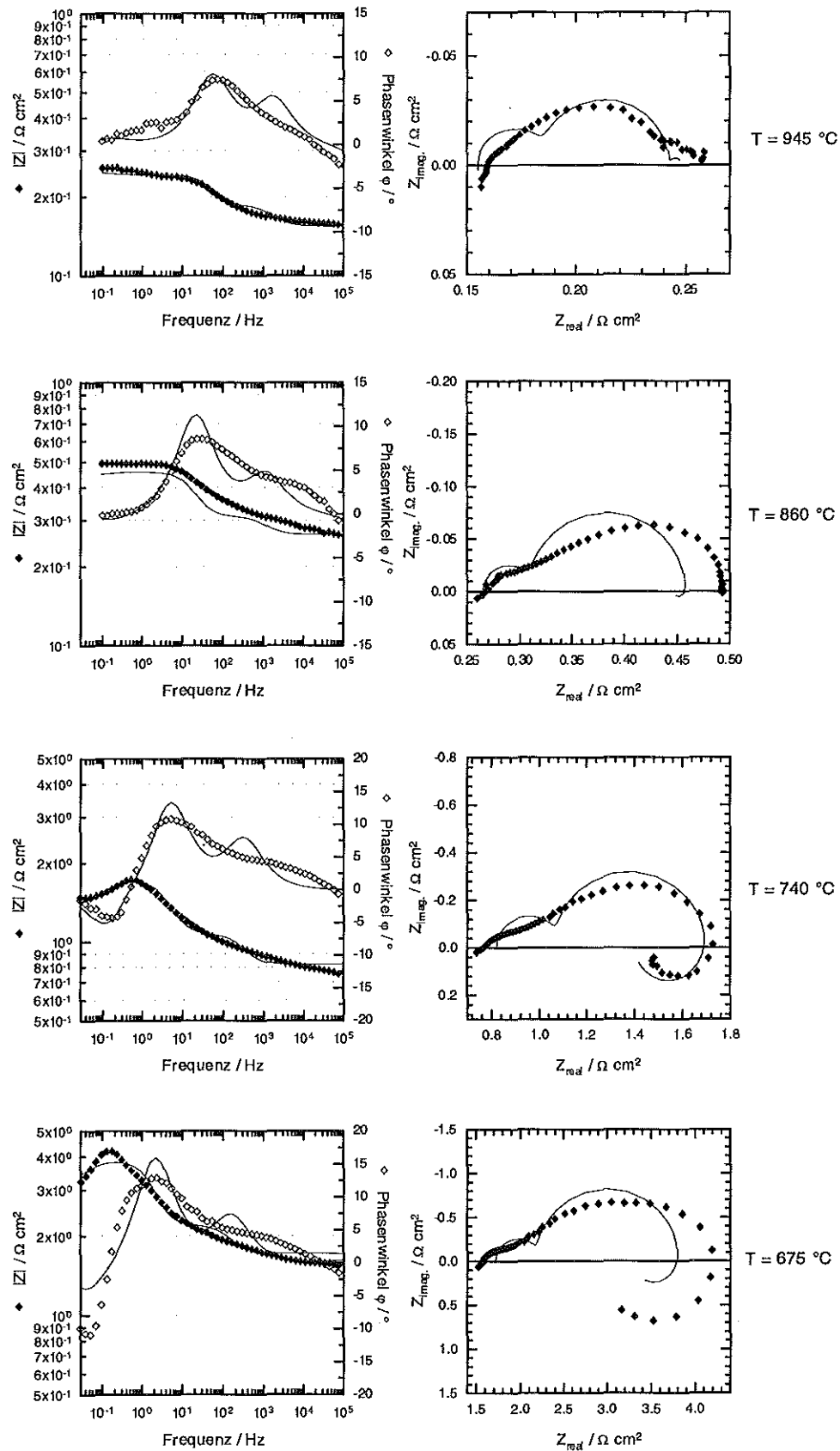


Abb. 5.57 Bode- und Nyquist-Darstellung von Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode bei $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$ bei verschiedenen Temperaturen am Gleichgewichtspotential der Zelle (Meßprobe #2136). Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

Die Abbildung veranschaulicht, daß sich mit sinkender Temperatur eine induktive Schleife im niederfrequenten Teil der Spektren ausbildet und der kapazitive Anteil nicht mehr sichtbar ist. Weiterhin wird die Scheitelpunktfrequenz des mittelfrequenten Prozesses kleiner. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich außerdem der Polarisationswiderstand der Elektrode. Die temperaturabhängige Änderung der Form der Spektren wird in der Simulation richtig wiedergegeben. Allgemein zeigt sich jedoch, daß die Zeitkonstanten in den Simulationen gegenüber den Meßdaten schärfer voneinander getrennt sind und ein Fehler in der Anpassung der Größe der Polarisationswiderstände vorliegt.

Aus der Anpassung der Impedanzspektren werden neben den Größen der Geschwindigkeitskonstanten und Durchtrittsfaktoren auch die maximalen Oberflächenbedeckungen $\Gamma_{\max}$ erhalten. Sie sind in der folgenden Tabelle für die Meßproben #2125 und #2136 aufgelistet.

Tab. 5.12 Maximale Oberflächenbedeckungen $\Gamma_{\max}$ / mol cm⁻² für die verschiedenen Elektrodenoberflächen

	$\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$	$\Gamma_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$	$\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$
#2125 und #2136	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$6.9 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$

Die Werte haben für beide Proben die gleichen Größen, da sie zunächst aus der Anpassung der Spektren berechnet, anschließend jedoch deren Mittelwerte zur Verfeinerung der Simulation der Spektren herangezogen wurden.

Für eine Abschätzung der Größe des Fehlers der berechneten Parameter, wird zunächst die Korrelationsmatrix berechnet.

Tab. 5.13 Korrelationsmatrix der Geschwindigkeitskonstanten k_i^0 (Meßprobe #2125)

	GLOBAL	k_1^0	k_{-1}^0	k_2^0	k_{-2}^0	k_3^0	k_4^0	k_5^0	k_{-5}^0
k_1^0	0.99561	1	-0.984	0.617	0.947	0.173	0.585	0.469	0.12
k_{-1}^0	0.99904	-0.984	1	-0.673	-0.911	-0.16	-0.492	-0.454	-0.006
k_2^0	0.79471	0.617	-0.673	1	0.604	0.102	0.311	0.389	-0.028
k_{-2}^0	0.99962	0.947	-0.911	0.604	1	0.232	0.8	0.415	0.396
k_3^0	0.96407	0.173	-0.16	0.102	0.232	1	0.114	-0.354	-0.085
k_4^0	0.99623	0.585	-0.492	0.311	0.8	0.114	1	0.262	0.852
k_5^0	0.73367	0.469	-0.454	0.389	0.415	-0.354	0.262	1	0.102
k_{-5}^0	0.99174	0.12	-0.006	-0.028	0.396	-0.085	0.852	0.102	1

Tabelle 5.13 zeigt anhand der Größen der berechneten globalen Korrelationskoeffizienten, daß die meisten Geschwindigkeitskonstanten die Koeffizienten nahe eins liegen. Dies bedeutet, daß eine Änderung der Größe eines betrachteten Parameters in der Nähe des Minimums des Gesamtfehlers durch eine Änderung der anderen Parameter nahezu vollständig kompensiert werden kann. Aus diesem Grund können keine Fehlerbalken für die berechneten Werte angegeben werden.

Das berechnete Parametersystem besteht aus 16 unabhängigen Parametern. Experimentell werden vier Parameter, die Temperatur, die Überspannung, die Partialdrücke und die Frequenz variiert. Das System reduziert sich durch die zwei Gleichgewichtsbedingungen (5.11) und (5.12) um weitere zwei Parameter. Daher ist das System bezüglich der variierten Parameter im Vergleich zu den berechneten unterbestimmt. Um die Signifikanz des Ergebnisses trotz der starker Korrelation der berechneten Werte abschätzen zu können, werden die einzelnen Parameter manuell so weit variiert, daß der Gesamtfehler der Anpassung jeweils um den Faktor 100 ansteigt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. 5.14 Abgeschätzter Fehler in % bei einem Anstieg des Gesamtfehlers um den Faktor 100

K_1^0	k_{-1}^0	k_2^0	k_{-2}^0	k_3^0	k_4^0	k_5^0	k_{-5}^0	$\alpha(2)$	$\alpha(4)$	$\alpha(5)$	$\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$	$\Gamma_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$	$\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$
1000	10	1000	10	100	100	100	100	100	50	50	100	100	1000

Die Tabelle zeigt, daß die Parameter mit einem unterschiedlich großen Fehler behaftet sind. Sie verdeutlicht außerdem, mit welchem Gewicht die Änderung eines bestimmten Parameters das Gesamtergebnis beeinflusst.

5.4.4 Partialdruckabhängige Messungen

Die Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren muß ebenso wie deren Temperaturabhängigkeit richtig wiedergegeben werden. Bei der Simulation werden die geänderten Partialdrücke in den Gleichungssystemen berücksichtigt. Die Spektren müssen jedoch nicht erneut an die Meßdaten angepaßt werden, da sich die Größe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht verändert. Die Ergebnisse der Berechnungen sind für 945 °C an der Meßprobe #2136 in den Abbildungen 5.58 bis 5.59 veranschaulicht.

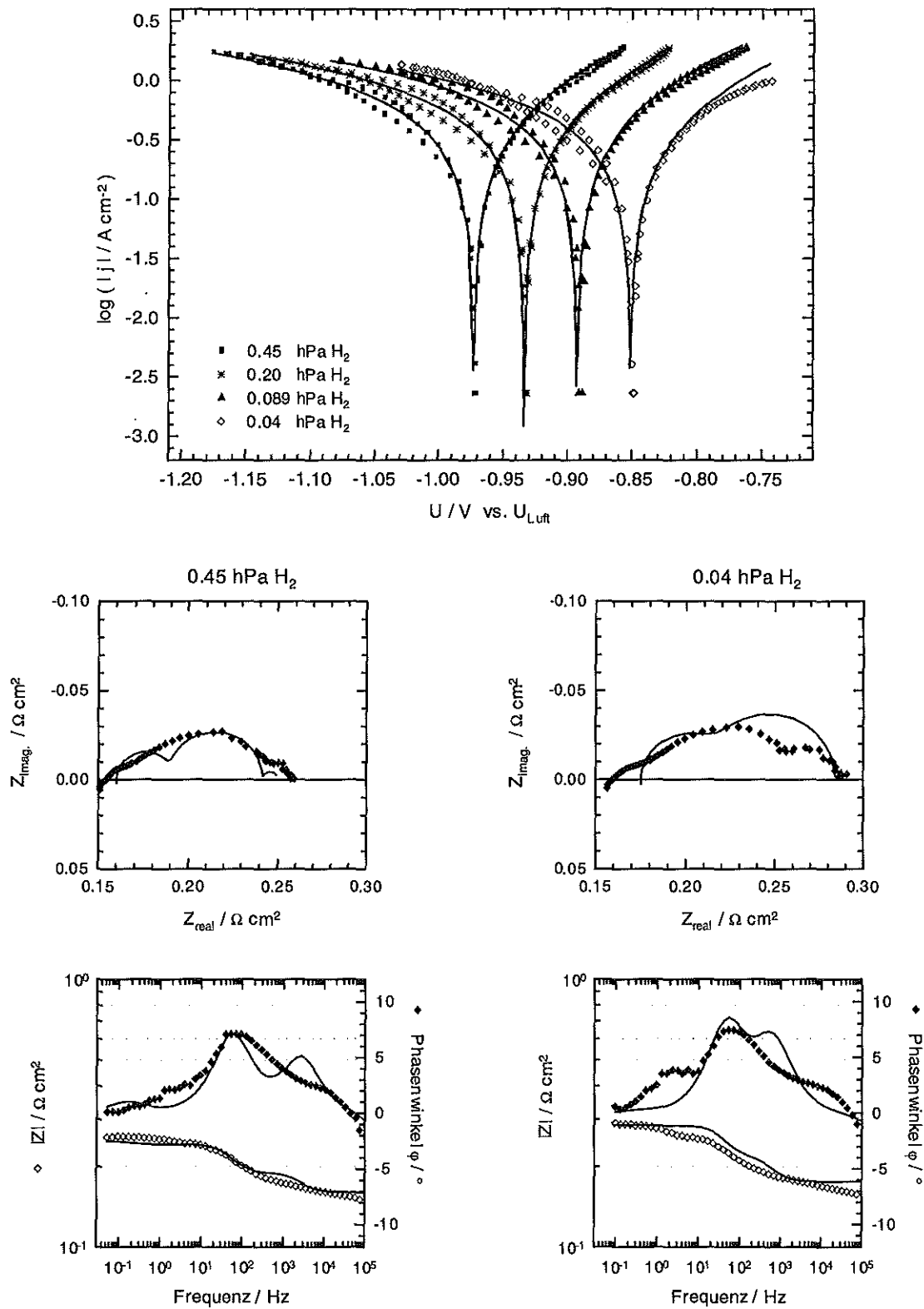


Abb. 5.58 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089$ hPa (Meßprobe #2136). Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.45 bzw. 0.04 hPa H_2 aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

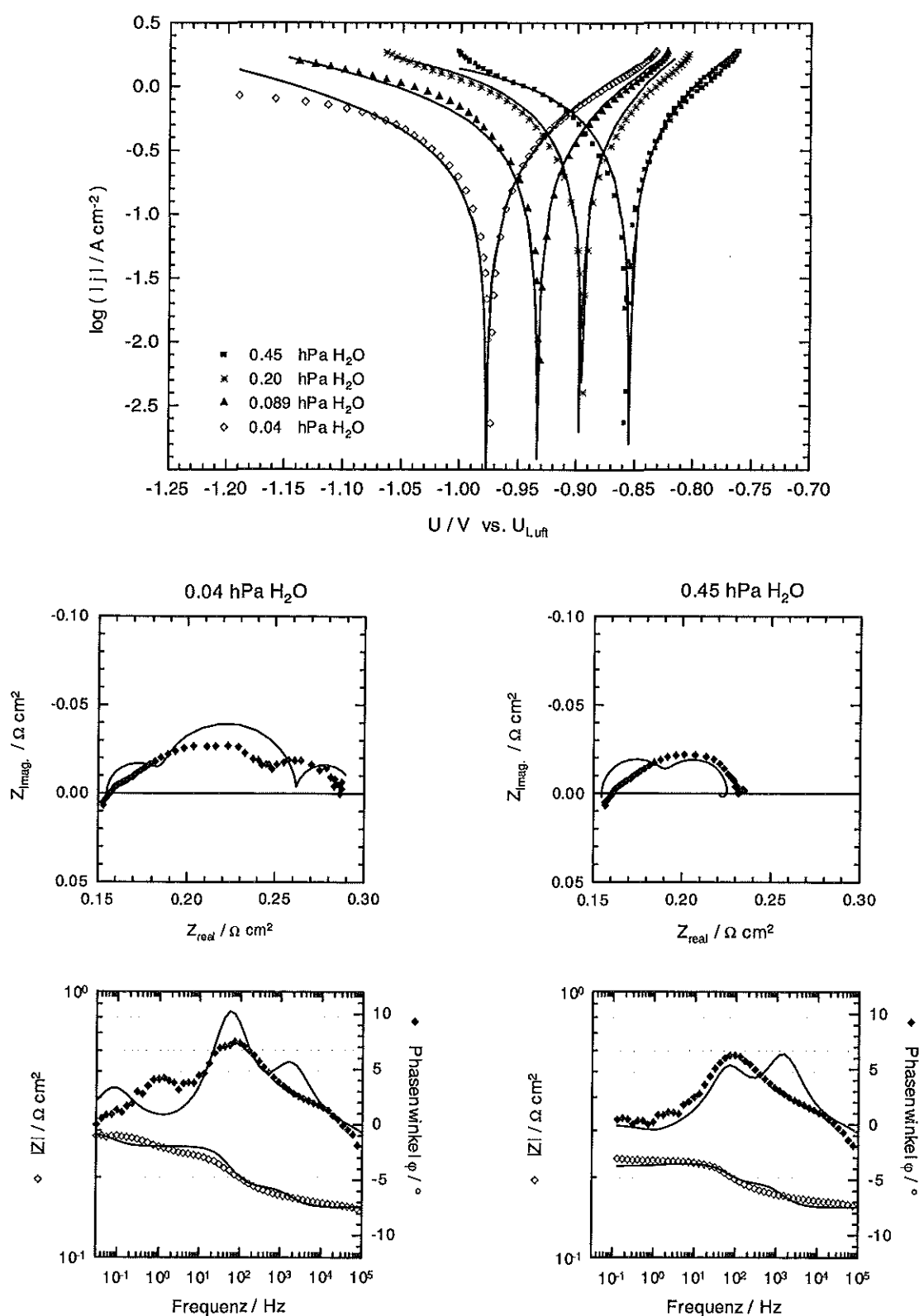


Abb. 5.59 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren unter Variation der Wasserpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136). Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.04 bzw. 0.45 hPa H_2O aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

Wie die Abbildungen zeigen, kann mit dem vorliegenden Reaktionsmechanismus sowohl die Wasserstoff- als auch die Wasser-Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven exakt beschrieben werden. Die bei hohen Stromdichten beginnende Diffusionshemmung der Wasserstoffoxidation bei 0.04 hPa H_2 in Abb. 5.58 sowie der Wasserstoffentwicklung bei 0.04 hPa H_2O in Abb. 5.59, wird freilich nicht entsprechend wiedergegeben, da sie aus der Gastransporthemmung in den Gaskanälen der Meßzelle resultiert.

Die Simulation der Impedanzspektren zeigt in der Regel die gemessene Änderung der Impedanzspektren mit den Partialdrücken. Nur in Abb. 5.58 kann das bei 0.04 bar H_2 aufgenommene Spektrum nicht zufriedenstellend angepaßt werden. Dagegen werden die anderen Impedanzspektren gut wiedergegeben. Im allgemeinen zeigen sich drei Elektrodenprozesse. Nur in Abb. 5.59 verschwindet bei hohen Wasserpartialdrücken und kleinen negativen Elektrodenpotentialen der niederfrequente kapazitive Halbkreis. Statt dessen wird ein kleiner induktiver Beitrag beobachtet. Aus den Spektren wird ersichtlich, daß insbesondere der mittelfrequente Prozeß gut in seinem Frequenzverhalten wiedergegeben wird.

Für Reaktionen, an denen Oberflächenadsorbate beteiligt sind, spielen deren Bedeckungsgrade θ für die Reaktionskinetik eine wichtige Rolle (vgl. Kap. 5.4.2). Die Abbildungen 5.60 und 5.61 zeigen die berechneten Bedeckungsgrade der drei Oberflächenadsorbate $H_{ad,Ni}$, $H^+_{ad,TPB}$ und OH_{ad,CeO_2} unter Variation der Wasserstoff- bzw. Wasserpartialdrücke.

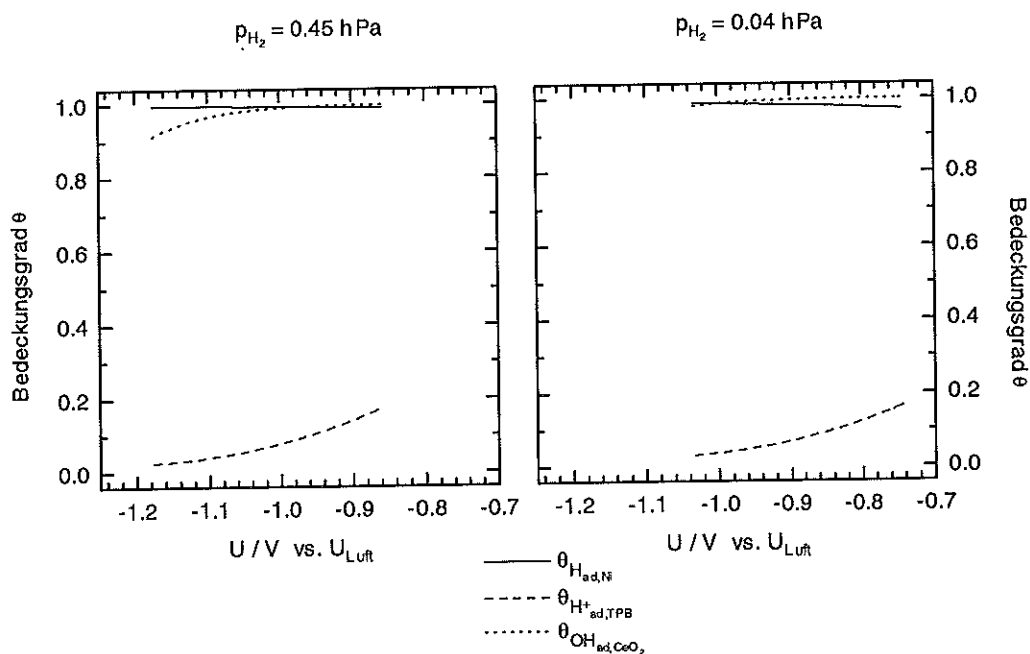


Abb. 5.60 Aus der Lösung des Differentialgleichungssystems berechnete Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad,Ni}}$, $\theta_{H^+_{ad,TPB}}$ und $\theta_{OH_{ad,CeO_2}}$ bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{H_2O} = 0.089\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

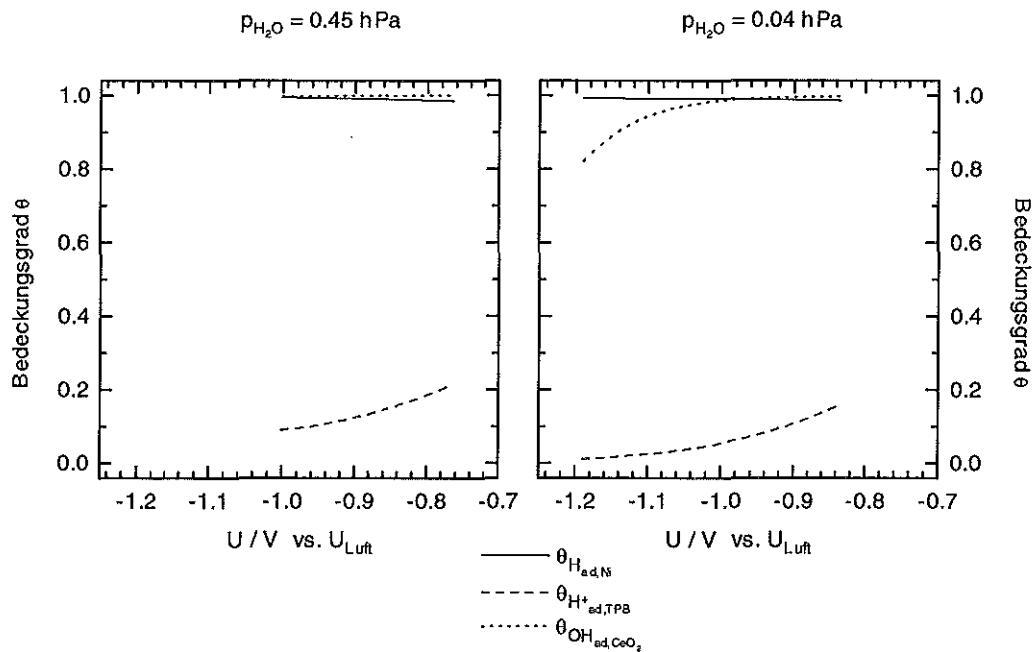


Abb. 5.61 Aus der Lösung des Differentialgleichungssystems berechnete Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad},Ni}$, $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ und θ_{OH_{ad},CeO_2} bei $T = 945\text{ °C}$ und $p_{H_2} = 0.2\text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

Die Graphiken zeigen, daß die Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad},Ni}$ und θ_{OH_{ad},CeO_2} nahe eins liegen, wohingegen $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ relativ klein ist. Mit zunehmender anodischer Polarisierung steigen $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ und θ_{OH_{ad},CeO_2} an, während $\theta_{H_{ad},Ni}$ absinkt. Mit Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks steigen die Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad},Ni}$ und $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ an. Eine Veränderung von θ_{OH_{ad},CeO_2} ist hingegen nicht erkennbar. Dagegen ist bei Zunahme des Wasserpartialdrucks nur eine Erhöhung des Bedeckungsgrads $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ zu verzeichnen, während die Konzentration der anderen Oberflächenadsorbate konstant bleibt.

Die Abbildungen 5.62 und 5.63 zeigen die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für die Partialdruckvariation bei 740 °C .

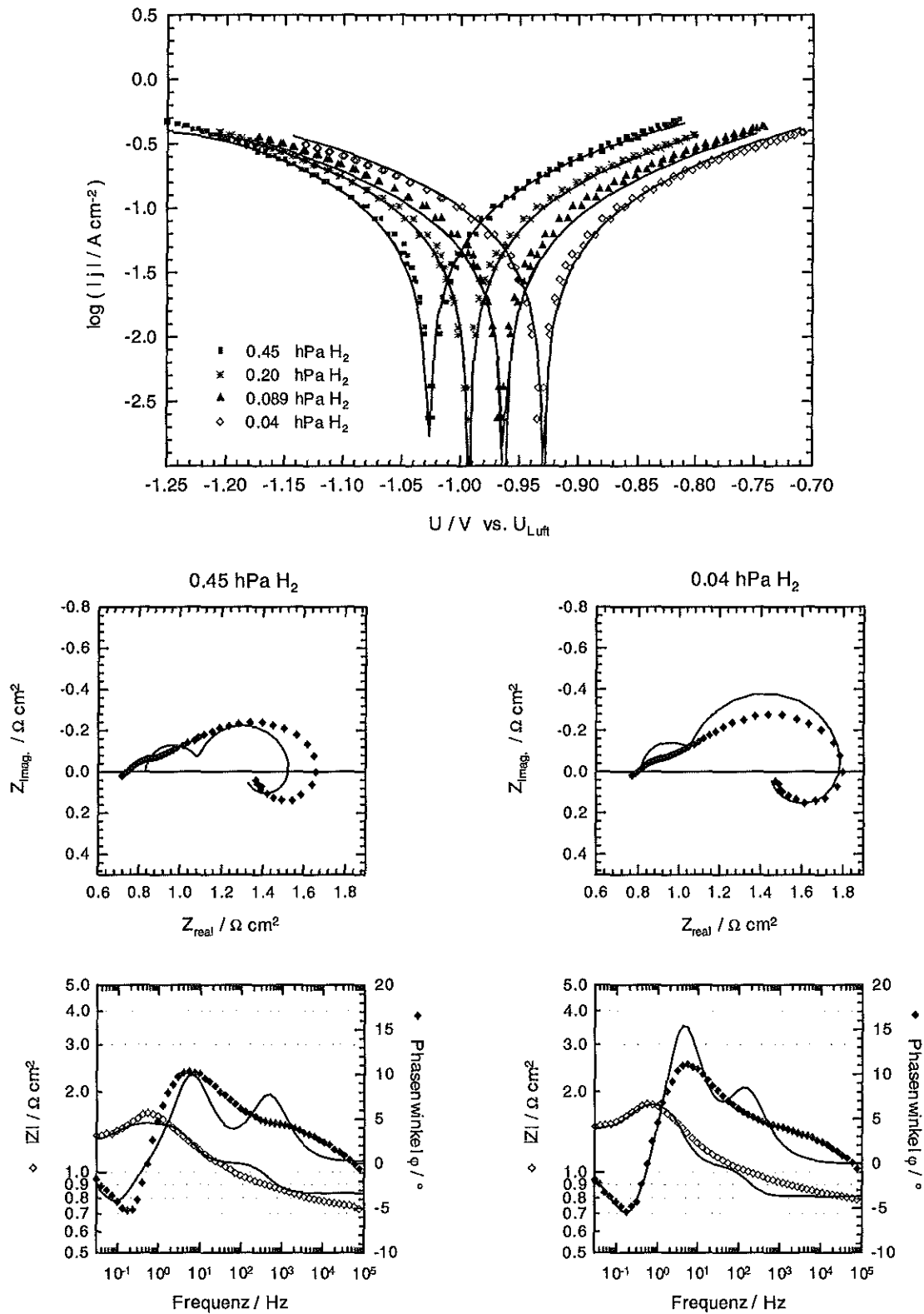


Abb. 5.62 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 740 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136). Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.45 bzw. 0.04 hPa H_2 aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

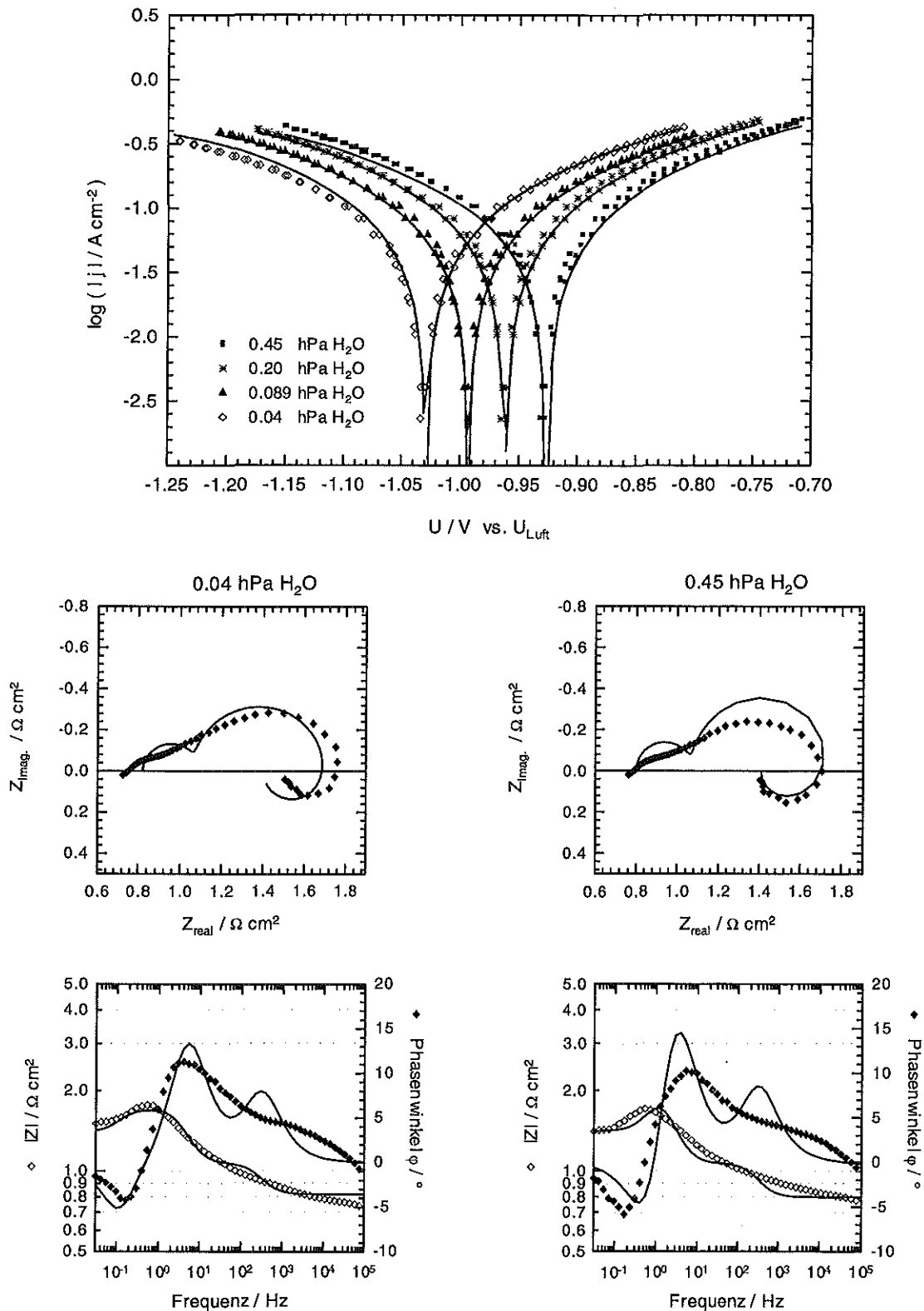


Abb. 5.63 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren unter Variation der Wasserdampfpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 740^\circ \text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136). Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.04 bzw. 0.45 hPa H_2O aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

Die Partialdruckabhängigkeiten der Strom-Überspannungskurven können auch bei 745 °C mit dem vorliegenden Reaktionsmechanismus gut beschrieben werden. Die bei 945 °C beobachtete Diffusionshemmung ist in diesen Kurven wegen der geringeren Stromdichten nicht mehr zu erkennen.

Die Impedanzspektren zeigen mindestens einen induktiven und zwei kapazitive Beiträge, die in ihrer Form auch in der Simulation der Spektren klar zu erkennen sind. Das Frequenzverhalten des mittel- und niederfrequenten Prozesses wird bei der Anpassung richtig wiedergegeben. Dagegen ist der hochfrequente Teilprozeß deutlicher als in den gemessenen Spektren separiert. Die Verkleinerung des Polarisationswiderstands bei Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks bzw. des Elektrodenpotentials wird in Abb. 5.62 in der Simulation deutlich erkennbar. Dagegen ist sowohl in den gemessenen als auch in den simulierten Impedanzspektren nur ein geringer Einfluß bei der Veränderung des Wasserpartialdrucks zu erkennen.

Die Abbildungen 5.64 und 5.65 zeigen die berechneten Bedeckungsgrade der drei Oberflächenadsorbate $H_{ad,Ni}$, $H^+_{ad,TPB}$ und OH_{ad,CeO_2} unter Variation der Wasserstoff- bzw. Wasserpartialdrücke.

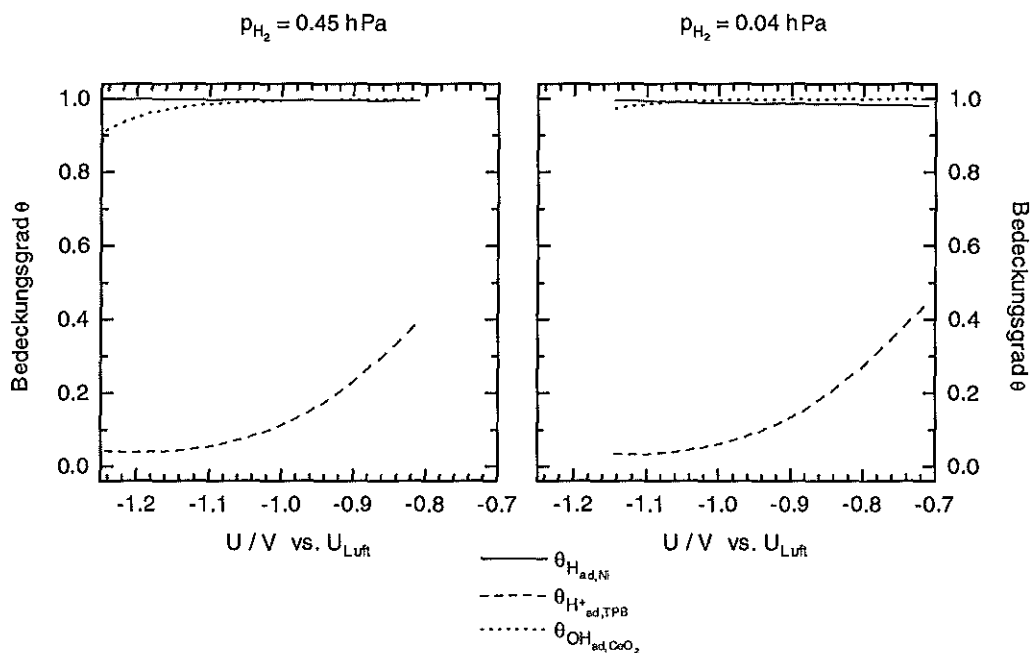


Abb. 5.64 Aus der Lösung des Differentialgleichungssystems berechnete Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad,Ni}}$, $\theta_{H^+_{ad,TPB}}$ und $\theta_{OH_{ad,CeO_2}}$ bei $T = 740$ °C und $p_{H_2O} = 0.089$ hPa (Meßprobe #2136)

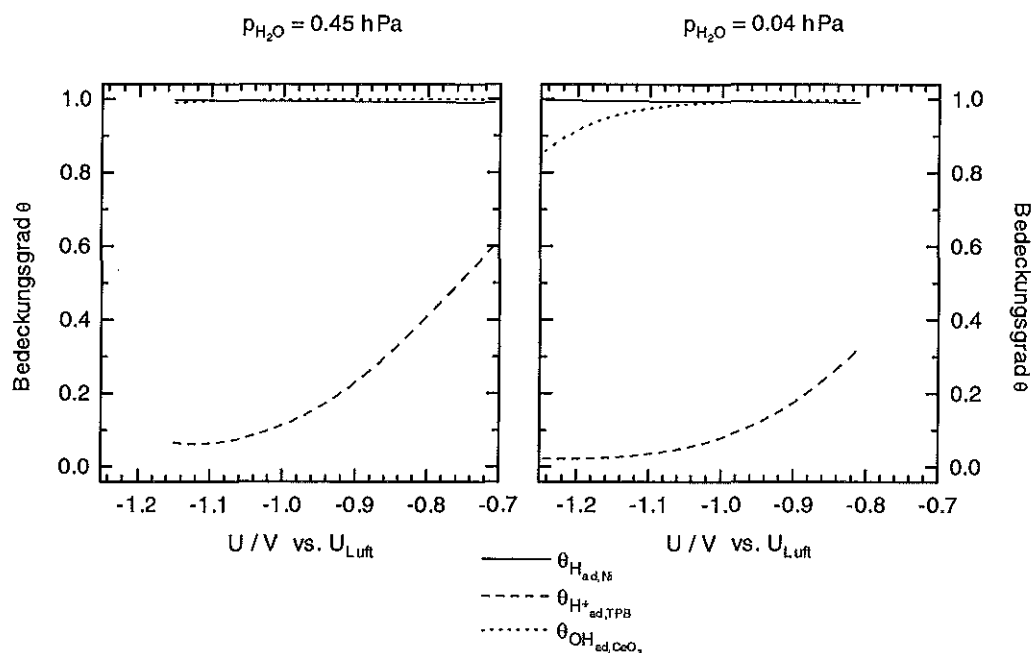


Abb. 5.65 Aus der Lösung des Differentialgleichungssystems berechnete Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad},Ni}$, $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ und θ_{OH_{ad},CeO_2} bei $T = 740^\circ C$ und $p_{H_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

Im Vergleich zu der Größe der Bedeckungsgrade bei $945^\circ C$ (Abbildungen 5.60 und 5.61) ist ein deutlicher Anstieg der Oberflächenkonzentration von $H^+_{ad,TPB}$ zu erkennen. Ansonsten ist der Einfluß der Partialdrücke und der Überspannungen auf die Bedeckungsgrade gleich. $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ und θ_{OH_{ad},CeO_2} steigen mit zunehmender anodischer Polarisation an, während $\theta_{H_{ad},Ni}$ absinkt. Mit Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks nehmen die Bedeckungsgrade $\theta_{H_{ad},Ni}$ und $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ zu. Eine Veränderung von θ_{OH_{ad},CeO_2} ist hingegen nicht erkennbar. Dagegen ist bei Zunahme des Wasserpartialdrucks nur eine Erhöhung des Bedeckungsgrads $\theta_{H^+_{ad},TPB}$ zu verzeichnen, während die Konzentration der anderen Oberflächenadsorbate konstant bleibt.

5.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Durch die Lösung des Differentialgleichungssystems des Reaktionsmechanismus konnte im vorhergehenden Abschnitt für die verschiedenen Meßbedingungen gezeigt werden, daß eine gute Anpassung an die Meßdaten über den gesamten Temperatur- und Partialdruckbereich erzielt werden kann.

Die Simulation der Strom-Überspannungskurven ist bezüglich ihres Temperatur- und Partialdruckverhaltens im allgemeinen sehr gut an die experimentellen Ergebnisse angepaßt.

Die Simulation der Impedanzspektren zeigt, daß die gemessene Temperatur- und Partialdruckabhängigkeit der Impedanzen richtig wiedergegeben wird. Neben der Größe der Widerstände wird auch die Anzahl und Lage der Zeitkonstanten gut beschrieben. Allgemein zeigt sich jedoch, daß die einzelnen Prozesse in den Simulationen schärfer voneinander getrennt sind, als es bei den Experimenten beobachtet wird. In den gemessenen Spektren liegt offenbar eine Frequenzdispersion innerhalb der einzelnen Prozesse vor, die in der Simulation nicht wiedergegeben wird. Eine solche Dispersion wird allgemein bei Elektroden mit rauen Oberflächen und porösen Elektroden beobachtet [58]. Ursache hierfür ist zum einen, daß das Gefüge sowie die Oberflächenstruktur der Elektrode variieren und einer statistischen Verteilung unterliegen. Anders als bei glatten Elektroden, bei denen die gesamte Elektrodenoberfläche aktiv ist, sind Adsorbate um so weniger an der faradayschen Reaktion beteiligt, je weiter sie sich von der Dreiphasengrenzlinie entfernt befinden. Das Ausmaß dieser Beteiligung hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Spezies relativ zu den anderen Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Zum anderen sind die Oberflächenkonzentrationen wegen der Änderung des elektrischen Feldes in der Elektrode von der Entfernung der Adsorbate von der Reaktionszone (Dreiphasengrenzlinie) abhängig. Die Impedanzspektren, die an solchen Elektroden gemessen werden, können mit dem physikalischen Modell eines verzweigten „transmission line“ Modells beschrieben werden [127]. In diesem werden (Transport-)Widerstände und (Pseudo-)Kapazitäten komplex miteinander verschaltet. Die wichtige Eigenschaft dieser Ersatzschaltbilder ist, daß sie in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad einen konstanten Phasenwinkel erzeugen. Daher werden sie als „Constant Phase“ Elemente bezeichnet. Solche CPE-Elemente wurden in dem in Kap. 5.3.1 abgeleiteten Ersatzschaltbild zur Beschreibung des Frequenzverhaltens der elektrochemischen Reaktion benutzt. Daher zeigen die Anpassungen der Spektren mit Ersatzschaltbildern sehr gute Ergebnisse (vgl. Abb. 5.43). Ein Nachteil des Modells ist allerdings, daß eine direkte Korrelation mit der Mikrostruktur bzw. mit dem durch die Mikrostruktur beeinflussten Reaktionsablauf nicht möglich ist [127]. Wegen dieses fehlenden physikalischen Hintergrunds wird ein vergleichbarer mathematischer Formalismus bei der Berechnung der Impedanzen aus dem Differentialgleichungssystem des Reaktionsmechanismus nicht berücksichtigt. Daher kann auch die gemessene Dispersion der Frequenzen in den Spektren nicht entsprechend wiedergegeben werden.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren können durch die Anpassung an das Differentialgleichungssystem des Reaktionsmechanismus die Größen und Aktivierungsenergien der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen berechnet werden. Aus den Tabellen 5.9 und 5.10 geht hervor, daß die Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Nickel im Mittel 67 kJ/mol beträgt, während der Wert für die Desorption mit 106 kJ/mol deutlich höher liegt. In der Literatur werden für die Chemisorption von Wasserstoff auf orientierten Nickel-Oberflächen kleine Aktivierungsenergien von 1 kJ/mol (Ni(110)) bis 10 kJ/mol

(Ni(111)) gemessen [88, 128]. Da die Chemisorption von Wasserstoff demnach nur gering aktiviert ist, entspricht die Aktivierungsenergie der assoziativen Wasserstoffdesorption etwa der Chemisorptionswärme des Wasserstoffs. Sie wurde auf Ni(110)-Oberflächen, abhängig vom Bedeckungsgrad, zwischen 71 und 96 kJ/mol bestimmt [88, 129]. Damit wird die Tendenz, daß für die assoziative Desorption eine höhere Aktivierungsenergie als für die Adsorption erwartet wird, richtig wiedergegeben. Im Vergleich zu den Werten an reinen, orientierten Oberflächen liegen beide Größen jedoch höher. Wahrscheinlich ist dieses Ergebnis mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zu erklären, die möglicherweise durch eine Anreicherung von Verunreinigungen induziert werden und damit die katalytischen Eigenschaften verändern.

Für die Oxidation des Wasserstoffs (Reaktionsschritt (2)) beträgt die aus der Anpassung des Differentialgleichungssystems berechnete Aktivierungsenergie der Gleichgewichtsgeschwindigkeitskonstanten k_2 der Ladungsdurchtrittsreaktion im Mittel 143 kJ/mol (vgl. Tabellen 5.9 und 5.10). Im Vergleich dazu wurde von Holtappels [3] im Temperaturbereich zwischen 845 und 725 °C für die Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffoxidation am Gleichgewichtspotential aus der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenthalpie ein Wert von 145 kJ/mol extrapoliert. Da aus der Analyse der Meßdaten auf eine Ladungsdurchtrittskontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen wurde, sollte diese Größe der Aktivierungsenergie der Ladungsdurchtrittsreaktion entsprechen. Damit stimmen die an Nickel-Cermet-Elektroden mit unterschiedlichen Katalysatorträgern ermittelten Werte gut überein. Eine Beeinflussung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion durch den Katalysatorträger liegt demnach nicht vor.

Für die Reaktion der Protonen mit dem Gittersauerstoff O_O^x liegen mit dem Reaktionsweg über das YSZ (Reaktionsschritt (3)) bzw. über das Ceroxid (Reaktionsschritte (4) und (5)) zwei parallele Reaktionswege vor. Am YSZ-Elektrolyten findet demnach eine direkte Reaktion zweier Protonen mit einem Oxid-Ion statt. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß diese Reaktion schrittweise über intermediär gebildete OH-Spezies auf der Oxid-Oberfläche abläuft. Da jedoch keine Literaturdaten vorliegen, die Aussagen über die Größe einer solchen Oberflächenbedeckung zulassen, wird der Mechanismus nicht entsprechend erweitert. Die zu der Elementarreaktion gehörenden Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_3 bzw. deren Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren sind im Vergleich der beiden Meßproben stark unterschiedlich (s. Tabellen 5.9 und 5.10). Nach den Berechnungen ergeben sich für die anodische Teilreaktion (k_3) relativ hohe Aktivierungsenergien von 130 bzw. 212 kJ/mol und für die kathodische Teilreaktion (k_3) 138 bzw. 228 kJ/mol. Eine Ursache für diese voneinander abweichenden Werte könnte in einer anderen Oberflächenstruktur oder an der Segregation von Verunreinigungen auf der Oberfläche des Festelektrolyten liegen. Aus diesem Unterschied resultiert offenbar die leicht unterschiedliche scheinbare Aktivierungsenergie der Wasserstoffoxidation (vgl. Abb. 5.9 und 5.10).

Im Vergleich zu Reaktion (3) liegen die Aktivierungsenergien der Reaktionen (4) und (5) deutlich niedriger. Anders als bei den Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_{-3} weisen sowohl die Aktivierungsenergien als auch die prä-exponentiellen Faktoren nur einen geringen Unterschied zwischen den beiden Meßproben auf. Sie betragen im Mittel für die Wasserstoffoxidation für die Konstante k_4 60 kJ/mol und für k_5 44 kJ/mol. Für die Wasserstoffentwicklung ergeben sich mit 67 kJ/mol für k_4 und 48 kJ/mol für die Konstanten der Hin- und Rückreaktion vergleichbare Werte. Diese niedrigen Werte führen mit sinkender Temperatur zu einer Verlagerung des Reaktionsablaufs von Reaktion (3) zu den Reaktionen (4) und (5), also vom Weg über das YSZ zum Weg über das CeO_2 . Der prozentuale Anteil der beiden Reaktionswege an der Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich über die Geschwindigkeitsgleichungen (5.3), bzw. (5.4) und (5.5) berechnen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (4) und (5) nach Gleichung (5.9) potentialabhängig sind. Am Gleichgewichtspotential der Zelle erhält man für die Meßprobe #2136 bei 945 °C einen Anteil von 75 % über das YSZ, der bei 605 °C auf 0.5 % absinkt. Für die Meßprobe #2125 ergibt sich mit 75 % bei 945 °C und 18 % bei 605 °C ein ähnliches Bild. Diese Eigenschaft von Nickel- CeO_2 -Cermet-Elektroden erklärt auch die verbesserte Reaktionskinetik der Ceroxid-Elektroden bei tieferen Temperaturen, die von mehreren Autorengruppen festgestellt wurde (s. Kap. 2.2).

Diese Resultate bestätigen die bei der Ableitung des Reaktionsmechanismus getroffene Annahme, daß die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Wasserstoffoxidation an Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden und Nickel- CeO_2 -Cermet-Elektroden auf die unterschiedliche Kinetik der Reaktion der Protonen mit dem Gittersauerstoff $\text{O}_\text{O}^\times$ zurückzuführen ist.

Aus den Abbildungen 5.31 und 5.41 wird ersichtlich, daß sich die Größen der Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser mit der Temperatur ändern. Die Abbildungen 5.58 bis 5.65 zeigen, daß in der Simulation die Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren bei den unterschiedlichen Meßtemperaturen gut beschrieben wird. Daher läßt sich schließen, daß die Änderungen der Reaktionsordnungen durch die zuvor beschriebene Änderung der Reaktionskinetik mit der Temperatur erklärt werden können. Sie resultieren aus den deutlich unterschiedlichen Aktivierungsenergien des Reaktionsschritts (3) gegenüber den Schritten (4) und (5), wodurch sich die Größen der Geschwindigkeitskonstanten relativ zueinander verändern (vgl. Abb. 5.53 bis 5.56). Dadurch wird die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion bei verschiedenen Temperaturen von den einzelnen Elementarschritten unterschiedlich stark beeinflusst.

Bei der Wasserstoffoxidation nimmt die Reaktionsordnung von Wasserstoff mit der Temperatur von einem Wert von 0.9 bei 945 °C auf ca. 0.3 bei 605 °C ab (vgl. Abb. 5.31 und 5.32). Ursache hierfür ist offenbar, daß mit abnehmender Temperatur die Reaktionen (1), (4) und (5) wegen ihrer kleineren Aktivierungsenergien im Vergleich zu den Reaktionen (2) und

(3) einen steigenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bruttoreaktion haben. Hierbei scheint insbesondere die veränderte Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion eine wichtige Rolle zu spielen, da die Reaktionsordnung des Reaktionsproduktes Wasser von der Temperatur unabhängig ist und mit einem Wert von etwa -0.3 einen nur schwachen Einfluß hat.

Bei der Wasserstoffentwicklung ist ein analoges Verhalten zu verzeichnen. Während hier die Reaktionsordnung von Wasser mit sinkender Temperatur von einem Wert von 0.8 bei 945 °C auf 0.2 bei 605 °C absinkt, bleibt die Reaktionsordnung von Wasserstoff konstant bei -0.1 (vgl. Abb. 5.41 und 5.42). Dieses Verhalten liegt vermutlich ebenfalls in den unterschiedlichen Aktivierungsenergien der die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion beeinflussenden Elementarreaktionen begründet. Auch in diesem Fall haben die Reaktionen (4) und (5) mit abnehmender Temperatur wegen der kleinen Aktivierungsenergien einen geringeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bruttoreaktion. Dagegen nimmt insbesondere der Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_3 zu. Die Ladungsdurchtrittsreaktion ist im gesamten Temperaturbereich deutlich schneller als die ihr vor- und nachgelagerten Reaktionen und spielt im Gegensatz zur Wasserstoffoxidation eine daher nur untergeordnete Rolle.

Durch die Verschiebung des Einflusses der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhöht sich mit abnehmender Temperatur vor allem die Konzentration der adsorbierten Protonen auf der Dreiphasengrenzlinie (vgl. Abb. 5.60 und 5.61 bzw. 5.64 und 5.65). Dagegen bleiben die Bedeckungsgrade der chemisorbierten Wasserstoffatome auf der Nickeloberfläche und die Oberflächenbedeckung der OH-Spezies auf der CeO_2 -Oberfläche konstant. Die letzteren liegen in beiden Fällen nahe eins. Im Vergleich mit der Literatur können diese Ergebnisse gestützt werden. So wurden aus der Messung der Austrittsarbeit an CeO_{2-x} -Oberflächen bei 600 °C und 10^{-7} hPa H_2 ein OH-Bedeckungsgrad von 0.9 gemessen [99]. Die Bedeckungsgrade θ_{H} liegen nach Berechnungen für Ni(110)-Oberflächen, die auch auf polykristallines Nickel übertragbar sein sollten, im Temperaturbereich zwischen 700 und 1000 °C bei Wasserstoffpartialdrücken, die größer als 0.01 hPa sind, deutlich höher als 0.15 [93]. Somit sind die berechneten Bedeckungsgrade mit Ergebnissen unabhängiger Messungen in der Literatur vergleichbar.

Von Holtappels [3] wurde für die Kinetik der Wasserstoffentwicklung ein qualitativ ähnliches Ergebnis gefunden. Die Reaktionsordnung für Wasser sinkt wie an den Nickel- CeO_2 -Cermet-Elektroden mit der Temperatur ab. Weiterhin wurde kein Hinweis gefunden, daß die Ladungsübertragung allein der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasserstoffentwicklung ist. Für die Kinetik der Wasserstoffoxidation ergeben sich hingegen deutliche Unterschiede. Vermutlich bestimmt an den Nickel-YSZ-Cermet-Elektroden bei niedrigeren Temperaturen ($725 - 845\text{ °C}$) die Ladungsübertragung zwischen adsorbierten Wasserstoffatomen und der Nickel-Elektrode die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Bei

höheren Temperaturen (845 – 950 °C) wird die Reaktionsgeschwindigkeit möglicherweise durch die begrenzte Zahl freier Adsorptionsplätze auf dem Nickel limitiert. Damit wird erklärt, daß die Reaktionsordnung von Wasserstoff mit der Temperatur abnimmt.

Zusammenfassend läßt sich aus der vorhergehenden Diskussion schließen, daß der abgeleitete Reaktionsmechanismus die gemessenen Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren über einen großen Temperatur- und Partialdruckbereich gut beschreibt. Zudem werden die berechneten Größen durch Ergebnisse aus der Literatur bestätigt. Im Hinblick auf die Untersuchung der Elektrodenalterung stellen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Oberflächenkonzentrationen wichtige Vergleichsgrößen zur Interpretation der Elektrodenalterung im folgenden Kapitel dar.

.....

6 Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck

In diesem Kapitel wird der Einfluß des Wasserpartialdrucks auf die Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode untersucht. Dazu werden die in Kap. 5 charakterisierten Elektroden bei verschiedenen Wasserpartialdrücken mehrere Wochen unter galvanostatischer Belastung der Meßprobe weiter betrieben. Anschließend erfolgt erneut eine elektrochemische Charakterisierung der Elektrode. Mit der Analyse dieser Messungen werden wiederum die kinetischen Kenngrößen der Wasserstoffoxidation und der Wasserstoffentwicklung berechnet und mit den Größen der ungealterten Proben verglichen. Aus der Analyse der Änderungen dieser Größen wird die Alterungsursache bestimmt.

6.1 Auslagerung unter galvanostatischer Belastung

Zur Untersuchung des Einflusses des Wasserpartialdrucks auf die Alterung der Elektrode werden die in Kap. 5 charakterisierten Meßproben nach Abschluß der kinetischen Messungen unter erhöhten Wasserpartialdrücken bei einer Temperatur von 1000 °C, einer Stromdichte von 0.15 Acm^{-2} und einer Gasflußgeschwindigkeit von 0.2 NI/min weiter betrieben. Die Spannungs-Zeit-Verläufe der Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen den Alterungsverlauf für die Meßproben #2125 und #2136. Sie stellen die zeitliche Fortsetzung der in den Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigten Versuche dar.

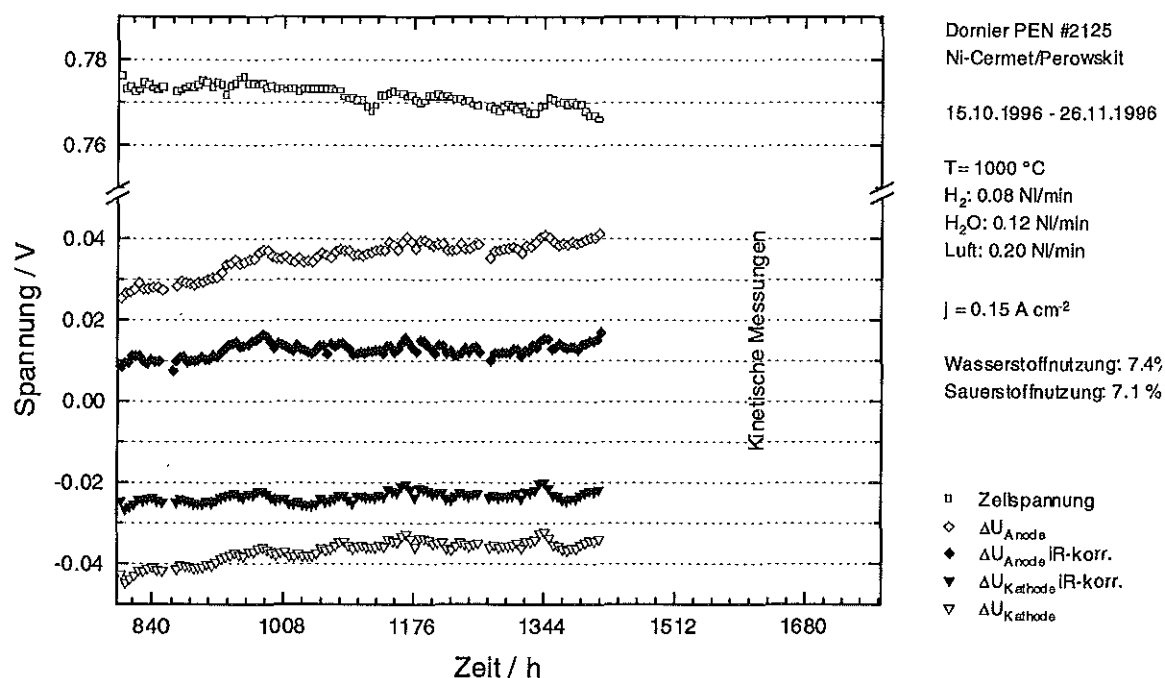


Abb. 6.1 Spannungs-Zeit-Verlauf (Meßprobe #2125) unter galvanostatischer Belastung der Zelle bei 0.15 A cm⁻², p_{H₂} = 0.4 hPa, p_{H₂O} = 0.6 hPa und T = 1000 °C (Versuchsstand 1)

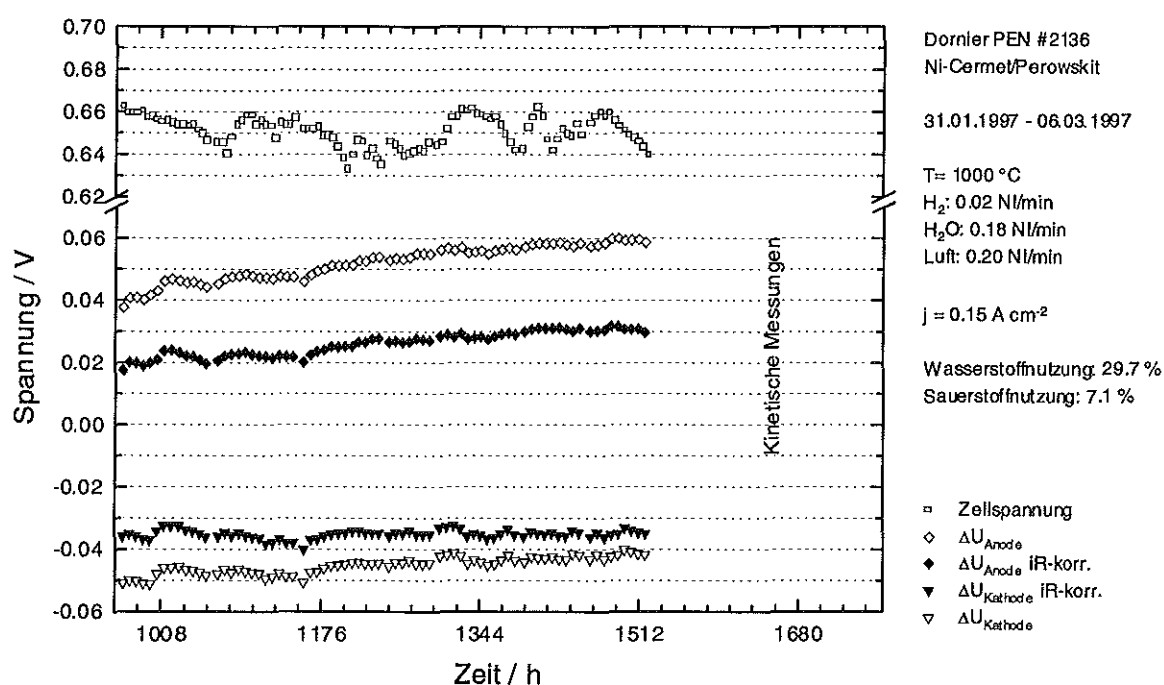


Abb. 6.2 Spannungs-Zeit-Verlauf (Meßprobe #2136) unter galvanostatischer Belastung der Zelle bei 0.15 A cm⁻², p_{H₂} = 0.1 hPa, p_{H₂O} = 0.9 hPa und T = 1000 °C (Versuchsstand 2)

Abb. 6.1 zeigt den Spannungs-Zeit-Verlauf an der Meßprobe #2125 bei einem Wasserpartialdruck von 0.6 hPa. Man erkennt deutlich die Abnahme der Zellspannung um 8 mV. Diese resultiert daraus, daß die anodische Spannungsdifferenz mit 15 mV ansteigt, während sie an der Kathode um 7 mV abnimmt. Die iR-korrigierten Kurven zeigen, daß sich die anodische Überspannung um etwa 5 mV erhöht, während die Überspannung an der Kathode im Rahmen des Meßfehlers konstant bleibt. Demnach verkleinert sich der Kontaktwiderstand zwischen dem Platin-Netz und der Perowskit-Elektrode um 7 mV, während er zwischen dem Nickel-Netz und der Nickel-Cermet-Elektrode mit 10 mV ansteigt. Die Abnahme der Zellspannung resultiert daher mit 3 mV aus dem mittleren Anstieg der Kontaktwiderstände zwischen den Stromabnehmernetzen und den Elektroden, sowie aus der Vergrößerung des Polarisationswiderstands der Nickel-Cermet-Elektrode um 5 mV.

Die Alterung der Meßprobe #2136 bei einem Wasserpartialdrucks von 0.9 hPa ist in Abb. 6.2 dargestellt. Man erkennt, daß die Zellspannung auch in diesem Versuch absinkt. Es treten allerdings stärkere Schwankungen der Zellspannung in der Größe von ± 0.01 V auf, die auf Schwankungen des Wasserpartialdrucks zurückzuführen sind. Diese entstehen bei der hohen Verdampfertemperatur von 96 °C durch leichte Änderungen der Raumtemperatur. Ansonsten zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie in Abb. 6.1. Während der Spannungsabfall an der Anode um 0.02 V ansteigt, sinkt er an der Kathode um 0.01 V ab. Daraus resultiert die Abnahme der Zellspannung von durchschnittlich 0.01 V. Die iR-korrigierten Kurven lassen erkennen, daß die Überspannung an der Kathode im Rahmen des Meßfehlers konstant bleibt, während sich die anodische Überspannung um etwa 0.01 V erhöht. Der Kontaktwiderstand verbessert sich an der Perowskit-Elektrode während des vierwöchigen Betriebs um 0.01 V, wohingegen er sich an der Nickel-Cermet-Elektrode um den gleichen Betrag verkleinert.

Der unterschiedlichen Wasserpartialdrücke haben demnach keinen Einfluß auf die Änderung der Kontaktwiderstände. Dagegen liegt ein deutlicher Einfluß auf die Vergrößerung der Überspannung an der Nickel-Cermet-Elektrode vor.

6.2 Elektrochemische Charakterisierung der gealterten Ni-Cermet-Elektroden

Im Anschluß an die galvanostatische Belastung unter erhöhten Wasserpartialdrücken werden zur elektrochemischen Charakterisierung der Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren in Abhängigkeit von der Temperatur und den Partialdrücken aufgenommen und analysiert. Zur Interpretation der Alterung werden die als Ergebnis erhaltenen kinetischen Kenndaten mit den entsprechenden Größen der ungealterten Elektroden verglichen.

6.2.1 Quasi-stationäre Strom-Spannungskurven

6.2.1.1 Temperaturabhängige Messungen

Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der gealterten Nickel-Cermet-Elektroden.

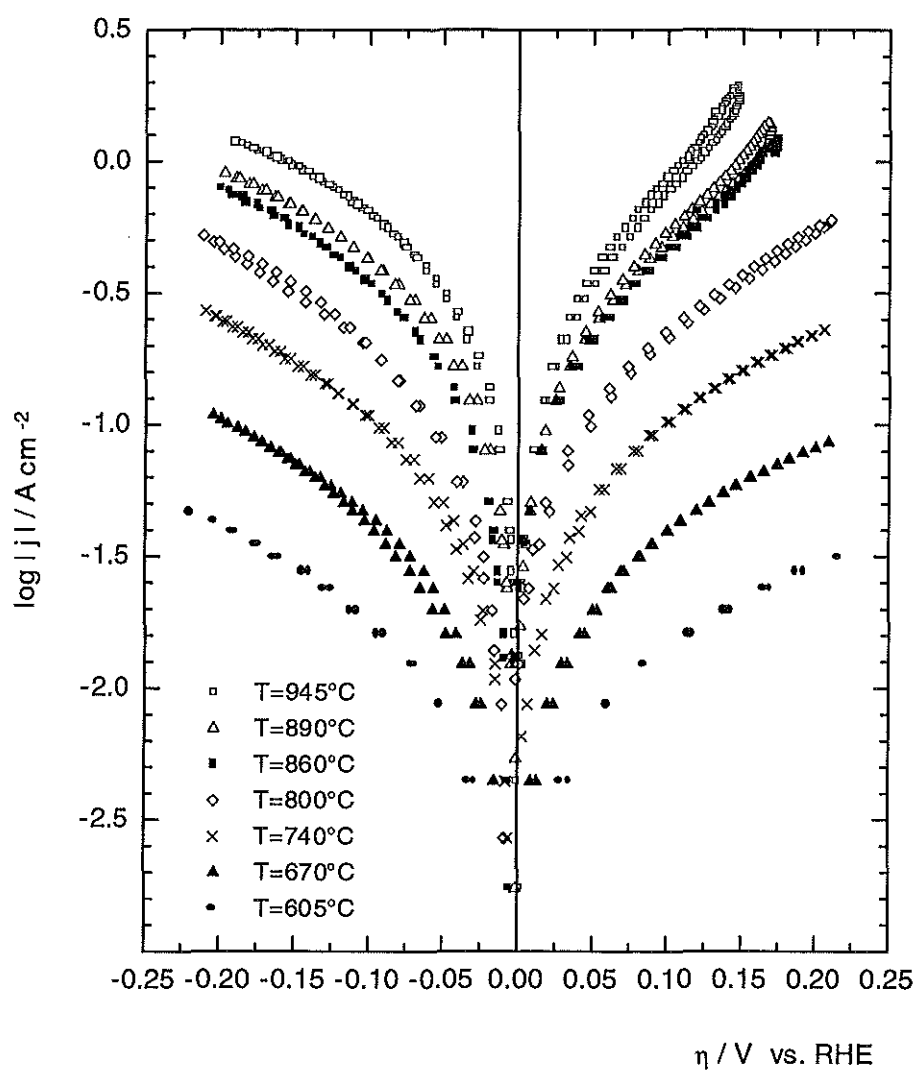


Abb. 6.3 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der gealterten Nickel-Cermet-Elektrode # 2125 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ und $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$

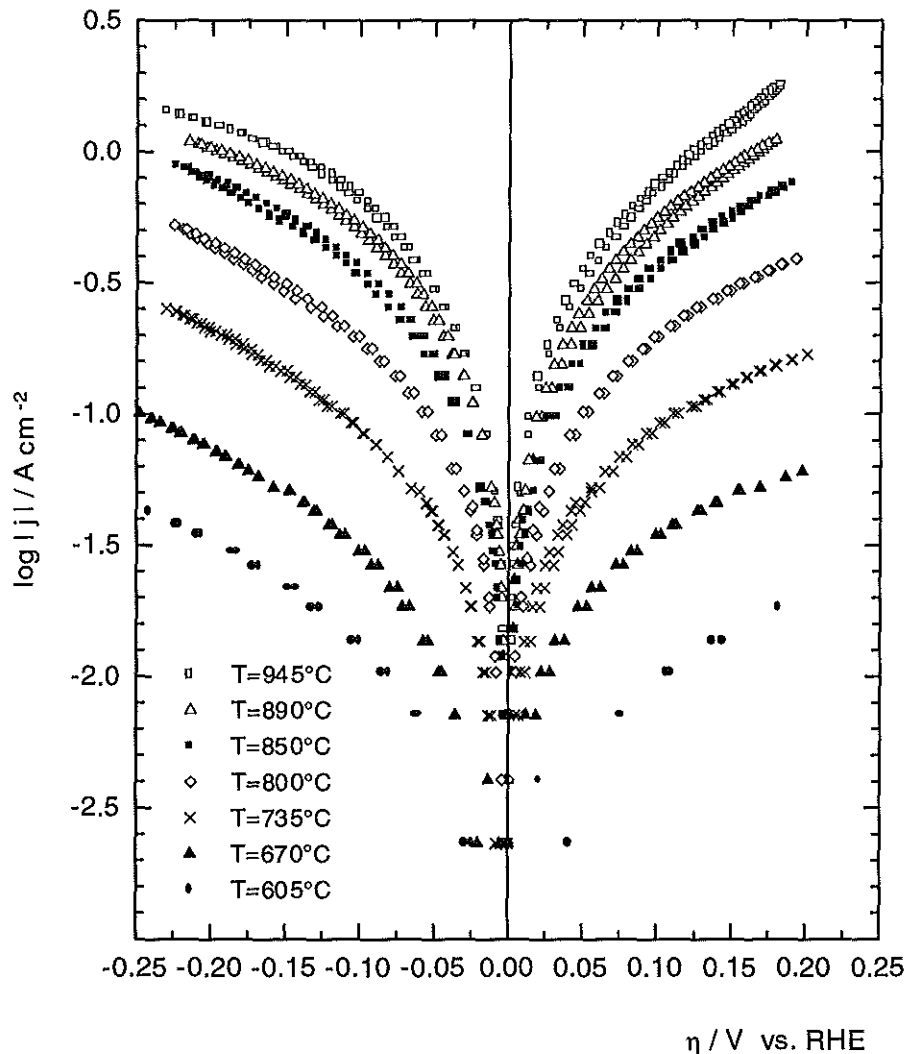


Abb. 6.4 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der gealterten Nickel-Cermet-Elektrode # 2136 unter $p_{H_2} = 0.2$ hPa, $p_{H_2O} = 0.089$ hPa und $p_{Ar} = 0.711$ hPa

Im Vergleich zu den ungealterten Proben (Abb. 5.5 und 5.6) ist im Bereich der anodischen Wasserstoffoxidation eine deutliche Abnahme der Stromdichte bei gleicher Überspannung zu verzeichnen. Sie sinkt bei höheren Temperaturen bei der Meßprobe #2125 auf etwa $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Wertes ab, während bei der Elektrode #2136 ein Abfall auf die Hälfte des ungealterten Wertes zu verzeichnen ist. Die Änderung korreliert mit den entsprechenden Zunahmen der Überspannungen in den Spannungs-Zeit-Verläufen der Abbildungen 6.1 und 6.2. Bei niedrigeren Temperaturen wird die Abnahme der Stromdichte stärker. Sie vergrößert sich bei 605 °C gegenüber den Werten bei 945 °C bei beiden Proben um nochmals den doppelten Betrag. Dies führt zu einer Abnahme auf etwa $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{4}$ der Werte bei den Meßproben #2125 bzw. #2136. Somit bestätigt sich das bereits anhand der Spannungs-Zeit-

Verläufe der Abbildungen 6.1 und 6.2 ersichtliche Verhalten, daß die Geschwindigkeit der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden mit steigenden Wasserpartialdrücken höher wird.

Im Vergleich zu den ungealterten Kurven zeigen die anodischen Halbbäste beider Proben einen flacheren Verlauf, der auf kleinere Werte des scheinbaren Durchtrittsfaktors α_a hinweist. Wie bei den ungealterten Proben nimmt die Steigung der Geraden mit der Temperatur ab. Dieses Verhalten läßt wiederum einen temperaturabhängigen Durchtrittsfaktor und damit von null verschiedene entropische Durchtrittsfaktoren erwarten (vgl. Kap. 3.1.3).

Bei den kathodischen Halbbästen ist die Änderung der Kurvenverläufe im Vergleich zu den anodischen Ästen weniger deutlich ausgeprägt. So sinken die Stromdichten weniger stark ab und die Steigungen der kathodischen Halbbäste werden von der Alterung nur gering beeinflusst. Die Änderung der Stromdichten wird ebenso wie im Bereich der Wasserstoffoxidation mit abnehmender Temperatur größer. Während bei der Meßprobe #2125 bei 945 °C noch keine Abnahme zu beobachten ist, sinkt sie bei der Probe #2136 um etwa $\frac{1}{4}$ ab. Bei 605 °C erhöht sich die Abnahme der Stromdichte an der Probe #2125 um etwa $\frac{1}{4}$ und an der Elektrode #2136 um etwa die Hälfte. Dadurch, daß die anodischen Halbbäste bei allen Temperaturen verkleinert, die Steigungen der kathodischen Halbbäste von der Alterung jedoch nur gering beeinflusst werden, ändert sich deren Symmetrie zueinander. Bei den ungealterten Proben ist ein symmetrischer Kurvenverlauf bei tiefen Temperaturen zu beobachten während bei hohen Temperaturen die Wasserstoffoxidation deutlich schneller als die Wasserstoffentwicklung verläuft. Im Vergleich dazu findet sich in der Abb. 6.4 für die gealterte Meßprobe #2136 bei hohen Temperaturen ein symmetrisches Verhalten, während bei tiefen Temperaturen die Wasserstoffentwicklung gegenüber der Wasserstoffoxidation beschleunigt ist.

Der Vergleich der Strom-Überspannungskurven der Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigt demnach das schon bei der galvanostatischen Belastung festgestellte Verhalten, daß die Höhe des Wasserpartialdrucks die Alterung der Elektroden beeinflusst. So ist die Alterung der Probe #2125, wie der Vergleich der Stromdichten zeigt, deutlich kleiner als bei der Meßprobe #2136.

6.2.1.1.1 Wasserstoffoxidation

Um die Änderung des Kurvenverlaufs bei der Alterung der Proben zu quantifizieren, werden die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren mit dem Programm T_BILDER2 [81] berechnet. Die Arrhenius-Auftragungen der Stromdichten sowie die daraus erhaltenen Darstellungen der Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren gegen die Überspannung sind in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 dargestellt.

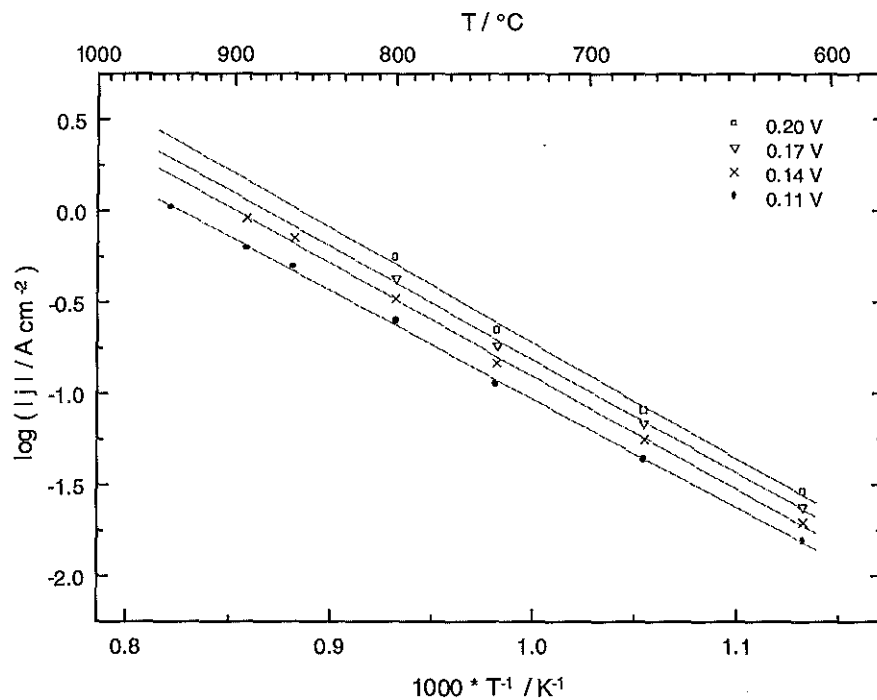


Abb. 6.5 Arrhenius-Darstellung für verschiedene anodische Überspannungen (Meßprobe #2125, Daten aus Abb. 6.3)

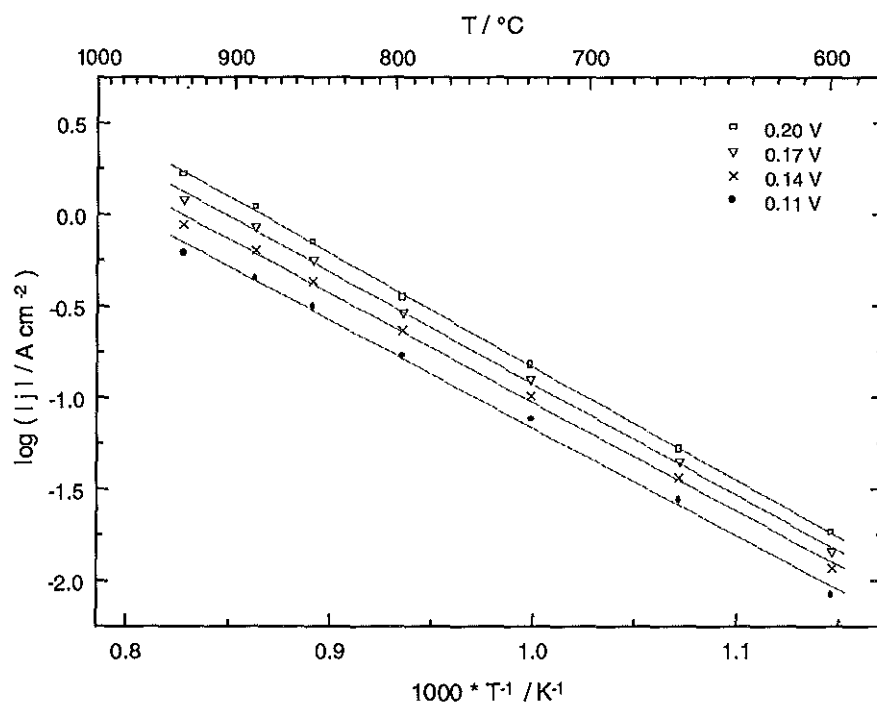


Abb. 6.6 Arrhenius-Darstellung für verschiedene anodische Überspannungen (Meßprobe #2136, Daten aus Abb. 6.4)

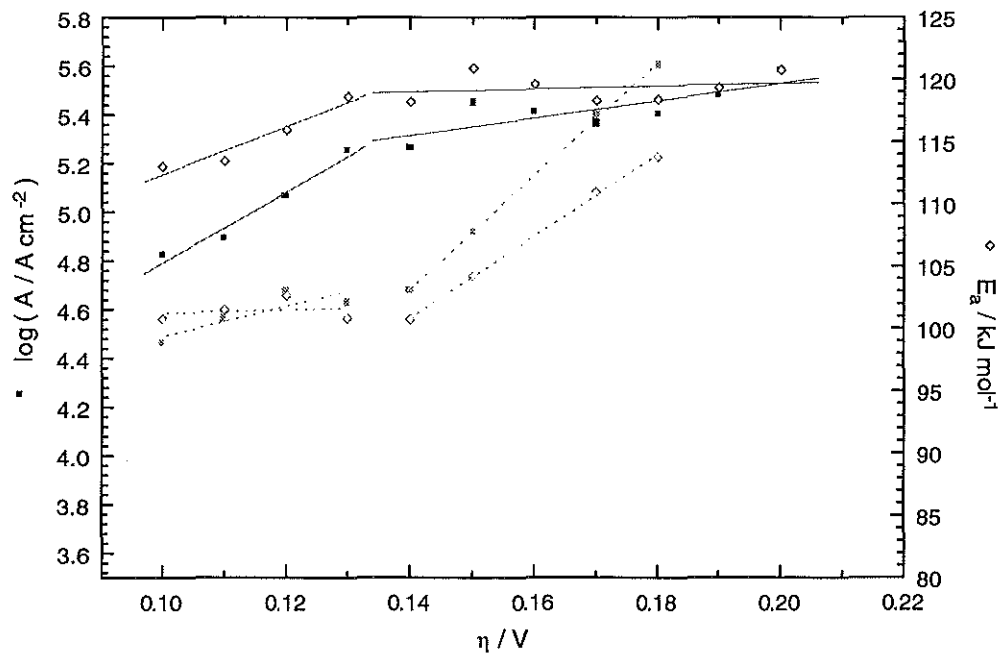


Abb. 6.7 Aktivierungsenergie E_a und prä-exponentieller Faktor A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2125, Daten aus Abb. 6.3). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.9 wieder

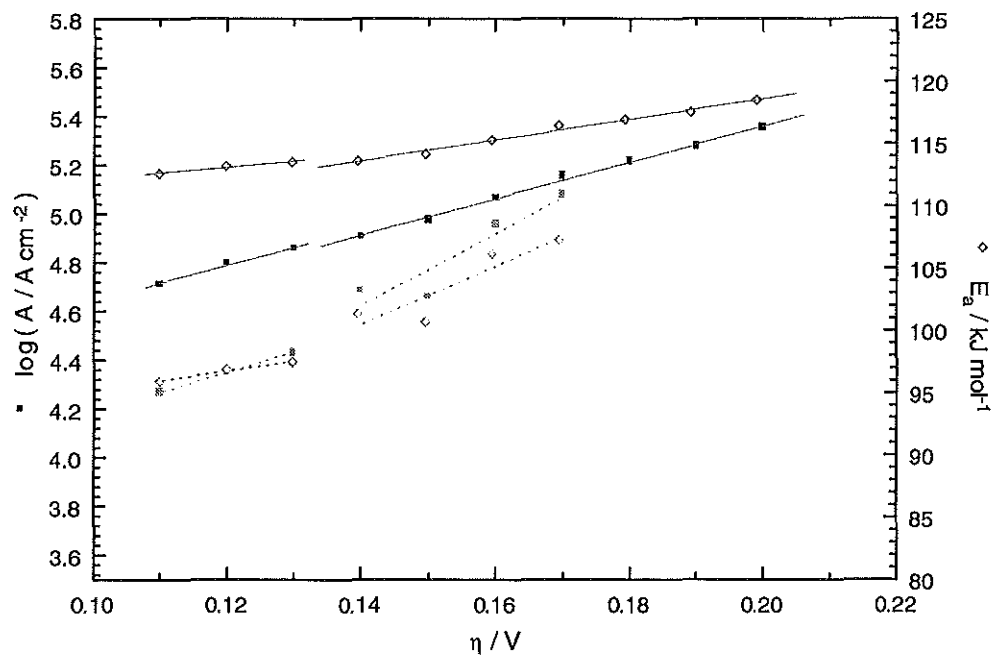


Abb. 6.8 Aktivierungsenergie E_a und prä-exponentieller Faktor A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2136, Daten aus Abb. 6.4). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.10 wieder

Die Auftragungen der Meßpunkte zeigen in den Arrhenius-Diagrammen der Abbildungen 6.5 und 6.6 für beide Proben über den gesamten Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit. Dieses Verhalten entspricht dem der ungealterten Proben, bei denen ebenfalls keine Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren mit der Temperatur gemessen wird (vgl. Abb. 5.7 und 5.8). Weiterhin ist zu erkennen, daß die Stromdichten bei den gealterten Proben kleiner als bei den ungealterten Proben sind, wobei die Abnahme bei tieferen Temperaturen größer wird.

Die Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren in Abhängigkeit von der Überspannung. Es wird deutlich, daß beide Kenndaten mit der Alterung ansteigen. Der Größen der Anstiege hängen von der Überspannung ab und liegen für die Aktivierungsenergie der Meßprobe #2125 zwischen 18 und 8 kJ/mol, während sie bei der Meßprobe #2136 mit Werten zwischen 13 und 10 kJ/mol im Schnitt etwas niedriger liegen. Die Aktivierungsenergien der stärker gealterten Probe #2136 liegen also im Mittel nicht höher als die der Meßprobe #2125. Auch für den prä-exponentiellen Faktor wird mit zunehmender Überspannung eine geringer werdende Differenz zwischen den Größen der Werte der ungealterten und gealterten Proben beobachtet. Oberhalb von 0.18 V scheint sich sogar eine Verkleinerung der prä-exponentiellen Faktoren mit der Alterung der Elektrode zu ergeben.

Sowohl für die Aktivierungsenergien als auch für die prä-exponentiellen Faktoren lassen sich, wie an den ungealterten Elektroden, zwei Überspannungsbereiche erkennen, die sich durch unterschiedliche Steigungen der Kenndaten mit der Überspannung auszeichnen. Im Bereich höherer Überspannungen sind diese Steigungen im Vergleich zu den ungealterten Proben kleiner. Dies führt zu einer entsprechenden Verringerung der Größe des Betrags der enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren (s. Tab. 6.1). Die Abnahme der Steigung der Geraden ist bei der Meßprobe #2136 weniger stark ausgeprägt, obwohl diese Probe, wie anhand der Strom-Überspannungskurven zu erkennen ist, deutlich stärker gealtert ist.

Die Änderung der Größe der prä-exponentiellen Faktoren mit der Überspannung läßt nach den Gleichungen (3.13) und (3.17) eine Änderung der anodischen Durchtrittsfaktoren α_a mit der Temperatur erwarten. Eine solche Änderung ist deutlich aus der Auftragung der Strom-Überspannungskurven bei verschiedenen Temperaturen (Abbildungen 6.3 und 6.4) zu erkennen. In den Abbildungen 6.9 und 6.10 sind die aus der Steigung der Tafel-Geraden berechneten Größen bei verschiedenen Temperaturen für beide Meßproben gegenübergestellt.

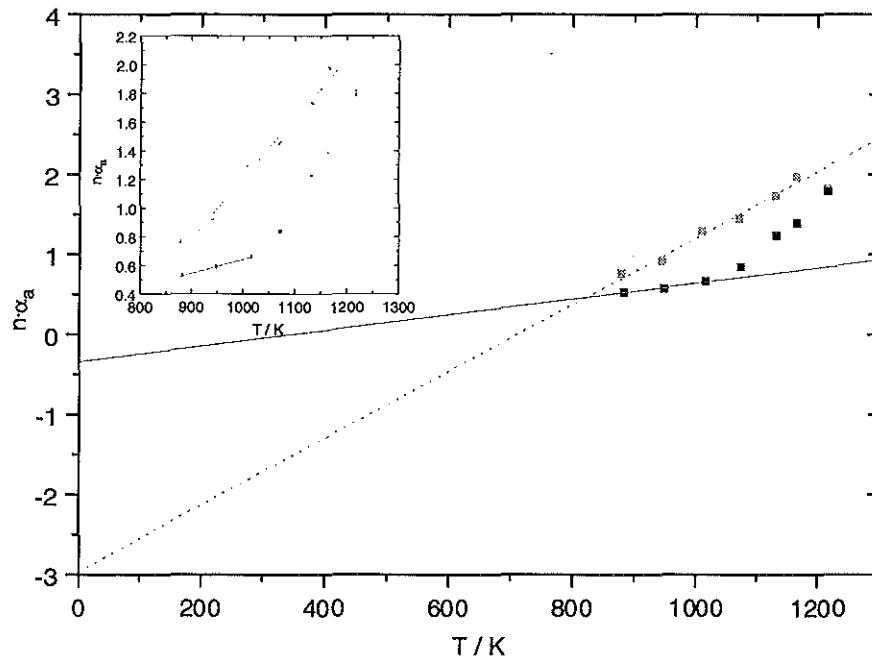


Abb. 6.9 Temperaturabhängigkeit des anodischen Durchtrittsfaktors α_a (Meßprobe #2125). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.11 wieder

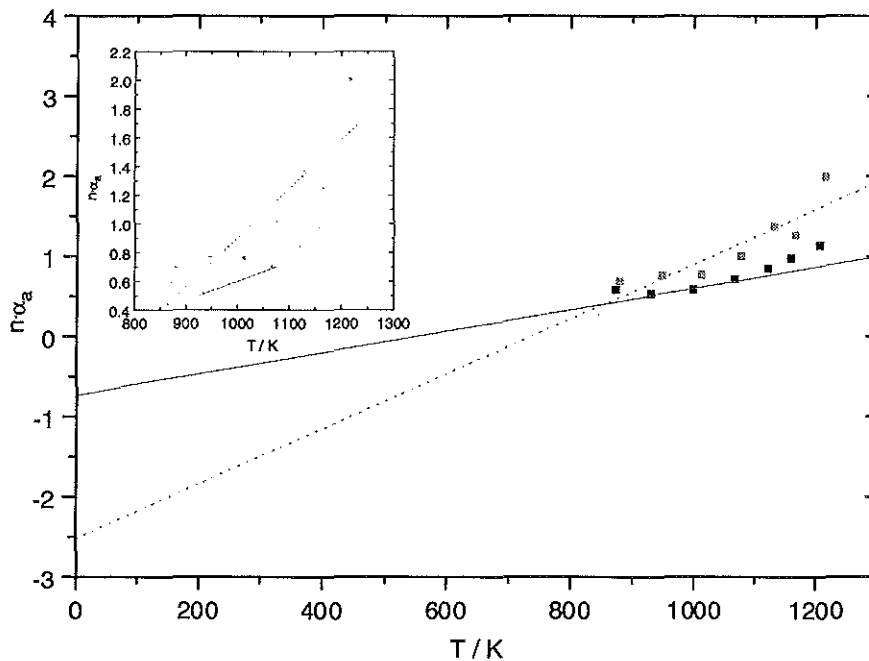


Abb. 6.10 Temperaturabhängigkeit des anodischen Durchtrittsfaktors α_a (Meßprobe #2136). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.12 wieder

Es ist das bereits in den Abbildungen 6.3 und 6.4 gezeigte Verhalten erkennbar, daß die anodischen Durchtrittsfaktoren stark mit der Temperatur ansteigen. Im Vergleich zu den Werten der ungealterten Proben, die durch die gepunkteten Linien wiedergegeben sind, liegen sie allgemein niedriger. Des weiteren zeigen die Werte im Gegensatz zu den ungealterten Proben bei höheren Temperaturen eine deutliche Krümmung im Kurvenverlauf. Ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Alterung und der Größe der Durchtrittsfaktoren liegt offenbar nicht vor. Die Krümmung der Kurven weist jedoch auf einen geänderten Reaktionsverlauf hin. Aus den Werten des unteren Temperaturbereichs, in dem ein linearer Verlauf der Durchtrittsfaktoren zu erkennen ist, werden mit den Gleichungen (3.13) bis (3.16) die enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren berechnet. Sie sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt und den aus den Steigungen der Aktivierungsenergien bzw. prä-exponentiellen Faktoren berechneten Größen gegenübergestellt.

Tab. 6.1 Enthalpische und entropische Durchtrittsfaktoren α der gealterten Meßproben aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a bzw. der prä-exponentiellen Faktoren A von der Überspannung η bzw. aus der Temperaturabhängigkeit der Durchtrittsfaktoren α

	$n\alpha_H^a$		$n\alpha_S^a/T$	
	$E_a = f(\eta)$	$\alpha(T \rightarrow 0 \text{ K})$	$A = f(\eta)$	$\alpha = f(T)$
Meßprobe #2125	-0.12	-0.34	$7.1 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$
Meßprobe #2136	-0.84	-0.73	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$

Die durch die beiden Auswerteverfahren unabhängig voneinander ermittelten enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren stimmen gut überein. Im Vergleich zu den ungealterten Nickel-Cermet-Elektroden (s. Tab. 5.1) werden ebenfalls negative enthalpische und positive entropische Durchtrittsfaktoren erhalten, die in der Gegenüberstellung betragsmäßig deutlich größer sind. Eine Korrelation mit der Stärke der Degradation der Elektroden ist wie bei den anodischen Durchtrittsfaktoren α_a nicht festzustellen.

6.2.1.1.2 Wasserstoffentwicklung

Zur Quantifizierung der Auswirkung der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden auf die Kinetik der Wasserstoffentwicklung werden - wie im vorigen Kapitel - die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren als kinetische Kenndaten der Temperaturabhängigkeit der Stromdichten berechnet. Die Arrhenius-Darstellungen werden in den Abbildungen 6.11 und 6.12 gezeigt. Die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren sind in den Abbildungen 6.13 bis 6.14 im Vergleich zu den Kenndaten der ungealterten Elektroden als Funktion der Überspannung dargestellt.

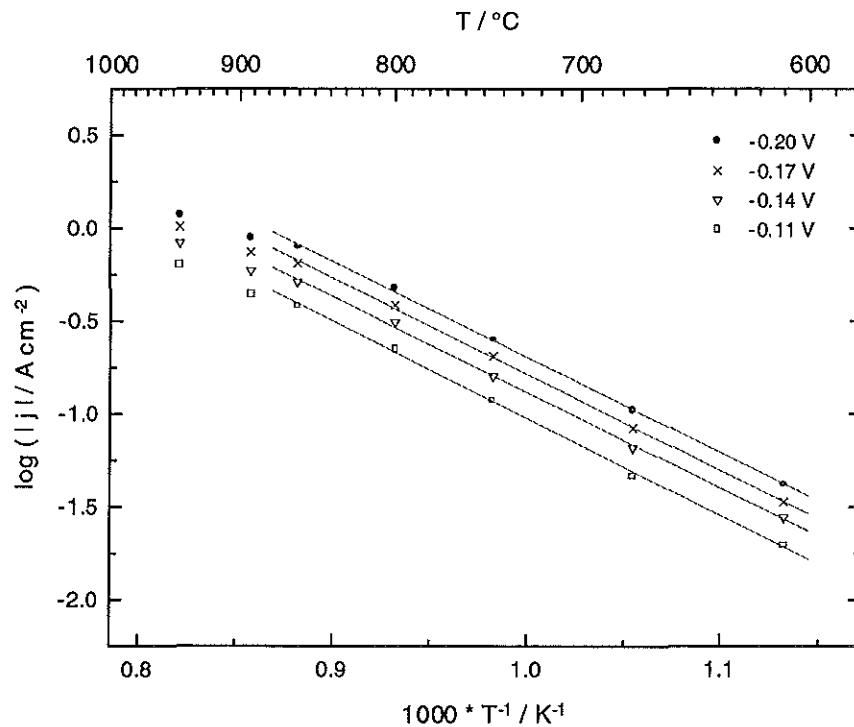


Abb. 6.11 Arrhenius-Darstellung für verschiedene anodische Überspannungen (Meßprobe #2125, Daten aus Abb. 6.3)

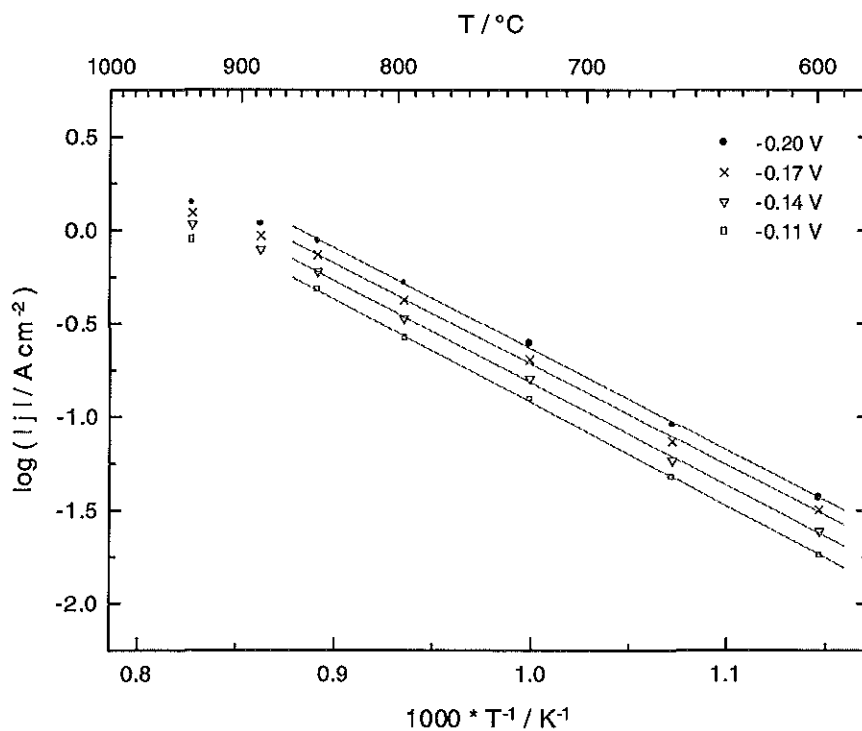


Abb. 6.12 Arrhenius-Darstellung für verschiedene anodische Überspannungen (Meßprobe #2136, Daten aus Abb. 6.4)

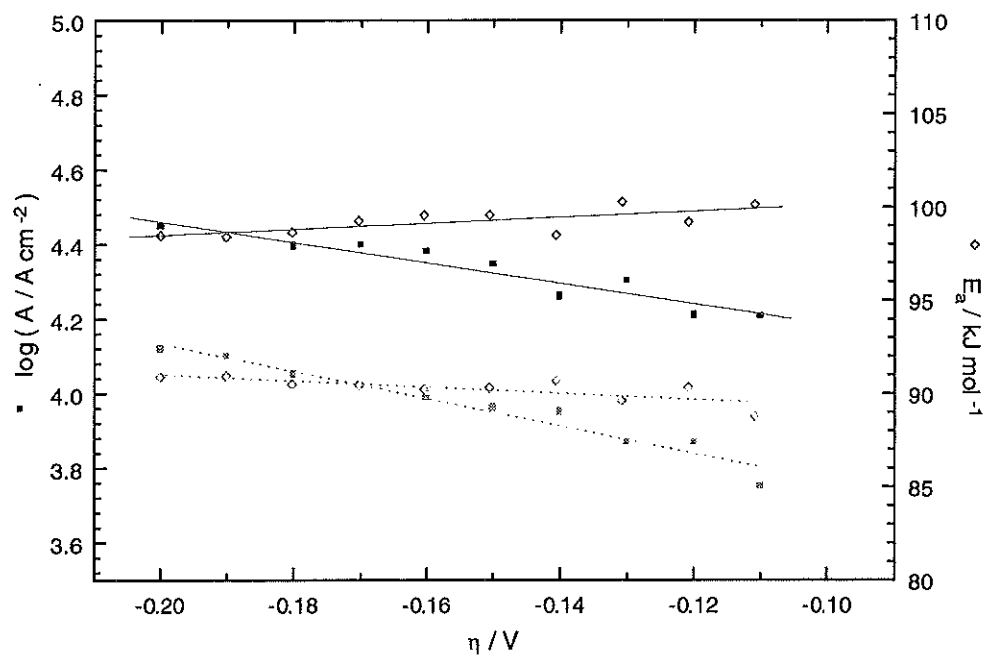


Abb. 6.13 Aktivierungsenergie E_a und prä-exponentieller Faktor A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2125, Daten aus Abb. 6.3). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.15 wieder

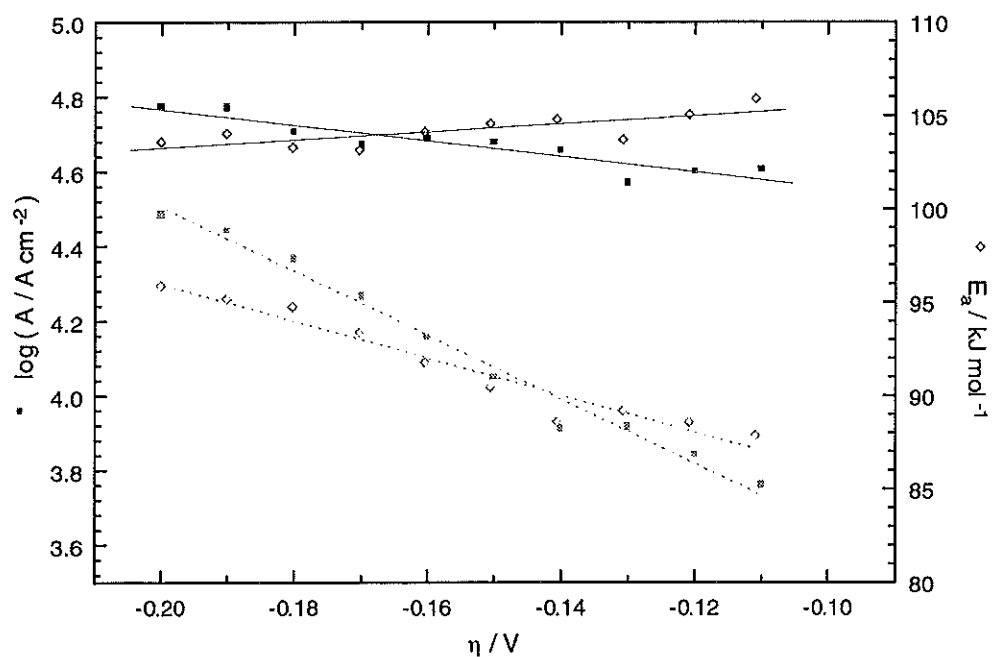


Abb. 6.14 Aktivierungsenergie E_a und prä-exponentieller Faktor A in Abhängigkeit von der Überspannung (Meßprobe #2136, Daten aus Abb. 6.4). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.16 wieder

Die Arrhenius-Auftragungen der Abbildungen 6.11 und 6.12 zeigen, daß unterhalb von 895 °C, wie bei den ungealterten Nickel-Cermet-Elektroden, eine lineare Abhängigkeit der Meßpunkte vorliegt. Oberhalb dieser Temperatur knicken die Kurven ab. Dieser Bereich wird daher, ebenso wie bei den ungealterten Elektroden, nicht in die Auswertung einbezogen. Im Vergleich zu den ungealterten Proben zeigt sich, daß die Stromdichten bei tieferen Temperaturen kleiner werden, während sie bei höheren Temperaturen nahezu konstant bleiben.

Die Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren sind den Abbildungen 6.13 und 6.14 den Kenndaten der ungealterten Elektroden gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß deren Größen im Vergleich zu den ungealterten Elektroden, insbesondere bei kleineren Überspannungen, deutlich ansteigen. Dieser Anstieg ist bei der stärker gealterten Meßprobe #2136 größer als bei der Probe #2125. So werden bei der mit 0.9 hPa Wasser gealterten Meßprobe #2136 um etwa 5 kJ/mol höhere Aktivierungsenergien als bei der Meßprobe #2125, die bei 0.6 hPa Wasser betrieben wurde, gemessen. Der Größenunterschied der Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren nimmt mit zunehmender Überspannung ab. Daher sind die Steigungen beider Kenndaten nach der Alterung bei beiden Proben kleiner. Die aus diesen Steigungen der Geraden berechneten enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren sind in Tab. 6.2 gezeigt.

Die Änderung des prä-exponentiellen Faktors mit der Überspannung läßt nach den Gleichungen (3.13) und (3.17) eine Änderung der Steigung der Tafel-Geraden bzw. der kathodischen Durchtrittsfaktoren α_k mit der Temperatur erwarten, die allerdings weniger stark als bei der Wasserstoffoxidation sein sollte. In den Abbildungen 6.15 und 6.16 sind die aus der Steigung der Tafel-Geraden berechneten Größen bei verschiedenen Temperaturen für beide Meßproben den Werten der ungealterten Proben gegenübergestellt.

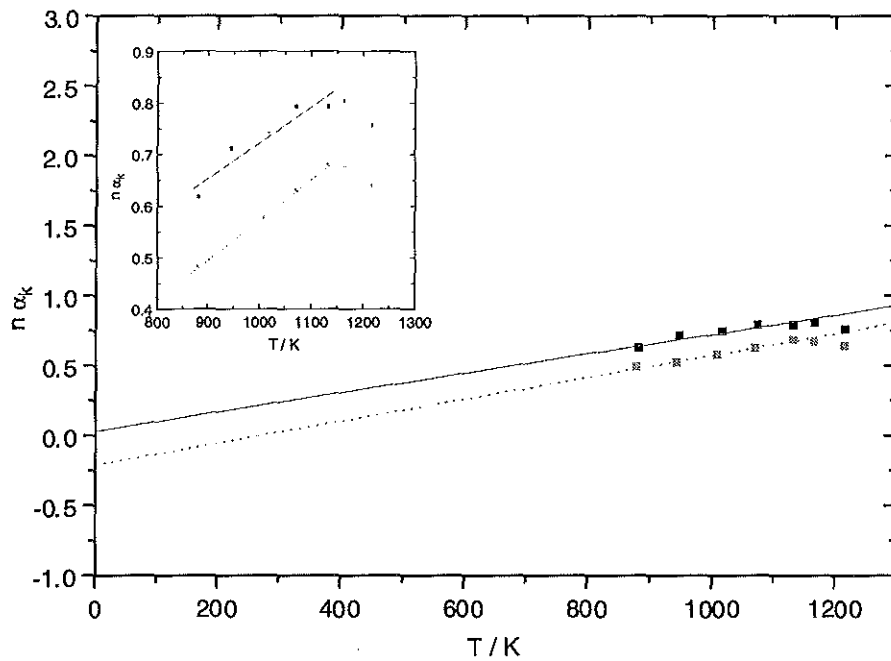


Abb. 6.15 Temperaturabhängigkeit des kathodischen Durchtrittsfaktors α_k (Meßprobe #2125). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.17 wieder

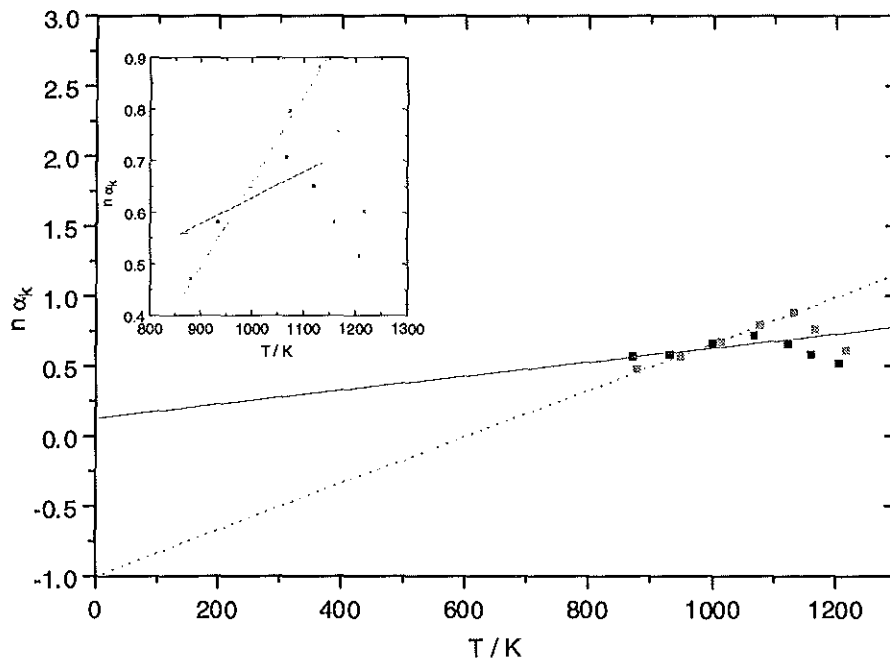


Abb. 6.16 Temperaturabhängigkeit des kathodischen Durchtrittsfaktors α_k (Meßprobe #2136). Die gepunkteten Linien geben zum Vergleich die ungealterten Werte aus Abb. 5.18 wieder

Abb. 6.15 zeigt, daß bei der Meßprobe #2125 die kathodischen Durchtrittsfaktoren α_k nach dem galvanostatischen Betrieb, d.h. mit der Alterung der Elektrode, ansteigen. Bei der stärker gealterten Probe #2136 in Abb. 6.16 findet man hingegen über fast den gesamten Temperaturbereich ein Absinken der Größen. Demnach ist bei der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden für der Änderung der Durchtrittsfaktoren α_k kein einheitliches Verhalten zu erkennen. Beim Vergleich der beiden gealterten Elektroden untereinander liegen die Durchtrittsfaktoren der Probe #2136 allerdings niedriger als die der Probe #2125.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der kathodischen Durchtrittsfaktoren ermittelten entropischen und enthalpischen Durchtrittsfaktoren sind in Tab. 6.2 zusammengefaßt und mit den entsprechenden Größen aus der Auswertung der Überspannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergien und der prä-exponentiellen Faktoren verglichen.

Tab. 6.2 Enthalpische und entropische Durchtrittsfaktoren α der gealterten Meßproben aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a bzw. der prä-exponentiellen Faktoren A von der Überspannung η bzw. aus der Temperaturabhängigkeit der Durchtrittsfaktoren α

	$n\alpha_H^k$		$n\alpha_S^k / T$	
	$E_a = f(\eta)$	$\alpha(T \rightarrow 0 \text{ K})$	$A = f(\eta)$	$\alpha = f(T)$
Meßprobe #2125	0.16	0.03	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$
Meßprobe #2136	0.22	0.13	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$

Die Tabelle verdeutlicht, daß durch die beiden Auswerteverfahren unabhängig voneinander ermittelten Werte gut übereinstimmen. Im Vergleich zu den ungealterten Proben (s. Tab. 5.4) sinkt der Betrag der Größen der enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren bei der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden ab. Für die enthalpischen Durchtrittsfaktoren resultieren im Gegensatz zu den ungealterten Proben positive Werte. Der Anstieg dieses Wertes scheint um so größer zu sein, je stärker die Degradation der Elektrode durch den Einfluß des Wasserdampfes fortschreitet.

6.2.1.2 Partialdruckabhängige Messungen

Neben der Temperaturabhängigkeit der Stromdichten können auch veränderte Partialdruckabhängigkeiten wichtige Hinweise auf Ursachen der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden geben.

Die Abbildungen 6.17 und 6.20 zeigen die an der Probe #2136 gemessene Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven nach der Alterung der Nickel-Cermet-Elektrode bei 945 °C und 740 °C.

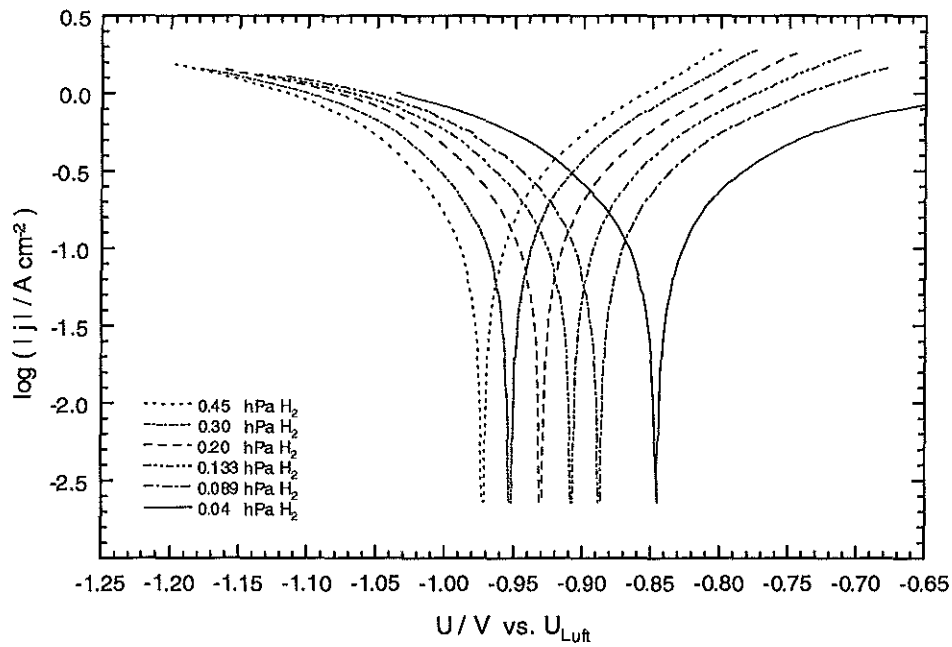


Abb. 6.17 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

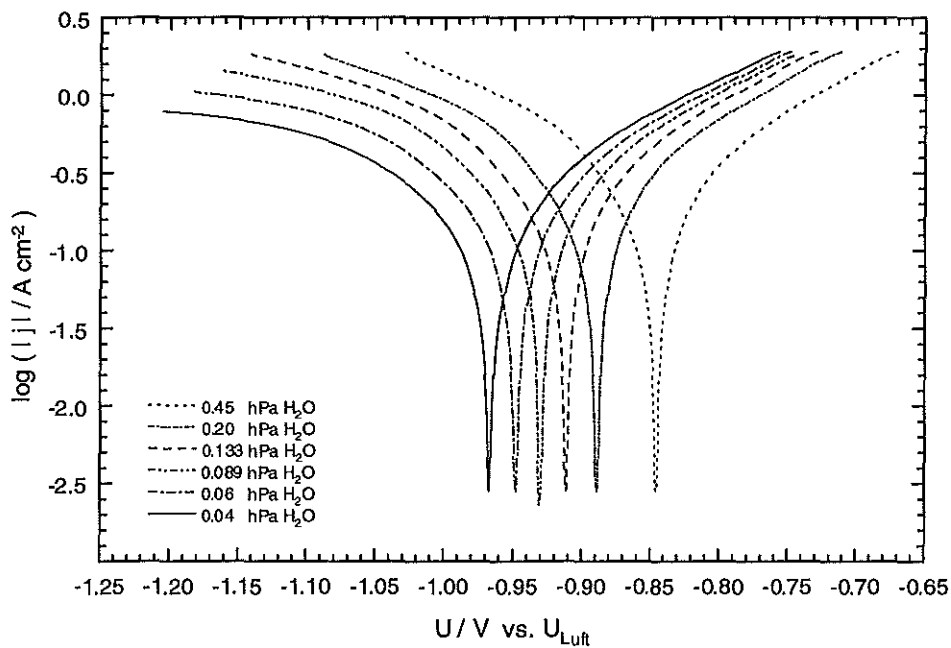


Abb. 6.18 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserpartialdrücke bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

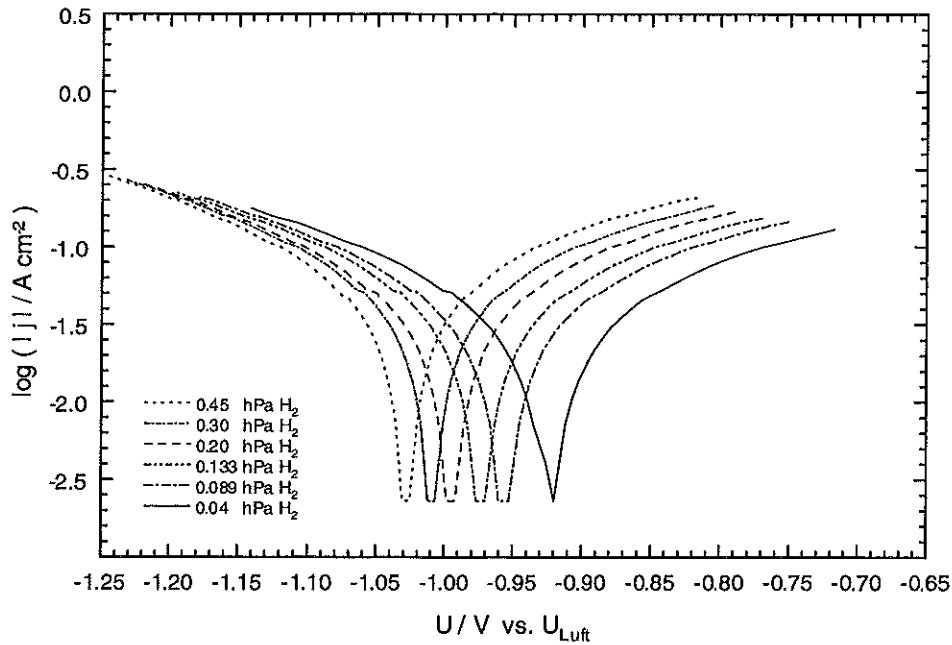


Abb. 6.19 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 740^\circ \text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

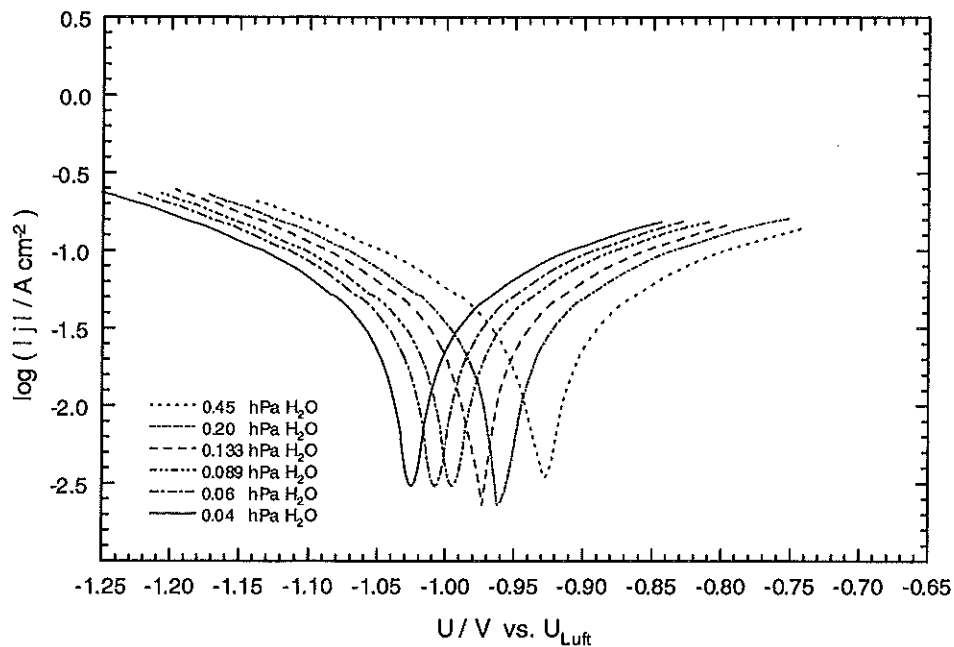


Abb. 6.20 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 740^\circ \text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2136)

Die Graphiken zeigen, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxidation mit dem Wasserstoffpartialdruck ansteigt. Die anodischen Halbbäste liegen bei tieferen Temperaturen enger beisammen. Dies weist, wie bei den ungealterten Elektroden, auf eine mit der

Temperatur absinkende Reaktionsordnung hin. Bei Erhöhung des Wasserpartialdrucks wird die Wasserstoffoxidation hingegen etwas verlangsamt.

Dagegen zeigt sich für die Wasserstoffentwicklung, daß die Stromdichte durch die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks nur wenig beeinflusst wird, während sie bei Anhebung des Wasserpartialdrucks deutlich ansteigt. Die Änderung der Wasserpartialdrücke übt bei höheren Temperaturen einen stärkeren Einfluß auf die Stromdichte als bei tieferen Temperaturen aus. Dagegen scheint die Reaktionsordnung von Wasserstoff durch eine Temperaturänderung nicht beeinflusst zu werden. Qualitativ zeigen sich im Vergleich zu den ungealterten Proben nach der Alterung der Elektroden keine Änderungen in den Partialdruckabhängigkeiten. Deutlich zu erkennen ist nur, daß die Stromdichten der Wasserstoffoxidation und -entwicklung bei gleicher Überspannung absinken.

Um den möglichen Einfluß der Elektrodenalterung auf die Partialdruckabhängigkeiten der Stromdichte zu quantifizieren, werden die Reaktionsordnungen bei verschiedenen Temperaturen für die beiden gealterten Meßproben #2125 und #2136 berechnet und mit den Kenndaten der ungealterten Elektroden verglichen. Die Abbildungen 6.21 bis 6.24 zeigen die Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser für die Wasserstoffoxidation bzw. -entwicklung im Temperaturbereich zwischen 945 und 605 °C im Vergleich zu den Werten an den ungealterten Elektroden.

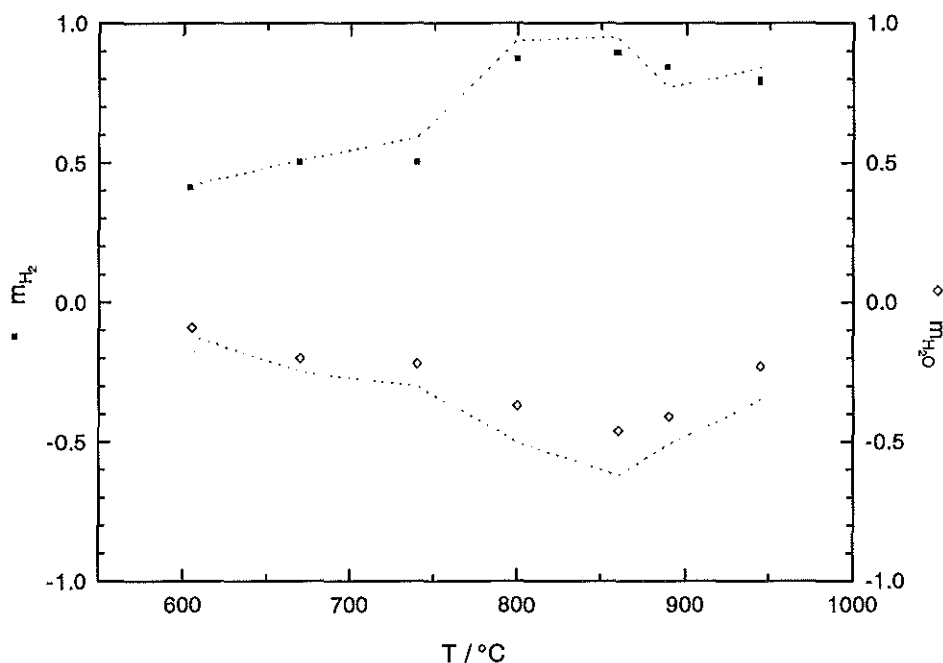


Abb. 6.21 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser im Bereich der Wasserstoffoxidation bei $U = -0.83$ V (vs. U_{Luft}) in Abhängigkeit von der Temperatur (Meßprobe #2125). Die gepunkteten Linien zeigen die entsprechenden Werte der ungealterten Elektrode (Abb. 5.32)

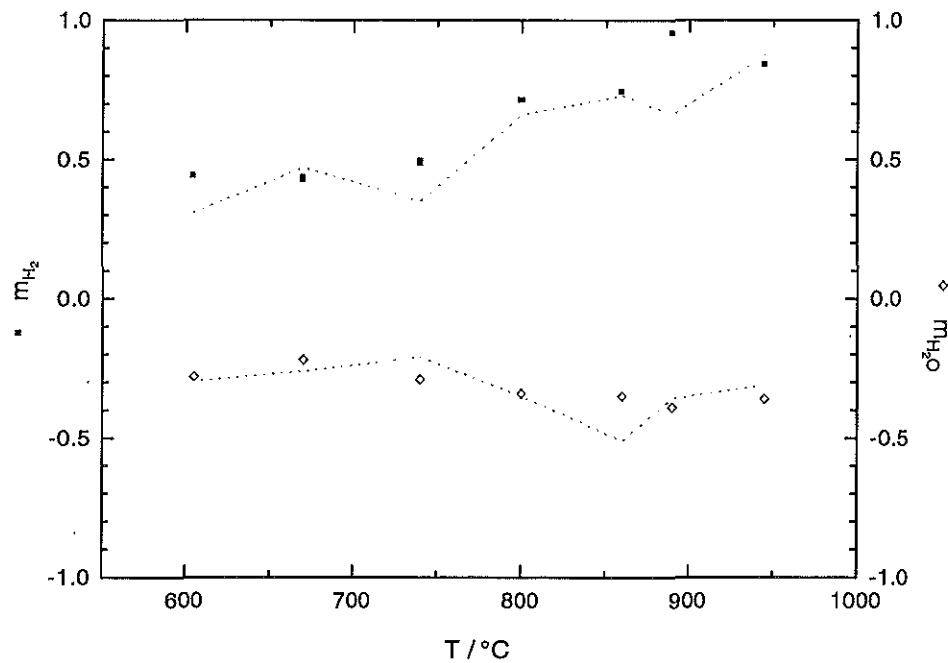


Abb. 6.22 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser im Bereich der Wasserstoffoxidation bei $U = -0.83$ V (vs. U_{Luft}) in Abhängigkeit von der Temperatur (Meßprobe #2136). Die gepunkteten Linien zeigen die entsprechenden Werte der ungealterten Elektrode (Abb. 5.31)

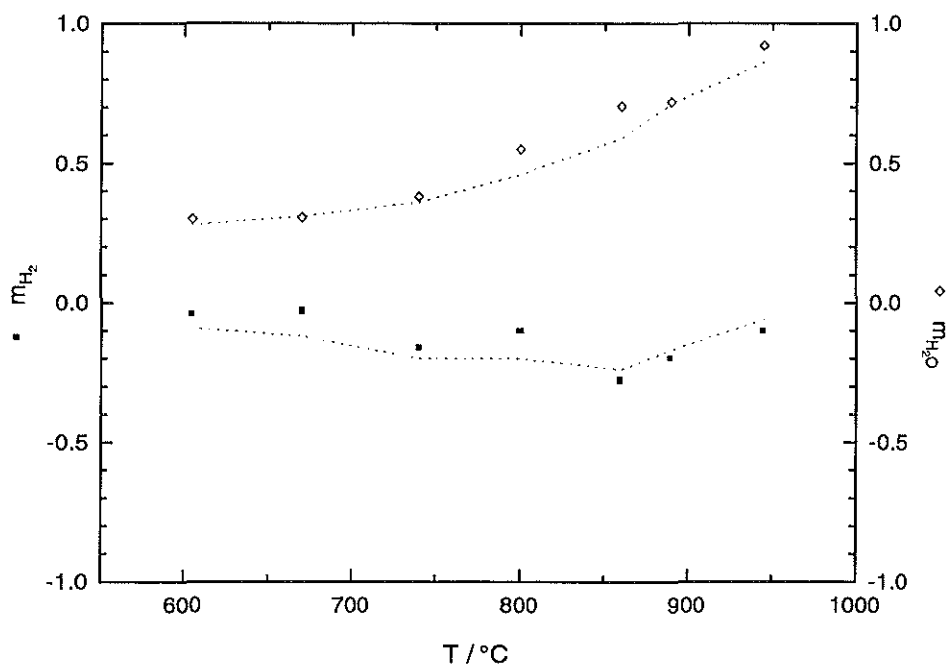


Abb. 6.23 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser im Bereich der Wasserstoffentwicklung bei $U = -1.15$ V (vs. U_{Luft}) in Abhängigkeit von der Temperatur (Meßprobe #2125). Die gepunkteten Linien zeigen die entsprechenden Werte der ungealterten Elektrode (Abb. 5.42)

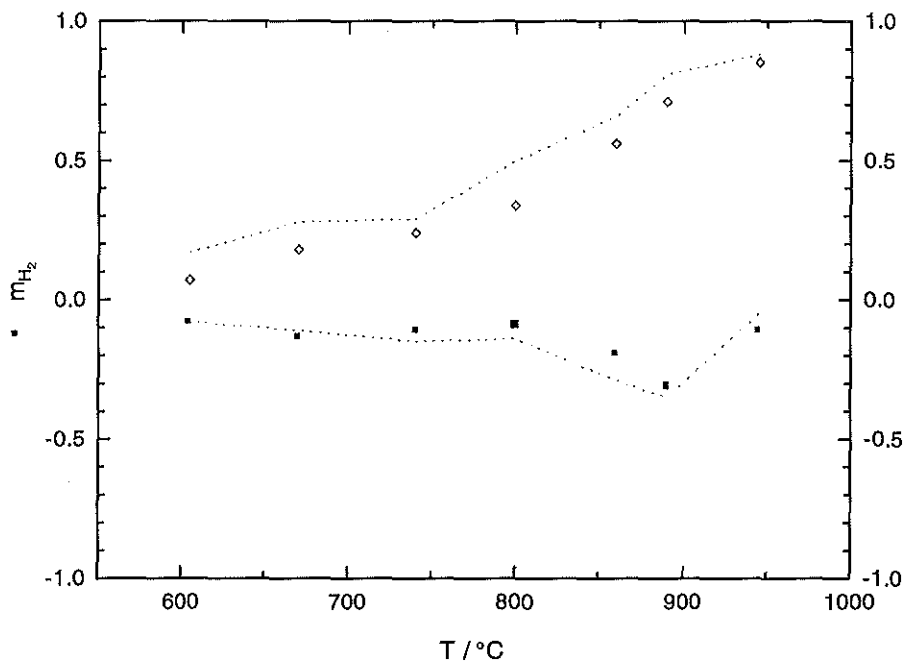


Abb. 6.24 Reaktionsordnungen von Wasserstoff und Wasser im Bereich der Wasserstoffentwicklung bei $U = -1.15$ V (vs. U_{Luft}) in Abhängigkeit von der Temperatur (Meßprobe #2136). Die gepunkteten Linien zeigen die entsprechenden Werte der ungealterten Elektrode (Abb. 5.41)

Die Abbildungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den Kenndaten der gealterten und der ungealterten Elektroden. Die geringen Abweichungen zwischen den gepunkteten Linien der ungealterten Elektrode und den gealterten Kenndaten liegen in der Größe des Meßfehlers. Damit bestätigt sich das schon aus den Strom-Überspannungskurven qualitativ ersichtliche Verhalten, daß sich die Reaktionsordnungen nach der Alterung der Elektrode durch hohe Wasserdampfpartialdrücke nicht voneinander unterscheiden.

6.2.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus dem Vergleich der Spannungs-Zeit-Verläufe der Abbildungen 6.1 und 6.2 wird deutlich, daß der Anstieg der Überspannung innerhalb der $3\frac{1}{2}$ -wöchigen galvanostatischen Belastung an der unter einem Wasserpartialdruck von 0.9 hPa betriebenen Elektrode #2136 mit 10 mV doppelt so hoch wie an der Meßprobe #2125 ist, die unter einem Wasserpartialdruck von 0.6 hPa betrieben wird. Bei der anschließenden elektrochemischen Charakterisierung der Elektroden zeigt sich anhand des Vergleichs der Strom-Überspannungskurven, daß bei der unter dem höheren Wasserpartialdruck betriebenen Probe #2136 bei gleicher Überspannung eine stärkere Abnahme der Stromdichten als bei der Meßprobe #2125 zu verzeichnen ist. Dies zeigt, daß die Geschwindigkeit der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden mit der Erhöhung des Wasserpartialdrucks ansteigt.

Aus der Analyse der Strom-Überspannungskurven wird ersichtlich, daß nach der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden sowohl für die Wasserstoffentwicklung als auch für die Wasserstoffoxidation höhere Aktivierungsenergien und prä-exponentielle Faktoren gemessen werden. Auffällig ist die Tatsache, daß die Änderung der Kenndaten nicht mit der Stärke der Degradation, d.h. der Größe der Abnahme der Stromdichte korreliert werden kann. Dies liegt offenbar daran, daß sich die Geschwindigkeit mehrerer Elementarschritte verändert und damit die scheinbaren Kenndaten der Brutto-Reaktion komplex beeinflussen.

Dagegen bleiben die Reaktionsordnungen bei allen Temperaturen konstant. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Art und Anzahl der den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten vor- und nachgelagerten Gleichgewichtsreaktionen unverändert bleiben. Ebenso sollten die Art und Anzahl der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Brutto-Reaktion gleich bleiben. Dies schließt die Veränderung der Aktivierungsenergie dieser Schritte aus. Vielmehr werden die Elementarreaktionen, die die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, durch die Alterung bei allen Temperaturen gleichmäßig stark beeinflusst. Da die gemessenen Stromdichten nach der Alterung kleiner werden, muß sich jedoch die Geschwindigkeit einzelner Elementarschritte der Brutto-Reaktion verlangsamen. Daher sollten sich bei der Alterung die prä-exponentiellen Faktoren der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte verkleinern. Ist kein einzelner Elementarschritt geschwindigkeitsbestimmend, so läßt sich daraus nicht schließen, daß auch der scheinbare prä-exponentielle Faktor kleiner werden muß. Vielmehr besteht trotz des beobachteten Anstiegs der Größe des prä-exponentiellen Faktors mit der Degradation der Elektrode die Möglichkeit, daß die Alterung durch die Abnahme der aktiven Elektrodenoberfläche durch eine Änderung der Mikrostruktur der Elektrode hervorgerufen wird.

Wie aus den Diskussionen aus Kap. 5 hervorgeht, handelt es sich bei den langsameren Elementarschritten um die Ladungsdurchtrittsreaktion am Nickel und um die Reaktion der gebildeten Protonen mit den Oxid-Ionen aus dem Festelektrolyten. Die dissoziative Adsorption bzw. assoziative Desorption von Wasserstoff auf der Nickel-Oberfläche ist offenbar sehr schnell. Daher verlangsamen sich bei der Alterung der Elektrode vor allem die Geschwindigkeiten potentialabhängiger Reaktionen. Aus diesem Grund ist die deutliche Änderung der Temperaturabhängigkeit der anodischen und kathodischen Durchtrittsfaktoren zu beobachten. Die Durchtrittsfaktoren werden bei der Wasserstoffoxidation mit der Alterung kleiner, während sie sich im Bereich der Wasserstoffentwicklung zwar deutlich verändern, jedoch kein eindeutiger Trend zu erkennen ist. Bei den ungealterten Proben besteht über einen großen Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit mit der Temperatur. Diese ist bei den gealterten Proben nur noch im unteren Temperaturbereich zu beobachten.

Der in Kap. 5.4.1 vorgeschlagene Reaktionsmechanismus enthält drei potentialabhängige Reaktionen. Wie aus den Tabellen 5.9 und 5.10 hervorgeht, unterscheiden sich diese vor allem in der Größe ihrer Aktivierungsenergien. So werden für die Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten der Ladungsdurchtrittsreaktion am Nickel im Mittel

Aktivierungsenergien von 143 kJ/mol für die Oxidation bzw. 117 kJ/mol für die Reduktion berechnet. Dagegen liegen die berechneten Aktivierungsenergien der Reaktion am Ceroxid mit Werten zwischen 60 und 44 kJ/mol für die Wasserstoffoxidation bzw. 67 und 48 kJ/mol für die Wasserstoffentwicklung deutlich niedriger. Nun wird bei beiden Meßproben ein Anstieg der scheinbaren Aktivierungsenergien mit der Alterung beobachtet. Dies läßt sich durch die Annahme, daß die Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden vor allem durch eine Verlangsamung des Ladungsdurchtritts am Nickel verursacht wird, zwanglos begründen. Da sich bei der Alterung, wie oben ausgeführt, der prä-exponentielle Faktor der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarschritte verkleinern sollte, liegt eine mögliche Ursache der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden eine Verkürzung der Länge der Dreiphasengrenzlinie.

6.2.2 Impedanzspektren

In Abb. 6.25 sind die Impedanzspektren der gealterten Meßprobe #2136 in Abhängigkeit von der Temperatur gegenübergestellt.

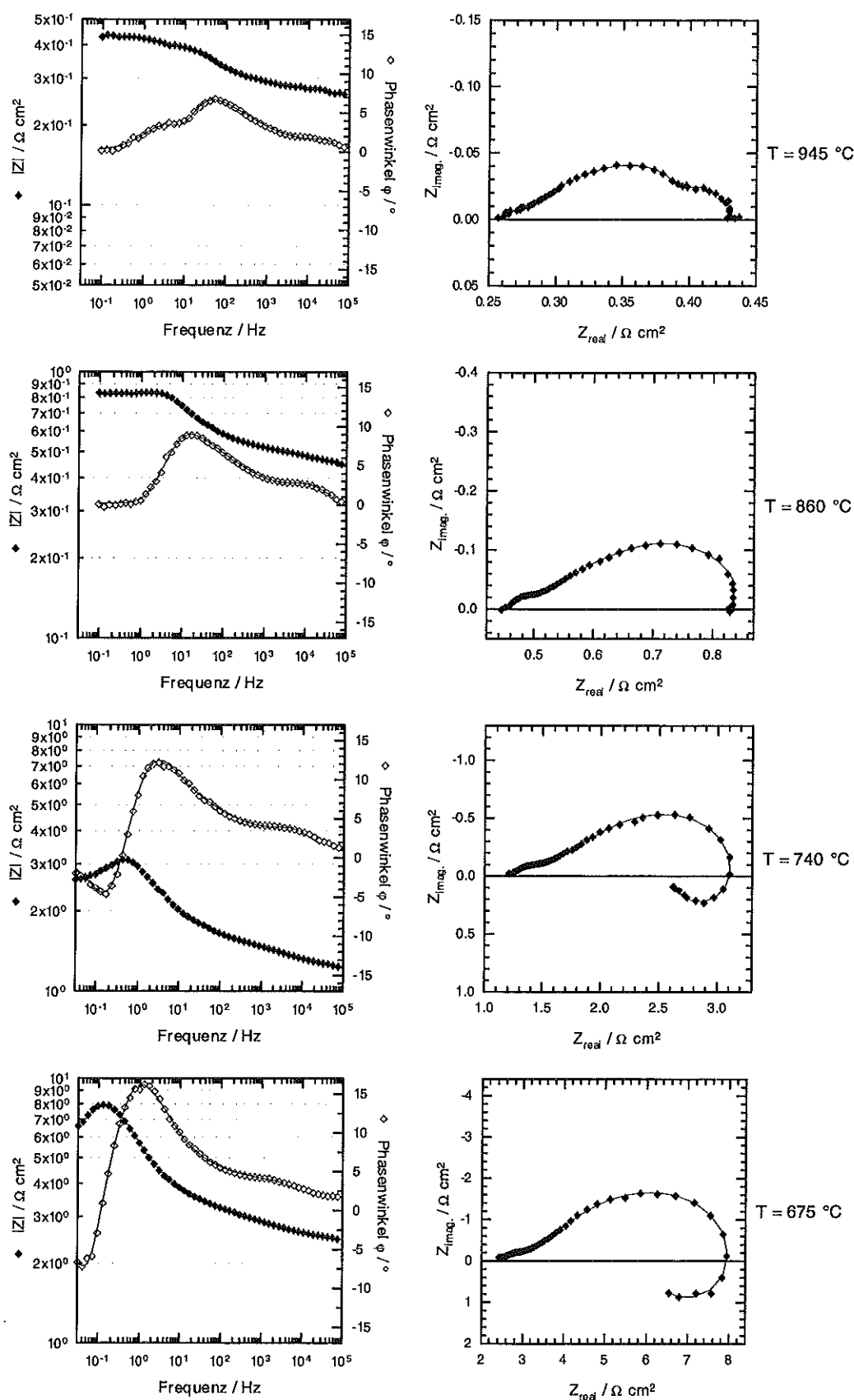


Abb. 6.25 Bode- und Nyquist-Darstellung von Impedanzspektren der gealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2136 bei $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$ bei verschiedenen Temperaturen am Gleichgewichtspotential der Zelle. Die durchgezogenen Linien resultieren aus der Simulation mit dem Ersatzschaltbild aus Abb. 5.45

Man erkennt in den Spektren bei hohen Temperaturen drei Zeitkonstanten. In der Anpassung mit dem Ersatzschaltbild aus Abb. 5.45 zeigt sich, daß im Spektrum der vierte induktive, niederfrequente Prozeß des parallelen Reaktionswegs bereits enthalten ist. Die mit dem Ersatzschaltbild berechneten Spektren sind in der Abbildung als durchgezogene Linien wiedergegeben. Zu tiefen Temperaturen nimmt die Größe des Hochfrequenzwiderstands und des Polarisationswiderstands zu. Gleichzeitig verschieben sich die Scheitelpunktfrequenzen der einzelnen Prozesse zu niedrigeren Werten. Zudem wird der Beitrag des induktiven Anteils höher. Dies weist auf die Verlagerung des Reaktionsablaufs über die Ceroxid-Oberfläche hin. Damit zeigt sich das gleiche Temperaturverhalten wie bei den ungealterten Nickel-Cermet-Elektroden (vgl. Abb. 5.43).

Um festzustellen, ob sich die Zeitkonstanten der Prozesse mit der Alterung der Elektroden verschieben, sind in den Abbildungen 6.26 und 6.27 die Spektren der gealterten und ungealterten Meßproben #2125 bzw. #2136 bei 945 °C gegenübergestellt.

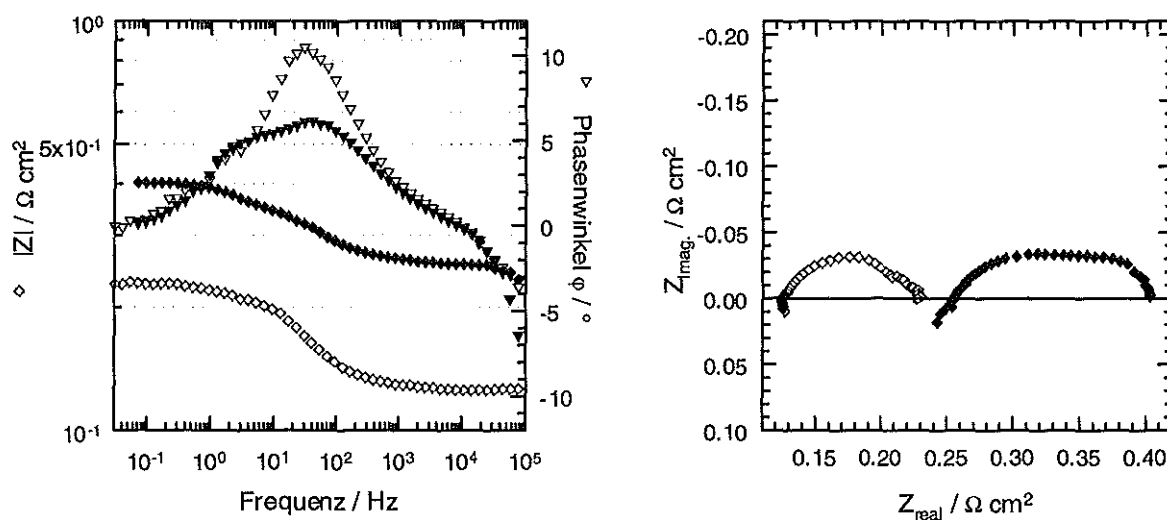


Abb. 6.26 Änderung der Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode mit der Alterung der Meßprobe #2125 am Gleichgewichtspotential ($T = 945\text{ °C}$, $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711\text{ hPa}$). Die gefüllten Symbole geben die Impedanzen der gealterten Elektrode wieder

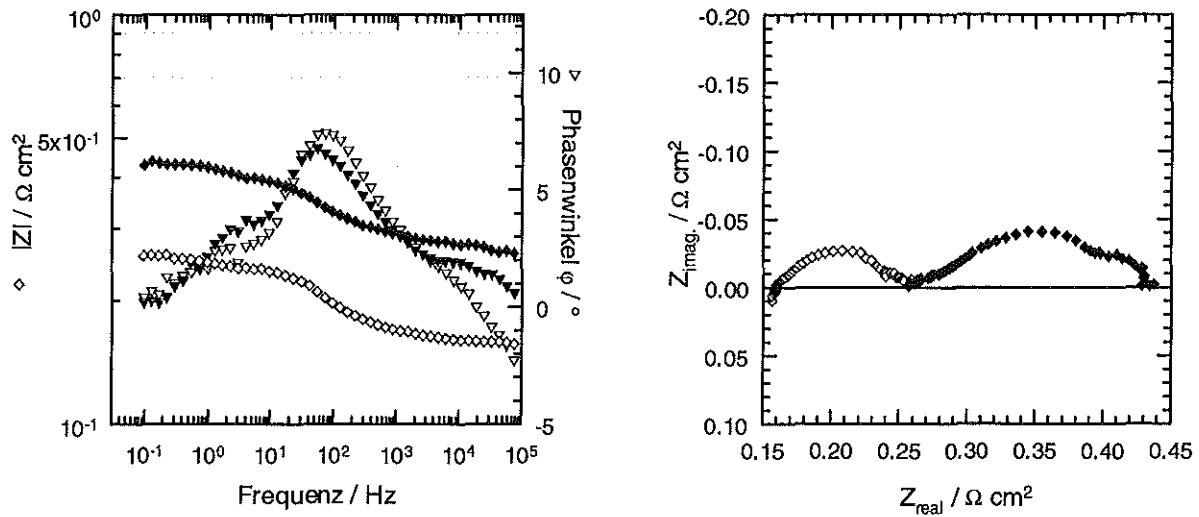


Abb. 6.27 Änderung der Impedanzspektren der Nickel-Cermet-Elektrode mit der Alterung der Meßprobe #2136 am Gleichgewichtspotential ($T = 945\text{ °C}$, $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711\text{ hPa}$). Die gefüllten Symbole geben die Impedanzen der gealterten Elektrode wieder

Die Gegenüberstellung der Impedanzspektren der gealterten und ungealterten Meßproben #2125 und #2136 zeigt, daß sich bei der Alterung die Zeitkonstanten der mittelfrequenten Elektrodenprozesse verschieben. Ein ähnliches Verhalten wurde in Kap. 4 bereits bei der Kontaktierung einer zuvor nicht betriebenen Nickel-Cermet-Elektrode mit einem Nickel-Netz beobachtet. Hier zeigte sich, daß möglicherweise die Veränderung der Mikrostruktur der Elektrode zu einer solchen Verschiebung führt.

Neben der Verschiebung der Zeitkonstanten ist eine deutliche Zunahme der Kontakt- und Polarisationswiderstände zu erkennen. Die Polarisationswiderstände steigen bei der Meßprobe #2125 von 0.105 auf $0.145\text{ }\Omega\text{cm}^2$ um 38 % an, während bei der stärker gealterten Probe #2136 ein Anstieg von 0.10 auf $0.18\text{ }\Omega\text{cm}^2$ um 80 % zu verzeichnen ist. Im Vergleich dazu findet man in den Spannungs-Zeit-Verläufen der Abbildungen 6.1 und 6.2 einen Anstieg der gemessenen Überspannungen an den Nickel-Cermet-Elektroden von 50 bzw. 100 %. Diese Werte liegen um 10 bzw. 20 % höher als am Ruhepotential, da sich die Alterung der Elektroden, wie die Strom-Überspannungskurven zeigen, im Bereich der Wasserstoffoxidation deutlicher auswirkt. Aus beiden Messungen ergibt sich jedoch für die Meßprobe #2136 eine doppelt so starke Alterung wie bei der Meßprobe #2125.

Der Kontaktwiderstand steigt bei der Meßprobe #2125 um $0.125\text{ }\Omega\text{cm}^2$ und bei der Probe #2136 um $0.10\text{ }\Omega\text{cm}^2$ an. Die Höhe des Anstiegs ist offenbar nicht mit der Größe des Wasserpartialdrucks bzw. der Stärke der Alterung gekoppelt, da die Vergrößerung an der Meßprobe #2136 kleiner ist. Außerdem liegt keine Korrelation mit dem Anstieg des Polarisationswiderstands vor. Da der Kontaktwiderstand außerdem deutlich weniger als bei

der Kontaktierung mit einem Platin-Netz ansteigt, bei der innerhalb von 6 Tagen ein Anstieg um $0.22 \Omega\text{cm}^2$ (s. Abb. 4.2), also um den doppelten Betrag gemessen wird, kann angenommen werden, daß ein Verlust der Querleitfähigkeit nicht die Ursache der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden darstellt.

Um zu untersuchen, wie die sich einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes der Abb. 5.45 durch die Alterung der Elektroden verändern, sind in den folgenden Tabellen die aus der Anpassung der Spektren berechneten Größen für beide Meßproben dargestellt.

Tab. 6.3 Aktivierungsenergien und Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren für die Elemente des Ersatzschaltbildes aus den Impedanzspektren der Meßprobe #2136 (Abb. 6.25) bei $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$ am Ruhepotential der Zelle

	$R_{\text{HF}} / \Omega\text{cm}^2$	$C_{\text{DL}} / \text{F cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	$R_{\text{CPE1}} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(\text{CPE1})} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_{\text{CPE2}} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(\text{CPE2})} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	L_2 / Hcm^2
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	85	-9	96	130	-38	96	-56	96	300
log A	-4.3	-3.6	-0.9	-0.4	-1.2	0.1	-0.8	0.0	-1.0

Tab. 6.4 Aktivierungsenergien und Logarithmen der prä-exponentiellen Faktoren für die Elemente des Ersatzschaltbildes aus den Impedanzspektren der Meßprobe #2125 bei $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$, $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$ am Ruhepotential der Zelle

	$R_{\text{HF}} / \Omega\text{cm}^2$	$C_{\text{DL}} / \text{F cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	$R_{\text{CPE1}} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(\text{CPE1})} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_{\text{CPE2}} / \Omega\text{cm}^2$	$Y_{0(\text{CPE2})} / \Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$	$R_1 / \Omega\text{cm}^2$	L_2 / Hcm^2
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	84	-19	110	178	-31	65	-41	59	123
log A	-4.2	-2.5	-1.3	-1.1	-0.9	0.1	-0.3	0.1	0.2

Im Vergleich mit den Ergebnissen der ungealterten Elektroden aus den Tabellen 5.7 und 5.8 zeigt sich bei den beiden Meßproben eine unregelmäßige Veränderung der Aktivierungsenergien der Elemente des Ersatzschaltbildes, die die Elektrodenreaktion beschreiben. Dieses Ergebnis gibt Anlaß zu der Annahme, daß die Widerstände und CPE-Elemente nicht einzelnen Elektrodenprozessen zugeordnet werden können, sondern vielmehr komplex von mehreren Elementarschritten bzw. Oberflächenbedeckungen beeinflusst werden. Eine Ausnahme stellt die parallel geschaltete Doppelschichtkapazität C_{DL} dar, da deren Größe nach dem Modell in Kap. 5.3.1 von den chemisorbierten Reaktionszwischenprodukten der faradayschen Reaktion nicht beeinflusst wird. Da sich bei einer Änderung der Mikrostruktur durch Sintern oder den Transport von Nickel (s. Kap. 2.3) die Kontaktfläche Metall/Elektrolyt

verkleinert, ist mit einer Abnahme der Doppelschichtkapazität proportional zur Vergrößerung der Mikrostruktur zu rechnen. Bei dem Vergleich der prä-exponentiellen Faktoren der ungealterten und gealterten Elektroden läßt sich an der Meßprobe #2125 eine Verkleinerung der Kapazität um den Faktor 2 und bei der Meßprobe #2136 um den Faktor 2.5 feststellen. Dieses Ergebnis gibt - ergänzend zur Verschiebung der Zeitkonstanten - einen weiteren Hinweis darauf, daß sich die Mikrostruktur der Elektrode bei der Alterung durch Wasserdampf ändert. Dieses Ergebnis widerspricht nicht den aus der Interpretation der Temperatur- und Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven gezogenen Schlußfolgerungen.

Die Interpretation der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren weist darauf hin, daß sich die Mikrostruktur der Nickel-Cermet-Elektroden bei der Alterung durch erhöhte Wasserdampfpartialdrücke ändert. Diese Änderung führt offenbar zu einer Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie, wodurch die Ladungsdurchtrittsreaktion am Nickel verlangsamt wird. Diese Vermutung soll durch die Berechnung der Strom-Überspannungskurven der degradierten Elektroden überprüft werden.

6.2.3 Simulation der Strom-Spannungskurven und Impedanzspektren mit KINFIT

In diesem Kapitel werden die Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der gealterten Meßproben über die Lösung des Differentialgleichungssystems des Reaktionsmechanismus, wie bei den ungealterten Proben, simuliert. Auf diesem Weg soll die aus der Interpretation der Messungen im vorigen Kapitel gezogene Schlußfolgerung, daß die Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden auf einer Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie beruhen kann, überprüft werden.

Veränderungen der aktiven inneren Elektrodenoberflächen beeinflussen die Größen der maximalen Oberflächenkonzentrationen Γ , da diese sich auf die geometrische Elektrodenoberfläche beziehen. Daher sollte im vorliegenden Fall die Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie die Verkleinerung der maximalen Oberflächenkonzentration Γ_2 bewirken. Zur Anpassung der Berechnungen an die Meßkurven werden in den Geschwindigkeitsgleichungen des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.1)-(5.5)) alle maximalen Oberflächenkonzentrationen Γ neu berechnet, da bei einer Veränderung der Länge der Dreiphasengrenzlinie anzunehmen ist, daß sich auch die Größen der anderen Oberflächen ändern. Die Geschwindigkeitskonstanten und Durchtrittsfaktoren werden bei der Anpassung der Lösung des Differentialgleichungssystems konstant gehalten. Die Ergebnisse dieser Berechnungen werden in den folgenden Kapiteln gezeigt.

6.2.3.1 Temperaturabhängige Messungen

Die Abbildungen 6.28 und 6.29 zeigen die Anpassung der Strom-Überspannungskurven der gealterten Nickel-Cermet-Elektroden der Meßprobe 2125 bzw. #2136 mit den Geschwindigkeitskonstanten und Durchtrittsfaktoren der ungealterten Elektroden, aber veränderten maximalen Oberflächenkonzentrationen $\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$, $\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{TPB}}^+$ und $\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$ bei verschiedenen Temperaturen.

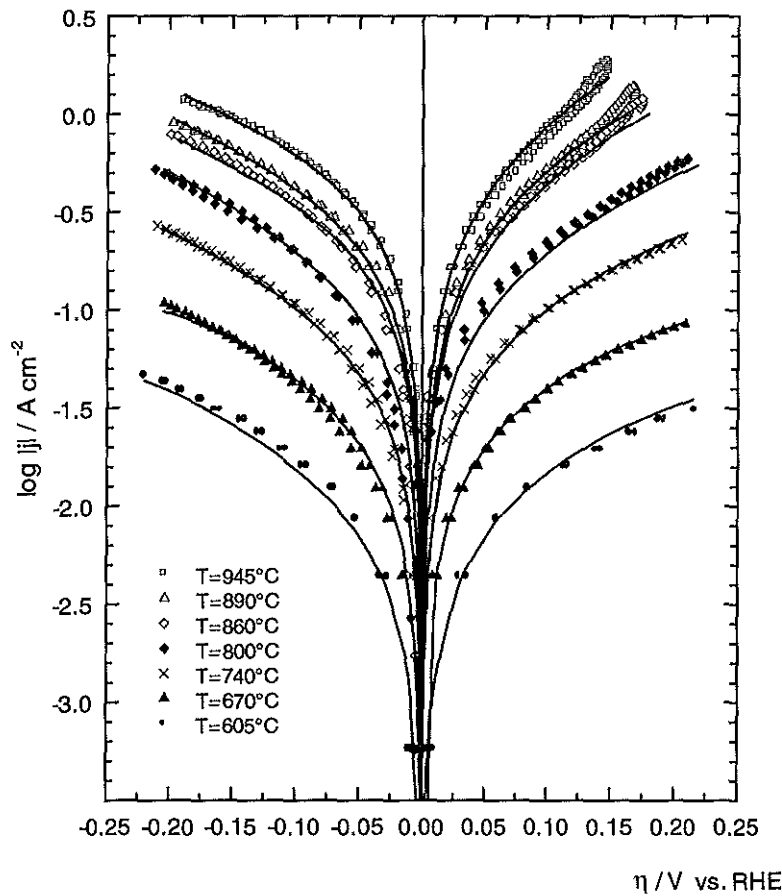


Abb. 6.28 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der gealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2125 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2$ hPa, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089$ hPa und $p_{\text{Ar}} = 0.711$ hPa. Die durchgezogenen Kurven sind die über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

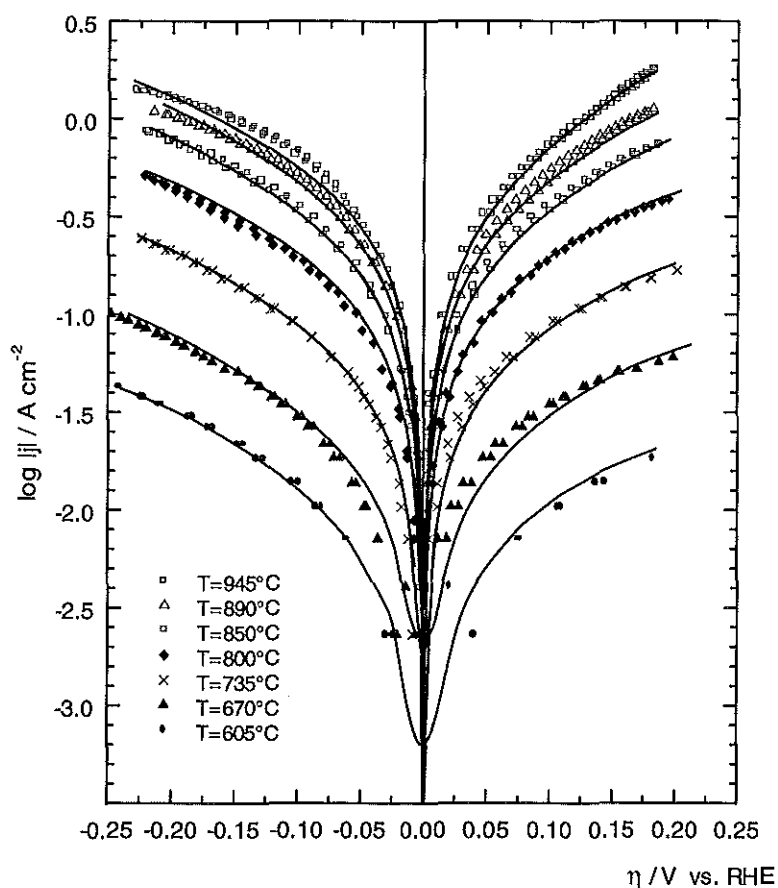


Abb. 6.29 Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven der gealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2136 unter $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ und $p_{\text{Ar}} = 0.711 \text{ hPa}$. Die durchgezogenen Kurven sind die über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

Die Graphiken veranschaulichen, daß eine sehr gute Anpassung der Strom-Überspannungskurven bei den beiden unterschiedlich stark gealterten Meßproben erreicht wird. So werden die verminderten Stromdichten und die Veränderungen der Steigungen der Tafel-Geraden bei den unterschiedlichen Temperaturen richtig wiedergegeben. Für diese Berechnung wurden, wie oben beschrieben, gegenüber den ungealterten Elektroden nur die Größen der maximalen Oberflächenkonzentrationen bzw. der aktiven inneren Oberflächen verändert.

Die Simulationen der Impedanzspektren erfolgt gleichzeitig mit den Strom-Überspannungskurven der Abb. 6.29. Sie werden in der folgenden Abbildung für die Meßprobe #2136 am Ruhepotential der Zelle bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

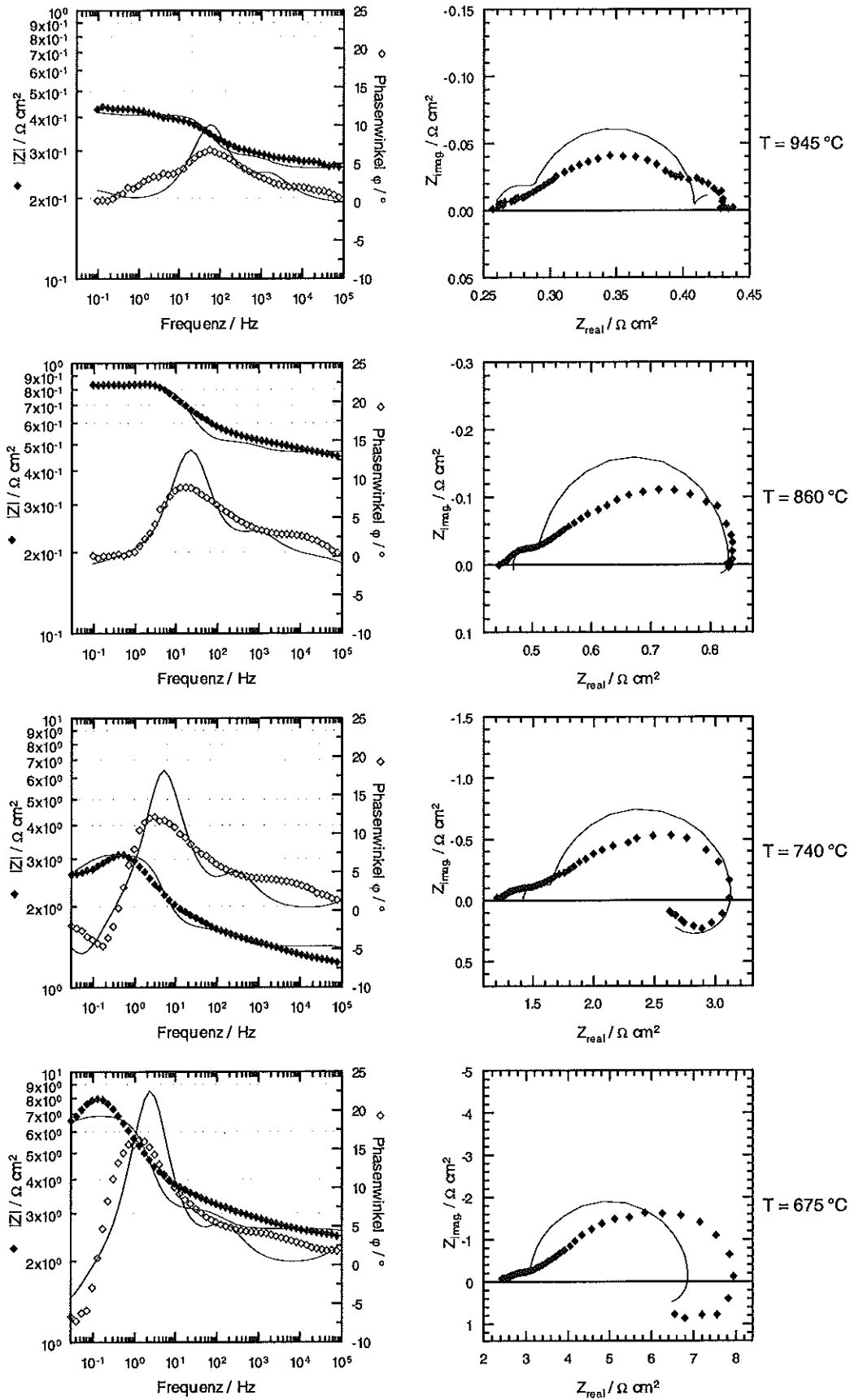


Abb. 6.30 Bode- und Nyquist-Darstellung von Impedanzspektren der gealterten Nickel-Cermet-Elektrode #2136 bei $p_{\text{H}_2} = 0.2$ hPa, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089$ hPa, $p_{\text{Ar}} = 0.711$ hPa bei verschiedenen Temperaturen am Gleichgewichtspotential der Zelle. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet.

Die Anpassung der Impedanzspektren zeigt ein ebenfalls gutes Ergebnis. Im Vergleich zu den Spektren der ungealterten Meßprobe (vgl. Abb. 5.57) vergrößern sich vor allem die Polarisationswiderstände, während die Änderung der Form der Spektren mit der Temperatur vergleichbar ist. Die Verkleinerung der Scheitelpunktfrequenzen der einzelnen Prozesse wird mit der Abnahme der Temperatur richtig wiedergegeben. Wegen der Ungenauigkeit der Anpassung ist die Verschiebung der Zeitkonstanten mit der Alterung im Vergleich zu den Simulationen der Impedanzspektren der ungealterten Elektroden jedoch nicht zu erkennen.

Die Tabelle 6.5 zeigt die bei der Simulation der Messungen neu berechneten maximalen Oberflächenkonzentrationen $\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$, $\Gamma_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$ und $\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$.

Tab. 6.5 Maximale Oberflächenkonzentrationen Γ /mol cm⁻² für die gealterten Meßproben

	Meßprobe #2125			Meßprobe #2136		
T / °C	$\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$	$\Gamma_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$	$\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$	$\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$	$\Gamma_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$	$\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$
945	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
890	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
860	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
805	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
740	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
670	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$
605	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$9.7 \cdot 10^{-8}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$

Im Vergleich betragen die maximalen Oberflächenkonzentrationen $\Gamma_{\text{H}_{\text{ad}},\text{Ni}}$, $\Gamma_{\text{H}^+_{\text{ad}},\text{TPB}}$ und $\Gamma_{\text{OH}_{\text{ad}},\text{CeO}_2}$ für die ungealterten Elektroden unabhängig von der Temperatur $3.6 \cdot 10^{-7}$, $6.9 \cdot 10^{-7}$ bzw. $3.4 \cdot 10^{-4}$ mol cm⁻² (vgl. Tab. 5.12). Somit bleibt der Wert für die maximale Konzentration von adsorbierten Wasserstoffatomen auf der Nickel-Oberfläche konstant. Dagegen wird sie für die auf der Dreiphasengrenzlinie adsorbierten Protonen kleiner, wobei eine Temperaturabhängigkeit der Werte zu erkennen ist. Demnach wirkt sich die Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie bei tieferen Temperaturen stärker als bei höheren Temperaturen aus (s. Kap. 6.2.3.3). Für die maximale Oberflächenkonzentration der OH-Teilchen auf der Ceroxid-Oberfläche ist dagegen bei beiden Meßproben eine Vergrößerung zu verzeichnen.

Somit lassen sich die bei der Alterung der Elektroden beobachteten Änderungen in den Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren bei den verschiedenen Temperaturen mit einer Veränderung der Größe der inneren, aktiven Elektrodenoberflächen beschreiben.

6.2.3.2 Partialdruckabhängige Messungen

Wie aus der Auswertung der Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven in Kap. 6.2.1.2 hervorgeht, bleiben die Reaktionsordnungen bei der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden konstant. Daher sollten die im vorigen Kapitel beschriebenen Änderungen der Mikrostruktur der Nickel-Cermet-Elektroden bei der Anpassung der Meßkurven keine Auswirkungen auf die Partialdruckabhängigkeit zeigen.

Die Abbildungen 6.31 bis 6.34 zeigen die Anpassungen der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren unter Variation der Wasserstoff- bzw. Wasserpartialdrücke bei 945 und 740 °C. Die Simulationen sind mit den maximalen Oberflächenkonzentrationen der gealterten Meßproben aus Tab. 6.5 und den Geschwindigkeitskonstanten und Durchtrittsfaktoren der ungealterten Probe durchgeführt. Die berechneten Bedeckungsgrade unterscheiden sich nicht oder nur geringfügig von denen der ungealterten Elektroden und werden deshalb nicht dargestellt.

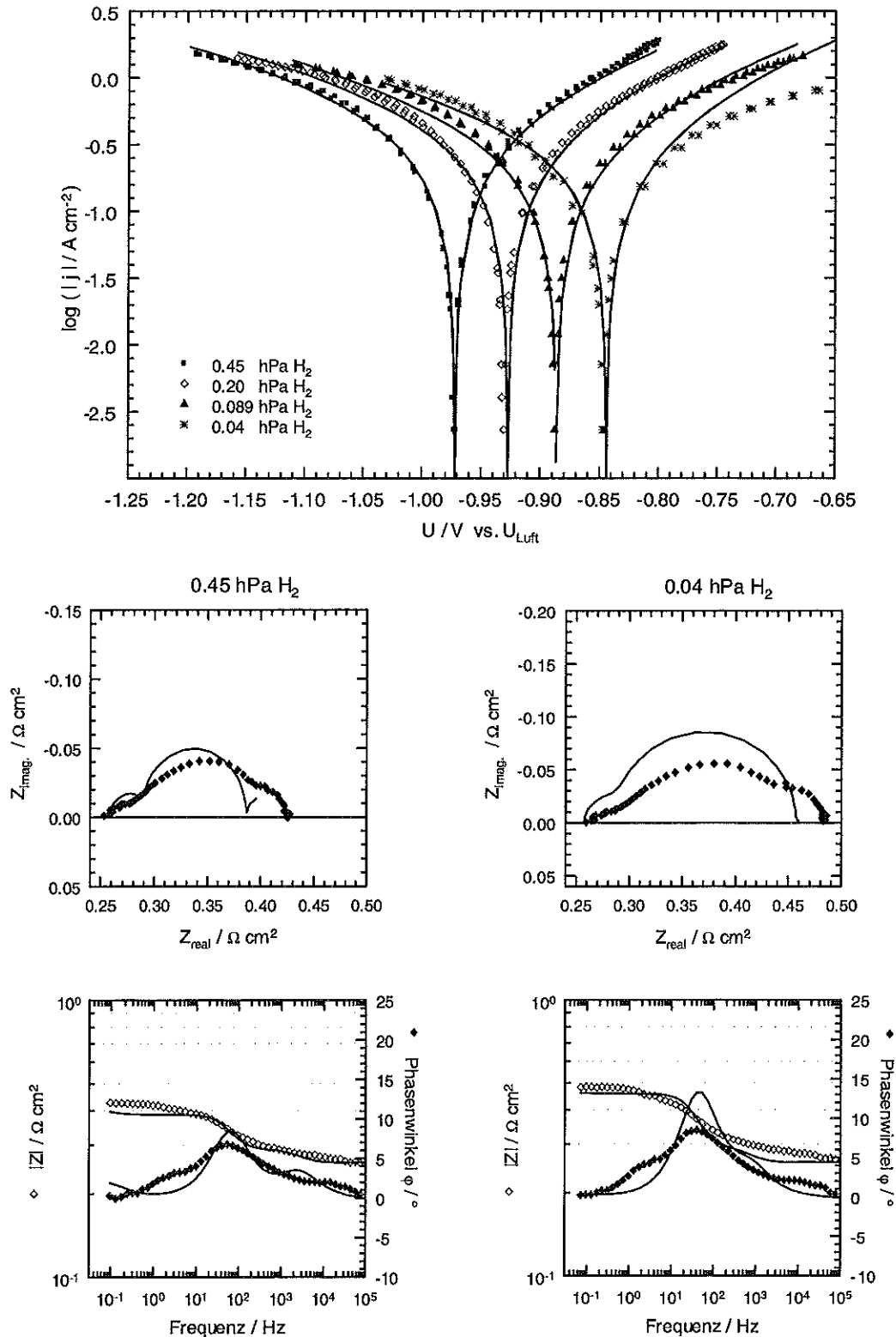


Abb. 6.31 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der gealterten Meßprobe #2136 unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$. Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.45 bzw. 0.04 hPa H_2 aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

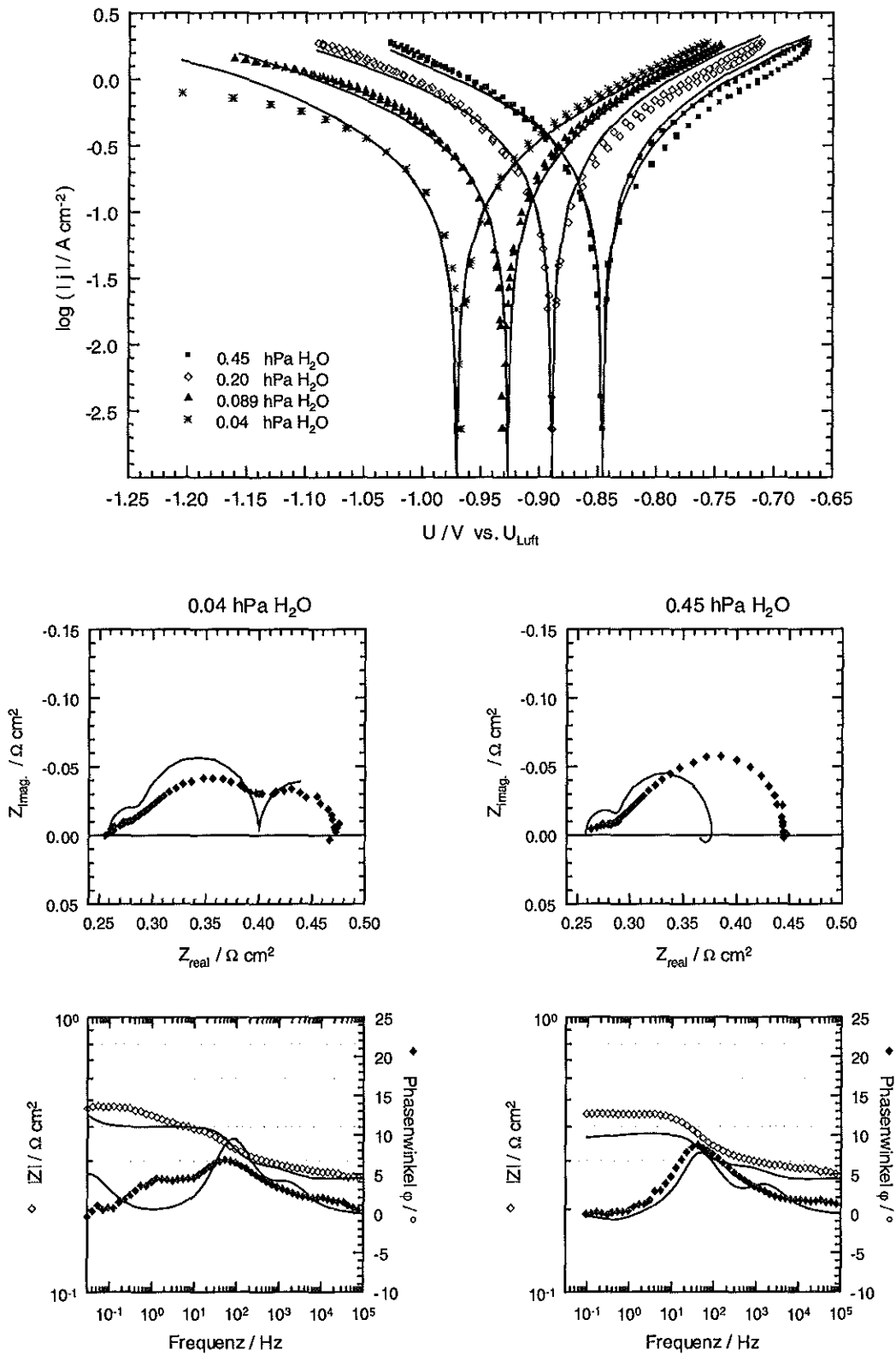


Abb. 6.32 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der gealterten Meßprobe #2136 unter Variation der Wasserpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$. Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.04 bzw. 0.45 hPa H_2O aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

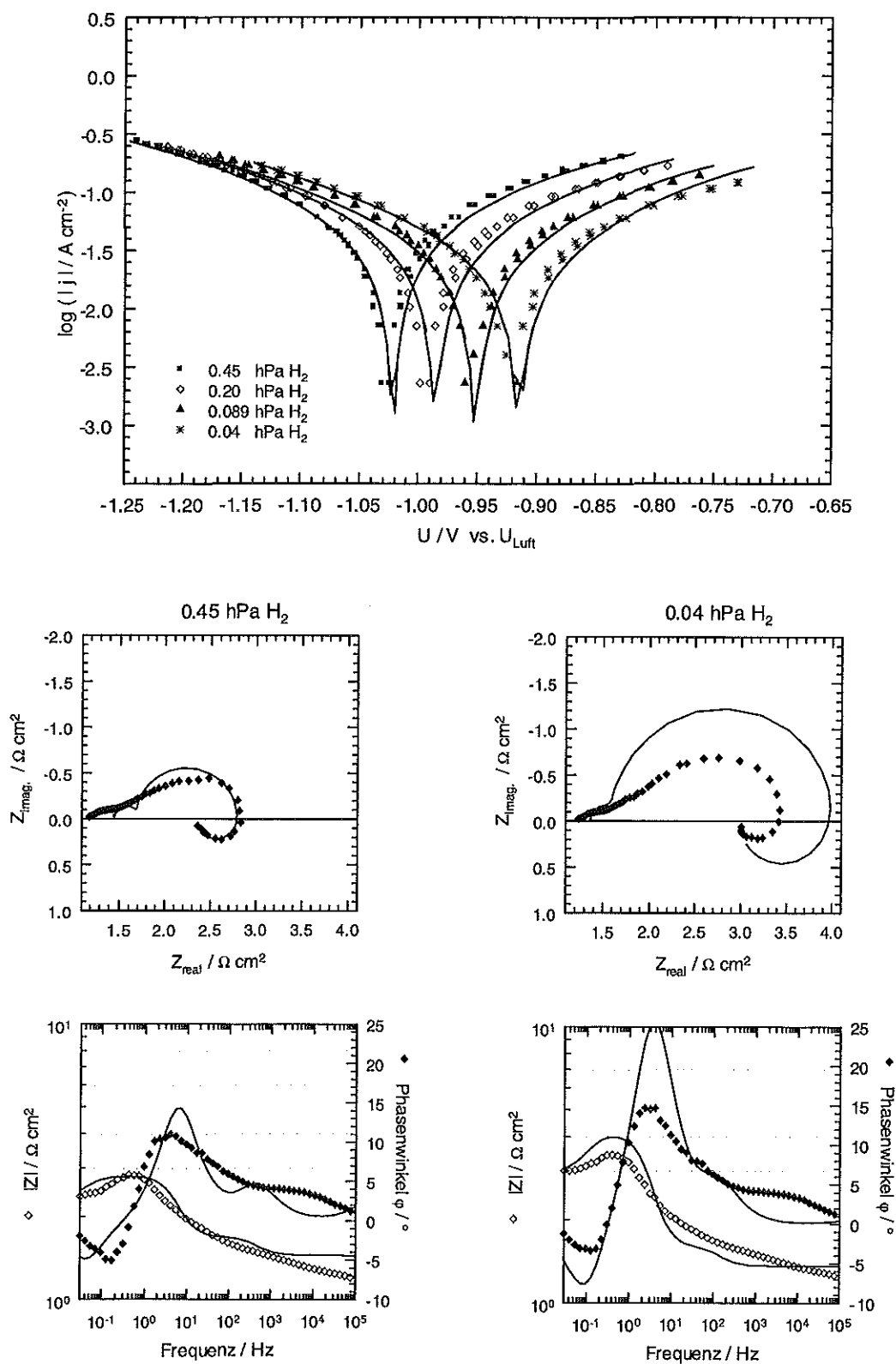


Abb. 6.33 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der gealterten Meßprobe #2136 unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$. Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.45 bzw. 0.04 hPa H_2 aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

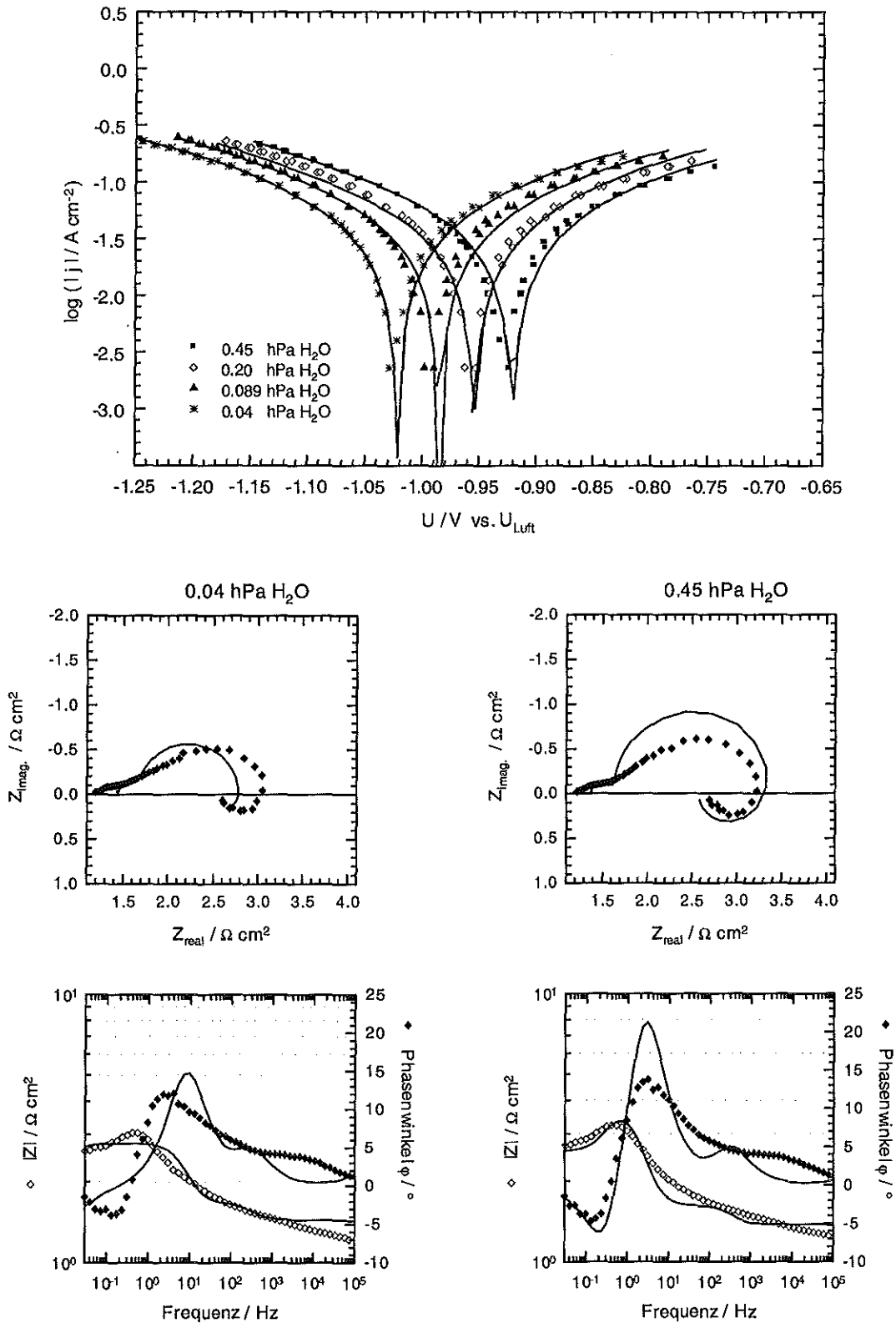


Abb. 6.34 Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der gealterten Meßprobe #2136 unter Variation der Wasserpartialdrücke zwischen 0.04 und 0.45 hPa bei $T = 740^\circ \text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$. Die Impedanzspektren sind am Gleichgewichtspotential der Zelle bei 0.04 bzw. 0.45 hPa H_2O aufgenommen. Die durchgezogenen Kurven sind über die Lösung des Differentialgleichungssystems (Gl. (5.11) bis (5.25)) berechnet

Die Abbildungen zeigen, daß die Partialdruckabhängigkeiten der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren qualitativ richtig wiedergegeben werden. In den Strom-Überspannungskurven zeigen sich bei hohen Stromdichten im Bereich der Wasserstoffoxidation bei 0.04 hPa H_2 (Abb. 6.31) sowie im Bereich der Wasserstoffentwicklung bei 0.04 hPa H_2O (Abb. 6.32) allerdings durch die beginnende Diffusionshemmung in den Gaskanälen deutliche Abweichungen im Kurvenverlauf. Die Simulation der Impedanzspektren zeigt in der Regel die gemessene Änderung der Impedanzspektren mit den Partialdrücken. Der gegenüber den ungealterten Spektren vergrößerte Reaktionswiderstand wird bis auf einen Fall richtig wiedergegeben. Aus den Spektren wird ersichtlich, daß insbesondere der mittelfrequente Prozeß in seinem Frequenzverhalten gut angepaßt wird.

Somit zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie bei den ungealterten Elektroden. Um eine qualitativ und quantitativ vergleichbar gute Anpassung der Meßkurven der gealterten Proben zu erzielen, ist es in den Simulationsrechnungen lediglich notwendig, zwei maximale Oberflächenkonzentrationen gemäß Tab. 6.5 zu variieren. Alle anderen Parameter können konstant gehalten werden.

6.2.3.3 Diskussion der Ergebnisse

In den vorigen Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 ergeben sich aus dem Vergleich der elektrochemischen Messungen an ungealterten und gealterten Nickel-Cermet-Elektroden Hinweise darauf, daß sich bei Betrieb unter höheren Wasserpartialdrücken die Mikrostruktur der Elektroden verändert. In den Modellrechnungen der Kapitel 6.2.3.1 und 6.2.3.2 können derartige Strukturdegradationen der aktiven inneren Elektrodenoberflächen mit einer Änderung der Größe der maximalen Oberflächenkonzentrationen Γ erfaßt werden, da sich diese auf die geometrische Elektrodenoberfläche beziehen. Die Durchtrittsfaktoren und die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen behalten hingegen die Werte, die an den ungealterten Elektroden berechnet wurden. Mit diesem Ansatz werden durch die Lösung des Differentialgleichungssystems des Reaktionsmechanismus die Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der gealterten Elektroden erneut berechnet. Wie die Simulationskurven zeigen, können die Temperatur- und Partialdruckabhängigkeiten der Meßkurven gut angepaßt werden. Somit stimmen die Ergebnisse der Berechnungen mit der Annahme der Mikrostrukturänderung, die aus der Interpretation der scheinbaren kinetischen Kenndaten in Kap. 6.2.1.3 sowie der Verkleinerung der Doppelschichtkapazitäten in Kap. 6.2.2 abgeleitet wurden, überein.

Die Berechnungen zeigen, daß sich bei beiden Meßproben die Werte der maximalen Oberflächenkonzentrationen der auf der Dreiphasengrenzlinie adsorbierten Protonen verkleinern. Daraus läßt sich schließen, daß sich bei der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden die Länge der Dreiphasengrenzlinie verkürzt. Dieses Ergebnis stimmt mit der Schlußfolgerung überein, die aus der Erhöhung der scheinbaren Aktivierungsenergien der

makroskopischen Stromdichte gezogen wurde. Die Verkleinerung der Länge der Dreiphasengrenzlinie beträgt bei 950 °C bei der Meßprobe #2125 40 %, während sie bei der stärker gealterten Meßprobe #2136 mit 54 % deutlich höher liegt. Somit korrelieren diese berechneten Änderungen auch mit der Stärke der Alterung. Die Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie ist temperaturabhängig und nimmt mit sinkender Temperatur zu. So finden sich bei 605 °C für die Meßprobe #2125 Änderungen von 78 % und bei der Meßprobe #2136 eine Verkleinerung um 86 %. Die Ursache dieser Temperaturabhängigkeit liegt wahrscheinlich darin, daß sich mit absinkender Temperatur die Eindringtiefe des elektrischen Feldes erhöht [112]. Durch die Erhöhung des Polarisationswiderstands mit der Alterung wird dieser Effekt weiter verstärkt. Da über der feinporigen, auf dem Elektrolyten aufgetragenen Elektroden-schicht, eine dickere Schicht mit einer gröberen Mikrostruktur aufgedruckt ist (vgl. Kap. 3.3), werden nach der Alterung Elektrodenbereiche mit einer gröberen Mikrostruktur der Elektrode aktiv. Daher sinkt die elektrochemische Aktivität mit abnehmender Temperatur stärker ab als bei der ungealterten Elektrode.

Die Ursache der Beschleunigung dieser Mikrostrukturänderung mit der Zunahme des Wasserpartialdrucks muß darin begründet liegen, daß die Geschwindigkeiten von Materialtransportprozessen im Elektrodeninneren ansteigen. Wie thermodynamische Berechnungen zeigen, erhöhen sich mit steigendem Wasserpartialdruck die Dampfdrücke flüchtiger Nickel-Verbindungen wie $\text{Ni}(\text{OH})$ und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [44]. Damit steigt die Mobilität des Nickels in den Poren des Cermets an. Es kann somit schneller konvektiv mit dem Brenngasstrom aus der Zelle ausgetragen werden oder zu größeren Einheiten zusammensintern. In beiden Fällen verkleinert sich die absolute Größe der inneren Nickel-Oberfläche und damit auch die Länge der Dreiphasengrenzlinie. Somit läßt sich die beobachtete Erhöhung der Überspannung in den Abbildungen 6.1 und 6.2 mit einer auf die Elektrodenoberfläche bezogene Abnahme der Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion erklären, die durch die Verkleinerung der inneren Nickel-Oberfläche hervorgerufen wird.

Diese Verkleinerung der inneren Nickel-Oberfläche zeigt sich bemerkenswerter Weise nicht in einer Veränderung der maximalen Oberflächenkonzentration der Wasserstoffatome auf der Nickel-Oberfläche. Diese bleibt vielmehr bei der Simulation der gealterten Kurven konstant. Daraus läßt sich schließen, daß sich die Größe der aktiven Nickel-Oberfläche, die nicht identisch mit der absoluten inneren Oberfläche sein muß, nicht verändert. Offenbar sind von der Nickel-Oberfläche nur kleine Bereiche nahe der Dreiphasengrenzlinie aktiv, da sowohl die dissoziative Adsorption als auch die assoziative Desorption von Wasserstoff schnell ist (s. Kap. 5). Bei der Verkleinerung der Nickel-Oberfläche mit der Alterung der Elektrode werden vermutlich auch Bereiche in der Tiefe der Elektrode oder weiter von der Dreiphasengrenzlinie entfernt aktiv. Dies läßt sich mit der schnellen Oberflächendiffusion von Wasserstoff auf Nickel erklären (vgl. Kap. 5.2.4.1).

Die Annahme, daß nicht die gesamte innere Nickel-Oberfläche elektrochemisch aktiv ist, konnte anhand einer Korrelation von Porositätsmessungen mit der Methode der Standard-

Porosimetrie und elektrochemischen Messungen gezeigt werden [71]. Aus einem Vergleich von gealterten und ungealterten Proben zeigte sich, daß die aktive Nickel-Oberfläche, nicht aber die totale innere Oberfläche der Elektrode, proportional zur Länge der Dreiphasengrenzlinie sowie zur Austauschstromdichte ist.

Die Vergrößerung der Ceroxid-Oberfläche, die sich aus der Erhöhung der berechneten maximalen Oberflächenkonzentration ableitet, folgt zwangsläufig aus dem Mechanismus der Mikrostrukturänderung. Durch Verdampfung von Nickelhydroxiden bzw. Sintern der Nickel-Teilchen werden mit Nickel bedeckte Oberflächenbereiche frei und können an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Dieses Modell korreliert mit der Verkleinerung der Doppelschichtkapazitäten in den Impedanzspektren.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen zeigen, daß sich die Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden durch die Änderung der Größen zweier aktiver Oberflächen, der Länge der Dreiphasengrenzlinie und der Ceroxid-Oberfläche, beschreiben läßt. Mit diesem Modell kann die komplexe Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergien, prä-exponentiellen Faktoren und Durchtrittsfaktoren auf eine einfache Weise erklärt werden. Die quantitative Analyse der Änderung der Mikrostruktur wird anhand von Querschliffen der Elektroden im folgenden Kapitel beschrieben.

6.3 Mikrostrukturelle Charakterisierung der gealterten Nickel-Cermet-Elektroden

Aus der Interpretation der elektrochemischen Messungen ergeben sich Hinweise darauf/, daß die durch erhöhte Wasserdampfpartialdrücke hervorgerufene Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden durch die Agglomeration der Nickel-Teilchen oder durch das Verdampfen von Nickel-Hydroxiden verursacht wird. In beiden Fällen ist zu erwarten, daß die Porosität und die mittleren Porenradien der elektrochemisch aktiven Schicht der Elektrode zunehmen.

Um diese Schlußfolgerung zu überprüfen, werden von den beiden Meßproben #2125 und #2136 Querschliffe angefertigt und die Nickel-Cermet-Elektroden im Bereich der feinporigen, etwa 10 µm dicken Schicht am Elektrolyten im Rasterelektronenmikroskop abgebildet. Die darüber liegende grobkörnigere Schicht der Elektroden (vgl. Kap. 4.1) hat wegen ihrer größeren Poren- und Teilchendurchmesser und der größeren Entfernung zum Elektrolyten eine geringere elektrochemische Aktivität [112]. Da deshalb Änderungen der Mikrostruktur dieser Schicht einen geringeren Einfluß auf die Alterung der Elektrode ausüben sollten, wird sie nicht in die Auswertung einbezogen. Um den Unterschied zwischen Poren und Teilchen, d.h. Nickel und Festelektrolyt, mit hohem Kontrast und schattenfrei abzubilden, werden Rückstreuелеktronenbilder angefertigt. Diese Aufnahmen ermöglichen zunächst jedoch nur einen qualitativen Vergleich der Mikrostruktur der beiden Elektroden.

Zur Quantifizierung der Unterschiede der Mikrostruktur werden die Fotos durch eine Bildanalyse ausgewertet. Dazu werden jeweils zehn verschiedene Bereiche der feinporigen Schicht in etwa 3000 x Vergrößerung fotografiert, um eine statistische Aussage über den Aufbau des Gefüges machen zu können. Die Fotos werden ausgewertet, indem zunächst die Flächenanteile der Poren und des Materials berechnet werden. Durch eine statistische Analyse lassen sich daraus die Porositäten der Elektrode berechnen. Des weiteren werden die Poren- und Korngrößenverteilungen mit Hilfe des Linienschnittverfahrens berechnet (vgl. Kap. 3.2). Hierzu werden jeweils in x- und y-Richtung die Längen der Linien in den Poren bzw. Körnern gemessen und statistisch ausgewertet. Auf diese Weise können mittlere Porendurchmesser berechnet werden und Aussagen über die Isotropie des Gefüges gemacht werden.

In Abb. 6.35 sind die elektrolytnahen Schichten beider Elektroden #2125 und #2136 in einer REM-Aufnahme abgebildet. Darunter befinden sich die jeweiligen, mit Hilfe des Linienschnittverfahrens berechneten Histogramme der Linienlängen der Poren.

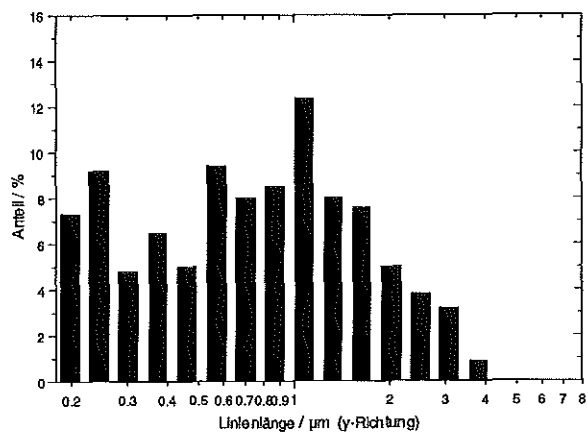
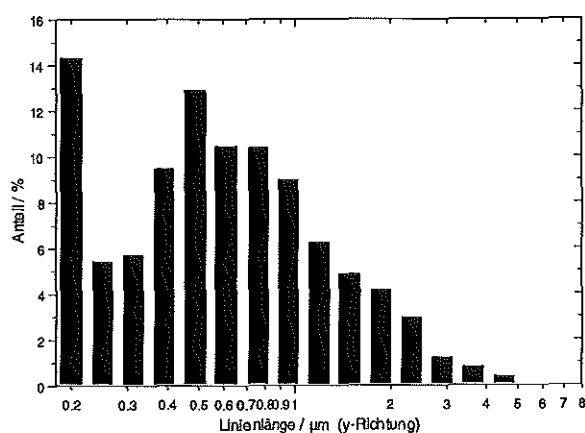
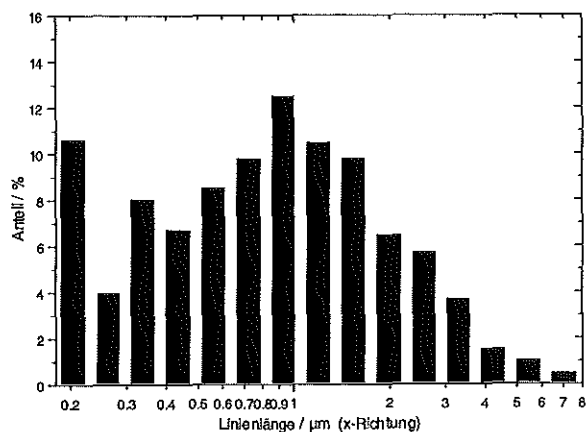
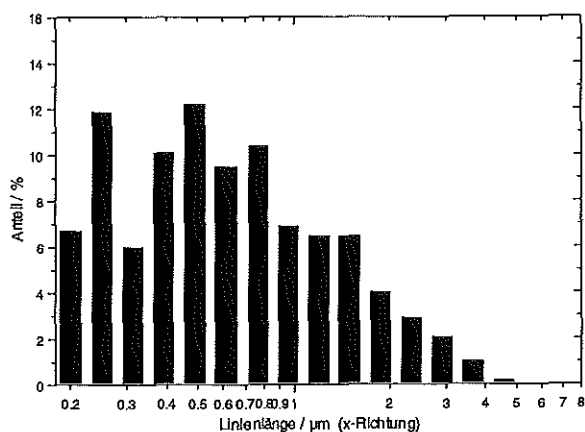
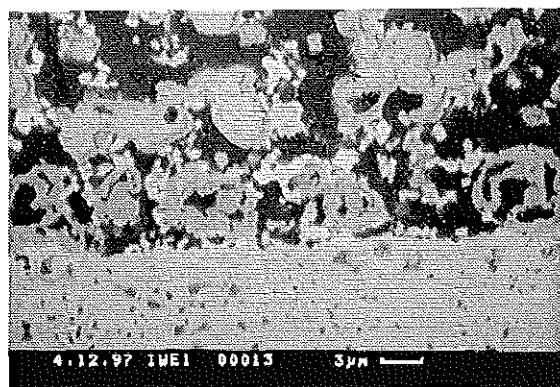
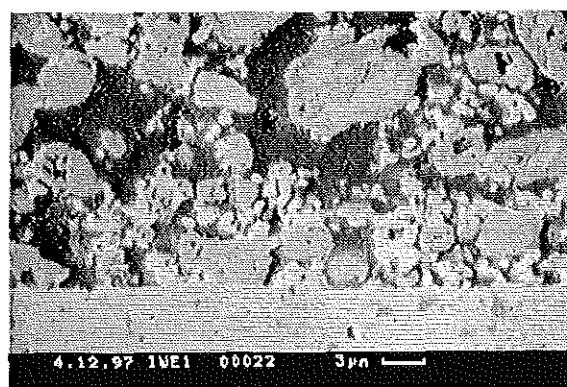


Abb. 6.35 REM-Aufnahmen und Histogramme der Porengrößenverteilung nach dem Linienschnittverfahren für die Meßprobe #2125 (linke Spalte) und #2136 (rechte Spalte) nach Alterung der Elektroden. Die dunklen Bereiche in den REM-Bildern stellen die Poren dar

Die Histogramme zeigen, daß bei beiden Proben eine nahezu isotrope Verteilung der Linienlängen vorliegt. Dies bedeutet, daß sich die Porenstruktur senkrecht bzw. waagrecht zur Elektrolytfolie nicht voneinander unterscheidet und somit keine bevorzugte Orientierung der Poren vorliegt. Man erkennt weiterhin, daß sich bei der Alterung der Elektroden das Maximum der Linienlängen nach rechts verschiebt, d. h. die Feinanteile der Poren abnehmen. Aus der statistischen Auswertung der Linienlängen ergibt sich ein mittlerer Porenradius von $0.80\text{ }\mu\text{m}$ für die Meßprobe #2125 und $0.97\text{ }\mu\text{m}$ für die Meßprobe #2136. Damit wird deutlich, daß sich der mittlere Porendurchmesser bei der Alterung der Elektroden vergrößert. Ein Vergleich zu den Werten an der ungealterten Probe wird nicht gegeben, da wegen Schwierigkeiten bei der Präparation der Schiffe keine schattenfreien Abbildungen erhalten werden konnten und damit der statistische Fehler bei der Porenradienbestimmung zu groß ist.

Die Porosität scheint im qualitativen Vergleich der beiden Bilder für die Meßprobe #2136 etwas größer als für die Probe #2125 zu sein. Über die statistische Flächenauswertung ergeben sich Werte von 31 % für die Meßprobe #2125 und 40 % für die Meßprobe #2136. Wegen der aus den Histogrammen ersichtlichen Isotropie des Gefüges kann angenommen werden, daß die Flächenporosität von gleicher Größe wie die Volumenporosität ist. Demnach liegt die Volumenporosität der stärker gealterten Meßprobe #2136 um etwa 9 % höher als bei der Meßprobe #2125.

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse der Porenstruktur aus der Bildanalyse zusammen.

Tab. 6.6 Porendurchmesser und Porositäten der Meßproben #2125 und #2136 nach der Alterung der Elektroden

	Poren-durchmesser / μm	Standard- abweichung	Porosität / %	Standard- abweichung
#2125	0.80	0.69	31	2.7
#2136	0.97	0.73	40	5.6

Die hohen Standardabweichungen der Porendurchmesser sind vor allem auf die breite Verteilung der Porengrößen, nicht aber auf eine etwaige hohe stochastische Streuung der Meßpunkte zurückzuführen.

Die berechneten Porositäten stellen eine untere Grenze für die tatsächlichen Größen dar, da nur Poren oberhalb eines Durchmessers von $0.2\text{ }\mu\text{m}$ erfaßt werden. Allerdings sollten die tatsächlichen Werte nicht zu stark abweichen, da in höher aufgelöste REM-Aufnahmen kleinere Poren nicht beobachtet werden.

Die quantitativen Ergebnisse der durchgeführten Mikrostrukturuntersuchungen bestätigen damit die aus der Interpretation der elektrochemischen Messungen gezogene

Schlußfolgerung, daß sich bei der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden die Mikrostruktur ändert. Da die mittleren Porenradien und Porositäten größer werden, bleibt offenbar das Gefüge des keramischen Stützgerüsts bestehen. Damit läßt sich die Mikrostrukturänderung auf die Mobilität des Nickels zurückzuführen. Diese nicht-elektrochemischen Messungen stützen somit die aus der Auswertung der elektrodenkinetischen Untersuchungen gezogenen Schlußfolgerung, daß die Alterung der Elektrode durch einen Nickel-Transport in der Elektrode verursacht wird und die Verkleinerung der Stromdichte in der Verkürzung der Dreiphasengrenzlinie begründet ist.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktionskinetik der Wasserstoffreaktion an Nickel-Cermet-Elektroden von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) untersucht. Ziel der Arbeit ist es, die Ursachen der Alterung dieser Elektroden durch die Analyse elektrochemischer *in-situ* Messungen, d.h. Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren, zu ermitteln. Zur Alterung der Elektroden werden die Meßproben bei $j = 0.15 \text{ Acm}^{-2}$ und $T = 1000 \text{ °C}$ bei verschiedenen Wasserpartialdrücken im Brenngas über mehrere Wochen betrieben.

Zur Durchführung dieser Messungen ist in Zusammenarbeit mit der Zentralabteilung Angewandte Technologie des Forschungszentrums Jülich eine keramische Hochtemperaturmeßzelle konstruiert worden. Die Experimente werden an SOFC-Flachzellen der Dornier GmbH (Daimler-Benz Aerospace AG) durchgeführt. Als Arbeitselektrode dient ein poröses Nickel-YSZ/CeO₂-Cermet und als Gegenelektrode poröses Lanthan-Strontium-Manganit. Um eine separate Charakterisierung der Nickel-Cermet-Elektroden zu ermöglichen, werden die Messungen unter Verwendung von Referenzelektroden in einer Pseudo-4-Elektrodenanordnung durchgeführt.

1. Kontaktierung

Für den Betrieb von Brennstoffzellen ist grundsätzlich eine gute Kontaktierung der Elektroden wichtig, um den Innenwiderstand der Zellen bzw. Stacks zu minimieren. Aus diesem Grund werden exemplarisch die Eigenschaften von Platin- bzw. Nickel-Netzen zur Kontaktierung der Nickel-Cermet-Elektroden miteinander verglichen.

Bei der Untersuchung des Langzeitverhaltens des Kontaktwiderstands zur Nickel-Cermet-Elektrode wird aus den gemessenen Spannungs-Zeit-Verläufen und Impedanzspektren ersichtlich, daß der Ersatz des Platin-Netzes durch ein Nickel-Netz die zeitliche Erhöhung dieses Widerstands deutlich vermindert. Wie aus EDX-Analysen der Oberfläche der Elektrode hervorgeht, wird bei der Kontaktierung mit einem Platin-Netz offenbar das Nickel aus der oberen Elektrodenschicht abgereichert. Mit einer REM-Aufnahme dieses Netzes wird gezeigt, daß sich Nickel an Defekten auf der Platin-Oberfläche anreichert. Da die Nickel-Konzentration in der oberen Elektrodenschicht abnimmt, führt dies zu einer Vergrößerung des Polarisationswiderstands der Elektrode. Ursache hierfür ist die Verkleinerung der Dreiphasengrenzlinie Nickel/Elektrolyt/Gas sowie die Verringerung der Querleitfähigkeit der Elektrode.

2. Kinetik der ungealterten Elektroden

Aus der Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven erhält man temperaturabhängige scheinbare Durchtrittsfaktoren α . Die für die Wasserstoffoxidation

bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien der makroskopischen Stromdichte liegen im Temperaturbereich von 605 bis 945 °C in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential zwischen 95 und 110 kJ/mol. Für die Wasserstoffentwicklung liegen sie um etwa 10 kJ/mol niedriger zwischen 88 und 99 kJ/mol. Auch die scheinbaren prä-exponentielle Faktoren A sind potentialabhängig. Aus der Analyse der Messungen ergeben sich negative enthalpische und positive entropische Durchtrittsfaktoren.

Die Auswertung der Partialdruckabhängigkeit der Strom-Überspannungskurven zeigt, daß bei der Wasserstoffoxidation die Reaktionsordnung von Wasserstoff mit der Temperatur von einem Wert von 0,9 bei 945 °C auf ca. 0,3 bei 605 °C abnimmt. Die Reaktionsordnung des Reaktionsproduktes Wasser ist von der Temperatur unabhängig und hat mit einem Wert von etwa -0,3 einen schwachen Einfluß. Bei der Wasserstoffentwicklung ist ein analoges Verhalten zu verzeichnen. Während hier die Reaktionsordnung von Wasser mit sinkender Temperatur von einem Wert von 0,8 bei 945 °C auf 0,2 bei 605 °C absinkt, bleibt die Reaktionsordnung von Wasserstoff konstant bei -0,1.

Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Ladungsdurchtrittsreaktion nicht allein die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Des weiteren sollten Oberflächenadsorbate, deren Konzentrationen potentialabhängig sind, an der Bruttoreaktion beteiligt sein. Die Konzentrationen dieser Adsorbate beeinflussen die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sowie die Größe der Reaktionsordnung. Daher liegt ein Mechanismus des Langmuir-Hinshelwood-Typs vor.

Wegen der hohen Oberflächenkonzentration und der hohen Diffusionsgeschwindigkeit von adsorbiertem Wasserstoff auf der Nickel-Oberfläche ist dessen direkte elektrochemische Oxidation anzunehmen. Die entstehenden Protonen reagieren vermutlich an der Dreiphasengrenzlinie mit Oxid-Ionen aus dem Festelektrolyten über intermediär gebildete OH-Gruppen auf der CeO_2 -Oberfläche weiter zu gasförmigem Wasser. Über den Reaktionsverlauf an der YSZ-Oberfläche können wegen fehlender Untersuchungen über Oberflächenbedeckungen keine Aussagen gemacht werden. Da Nickel neben dem Kontakt zu CeO_2 auch in Verbindung mit der YSZ-Elektrolytfolie steht, wird geschlossen, daß zwei parallele Reaktionspfade vorliegen, über die Wasser gebildet bzw. zersetzt wird.

Das physikalische Modell zweier parallel ablaufender Reaktionen ermöglicht die Interpretation der niederfrequenten induktiven Schleifen in den Impedanzspektren. Zu deren Beschreibung wird in den Ersatzschaltbildern in der Literatur vielfach eine Induktivität in Serie mit einem Widerstand R_L parallel zu den anderen Elementen geschaltet. Die Ursache für die Ausbildung der induktiven Schleife kann mit einer potentialabhängigen Variation der Bedeckungsgrade von Oberflächenadsorbaten erklärt werden. Gewöhnlich führen diese zu kapazitiven Beiträgen. Induktive Beiträge können dann auftreten, wenn ein stufenweiser Elektronentransfer zwischen adsorbierten Intermediaten stattfindet. Daraus läßt sich folgern, daß neben der Oxidation adsorbierter Wasserstoff-Atome bzw. der Reduktion von Protonen in der gegenläufigen Reaktionsrichtung noch andere Elektronenübertragungsschritte an der

Reaktion beteiligt sind. Da das Auftreten der induktiven Schleifen eng mit der elektronischen Leitfähigkeit des Katalysatorträgers verknüpft zu sein scheint, ist zu erwarten, daß die zusätzlichen Ladungsübertragungsschritte mit adsorbierten OH-Spezies auf der CeO_2 -Oberfläche zusammenhängen.

Aufgrund dieser Interpretation der Messungen sind mehrere Reaktionsmechanismen denkbar. Die Übertragung dieser Mechanismen in ein Differentialgleichungssystem ermöglicht die Simulation der gemessenen Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren. Auf diese Weise kann eine Vielzahl denkbarer Mechanismen ausgeschlossen werden.

Für den in dieser Arbeit diskutierten Reaktionsmechanismus wird durch die Lösung des Differentialgleichungssystems gezeigt, daß eine qualitativ gute Anpassung an die Meßdaten über den gesamten Temperatur- und Partialdruckbereich erzielt werden kann. Als Ergebnis werden die Größen und Aktivierungsenergien der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen erhalten. Es ergeben sich für die Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Nickel im Mittel 67 kJ/mol, während der Wert für die Desorption mit 106 kJ/mol deutlich höher liegt. Die aus der Anpassung des Differentialgleichungssystems berechnete Aktivierungsenergie der Gleichgewichtsgeschwindigkeitskonstanten k_2 der Ladungsdurchtrittsreaktion am Nickel beträgt im Mittel für die Wasserstoffoxidation 143 kJ/mol und für die Wasserstoffentwicklung 117 kJ/mol.

Für die Reaktion der Protonen mit dem Gittersauerstoff $\text{O}_\text{O}^\times$ liegen mit dem Reaktionsweg über das YSZ bzw. über das Ceroxid zwei parallele Reaktionswege vor. Nach den Berechnungen ergeben sich für die Reaktion am YSZ für beide Reaktionsrichtungen relativ hohe Aktivierungsenergien von 130 bzw. 212 kJ/mol und für die Wasserstoffentwicklung 138 bzw. 228 kJ/mol (Meßproben #2125 bzw. #2136). Eine Ursache für diese voneinander abweichenden Werte könnte in einer anderen Oberflächenstruktur oder an der Segregation von Verunreinigungen auf der Oberfläche des Festelektrolyten liegen.

Im Vergleich dazu liegen die Aktivierungsenergien der Reaktion über den Ceroxid-Elektrolyten deutlich niedriger. Sie betragen im Mittel für die Wasserstoffoxidation für die Konstante k_4 60 kJ/mol und für k_5 44 kJ/mol. Für die Wasserstoffentwicklung ergeben sich mit 67 kJ/mol für k_4 und 48 kJ/mol für k_5 für die Konstanten der Hin- und Rückreaktion vergleichbare Werte. Diese niedrigen Werte führen mit sinkender Temperatur zu einer Verlagerung des Reaktionsablaufs vom YSZ zum Weg über das CeO_2 . Diese Eigenschaft von Nickel- CeO_2 -Cermet-Elektroden erklärt die verbesserte Reaktionskinetik der Ceroxid-Elektroden bei tieferen Temperaturen, die von mehreren Autorengruppen festgestellt wurde.

3. Kinetik der gealterten Elektroden

Zur Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden werden diese unter erhöhten Wasserpartialdrücken über 3½ Wochen galvanostatisch betrieben. Die aufgenommen Spannungs-

Zeit-Verläufe verdeutlichen, daß die Überspannung an der Nickel-Cermet-Elektrode um so schneller ansteigt, je höher der eingestellte Wasserpartialdruck ist.

Die reaktionskinetische Analyse zeigt, daß sich mit der Alterung der Elektroden die scheinbaren Aktivierungsenergien um ca. 10 kJ/mol erhöhen, während die Reaktionsordnungen konstant bleiben. Aus den Impedanzspektren wird eine Verringerung der Doppelschichtkapazitäten berechnet. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß sich bei der Alterung die prä-exponentiellen Faktoren der Geschwindigkeitskonstanten der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte durch die Abnahme der aktiven Elektrodenoberfläche der Elektrode verkleinern. Diese Änderung der Mikrostruktur wird in der Anpassung der gealterten Meßkurven durch die Berechnung der aktiven inneren Elektrodenoberflächen bestätigt. Wie die Simulationskurven zeigen, werden mit diesem Ansatz durch die Lösung des Differentialgleichungssystems die Temperatur- und Partialdruckabhängigkeiten der Strom-Überspannungskurven und Impedanzspektren der unterschiedlich stark gealterten Elektroden gut angepaßt. Die Durchtrittsfaktoren und die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen haben dieselben Werte wie an den ungealterten Elektroden.

Die Anpassungen zeigen, daß sich bei der Alterung der Nickel-Cermet-Elektroden die Länge der Dreiphasengrenzlinie verkürzt, während sich die aktive Ceroxid-Oberfläche vergrößert und die Größe der aktiven Nickel-Oberfläche konstant bleibt. Diese Mikrostrukturänderung läßt sich mit einer erhöhten Mobilität von Nickel in den Poren des Cermets erklären. Thermodynamische Berechnungen zeigen, daß sich die Dampfdrücke flüchtiger Nickel-Verbindungen wie Ni(OH) und Ni(OH)_2 mit steigendem Wasserpartialdruck erhöhen. Dadurch kann das Nickel aus der Elektrode heraus transportiert werden oder innerhalb der porösen Elektrode schneller koagulieren. In beiden Fällen werden mit Nickel bedeckte CeO_2 -Oberflächen frei, während sich die Länge der Dreiphasengrenzlinie verkürzt. Dieses Modell korreliert mit der Verkleinerung der Doppelschichtkapazität in den Impedanzspektren. Von der Nickel-Oberfläche sind offenbar nur kleine Bereiche nahe der Dreiphasengrenzlinie aktiv, da sich zwar die Größe der absoluten, nach den Berechnungen aber nicht die aktive innere Nickel-Oberfläche verkleinert. Dies läßt sich dadurch erklären, daß sowohl die dissoziative Adsorption als auch die assoziative Desorption von Wasserstoff schnell ist.

Bei dieser durch den beschleunigten Nickel-Transport hervorgerufenen Mikrostrukturänderung der Elektrode ist zu erwarten, daß die Porosität und die mittleren Porenradien der elektrochemisch aktiven Schicht der Elektrode zunehmen. Die quantitativen Ergebnisse der durchgeführten Mikrostrukturuntersuchungen bestätigen diese Schlußfolgerung. Das Gefüge des keramischen Stützgerüsts bleibt offenbar bestehen. Damit erhärten die nicht-elektrochemischen Messungen die aus der Auswertung der elektrodenkinetischen Untersuchungen gezogene Schlußfolgerung, daß die Alterung der Elektrode durch einen Nickel-Transport in der Elektrode verursacht wird.

4. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten eine Basis für die detaillierte, quantitative Untersuchung der Reaktionskinetik an Nickel-Cermet-Elektroden. Diese können zum grundlegenden Verständnis der Funktionsweise der Elektroden beitragen.

Dadurch bietet sich die Perspektive zu einer gezielten Verbesserung der mikrostrukturellen Eigenschaften dieser Elektroden, da, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, eine quantitative Berücksichtigung der Mikrostruktur im kinetischen Modell möglich ist.

Prinzipiell lassen sich auch Einflüsse der Materialeigenschaften im Hinblick auf die Reaktionskinetik und damit auf die Leistung der Brennstoffzelle quantitativ beschreiben. Auf diese Weise ist es möglich, den Eintrag von Verunreinigungen auf die Charakteristik der Elektrode zu bestimmen. Ebenso können die Einflüsse verschiedener Elektrodenmaterialien detailliert untersucht werden. So konnte am Beispiel der in dieser Arbeit charakterisierten Ceroxid-haltigen Elektroden gezeigt werden, daß durch die kleine Aktivierungsenergie der Reaktion der Protonen mit dem Gittersauerstoff des Ceroxid-Gitters bei tieferen Betriebstemperaturen prinzipiell kleinere Reaktionswiderstände als an reinen YSZ-Cermets erwartet werden.

Nachtrag zur Partialdruckvariation

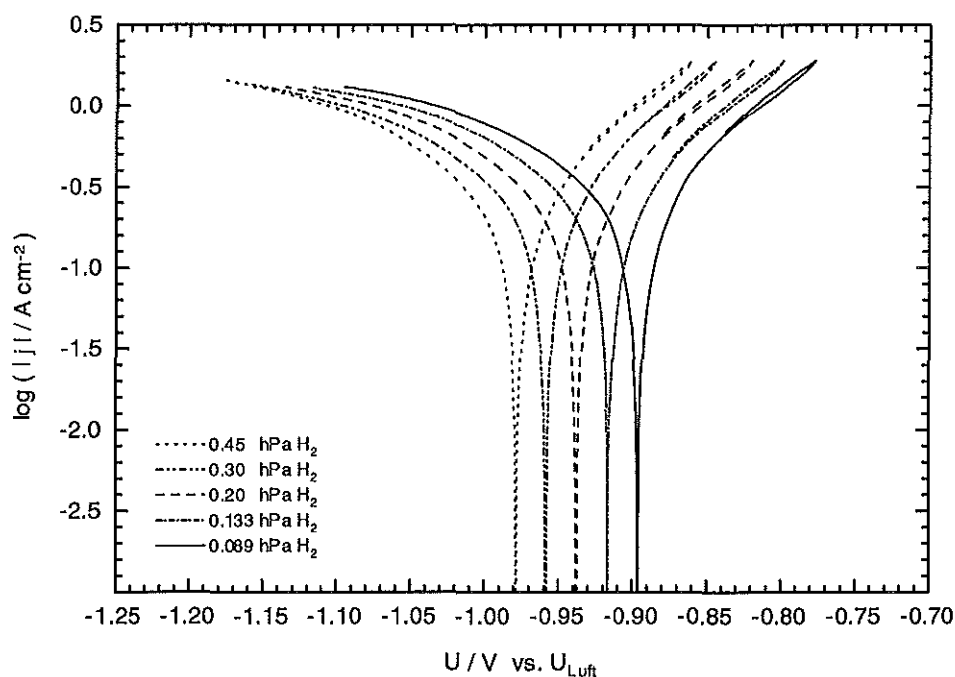


Abb. A.1 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2125)

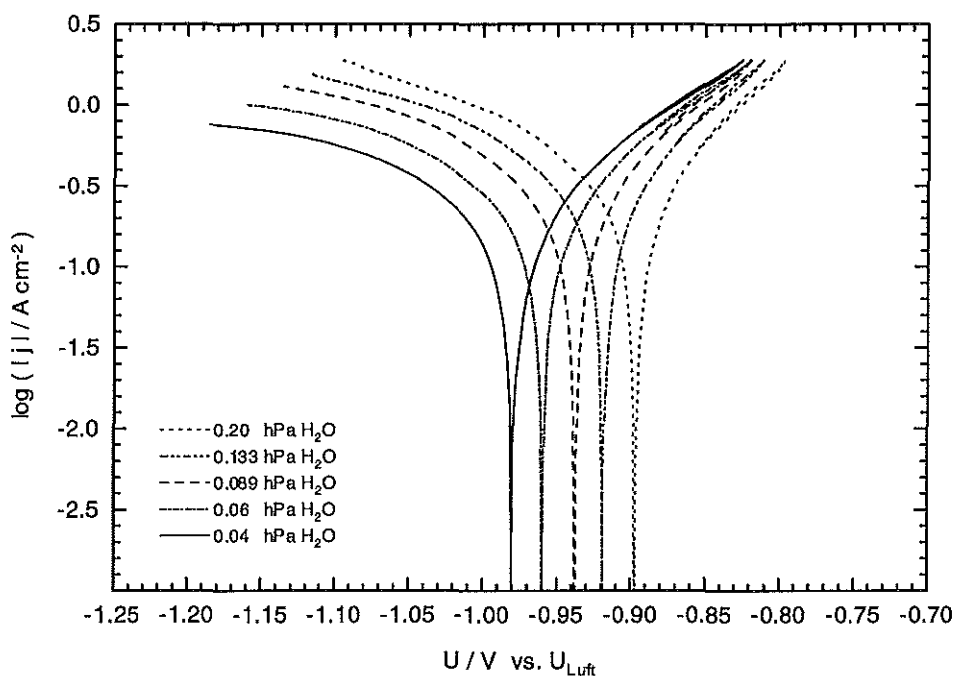


Abb. A.2 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserpartialdrücke bei $T = 945^\circ\text{C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ hPa}$ (Meßprobe #2125)

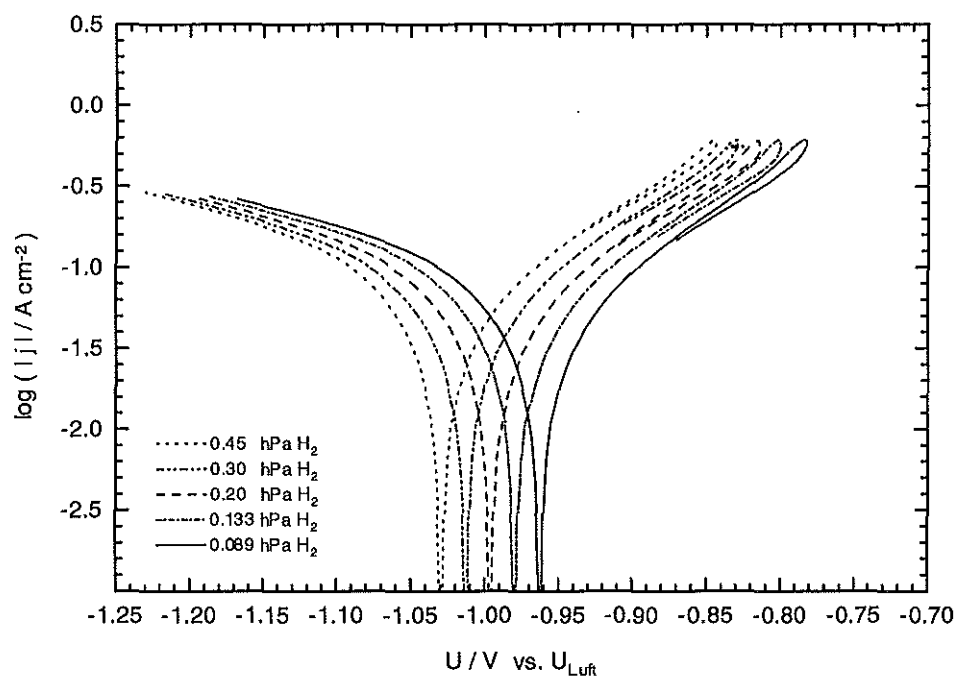


Abb. A.3 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserstoffpartialdrücke bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.089\text{ hPa}$ (Meßprobe #2125)

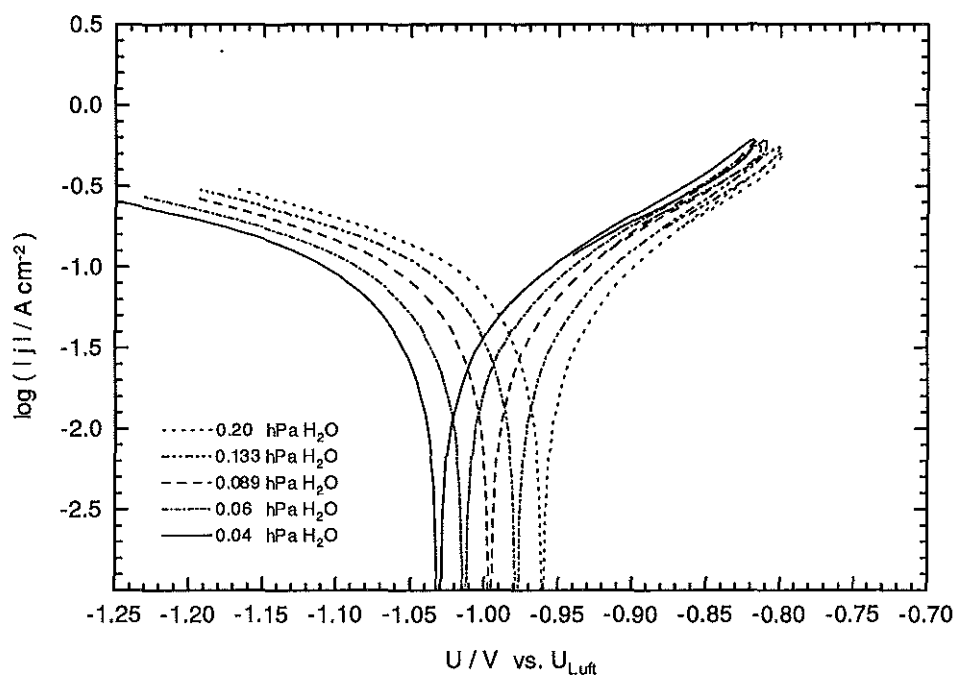


Abb. A.4 Auftragung der Strom-Überspannungskurven in der Tafel-Darstellung unter Variation der Wasserpartialdrücke bei $T = 740\text{ °C}$ und $p_{\text{H}_2} = 0.2\text{ hPa}$ (Meßprobe #2125)

Liste der verwendeten Symbole

C	Kapazität	F
E _a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
F	Faradaykonstante	96484 J/(K mol)
f	Frequenz	s ⁻¹
h	Plancksches Wirkungsquantum	6.63*10 ⁻³⁴ J s
j	Stromdichte	A/cm ²
k	Geschwindigkeitskonstante	
k _B	Boltzmann-Konstante	1.38*10 ⁻²³ J K ⁻¹
m	Elektrochemische Reaktionsordnung	
n	Anzahl der übertragenen Elektronen	
p	Druck	Pa
R	Allgemeine Gaskonstante	8.3144 J K ⁻¹ mol ⁻¹
R _Ω	Ohmscher Widerstand	Ω
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode	
T	Temperatur	K
U	Elektrisches Potential	V
v	Reaktionsgeschwindigkeit	mol cm ⁻² s ⁻¹
Z	Impedanz	
ΔG [‡]	Freie Aktivierungsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ΔH [‡]	Aktivierungsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ΔS [‡]	Aktivierungsentropie	J K ⁻¹ mol ⁻¹
α	Ladungsdurchtrittsfaktor	
α _H	Enthalpischer Durchtrittsfaktor	
α _S	Entropischer Durchtrittsfaktor	
Γ	Maximale Oberflächenkonzentration	mol/cm ²
η	Überspannung	V
τ	Zeitkonstante	s
θ	Bedeckungsgrad	

Literatur

- [1] K. Ledjeff, in Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie, Anwendung (Hrsg.: K. Ledjeff), C.F. Müller Verlag, Heidelberg, (1995) 34
- [2] U. Stimming, VDI Berichte **1174** (1995) 237
- [3] P. Holtappels, „Die Elektrokatalyse an Nickel-Cermet-Elektroden“, Dissertation, Universität Bonn 1997
- [4] A.J. Skok, R.Z. Abueg, P. Schwartz, P.H. Eichenberger, M.N. Brodie, Fuel Cell Seminar, Nov. 17-20 1996, Orlando, Florida, eds.: P.G. Patil et al., (1996) 83
- [5] S.C. Singhal, Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V) , eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 37
- [6] G. Unverzagt, „Energetische und wirtschaftliche Optimierung von Festoxid-Brennstoffzellen-Kraftwerken“, Dissertation, Forschungszentrum Jülich 1995
- [7] D. Stolten, R. Späh, R. Schamm, Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V) , eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 88
- [8] W. Schäfer, A. Koch, U. Herold-Schmidt, D. Stolten, Solid State Ionics **86-88** (1996) 1235
- [9] D. Meissner in „Energieforschung, 2. Jülicher Ferienkurs“, ed.: J.-Fr. Hake, Forschungszentrum Jülich 1996
- [10] H. Rickert, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe, Springer Verlag 1973
- [11] N. Q. Minh, T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam 1995
- [12] E.J.L. Schouler, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 1045
- [13] T. Tsai, S.A. Barnett, Solid State Ionics **98** (1997) 191
- [14] M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, N. Mochizuki, K. Amikura, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 342
- [15] L.S. Metcalfe, Solid State Ionics **57** (1992) 259
- [16] T. Norby, O.J. Velle, H. Leth-Olsen, R. Tunold, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFC (SOFC-III), eds.: S.C. Singhal, I. Iwahara, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1993) 473
- [17] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, K. Kamitani, T. Yamamura, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa, K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 2129
- [18] M. Mogensen, S. Sunde, S. Primdahl, Proc. 17th Riso Int. Symp. on Material Science, eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderorth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1996) 77

- [19] T. Kawada, I. Anzai, N. Sakai, H. Yokogawa, M. Dokiya, Proc. High Temperature Materials and Characterization, eds.: D. MacDonald, A. C. Kandhar, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1991
- [20] J. Mizusaki, H. Tagawa, T. Saito, T. Yamamura, K. Kamitani, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, T. Hikita, M. Ippommatsu, S. Nakagawa, K. Hashimoto, Solid State Ionics **70/71** (1994) 52
- [21] J. Mizusaki, T. Yamamura, N. Mori, H. Tagawa, K. Hirano, S. Ehara, T. Takagi, M. Hishinuma, H. Sasaki, T. Sogi, Y. Nakamura, K. Hashimoto, Proc. 17th Riso Int. Symp. on Material Science, eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderorth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1996) 363
- [22] S.P. Jiang, in Science and Technology of Zirconia V, eds.: S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, USA, (1993) 819
- [23] T. Setoguchi, K. Otamoto, K. Eguchi, H. Arai, J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 2875
- [24] D.W. Dees, U. Balachandrian, S.E. Dorris, J.J. Heiberger, C.C. McPheeters, J.J. Picciolo, Proc. of the Symp. on Fuel Cells, eds.: R.E. White, A.J. Appleby, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1989) 130
- [25] M. Mogensen, T. Lindegaard, Proc. 3rd Int. Symp. on SOFC (SOFC III), eds.: S.C. Singhal, H. Iwahara, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1993) 484
- [26] R.J. Aaberg, R. Tunold, S. Tjelle, R. Odegard, Proc. 17th Riso Int. Symp. on Material Science, eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderorth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1996) 511
- [27] C. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd ed., McGraw Hill, 1991
- [28] G.C. Bond, Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications, 2nd ed., Claradon Press, Oxford 1987
- [29] T. Yamamura, H. Tagawa, T. Saito, J. Mizusaki, K. Kamitani, K. Hirano, Y. Hishinuma, H. Sasaki, T. Sogi, Y. Nakamura, K. Hashimoto, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC (SOFC-IV), eds.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1995) 741
- [30] F.Z. Mohamedi-Boulouar, J. Guindet, A. Hammou, Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V) , eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 441
- [31] M. Mogensen, S. Primdahl, J.T. Rheinländer, S. Gormsen, S. Linderorth, M. Brown, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC (SOFC-IV), eds.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1995) 657
- [32] S. Primdahl, M. Mogensen, „Oxidation of Hydrogen on Ni/YSZ-Cermet Anodes, zur Veröffentlichung in J. Electrochem. Soc.
- [33] T. Takahashi, in Physics of Electrolytes, ed.: J. Hladik, Academic Press, **2** (1972) 1031
- [34] M. Mogensen, T. Lindegaard, U.R. Hansen, G. Mogensen, J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 2122
- [35] B. Cales, J.F. Baumard, J. Electrochem. Soc. **131** (1984) 2407

- [36] L.J. Olmer, J.C. Viguie, E.J.L. Schouler, *Solid State Ionics* **7** (1982) 23
- [37] C. Milliken, S. Elangovan, A.C. Khandkar, *Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC (SOFC-IV)*, eds.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1995) 1049
- [38] N.Q. Minh, K. Montgomery, *Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V)*, eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 153
- [39] H.P. Buchkremer, U. Diekmann, L.G.J. de Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver, *Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V)*, eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 160
- [40] A. Hammou, in „Advances in Electrochemical Science and Engineering“, eds.: H. Gerischer, C.W. Tobias, VCH Weinheim, **2** (1992) 132
- [41] J.M. Ralph, J.A. Killner, *Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V)*, eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 1021
- [42] B.C.H. Steele, E.P. Butler, *British Ceramic Proc.* **36** (1985) 45
- [43] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 563
- [44] A. Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg, R. Stübner, *Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V)*, eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 844
- [45] S. Elangovan, A. Khandkar, *Proc. 1st Int. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, Eds.: T. A. Ramanarayanan, H.L. Tuller, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1991) 122
- [46] A. Ioselevich, A.A. Kornyshev, W. Lehnert, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3010
- [47] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori und T. Abe, *Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFC (SOFC-IV)*, eds.: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1995) 639
- [48] Y.C. Hsiao, J.R. Selman, *Solid State Ionics* **98** (1997) 33
- [49] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II*, Verlag Chemie, Physik Verlag 1981
- [50] H.-G. Baunach, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, April 1992
- [51] B.A. Boukamp, I.C. Vinke, K. Seshan, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1187
- [52] G. Hsieh, T.O. Mason, E.J. Garboczi, L.R. Pederson, *Solid State Ionics* **96** (1997) 153
- [53] M. Rechenberg, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, Juli 1995
- [54] M. Nagata, Y. Itoh, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **67** (1994) 215
- [55] J. Winkler, P.V. Hendricksen, N. Bonanos, M. Mogensen, zur Veröffentlichung in *J. Electrochem. Soc.*
- [56] J. Divisek, B. Steffen, I.C. Vinke, U. Stimming, in Vorbereitung

- [57] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, „Physik“, Springer-Verlag, 16. Auflage, (1989)
- [58] J.R. MacDonald, „Impedance Spectroscopy“, Wiley&Sons, (1987)
- [59] B.A. Boukamp, Solid State Ionics **20** (1986) 31
- [60] G. Kortüm, „Lehrbuch der Elektrochemie“, Verlag Chemie, 5. Auflage (1972)
- [61] J.O'M. Bockris, A.K.M. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, Vol. 2 (1970)
- [62] R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 15. Aufl. (1990)
- [63] J.N. Agar, Trans. Faraday Soc. **1** (1947) 81
- [64] B.E. Conway, D.F. Tessier, D.P. Wilkenson, J. Electroanal. Chem. **199** (1986) 249
- [65] U. Frese, U. Stimming, J. Electroanal. Chem. **198** (1986) 409
- [66] N. Alonso-Vante, H. Colell, U. Stimming, H. Tributsch, J. Phys. Chem. **97** (1993) 7381
- [67] K.J. Vetter, „Elektrochemische Kinetik“, Springer Verlag (1961)
- [68] A.R. West, „Grundlagen der Festkörperchemie“, VCH, Weinheim (1992)
- [69] Bethe u. Heydenreich, Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin (1982)
- [70] R.T. DeHoff, F.N. Rhines, Quantitative Microscopy, McGraw Hill (1968)
- [71] J. Divisek, Y. Volfkovich, R. Wilkenhöner, J. Appl. Electrochem., im Druck
- [72] S. Wischnitzer, Introduction to Electron Microscopy, Pergamon Press (1981)
- [73] W. Schäfer, H. Geier, G. Lindemann, D. Stolten in: High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors, Eds.: F. W. Poulsen et al., 14th Riso Int. Symp. on Material Sciences (1993) 409
- [74] R.E. Mistler, D. J. Shanfield, R. B. Runk, in: Ceramic Processing before Firing, eds.: G. Y. Onoda, L. L. Hench, John Wiley and Sons, New York, (1978) 411
- [75] M. Kurbjuhn, W. Schäfer, D. Stolten, Proc. 2nd Conference of the European Ceramic Society, Augsburg 1991
- [76] U. Reus, PSTASI4a, Programm zur Strömungsberechnungen in Hochtemperaturbrennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich 1995
- [77] W. Weppner, Electrochim. Acta, **22** (1977) 721
- [78] Y. Suzuki, A. Shimada, S. Senda, Solid State Ionics **42** (1990) 121
- [79] F.J. Esper, K.M. Friese, H. Geier, Science and Technology of Zirconia II, ed.: S.P.S. Badwal, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, USA, (1984) 528
- [80] C. Bleise, „Modellrechnungen zum Verhalten von planaren oxidkeramischen Brennstoffzellen“, Dissertation, Universität Düsseldorf (1997)
- [81] D. Froning, T_BILDER2, Programm zur Berechnung von Aktivierungsenergien und prä-exponentiellen Faktoren aus Strom-Überspannungskurven, Forschungszentrum Jülich 1997

- [82] D. Froning, P_BILDER2, Programm zur Berechnung elektrochemischer Reaktionsordnungen aus Strom-Überspannungskurven, Forschungszentrum Jülich 1997
- [83] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokogawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *Solid State Ionics* **40/41** (1990) 402
- [84] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokogawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3042
- [85] V.N. Chebotin, M.V. Perfiliev, *Electrochemistry of Solid Electrolytes*, (ed. V.N. Chebotin), Khimiya Publishing House, Moscow (1978) 183
- [86] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim (1987)
- [87] K. Christman, *Surface Science Reports* **9** (1988) 1
- [88] H.J. Robota, W. Vielhaber, M.C. Lin, J. Segner, G. Ertl, *Surface Science* **155** (1985) 101
- [89] A.V. Hamza, R.J. Madix, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5381
- [90] H. Yang, J.L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5039
- [91] J.K. Norskov, P. Stoltze, U. Nielsen, *Catal. Lett.* **9** (1991) 173
- [92] B. Hammer, J.K. Norskov, *Nature* **367** (1995) 238
- [93] S. Skaarup, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, *Proc. 17th Riso Int. Symp. on Material Science*, eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderroth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1996) 423
- [94] G. Pirug, O. Knauff, H.P. Bonzel, *Surface Science* **321** (1994) 58
- [95] B.W. Callen, D.A. Harrington, K. Griffiths, P.R. Norton, *J. Phys. Chem* **96** (1992) 10905
- [96] P.H. Holloway, R.A. Outlaw, *Surface Science* **111** (1981) 300
- [97] V.E. Heinrich, P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press (1994)
- [98] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.A.P. Omil, J.M. Pintado, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 3499
- [99] A. Pfau, *Defekte und elektronische Oberflächen-Struktur von Rh/CeO_{2-x}: Modell-Studien für Abgaskatalysatoren*, Dissertation, Universität Tübingen, Shaker-Verlag Aachen (1995)
- [100] B.C.H. Steele, *Journal of Power Sources* **49** (1994) 1
- [101] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1223
- [102] J.A. Killner, *Proc. 2nd Int. Symp. Ionic and Mixed Conducting Ceramics* (eds.: T.A. Ramanarayanan, W.L. Worell, H.L. Tuller), The Electrochemical Society (1994) 174
- [103] Die Anzahl der Halbkreise entspricht der Zahl der Eigenwerte der Jacobi-Matrix (vgl. Kap. 5.4.2) und damit der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Zwischenprodukten (B. Steffen, persönliche Mitteilung)
- [104] S. Primdahl, M. Mogensen, zur Veröffentlichung im *J. Electrochem. Soc.*

- [105] J. Geyer, H. Kohlmüller, H. Landes, R. Stübner, Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V), eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 585
- [106] R.D. Armstrong, M. Henderson, J. Electroanal. Chem. **39** (1972) 81
- [107] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances (ed.: A.J. Bard), Marcel Dekker, New York, **4** (1970) 3
- [108] J. van Herle, R. Ihringer, A.J. McEvoy, Proc. of the 5th Int. Symp. on SOFC (SOFC-V), eds.: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (1997) 565
- [109] E.J.L. Schouler, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 1045
- [110] I. Epelboin, M. Ksouri, R. Wiart, J. Electroanal. Chem, **65** (1975) 373
- [111] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, Solid State Ionics **48** (1991) 139
- [112] J. Divisek, R. Jung, I.C. Vinke, J. Appl. Electrochem., im Druck
- [113] T.H. Etsell, S.N. Flengas, Chem. Rev. **70** (1970) 339
- [114] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, Solid State Ionics **74** (1994) 157
- [115] N.L. Robertson, J.N. Michaels, J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 1494
- [116] V.N. Chebotin, I.D. Remez, L.M. Solovieva, S.V. Karpachev, Electrochimica Acta **29** (1984) 1381
- [117] K. Wippermann, persönliche Mitteilung
- [118] J. Divisek, L.G.J. de Haart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Mallener, U. Stimming, K. Wippermann, Journal of Power Sources **49** (1994) 257
- [119] G. Luedtke, Diplomarbeit, Universität Bonn (1996)
- [120] J.W. Erning, Dissertation, Universität Bonn, in Vorbereitung
- [121] J. Divisek, J.W. Erning, R. Jung, B. Steffen, U. Stimming, K. Wippermann, Proc. 17th Riso Int. Symp. on Material Science, eds.: F.W. Poulsen, N. Bonanos, S. Linderoth, M. Mogensen, B. Zachau-Christiansen, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1996) 229
- [122] B. Steffen, Calculation of Reaction Kinetic Constants from Electrochemical Measurements with KINFIT 1.0, Forschungszentrum Jülich 1995
- [123] D. A. Harrington, B. E. Conway, Electrochim. Acta **32** (1987) 1703
- [124] R. S. Bain, NNES Manual, erhältlich über netlib@ornl.gov, lib opt (1991)
- [125] E. Anderson et al., LAPACK User Guide, 2nd ed., SIAM (1995)
- [126] F. James, MINUIT Reference Manual (Version 94.1), CERN Program Library, Long Writeup D506 (1994), CERN Geneva, Switzerland
- [127] W. Scheider, J. Phys. Chem. **79** (1975) 127
- [128] M. Mogensen, S. Skaarup, Solid State Ionics **86-88** (1996) 1151
- [129] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, J. Phys. Chem. **60** (1974) 4528

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Institut für Energieverfahrenstechnik (IEV) des Forschungszentrums Jülich in der Abteilung Technische Elektrochemie. Ich danke allen Mitarbeitern, mit denen die tägliche enge Zusammenarbeit in der „kleinen Halle“ bzw. in den Labors und Büros Freude gemacht hat.

Herrn Prof. Dr. U. Stimming danke ich für die Überlassung des interessanten Themas und für seine wissenschaftliche Unterstützung.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Baltruschat bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn H. Kabs und Herrn Dr. L.G.J. de Haart bedanke ich mich für die Hilfe beim Lösen monetärer und wissenschaftlicher Probleme.

Herrn Dr. D. Stolten, Herrn Dr. R. Schamm und Herrn Dr. A. Koch von der Dornier GmbH danke ich für die freundliche wissenschaftliche Unterstützung.

Besonders danken möchte ich Herrn Dr. J. Divisek für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, seine wohlwollende Unterstützung und für die gemeinsam verbrachten Stunden beim Lösen reaktionskinetischer Denksportaufgaben.

Frau R. Jung, Herrn J. Mergel und Herrn Dr. J. Mosig danke ich besonders herzlich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre in unserer Gruppe. Sie haben durch ihre ständige Diskussionsbereitschaft einen großen Beitrag zum erfolgreichen Abschluß der Arbeit geleistet.

Ohne die vielseitige Unterstützung, die mir beim Aufbau des Meßstands gewährt wurde, wäre der experimentelle Teil der Arbeit nicht erfolgreich gewesen. Hier möchte ich mich besonders bei Herrn H. Bodelier, Herrn H.-J. Hoffmann, Herrn T. Lennartz, Herrn H. Ploppa, Herrn H. Schmitz, Herrn H. Wesemeyer und allen Mitarbeitern der Elektronik-, der mechanischen sowie der keramischen Werkstatt für die Unterstützung beim Bau und der Verfeinerung der Meßtechnik bedanken.

Bei Herrn Dr. N. Hoffmann und Herrn Schüle bedanke ich mich sehr herzlich für die Unterstützung bei der Konstruktion und dem Bau der keramischen Meßzelle. Ohne die vielen Stunden des gemeinsamen Nachdenkens und Zeichnens wäre die Fertigung der komplexen Meßzelle nicht erfolgreich gewesen.

Für die gewissenhafte Anfertigung der zahlreichen REM-Bilder und der Bildanalyse danke ich Frau Dr. R. Hiesgen, Herrn Dr. Fischer und Herrn D. Simwonis.

Vielen Dank auch an Herrn D. Froning, der durch das Schreiben der Programme zur Berechnung der scheinbaren Kenndaten aus den gemessenen Strom-Spannungskurven einen großen Beitrag zur zügigen Auswertung des Datenbergs geleistet hat.

Herrn Dr. B. Steffen danke ich für die mathematische Unterstützung bei der Simulation der elektrochemischen Messungen.

Für die wissenschaftlichen Diskussionen und das gewissenhafte Korrekturlesen des Manuskripts bedanke ich mich bei Frau I. Grotzki, Frau R. Jung, Herrn Dr. J. Divisek und Herrn Dr. K. Wippermann.

Nicht zuletzt möchte ich mich sehr herzlich bei meinen Eltern und bei Ingrid für ihre vielseitige Unterstützung während des Studiums und der Dissertation bedanken.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3643
März 1999
ISSN 0944-2952