

Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen

Anita Neumann

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

Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen

Anita Neumann

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

Band / Volume 98

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-692-7

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

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (0246 1) 6 1-5368 · Telefax (0246 1) 6 1-6 103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2011

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 98

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-692-7

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs) besitzen ein hohes Anwendungspotential zur Bordstromerzeugung in LKWs und im Kraftwerksbereich. Hohe Wirkungsgrade sowie ein breites Brennstoffspektrum machen Festoxid-Brennstoffzellen besonders attraktiv. Sie bedürfen allerdings noch der Optimierung im Bereich der Langzeitstabilität und der Kostenreduktion.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen mit Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) Kathoden unter Chromeinfluss charakterisiert. Dazu wurden galvanostatische Zelltests bei 800 °C mit Laufzeiten von etwa 250 – 3000 h und Variationen der Chromquelle sowie der Laststromdichte durchgeführt.

Es wurden die Laststromdichten $j = 0 \text{ A/cm}^2$, $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ verwendet. Die Chromquelle wurde mit der Hochtemperaturlegierung Crofer22APU realisiert und durch schrittweises Hinzufügen der Chromverdampfungsschutzschicht Mn_3O_4 und der perowskitischen Kathodenkontaktschicht LCC10 variiert.

Die Zelldegradation wurde bezüglich der Zellspannung, der Stromdichte im Arbeitspunkt und des flächenspezifischen Widerstands (ASR) analysiert. Nach Abschluss der Zelltests erfolgte die Untersuchung der Zellen auf mikrostrukturelle Veränderungen sowie die Bestimmung des Gesamtchromgehalts und dessen Verteilung über die Zelle.

Der zeitliche Degradationsverlauf von Zellen mit einer Chromquelle im Aufbau und Betrieb unter Laststrom teilte sich in drei Phasen auf: Ein Einfahrbereich, ein linearer Bereich schwacher Degradation und ein linearer Bereich starker Degradation. Die Verminderung der Chromfreisetzungsrates durch die verschiedenen Beschichtungen streckte den Degradationsverlauf zeitlich.

Starke Degradation, die sich auch in einer starken Erhöhung des flächenspezifischen Widerstands und einer deutlichen Abnahme der Stromdichte im Arbeitspunkt ausdrückte, trat nur bei der Kombination einer Chromquelle im Aufbau und dem Betrieb unter Laststrom auf. Ohne Laststrom bewirkte die Chromquelle zwar eine Degradation der Stromdichte im Arbeitspunkt, aber keine signifikante Widerstandsdegradation.

Lastpausen bei Betriebstemperatur führten zur Regeneration des ASR. Diese Regeneration trat nur in der Phase starker Degradation auf und war vornehmlich durch die Grenzstromdichte geprägt. Bei erneuter Last wurde diese Regeneration jedoch innerhalb kurzer Zeit getilgt.

Die Wechselwirkung der Chromspezies mit LSM Kathoden führte zu Chromablagerungen im Stromsammler und in der Kathode. Ohne Chromquelle befanden sich im Stromsammler reine Manganoxidphasen. War eine Chromquelle während des Betriebs im Aufbau vorhanden, reagierten diese Phasen zu Chrom-Mangan-Spinellen. Auch in der Kathode traten Chrom-Mangan-Spinelle auf. Diese wurden nur beobachtet, wenn die Zelle mit einer Chromquelle und unter Laststrom betrieben wurde. Der Ort der Chromablagerung innerhalb der Kathode war dabei auf einen Bereich nahe dem Elektrolyten begrenzt, wobei die Menge in die Kathode hinein abnahm. Chromablagerungen in der Kathode traten immer in Kombination mit Vergrößerungen der LSM Matrix auf. Die Vergrößerung der Kathode wurde jedoch erst deutlich sichtbar, wenn die Zelle bereits die Phase starker Degradation erreicht hatte.

Der Gesamtchromgehalt der Zellen nahm für jede Chromquelle mit der Laufzeit zu, wobei der Chromgehalt durch die Schichtkombination Mn_3O_4 und LCC10 um etwa eine Größenordnung gegenüber der unbeschichteten Chromquelle vermindert war. Ein Einfluss der Laststromdichte auf den Gesamtchromgehalt konnte nur eingeschränkt nachgewiesen werden. Chromrückstände, die eindeutig der Kathode zugeordnet werden konnten, zeigten dagegen eine deutliche Stromdichteabhängigkeit.

Aus den Ergebnissen der Zelltests wurden drei Wechselwirkungen von Chromspezies mit LSM identifiziert:

1. Gasförmige Chromspezies bilden unter Wechselwirkung mit Manganoxidphasen im Stromsammel Chrom-Mangan-Spinelle. Diese Wechselwirkung verursacht den Großteil des Chromgehalts aber keine messbare Leistungsdegradation.
2. Gasförmige Chromspezies adsorbieren an der Oberfläche des LSM und hindern Sauerstoff an der Adsorption und Diffusion in der elektrochemisch aktiven Zone. Dies erhöht die Aktivierungsverluste der Kathode, führt aber zu keiner dauerhaften Chromablagerung.
3. Gasförmige Chromspezies werden in der elektrochemisch aktiven Zone reduziert und bilden Cr_2O_3 . Langfristig führt die Reduktion von Chromspezies zur Akkumulation in der Kathode. Dadurch werden Poren ausgefüllt. Durch die Wechselwirkung des Cr_2O_3 mit LSM bildet sich ein Chrom-Mangan-Spinell. Der kontinuierliche Ausbau von Mangan aus dem LSM Perowskiten führt zur Stöchiometrieänderung des Perowskiten bis die Stabilitätsgrenze erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt tritt eine stufenweise Zersetzung ein. Die Zersetzung beeinflusst sowohl die Mikrostruktur der Kathode als auch die Leitfähigkeit der LSM Matrix und markiert das Einsetzen starker Degradation.

Insgesamt zeigt die Quantifizierung der Degradation von SOFCs mit LSM Kathoden, dass die Degradation bei Betrieb ohne Chromquelle vernachlässigbar ist. Aber jede noch so kleine Chromquelle wird langfristig zu einer nicht vernachlässigbaren Degradation der Zelleistung führen.

Abstract

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) offer a high potential for application as an auxiliary power unit (APU) for heavy goods vehicles as well as combined heat and power (CHP) systems. SOFCs are especially attractive due to their high efficiencies and the use of different fuel types. However, optimization in terms of long term stability and costs are still necessary. This work characterized the degradation of SOFCs with lanthanum strontium manganite (LSM) cathodes under chromium influence. Galvanostatic cell tests were carried out at 800 °C with operation times from 250 – 3000 h and variation of the chromium source and current density.

The current densities of $j = 0 \text{ A/cm}^2$, $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ and $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ were applied. The high temperature ferritic alloy Crofer22APU was used as a chromium source. Variation of the chromium source was realized by coating the Crofer22APU insert with the chromium retention layer Mn_3O_4 and the cathode contact layer LCC10.

Cell degradation was analyzed with regard to cell voltage, current density and area specific resistance (ASR). Microstructural alterations of the cathode as well as chromium content and distribution across the cell were investigated after completion of the cell tests.

For cells with a chromium source present and operation with a nonzero current density, the course of cell degradation was divided into three phases: a run-in, weak linear degradation and strong linear degradation. A decrease of the chromium release rate by means of different coatings stretched the course of degradation along the timescale.

Strong degradation, which is characterized by a significant increase in ASR as well as a decrease of current density at the operating point, was only observed when a chromium source in the setup was combined with operation of the cell with a non-zero current density. Operation of the cell with a chromium source but no current density caused a degradation of current density at the operating point but no significant degradation in ASR.

Operation interruption produced a regeneration of the ASR. This regeneration only occurred when the cell had already reached the phase of strong degradation and consisted mostly of a change in the limiting current density. Continuation of operation canceled the regeneration within a brief period of time.

Interaction of chromium species with LSM cathodes led to chromium deposition within the current collector as well as in the cathode layer in the form of chromium manganese spinels. Without a chromium source the current collector contained pure manganese oxide phases. Was a chromium source present during operation, these phases reacted with gaseous chromium species to form chromium manganese spinels. Chromium deposition in the cathode layer was only observed when a chromium source was combined with a non-zero current load during operation. Chromium deposits in the cathode layer were limited to an area close to the electrolyte, whereas the density of deposits decreased with the distance to the electrolyte. Chromium deposits in the cathode layer were always accompanied by microstructural coarsening of the LSM matrix. But cathode coarsening could only be clearly observed when the cell had already reached the phase of strong degradation.

The overall chromium content increased with operation time for all chromium sources. But the coating combination of Mn_3O_4 and LCC10 diminished the overall chromium content by about an order of magnitude in comparison to the uncoated chromium source. Only

minor dependency of the current density on the overall chromium content was observed. However, chromium residue that can be decidedly assigned to the cathode layer showed a stronger dependence on the current density.

Based on these results three interaction mechanisms of chromium species with LSM were identified:

- Gaseous chromium species react with manganese oxide phases in the current collector to form chromium manganese spinels. This interaction causes the bulk of the overall chromium content but no measurable power degradation.
- Gaseous chromium adsorbs at the LSM surface and hinders oxygen adsorption and diffusion at the LSM surface within the electrochemically active area. This generates an increase in activation polarization but no measurable chromium deposition.
- Gaseous chromium species are electrochemically reduced to form Cr_2O_3 within in the electrochemically active area. In the long run this leads to accumulation of solid Cr_2O_3 in the cathode which will fill pores that ensure the gas supply of the electrochemically active area. Solid Cr_2O_3 interacts with LSM by removal of manganese species and formation of a chromium manganese spinel. The continued extraction of manganese modifies the LSM stoichiometry up to the stability limit. After that LSM will stepwise decompose. The decomposition of LSM influences the cathode microstructure as well as electrical conductivity of the LSM matrix and marks the initiation of strong degradation.

The degradation quantification of SOFCs with LSM cathodes has proven, that degradation of these cathodes can be neglected when no chromium source is present. But any source of chromium will lead to a power degradation in the long-run that cannot be neglected.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	xi
Abkürzungen	xiii
Formelzeichen	xv
1 Brennstoffzellen	1
1.1 Funktionsprinzip	1
1.2 Geschichte	1
1.3 Wirkungsgrad	3
1.4 Verschiedene Brennstoffzellentypen	4
1.5 Die Festoxid-Brennstoffzelle	7
1.5.1 Designkonzepte	7
1.5.2 Materialien	9
1.5.3 Von der Zelle zu Systemen	13
2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise	15
3 Theoretische Grundlagen	17
3.1 Elektrochemische Grundlagen	17
3.1.1 Sauerstoffreduktion an der Kathode	17
3.1.2 Theoretische Zellspannung	21
3.2 Degradation von SOFCs	31
3.2.1 Definitionen von Degradation	31
3.2.2 Ursachen von Degradation	37
4 Chrom-bezogene Degradation — bisheriger Kenntnisstand	41
4.1 Transportmechanismus	41
4.2 Chromverdampfung	42
4.3 Chrom-bezogene Degradation — die Einflussparameter	44
4.3.1 Zellaufbau	44
4.3.2 Betriebsbedingungen	49
4.4 Degradationsmechanismen	51
4.4.1 Elektrochemische Reaktion	52
4.4.2 Keimbildung und Keimwachstum	54

5	Experimentelle Methoden	57
5.1	Probenaufbau	57
5.1.1	Die FZ-Jülich-SOFC	57
5.1.2	Die Chromquelle	58
5.2	Elektrochemische Versuche	60
5.3	Impedanzspektroskopie	63
5.4	Charakterisierungsmethoden	67
5.4.1	Chromgehalt	67
5.4.2	Elektronenmikroskopie	69
5.4.3	Röntgendiffraktometrie	71
5.4.4	Tiefenprofile mit Glimmentladungsspektroskopie	71
6	Elektrochemische Messreihen	73
6.1	Charakterisierung des Messplatzes	73
6.2	Laufzeitabhängige Degradation bei Variation der Chromquelle und der Laststromdichte	75
6.2.1	Degradation	76
6.2.2	Charakterisierung der Mikrostruktur	85
6.2.3	Chromverteilung über die Zelle	99
6.2.4	Chromgehalt	104
6.2.5	Diskussion der Ergebnisse	106
6.3	Belastungszyklisierung	119
6.3.1	Degradation	120
6.3.2	Mikrostruktur	125
6.3.3	Chromgehalt	128
6.3.4	Diskussion	128
6.4	Impedanzspektroskopie	139
6.4.1	Messprogramm	140
6.4.2	Ergebnisse	141
6.5	Fehleranalyse	146
7	Weiterführende Experimente	153
7.1	Manganoxid-Separation	153
7.2	Lösungsversuche in Salzsäure	159
8	Schlussfolgerung	161
8.1	Elektrochemische Wechselwirkung	161
8.1.1	Reduktionspotential von Chromspezies	162
8.1.2	Wechselwirkung Chromoxid mit LSM	167
8.2	Elektrochemische Reduktion vs. Keimbildung und Keimwachstum	168
8.3	Chemische Wechselwirkung mit Manganoxidphasen	169
8.4	Erhöhung der Aktivierungsverluste durch chemische Wechselwirkung	170
8.5	Degradationsverlauf	171
8.6	Vergleich mit Ergebnissen des Stackbetriebs	176
8.7	Minimierung der Chrom-bezogenen Degradation	180

9 Zusammenfassung und Ausblick	181
A Kathodengefüge	185
A.1 Crofer22APU	185
A.2 Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4	188
A.3 Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10	190
B TEM - Element Mapping	193
C Chromtiefenprofile mit GD-OES	195
D Impedanzelemente	199
Literatur	216
Danksagung	217

Einleitung

Brennstoffzellensysteme bieten eine attraktive Alternative zu herkömmlichen Energiewandlern. Sie können die chemische Energie aus verschiedenen Brennstoffen direkt in elektrische Energie umwandeln. Das ermöglicht hohe Wirkungsgrade bei gleichzeitig geringem Schadstoffausstoß. Bei Verwendung reinen Wasserstoffs können Brennstoffzellen sogar schadstofffrei arbeiten. Diese Eigenschaften gewinnen gerade deshalb an Bedeutung, da verknappende fossile Energiereserven eine optimale Verwertung erfordern und Verbrennungsabgase in der Atmosphäre die globale Klimaerwärmung verstärken.

Brennstoffzellen können nahezu beliebig dimensioniert werden und ermöglichen ein breites Anwendungsspektrum vom portablen Kleingerät bis hin zu großen Kraftwerken.

Die Festoxidbrennstoffzelle gehört zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen mit besonders hohen Wirkungsgraden. Sie kann außer Wasserstoff auch Methan direkt reformieren. Bei Verwendung von Reformern können ebenfalls Erdgas, Kerosin oder Diesel als Brennstoff eingesetzt werden. Anwendungen der Festoxidbrennstoffzelle sind im Bereich der Bordstromversorgung in Lastkraftwagen sowie als Hausenergie- und Wärmeversorgung oder als dezentrales Kleinkraftwerk denkbar.

Die Materialien und Zellkonzepte der Festoxidbrennstoffzelle sind mittlerweile so gut entwickelt, dass sie gute Leistungsdaten erreichen [1]. Für eine erfolgreiche Markteinführung ist die Kostenreduzierung aber auch eine gute Langzeitstabilität des Systems notwendig. Im Bereich der Kraftwerke geht man von einer Mindestlaufzeit von fünf Jahren bzw. etwa 40000 Betriebsstunden [2] aus, in der sich die Leistung des Systems um nicht mehr als 0,25 – 1% vermindern sollte.

Zu den Hauptursachen der Leistungsdegradation gehört die Vergiftung der Kathode durch Chrom. Die Chromquelle — z. B. der metallische Interkonnektor oder aber auch metallische Verrohrungen des Systems — ist bekannt und die Chromfreisetzung sowie die Wechselwirkung mit verschiedenen Kathoden wurden vielfältig untersucht. Der Degradation auslösende Prozess wurde jedoch bisher nicht eindeutig identifiziert und es bestehen verschiedene Degradationstheorien.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Wechselwirkung von Chromspezies mit Lanthan-Strontium-Manganit (LSM) Kathoden mit dem Ziel, die verschiedenen Wechselwirkungen von Chrom mit LSM zu identifizieren und ihre Degradationswirkung zu bewerten. Von besonderem Interesse ist dabei der Mechanismus, der starke Degradation der Kathode auslöst.

Abkürzungen

AFC	Alkalische Brennstoffzelle, Alkaline Fuel Cell
AP	Arbeitspunkt
CGO	Gadolinium dotiertes Ceroxid, alternativ GDC
CNLS	Complex Non-Linear Least Squares
CSO	Samarium dotiertes Ceroxid, alternativ SDC
DMFC	Direkt Methanol Brennstoffzelle, Direct Methanol Fuel Cell
DRT	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten, Distribution of Relaxation Times
EDX	Energiedispersive Röntgendetektion, Energy Dispersive X-Ray
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie, Electron Energy Loss Spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FIB	Fokussierter Ionenstrahl, Focussed Ion Beam
FZ-Jülich	Forschungszentrum Jülich
GDC	siehe CGO
GD-OES	Glimmentladungsspektroskopie, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IEF	Institut für Energieforschung
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik
LA-ICP-MS	Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LBCF	Barium- und Kobalt-dotiertes Lanthanferrit
LCC10	Lanthan/Cobalt/Kupfer-Perowskit zur Verwendung als Kathodenkontaktschicht
LNF	Nickel dotiertes Lanthanferrit
LSC	Strontium dotiertes Lanthankobaltit
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-oxid
LSF	Strontium dotiertes Lanthanferrit
LSGM	Strontium- und Magnesium-dotiertes Lanthangallat
LSM	Lanthanstrontiummanganit
MCFC	Karbonatschmelzen Brennstoffzelle, Molten Carbonate Fuel Cell
OCV	Offene Zellspannung, Open Circuit Voltage
OF	Oberfläche

PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle, Phosphoric Acid Fuel
PEMFC	Protonenaustausch-Membran Brennstoffzelle, Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung, Physical Vapor Deposition
PSM	Strontium dotiertes Praseodymmanganit
RE-Bild	Rückstreuerelektronen-Bild
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
ScSZ	Scandium stabilisiertes Zirkoniumdioxid
SDC	siehe CSO
SE-Bild	Sekundärelektronen-Bild
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie, Secondary Ion Mass Spectrometry
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle, Festelektrolyt-Brennstoffzelle, Solid Oxide Fuel Cell, SOFC
SYT	Yttrium dotiertes Strontiumtitanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPB	Dreiphasengrenze, Triple Phase Boundary
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektrometrie, Wavelength Dispersive X-Ray
WPS	Nasspulverspritzen, Wet Powder Spraying
XRD	Röntgendiffraktometrie, X-ray diffractometry
YSZ	Yttrium (Y_2O_3) stabilisiertes Zirkoniumdioxid (ZrO_2), 8YSZ entspricht mit 8 mol% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2
ZCH	Zentralabteilung für Chemische Analysen

Formelzeichen

α	Symmetriefaktor	
ΔG	Änderung der Gibbs-Energie	J
ΔH	Änderung der Enthalpie	J
ΔS	Änderung der Entropie	$\frac{J}{K}$
\dot{D}	Degradationsrate	$\frac{1}{s}$
\dot{n}	Molekülfluss	$\frac{mol}{s}$
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{m^3}{s}$
η	Überspannung	V
\Im	Imaginärteil der Impedanz	Ω
λ	Regularisierungsparameter	
ω	Kreisfrequenz	$\frac{rad}{s}$
\Re	Realteil der Impedanz	Ω
σ_{ASR}	Standardabweichung des ASR	Ωm^2
ε	Wirkungsgrad	%
ϱ_n	Stoffmengendichte	$\frac{mol}{m^3}$
ϑ	Temperatur	$^{\circ}C$
A	Kathodenfläche	m^2
a	Aktivität	
ASR	flächenspezifischer Widerstand	Ωm^2
C_1	empirische Konstante der Magnusformel	
C_2	empirische Konstante der Magnusformel	$^{\circ}C$
c_{k_f}	Korrekturfaktor des Feuchtefaktors	
c_{r_P}	Korrekturfaktor der Brenngasfeuchte	
D_j	Stromdichtedegradation	$\frac{A}{m^2}$
D_P	Leistungsdegradation	W
D_U	Spannungsdegradation	V
D_{ASR}	Widerstandsdegradation	Ωm^2
D_{rel}	relative Degradation	%
e	empirische Konstante der Magnusformel	Pa
E°	Standardreduktionspotential	V
E_S	Sättigungsdampfdruck von Wasser in Luft	Pa
F	Faradaykonstante 96495,3	$\frac{As}{mol}$
f_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck relativ zum Gesamtdruck, für Luft 0,21	
g	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten	Ωs
I	Strom	A
j	Stromdichte	$\frac{A}{m^2}$
k_F	Feuchtefaktor	

K_p	Gleichgewichtskonstante	
M	Molare Masse	$\frac{g}{mol}$
m	Masse	g
n	Stoffmenge	mol
N_{Zellen}	Anzahl der Zellen in einem Stack	K
OCV	offene Zellspannung	V
P	Leistung	W
p	Druck	Pa
R	Widerstand	Ω
R_i	flächenspezifischer Innenwiderstand	Ωm^2
R_m	universelle Gaskonstante 8,3145	$\frac{J}{K \cdot mol}$
r_P	Brenngasfeuchte	%
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
U	Spannung	V
u_f	Brenngasnutzung	%
Z	Impedanz	Ω
z	Zahl der je Reaktionseinheit beteiligten Elektronen	

1 Brennstoffzellen

1.1 Funktionsprinzip

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, bei der die chemische Energie eines Brennstoffes mit Hilfe eines Oxydationsmittels in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine einzelne galvanische Zelle besteht aus zwei Elektroden getrennt durch einen Elektrolyten. Der Elektrolyt gewährleistet den selektiven Ionenaustausch, so dass Ionen den Elektrolyten nur in eine Richtung passieren können. Der Energieträger, z.B. Wasserstoff, wird in der anodischen Halbzelle oxidiert — in der kathodischen Halbzelle wird Sauerstoff reduziert. Bei Anschluss eines äußeren Verbrauchers entsteht ein geschlossener Stromkreis. Eine einfache Brennstoffzelle stellt Abbildung 1.1 dar [3].

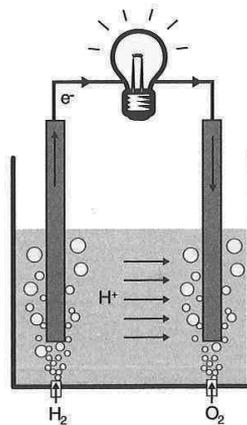


Abbildung 1.1: Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle [3].

1.2 Geschichte

Die Brennstoffzelle ist bei weitem keine neue Erfindung. Sir William Robert Grove beobachtete das Grundprinzip der Brennstoffzelle bereits um 1839: Er untersuchte die Elektrolyse von Wasserstoff und Sauerstoff die bereits seit etwa 1800 bekannt war. Dafür tauchten die Enden zweier Platinelektroden in wässrige Schwefelsäure und die jeweils anderen Enden in abgeschlossene Gasbehälter in denen sich Wasserstoff und Sauerstoff bildete so

lange ein äußerer Strom zugeführt wurde. Bei Unterbrechung der Stromzufuhr beobachtete Grove, dass für eine Zeit ein konstanter Stromfluss erhalten bleibt. Er stellte fest, dass man den Spannungsabfall erhöhen kann, wenn man solche Elektrodenpaare in Reihe schaltet. Seine Erfindung nannte er die Gasbatterie [4].

Die theoretischen Grundlagen legten 1882 Heinrich von Helmholtz mit dem Zusammenhang zwischen chemischer Energie und der Spannung einer Brennstoffzelle sowie 1893/94 Friedrich Wilhelm Ostwald, der den Zusammenhang zwischen Elektroden, Elektrolyt, oxidierenden und reduzierenden Reaktanden sowie Anionen und Kationen bestimmte [5]. Im Jahre 1899 entdeckte Walter Nernst, dass bestimmte Mischungen von Metalloxiden bei hohen Temperaturen gute Leitfähigkeit besitzen und entwickelte Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ). Die sogenannte Nernstmasse fand in der ersten Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) von Baur und Preis aus dem Jahr 1937 Verwendung [6]. Die hohen Temperaturen und korrosiven Atmosphären stellten allerdings hohe Ansprüche an die Materialeigenschaften der Komponenten und machten eine kommerzielle Umsetzung der SOFC zu dieser Zeit unmöglich.

Erst in den Sechziger Jahren erhielt die Brennstoffzellenforschung neuen Schwung. Die Apollo-Missionen von 1960 – 65 des Spaceshuttle Programms verwendeten eine Alkalische Brennstoffzelle um gleichzeitig Strom und Trinkwasser an Bord bereitzustellen. Die Firma Westinghouse entwickelte 1961 ein Gerät zur Messung der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe eines Festelektrolyten und erkannten das Potential dies als Brennstoffzelle zu entwickeln. Das Patent wurde 1962 angemeldet und die erste tubulare SOFC wurde 1962/63 erfolgreich getestet. Die Entwicklung der bis heute noch aktuellen Perowskitmaterialien als Kathodenwerkstoff, sowie Ni-Cermet-Anoden erfolgte ebenfalls in dieser Zeit [4].

Die SOFC-Entwicklung zwischen 1970 und 1990 ist geprägt durch die Entwicklung der verschiedenen Zelldesigns und Kathoden- sowie Anodenmaterialien. Getrieben durch die Ölkrisen 1973 sowie 1979/80 und die Notwendigkeit Alternativen zu fossilen Brennstoffen zu erarbeiten oder diese effektiver zu nutzen, eröffneten sich neue Anwendungsmöglichkeiten für Brennstoffzellen. Westinghouse produzierte und testete in dieser Zeit mehrere SOFC-Anlagen von 5 – 250 kW und wies so die Anwendbarkeit der SOFC im Kraftwerkssektor nach [4].

Neue Elektrolytmaterialien als Alternative zu YSZ wurden in den Neunzigern entwickelt. Mitte der Neunziger Jahre begann ebenfalls die Ära der Anoden-gestützten SOFC. Es wurde demonstriert, dass man auf einem porösen Substrat eine dünne und dichte Elektrolytschicht kosintern kann. Dies führt zu stark verbesserten Zelleistungen und ermöglichte niedrigere Betriebstemperaturen bei denen kommerziell erhältliche Hochtemperaturlegierungen verwendet werden können [4]. Heutzutage ist die SOFC-Entwicklung fokussiert auf die Entwicklung neuer Werkstoffe die eine weitere Verringerung der Betriebstemperatur ermöglichen. Weitere Entwicklungsschwerpunkte sind die Umsetzung der planaren SOFC in Stacks und Systemen und die Optimierung der Lebensdauer [7].

Die Hauptvorteile der SOFC liegen in den hohen potentiellen Wirkungsgraden, aber auch in der Flexibilität bei der Wahl des Brennstoffes und der geringen Schadstoffemission. Zwei Einsatzfelder, die die SOFC-Entwicklung besonders vorantreiben, stehen heraus: Zum einen der Einsatz als mobiles Stromaggregat für Fahrzeuge und zum anderen die stationäre Anwendung in Kraftwerken die zusätzlich mit Abwärmenutzung kombiniert

werden kann [4]. Abbildung 1.2 zeigt die wichtigsten Ereignisse in der Geschichte der SOFC auf einem Zeitstrahl.

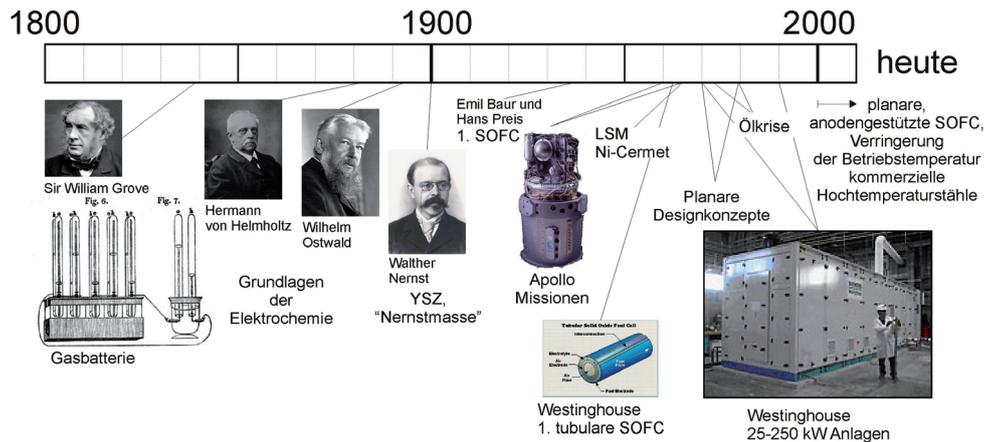


Abbildung 1.2: Wichtige Ereignisse in der Entwicklung der SOFC.

1.3 Wirkungsgrad

Unterschiedliche Energiewandlersysteme können anhand ihres Wirkungsgrades verglichen werden. Konventionelle Energiewandler können elektrische Energie nur über Umwege produzieren, während eine Brennstoffzelle die chemische Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie umwandelt.

Wärme­kraft­ma­schin­en, wie Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen, wandeln die chemische Energie zunächst in thermische Energie, dann in mechanische Energie und schließlich in elektrische Energie um. Der maximale Wirkungsgrad eines solchen Systems entspricht dem Carnot-Wirkungsgrad. Der Carnot-Wirkungsgrad ε_{Carnot} , dargestellt in Gleichung (1.1), ist allein durch die beiden Temperaturniveaus T_1 und T_2 charakterisiert, auf welchen das System arbeitet [3]. Das Temperaturniveau T_1 entspricht dabei meist der Arbeitstemperatur der Maschine und das Temperaturniveau T_2 der Raumtemperatur.

$$\varepsilon_{Carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.1)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad ε_{thermo} einer Brennstoffzelle entspricht dagegen dem Verhältnis von nutzbarer Reaktionsenthalpie zu zugeführter Reaktionsenthalpie. Die nutzbare Reaktionsenthalpie entspricht dabei der Änderung der Gibbschen freien Energie ΔG und die zugeführte Reaktionsenthalpie der Änderung der Enthalpie ΔH für die elektrochemische Reaktion. Gleichung (1.2) beschreibt den thermodynamischen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle [3].

Idealerweise kann die freie Energie der Reaktion verlustfrei in elektrische Energie umgewandelt werden.

$$\varepsilon_{thermo} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.2)$$

Der Gesamtwirkungsgrad kann allerdings noch einmal verbessert werden, wenn neben der elektrischen Energie auch die Abwärme des Systems genutzt wird. Die Abwärme kann entweder über Gas- oder Dampfturbinen in Elektrizität umgewandelt werden oder als Wärme- und Warmwasserversorgung genutzt werden.

Verschiedene Brennstoffzellen können über ihren elektrischen Wirkungsgrad miteinander verglichen werden. Der elektrische Wirkungsgrad ε_{el} ist als das Verhältnis aus Zell- oder Stackleistung P zur Energie des Brennstoffes, also der Reaktionsenthalpie ΔH , definiert. Der elektrische Wirkungsgrad ergibt sich aus dem Produkt des thermodynamischen Wirkungsgrad ε_{thermo} mit dem Spannungswirkungsgrad ε_U und der Brenngasnutzung u_f nach Gleichung (1.3) [3].

$$\varepsilon_{el} = \frac{P}{\Delta H} = \varepsilon_{thermo} \cdot \varepsilon_U \cdot u_f \quad (1.3)$$

Der Spannungswirkungsgrad ε_U ist dabei als das Verhältnis der Zellspannung U zur thermodynamisch möglichen Zellspannung, dem Standardpotential E° , nach Gleichung (1.4) definiert. Der Spannungswirkungsgrad beinhaltet Verluste die aufgrund von kinetischen Effekten in der Brennstoffzelle auftreten [3]. Die Brenngasnutzung u_f beschreibt entsprechend Gleichung (1.5) das Verhältnis von elektrochemisch umgesetztem Brenngas zur zugeführten Brenngasmenge skaliert um die Anzahl der Zellen N_{Zellen} in einem Stack [8].

$$\varepsilon_U = \frac{U}{E^\circ} \quad (1.4)$$

$$u_f = \frac{\dot{n}_{Umsatz}}{\dot{n}_{Brenngas}} = \frac{I}{zF} \cdot \frac{1}{\dot{n}_{Brenngas} \cdot N_{Zellen}} \quad (1.5)$$

1.4 Verschiedene Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen unterscheidet man nach ihrem Elektrolyten und ihrer Arbeitstemperatur. Der Elektrolyt ist dabei entscheidend für die Arbeitstemperatur, für die ablaufenden Elektrodenprozesse sowie die erreichbare Leistung bzw. für den Wirkungsgrad. Auch ist der Elektrolyt ausschlaggebend für die Wahl der Brennmedien.

Abbildung 1.3 zeigt eine schematische Darstellung verschiedener Brennstoffzellentypen. Allgemein unterscheidet man zwischen Niedertemperatur-Brennstoffzellen ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$) und Hochtemperatur-Brennstoffzellen ($> 600 \text{ }^\circ\text{C}$). Zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen gehören die Alkalische Brennstoffzelle, die Protonenaustausch-Membran Brennstoffzelle, die Direkt-Methanol Brennstoffzelle und die Phosphorsäure Brennstoffzelle. Zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen zählen dagegen die Karbonatschmelze Brennstoffzelle und die Festoxid-Brennstoffzelle.

Einen Vergleich der Leistungsdaten der verschiedenen Brennstoffzellentypen zeigt Tabelle 1.1 [3].

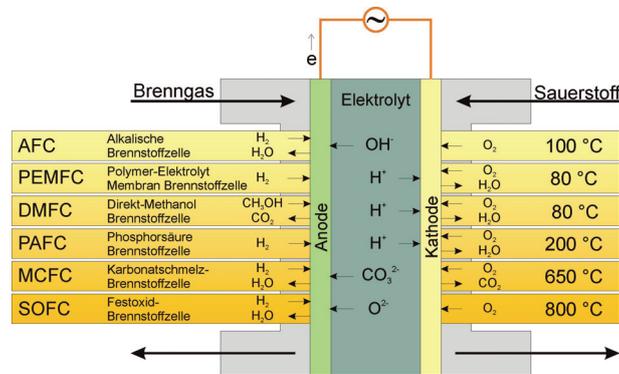


Abbildung 1.3: Brennstoffzellen werden nach ihrer Arbeitstemperatur und ihrem Elektrolyten klassifiziert. Aufgrund der verschiedenen Prozessgase und Austauschionen unterscheiden sich die Elektrodenprozesse im Einzelnen (nach [9]).

Tabelle 1.1: Vergleich der Leistungsdaten für die vorgestellten Brennstoffzellentypen [3].

Brennstoffzellentyp	Elektrischer Wirkungsgrad	Leistungsdichte	Leistungsspektrum
	%		
PAFC	40	150 – 300	50 – 1000
PEMFC	40 – 50	300 – 1000	0,001 – 1000
AFC	50	150 – 400	1 – 100
MCFC	45 – 55	100 – 300	100 – 100000
SOFC	50 – 60	250 – 350	10 – 100000

Die alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell, AFC) arbeitet mit einer Kaliumhydroxidlösung (KOH) als Elektrolyt mit hoher Mobilität für Hydroxidionen (OH⁻). Die Arbeitstemperatur der AFC liegt bei < 100 °C.

Verunreinigungen der Brenngase mit CO₂ reagieren mit der Kalilauge zu Karbonaten und setzen die Leitfähigkeit der Lauge für Hydroxidionen herab. Deshalb müssen für die AFC hoch reine Brenngase sowie reiner Sauerstoff eingesetzt werden. Ebenfalls verwendet die AFC Edelmetalle als Katalysatoren. Dadurch sind die Produktions- und Betriebskosten für AFCs sehr hoch [8].

AFCs wurden im Space Shuttle-Programm 1960 – 65 verwendet. Vorteil gegenüber anderen Energiewandlern wie Batterien war, dass die AFC neben Elektrizität auch Wärme und Trinkwasser bereitstellt [10]. Die hohen Betriebskosten für AFCs beschränkt die AFC allerdings auch in Zukunft auf Nischenanwendungen bei welchen die Vorteile die hohen Betriebskosten überwiegen — wie zum Beispiel in der Raumfahrt [11].

Die Protonenaustausch-Membran Brennstoffzelle (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) Der Elektrolyt einer PEMFC ist eine Polymer-basierte protonenleitende Membran, z.B. Nafion. Bei der Nafion-Membran handelt es sich um eine Weiterentwicklung von Teflon (PTFE). Die Elektroden der PEMFC bestehen meist aus einer Kohlenstoffphase die mit Katalysatorpartikeln z.B. aus Platin beschichtet sind. Die Arbeitstemperatur liegt bei 85 – 105 °C [10].

PEMFCs waren die ersten Brennstoffzellen, die in der Raumfahrt verwendet wurden. Aufgrund der unzureichenden Stabilität der damals verwendeten Membranen wurden sie jedoch durch AFCs ersetzt.

Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) in den elektrochemisch aktiven Zonen des Katalysators führt zum Blockieren dieser Zone, so dass die Größe der Dreiphasengrenze stetig abnimmt. Das heißt CO ist im Brenngas möglichst zu vermeiden und erfordert eine aufwändige Brenngasreinigung [3].

Die Direkt-Methanol Brennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) ist eine Abwandlung der PEMFC. Aufbau und Funktion sind ähnlich der PEMFC. Statt Wasserstoff als Brenngas wird hier Methanol direkt oxidiert und die Reformierung des Alkohols zu Wasserstoff fällt weg [3].

Die PEMFC bzw. die DMFC eignen sich vornehmlich im portablen Anwendungsbereich, wie z.B. als Antriebseinheit in Elektrofahrzeugen aber auch in tragbaren elektronischen Geräten [8].

Die Phosphorsäure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) verwendet Phosphorsäure als Elektrolyt und arbeitet bei 150 – 200 °C. Auch die PAFC verwendet Platin-basierte Katalysatoren auf einem Kohlenstoffträgermaterial als Elektroden.

PAFCs finden vor allem Anwendung als stationäre Kraftwerke. Blockheizkraftwerke mit einer Leistung von 0,2 – 20 MW wurden weltweit für die Versorgung kleiner Städte, Einkaufszentren und Krankenhäuser mit Elektrizität, Wärme und Warmwasser installiert [10]. Elektrischer Strom wird mit der PAFC mit einem Wirkungsgrad von bis zu 40 % produziert. Bei Nutzung der Abwärme werden sogar Gesamtwirkungsgrade bis 85 % erreicht [11].

Die Karbonatschmelze Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) verwendet meist $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ oder $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ Schmelzen als Elektrolyt [10].

Die MCFC arbeitet bei 600 – 700 °C und kann aufgrund dieser hohen Arbeitstemperatur Methan intern reformieren. Kohlenstoffhaltige Brenngase können mit der MCFC gut umgesetzt werden, da das entstehende CO_2 Teil der Reaktion ist und nicht als Zellgift wirkt [3].

Problematisch ist jedoch, dass die Karbonatschmelze bei diesen Temperaturen hoch korrosiv ist und so die Anforderungen an die Bauteile des Systems sehr hoch sind [8].

Der elektrische Wirkungsgrad von MCFCs liegt bei etwa 50 %. Die Kombination mit der Abwärmenutzung steigert den Wirkungsgrad auf bis zu 90 % [3].

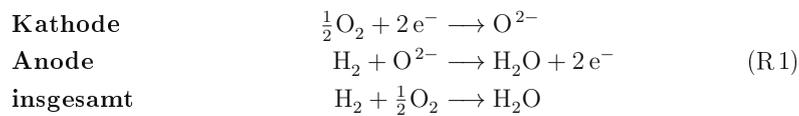
MCFCs finden Anwendung als größere stationäre Kraftwerke oder bei der Seefahrt, wo die Größe und langsame Anfahrtszeit des Systems eine untergeordnete Rolle spielen [8].

Die Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) verwendet eine sauerstoffionenleitende Oxidkeramik als Elektrolyt. Die Arbeitstemperatur liegt bei 600 – 1000 °C da hier erst ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten erreicht wird. Ähnlich wie bei der MCFC sind die Anforderungen an die Materialien bezüglich ihrer thermischen und chemischen Eigenschaften aufgrund der Arbeitstemperatur sehr hoch. In der SOFC-Anode kann Methan intern reformiert und zum Teil auch direkt oxidiert werden [3]. Anwendungen als stationäre Blockheizkraftwerke, Hausstromversorgung aber auch die Bordstromversorgung von LKWs sind für die SOFC denkbar [10].

1.5 Die Festoxid-Brennstoffzelle

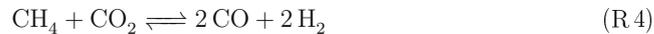
Die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) verwendet einen oxidkeramischen Elektrolyten, z.B. mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid, das eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit besitzt. SOFCs arbeiten bei 600 – 1000 °C — sie gehören zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Wird Wasserstoff als Brenngas verwendet so laufen an den jeweiligen Elektroden die Reaktionen aus Gleichung R 1 ab: Sauerstoff wird unter Aufnahme von Elektronen zu Sauerstoffionen umgesetzt. Diese diffundieren durch den Elektrolyten und reagieren dort mit Wasserstoff zu Wasser.

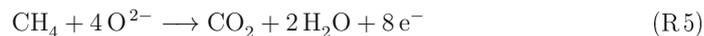


Die hohen Betriebstemperaturen der SOFC machen neben reinem Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffe als Brenngas nutzbar. Methan kann intern direkt an der Anode reformiert werden, längerkettige Kohlenwasserstoffe benötigen dagegen einen externen Reformier. Bei geringen Wasserdampfpartialdrücken ist auch eine direkte Oxidation denkbar.

Reaktion R 2 beschreibt die Dampfreformierung für Methan, als Hauptbestandteil von Erdgas, die allgemein mit der Shiftreaktion R 3 verbunden ist. Methan kann ebenfalls mit CO₂ entsprechend Reaktion R 4 reformiert werden [4, 12].



Würde man die Reformierung des Methans verhindern, könnte Methan auch nach Reaktion R 5 direkt oxidiert werden [12].



1.5.1 Designkonzepte

SOFCs wurden bisher in vielen verschiedenen Designkonzepten umgesetzt. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen tubularen und planaren Konzepten.

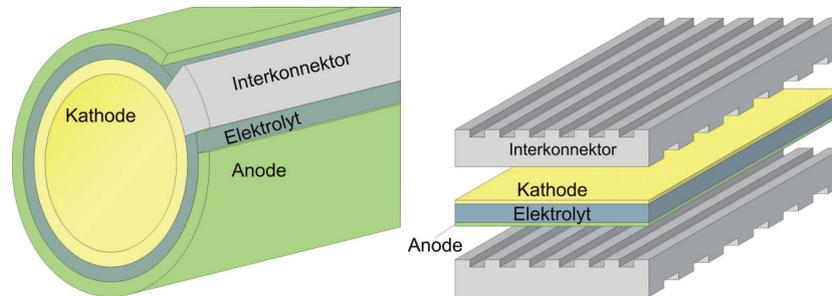


Abbildung 1.4: SOFCs werden als tubulare oder planare Zellen hergestellt. Planare Zellen unterteilen sich in Substrat- und Elektrolyt-gestützte Zellen.

Abbildung 1.4 veranschaulicht die zwei grundlegenden Designkonzepte. Damit die SOFC handhabbar ist, muss eine der Schichtkomponenten so verstärkt werden, dass sie dem ganzen Aufbau Stabilität verleiht. Dies kann entweder ein poröses Substrat auf der Anoden- oder Kathodenseite, beziehungsweise ein dichter Elektrolyt mit genügender Schichtdicke sein.

Tubulares Design

Das tubulare Zellkonzept ist das erste Zellkonzept, das zur Anwendung gebracht wurde. Die Firma Westinghouse meldete bereits 1962 das Konzept zum Patent an und zeigte deren Funktionalität im selben Jahr. Der Vorteil dieses Aufbaus gegenüber planaren Konzepten ist, dass man in der hohen Temperaturzone dichtungslos arbeiten kann, wenn die Röhren nur an einem Ende geöffnet sind [4]. Die Dichtung der beiden Gasräume erfolgt dann in der kalten Zone. Bei tubularen Zellsystemen bietet es sich an, die Kathode als tragendes Substrat zu verwenden, so dass der Serienverbund der einzelnen Röhren über Interkonnektoren in der reduzierenden Atmosphäre geschieht. Dadurch können preiswerte Übergangsmetalle als Interkonnektoren eingesetzt werden im Gegensatz zu Edelmetallen die auf der Kathodenseite nötig wären [4].

Planares Design

Bei den planaren Designs finden sowohl Elektrolyt-gestützte als auch Anoden-gestützte Konzepte Anwendung. Kathoden-gestützte planare SOFCs haben sich herstellungsbedingt nicht durchgesetzt. Vorteile der planaren SOFC liegen in der einfacheren Herstellung und Stapelung im Vergleich zur tubularen SOFC. Hierbei werden höhere Leistungsdichten erreicht [5].

Die ersten planaren Konzepte waren Elektrolyt-gestützte Designs. Durch den dicken Elektrolyten erhält man allerdings hohe ohmsche Verluste bei der Zelleistung. Deshalb werden Elektrolyt-gestützte SOFCs üblicherweise bei Temperaturen $> 850\text{ °C}$ betrieben. Andererseits üben dünne Anodenschichten bei Reoxidation weniger Spannung auf den Elektrolyten aus, so dass Elektrolyt-gestützte Zellen toleranter gegenüber Reoxidation sind [13].

Das Elektrolyt-gestützte Design wird beispielsweise in den Geräten von Hexis eingesetzt [8]. In Bezug auf die Zelleistung stellt das planare Anoden-gestützte Konzept das beste Design dar. Es ermöglicht eine sehr dünne gasdichte Elektrolytschicht im Aufbau zu integrieren, so dass die ohmschen Verluste minimiert werden. Die so erzielte höhere Zelleistung ermöglicht eine niedrigere Betriebstemperatur, so dass neue, preiswertere Werkstoffe im Zell- bzw. Stackaufbau, wie zum Beispiel kommerzielle Hochtemperaturlegierungen, eingesetzt werden können [4]. Anoden-gestützte Designs sind jedoch sehr anfällig gegen Reoxidation [14].

Die weitere Verringerung der Betriebstemperatur ermöglicht auch die Verwendung von porösen Substraten aus kommerziellen Stählen — Metall-gestützte Designkonzepte [4].

1.5.2 Materialien

Elektrolyt

Grundlegende Anforderungen an Elektrolytwerkstoffe sind hohe Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitig geringer Elektronenleitfähigkeit. Außerdem sind chemische Stabilität in oxidierender und reduzierender Atmosphäre und gegenüber den angrenzenden Schichten sowie gute mechanische Eigenschaften gefordert. Dies gilt insbesondere für Elektrolyt-gestützte Zelldesigns.

Darüber hinaus müssen aus dem Elektrolytwerkstoff gasdichte, rissfreie Schichten herstellbar sein. Weiterhin darf der Elektrolytwerkstoff im Temperaturregime zwischen Raumtemperatur und Arbeitstemperatur keine Phasenumwandlungen durchlaufen. Phasenumwandlungen sind meist mit einer Volumenänderung verknüpft, die im Zellsystem Spannungen verursachen würde.

Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) ist als Elektrolytwerkstoff am weitesten verbreitet. W. Nernst stellte erstmals mit Yttriumoxid dotiertes Zirkoniumdioxid der Zusammensetzung $\text{ZrO}_2/15 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ her und Baur und Preis setzten YSZ in der ersten realisierten Umsetzung einer SOFC als Elektrolyt ein [6].

Reines Zirkoniumdioxid tritt in drei Phasen auf: Bei Raumtemperatur ist die monokline Struktur stabil, die bei 1170°C in die tetragonale und bei 2370°C in die kubische Phase umgewandelt wird. Reines Zirkoniumdioxid ist zudem ein Isolator. Die Dotierung des Zirkoniumdioxids mit Yttriumoxid bewirkt eine Stabilisierung der kubischen Phase über den gesamten Temperaturbereich, die im reinen Material nur oberhalb 2370°C stabil ist. Die Substitution von Zr^{4+} Gitterplätzen durch Y^{3+} lässt zusätzlich Sauerstoffleerstellen entstehen, die die Sauerstoffionenleitung ermöglichen. Im Falle der Dotierung mit Y_2O_3 ist ein Mindestanteil von 8 mol% nötig um das Zirkoniumdioxid vollständig zu stabilisieren. Unterhalb dieser Grenze treten zwei oder mehr Phasen nebeneinander auf [15].

Bei 800°C besitzt mit 8 mol% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 (8YSZ) eine ionische Leitfähigkeit von $2 - 4 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ [16, 17].

Der Trend geht bei der Entwicklung der SOFC zu niedrigeren Betriebstemperaturen im Bereich $600 - 700^\circ\text{C}$. Die ionische Leitfähigkeit des YSZ reicht in den üblichen Schichtdicken für einen Betrieb bei diesen Temperaturen allerdings nicht aus.

Daher wird einerseits die Entwicklung neuer Fertigungstechniken für besonders dünne, aber trotzdem gasdichte und elektronisch isolierende Elektrolytschichten verfolgt, wie z.B.

PVD-Abscheidung oder Sol-Gel Verfahren. Andererseits werden aber auch neue Elektrolytmaterialien entwickelt die eine höhere ionische Leitfähigkeit besitzen aber trotzdem den Anforderungen einer SOFC genügen.

Viel versprechende Alternativen bieten Scandium dotiertes Zirkoniumdioxid (ScSZ), Magnesium dotierte Lanthangallate (LSGM) sowie Gadolinium (CGO) bzw. Samarium (CSO) dotierte Ceroxide [17, 18, 19].

Anode

Die Funktion der Anode ist der Abtransport der Elektronen aus der elektrochemisch aktiven Zone und die elektrochemische Umsetzung des Brenngases in dieser Zone.

Dies verlangt einen porösen Werkstoff, der Eigenschaften wie z.B. eine hohe elektronische Leitfähigkeit, Stabilität des Materials in reduzierender Atmosphäre und gute katalytische Eigenschaften gegenüber der Brenngasoxidation besitzt. Außerdem sollte eine möglichst große Dreiphasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter/Gasraum erreicht werden, ohne die Gasversorgung der elektrochemisch aktiven Zone zu behindern. Des Weiteren sollte die Anode gegenüber dem Elektrolyten chemisch stabil sein und im thermischen Ausdehnungskoeffizienten den benachbarten Schichten angepasst sein.

Am häufigsten werden Keramik-Metall-Komposite (ceramic-metal composites, Cermets), insbesondere **Ni-YSZ Cermets** als SOFC-Anoden eingesetzt. Die metallische Ni-Phase agiert dabei gleichzeitig als Elektronenleiter und Katalysator für Wasserstoff und Dampfreformierung. Das YSZ verbessert dabei den Verbund mit dem Elektrolyten sowie die mikrostrukturelle Stabilität und vergrößert die elektrochemisch aktive Dreiphasengrenze [20]. Die Mikrostruktur der Anode wird dabei möglichst fein eingestellt. Allerdings nur so fein, dass noch eine ausreichende Gasversorgung an der Dreiphasengrenze gewährleistet werden kann. Das erfordert eine Porosität von 30 – 40 Vol.% [2].

Ni-YSZ Cermets werden typischerweise über NiO hergestellt, wobei das Substrat bzw. die Anode beim ersten Anfahren der Zelle auf Betriebstemperatur reduziert wird.

Es gilt dabei einen Kompromiss aus der Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der elektronischen Leitfähigkeit zu finden. Ein hoher YSZ-Anteil nähert den thermischen Ausdehnungskoeffizienten an den des Elektrolyten an. Die Funktionstüchtigkeit der Anode kann aber nur dann gewährleistet werden wenn es perkolierende Phasen des Nickels, des YSZ und des Gasraumes gibt. Die Perkulationsgrenze liegt bei einem NiO-Anteil von ungefähr 30 Vol.%. Oberhalb dieser Grenze bildet die Nickelphase ein miteinander verbundenes Netzwerk. Die Perkulationsgrenze wird jedoch nicht nur durch den Nickelanteil bestimmt, sondern auch durch die Partikelgröße und Verteilung der Nickel- sowie der YSZ-Phase [21].

Alternative Anodenmaterialien sind beispielsweise Ni-Cermets, bei denen mit seltenen Erden dotiertes Ceroxid als keramische Phase eingesetzt wird. Dies kann zum Beispiel Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC oder CGO) sein. Unter reduzierenden Bedingungen wie an der Anode werden diese Oxide mischleitend — sowohl sauerstoffionen- als auch elektronenleitend. Außerdem ist Ceroxid gegenüber der Oxidation von CO und Kohlenwasserstoffen katalytisch aktiv und die Kohlenstoffbildung wird bei diesen Cermets gehemmt [21]. Gleichzeitig sind diese Materialien degradationsstabil gegen Schwefelverunreinigungen und eignen sich deshalb besonders für die Verbrennung von Synthesegas.

Ebenfalls gibt es Trends bei welchen die Nickelphase durch kohlenstoff- und schwefelbeständige Elemente wie beispielsweise Kupfer ersetzt wird [22]. Die metallische Phase in diesen Cermets bedient dann nur noch den elektronischen Transport. Alle elektrochemischen Prozesse finden an der keramischen Phase statt.

Ein weiterer Aspekt ist die Entwicklung von redoxstabilen Anoden. Eine Möglichkeit ist das Ersetzen der metallischen Nickelphase im Anodencermet durch ein keramisches Oxid mit hoher Leitfähigkeit, z.B. dotierte Strontiumtitanate. YSZ Komposite mit Yttrium dotiertem Strontiumtitanat (SYT) als elektronisch leitende Phase zeigten gute Redoxstabilität. Geringe Mengen Nickelpartikel im Cermet-Netzwerk verbessern die katalytischen Eigenschaften [23]. Titanate bieten ebenfalls den Vorteil, dass sie nicht nur redoxstabil sondern auch tolerant gegen Schwefelverunreinigungen sind [22, 24].

Substrat

Als tragende Struktur muss das **Substrat** die Stabilität des Zellverbundes gewährleisten. Dies erfordert vor allem eine hohe Festigkeit. Da das Substrat den größten Mengenanteil der Zelle darstellt, müssen die Material- und Herstellungskosten für das Substrat möglichst niedrig gehalten werden.

Im Falle eines Substrat-gestützten planaren Designs muss das Substrat zusätzlich den Gastransport zur Anode ermöglichen. Im Sinne der Stabilität wäre ein möglichst dichtes oder fein strukturiertes Substrat zu bevorzugen. Für die Gasdiffusion wäre aber eine möglichst große Porosität von Vorteil.

In den meisten Fällen wählt man als Substrat die gleiche Materialkombination wie in der Anode. Dabei ist die Mikrostruktur und auch die Zusammensetzung den Anforderungen des Substrats angepasst.

Bei Betriebstemperaturen $< 700\text{ °C}$ werden auch Metall-gestützte planare SOFCs entwickelt. Die Verwendung von kommerziellem Edelstahl senkt die Kosten drastisch und vereinfacht die Herstellungsrouten. Weiterhin verbessern Metallsubstrate die Stabilität und ermöglichen einfachere Dichtungstechniken im Vergleich zu keramischen Substraten. Ein weiterer Vorteil von Metallsubstraten sind schnelle Start- und Abkühlzeiten, sowie gute Stabilität bei Thermozyklen [25, 26, 27]. Bisher zeigen jedoch SOFCs auf Basis metallischer Substrate hohe Degradationsraten, da die technische Umsetzung noch zu optimieren ist.

Kathode

Die Aufgaben der Kathode liegen in der Bereitstellung von Elektronen in der elektrochemisch aktiven Zone und der elektrochemischen Umsetzung des Sauerstoffs in dieser Zone. Wie die Anode muss die Kathode ein poröser, gut elektronisch leitender Werkstoff sein. Weiterhin muss das Material stabil in oxidierender Atmosphäre sein und sollte gute katalytische Eigenschaften gegenüber der Sauerstoffreduktion besitzen. Die elektrochemisch aktive Zone — die Dreiphasengrenze Elektronenleiter/Ionenleiter/Gasraum — sollte möglichst groß sein und der Kathodenwerkstoff muss gegenüber dem Elektrolyten chemisch stabil sein.

Für SOFC-Kathoden sind Perowskite ABO_3 das Standardmaterial. Die ideale Struktur der Perowskite, dargestellt in Abbildung 1.5, ist kubisch mit dem größeren A-Platz-Kation in der Mitte der Einheitszelle, dem B-Platz-Kation in den Ecken und den Sauerstoffionen auf den Kantenzentren [28]. A-Platz-Kationen besitzen so die Koordinationszahl 12 und B-Platz-Kation die Koordinationszahl 6.

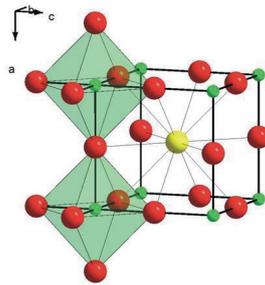


Abbildung 1.5: Die Perowskitstruktur ABO_3 .

Perowskite können sowohl auf dem A- als auf dem B-Platz mit großen Anteilen substituiert werden. Viele der Eigenschaften eines Perowskiten werden vom B-Platz-Kation bestimmt. Durch Variation des A-Platzes können diese Eigenschaften noch in kleinen Bereichen verändert werden. So lassen sich durch gezieltes Dotieren der A- und B-Plätze die elektronischen Eigenschaften maß schneiden [28].

Für den Temperaturbereich $700 - 900^\circ\text{C}$ wird vor allem Strontium dotiertes Lanthanmanganit (LSM) verwendet, weil es die geforderten Eigenschaften am besten erfüllt [19]. Aufgrund der sehr geringen Sauerstoffionenleitfähigkeit wird LSM in der Kathode als LSM-YSZ Komposit verarbeitet um die Dichte der Dreiphasengrenze zu erhöhen und Polarisationswiderstände zu minimieren [28]. Ähnlich wie bei den Kompositanoden liegt die Perkolationsgrenze je nach Beschaffenheit der Mikrostruktur bei $30 - 50 \text{ ma}\%$ LSM-Anteil [29].

LSM-Kathoden werden häufig mit einer A-Platz Unterstöchiometrie hergestellt. Das erhöht die Zahl der Sauerstoffleerstellen verbunden mit einer höheren Sauerstoffionenleitfähigkeit. Außerdem unterdrückt es die Reaktion mit auf Zirkoniumdioxid basierenden Elektrolyten und verbessert so die Langzeitstabilität [30]. Die häufigsten LSM-Zusammensetzungen liegen bei einem Strontiumgehalt von $10 - 30 \text{ at}\%$ und einer A-Platz Unterstöchiometrie von $5 - 12 \text{ at}\%$ [20, 31].

Auch die Dotierung des A-Platzes beeinflusst die Stabilität des Perowskiten. Der optimale Strontiumgehalt liegt bei etwa $30 \text{ at}\%$ [32, Kap. 5.2.5].

Für den Betrieb bei geringeren Temperaturen begrenzt die Kinetik der Sauerstoffreduktion die Leistungsfähigkeit der Zelle. Es werden Kathodenwerkstoffe mit hoher katalytischer Aktivität zur Sauerstoffreduktion gesucht. Interessante Werkstoffe dafür sind z.B. mit Sr auf dem A-Platz dotierte Lanthanferrite (LSF) oder Lanthancobaltite (LSC) bzw. Mischungen aus beiden (LSCF). Diese Werkstoffe sind mischleitend; sie können sowohl Sauerstoffionen als auch Elektronen leiten. Mit Zugabe von Eisen können die thermischen

Ausdehnungskoeffizienten angepasst werden. Eisen fördert zudem Sauerstoffdiffusion und Oberflächenaustauschprozesse [28]. Die cobalthaltigen Perowskite besitzen hervorragende Elektronenleitfähigkeit und katalytische Eigenschaften aber auch hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten. Allerdings reagieren diese Werkstoffe mit YSZ und bilden isolierende Phasen wie Lanthanzirkonat oder Strontiumzirkonat [20, 19]. Dies erfordert eine zusätzliche Barrierschicht — meist dotiertes Ceroxid.

1.5.3 Von der Zelle zu Systemen

Um eine ausreichende Leistung zu erreichen, werden mehrere Brennstoffzellen zu einem Stapel (engl. Stack) verbaut. Dazu werden einzelne Zellen in eine Wiederholeinheit eingebaut und diese durch Stapeln zu einem Stack zusammengesetzt. Eine Wiederholeinheit besteht dabei aus der eigentlichen Zelle und einem Interkonnektor. Zur besseren Kontaktierung werden zudem Kontaktschichten eingesetzt, die entweder auf den Interkonnektor aufgetragen werden oder aus metallischen Netzen bestehen. Die Gasräume der Luft- und Brenngasversorgung müssen dabei innerhalb der Wiederholeinheit (intern) und im ganzen Stack (extern) gegeneinander gasdicht isoliert werden. Gleichzeitig müssen die einzelnen Wiederholeinheiten gegeneinander elektrisch isoliert werden. Dies geschieht vorzugsweise mit Glasloten [7]. Abbildung 1.6 veranschaulicht eine einzelne Wiederholeinheit sowie einen Stack.

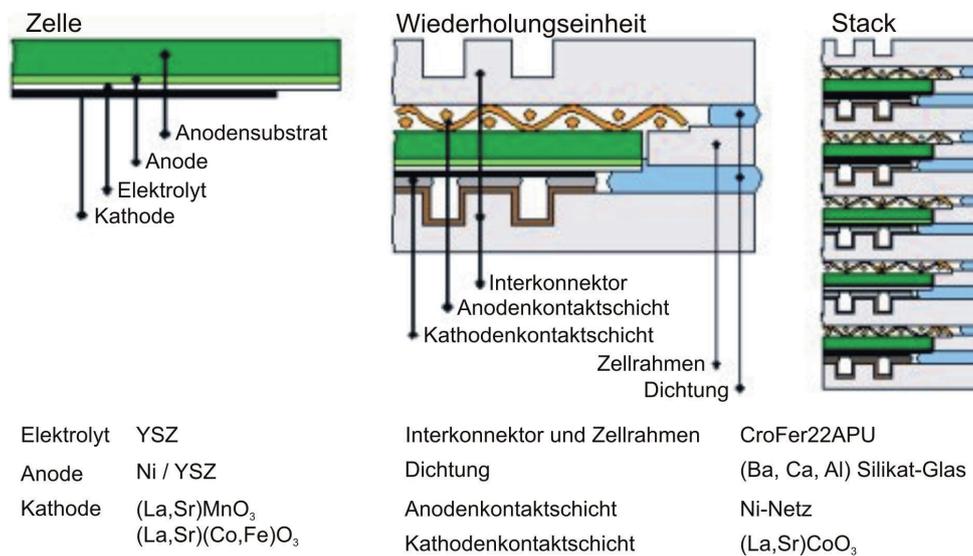


Abbildung 1.6: Von der Brennstoffzelle zu Wiederholeinheiten und Stapelung im Stack [7].

Die Vorteile von SOFC-Systemen liegen im Betrieb mit Methan oder Erdgas. Dies erfordert weitere Komponenten im SOFC-System. Zunächst muss das Brenngas befeuchtet und entschwefelt werden. Im Reformer wird das Erdgas dann mit Wasserdampf in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt bevor es in den Stack geleitet wird. Ein Wechselrichter wandelt die vom Stack bereitgestellte Gleichspannung in netztaugliche Wechselspannung um. Durch Verbrennung von ungenutztem Brenngas kann in einem Nachbrenner und angeschlossenem Wärmetauscher die Abwärme aus dem Reformer und aus der Brennstoffzelle nutzbar gemacht werden [7].

Abbildung 1.7 stellt die verschiedenen Komponenten des FZ-Jülich SOFC-Systems in einem Flussdiagramm dar [7].

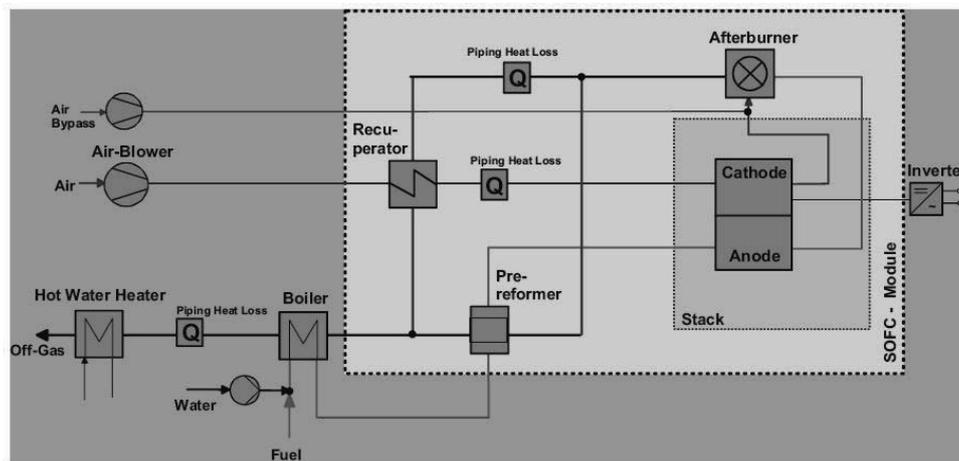


Abbildung 1.7: Fließschema eines SOFC Brennstoffzellensystems [7].

2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist die Identifizierung der grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen gasförmiger Chromspezies mit LSM Kathoden und die Evaluation der daraus resultierenden absoluten und zeitlichen Degradation der Zelleistung. Besonderes Interesse gilt dabei dem grundlegenden Prozess, der zum Einsetzen starker oder progressiver Degradation führt.

Die Degradationswirkung von gasförmiger Chromspezies auf LSM-Kathoden wurde mit galvanostatischen Langzeitzelltests mit Laufzeiten von 250 – 3000 h untersucht. Die Zelltemperatur, Chromquelle und Laststromdichten wurden nach Möglichkeit entsprechend den realen Betriebsbedingungen gewählt um Effekte, die nicht im tatsächlichen Stackbetrieb auftreten, auszuschließen.

Die Betriebstemperatur wurde mit 800 °C auf einen für LSM Kathoden typischen Wert festgelegt. Die Hochtemperaturlegierung Crofer22APU stellte die Chromquelle dar und wurde als Gasverteiler im Messaufbau umgesetzt. Die Chromfreisetzungsrate der Chromquelle wurde durch die Beschichtung mit der Chromverdampfungsschutzschicht Mn_3O_4 und der Kathodenkontaktschicht LCC10 variiert. Diese Kombination findet auch im Stackbau des Forschungszentrums Jülich bei Verwendung von LSM Kathoden Anwendung. Es wurden moderate Laststromdichten von $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ gewählt, bei denen die Stacks des Real-SOFC Projekts [33] getestet wurden. Ebenso wurde die Leistungsdegradation von Zellen, die ohne Laststrom dauerhaft ausgelagert wurden, untersucht.

Nicht durch Chromspezies verursachte Zelldegradation sollte in diesen Experimenten vermieden werden. Dazu gehören Wechselwirkungen der Kathodenkontaktschicht LCC10 mit dem Stromsampler sowie die Widerstandszunahme durch das Wachstum einer Oxidschicht auf dem metallischen Interkonnektors. Die Crofer22APU Legierung wurde demzufolge so in den Messaufbau integriert, dass sie nicht stromdurchflossen war und lediglich als Chromquelle fungierte.

Die Zelldegradation wurde dabei bezüglich der Spannung, des Widerstands und der Stromdichte analysiert. Für die Bestimmung der Degradation des ASR und der Stromdichte wurde die Dauerbelastung für die Messung von Kennlinien unterbrochen. Zusätzlich wurde Impedanzspektroskopie eingesetzt, um die Zelldegradation bezüglich des ohmschen und des kathoden- bzw. des anodenseitigen Polarisationswiderstands zu charakterisieren. Ziel war es die Verlustanteile den verschiedenen Prozessen in der Kathode und Anode zuzuordnen.

Nach Beendigung der Langzeittests wurden die Zellen bezüglich ihrer Mikrostruktur und ihres Chromgehalts charakterisiert. Neben Veränderungen der Mikrostruktur interessierte besonders, in welchen Bereichen der Zelle sich Chromverbindungen bildeten und wie diese

zusammengesetzt waren.

Aus den Ergebnissen der Zelltests wurden einzelne Wechselwirkungsmechanismen extrahiert und ihre Degradationswirkung bewertet. Weiterhin wurden die Ergebnisse der Einzelzelltests mit den Analysen und elektrochemischen Daten von Stacks verglichen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Elektrochemische Grundlagen

3.1.1 Sauerstoffreduktion an der Kathode

Bei mittlerer Betriebstemperatur, typischerweise 800 °C, gilt die Reduktion des Sauerstoffs in der Kathode als der dominierende Prozess für die gesamte Zelleistung. Um die Zelleistung zu optimieren, ist es wichtig, die einzelnen Teilschritte der Sauerstoffreduktion zu verstehen und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion zu identifizieren.

Abbildung 3.1 zeigt eine Prinzipskizze der einzelnen Schritte der Sauerstoffreduktion nach Kawada et al. [34]. Nach der Gasdiffusion (1) durch die Kathodenstruktur wird Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert (2) und dissoziiert (3). Der dissoziierte Sauerstoff diffundiert an der Oberfläche zur Dreiphasengrenze (4^{OF}), wird dort reduziert und besetzt eine Sauerstoffionenleerstelle im Elektrolyten (5^{TPB}). Da Perowskite auch ionische Leitfähigkeit besitzen, können dissoziierte Sauerstoffatome auch an der Oberfläche des Perowskiten reduziert werden und eine Sauerstoffionenleerstelle des Perowskiten besetzen (5^{GK}). Anschließend diffundieren die Sauerstoffionen im Festkörper zur Elektrolyt/Perowskit Grenzfläche (4^{B}) und besetzen dort eine Sauerstoffionenleerstelle des Elektrolyten (5^{KE}). Der gesamte Reduktionsprozess ist dabei in Reaktion R 6 in der Kröger-Vink Notation dargestellt, bei der $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ eine zweifach positiv geladene Sauerstoffionenleerstelle des Gitters und O_{O}^x einen neutral geladenen mit Sauerstoff besetzten Sauerstoffgitterplatz bezeichnet.



Je nach dem wie schnell die Oberflächendiffusion von Sauerstoff im Vergleich zur Oberflächenreaktion ist, erweitert sich die elektrochemisch aktive Zone der Dreiphasengrenze auf die Oberfläche des Perowskiten. Bei guter Sauerstoffdiffusion entlang der Kathode/Elektrolyt Grenzfläche erweitert sich die elektrochemisch aktive Zone auch entlang dieser Grenzfläche [34].

Die beiden Wege Oberflächendiffusion und Reduktion an der Dreiphasengrenze ($4^{\text{OF}} - 5^{\text{TPB}}$) und Reduktion an der Kathodenoberfläche, Festkörperdiffusion zum Elektrolyten und Ionen transfer an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt ($5^{\text{GK}} - 4^{\text{B}} - 5^{\text{KE}}$) laufen in Konkurrenz zueinander ab. Die katalytischen Eigenschaften von Perowskiten sind somit eng mit ihrer ionischen Leitfähigkeit verbunden.

Die Ionenleitfähigkeit von LSM ist mit $5,9 \cdot 10^{-8} \text{ s/cm}$ bei 800 °C und $10^{-1} - 10^{-3} \text{ atm}$ [35] sehr gering, so dass es als reiner Elektronenleiter betrachtet wird und die Sauerstoffreduktion fast ausschließlich über die Dreiphasengrenze abläuft.

Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von LSCF ist dagegen mit $0,2 \text{ s/cm}$ bei 900 °C [28] relativ

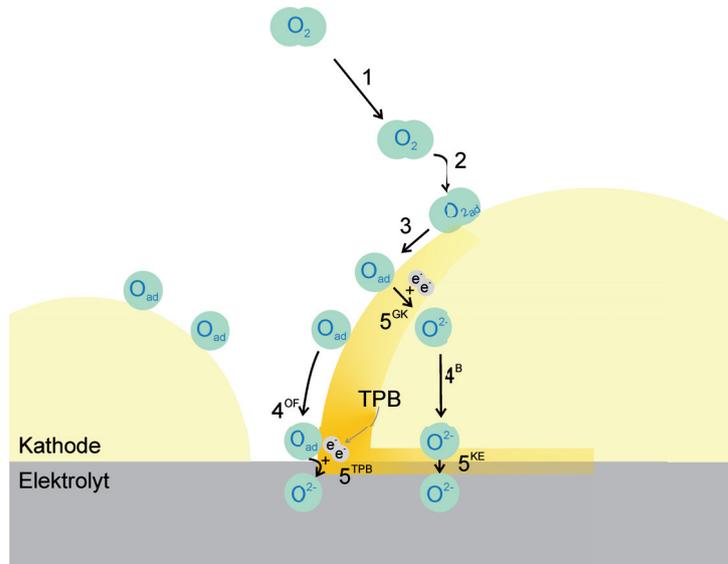


Abbildung 3.1: Prinzipskizze der einzelnen Schritte zur Sauerstoffreduktion in der Kathode nach [34].

hoch und man geht davon aus, dass Sauerstoff an der gesamten LSCF-Oberfläche reduziert wird.

Die eigentliche Reduktion von Sauerstoff an der Perowskitoberfläche (5^{GK}) oder an der Dreiphasengrenze (5^{TPB}) läuft allerdings wesentlich komplizierter ab, als in Abbildung 3.1 bzw. in Reaktion R6 dargestellt.

Es existieren verschiedene Modelle um die Reduktion von Sauerstoff zu simulieren. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Ansätze in den vergangenen Jahren gibt [35].

Von Mikromodellen spricht man wenn die einzelnen molekularen Reaktionsschritte im Fokus der Modellierung stehen. Bei den Mikromodellen gehen die Meinungen auseinander, ob die Sauerstoffreduktion als ein chemischer oder ein elektrochemischer Prozess behandelt werden sollte. Da die Gesamtladung neutral bleibt bevorzugen einige Autoren einen chemischen Prozess, der unabhängig vom Überpotential abläuft. Andere Autoren argumentieren, dass die geladenen Reaktanden und Reaktionsprodukte sehr wohl vom Überpotential beeinflusst werden und so die gesamte Reaktion als elektrochemischer Prozess behandelt werden muss. Weiterhin gilt die Auffassung, dass die Reduktion in mehreren Einzelschritten abläuft bei welchen verschiedene Zwischenspezies entstehen. Darüber, welche Zwischenspezies das im Einzelnen sind, herrscht Uneinigkeit.

Die Abbildungen 3.2 – 3.4 zeigen verschiedene mögliche Zwischenschritte bei der Sauerstoffreduktion, wobei Abbildung 3.4 sich speziell auf die Reduktion an der mischleitenden Perowskitoberfläche bezieht. Van Heuveln et al. (Abbildung 3.2) ziehen drei verschiedene Wege in Betracht: Sauerstoff wird an der Oberfläche dissoziiert, adsorbiert und unter Aufnahme eines Elektrons teilweise reduziert. Die einfach negativ geladenen adsorbierten

Sauerstoffatome diffundieren an der Oberfläche zur Dreiphasengrenze und besetzen unter Aufnahme eines weiteren Elektrons eine Sauerstoffionenleerstelle im Elektrolyten. Alternativ wird ein Sauerstoffmolekül unter Aufnahme eines Elektrons teilweise reduziert und an der Oberfläche adsorbiert. Nach nochmaliger Elektronenaufnahme dissoziiert das einfach negativ geladene Sauerstoffmolekül in zwei einfach negativ geladene Sauerstoffatome. Diese diffundieren an der Oberfläche zur Dreiphasengrenze und besetzen eine Sauerstoffionenleerstelle bei gleichzeitiger Elektronenaufnahme. Das dritte Modell geht ebenfalls von der Adsorption eines einfach negativ geladenen Sauerstoffmoleküls aus. Dieses diffundiert zur Dreiphasengrenze und gibt unter Elektronenaufnahme ein Sauerstoffatom in eine Sauerstoffionenlücke des Elektrolyten ab. Es bleibt ein einfach negativ geladenes Sauerstoffatom an der Dreiphasengrenze übrig, welches wiederum unter Elektronenaufnahme eine Sauerstoffionenlücke im Elektrolyten besetzt [35].

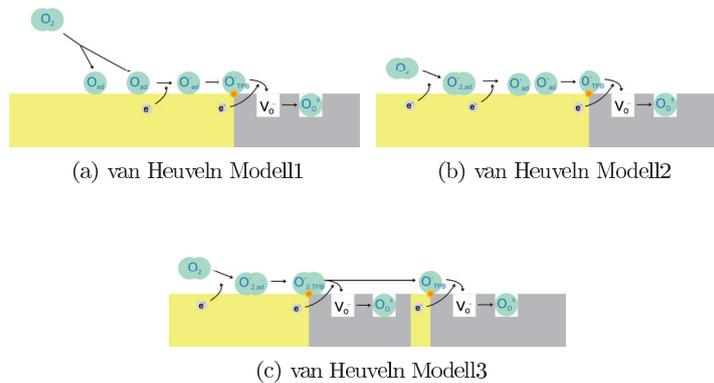


Abbildung 3.2: Drei Modelle der Sauerstoffreduktion nach van Heuveln et al. [35].

Yildiz et al. (Abbildung 3.3(a) und (c)) gehen von der Adsorption von dissoziiertem, neutralem Sauerstoff aus, der entweder zunächst teilweise zu einfach negativ geladenen Sauerstoffatomen reduziert wird, dann zur Dreiphasengrenze diffundiert und dort noch einmal ein Elektron aufnimmt, oder gleich zur Dreiphasengrenze diffundiert und dort in zwei Schritten reduziert wird. Die zweifach negativ geladene Sauerstoffspezies besetzt dann eine Sauerstoffionenleerstelle des Elektrolyten [35].

Liu et al. (Abbildung 3.3(b) und (d)) gehen von der Bildung von einfach negativ geladenen Sauerstoffatomen aus. Dafür werden Sauerstoffmoleküle zunächst an der Oberfläche adsorbiert und entweder sofort dissoziiert und die einzelnen Atome anschließend teilweise reduziert, oder das adsorbierte Sauerstoffmolekül wird in zwei Schritten teilweise reduziert und dissoziiert in zwei einfach negativ geladene Sauerstoffatome. Diese einfach negativ geladenen Sauerstoffatome nehmen ein weiteres Elektron auf und besetzen eine Sauerstoffionenlücke im Elektrolyten. Diese beiden letzten Schritte erfolgen entweder gleichzeitig oder nacheinander [35].

Fleig et al. gehen von mischleitenden Perowskiten aus, an deren Oberfläche Sauerstoff direkt reduziert wird, dargestellt in Abbildung 3.4. Hierbei können einfach negativ geladene

Sauerstoffatome auch sofort Sauerstoffionenvakanzen besetzen und erst danach ein zweites Elektron aufnehmen und vollends reduziert werden [36].

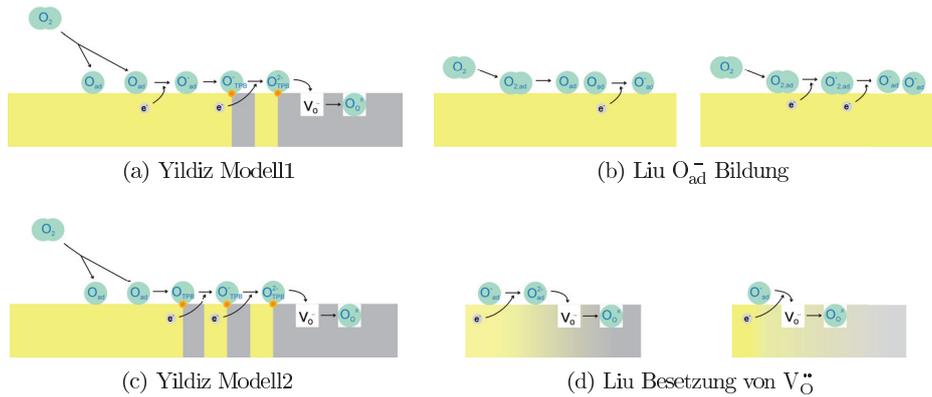


Abbildung 3.3: Zwei Modelle der Sauerstoffreduktion nach Yildiz et al. und Liu et al. [35].

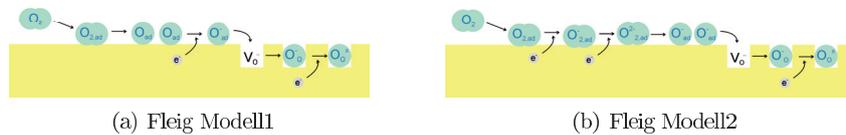


Abbildung 3.4: Zwei Modelle der Sauerstoffreduktion am mischleitenden Perowskit nach Fleig et al. [36].

Der Beitrag einzelner Prozesse zur Gesamtzelleistung wird häufig mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Für LSM-Kathoden findet man meist zwei Beiträge. Ein Beitrag bei kleinen Frequenzen wird der Adsorption und Diffusion an der LSM-Oberfläche zugeordnet und ein weiterer Beitrag bei hohen Frequenzen dem Ionentransfer an der Dreiphasengrenze in den Elektrolyten [37, 38]. Bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken kommt ein weiterer Verlustbeitrag hinzu, der durch die Gasdiffusion in der Kathode verursacht wird [35, 37].

Aufbauend auf den Ergebnissen der Mikromodelle werden in Makromodellen Einflüsse der Mikrostruktur, der Temperatur oder der Gasversorgung untersucht. Von Interesse sind dabei die volumenspezifische Dreiphasengrenze in Kompositkathoden in Abhängigkeit vom Kompositanteil, der Porosität und der Korngröße sowie die Abhängigkeit der Polarisation vom LSM-Anteil in einer LSM/YSZ Kompositkathode. Auch die Perkolationsrate im LSM/YSZ Komposit sowie der Einfluss der Elektrodendicke, der Partikelgrößenverteilung und dem Porendurchmesser wurden modelliert [35, 39].

3.1.2 Theoretische Zellspannung

Im stromlosen Zustand stellt sich an der Brennstoffzelle zwischen Anode und Kathode eine offene Zellspannung (open circuit voltage, OCV) ein. Treibende Kraft ist dabei der Konzentrationsgradient des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} zwischen den beiden Gasräumen Kathode und Anode. Die theoretische Zellspannung U_{th} im stromlosen Zustand wird durch die Nernstgleichung für die Reaktion R1 in Gleichung (3.1) beschrieben. Dabei steht R_m für die universelle Gaskonstante, T für die Zelltemperatur in K, z für die Zahl der ausgetauschten Elektronen und F für die Faradaykonstante. Für die Reaktion R1 sind $z = 2$ Elektronen an der Reaktion beteiligt.

$$U_{th} = OCV = \frac{R_m T}{zF} \ln \frac{\sqrt{p_{O_2K}}}{\sqrt{p_{O_2A}}} \quad (3.1)$$

Wird Luft als Oxydationsmittel verwendet, so beträgt der Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite $p_{O_2K} = 0,21 \text{ atm}$. Der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2A} auf der Anodenseite kann dagegen nur indirekt über des Massenwirkungsgesetz dargestellt werden. Hierbei ist der Sauerstoffpartialdruck der Anodenseite über die Gleichgewichtskonstante der Reaktion K_p und die Wasserstoff- p_{H_2} sowie Wasserdampfpartialdrücke p_{H_2O} definiert. Für die Reaktion R1 definiert Gleichung (3.2) die Gleichgewichtskonstante K_p . Die Gleichgewichtskonstante ist lediglich temperaturabhängig und hängt mit der Änderung der Gibbs Energie ΔG° für diese Reaktion mit Gleichung (3.3) zusammen.

$$K_p \left[\frac{1}{\sqrt{\text{atm}}} \right] = \frac{p_{H_2O_A}}{p_{H_2A} \cdot \sqrt{p_{O_2A}}} \quad (3.2)$$

$$K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta G^\circ}{R_m T} \right\} \quad (3.3)$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} \quad (3.4)$$

Die Definition des Standardpotentials E° gibt Gleichung (3.4) an. Daraus ergibt sich Gleichung (3.5) als alternative Schreibweise der Nernstspannung.

$$U_{th} = OCV = E^\circ + \frac{R_m T}{zF} \ln \frac{\sqrt{p_{O_2K}} \cdot p_{H_2A}}{p_{H_2O_A}} \quad (3.5)$$

Für die Reaktion R1 liefern die thermodynamischen Daten von Ebbinghaus et al. ein Standardpotential von $E^\circ = 0,977 \text{ V}$ bei 800°C [40]. Bei Verwendung von Luft und Wasserstoff befeuchtet mit 3% Wasserdampf ergibt das bei 800°C eine offene Zellspannung von $OCV = 1,1 \text{ V}$.

Wird der Stromkreis der Zelle für den Lastbetrieb geschlossen, so ist im potentiostatischen Betrieb der Strom bzw. im galvanostatischen Betrieb die Spannung durch den Gesamtwiderstand der Zelle begrenzt. Empirisch lässt sich die stromabhängige Zellspannung über verschiedene Überspannungen η berechnen, um die die theoretische Nernstspannung vermindert wird. Dazu zählen der Gasumsatzverlust η_{Gas} , der ohmsche Verlust η_{Ohm} der Zelle, die Aktivierungspolarisation η_{Akt} sowie die Diffusionspolarisation η_{Konz} .

$$U(I) = OCV - \eta_{Gas} - \eta_{Ohm} - \eta_{Akt} - \eta_{Konz} \quad (3.6)$$

Im Folgenden werden die einzelnen Verlustanteile diskutiert. Dabei handelt es sich um empirische Ansätze die keinem tatsächlichen Potentialverlauf in der Zelle entsprechen.

Gasumsatzverlust Unter Stromlast wird auf der Anodenseite Wasserdampf produziert sowie Wasserstoff verbraucht und das System befindet sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Bei konstantem Stromfluss bleibt die pro Zeiteinheit gebildete Menge Wasserdampf bzw. verbrauchte Menge Wasserstoff konstant. Es bildet sich ein stationärer Zustand mit einem neuen Gleichgewicht zwischen den Edukten und Produkten.

Setzt man dieses Gleichgewicht in die Nernstgleichung ein, erhält man abhängig von der Stromdichte eine neue theoretische Zellspannung. Diese ist um den Betrag des Gasumsatzverlustes geringer als die theoretische offene Zellspannung.

Das Brenngas wird mit einem definierten Wasserdampfanteil befeuchtet. Der Wasserdampfanteil beziehungsweise die Brenngasfeuchte r_P wird durch das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks p_{H_2O} zum Gesamtdruck p_0 in Gleichung (3.7) definiert. Die Berechnung des Wasserdampfanteils im Brenngas ist im Abschnitt der Korrekturfaktoren auf Seite 27 beschrieben. Geht man von Standardbedingungen aus (25 °C, 1 atm), erhält man einen relativen Wasserdampfpartialdruck von $r_{P_0} = 3\%$ des Gesamtdruckes. Aus dem idealen Gasgesetz folgt, dass auch das Verhältnis des Wassermolekülstromes $\dot{n}_{0_{H_2O}}$ zur Summe aus Wassermolekülstrom und Brenngasmolekülstrom $\dot{n}_{0_{H_2}}$ der relativen Feuchte r_P entspricht.

$$r_P = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O} + p_{H_2}} = \frac{p_{H_2O}}{p_0} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{H_2}} \quad (3.7)$$

Der Brenngasmolekülstrom wird durch einen Massendurchflussregler auf einen Volumestrom von $\dot{V}_{H_2} = 1000 \text{ ml/min}$ je Zelle eingestellt und entspricht

$$\dot{n}_{0_{H_2}} = \frac{\dot{V} \cdot p_0}{R_m T_0} \quad (3.8)$$

Wobei p_0 für den Normdruck von 1 atm und T_0 für die Normtemperatur von 273 K steht. Mit der Gleichung (3.7) gilt für den Wassermolekülfluss $\dot{n}_{0_{H_2O}}$:

$$\dot{n}_{0_{H_2O}} = \frac{r_{P_0}}{1 - r_{P_0}} \cdot \dot{n}_{0_{H_2}} = \frac{r_{P_0}}{1 - r_{P_0}} \cdot \frac{\dot{V} \cdot p_0}{R_m T_0} \quad (3.9)$$

Zur Vereinfachung wird ein Feuchtefaktor k_f definiert, wobei $k_f(j=0) = k_{f_0} = k_f^{OCV}$ gilt.

$$k_f = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = \frac{1 - r_P}{r_P} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2O}} \quad (3.10)$$

Daraus ergibt sich die folgende theoretische Nernstspannung und der Gasumsatzverlust:

$$\begin{aligned} U_{th} &= E^\circ + \frac{R_m T}{zF} \ln(\sqrt{p_{O_2K}} \cdot k_f(j)) \\ &= E^\circ + \frac{R_m T}{zF} \ln(\sqrt{p_{O_2K}} \cdot k_f(j=0)) - \frac{R_m T}{zF} \ln \frac{k_f(j=0)}{k_f(j)} \\ &= OCV - \frac{R_m T}{zF} \ln \left(k_f^{OCV} \frac{r_P(j)}{1 - r_P(j)} \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\eta_{Gas} = \frac{R_m T}{zF} \ln \left(k_f(j=0) \cdot \frac{r_P(j)}{1 - r_P(j)} \right) \quad (3.12)$$

Annahme: Bei konstanter Stromdichte bildet sich ein stationärer Zustand aus in dem die Temperatur, der Teilchenstrom sowie der Gesamtdruck konstant sind. Die Teilchenströme des Wassers und des Brenngases sind dabei stromabhängig. Der Wasserdampfmolekülstrom \dot{n}_{H_2O} entspricht der Summe des Wasserdampfstromes durch die Brenngasbefeuchtung $\dot{n}_{0_{H_2O}}$ und dem vom Stromfluss erzeugten Wasserdampf $\dot{n}_{j_{H_2O}}$ entsprechend der Anodenreaktion R1. Allgemein entspricht der Strom I dem Produkt aus der Stromdichte j und der Kathodenfläche A . Der Wasserstoffmolekülfluss \dot{n}_{H_2} ergibt sich dagegen aus der Differenz von Brenngaszufuhr $\dot{n}_{0_{H_2}}$ und umgesetztem Brenngas $\dot{n}_{j_{H_2O}}$.

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{0_{H_2O}} + \dot{n}_{j_{H_2O}} \quad (3.13)$$

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{0_{H_2}} - \dot{n}_{j_{H_2}} \quad (3.14)$$

$$\dot{n}_j = \dot{n}_{j_{H_2O}} = \dot{n}_{j_{H_2}} = \frac{I}{zF} = \frac{j \cdot A}{zF} \quad (3.15)$$

Für die genannte Elektrodenreaktion sind für jede Molekülumsetzung zwei Elektronen am Prozess beteiligt ($z = 2$). Da aus einem Wasserstoffmolekül ein Wassermolekül umgesetzt wird, sind beide stromabhängigen Molekülflüsse gleich groß.

Daraus lässt sich der Feuchtefaktor in Abhängigkeit von der Stromdichte ableiten.

$$k_f(j) = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2O}} = \frac{\dot{n}_{0_{H_2}} - \dot{n}_j}{\dot{n}_{0_{H_2O}} + \dot{n}_j} = \frac{j_{H_2} - j}{j_{H_2O} + j} \quad (3.16)$$

$$r_P(j) = \frac{j_{H_2O}}{j_{H_2O} + j_{H_2}} + \frac{j_{H_2}}{j_{H_2O} + j_{H_2}} \cdot \frac{j}{j_{H_2}} = r_{P_0} + (1 - r_{P_0}) \cdot \frac{j}{j_{H_2}} \quad (3.17)$$

Ausgehend von den Definitionen der Wasserdampfströme durch die Befeuchtung und den Stromfluss (3.9) und (3.15) sind die beiden Stromdichten j_{H_2} und j_{H_2O} durch die Gleichungen (3.18) und (3.19) definiert. Dabei entspricht j_{H_2} der Stromdichte, die entsteht wenn der gesamte Wasserstoff umgesetzt wird. Analog beschreibt j_{H_2O} die äquivalente Stromdichte, die nötig ist, um den Wasserdampfstrom der Brenngasbefeuchtung zu erzeugen.

$$j_{H_2} = \frac{zF p_0 \dot{V}}{A R_m T_0} \quad (3.18)$$

$$j_{H_2O} = \frac{zF p_0 \dot{V}}{A R_m T_0} \cdot \frac{r_{P_0}}{1 - r_{P_0}} \quad (3.19)$$

$$\frac{j_{H_2}}{j_{H_2O}} = \frac{1 - r_{P_0}}{r_{P_0}} = k_{f_0} \quad (3.20)$$

$$\eta_{Gas} = \frac{R_m T}{zF} \ln \left(k_{f_0} \cdot \frac{j_{H_2O} + j}{j_{H_2} - j} \right) \quad (3.21)$$

Ohmscher Verlust Die ohmschen Verluste werden hauptsächlich durch den Widerstand des ionischen Transports durch den Elektrolyten verursacht. Aber auch die elektrischen Widerstände der Elektroden sowie die Kontaktwiderstände zählen dazu. Ohmsche Verluste werden über den Innenwiderstand R_i dargestellt, dieser wird in Form eines flächen-spezifischen Widerstands (ASR) ausgedrückt. Ohmsche Verluste steigen proportional mit der Stromdichte j .

$$\eta_{Ohm} = R_i \cdot j \quad (3.22)$$

Aktivierungsverluste Sowohl die Sauerstoffreduktion als auch die Wasserstoffoxidation erfolgen in einer komplexen Abfolge verschiedener Prozesse wie zum Beispiel Adsorption, Dissoziation, Ionisation und Oberflächendiffusion. Der langsamste Einzelprozess limitiert die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts bzw. die Elektrodenkinetik und verursacht Aktivierungsverluste bzw. Durchtrittsüberspannungen.

Aktivierungspolarisation kann als die minimale Spannung verstanden werden, die nötig ist, um die Elektrodenreaktion aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu bringen. Demzufolge leistet die Aktivierungspolarisation bei kleinen Strömen den größten Beitrag zu den Gesamtverlusten.

Üblicherweise wird die Aktivierungspolarisation η_{Akt} als Butler-Volmer-Term wie in Gleichung (3.23) ausgedrückt [3, 41].

$$j = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta_{Akt}}{R_m T}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F \eta_{Akt}}{R_m T}\right) \right] \quad (3.23)$$

Die Austauschstromdichte j_0 entspricht dabei der Stromdichte der Hin- und Rückreaktion, die sich einstellt wenn kein äußerer Strom fließt und sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Austauschstromdichte ist somit ein Maß für die Geschwindigkeit mit der das Gleichgewicht wieder hergestellt wird bzw. ein Maß für die Menge der vorhandenen aktiven Reaktionszentren.

Der Symmetrie- bzw. Durchtrittsfaktor α beschreibt die Symmetrie der Hin- und Rückreaktion und liegt zwischen 0 und 1. Ist $\alpha = 0,5$ laufen beide Reaktionen gleich schnell ab und das System befindet sich im Gleichgewicht.

Aktivierungsverluste treten sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite auf. Es gilt also je ein Butler-Volmer-Term für die Anode und die Kathode. Da aber die Austauschstromdichte für die Sauerstoffreaktion auf der Kathodenseite um einige Größenordnungen kleiner ist als auf der Anodenseite, werden die Aktivierungsverluste durch die Kathode dominiert [35]. Zu Gunsten der Vereinfachung werden die Aktivierungsverluste für Kathode und Anode zusammengefasst betrachtet, wobei man davon ausgeht, dass die Anode nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag leistet.

Der Butler-Volmer-Term kann nicht analytisch in eine Aktivierungsüberspannung umgeformt werden. Verschiedene Approximationen werden daher verwendet. Für hohe Überspannungen wird der zweite Term der Gleichung sehr klein und kann vernachlässigt werden. Dies führt zur Tafel-Gleichung (3.24) und gilt für $j \gg j_0$.

$$\eta_{Akt} = \frac{R_m T}{\alpha z F} \ln \frac{j}{j_0}, \quad j \gg j_0 \quad (3.24)$$

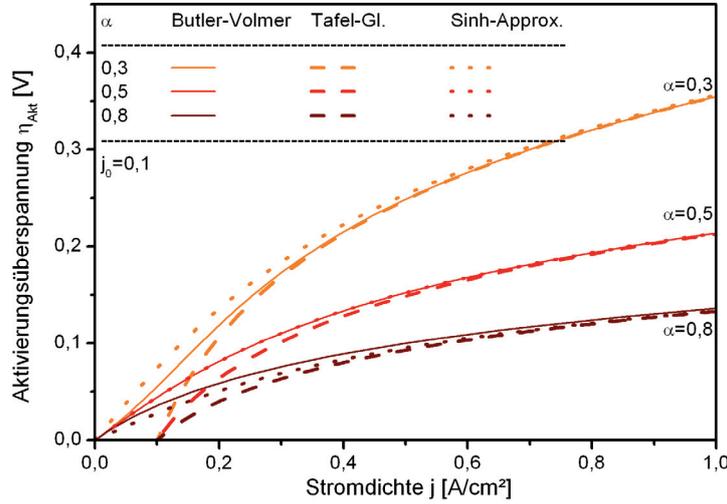


Abbildung 3.5: Vergleich der Butler-Volmer-Gleichung (3.23) für verschiedene Symmetriefaktoren mit den Approximationen nach der Tafelgleichung (3.24) bzw. dem Areasinushyperbolicus \sinh^{-1} nach Gleichung (3.26).

Für kleine Überspannungen gilt $\frac{\alpha z F \eta_{Akt}}{R_m T} \ll 1$ und Gleichung (3.23) kann als Taylorreihe beschrieben werden. Unter Vernachlässigung aller Terme höherer Ordnung erhält man Gleichung (3.25) für die Aktivierungspolarisation.

$$\eta_{Akt} = \frac{R_m T}{\alpha z F j_0} j \quad j \ll j_0 \quad (3.25)$$

Alternativ lässt sich der Butler-Volmer-Term (3.23) mit dem Sinushyperbolicus nach Gleichung (3.26) approximieren. Für $\alpha = 0,5$ sind die Gleichungen (3.23) und (3.26) identisch und man erhält Gleichung (3.27) als Approximation der Aktivierungspolarisation.

$$j = 2 \cdot j_0 \cdot \sinh \frac{\alpha z F \eta_{Akt}}{R_m T} \quad (3.26)$$

$$\eta_{Akt} = \frac{R_m T}{\alpha z F} \sinh^{-1} \frac{j}{2 j_0}, \quad \alpha \approx 0,5 \quad (3.27)$$

Abbildung 3.5 zeigt den Vergleich der Aktivierungsüberspannung η_{Akt} nach der Butler-Volmer-Gleichung (3.23) mit den Approximationen nach der Tafelgleichung (3.24) und dem Areasinushyperbolicus (3.27) für verschiedene Symmetriefaktoren α . Beide Approximationen stimmen bei hohen Stromdichten gut mit der Butler-Volmer-Gleichung überein. Die Tafelgleichung gilt jedoch nur für $j \gg j_0$, so dass für Stromdichten im Bereich der Austauschstromdichte und kleiner große Abweichungen auftreten.

Die Approximation durch den Areasinushyperbolicus \sinh^{-1} gilt im Bereich um $\alpha = 0,5$, aber die Abweichungen für $\alpha \ll 0,5$ sind jedoch im Vergleich zur Tafelgleichung sehr

gering. Da für die Approximation durch den Areasinushyperbolicus keine Einschränkung der Stromdichte außer $j > 0$ gilt, wurde diese Approximation verwendet.

Diffusionsüberspannung Die Diffusionsüberspannung oder auch Konzentrationspolarisation tritt auf, wenn die Prozessgase schneller umgesetzt werden, als sie durch den Stofftransport in die elektrochemisch aktive Zone herangeführt werden. Dadurch ändern sich die Partialdrücke der Prozessgase in den Reaktionszentren. Dies bewirkt entsprechend der Nernstgleichung eine Verminderung der Zellspannung.

Die Konzentrationspolarisation wird vornehmlich durch die vorhandene Gasmenge aber auch durch die Mikrostruktur (Porosität, Tortuosität, Porengröße, etc.) der Kathode beeinflusst. Konzentrationsverluste leisten demnach bei hohen Strömen bzw. bei hohen Brenngasnutzungen den größten Beitrag zu den Gesamtverlusten.

Konzentrationsverluste werden über die Grenzstromdichte j_G nach Gleichung (3.28) ausgedrückt [41, 42]. Die maximale Stromdichte wird durch die zur Verfügung stehende Gasmenge limitiert. Die Diffusionseigenschaften des Gases durch die Elektrodenstruktur können dabei den bereitgestellten Gasfluss zusätzlich begrenzen.

$$\eta_{Konz} = -\frac{R_m T}{zF} \cdot \ln \left(1 - \frac{j}{j_G} \right) \quad (3.28)$$

Die Grenzstromdichten der Kathode und der Anode werden über das ideale Gasgesetz nach Gleichung (3.29) bzw. (3.30) unter Vernachlässigung der Mikrostruktur berechnet. Sie entsprechen der äquivalenten Stromdichte die die elektrochemische Umsetzung der gesamten Luft- bzw. Brenngasmenge erzeugen würde.

$$j_{G_{Kathode}} = \frac{z_{O_2} F}{R_m T_{0A}} \dot{V}_{O_2} \cdot f_{O_2} \cdot p_0 \quad , z_{O_2} = 4 \quad (3.29)$$

$$j_{G_{Anode}} = \frac{z_{H_2} F}{R_m T_{0A}} \dot{V}_{H_2} \cdot p_0 \quad , z_{H_2} = 2 \quad (3.30)$$

Dabei beziffert f_{O_2} den relativen Anteil des Sauerstoffs am Gesamtdruck p_0 und V_{O_2} den Volumenstrom des Kathodengases. In der SOFC wird meist Luft als Kathodengas verwendet, so dass $f_{O_2} = 0,21$ gilt. Ein Sauerstoffmolekül bildet nach Reaktion R1 zwei zweifach negative geladene Sauerstoffionen, so dass bei dieser Reaktion $z_{O_2} = 4$ Elektronen ausgetauscht werden. Ein Wasserstoffmolekül liefert dagegen nur $z_{H_2} = 2$ Elektronen je Reaktionseinheit. Bei einem Gasstrom von jeweils $V_{H_2} = V_{O_2} = 1000 \text{ nm}^3/\text{min}$ ergibt das eine maximale anodenseitige Grenzstromdichte von $j_{G_{Anode}} = 8,97 \text{ A}/\text{cm}^2$ und eine maximale kathodenseitige Grenzstromdichte von $j_{G_{Kathode}} = 3,77 \text{ A}/\text{cm}^2$.

U-j-Kennlinie Mit den oben erläuterten Verlustanteilen lässt sich die U-j-Kennlinie einer SOFC empirisch beschreiben. Abbildung 3.6 zeigt beispielhaft eine U-j-Kennlinie für die Parameter (800 °C, 3% Befeuchtung, $\alpha = 0,5$, $j_0 = 0,1 \text{ A}/\text{cm}^2$, $R_i = 50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und $j_G = 3,77 \text{ A}/\text{cm}^2$). Für diese Kennlinie sind die einzelnen Verlustanteile farblich markiert.

$$U(j) = OCV - \frac{R_m T}{zF} \cdot \left[\ln \left(\frac{k_f^{OCV} r_P(j)}{1 - r_P(j)} \right) + \frac{1}{\alpha} \sinh^{-1} \frac{j}{2j_0} - \ln \left(1 - \frac{j}{j_G} \right) \right] - R_i \cdot j \quad (3.31)$$

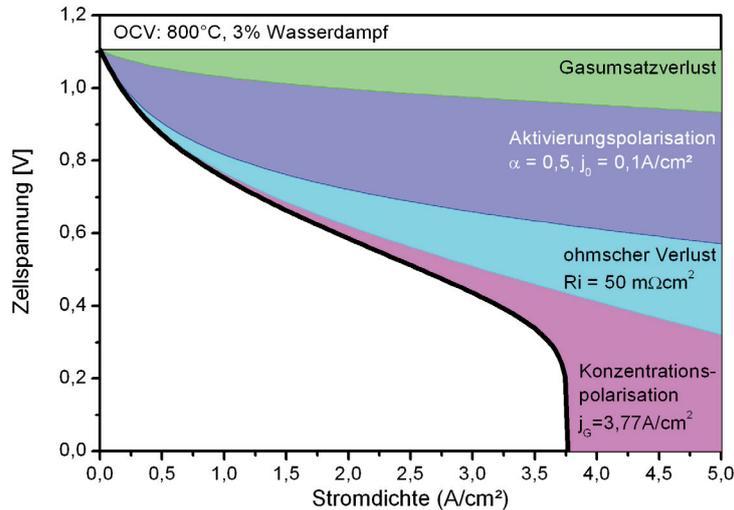


Abbildung 3.6: U-j-Kennlinie einer SOFC aufgeteilt auf die verschiedenen Verlustanteile.

Korrekturen durch schwankende Betriebsbedingungen

Brenngasbefeuchtung über die Umgebungstemperatur Das Brenngas der Messapparatur wird durch eine Waschflasche bei Umgebungstemperatur geführt und so befeuchtet. Bei starken Temperaturschwankungen kann so der Wasserdampfpartialdruck variieren. Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks von der Umgebungstemperatur diskutiert.

Unter der Annahme, dass das Brenngas durch die Waschflasche vollständig mit Wasserdampf gesättigt wird, kann der Wasserdampfanteil über den Sättigungsdampfdruck bestimmt werden. Der Sättigungsdampfdruck E_S bei der Umgebungstemperatur ϑ wird für Wasser in dem gegebenen Temperaturbereich mit der Magnusformel (3.32) gut approximiert [43].

$$E_S(\vartheta) = e_{\vartheta=0^\circ C} \cdot \exp\left\{\frac{C_1 \vartheta}{C_2 + \vartheta}\right\} \quad (3.32)$$

Dabei handelt es sich mit $e_{\vartheta=0^\circ C} = 610,78 \text{ Pa}$, $C_1 = 17,08085$, $C_2 = 234,175^\circ \text{C}$ um empirisch ermittelte Konstanten die für den Temperaturbereich $\vartheta > 0^\circ \text{C}$ gelten. Abbildung 3.7 stellt den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck nach der Magnusformel grafisch dar. In dem Temperaturbereich von $10 - 40^\circ \text{C}$ variiert der Wasserdampfpartialdruck zwischen $12 - 74 \text{ hPa}$. Daraus folgt eine Variation des Feuchteanteils r_P von $1,2 - 7,3\%$ und es gilt ein Feuchtefaktor k_f von $81 - 13$ für diesen Temperaturbereich. Abbildung 3.8 zeigt die Abhängigkeit der relativen Feuchte r_P und des Feuchtefaktors k_f von der Umgebungstemperatur.

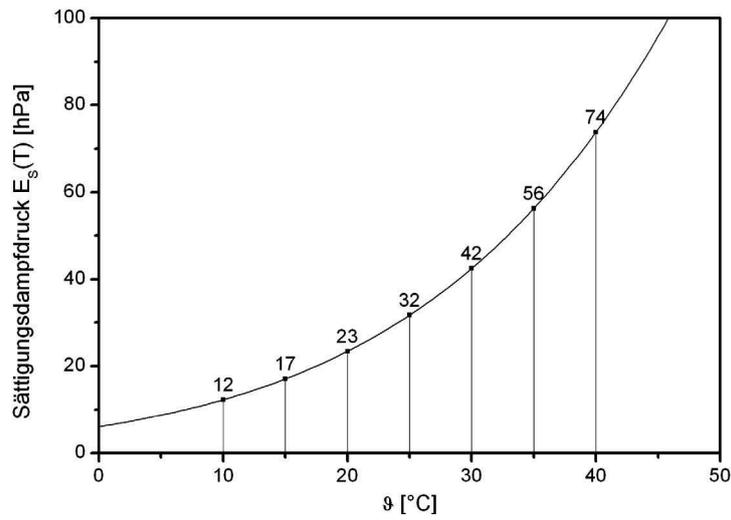


Abbildung 3.7: Wasserdampfpartialdruck von gesättigter Luft in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur.

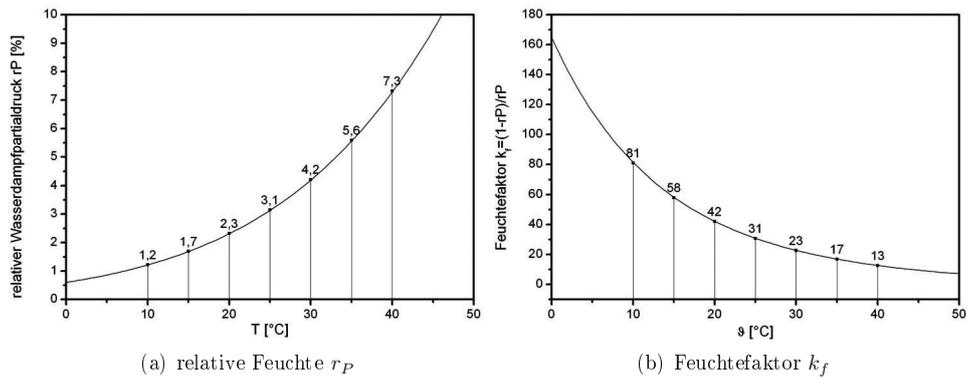


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der relativen Feuchte r_P und des Feuchtefaktors k_f von der Umgebungstemperatur.

Einfluss der Feuchte Schwankungen der Brenngasfeuchte aufgrund von variierender Umgebungstemperatur verändern das Gleichgewicht von Edukten und Produkten ohne Strom zu erzeugen. Es wird folgender Korrekturfaktor definiert und in den stromabhängigen Feuchtefaktor aus Gleichung (3.16) eingesetzt.

$$\dot{n}_{H_2O}(j=0) = c_f(\vartheta) \cdot \dot{n}_{H_2O_0} \quad (3.33)$$

$$k_f(c_f, j) = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{H_2O}} = \frac{j_{H_2} - j}{c_f \cdot j_{H_2O} + j} \quad (3.34)$$

$$k_f(c_f, j=0) = \frac{k_{f_0}}{c_f} \quad (3.35)$$

$$\begin{aligned} r_P(c_f, j) &= \frac{c_f \cdot r_{P_0}}{1 + r_{P_0}(c_f - 1)} + \frac{(1 - r_{P_0})}{1 + r_{P_0}(c_f - 1)} \cdot \frac{j}{j_{H_2}} \\ &= r_P + (1 - r_P) \cdot \frac{j}{j_{H_2}} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Durch Einsetzen der Korrekturen in Gleichung (3.12) erhält man folgenden Gasumsatzverlust:

$$\eta_{Gas} = \frac{R_m T}{zF} \ln \left(\frac{k_{f_0}}{c_f} \cdot \frac{c_f \cdot j_{H_2O} + j}{j_{H_2} - j} \right) \quad (3.37)$$

Für die offene Zellspannung ($j=0$) gilt:

$$OCV(c_f) = E^0 + \frac{R_m T}{zF} \ln \left(\frac{j_{H_2}}{c_f \cdot j_{H_2O}} \cdot \sqrt{p_{O_2}} \right) = OCV_{k_{f_0}} - \frac{R_m T}{zF} \ln c_f \quad (3.38)$$

Schwankungen der Brenngasbefeuchtung beeinflussen demnach sowohl den Gasumsatzverlust als auch die offene Zellspannung. Geht man von einer Referenzfeuchte bei 25 °C aus, dann liegt der Korrekturfaktor c_f für den oben genannten Temperaturbereich von 10 – 40 °C zwischen 0,4 – 2,4.

Wird das Gas zu wenig befeuchtet verschiebt sich die offene Zellspannung nach oben und der Gasumsatzverlust wird verstärkt. Zuviel Wasserdampf verschiebt die OCV dagegen nach unten aber verringert den Gasumsatzverlust.

Leckagen Auftretende Leckagen sorgen dafür, dass Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasserdampf reagiert ohne zum Stromkreislauf beizutragen. Es kommt zu Leckströmen I_L . Bezüglich der theoretischen Zellspannung bewirken Leckagen eine horizontale Verschiebung der Kurve nach links entsprechend der Transformation $j \rightarrow j + j_L$.

$$k_f(j_L, j) = \frac{j_{H_2} - j_L - j}{j_{H_2O} + j_L + j} \quad (3.39)$$

$$\eta_{Gas} = \frac{R_m T}{zF} \ln \left(k_{f_0} \cdot \frac{j_{H_2O} + j_L + j}{j_{H_2} - j_L - j} \right) \quad (3.40)$$

Das heißt, selbst wenn kein äußerer Strom fließt, verursachen Leckagen Gasumsatzverluste und mindern die offene Zellspannung.

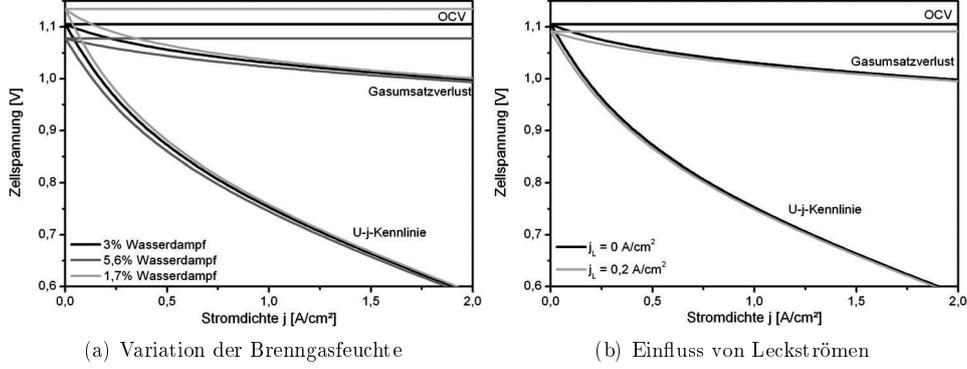


Abbildung 3.9: Einfluß von Schwankungen der Brenngasfeuchte und Leckströmen auf die Offene Zellspannung, den Gasumsatzverlust und die U-j-Kennlinie.

Da die Brenngasfeuchte nicht direkt gemessen wird, können Leckagen nicht von der Brenngasbefuchtung getrennt werden. Es gilt

$$k_f(c_f, j_L, j) = \frac{j_{H_2} - j_L - j}{c_f \cdot j_{H_2O} + j_L + j} \quad (3.41)$$

$$r_P(c_f, j_L, j) = r_P + (1 - r_P) \frac{j_L + j}{j_{H_2}} = r_P^{OCV} + (1 - r_P) \frac{j}{j_{H_2}} \quad (3.42)$$

$$r_P^{OCV} = r_P(c_f, j_L, j = 0) = r_P + (1 - r_P) \frac{j_L}{j_{H_2}} \quad (3.43)$$

$$k_f^{OCV} = k_f(c_f, j_L, j = 0) = \frac{j_{H_2} - j_L}{c_f \cdot j_{H_2O} + j_L} \quad (3.44)$$

Ohne Stromfluss stellt sich ein Wasserdampfpartialdruck ein, der sowohl durch die Brenngasfeuchte als auch durch Leckagen beeinflusst ist. Diesem Wasserdampfpartialdruck wird die Brenngasfeuchte r_P^{OCV} bzw. der Feuchtefaktor k_f^{OCV} zugeordnet. Dabei entspricht $r_P(\vartheta)$ der Befuchtung durch die Waschflaschen.

Der Gasumsatzverlust lässt sich unter Berücksichtigung von Schwankungen in der Befuchtung und Leckagen zu Gleichung (3.45) verallgemeinern.

$$\eta_{Gas} = \frac{R_m T}{zF} \ln \left(\frac{j_{H_2} - j_L}{c_f \cdot j_{H_2O} + j_L} \cdot \frac{c_f \cdot j_{H_2O} + j_L + j}{j_{H_2} - j_L - j} \right) \quad (3.45)$$

Abbildung 3.9 zeigt wie sich die U-j-Kennlinie verändert, wenn man (a) die Brenngasfeuchte variiert oder (b) Leckströme aufgrund von Undichtigkeiten auftreten.

3.2 Degradation von SOFCs

3.2.1 Definitionen von Degradation

Allgemein bezeichnet Degradation die Verschlechterung eines Kennwertes. Handelt es sich dabei um ein zeitlich abhängiges Verhalten, so spricht man auch oft von einer Alterung des Systems, dem man eine Degradationsrate zuordnen kann.

Bei elektrischen Systemen wird meist die Degradation der Leistung untersucht. Leistungsdegradation D_P ist als die Änderung der Leistung bezüglich eines Start- oder Referenzwertes in Gleichung (3.46) definiert. Im Konstantstrombetrieb ist dies proportional mit einer Spannungsdegradation D_U — im potentiostatischen Betrieb mit einer Stromdichtedegradation D_j .

$$D_P(t) [mW] = \Delta P = P_{Start} - P(t) \quad (3.46)$$

$$D_P [mW] = j \cdot A \cdot D_U \quad , j = konst. \quad (3.47)$$

$$D_P [mW] = U \cdot A \cdot D_j \quad , U = konst. \quad (3.48)$$

Die physikalische Ursache von Leistungsdegradation liegt in der Zunahme des Gesamtwiderstandes des Systems, der mit der Leistung über Gleichung (3.49) zusammenhängt. So kann die Degradation der Leistung ebenso mit der Widerstandsdegradation korreliert werden.

$$P|_{AP} = U \cdot I = R \cdot I^2 = ASR \cdot j^2 \quad (3.49)$$

Um nun die Abhängigkeit der Degradation von verschiedenen Betriebsparametern zu untersuchen, ist es nötig die Degradation messbar zu machen. Im Folgenden werden verschiedene Ansätze zur Quantifizierung der Degradation erläutert.

Spannungsdegradation

Brennstoffzellen werden üblicherweise bei einer konstanten Stromdichte j betrieben, d.h. der Leistungsabfall wird allein durch die Spannungsänderung charakterisiert. Demzufolge lässt sich eine Spannungsdegradation als die Änderung der Zellspannung bezüglich eines Startwertes nach Gleichung (3.50) definieren.

$$D_U(t) [mV] = \Delta U(t) = U_{Start} - U(t) \quad (3.50)$$

Für eine bessere Bewertung der Degradation kann man auch eine relative Definition wie in Gleichung (3.51) verwenden.

$$D_{U_{rel}}(t) [\%] = \frac{\Delta U(t)}{U_{Start}} \cdot 100\% = \frac{U_{Start} - U(t)}{U_{Start}} \cdot 100\% \quad (3.51)$$

In beiden Fällen ist die Wahl des Startwertes von besonderer Bedeutung, da dieser den absoluten Wert der Degradation verschiebt.

Abbildung 3.10 zeigt in (a) die Zellspannung in Abhängigkeit von der Laufzeit und zwei mögliche Startwerte. Die aus den Startwerten berechneten Spannungsdegradationen sind in Abbildung 3.10(b) für beide Startwerte dargestellt.

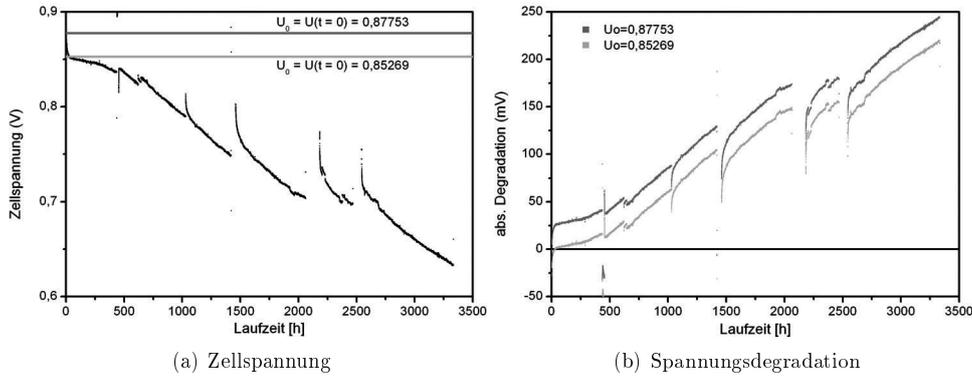


Abbildung 3.10: Spannungsdegradation: (a) Zellspannung in Abhängigkeit von der Laufzeit und zwei mögliche Startwerte (b) nach Gleichung (3.50) berechnete Spannungsdegradation bezüglich der beiden Startwerte.

Die Zeitabhängigkeit der Degradation ist durch die Degradationsrate nach Gleichung (3.52) als erste Ableitung der Degradation definiert. Die Spannungsdegradationsrate ist somit unabhängig vom Startwert.

$$\dot{D} = \frac{\delta D}{\delta t} \approx \frac{\Delta D}{\Delta t} \quad (3.52)$$

Bei stark schwankendem Messsignal, wird die errechnete Ableitung aber durch die Messstreuung und nicht durch das eigentliche Signal geprägt. Dies zeigt Abbildung 3.11(a) in der die errechnete Ableitung der Degradation aus Abbildung 3.10(b) dargestellt ist. Dieses Problem kann durch Glätten der Kurve gelöst werden. Variierende Zeitintervalle der Datenaufnahme und Unterbrechungen des Experiments lassen allerdings ein einfaches Glätten durch Mittelwertbildung der Nachbarn nicht zu. Stattdessen wird die Degradationsrate durch lineare Regression der Daten in einem Zeitintervall $(t \pm \Delta t)$ bestimmt¹. Je größer das gewählte Zeitintervall desto stärker ist die Glättung der Kurve. Abbildung 3.11(b) zeigt die Degradationsraten die aus der Zellspannung aus Abbildung 3.10(a) durch lineare Regression mit den Zeitintervallen $\Delta t = \pm 5$ h, ± 20 h und ± 50 h ermittelt wurden.

Die mittlere Degradationsrate für größere lineare Bereiche der Zellspannung kann ebenfalls direkt mittels linearer Regression bestimmt werden. Abbildung 3.11(c) zeigt die Zellspannung über der Laufzeit und einzelne Bereiche für die eine Degradationsrate mit linearer Regression bestimmt wurde. Die ermittelte Degradationsrate ist zu jedem Bereich in mV/kh angegeben. Der Vergleich der mittleren Degradationsraten mit der linearen Regression über Zeitintervalle von $(t \pm 50)$ h in Abbildung 3.11(d) zeigt gute Übereinstimmung.

¹I.C. Vinke stellte diese Methode auf dem Workshop „Degradation Issues in Fuel Cells“, Kreta (2007) vor.

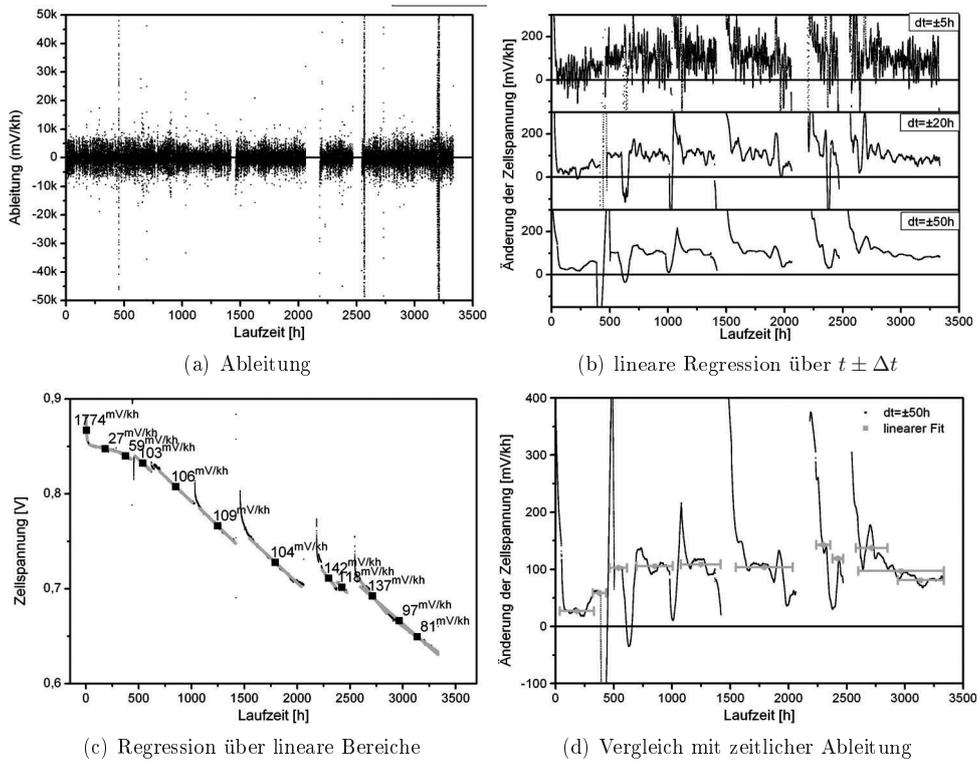


Abbildung 3.11: Bestimmung der Degradationsrate als zeitliche Ableitung. (a) Ableitung, (b) lineare Regression der Zellspannung über verschiedene definierte Zeitintervalle, (c) lineare Regression über große Zeitbereiche, (d) Vergleich der Degradationsraten für große und kleine Zeitbereiche.

Widerstandsdegradation

Vorteil einer Spannungsdegradation ist, dass die Degradation direkt aus dem laufenden Messsignal berechnet werden kann. Das heißt: Die Degradationsrate kann kontinuierlich ohne Unterbrechung des Experiments bestimmt werden. Nachteil dieses Verfahrens ist aber, dass der Einfluss der Stromdichte auf die Degradation nicht untersucht werden kann.

Dies lässt sich mit dem Ohmschen Gesetz begründen: Bei einer konstanten Widerstandsänderung ΔR skaliert die Spannungsänderung mit der Widerstandsänderung und dem Strom. Da aber Brennstoffzellen kein rein lineares Verhalten besitzen, lässt sich dieser Einfluss nicht durch Normieren auf die Stromdichte eliminieren [2].

Abbildung 3.12 zeigt diesen Sachverhalt anhand zweier U-j-Kennlinien einer SOFC die nach verschiedenen Laufzeiten unter Stromlast aufgenommen wurden. Vergleicht man den Spannungsverlust für zwei Stromdichten, beispielsweise $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ so

wird deutlich, dass dieser mit der Stromdichte zunimmt, aber nicht linear skaliert.

Aufgrund dessen wird eine weitere Definition der Degradation mittels des flächenspezifischen Widerstands (Area Specific Resistance, ASR) eingeführt. Gemäß den Berechnungsvorschriften des FCTES^{QA} [44] wird der ASR als der Anstieg der U-j-Kennlinie bei $U = 0,7 \text{ V}^2$ nach Gleichung (3.53) bestimmt. Wird der Arbeitspunkt nicht von der Kennlinie durchkreuzt, wird die Kennlinie linear extrapoliert. Die Degradation ist dann als die Änderung des ASR bezüglich des Startwertes definiert. Nach Gleichung (3.52) entspricht die Degradationsrate dann der zeitlichen Änderung des ASR. Diese wird wiederum über lineare Regression bestimmt.

Die Startwerte des ASR streuen in der Regel stark. Daher ist die Bestimmung einer relativen Degradation ungünstig, weil sich die Streuung der Startwerte darin fortsetzt.

$$ASR(t) [m\Omega cm^2] = - \left. \frac{\Delta U}{\Delta j} \right|_{t, U=0,7V} \quad (3.53)$$

$$D_{ASR} [m\Omega cm^2] = \Delta ASR = ASR(t) - ASR_{Start} \quad (3.54)$$

Dies ermöglicht es zwei Systeme, die bei verschiedenen Parametern betrieben wurden, in ein und demselben Arbeitspunkt zu vergleichen. Nachteil ist, dass das Experiment zur Messung der Kennlinie unterbrochen werden muss und die Berechnung der Degradation nur punktuell möglich ist.

Degradation der Stromdichte im Arbeitspunkt

Neben dem flächenspezifischen Widerstand lässt sich auch eine Stromdichte j_{AP} für den Arbeitspunkt von $0,7 \text{ V}$ bestimmen. Die Änderung dieser Stromdichte gegenüber dem Startwert wird als Stromdichtedegradation im Arbeitspunkt definiert.

Abbildung 3.12 zeigt für zwei Kennlinien die ermittelten Fitgeraden und die aus der linearen Regression bestimmten flächenspezifischen Widerstände bzw. Stromdichten im Arbeitspunkt.

$$j_{AP} \left[\frac{A}{cm^2} \right] = j|_{AP:U=0,7V} \quad (3.55)$$

In linearen Systemen definiert die Widerstandsänderung über das Ohmsche Gesetz auch die Änderung der Stromdichte im Arbeitspunkt. Da für die SOFC kein linearer Zusammenhang zwischen Zellspannung und Stromdichte gilt, ist die Stromdichtedegradation eine zusätzliche Information. Die Stromdichtedegradation ist in Gleichung (3.56) definiert. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass eine Abnahme der Stromdichte — eine negative Änderung der Stromdichte bezüglich des Startwertes — einer positiven Degradation entspricht.

$$D_{j_{AP}} \left[\frac{A}{cm^2} \right] = \Delta j|_{AP} = j_{AP_{Start}} - j_{AP}(t) \quad (3.56)$$

²Aufgrund von starker Diffusionspolarisation wurde mittlerweile der Arbeitspunkt auf $U = 0,8 \text{ V}$ gesetzt.

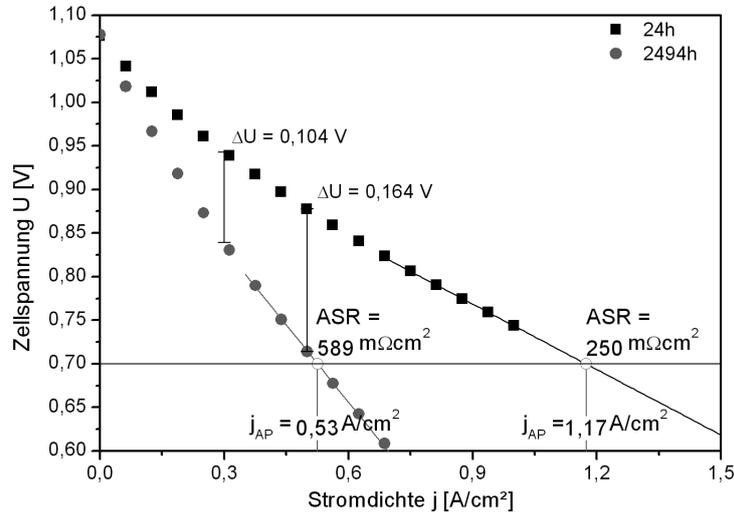


Abbildung 3.12: U-j-Kennlinien einer SOFC nach zwei verschiedenen Laufzeiten. Die Fitgeraden der Kennlinien sowie der ermittelte ASR und j_{AP} sind angegeben.

Degradation in Relation zu einer Referenz

Die zuvor genannten Quantifizierungsmethoden sind lediglich zur Bestimmung einer zeitlich abhängigen Degradation geeignet. Um auch zeitlich unabhängige Degradation bestimmen zu können, werden die Startwerte durch eine Referenz ersetzt, bei der einzelne Degradationsursachen ausgeschlossen werden können.

$$D_{X_{Ref}} = X_{Referenz}(t) - X(t) \quad (3.57)$$

$$D_{X_{Ref,rel}} [\%] = \frac{X_{Referenz}(t) - X(t)}{X_{Referenz}(t)} \cdot 100\% \quad (3.58)$$

Die Degradationsrate bezüglich der Referenz unterscheidet sich allerdings nur dann von der Degradationsrate bezüglich des Startwertes, wenn sich auch die Referenz zeitabhängig verändert.

Abbildung 3.13 zeigt den Spannungsverlauf zweier SOFC-Referenzzellen im Vergleich zum Spannungsverlauf aus Abbildung 3.10(a). Diese Zellen unterscheiden sich in ihren Betriebsbedingungen nur durch einen Parameter. Die Spannungsdegradation wurde nach Gleichung (3.57) bzw. die relative Degradation nach Gleichung (3.58) bestimmt, wobei in dem gezeigten Beispiel der Mittelwert der beiden Referenzkurven gebildet wurde. Die Degradationsraten wurden wiederum als linearer Fit der Spannungsdegradation für definierte Zeitintervalle bestimmt.

Die relative Spannungsdegradation bezüglich der Referenz im Vergleich zu den Startwerten sowie die daraus berechneten Degradationsraten sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Die

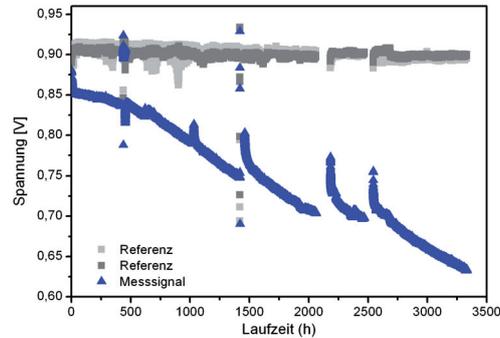
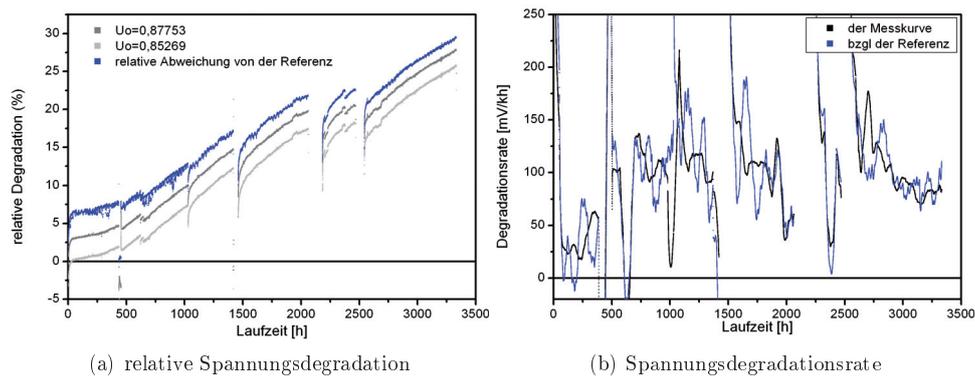


Abbildung 3.13: Spannungsverlauf zweier Referenzen und einer Probe.

Degradationsraten wurden durch lineare Regression über das Zeitintervall $\Delta t = \pm 50$ h ermittelt. Die absolute Degradation bezüglich der Referenz besitzt bereits zum Zeitpunkt $t = 0$ einen endlichen Wert und indiziert so eine intrinsische Degradation.

Die Degradationsraten bezüglich des Startwertes und der Referenz unterscheiden sich dagegen nicht, weil die Degradation der Referenz kaum zeitabhängig ist.

Ebenso zeigt Abbildung 3.15(a) den flächenspezifischen Widerstand (ASR) in Abhängigkeit von der Laufzeit für die Probe und zwei Referenzzellen im Vergleich. Für die Probe sind ebenfalls zwei Degradationsraten eingezeichnet, die durch lineare Regression ermittelt wurden. Aus dem Mittelwert des ASR der Referenzzellen und dem ASR der Probe wurde nach Gleichung (3.57) die Widerstandsdegradation bezüglich der Referenz berechnet und zwei Degradationsraten bestimmt. Die Widerstandsdegradation bezüglich der Referenz sowie die Degradationsraten sind in Abbildung 3.15(b) dargestellt. Der Vergleich der Widerstandsdegradationsraten mit und ohne Referenz zeigt auch hier, dass die Degradationsrate nicht von der Referenz beeinflusst wird.



(a) relative Spannungsdegradation

(b) Spannungsdegradationsrate

Abbildung 3.14: Bestimmung der relativen Spannungsdegradation nach Gleichung (3.51) für zwei verschiedene Referenzwerte.

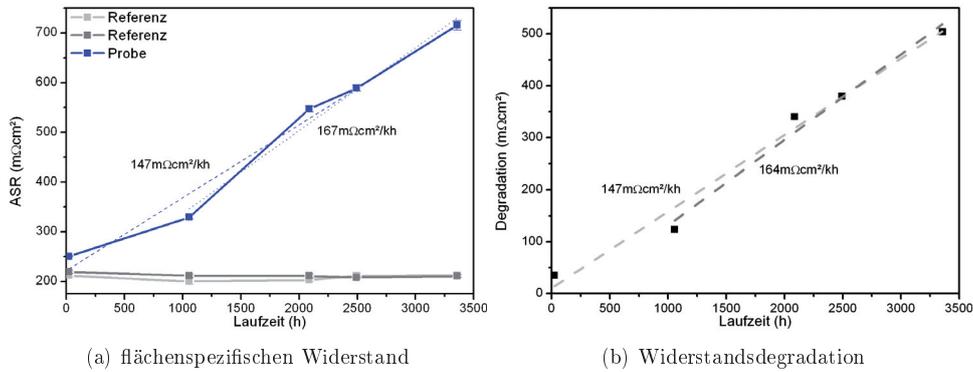


Abbildung 3.15: Widerstandsdegradation in Relation zu einer Referenz. (a) Verlauf des ASR für Probe und Referenz in Abhängigkeit von der Laufzeit. (b) Widerstandsdegradation bezüglich der Referenz und die ermittelten Degradationsraten.

3.2.2 Ursachen von Degradation

Degradation kann durch eine Vielzahl von Alterungsvorgängen innerhalb der einzelnen Zellkomponenten verursacht werden. Allgemein lassen sich Degradationsphänomene in intrinsische Degradation und extrinsische Degradation unterteilen.

Intrinsische Degradation sind Alterungseffekte die abhängig von den Betriebsbedingungen auftreten. Dies können Sinterungseffekte, Phasenumwandlungen oder -zersetzungen und unerwünschte Wechselwirkungen an den Grenzflächen der Zellkomponenten sein. Extrinsische Degradation wird durch Fremdelemente verursacht die mit dem Gasstrom in den Zellverbund eingeleitet werden. Die Wechselwirkung der Zellkomponenten mit Fremdelementen kann zur Deaktivierung der katalytisch aktiven Zone führen aber auch morphologische Veränderungen in den Zellkomponenten verursachen.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick zu den wichtigsten auftretenden Degradationsphänomenen gegeben. Dabei bleibt die Übersicht auf die gängigen Werkstoffe beschränkt.

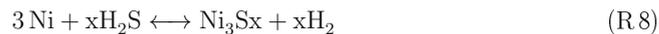
Anode: Ni-YSZ Cermet

Nachsintern von Nickel Die schlechte Benetzung von Nickel auf YSZ sorgt dafür, dass Nickel bei hohen Temperaturen $> 1000\text{ °C}$ zur Agglomeration neigt [45]. Agglomeration von Nickelpartikeln kann auch bei moderaten Temperaturen auftreten, z.B. bei hohen Stromdichten oder Brenngasnutzungen [21, 46].

Eine Vergrößerung der Nickelpartikel verringert die Länge der Dreiphasengrenze — der elektrochemisch aktiven Zone. Fortschreitende Agglomeration von Nickel führt weiterhin zu Kontaktverlust zwischen einzelnen Nickelpartikeln. Das heißt, das perkolierende Netzwerk wird zerstört [2]. Führt das Nachsintern zu einer Verdichtung der gesamten Schicht

wird außerdem die Gaspermeabilität verringert und Spannungen werden im Elektrolyten induziert. Ebenfalls können die Kontaktwiderstände zum Interkonnektor steigen [12]. Die gezielte Anpassung der Cermet-Mikrostruktur verhindert die Agglomeration von Nickel [12].

Wechselwirkung mit Fremdelementen Nickel ist als Katalysator äußerst anfällig gegen Verunreinigungen des Brenngases mit **Schwefel**. Schwefel kommt im Brenngas in Form von Schwefelwasserstoff H_2S oder auch als Odorisierung vor. Schwefelwasserstoff kann entweder direkt auf der Oberfläche des Nickels adsorbieren oder zunächst dissoziieren und dann als Schwefel auf der Oberfläche des Nickelpartikels adsorbieren. Dies führt zum Blockieren der elektrochemisch aktiven Zone. Ebenfalls kann Schwefel entsprechend der Reaktionen R 7 und R 8 mit Nickel zu Nickelsulfid reagieren. Sowohl der Schwefelgehalt, die Betriebstemperatur als auch der Stromfluss beeinflussen die Art der Wechselwirkung [22].



Weiterhin besitzt Nickel eine verhältnismäßig geringe Aktivität zur direkten Oxidation von Kohlenwasserstoffen, fördert aber das Wachstum von Kohlenstofffasern. **Kohlenstoff** wird gebildet, wenn das Brenngas nicht ausreichend befeuchtet ist und beispielsweise Methan statt über die Dampfreformierung nach Reaktion R 9 zersetzt wird [12].

Kohlenstoff löst sich in den Nickelpartikeln und führt zu ihrer Deaktivierung [47]. Die so verursachte Volumenausdehnung der Nickelphase kann zu Zellrissen führen [48].



Eines der größten Probleme ist die unzureichende Toleranz der Nickelphase gegenüber **Sauerstoff**, insbesondere bei erhöhten Temperaturen. Sauerstoff kann beim An- oder Abfahren des SOFC-Systems in die Anode eindringen und die Reoxidation der Nickelpartikel verursachen. Die Reoxidation des Nickels ist mit einer irreversiblen Volumenausdehnung verbunden, die den Elektrolyten unter Spannung setzt und somit zum Versagen der Zelle führen kann [14].

Hohe Brenngasnutzungen, sowie hohe Stromdichten oder Ausfälle der Brenngasversorgung können zur elektrochemischen Reoxidation der Anode entsprechend der Reaktion R 10 führen [49].



Das elektrochemische Oxidationspotential für Nickel liegt bei 0,66 V (bei 850 °C) [49]. Sinkt das Potential der Anode unter diesen Grenzwert, ist die elektrochemische Oxidation des Nickels möglich.

Elektrochemische Reoxidation führt im Vergleich zu Reoxidation durch Sauerstoffeintrag mit dem Gasstrom schon bei viel weniger Sauerstoffgehalt zum Zellversagen [50].

Ein Ansatz ist die Entwicklung von Redoxszenarien, denen die Ni-YSZ Anode standhalten kann, z.B. durch Verbessern der Mikrostruktur oder durch Definieren der Betriebsbedingungen [14]. Dies kann das Problem aber nur kurzfristig lösen. Auf lange Sicht werden

reoxidationsstabile Anodenwerkstoffe benötigt, d.h. Werkstoffe die keine signifikante Volumenänderung bei Reoxidation erfahren [23].

Elektrolyt

Verunreinigungen des Ausgangspulver können beim Sintern an den Korngrenzen und der Oberfläche ausscheiden [51]. Verunreinigungen wie Na, Si und Ca behindern außerdem den Sauerstoffdurchtritt zwischen Elektrolyt und Elektrode [52]. Minimale Verunreinigungen reichen dafür schon aus.

Überstöchiometrisches Mangan des LSM kann beim Sintern der Kathode in die Korngrenzen des YSZ diffundieren [30]. Die Mangan-Überstöchiometrie unterdrückt zwar die Lanthanzirkonatbildung führt aber dazu, dass die ionische Leitfähigkeit des YSZ an der Oberfläche verringert wird und gleichzeitig die elektronische Leitfähigkeit deutlich zunimmt [53]. Geringe Mengen Mangan können sich auch im YSZ Volumen lösen und zum Kornwachstum führen, dies ist jedoch nur bei erhöhten Temperaturen relevant [54].

Die Degradation durch die Phasenumwandlung von 8YSZ von der kubischen in die schlecht leitfähige monokline Phase, ist für Anoden-gestützte SOFC-Konzepte aufgrund der geringen Verlustbeiträge durch den Elektrolyten von untergeordneter Relevanz.

Kathode: LSM

Die Kathodenreaktion hängt von der katalytischen Aktivität und der Mikrostruktur des Komposits ab. Da die kathodenbedingte Überspannung meist der größte Verlustanteil ist [28], wirkt sich die Degradation von Kathodeneigenschaften besonders stark auf die Zelleistung aus.

Die intrinsische Alterung von LSM-Kathoden liegt bei mehreren tausend Stunden Betriebszeit bei etwa 1% der Startspannung. Man kann davon ausgehen, dass die intrinsische Alterung von LSM für die Langzeitstabilität vernachlässigbar ist, wenn die Betriebsbedingungen nicht zu hohe Überpotentiale oder zu geringen Sauerstoffpartialdrücke beinhalten [2].

Nachsintern Wird die LSM-Kathode bei 1000 °C unter Stromfluß betrieben, beobachtet man im Langzeitbetrieb einen starken Anstieg der Kathodenüberspannung und Porenbildung in der Kathodenschicht. Die Stabilität der Kathode kann durch Senken der Betriebstemperatur erhöht werden [12].

Nachsintern von LSM kann insbesondere bei A-Platz Unterstöchiometrie und Betriebstemperaturen > 900 °C auftreten. Das Nachsintern wurde aber bisher nicht als maßgeblicher Degradationsmechanismus identifiziert [2].

Wechselwirkung mit dem Elektrolyt Wechselwirkung des LSM mit YSZ während des Sinterns in der Fertigung kann die isolierenden Phasen SrZrO_3 oder $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bilden [2]. Das Verringern der Sintertemperatur auf ≈ 1100 °C und eine A-Platz Unterstöchiometrie des LSM können die Bildung von Lanthanzirkonat unterdrücken [30]. Die Zirkonatbildung hängt von der Temperatur aber auch vom Sauerstoffpartialdruck ab. Unter oxidierenden

Bedingungen und bei niedrigen Temperaturen wird bevorzugt $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gebildet. Unter reduzierenden Bedingungen (z. B. hohe Überspannungen) und höheren Temperaturen bildet sich vornehmlich SrZrO_3 unter Zersetzung von SrMnO_3 und Bildung von MnO_x [55]. Zirkonatbildung kann auch während des Betriebs bei hohen Überspannungen auftreten [56].

Wechselwirkung mit Fremdelementen Gasförmige Chromspezies die von der Oxidschicht des Interkonnektors verdampfen reagieren mit dem Kathodenmaterial. Dieser Degradationseffekt wird in Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

Kathode: LSCF

LSCF-Kathoden besitzen im Vergleich zu LSM eine höhere Leistungsfähigkeit, zeigen aber auch eine etwas höhere intrinsische Alterung [55].

Beim Sintern bei 1210 °C oder auch schon bei mehreren hundert Stunden Betrieb bei 700 °C bildet sich SrZrO_3 an der Grenzfläche LSCF/YSZ. Eine CGO-Barrierschicht zwischen LSCF-Kathode und YSZ kann dies zwar verzögern aber nicht vollständig unterbinden. Strontium kann vor allem während des Sinterns durch die Barrierschicht diffundieren [2]. Impedanzspektroskopie indiziert als Hauptdegradation ein Ansteigen des Polarisationswiderstands. Unterdrückung der Bildung von SrZrO_3 verringert zwar den ohmschen Widerstand der Zelle aber unterdrückt nicht die Degradation des Polarisationswiderstands. Ein Erklärungsansatz ist die Verarmung des LSCF an Strontium welches aus der Kathode diffundiert [2].

Kontaktierung und Peripherie

Degradation der Zelleistung kann auch durch Kontaktverlust oder durch Degradation von Peripherieelementen verursacht werden.

Das Wachstum von kontaktierenden Oxidschichten erhöht den ohmschen Widerstand. Wechselwirkungen mit Kontakt- oder Oxidschichten beeinflusst ebenfalls die Leitfähigkeit, können aber auch die Morphologie der Schichtstrukturen verändern. Das Abplatzen von Oxid- oder Kontaktschichten führt zum Kontaktverlust [7].

Weitere Ursachen von Degradation sind Leckagen. Im Stackaufbau werden die einzelnen Gasräume mit Glaslot voneinander gasdicht abgeschlossen. Wechselwirkungen des Glaslotes mit dem Interkonnektormaterial können die Leitfähigkeit des Lotes erhöhen und so elektronische Leckströme bzw. Kurzschlüsse verursachen. Degradiert dagegen die Stabilität des Glaslotes, können Gaslecks entstehen, bei welchen Wasserstoff mit Sauerstoff außerhalb des Stromkreises kombiniert [57].

4 Chrom-bezogene Degradation — bisheriger Kenntnisstand

Brennstoffzellen degradieren im Kontakt mit chromhaltigen Stählen mehr oder weniger stark. Die beobachteten Degradationsphänomene hängen dabei stark vom Kathodenwerkstoff aber auch von den Betriebsbedingungen ab.

Für die Untersuchung der Chromvergiftung von SOFC-Kathoden wurden viele verschiedene Methoden eingesetzt: Die elektrochemische Degradation wurde durch potentiostatischen Zellbetrieb, galvanostatischen Zellbetrieb, Impedanzspektroskopie aber auch Zyklische Voltammetrie untersucht.

Die rein chemische Wechselwirkung mit Chromspezies wurde in Modellversuchen zu Gasphasentransport und Festkörperreaktionen untersucht.

Die Vielzahl der Einfluss nehmenden Parameter lässt einen direkten Vergleich der bisherigen Untersuchungen nicht zu. Im Folgenden werden zunächst die beobachteten Transportwege und rein chemische Wechselwirkungen von Chromspezies mit verschiedenen Werkstoffen erörtert. Anschließend wird der Kenntnisstand zur Chromverdampfung kurz zusammengefasst. Für die elektrochemischen Untersuchungen wird die Degradationswirkung von Chromspezies in Bezug auf den Zellaufbau und die Betriebsbedingungen ausgewertet. Schließlich werden mögliche Wechselwirkungsmechanismen vorgestellt und diskutiert.

4.1 Transportmechanismus

Im Stackbetrieb befindet sich die Chromquelle — der Interkonnektor — im direkten Kontakt mit der Zelle. Es ist deshalb zunächst zu klären, ob die Wechselwirkung der Chromspezies über die Gasphasendiffusion oder über Festkörper- bzw. Oberflächendiffusion erfolgt.

Tucker et al. haben dazu verschiedene für die SOFC relevante Oxide sowie Perowskitmaterialien in direktem Kontakt bzw. im selben Gasraum mit einer Chromquelle untersucht [58]. Aus dem Vergleich der beiden Proben lassen sich Rückschlüsse zur Wechselwirkung über die Gasphase bzw. über die Oberfläche ziehen. Für LSM wurde deutliche Oberflächendiffusion aber erst bei höheren Temperaturen Gasphasenabscheidung beobachtet [58]. Badwal et al. beobachteten neben Gasphasenabscheidung auch Oberflächendiffusion von Chromspezies auf LSM [59].

Für LSCF wurde deutlich stärkere Oberflächendiffusion als bei LSM und deutliche Gasphasenabscheidung festgestellt [58]. Aus dem Vergleich des Verhaltens der Perowskite mit dem der einzelnen Oxide (ZrO_2 , MnO_x , Co_3O_4 , SrO) schließen Tucker et al. darauf, dass die Chromabscheidung für LSM von Mangan und für LSCF von Kobalt dominiert wird [58].

Eine Festkörperreaktion zwischen LSM und Cr_2O_3 beobachteten Paulson und Birss erst ab 1000°C [60]. Dabei bildet sich ausschließlich auf der Oberfläche des LSM ein Cr-Mn-Spinell. Die Oberflächen des verbleibenden Cr_2O_3 und des YSZ bleiben unbedeckt.

Es ist allgemein anerkannt, dass die Wechselwirkung der Chromspezies insbesondere an der Grenzfläche zum Elektrolyten über die Gasphase erfolgt [59, 61, 62, 63, 64].

4.2 Chromverdampfung

Die hohen Betriebstemperaturen der SOFC verlangen die Verwendung von Materialien, die hoch korrosiven Bedingungen standhalten können, aber trotzdem ihre Funktion innerhalb der Brennstoffzelle erfüllen. So müssen Materialien für Interkonnektoren gasdicht sein, gut elektronisch leitfähig aber nicht ionisch leitfähig sowie gut thermisch leitfähig sein. Darüber hinaus müssen sie in oxidierender sowie reduzierender Atmosphäre chemisch stabil sein. Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient sollte sich kaum von jenen der anderen Zellkomponenten unterscheiden. Die Materialien sollten bei den Betriebstemperaturen phasenstabil sein, eine hohe Festigkeit und insbesondere eine hohe Kriechfestigkeit besitzen [65].

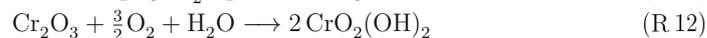
Metallische Interkonnektoren sind relativ leicht zu verarbeiten, verursachen geringe Herstellungskosten und besitzen hohe thermische Leitfähigkeit. Allerdings haben die meisten Metalle und Legierungen viel größere thermische Ausdehnungskoeffizienten als die anderen Zellkomponenten. Ebenso besitzen sie hohe Kriechraten und korrodieren schnell bei den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle. Lediglich Legierungen mit eingebauten Schutzmechanismen oder die Verwendung von Schutzschichten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit kommen für diese Aufgabe in Frage.

Wichtig ist, dass die Schutzschichten möglichst gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, um den Ladungsträgertransport nicht zu behindern.

Die üblichen Hochtemperaturstähle enthalten Aluminium, Silizium oder Chrom, deren Oxide bei hohen Temperaturen den Stahl vor weiterer Oxidation schützen. Da sowohl Aluminium- als auch Siliziumoxid kaum leitfähig sind, eignen sich nur chromoxidbildende Stähle für Brennstoffzellen.

Chrombasierte Stähle sind sowohl bei den Bedingungen auf der Kathodenseite als auch auf der Anodenseite vollständig von einer Chrom(III)oxidschicht bedeckt. Chrom(III)oxid reagiert bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff und oder Wasserdampf zu flüchtigen Chromspezies. Das heißt, es liegt eigentlich eine Chromoxidverdampfung statt einer Chromverdampfung vor. Der Vereinfachung halber wird aber auch für die Verdampfung von Chromoxid der Begriff Chromverdampfung benutzt.

Theoretische Berechnungen zeigen, dass von den vielen möglichen flüchtigen Chromspezies bei trockenen Bedingungen, also vernachlässigbarem Wasserdampfanteil, vornehmlich Chrom(VI)oxid CrO_3 nach Reaktion R 11 entsteht. Bei feuchten Bedingungen bildet sich hauptsächlich das Oxyhydroxid des CrO_3 — die Chromsäure $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nach Reaktion R 12 [40, 66].



Experimentell wurden die dominanten flüchtigen Spezies mittels Massenspektrometrie nachgewiesen [67, 68]. Die Chromverdampfung wurde sowohl an Modellmaterialien wie reinem Chrom(III)oxid Cr_2O_3 als auch an verschiedenen Hochtemperaturstählen untersucht. Dazu wurde Thermogravimetrie, Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie, Hochdruckmassenspektrometrie und die Transpirationsmethode eingesetzt.

Im Falle der Thermogravimetrie lässt sich allerdings nicht direkt aus dem Massenverlust auf die Chromverdampfung schließen, da es neben der Chromverdampfung gleichzeitig zu einem Oxidschichtwachstum an der Oberfläche des Stahls kommt.

Mithilfe der Massenspektrometrie lässt sich neben dem Gesamtchrompartialdruck ebenfalls zwischen den einzelnen flüchtigen Spezies unterscheiden.

Am häufigsten wurde allerdings die Transpirationsmethode verwendet um den Chrompartialdruck bei typischen SOFC-Betriebsbedingungen zu untersuchen. Nachteil ist allerdings, dass zwischen verschiedenen flüchtigen Spezies nicht unterschieden werden kann.

Schon früh wurde erkannt, dass die Verdampfung von Chromspezies die Zelleistung beeinflusst [61]. Um die Verdampfung von Chromspezies zu verhindern oder zumindest zu verringern, wurden zum einen spezielle Stähle und zum anderen Schutzschichten entwickelt. Die Strategie ist in beiden Fällen gleich: Die Chromkonzentration an der Grenzfläche zum Gaskanal soll soweit verringert werden, dass möglichst wenig Chrom unter Reaktion mit Sauerstoff verdampfen kann.

Tabelle 4.1 listet einige Stähle sowie Modellmaterialien für die die Chromverdampfung untersucht wurde, auf. Eine Übersicht zu typischen Hochtemperaturstählen liefert auch [69]. Allgemein werden die Stähle nach ihrer äußersten Oxidschicht eingeteilt: Chromoxidbildner wie z.B. Ducrolloy haben die höchsten Chromfreisetzungsraten [70, 71]. Die Chrom-Mangan-Spinell-Bildner (meist $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$), wie z.B. Crofer22APU setzen deutlich weniger Chromspezies frei [71], jedoch immer noch genug, um deutliche Zelledegradation hervorzurufen [72]. Aluminiumoxidbildner können zwar kein Chrom verdampfen, haben aber den Nachteil der schlechten Leitfähigkeit dieser Oxidschicht. Bei der Entwicklung neuer Stähle gilt es chromfreie aber trotzdem gut leitende und oxidationsstabile Oxidschichten zu generieren.

Schutzschichten werden möglichst dicht konzipiert wobei Chrom nicht oder nur langsam durch die Schicht diffundieren soll. Ist eine komplett dichte Schicht nicht möglich, werden Getterelemente integriert, die gasförmige Chromverbindungen binden sollen. Zu den Anforderungen an Schutzschichten zählen zu dem auch eine gute Leitfähigkeit sowie eine gute Haftung auf dem zu schützenden Stahl.

Verschiedene Stahl/Schutzschichtkombinationen deren Chromrückhaltevermögen getestet wurde sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Einen Überblick zur Stahl- und Schutzschichtentwicklung der letzten Jahre geben [73] und [74].

4.3 Chrom-bezogene Degradation — die Einflussparameter

4.3.1 Zellaufbau

Die Wahl der Werkstoffkombination von Elektrolyt und Kathode beeinflussen die Wechselwirkung der Chromspezies mit der Kathode stark [96]. Auch werden Unterschiede zwischen Kompositen und reinen Kathoden beobachtet. Die Wahl des Zelldesigns — Elektrolyt-gestützt oder Anoden-gestützt — spielt eher eine untergeordnete Rolle. Lediglich die Auswertung von Impedanzspektroskopiedaten kann durch die hohen Beiträge des Elektrolyten verzerrt werden.

Häufig verwendete Werkstoffkombinationen sind LSM-Kathoden mit einem YSZ-Elektrolyten (LSM/YSZ), LSCF mit einem CGO-Elektrolyten (LSCF/CGO) oder LSCF mit einer CGO-Barrierschicht und einem YSZ-Elektrolyten (LSCF/CGO/YSZ). Aufbauend auf den Ergebnissen zu LSM und LSCF wurden auch chromtolerante Kathodenwerkstoffe wie Lanthannickelferrit (LNF) und Barium- und Cobalt-dotiertes Lanthanferriit (LBCF) entwickelt.

LSM/YSZ

Die Stöchiometrie der untersuchten LSM-Kathoden variierte häufig im La:Sr Verhältnis. Es wurde sowohl stöchiometrisches LSM als auch LSM mit A-Platz Unterstöchiometrie untersucht. Neben reinen LSM-Kathoden wurden auch LSM/YSZ Kompositkathoden eingesetzt. Der YSZ-Elektrolyt wurde sowohl teilstabilisiert (3YSZ) als auch vollstabilisiert (8YSZ) verwendet.

Für die Kombination LSM-Kathode / YSZ-Elektrolyt beobachtet man Chromablagerungen vornehmlich im Bereich der Kathode / Elektrolyt Grenzfläche [59, 61, 62, 83, 91, 113]. In geringem Maße findet man aber auch Chromablagerungen über die gesamte Kathode verteilt [83]. In den meisten Fällen enthalten diese Fremdphasen neben Chrom auch Mangan und die Facettierung der Kristallite weist auf einen Spinell hin [62, 82, 83, 113]. Badwal et al. haben für Chrom-Mangan-Oxide die Spinellstruktur mittels XRD nachgewiesen [59]. Manche Autoren finden neben den facettierten Spinellkristallen auch sehr feine Partikel die ausschließlich Chromoxid bzw. nur geringe Spuren von Mangan enthalten [60, 83, 89, 91]. Krumpelt et al. weisen mit ortsauffösender XRD Chrom-Mangan-Spinelle im direkten Kontakt mit der Chromquelle aber Chrom(III)oxid an der Grenzfläche zum Elektrolyten nach [88, 89]. Mit der gleichen Methode weisen Liu et al. innere Spannungen in der Kathode an dem Ort der Chromablagerungen nach [89]. Neben Krumpelt et al. finden auch Konysheva et al. große Mengen Chromoxid neben Chrom-Mangan-Spinell an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode. Konysheva et al. führt das gleichzeitige Auftreten von Cr_2O_3 und $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ teilweise auf die Separation von Cr_2O_3 aus dem Spinell bei geringen Sauerstoffpartialdrücken zurück [86]. Darüber hinaus diffundiert Chromspezies auch in den Elektrolyten entlang der Korngrenzen [86].

Gerade bei kurzen Laufzeiten beobachten einige Autoren die präferentielle Ablagerung von Chromspezies auf der YSZ-Oberfläche aber nicht auf der LSM-Oberfläche.

Tabelle 4.1: Untersuchung der Chromverdampfung bzw. der Chromvergiftung an typischen Hochtemperaturstählen und Modellchromquellen.

Bezeichnung	Chromverdampfung	Chromvergiftung
Modellmaterialien		
Cr ₂ O ₃	[70, 75, 76, 77, 78, 79, 68, 80, 81]	[61, 82, 64, 83]
NiCr ₂ O ₄ , CoCr ₂ O ₄ , LaCrO ₃		[61]
CoCr ₂ O ₄		[82]
Chromoxidbildner		
Cr5Fe1Y2O3, Ducral-loy	[70, 84, 85, 71, 80]	[59, 84, 86]
E-Brite	[71, 80]	[87, 88, 89]
Cr		[90]
25 Cr, 73Fe, 0.7Mn		[62, 91, 92, 93]
RA600		[94]
Inconel600		[61, 95, 96, 97]
17-4 PH stainless steel (SS)		[98, 60]
Chrom-Mangan-Spinell-Bildner		
Crofer22APU	[84, 79, 85, 71, 80, 99, 100]	[72, 84, 94, 101, 63, 102, 103]
JS-3 ^a	[85, 71, 80]	
430 SS (USA)	[79, 104, 81]	
SUS430 (Japan)		[97, 105, 106]
Ferrotherm 4828	[71, 80]	
ITM		[103]
IT-10, IT-11 ^b , IT-14	[71, 80]	
ZMG232	[80]	[97, 105, 101]
RA446		[107, 108, 109, 110, 94, 111, 112, 113]
AISI446	[70]	[63]
Haynes230		[63]
Aluminiumoxidbildner		
Aluchrom YHf	[71]	
Nicrofer 6025 HT	[71, 80]	
Haynes, Kanthal		[63]

^aJS-3 ist eine Laborcharge von Crofer22APU^bIT-11 ist eine Laborcharge von ITM

Tabelle 4.2: Verschiedene Stahl/Schutzschichtkombinationen

Stahl	Schutzschicht	Bemerkung	Ref
Ducrolloy	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$ (LSC)	Chromverdampfung	[70]
Crofer22APU	$\text{La}_2\text{O}_3, (\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$	Schichtmorphologie	[114]
Crofer22APU, ZMG232	$\text{Co}_3\text{O}_4, \text{Co}_2\text{MnO}_4, \text{CuMn}_{1,8}\text{O}_4$	qual. Chromverdampfung, Kontaktwiderstand	[115]
Crofer22APU	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ (LSC-80), $\text{La}_{0,99}(\text{Cr}_{0,77}\text{Mg}_{0,05}\text{Al}_{0,18})\text{O}_3$ (LMAC), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM-80), $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM-65)	Chromverdampfung	[71]
Crofer22APU, E-Brite	Co, Ni, Cu	Chromverdampfung	[71]
Crofer22APU	$\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ Kontaktschicht LCC10	Chromverdampfung	[100]
430SS (USA)	Co-Mn-O	Chromverdampfung	[79]
430SS (USA)	TiCrAlYO	Chromverdampfung	[104]
430SS (USA)	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (LSCF), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ (LSCr), MnCo_2O_4 (MCO)	Chromverdampfung und Schichtmorphologie	[81]
ZMG232	$\text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{ZnO}, \text{LaAlO}_3,$ $(\text{La}, \text{Sr})\text{Co}_2\text{O}_4$	Chromvergiftung	[105]
SUS430	$(\text{La}, \text{Sr})\text{Co}_2\text{O}_4$	Chromvergiftung	[105]
Crofer22APU, ZMG232, DIN1.4749, DIN1.4509	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ (LSMC), $\text{LaMn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_3$ (LMC), $\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_3$ (YCM)	Chromvergiftung und Schichtmorphologie	[101]
RA446	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrO}, \text{Mn}_2\text{O}_3$	Schichtmorphologie	[38]
Crofer22APU	Kathodenkontaktschicht	Chromvergiftung	[72]
Crofer22APU	Mn_3O_4 bzw. MCF und LCC10	Chromverdampfung	[116]

Gleichzeitig beobachten diese Autoren auch die Bildung eines Ringes von Chromablagerungen um die Kathode herum, bei der sich die Schichtmorphologie mit dem Abstand zur Kathode ändert [62, 98, 108]. Die Ausdehnung dieser Ringe beträgt je nach Laufzeit mehrere 10 μm bis zu mehreren 100 μm und geht dabei weit über die Breite der Dreiphasengrenze von etwa 1 μm [117] hinaus. Paulson et al. konnten einzelne Ringe mit verschiedenen Voltammetriezyklen unterbrochen durch potentiostatischen Betrieb korrelieren [60].

Jiang et al. untersuchten LSM/YSZ-Kompositkathoden mit verschiedenen Mischungsverhältnissen und verglichen diese mit reinen LSM-Kathoden. Dabei stellten sie fest, dass ab einem YSZ-Kompositanteil von etwa 30 ma% keine präferentielle Ablagerung von Chromspezies auf dem Elektrolyten stattfindet, während bei gleichen Bedingungen reine LSM-Kathoden fast komplett bedeckte YSZ-Oberflächen aufweisen [110]. Eine A-Platz Unterstöchiometrie erhöht ebenfalls die Toleranz der Kathode gegen Chrom [106].

In der LSM-Kathode treten Chromablagerungen allerdings nur auf wenn die Zelle mit Polarisation betrieben wurde. Alleinige Ablagerung der Zelle bei Temperatur (700 – 1000 °C) mit Chromquelle führt nicht zur Ablagerung von Chromspezies [61, 62, 88]. Selbst wenn durch das Kathodenmaterial ein von außen angelegter Strom ohne elektrochemische Umsetzung fließt kommt es nicht zu Chromabscheidung [61]. Jiang et al. beobachten auch Chromabscheidung bei anodischer Polarisation - d.h. Sauerstoffionenoxidation [62]. Im Gegensatz dazu beobachten Wang et al. keine Chromabscheidung bei anodischer Polarisation [64].

Für die Untersuchung an LSM/YSZ Kombinationen variieren die Laufzeiten von wenigen Minuten bis zu mehreren 1000 Stunden. Für die kurzen Laufzeiten bis 40 h wurden die Zellen meist mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Für LSM-Kathoden werden dabei zwei Beiträge zur Gesamtpolarisation nachgewiesen. Ein Beitrag bei geringen Frequenzen wird der Adsorption und Diffusion von Sauerstoff an der LSM-Oberfläche zugeordnet [111]. Ein weiterer Beitrag bei hohen Frequenzen wird dem Ladungsdurchtritt der Sauerstoffionen vom LSM in YSZ zugeschrieben [62, 111]. Beide Prozesse werden stark durch die Wechselwirkung mit Chromspezies beeinflusst.

Jiang et al. beobachten sogar schon signifikante Veränderungen der YSZ-Oberfläche nach einer Kathodenpolarisation für eine Zeitdauer von nur fünf Minuten [108]. Bei kathodischer Polarisation beobachten sie eine Zunahme der Überspannung in zwei Phasen: ein sehr starker Anstieg der Überspannung während der ersten Minuten mit anschließendem flachem Anstieg der Überspannung. Dieser Effekt tritt nach jeder Unterbrechung des Stromflusses auf [61, 91].

Im galvanostatischen Betrieb über einen längeren Zeitraum sinkt die Zellspannung zunächst mit einer hohen Anfangsrate degressiv während der ersten Betriebsstunden und anschließend linear mit der Laufzeit [59, 61, 83, 84].

LSCF/CGO bzw. LSCF/CGO/YSZ

LSCF-Kathoden werden häufig in der Stöchiometrie $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ verwendet, selten mit einer A-Platz Unterstöchiometrie bis 10%. Wird YSZ als Elektrolyt eingesetzt wird zwischen Elektrolyt und Kathode eine Diffusionsbarriereschicht eingesetzt. Häufig

ist dies Gadolinium dotiertes Ceroxid (CGO). Es wurde aber auch Samarium dotiertes Ceroxid (CSO) verwendet.

Bei LSCF-Kathoden findet die Wechselwirkung mit Chromspezies vornehmlich an der Oberfläche der Kathode statt [93, 96, 97, 109, 113]. Es wird die Bildung von SrCrO_4 beobachtet, die auch mit XRD bestätigt werden konnte [97, 109]. Neben SrCrO_4 treten auch reine Cr_2O_3 -Ablagerungen auf [109]. Bentzen et al. beobachten dagegen, dass die LSCF-Poren der Kathode fast vollständig mit chromhaltigen Phasen gefüllt werden und die Oberfläche kaum mit Chromablagerungen belegt ist [83]. Im Gegensatz zu den stark facettierten Kristallen im LSM bilden die Chromablagerungen im LSCF eher flache Kristallite aus [83].

Jiang et al. beobachten lokale Unterschiede der Chromablagerungen zwischen dem Kontaktsteg und dem Gaskanal. Im Gaskanal treten wenig bis keine Chromablagerungen auf, während die Zelloberfläche in Kontakt mit dem Steg des Interkonnektors fast vollständig mit SrCrO_4 bedeckt ist [93, 109] — auch wenn Interkonnektor und Zelloberfläche nicht in direktem Kontakt standen.

Wie bei den LSM-Kathoden variieren die Laufzeiten der Untersuchungen von wenigen Stunden bis zu mehreren 1000 h. Matsuzaki et al. haben dabei gezeigt, das Überpotential der LSCF-Kathode unter Chromeinfluss steigt zwar mit der Temperatur (650 – 900 °C), aber bleibt mit der Laufzeit konstant [96]. Jiang et al. beobachteten, dass LSCF-Kathoden ähnlich wie LSM-Kathoden unter Chromeinfluss ein Regenerationsverhalten zeigen, dass bei jeder Stromunterbrechung auftritt, obwohl bei LSCF-Kathoden ohne Chromquelle keine starke Änderung des Überpotentials nach dem Zuschalten einer Stromlast auftritt [93, 109]. Im Betrieb bei konstanter Polarisation steigt das Überpotential an LSCF-Kathoden nach kurzer Verzögerung mit der Laufzeit an [83, 109, 113].

Andere Werkstoffkombinationen

Matsuzaki et al. haben die Chromvergiftung von LSM-Kathodenmaterial auf verschiedenen Elektrolytwerkstoffen untersucht. Im Einzelnen waren das 8YSZ, Scandium dotiertes Zirkoniumdioxid (8ScSZ), Samarium dotiertes Ceroxid (SDC) und Strontium und Magnesium dotiertes Lanthangallat (LSGM). Dabei wurde für die Kombination LSM/8ScSZ ein ähnliches Degradationsverhalten beobachtet wie für LSM/YSZ. Die Degradation der Kombinationen LSM/SDC bzw. LSM/LSGM verlief bei gleichen Bedingungen jedoch deutlich langsamer [96]. In der gleichen Arbeit wurden verschiedene Kathodenwerkstoffe auf Samarium dotiertem Ceroxid als Elektrolyt getestet, und zwar neben LSM, Strontium dotiertes Praseodymmanganit (PSM) und LSCF. Für LSM und PSM wurde eine deutliche Zeitabhängigkeit des Überpotentials festgestellt für LSCF blieb das kathodische Überpotential jedoch konstant [96].

Ebenfalls wurde die Chromvergiftung an Platinmodellelektroden auf YSZ-Elektrolyt untersucht. Jiang et al. konnten an Platinelektroden selbst bei längerer Laufzeit keine Chromablagerung feststellen [93]. Wang et al. haben dagegen die Chromvergiftung an Platinelektroden auf reinem YSZ und an Mangan dotiertem YSZ untersucht. Sie stellten fest, dass die Mangandotierung des YSZ-Elektrolyten die Chromablagerung fördert [64].

Chromtolerante Kathodenwerkstoffe

Unter der Annahme, dass Mangan für LSM und Strontium für LSCF die Wechselwirkung mit Chromspezies dominieren, haben Zhen et al. die Chromtoleranz von Mangan und Strontium freien Kathodenwerkstoffen getestet. Im einzelnen war das ein mit Nickel dotiertes Lanthanferrit (LNF) und ein mit Barium und Kobalt dotiertes Lanthanferrit (LBCF). Sowohl LNF als auch LBCF sind stabiler unter Chrombelastung [113].

4.3.2 Betriebsbedingungen

Zu den Betriebsbedingungen zählen die Wahl der Chromquelle, der Betriebstemperatur, der Zusammensetzung des Kathodengases sowie der Wahl des Arbeitspunktes. Im galvanostatischen Betrieb wird der Arbeitspunkt über die Stromdichte, im potentiostatischen Betrieb über die Zellspannung definiert.

Chromquellen

Als Chromquelle wurden verschiedene gängige Hochtemperaturstähle und -legierungen mit und ohne Schutzschichten verwendet. Die Chromquellen befanden sich entweder im Gasstrom vor der Zelle, in direktem Kontakt mit der Zelle oder wurden gleichzeitig als Interkonnektor genutzt. Abgesehen von den verschiedenen Stählen wurden auch eine Reihe von Chromverbindungen als Modellchromquellen verwendet.

Je nach Aluminium- oder Chromanteil in der Stahllegierung teilt man Hochtemperaturstähle in Aluminiumoxidbildner und Chromoxidbildner ein. Siliziumoxidbildner sind für SOFC-Anwendungen nicht relevant. Bei den Chromoxidbildnern gibt es eine Reihe von Stählen die aufgrund von Mangananteilen eine Chromoxid / Chrom-Mangan-Spinell Doppeloxidschicht bilden. Der Aufbau, die Dicke sowie die Morphologie der Oxidschicht wirkt sich maßgeblich auf die Chromverdampfung aus. So variiert die Chromfreisetzung bei gleichen Betriebsbedingungen aber verschiedenen Interkonnektorstählen.

Jiang et al. hat die Chrom-bezogene Degradation der Werkstoffkombination LSM/YSZ mit drei verschiedenen Stählen als Chromquelle untersucht und deutliche Degradationsunterschiede nachgewiesen, selbst wenn die Zusammensetzung der Oxidschicht ähnlich ist und beide Stähle sich nur in der Schichtmorphologie unterscheiden [94].

Für die Werkstoffkombination LSCF/SDC/CGO wurden dagegen etwa vergleichbare Degradationsraten für Chromoxidbildner und Chrom-Mangan-Spinell-Bildner festgestellt. Kim et al. schließen daraus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Wechselwirkung von LSCF mit Chromspezies nicht die Chromverdampfung sondern die Reaktion mit dem LSCF ist [63].

Ebenfalls wurde die Degradationswirkung verschiedener Schutzschichten überprüft, die die Chromverdampfung verringern sollen. Fujita et al. konnten für die Beschichtungen mit $(\text{La, Sr})\text{Co}_2\text{O}_4$ mit verschiedenen Schichtdicken eine gute Schutzwirkung erzielen [105]. Taniguchi et al. verlängerten die Lebensdauer einer Zelle durch eine zusätzliche Stromsammlerschicht — einem Gemisch aus Kathodenwerkstoff und Lanthanoxid. Lanthanoxid wirkt dabei als Gettermaterial für gasförmige Chromspezies und verringert den Chrompartialdruck bis das Material gesättigt ist [82].

Eine Übersicht zu verschiedenen Modellmaterialien und Hochtemperaturstählen, die als Chromquelle zur Untersuchung der Chrom-bezogenen Degradation eingesetzt wurden, ist in Tabelle 4.1 aufgelistet. Verschiedene Stahl/Schutzschichtkombinationen deren Degradationswirkung auf SOFC-Zellen getestet wurden führt Tabelle 4.2 auf.

Stromdichte

Variationen der Stromdichte in einer in sich abgeschlossenen Arbeit wurden bisher nur selten vorgenommen. Gängige Stromdichten liegen bei 0,2 und 0,3 A/cm².

Allgemein gilt die Tendenz, dass die Degradationsrate mit der Laststromdichte steigt [59, 83, 86, 88]. Konysheva et al. stellen dabei ein etwa lineares Degradationsverhalten bei kleinen Stromdichten und ein zunehmend nicht lineares Degradationsverhalten bei hohen Stromdichten fest [84, 86]. Krumpelt et al. beobachten ebenfalls eine Zunahme der Chromablagerungen mit der Stromdichte [88].

Hagen et al. haben aber auch eine Zunahme der intrinsischen Degradation von LSM mit steigender Stromdichte beobachtet [118].

Die Auslagerung von Zellen bei Betriebstemperatur mit Chromquelle aber ohne Laststrom führt allerdings zu keiner Degradation der Zelle [59, 82, 88].

Temperatur

Es ist zu erwarten, dass die Kathodenverluste mit steigender Temperatur abnehmen, da die Aktivität für die Sauerstoffreduktion zunimmt. Hagen et al. haben gezeigt, dass die intrinsische Degradation von LSM-Kathoden mit sinkender Temperatur steigt [118].

Die Betriebstemperaturen in der Literatur zur Chromverdampfung schwanken zwischen 700 – 1100 °C. Die Untersuchungen der Gruppe Jiang wurden meist bei 900 °C durchgeführt abgesehen von einer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit [108]. Taniguchi et al. führten die ersten Untersuchungen bei 1000 °C und 1100 °C durch [61] später bei 800 °C und 900 °C [82].

Mit tieferer Betriebstemperatur steigt die Degradationsrate für LSM-Kathoden unter Chromeinfluss [61, 83, 88]. Allerdings beobachten Bentzen et al. dies nur bei trockener Luft. Wurde das Kathodengas befeuchtet steigt die Degradation mit steigender Temperatur [83].

Taniguchi et al. stellten fest, dass die Chromverteilung mit sinkender Temperatur deutlicher auf die Grenzfläche LSM/YSZ beschränkt ist [61]. Jiang et al. stellten zudem fest, dass die Menge der Chromablagerungen mit sinkender Temperatur abnimmt [108].

Für LSCF-Kathoden beobachten Kim et al. eine höhere Degradationsrate im Einfahrverhalten. Der Zellstrom stabilisiert sich aber auf einem höheren Leistungsniveau (potentiostatischer Zellbetrieb) [63]. Jiang et al. beobachten auch bei LSCF-Kathoden weniger SrCrO₄ bei 800 °C als bei 900 °C [109].

Kathodengas

Die Zusammensetzung des Kathodengases hat ebenfalls Einfluss auf die Chromvergiftung. Sowohl der Sauerstoffpartialdruck als auch die Luftfeuchte beeinflussen die Chromver-

dampfung [66]. Der Sauerstoffpartialdruck bestimmt außerdem die Aktivität der Kathode für die Sauerstoffreduktion [29, 36, 119, 120]. Weiterhin nimmt die Stabilität des LSM mit sinkenden Sauerstoffpartialdrücken ab und kann so zur Zersetzung führen [89, 121].

Die Befeuchtung des Kathodengases erhöht die durch Chrom verursachte Degradation stark [83]. Dies ist zu erwarten, da der Chrompartialdruck mit der Bildung von $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_2$ zusätzlich zu CrO_3 höher ist als für trockene Luft [66]. Und Hagen et al. haben auch gezeigt, dass die Zelleistung in feuchter Luft geringer ist als in trockener Luft [122]. Diese Degradation ist jedoch durch Wechsel von feuchter auf trockene Luft reversibel.

Taniguchi et al. haben keine signifikante Abhängigkeit der Zellegradation vom Sauerstoffpartialdruck festgestellt. Die Chromverteilung in der Kathode nahm jedoch mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck an Intensität zu. Sie konnten ebenfalls den Chromgehalt mit der Sauerstoffaktivität an der Dreiphasengrenze korrelieren [61].

Ein weiterer Einflussfaktor sind die Strömungsbedingungen des Kathodengases. Im Vergleich zu strömender Luft, sind die Degradationseffekte bei stehender Luft viel stärker ausgeprägt [60, 92].

Stackbetrieb

Chrom-bezogene Degradation wird auch im Stackbetrieb oder im simulierten Stackbetrieb untersucht [103, 123, 124]. Problematisch ist dabei, dass die Degradation des Stacks nicht mit absoluter Sicherheit auf die Chromverdampfung zurückgeführt werden kann. Alterung der Oxidschichten bzw. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Schichten, Leckagen und Kontaktverlust können ebenfalls zur Degradation beitragen.

Trotzdem lassen sich allgemeine Tendenzen bezüglich der Chromvergiftung aus dem Stackbetrieb schlussfolgern. Es ist notwendig Erkenntnisse, die im Einzelzellbetrieb gewonnen wurden auf den Stackbetrieb zu übertragen.

4.4 Degradationsmechanismen

In der Literatur werden sowohl kurzfristige als auch langfristige Degradationseffekte durch Chromspezies beschrieben.

Jiang et al. beobachten sowohl für LSM- als auch für LSCF-Kathoden ein verändertes Impedanzverhalten bei Anwesenheit von Chromspezies [93]. Dies wird der Adsorption von gasförmigen Chromspezies an der Oberfläche von LSM oder LSCF zugeschrieben, welche die Sauerstoffreduktion an der LSM-Dreiphasengrenze bzw. der LSCF-Oberfläche hemmt [91, 93].

Thermodynamische Rechnungen zeigen ebenfalls, dass gasförmige Chromspezies sich im Kristallgitter des Perowskiten lösen und einen A- oder B-Platz besetzen können [125]. Dies würde ebenfalls die Leitfähigkeit der Kathode aber auch die Aktivität beeinflussen. Zwei mögliche Mechanismen, die zur langfristigen Chromablagerung führen, werden in der Literatur diskutiert: Die elektrochemische Reduktion von Chromspezies und die chemische Reaktion von Chromspezies an Keimzentren, die zu Keimbildung und Keimwachstum führt.

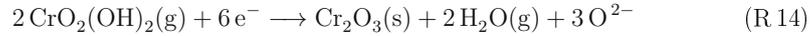
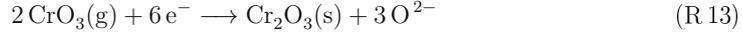
Für LSCF wurde eine rein chemische Wechselwirkung mit Chromspezies für SOFC-typische Betriebsbedingungen deutlich nachgewiesen [58]. Welchen Anteil eine elektrochemische Reduktion bei der Degradation von LSCF hat ist allerdings ungeklärt.

Für LSM konnte eine rein chemische Wechselwirkung mit Chromspezies nur bei Temperaturen nachgewiesen werden, die deutlich über den Betriebstemperaturen für SOFC-Anwendungen liegen [58, 59]. Für LSM ist somit ungeklärt welche der Wechselwirkungen zur langfristigen Degradation im Betrieb führen.

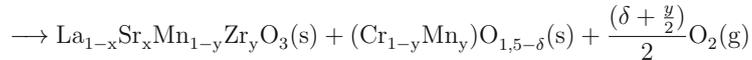
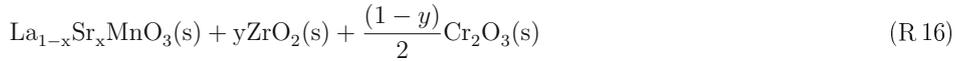
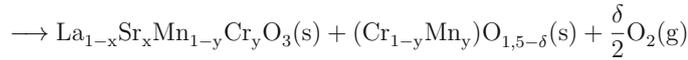
Der folgende Abschnitt stellt die beiden Wechselwirkungen vor und diskutiert das Für und Wider dieser Mechanismen anhand der in der Literatur beschriebenen Effekte für LSM und LSCF.

4.4.1 Elektrochemische Reaktion

Hilpert et al. postulierten eine elektrochemische Reduktion der gasförmigen Chromspezies in Konkurrenz zu Sauerstoff an der Dreiphasengrenze [66]. Der schematische Ablauf der Wechselwirkung ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Gasförmige Chromspezies diffundieren in der Gasphase zur Dreiphasengrenze LSM/YSZ/Pore und werden dort im Fall von CrO_3 nach Reaktion R 13 reduziert. Die dominante Spezies in feuchter Luft — $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ — wird an der Dreiphasengrenze nach Reaktion R 14 reduziert. In beiden Fällen entsteht Cr_2O_3 in fester Form, welches die aktive Zone an der Dreiphasengrenze blockiert.



In einem zweiten Reaktionsschritt kommt es zur chemischen Wechselwirkung von Cr_2O_3 mit dem LSM-Perowskiten unter Bildung von Chrom-Mangan-Spinell. Hilpert et al. schlagen dafür die Reaktionen R 15 und R 16 vor.



Das Cr_2O_3 – Mn_2O_3 -Phasendiagramm zeigt, dass der $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ -Spinell schon bei sehr geringen Mangangehalten stabil ist [126, 127].

Die elektrochemische Reduktion der Chromspezies läuft allerdings nur spontan ab wenn die freie Enthalpie der Reaktion negativ ist. Hilpert et al. berechnen für 950 °C und eine gegebene Gaskonzentration eine positive Zellspannung von 0,89 V im Gleichgewicht für die Gesamtreaktion R 17 bzw. R 18. Das entspricht einer negativen freien Enthalpie und die Reaktion läuft spontan ab [66]. Krumpelt et al. geben für die Reaktion R 19 ein Standardpotential von 1,3 V an.

Durch Extrapolation der Chromablagerung in der Kathode bzw. der Degradationsrate

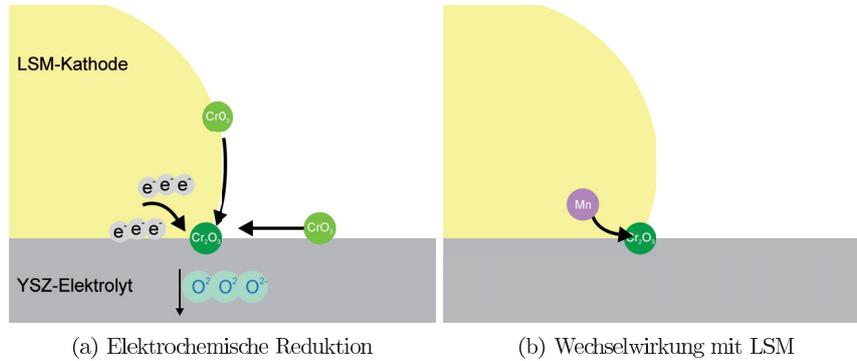
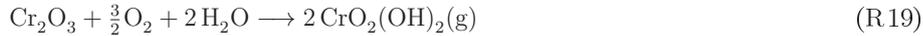
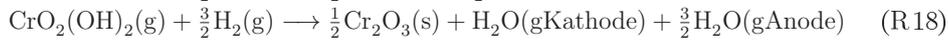
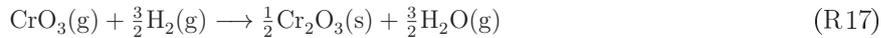


Abbildung 4.1: Wechselwirkungsmechanismus gasförmiger Chromspezies mit LSM Kathoden nach Hilpert et al. [66]. (a) Elektrochemische Reduktion der Chromspezies an der Dreiphasengrenze zu $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ (b) Chemische Reaktion des Cr_2O_3 mit LSM unter Bildung von $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$.

gegen die Zellspannung erhalten Krumpelt et al. ein Gleichgewichtspotential von 0,9 V bei 800 °C [88]. Wird die SOFC oberhalb dieser Zellspannung betrieben, kommt es nicht zur elektrochemischen Reduktion von Chromspezies, da die treibende Kraft zur Reduktion nicht ausreicht.



Gasförmige Chromspezies können unter den Bedingungen bei der SOFCs betrieben werden, durchaus elektrochemisch reduziert werden. Ob diese Reaktion im Vergleich zur Sauerstoffreduktion bevorzugt erfolgt, hängt dabei auch von der Gaszusammensetzung und der Aktivität des Sauerstoffs ab [88].

Für die elektrochemische Reduktion spricht zunächst die Tatsache, dass Chromspezies nur abgelagert wird, wenn die Zelle unter Polarisation betrieben wurde [61]. Selbst bei einem elektronischen Stromfluss durch die Kathode ohne elektrochemische Reaktion kam es zu keiner Chromablagerung. Taniguchi et al. konnten ebenfalls die Menge der abgelagerten Chromspezies mit der Sauerstoffaktivität der Kathode korrelieren [61].

Ein weiteres Indiz für die elektrochemische Wechselwirkung ist, dass Paulson und Birss die Zahl der Ringe in den Chromablagerungen mit der Zahl der Voltammetriescans korrelieren konnten [60].

Außerdem hängen die Degradation und die Menge der Chromablagerungen stark von der Stromdichte ab, mit der die Zellen betrieben wurden. Scheinbar im Widerspruch dazu steht die Tatsache, dass die Breite der Ablagerungsringe weit über die Breite der Dreiphasengrenze hinaus geht. Da aber sowohl Cr_2O_3 als auch $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$ p-leitend mit ausreichender elektronischer Leitfähigkeit sind, können diese eine neue Dreiphasengrenze bilden [59].

Die elektrochemische Ablagerung an der Dreiphasengrenze $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{Pore}$ wäre genauso abhängig von der Polarisierung. Aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit der Chromablagerungen gegenüber dem LSM wird mit dem Abstand zur ursprünglichen Dreiphasengrenze ein zusätzlicher Leitungswiderstand auftreten und dieser die Breite der Ringbildung begrenzen [60].

Eine Dotierung des YSZ mit Mangan, z.B. während des Sinterns der Kathode, führt zu einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit und erhöht gleichzeitig die elektronische Leitfähigkeit des YSZ im Bereich der Oberfläche [53]. Das ermöglicht auch die direkte Reduktion von Chromspezies an der Elektrolytoberfläche [128].

Grundsätzlich ist elektrochemische Reduktion von Chromspezies auch an der LSCF-Kathode möglich. Durch die Mischleitfähigkeit dieses Kathodenwerkstoffes können Chromspezies auf der gesamten Kathodenoberfläche reduziert werden. Aufgrund der ausgedehnten elektrochemisch aktiven Zone für LSCF im Vergleich zu LSM können Chromspezies auf einer größeren Fläche abgeschieden werden und das Überpotential wird dadurch langsamer ansteigen. Deshalb geht man davon aus, dass die Degradation durch elektrochemische Reduktion bei LSCF einen geringen Anteil an der Gesamtdegradation besitzt [128].

4.4.2 Keimbildung und Keimwachstum

Jiang et al. gehen dagegen von einem Keimbildungs- und Keimwachstumsmechanismus aus. Im Falle von LSM fungiert Mn^{2+} als Keimbildungsagent [62].

Die Substitution von La^{3+} mit Sr^{2+} führt zu einer negativen Gesamtladung im Perowskitgitter. Der Ladungsausgleich erfolgt entweder durch Sauerstoffleerstellen (ionischer Ausgleich) oder durch eine Valenzerhöhung des Kations auf dem B-Platz durch Bildung von $\text{B}^{3+}/\text{B}^{4+}$ -Paaren (elektronischer Ausgleich) [28, 62]. Die relativ instabile Elektronenkonfiguration von Mn^{3+} führt ebenfalls zu der teilweisen Zerlegung von Mn^{3+} in Mn^{2+} und Mn^{4+} [28].

Bei kathodischer Polarisierung kann Mn^{3+} zu Mn^{2+} unter Bildung von Sauerstoffleerstellen reduziert werden [119]. Die Reduktion von Mangan findet dabei an der Oberfläche des LSM statt. Man geht davon aus, dass der Vorgang an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beginnt und sich dann in alle Richtungen fortsetzt [62]. Aufgrund der hohen Mobilität von Mn^{2+} diffundieren diese Ionen von der LSM-Kathode in den YSZ-Elektrolyten. Die Kontaktzeit und -häufigkeit von Mn^{2+} mit gasförmigem CrO_3 ist an unebenen Ecken und Kanten wie den Korngrenzen an der Oberfläche des YSZ am höchsten. Mn^{2+} -Ionen, die noch nicht in das Gitter des YSZ diffundiert sind, sondern sich an dessen Oberfläche befinden, bilden mit der gasförmigen Chromspezies zunächst Cr-Mn-Keime. Diese beschleunigen die Kristallisierung und das Kornwachstum von Cr_2O_3 und $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ stark. Anschließend wird Chromspezies bevorzugt auf der YSZ-Oberfläche an der Kante der bestehenden Cr_2O_3 Lage abgelagert. Die einzelnen Schritte dieses Wechselwirkungsmechanismus sind in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt und in den Reaktionen R.20 bis R.23 aufgeführt [62].

Durch die Bildung einer dichten Schicht aus Cr_2O_3 oder $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ auf der Oberfläche des YSZ müssen reduzierte O^{2-} diese Schicht zunächst durchdringen bevor sie in den Elektrolyten diffundieren können und dies verursacht die Degradation der Zellen.

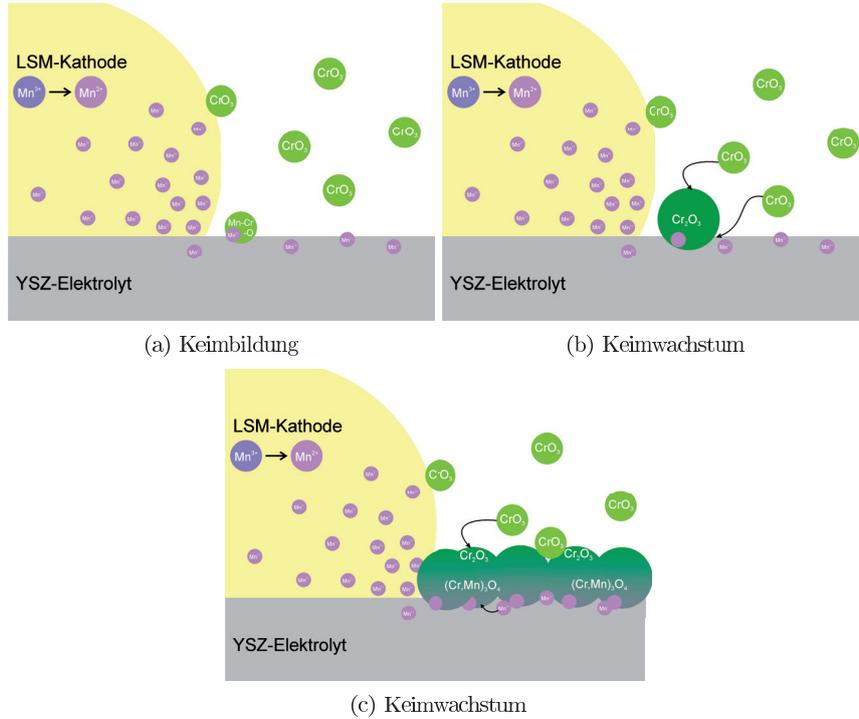
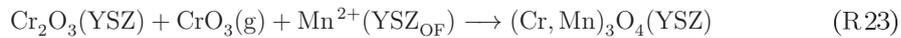
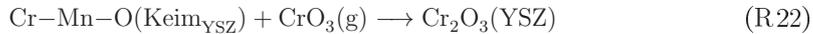
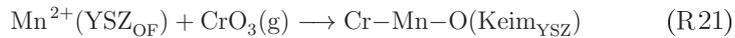
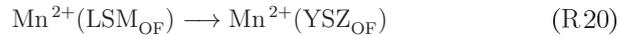


Abbildung 4.2: Wechselwirkungsmechanismus gasförmiger Chromspezies mit LSM-Kathoden nach Jiang et al. [62]. (a) Cr-Mn-O Keimbildung an Mn^{2+} -Zentren auf der YSZ-Oberfläche (b) Keimwachstum und Kristallisierung zu Cr_2O_3 (c) Umwandlung von Cr_2O_3 zu $(Cr, Mn)_3O_4$.

In Folge fortschreitender Chromablagerungen werden zusätzlich elektrochemisch aktive Zentren von der Gasversorgung abgeschnitten und blockiert.



Für diese Art der Wechselwirkung spricht, dass die Ablagerung von Chromspezies nicht auf die Dreiphasenzone begrenzt ist, sondern zufällig über die Oberfläche verteilt ist. Dies würde auch eine Chromablagerung weit weg von der Dreiphasengrenze ermöglichen.

Diese Wechselwirkung ist im Gegensatz zur elektrochemischen Reduktion auch unter anodischer Polarisation möglich. Dabei gehen Jiang et al. davon aus, dass unter anodischer Polarisation die Mn^{2+} -Keime aus dem YSZ-Gitter bereitgestellt werden [62].

Manganspezies können während des Kathodensinterns in den Elektrolyten diffundieren

und liegen dort als Mn^{2+} und Mn^{3+} vor [62, 64].

Die Tatsache, dass keine Chromablagerung an der Oberfläche des LSM stattfindet obwohl dies die Quelle der Mn^{2+} -Ionen ist, erklären Jiang et al. damit, dass die Keimbildung auf LSM gehemmt ist [62].

Da Mn^{2+} -Ionen erst unter kathodischer oder anodischer Polarisation oder bei hohen Temperaturen gebildet werden, würde dies erklären, warum keine Chromablagerung bei Auslagerung der Zellen ohne Polarisation stattfindet [62]. Ebenso erklärt dies die Abhängigkeit der Chromablagerungsrate und daraufhin auch der Degradation von der Polarisation bzw. der Stromdichte.

Die Degradation von LSCF durch Chromspezies führen Jiang et al. auf die gleiche Wechselwirkung zurück. Für LSCF gilt allerdings SrO als Keimzentrum [93]. SrO reichert an der Oberfläche des LSCF an [129] und ist nicht mobil [109]. Dadurch findet die Wechselwirkung mit gasförmigen Chromspezies vorzugsweise an der Oberfläche der LSCF-Kathode statt.

Die vermehrte Chromablagerung unter dem Steg im Vergleich zum Kanal lässt sich mit der verminderten Gasgeschwindigkeit unter dem Steg erklären [109]. Fortschreitende Chromablagerung an der LSCF-Oberfläche setzt die Poren der LSCF-Kathode zu und führt zur Gasunterversorgung der aktiven Zentren [93].

Im Widerspruch zu diesem Wechselwirkungsmechanismus steht, dass Wang et al. geringe Mengen Chrom an einer Platin/YSZ Grenzfläche gefunden haben, bei der weder Mn^{2+} -Ionen noch SrO anwesend waren [64].

Weiterhin stehen die Beobachtungen von Bentzen et al. im Widerspruch zu diesem Mechanismus, da sie kaum Ablagerungen an der Oberfläche sondern eher ein gleichmäßiges Auffüllen der Poren innerhalb der LSCF-Kathode feststellten. Ebenso erfordert dieser Wechselwirkungsmechanismus eine sehr hohe Mobilität der Mn^{2+} -Ionen an der Oberfläche des YSZ, deren Mechanismus nicht vollständig geklärt ist [128].

Da diese Art der Wechselwirkung thermisch aktiviert ist, müsste die Degradation durch Chromspezies mit der Temperatur zunehmen. Die meisten Autoren verzeichnen aber eine höhere Degradation durch Chrom bei niedrigeren Temperaturen [61, 83, 88]. Da aber auch die Aktivität der Kathode gegenüber der Sauerstoffreduktion sowie die Chromverdampfung an der Oberfläche des Interkonnektors mit sinkender Temperatur abnimmt, ist ein solcher Effekt schwer nachzuweisen.

Insgesamt muss man davon ausgehen, dass beide Wechselwirkungen stattfinden. Die Wirkung auf die Zelleistung wird jedoch abhängig von den Betriebsbedingungen sein.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Probenaufbau

5.1.1 Die FZ-Jülich-SOFC

In dieser Arbeit wurden Anoden-gestützte SOFC-Zellen verwendet, die am Forschungszentrum Jülich unter standardisierten Bedingungen hergestellt wurden.

Das anodenseitige Substrat besteht aus einem NiO-YSZ-Cermet. Dieses wurde mittels Warmpressen aus einem mit dem CoatMix[®]-Verfahren hergestellten Pulver angefertigt. Es wurden sowohl Substrate mit einer Dicke von 1,0 als auch 1,5 mm verwendet. Die Substrate wurden bei 1230 °C für 3 h vorgesintert und gleichzeitig entbindert.

Die Anode — ebenfalls ein NiO-YSZ-Cermet, aber mit feinerer Korngröße — wird mittels Vakuumschlickerguss auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird der Verbund bei 1000 °C für 1 h kalziniert. Auch der 8YSZ-Elektrolyt wird mit Vakuumschlickerguss aufgebracht. Nach der Endsinterung bei 1400 °C für 5 h erhält man eine fertige Halbzelle. Die unterschiedlichen Schrumpfungsraten der einzelnen Schichten verursachen eine Durchbiegung der Halbzelle nach dem Endsintern. Diese wird durch Aufbringung einer mechanischen Last auf die noch heißen Halbzellen nach der Endsinterung reduziert.

Das Nickeloxid des Substrats und der Anode wird erst während der Inbetriebnahme der Zelle zu leitfähigem Nickel reduziert.

Die fertigen Halbzellen werden anschließend auf ihre Endgröße mittels Laserschneiden konfektioniert. In diesen Versuchen wurden ausschließlich Zellen der Größe 50 × 50 mm² verwendet.

Der Auftrag der Kathode bzw. des Stromsammlers erfolgt mit dem Siebdruckverfahren. Im Falle der LSM-Kathoden wurde, wenn nicht anders erwähnt, ein 50:50 ma% Komposit von LSM und 8YSZ als Kathode aufgetragen. Nach der Trocknung wird darauf der Stromsammler bestehend aus reinem LSM gedruckt. Beide Schichten werden zusammen bei 1100 °C für 3 h gesintert. Die Stöchiometrie des LSM lautet $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ und wurde aus Stabilitätsgründen gewählt [31, 39]. Den Schichtaufbau einer Zelle mit LSM-Kathode zeigt Abbildung 5.1.

Für die Impedanzspektroskopie-Untersuchungen wurden auch LSCF-Kathoden verwendet. Um die unerwünschte Wechselwirkung des LSCF mit 8YSZ unter Bildung von Strontiumzirkonat zu verhindern, wird auf den Elektrolyten eine Diffusionsspererschicht aus Gadolinium dotiertem Ceroxid ($\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$) mittels Siebdruck aufgebracht und bei 1250 °C gesintert. Darauf wird die LSCF-Schicht ($\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}$) mit Siebdruck gedruckt. Beide Schichten werden bei 1060 °C für 3 h gesintert.

Die Zelltests wurden an vollflächigen 40 × 40 mm² Kathoden durchgeführt. Die Charakterisierung der Zellen mittels Impedanzspektroskopie bedarf allerdings eine mittlere

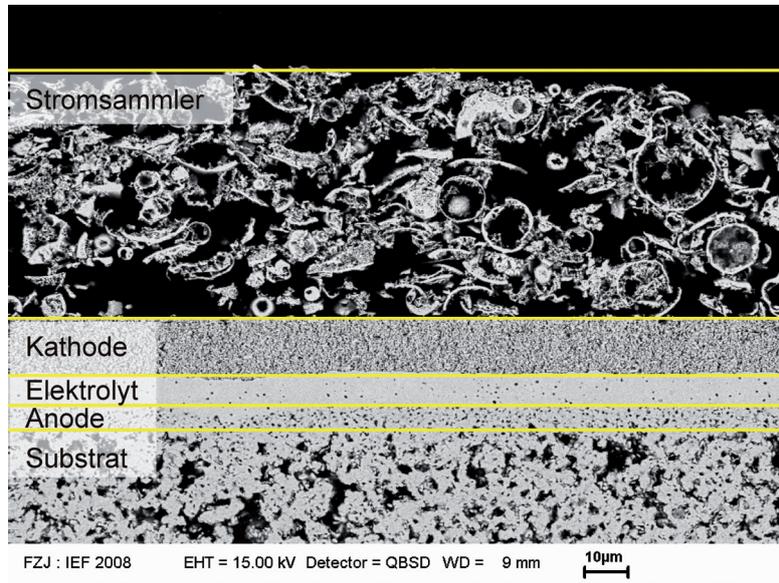


Abbildung 5.1: RE-Bild: Schichtaufbau einer SOFC mit LSM-Kathode.

Kathode der Fläche $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Um diese Versuche mit Langzeitzelltests kompatibel zu machen, wurde die mittlere Kathode um mehrere separate Flächen erweitert. Abbildung 5.2 zeigt die verwendete Standardgeometrie sowie die für Impedanzspektroskopie verwendete Kathodengeometrie.

5.1.2 Die Chromquelle

Die durchgeführten Experimente sollten möglichst die Bedingungen im Stackaufbau nachstellen. Deshalb wurde als Chromquelle Crofer22APU eingesetzt. Crofer22APU ist eine chromhaltige Legierung, der durch Zusätze von Mangan eine Chromoxid/Chrom-Mangan-Spinell-Doppelschicht an der Oberfläche bildet. Dies senkt die Chromverdampfungsrate erheblich gegenüber reinen Chromoxidbildnern wie beispielsweise Ducrolloy [71]. Crofer22APU wurde am Forschungszentrum Jülich entwickelt [130] und ist bei ThyssenKrupp kommerziell erhältlich [131]. Die Zusammensetzung von Crofer22APU ist in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung von Crofer22APU in ma% [131].

ma%	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La
min	20,0	Rest		0,30						0,03	0,04
max	24,0	Rest	0,03	0,8	0,5	0,5	0,5	0,020	0,050	0,2	0,2

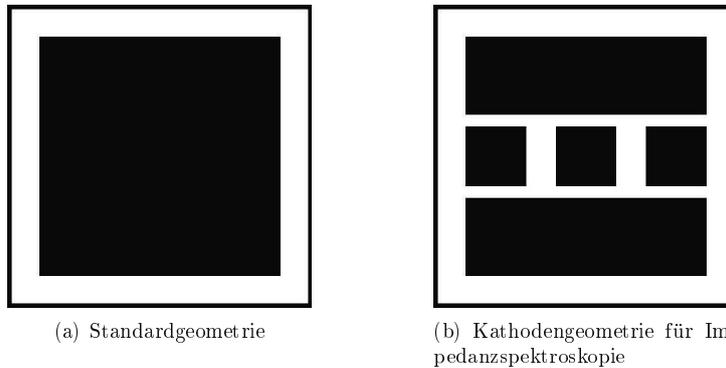


Abbildung 5.2: Kathodengeometrien. (a) Einzelzelltests (b) Impedanzuntersuchungen.

Auf die Crofer22APU-Bauteile des Stacks werden zwei Schichten aufgetragen: eine Manganoxidschicht (Mn_3O_4) soll die Chromverdampfung reduzieren und die LCC10-Kathodenkontaktschicht verbessert die Kontaktierung der Kathode. Die LCC10-Kathodenkontaktschicht ist ein Lanthan/Cobalt/Kupfer-Perowskit. Es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung der Kathodenkontaktschicht aus [132]. Neben der verbesserten Kontaktierung trägt auch die LCC10-Schicht zur Verringerung der Chromverdampfungsrate bei [72].

Für die elektrochemischen Messreihen wurden drei Chromquellen verwendet: Die unbeschichtete Crofer22APU-Legierung, Crofer22APU beschichtet nur mit Mn_3O_4 und Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10. Dadurch wurde die Chromquelle schichtweise den Stackbedingungen angepasst und der Einfluss auf die Zelleistung untersucht. Beide Schichten werden mittels Nasspulverspritzen (Wet Powder Spraying, WPS) einer Pulversuspension aufgetragen und anschließend getrocknet. Die Manganoxidschicht wird in einem Arbeitsgang mit einer Schichtdicke von etwa $15\ \mu\text{m}$ aufgetragen. Die LCC10-Schicht wird in bis zu sechs Sprühvorgängen auf die Manganoxidschicht aufgetragen. Dabei wird nach dem Auftragen eine Gesamtschichtdicke von Mn_3O_4 und LCC10 von etwa $150\ \mu\text{m}$ erreicht.

Die Schichtkombination Mn_3O_4 und LCC10 verringert die Chromfreisetzungsrate gegenüber dem unbeschichteten Crofer22APU erheblich. Nach etwa 900 h Auslagerung bei $800\ ^\circ\text{C}$ beträgt die Chromfreisetzungsrate der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle $1,5 \cdot 10^{-10}\ \text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ und der mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle $4,5 \cdot 10^{-11}\ \text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ [116]. Die unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle sowie die mit Mn_3O_4 beschichtete Chromquelle gelten als starke Chromquelle. Die mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichtete Crofer22APU-Chromquelle wird dagegen als schwache Chromquelle gezählt.

5.2 Elektrochemische Versuche

Die elektrochemischen Versuche wurden am Institut für Energieforschung — Brennstoffzellen (IEF-3), Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Zellplatzaufbau Abbildung 5.3 zeigt den schematischen Messaufbau einer einzelnen Zelle. Das Gehäuse des Zellaufbaus besteht aus einer gasdichten Aluminiumoxidkeramik. Die Dichtung zwischen den beiden Gasräumen erfolgt mit einer Golddichtung, die von der Zelle mit zusätzlichen Gewichten (3 kg) gegen das Gehäuse gedrückt wird.

Auf beiden Zellseiten befindet sich ein Gasverteiler aus Aluminiumoxid. Der kathodenseitige Gasverteiler ist dabei austauschbar und kann durch Gasverteiler verschiedenster Materialien ersetzt werden. Die in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Chromquellen wurden auf diese Weise im Zellaufbau realisiert.

Die Kontaktierung der Zelle erfolgt auf der Brenngasseite durch ein Nickelnetz und auf der Luftseite mit einem Platinnetz. Das Platinnetz sorgt für eine gleichmäßige Kontaktierung. Dadurch werden auch zusätzliche Degradationsmechanismen ausgeschlossen, wie zum Beispiel Wechselwirkungen mit der Stromsammerschicht aber auch Oxidschichtwachstum auf dem Interkonnektor, die durch direkte Kontaktierung des leitfähigen Gasverteilers verursacht werden können.

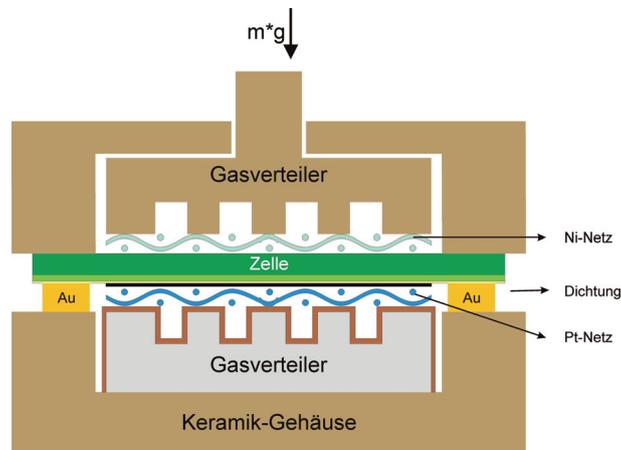


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau eines einzelnen Zellaufbaus.

Zur Verbesserung der Kontaktierung kann der kathodenseitige Gasverteiler zusätzlich durch das Spannen einer Feder gegen die Zelle gedrückt werden.

Versuchsstand In dem verwendeten Messstand können gleichzeitig acht SOFC-Zellen eingebaut werden. Abbildung 5.4 zeigt die Frontansicht des Messstandes und die Zellaufbauten im Inneren des Ofens. Die einzelnen Versuche wurden galvanostatisch betrieben, wobei die Stromdichte für jeweils vier Zellen über einen Konstanter gewährleistet wurde.



Abbildung 5.4: Ansicht des Messstands für die elektrochemischen Versuche.

Die einzelnen Gase wurden, aufgrund des Messaufbaus, jeweils für alle Zellen über einen Massendurchflussregler geregelt und die Gleichverteilung auf die Zellen über Schwebekörperdurchflussmesser überprüft. Die Zellen werden sowohl auf der Luft- als auch auf der Brenngasseite mit einem Durchfluss von $1000 \text{ nm}^3/\text{min}$ je Zelle betrieben. Das entspricht einer Brenngasnutzung von maximal 6% und einer Luftausnutzung von maximal 13% bei 8 A. Die Brenngasnutzungen wurden so niedrig gewählt, um Einflüsse von Schwankungen in der Gasversorgung auf die Zelle zu minimieren. Das Brenngas wurde zusätzlich mit Waschflaschen bei Raumtemperatur befeuchtet. Bei Standardbedingungen entspricht dies einem Wasserdampfanteil von 3%.

Versuchsdurchführung Nach dem Einbau der Zellen und einer Überprüfung der elektrischen Schaltung auf ihre Funktion beginnt das Experiment mit dem Hochfahren des Ofens. Die Anfahrprozedur ist an die Stackbedingungen angepasst: Zunächst heizt der Ofen mit einer Heizrate von $1 \text{ K}/\text{min}$ von Raumtemperatur auf 350°C und hält diese Temperatur für 1 h. Im Stackbetrieb wird in dieser Phase der Binder ausgebrannt. Anschließend wird mit einer Heizrate von $2 \text{ K}/\text{min}$ auf 850°C geheizt und für 10 h gehalten. Dieser Abschnitt entspricht dem Fügeprozess des Glaslotes im Stack. Zuletzt wird die Temperatur auf die Arbeitstemperatur 800°C gesenkt. Tabelle 5.2 zeigt das gesamte Anfahrprogramm im Überblick.

Tabelle 5.2: Aufheizprogramm des Ofens — analog zum Stackbetrieb.

Schritt	Heizrate [K/min]	Temperaturniveau [°C]	Haltezeit [min]
1	1	350	60
2	2	850	600
3	2	800	Dauerbetrieb

Der gesamte Anfahrprozess, dargestellt in Abbildung 5.5, dauert etwa 22 h. Während des Hochfahrens wird die Kathodenseite mit Luft und die Anodenseite mit Argon versorgt.

Dabei wird beidseitig ein Gasfluss von 500 nm/min je Zelle eingestellt.

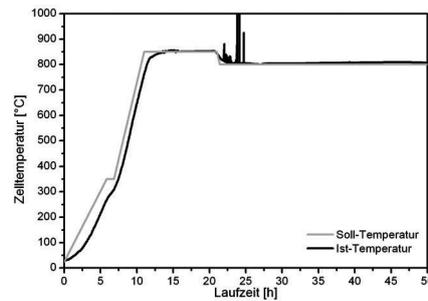


Abbildung 5.5: Das Anfahren des Ofens auf Arbeitstemperatur geschieht in drei Etappen und ist nach etwa 22 h abgeschlossen.

Hat der Ofen seine Arbeitstemperatur erreicht, werden die Zellen reduziert. Die Reduktion der Zellen erfolgt stufenweise, wobei der Wasserstoffanteil auf der Anodenseite schrittweise erhöht wird. Gleichzeitig wird der Gesamtgasfluss auf 1000 nm/min erhöht. Die Reduktion der Zellen erfolgt analog zur Zellreduktion im Stack. Die einzelnen Reduktionsstufen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Reduktionsstufen.

Reduk- tions- stufe	Anode		Kathode	Dauer min
	H_2 ml/min	Ar ml/min	Luft ml/min	
1	80	500	580	75
2	160	500	660	15
3	320	500	820	15
4	640	360	1000	15
5	1000	0	1000	15

Befinden sich beim Hochfahren bereits reduzierte Zellen im Ofen, so werden diese Zellen während der Heizphase mit Formiergas (4% Wasserstoff in Argon) auf der Anodenseite versorgt. Die Reduktionsstufen werden in diesem Fall in ihrer Gasversorgung auf die noch unreduzierten Zellen angepasst, bis die offene Zellspannung vergleichbar mit der der reduzierten Zellen ist. Dann wird wie zuvor beschrieben fortgefahren.

Bevor die Dauerbelastung für die Zellen eingestellt wird, wird für jede Zelle die U-j-Kennlinie aufgenommen. Dabei ist der maximale Strom durch die Belastbarkeit der Drähte im Messaufbau auf 16 A begrenzt. Gleichmaßen soll eine minimale Zellspannung von 600 mV nicht unterschritten werden, da es bei solch niedrigen Zellspannungen zur elektrochemischen Reoxidation von Nickelpartikeln in der Anode kommen kann [49].

5.3 Impedanzspektroskopie

Die Charakterisierung von Zellen mit Impedanzspektroskopie und deren Analyse wurde am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik (IWE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) durchgeführt.

Messprinzip Bei der Impedanzspektroskopie (EIS) misst man den komplexen Innenwiderstand $Z(\omega)$ eines Systems, z.B. der SOFC-Zelle in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz ω . Die elektrische Gleichstrombelastung wird dabei mit einem sinusförmigen Wechselstrom mit sehr kleiner Amplitude überlagert. Die Spannungsantwort unter Variation der Wechselstromfrequenz bildet dann das Messsignal. Der prinzipielle Messaufbau ist in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt. Im Gleichstromfall ($\omega = 0$) strebt die Impedanz den Gesamtwiderstand $R_{ges} = R_0 + R_{pol}$ an. Für unendlich hohe Frequenzen werden die Polarisationsverluste R_{pol} minimiert und die Impedanz strebt gegen den rein ohmschen Widerstand R_0 .

$$Z(\omega) = \frac{u_0}{i_0} \cdot \exp(j\omega t) = \Re(\omega) + j \cdot \Im(\omega) \quad (5.1)$$

Trägt man den Imaginärteil $\Im(\omega)$ gegen den Realteil $\Re(\omega)$ der Impedanz für die verschiedenen Anregungsfrequenzen auf, so erhält man die Impedanzortskurve, bzw. das Nyquistdiagramm.

Die Impedanzspektroskopie bietet gegenüber der U-j-Kennlinien den Vorteil, dass nicht nur die Gesamtverluste in Abhängigkeit des Stromes bestimmt werden können, sondern auch die Verluste für die einzelnen beteiligten Prozesse separiert werden können, wenn diese frequenzabhängig sind.

Eine Voraussetzung für die Untersuchung mittels Impedanzspektroskopie ist die Zeitinvarianz des Systems. Um dies zu gewährleisten, wird ein stabiler Betriebspunkt gewählt in dem sich das System nicht verändert. Die hier vorgestellten EIS-Messungen wurden im Leerlauf der Zelle durchgeführt.

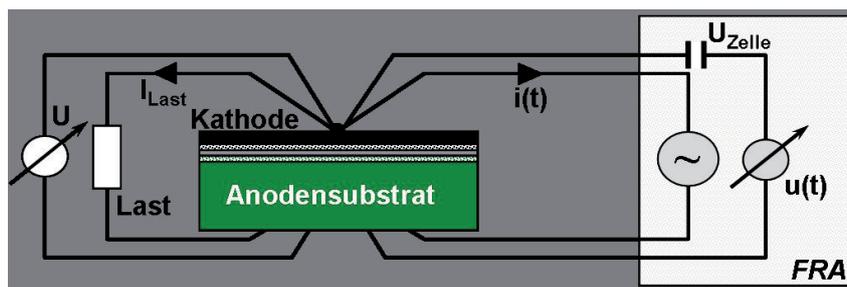


Abbildung 5.6: Messprinzip der Impedanzspektroskopie.

Messaufbau Abbildung 5.7 zeigt den schematischen Messaufbau, der für die Impedanzspektroskopie genutzt wurde. Der Zellaufbau entspricht dem in Abbildung 5.3 dargestell-

ten Zellaufbau der elektrochemischen Versuche, wobei das Andruckgewicht der aktiven Zellfläche angepasst wurde. Eine Ansicht des Messstands liefert Abbildung 5.8.

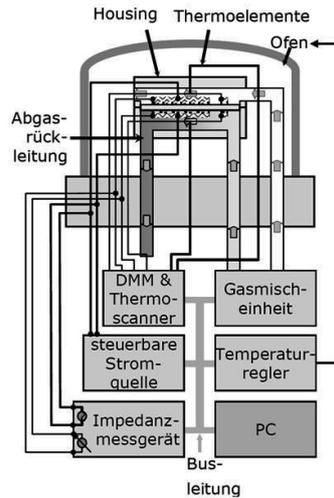


Abbildung 5.7: Schematischer Messaufbau der Impedanzspektroskopie [133].

Im Unterschied zum Aufbau der elektrochemischen Versuche, erfolgt hier die Brenngasbefeuchtung in einer separaten Reaktionskammer durch kontrollierte Sauerstoffzugabe zum Brenngasfluss. Für die Impedanzmessungen wurde das Präzisionsimpedanzspektrometer Solartron 1260 verwendet.

Versuchsdurchführung Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den elektrochemischen Versuchen, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, wobei die Gasflüsse und der Laststrom der aktiven Zellfläche angepasst wurden.

Nach dem Einbau der Zelle wurde der Ofen unter Schutzgas auf der Brenngasseite auf Temperatur gefahren und durchläuft das übliche Temperaturprogramm mit Fügezyklus wie in Tabelle 5.2 aufgeführt. Anschließend wurde die Zelle in fünf Schritten nach dem Reduktionsprogramm in Tabelle 5.3 reduziert. Nach der Reduktion wurde eine Kennlinie gemessen und eine Impedanz-Eingangscharakterisierung bei verschiedenen Gaszusammensetzungen vorgenommen. Danach wurde der Laststrom zugeschaltet. Während des Lastbetriebes wurden regelmäßig EIS-Spektren unter Last gemessen. Diese wurden allerdings nicht zur Auswertung herangezogen. Vor Abschluss des Experiments wurde noch einmal eine Kennlinie sowie eine vollständige Endcharakterisierung mittels Impedanzspektroskopie vorgenommen.

Analyse der Messdaten Die Analyse der Impedanzspektren beruht auf der Strategie, ein chemisch-physikalisch fundiertes Ersatzschaltbild zu finden, das die Impedanzortskurve bestmöglich wiedergibt. Jedes rein kapazitive System kann als eine Reihenschaltung von



Abbildung 5.8: Ansicht des Messstands für die Impedanzspektroskopie.

unendlich vielen RC-Gliedern dargestellt werden. Daraus folgt, dass das gesuchte Modell eine Reihenschaltung verschiedener Elemente ist, die jeweils einem beteiligten physikalischen Prozess zugeordnet werden können. Die Leitungsführung des Messaufbaus ist dabei so ausgelegt, dass die Induktivitäten der Messleitungen erst bei sehr hohen Frequenzen auftreten und in dem relevanten Messbereich von 100 mHz – 1 MHz nicht berücksichtigt werden müssen.

Ein Hilfsmittel um die einzelnen Prozesse zu identifizieren und Startwerte festzulegen, ist die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten $g(t)$ (distribution of relaxation times, DRT) [134]. Der Zusammenhang zwischen Impedanz und der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten wird mit Gleichung (5.2) beschrieben.

$$Z(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(t)}{1 + j\omega t} dt \quad (5.2)$$

Die Inversion des Zusammenhangs (5.2) ist allerdings problematisch, da nicht gesichert ist, dass die Lösung existiert und eindeutig ist. Weiterhin ist die Lösung nicht stabil und verstärkt Messfehler, d.h. hochfrequente Störungen im Messsignal erzeugen große Fehler in der Verteilungsfunktion. Daher verwendet man eine Regularisierung, um die Güte der Lösung vorzugeben. Das heißt, der Regularisierungsparameter λ gibt vor, wie glatt die Lösung sein soll. Wird λ zu groß gewählt, ist die Lösung sehr glatt, enthält aber nur wenig Information. Ist λ zu klein gewählt, ist die Lösung instabil und enthält falsche Informationen. Der Regularisierungsparameter muss anhand der Residuen geschätzt werden. Aus dieser regularisierten DRT werden die einzelnen Prozesse identifiziert und ein Ersatzschaltbild aufgestellt. Ebenfalls werden Startwerte für die Relaxationszeiten der einzelnen Prozesse abgelesen.

Mithilfe der Complex Non-Linear Least Squares-Fit Methode (CNLS-Fit) werden die einzelnen Parameter des Ersatzschaltbildes so optimiert, dass sie die gemessene Impedanzortskurve bestmöglich wiedergeben.

Aus dem Fit wird wieder eine Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) für den Vergleich mit der DRT der gemessenen Daten berechnet. Kriterien für einen guten Fit sind, dass die einzelnen Prozesse in der DRT des Fits richtig wiedergegeben werden und dass die Residuen des Fits in der gleichen Größenordnung liegen wie die Residuen der DRT aus den gemessenen Daten.

Die Gültigkeit eines gewählten Ersatzschaltbildes kann nur durch die Messung und Analyse mehrerer Impedanzkurven unter verschiedenen Bedingungen gesichert werden, bei welchen die einzelnen Prozesse physikalisch sinnvolle Abhängigkeiten von den verschiedenen Parametern zeigen. Das Auswertungsverfahren der Impedanzdaten beschreiben [135] und [134].

Abbildung 5.9 zeigt beispielhaft die Impedanzortskurve und die daraus berechnete Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten für eine Anoden-gestützte Zelle mit LSCF-Kathode. Die identifizierten Prozesse sind markiert.

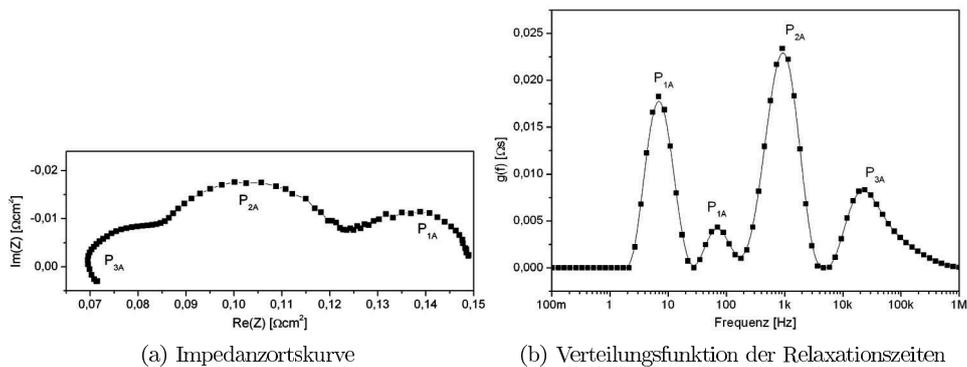


Abbildung 5.9: (a) Impedanzortskurve und (b) Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten für eine SOFC mit LSCF-Kathode bei 800 °C, 21 % O_2 /63 % H_2O in H_2 .

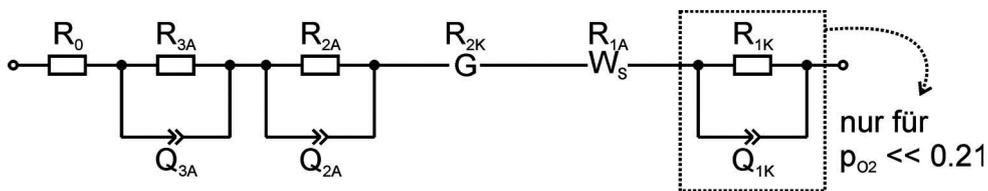


Abbildung 5.10: Ersatzschaltbild für eine Anoden-gestützte SOFC [136].

Das Ersatzschaltbild der SOFC Abbildung 5.10 zeigt das Ersatzschaltbild für eine Anoden-gestützte SOFC, wie es am IWE Karlsruhe verwendet wird [136]. Tabelle 5.4 zeigt die verschiedenen Prozesse mit den Frequenz- und Widerstandsbereichen, in denen sie auftreten sowie die Abhängigkeiten von Betriebsparametern und ihren physika-

Tabelle 5.4: Übersicht für die verschiedenen Elektrodenprozesse einer Anoden-gestützten SOFC-Zelle [136].

#	Frequenz Hz	ASR $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	Abhängig- keiten	Physikalischer Ursprung
P _{1C}	0,3... 10	2... 100	p_{O_2}	kathodenseitige Gasdiffusion
P _{2C}	10... 500	8... 50	p_{O_2}, T	Oberflächenkinetik des Sauerstoffaustauschs und der Sauerstoffdiffusivität
P _{1A}	4... 20	30... 150	p_{H_2}, p_{H_2O}	Gasdiffusion durch das Anodensubstrat
P _{2A}	2k... 8k	10... 50	p_{H_2}, p_{H_2O}, T	Gasdiffusion durch die Anode (AFL)
P _{3A}	12k... 25k	10... 130	p_{H_2}, p_{H_2O}, T	gekoppelt mit Ladungstransfer und ionischem Transport

lischen Ursprung. Die Gasdiffusion durch das Anodensubstrat (P_{1A}) wird dabei durch ein Warburg-Element ausgedrückt. Die Gasdiffusion durch die Anode bzw. der Ladungstransfer und ionische Transport durch die Anode (P_{2A} und P_{3A}) werden jeweils durch ein RQ-Element charakterisiert. Die Oberflächenkinetik des Sauerstoffaustauschs und die Sauerstoffdiffusivität in der Kathode (P_{2C}) werden mit einem Gerischer Element dargestellt. Die kathodenseitige Gasdiffusion (P_{1C}) kann nur bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken identifiziert werden und wird als RQ-Element im Ersatzschaltbild berücksichtigt [136]. Die einzelnen Impedanzelemente sind in Anhang D erläutert.

5.4 Charakterisierungsmethoden

5.4.1 Chromgehalt

Der Chromgehalt in den SOFC-Zellen wurde nasschemisch bestimmt. Diese Analysen wurden von der Zentralabteilung für Chemische Analyse (ZCH) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Dazu wurden zwei verschiedene Methoden verwendet:

HCl-Methode Bei dieser Methode wird die Kathode mit einem Salzsäure/Wasserstoffperoxid-Gemisch gelöst. Die LSM-Kathode löst sich darin schnell auf, teilweise auch Nickeloxid und Nickel. Um sicher zu gehen, dass die gesamte Kathode abgelöst wurde, wurde diese Prozedur wiederholt. Es zeigte sich jedoch, dass diese Methode die Kathode nicht vollständig löst, da in der Lösung Partikelrückstände verbleiben. Diese werden durch Zentrifugieren vom Rest der Lösung getrennt und nachträglich mit Perchlorsäure gelöst und analysiert. Die Konzentration von Chrom und verschiedenen Kontrollelementen in den beiden Lösungen wurde mit Optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppelter Plasmaquelle (ICP-OES) bestimmt. Ebenso werden die verbleibenden Zellstücke mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf Rückstände untersucht. Die Chromwerte der drei Analysen werden flächenbezogen addiert und ergeben den Gesamtchromgehalt in der Probe.

HClO₄-Methode Bei dieser Methode wird die Kathode direkt mit Perchlorsäure gelöst und mit ICP-OES analysiert. Der Vergleich mit der HCl-Methode lässt davon ausgehen, dass diese Methode die Kathode und darin enthaltene Ablagerungen vollständig löst. Man erhält auf diesem Wege direkt den Gesamtchromgehalt.

Reproduzierbarkeit der Messung Da für die Bestimmung des Chromgehalts beide genannten Methoden verwendet wurden, ist sicher zu stellen, dass beide Methoden den gleichen Chromgehalt für ein- und dieselbe Zelle liefern. Abbildung 5.11 bestätigt dies für drei verschiedene Zellen.

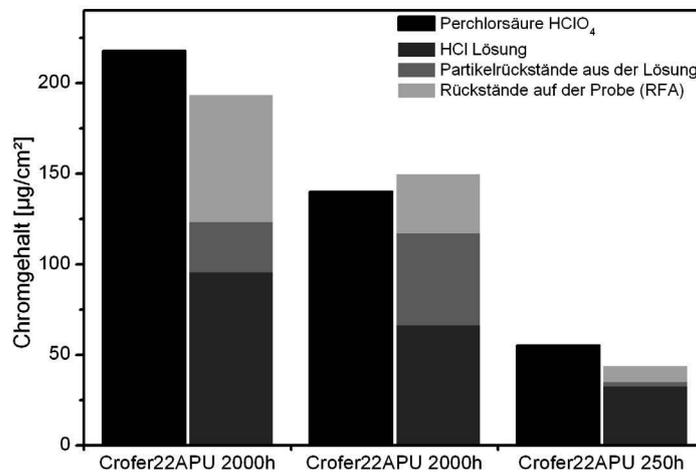


Abbildung 5.11: Ergebnisse der Chrom Analyse nach zwei verschiedenen Ablösemethoden.

Für jede Zelle wurde der Chromgehalt an mindestens zwei Proben bestimmt. Bei starken Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Proben wurde jeweils noch eine dritte Probe analysiert. Dabei wurden alle Proben vornehmlich auf der Gaseinlassseite entnommen. Da die Chromquelle parallel zum Gasfluss verläuft, wird vermutet, dass der Chrompartialdruck entlang des Gasflusses zunimmt. Demzufolge wird auch eine Zunahme des Chromgehalts in Richtung Gasauslass erwartet. Dieser Sachverhalt kann auch bei Stacks mit Zellformaten im Bereich $100 \times 100 \text{ mm}^2$ beobachtet werden [103]. Bei den kleinen Zellformaten $50 \times 50 \text{ mm}^2$, wie sie hier verwendet werden, konnte dies allerdings nicht beobachtet werden.

Abbildung 5.12 zeigt die Chromverteilung entlang der Gasflussrichtung für zwei Zellen mit etwa 2000 h Laufzeit, die mit einer Stromdichte von $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ belastet wurden. Bei beiden Proben ist der Gesamtchromgehalt an den Zellrändern geringer als in der Zellmitte, wobei der Unterschied am Gasausgang für die zweite Zelle gravierender ist. Die Chromrückstände auf der Zelle sind dagegen konstant über die Zelllänge verteilt, auch wenn der Absolutwert für die erste Zelle stärker schwankt.

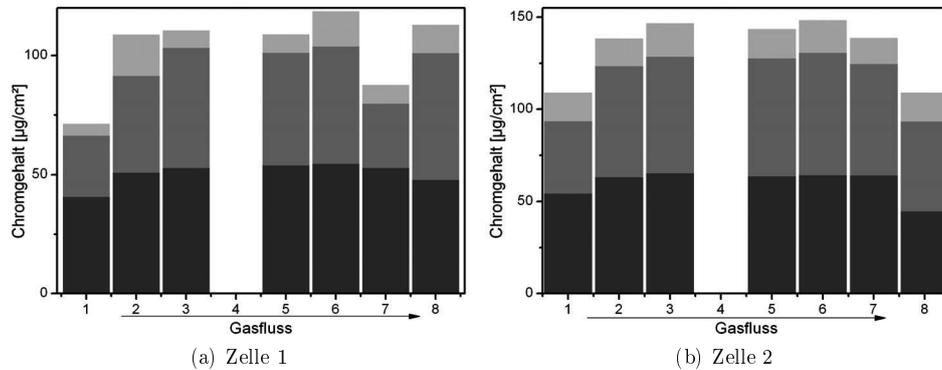


Abbildung 5.12: Chromverteilung über einer Zelle in Gasflussrichtung, veranschaulicht an zwei Proben mit je 2000h Laufzeit, die mit einer Stromdichte von $j = 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ belastet wurden.

5.4.2 Elektronenmikroskopie

Die Analyse der Mikrostruktur erfolgte mit Hilfe der **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**. Bei diesem Verfahren wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die Elektronen des Primärstrahls dringen in die Probe ein und werden sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut. Ebenso können Wechselwirkungen mit der Elektronenhülle charakteristische Röntgenstrahlung verursachen. Dies führt dazu, dass man mehrere Signale der Probe verarbeiten kann:

Bei **Sekundärelektronen** handelt es sich um Elektronen, die durch Wechselwirkung mit dem Primärstrahl aus der äußeren Elektronenschale des Atoms herausgeschlagen wurden. Die Energie dieser Elektronen beträgt bis zu 50 eV. Aufgrund dieser geringen Energie stammen Sekundärelektronen aus oberflächennahen Bereichen. Die Intensität dieses Signals wird von der Kollektorspannung, der Ordnungszahl des Materials und der Neigung der abzubildenden Fläche zum Elektronenstrahl bestimmt. Das führt dazu, dass sich dieses Signal sehr gut dazu eignet, topographische Eigenschaften einer Probe mit einer hohen Tiefenschärfe darzustellen.

Rückstreuelektronen verlassen die Probe nach ein- oder mehrfacher elastischer Streuung. Der Energieverlust dieser Elektronen gegenüber dem Primärstrahl ist sehr gering. Die Primärelektronen besitzen eine endliche Eindringtiefe in das Probenmaterial, die mit der Ordnungszahl des Materials abnimmt. Das heißt, der Rückstreukoeffizient und somit die Signalintensität nehmen mit der Ordnungszahl zu. Dadurch eignet sich dieses Signal sehr gut um Materialkontrast darzustellen. Dies geschieht aber aufgrund der höheren Eindringtiefe gegenüber den Sekundärelektronen bei einer geringeren Auflösung.

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn ein Atom durch Herausschlagen eines Elektrons aus einer kernnahen Schale in einen angeregten Zustand versetzt wird. Elektronen von äußeren Schalen füllen dann die inneren Schalen unter Abgabe von charakteristischer Röntgenstrahlung wieder auf. Dieses Signal kann zur Elementanalyse der

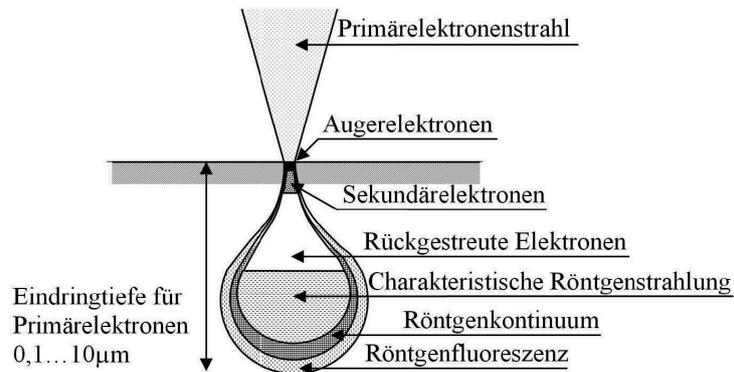


Abbildung 5.13: Eindringtiefe des Elektronenstrahls in die Probe und Signaltiefe der verschiedenen Probensignale.

Probe genutzt werden. Durch Vergleich der Peakverhältnisse ist eine quantitative Analyse der Zusammensetzung möglich. Das EDX-Signal kann in Kombination mit dem Rastern des Elektronenstrahls auch als Elementmapping oder zur Erstellung eines Linienprofils verwendet werden. Da die Signaltiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung nicht von der Austrittstiefe begrenzt wird, entspricht sie in etwa der Eindringtiefe der Elektronen, so dass EDX-Analysen relative schlechte Ortsauflösung besitzen. Allgemein geht man von einem Analysefleck von etwa $1 - 2 \mu\text{m}$ aus, dies ist jedoch auch elementabhängig.

Abbildung 5.13 verdeutlicht die unterschiedlichen Signaltiefen für die verschiedenen Probensignale.

Für diese Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Zeiss vom Typ Ultra 55 mit Gemini-Säule eingesetzt. Dieses Gerät verfügt über zwei Sekundärelektronendetektoren (SE) und zwei Rückstreuelektronendetektoren (RE). Röntgensignale wurden mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) der Firma Oxford Instruments aufgenommen. Die Chromverteilung über die Kathode wurde mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (WDX) der Firma Oxford Instruments (Inca Wave) gemessen. Die Auswertung des EDX- bzw. WDX-Signals wird mit der Software INCA (Fa. Oxford Instruments) ausgeführt.

Für höher auflösende Aufnahmen wurde die **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)** eingesetzt. Voraussetzung für die Untersuchung ist die Präparation einer Probe, die so dünn sein muss, dass sie von den Primärelektronen durchstrahlt werden kann. Die gebeugten Elektronenstrahlen werden dann zur Bildgebung analysiert. Bei optimaler Präparation bietet TEM ein Auflösungsvermögen bis in den atomaren Bereich. Ebenfalls ist es möglich, mithilfe der gebeugten Elektronenstrahlen ein Beugungsmuster zu erstellen, das Auskunft über die vorliegende Kristallstruktur gibt. Ähnlich wie beim Rasterelektronenmikroskop kann auch die charakteristische Röntgenstrahlung zur Elementanalyse genutzt werden. Hier kann eine wesentlich höhere Ortsauflösung erreicht werden. Weiterhin kann der Energieverlust der gebeugten Elektronen im Vergleich zum Primärstrahl zur Erstellung eines Elementmappings genutzt werden.

Die Probenpräparation erfolgte mit einer Ionenstrahlmikroskopanlage (FIB) der Firma Zeiss des Typs Leo 1540XB. Dieses Gerät besteht aus einer cross beam Zweistrahlanlage mit einer Gemini VP Elektronensäule mit eingebautem Schottky Feldemitter und einer Orsay Physics Canion 31 MPlus Ionensäule mit einer 30 kV Galliumionenquelle. Die Analyse der TEM-Probe wurde mit einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs CM200 der Firma Philips im Institut für Energieforschung — Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF2), Forschungszentrum Jülich untersucht.

5.4.3 Röntgendiffraktometrie

Phasenzusammensetzungen wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Dafür wird Röntgenstrahlung auf die Probe gerichtet und die Intensität des gebeugten Strahls in Abhängigkeit vom Beugungswinkel gemessen. Anhand des Diffraktogramms können unter Vorkenntnis der enthaltenen Elemente die kristallinen Phasen identifiziert werden. Die Reflexverhältnisse der verschiedenen Phasen ermöglichen zudem eine Abschätzung der Mengenverhältnisse verschiedener Phasen zueinander.

Die Röntgendiffraktometrie wurde mit einem Gerät des Typs X'Pert MRD der Firma Philips durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde die Cu-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm verwendet. Es wurden Beugungswinkel im Bereich von $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ untersucht. Zur Bestimmung der Kristallstrukturen wurden die Röntgendiffraktogramme mit der Datenbank TDF2 (Release 2004) abgeglichen.

5.4.4 Tiefenprofile mit Glimmentladungsspektroskopie

Ein weiterer interessanter Aspekt bei der Untersuchung der Chromproblematik ist die Verteilung der Chromspezies innerhalb der einzelnen Schichten. Es ist bekannt, dass Chrom sowohl im Stromsammler als auch in der Kathode abgeschieden wird. Da bei der nasschemischen Analyse aber nicht zwischen Stromsammler und Kathode unterschieden werden kann, ist nicht bekannt wie sich der Gesamtchromgehalt auf die beiden Schichten verteilt. Dafür ist eine Tiefenprofilanalyse erforderlich. Für die vorliegende Probenbeschaffenheit sind aber sowohl Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) als auch Laserablations-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasmaionenquelle (LA-ICP-MS) ungeeignet. Die Sputterraten bei SIMS sind so gering, dass die Messzeit für die etwa 60 μm dicke Schicht viel zu lang ist. Im Gegensatz dazu ist die Ablationsrate des Lasers viel zu hoch, so dass man die 15 μm dicke Kathode kaum auflösen kann. Beide Analyseverfahren wären zwar durchaus an Querschliffen anwendbar, da aber gerade im Stromsammler die Chromspezies nicht homogen verteilt ist, ist eine über eine Fläche integrierende Messmethode zu bevorzugen. Deshalb wurden Tiefenprofile mittels Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) bei der Firma Spectrumba erstellt.

Bei der GD-OES wird in einer Hohlanode ein Argon-Plasma erzeugt. Die entstehenden Argonionen werden dabei auf die als Kathode geschaltete Probenoberfläche beschleunigt, wodurch diese auf atomarer Ebene zerstäubt wird. Die Probenteilchen diffundieren in das Plasma hinein. Die durch Stoßprozesse angeregten Probenteilchen emittieren Licht, das im Spektrometer detektiert wird. Die Analyse dieser Spektren unter Berücksichtigung

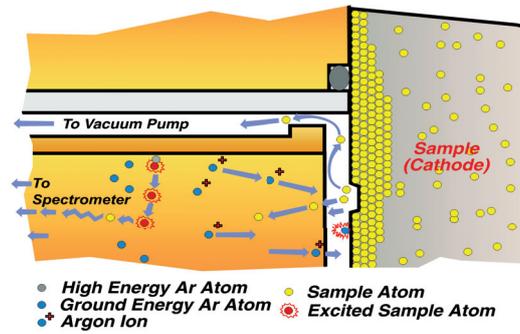


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung des Glimmentladungsprozesses.

des Anregungsverhaltens der einzelnen Linien lässt auf die Zusammensetzung der Schicht schließen. Abbildung 5.14 stellt den Ablauf des Glimmentladungsprozesses schematisch dar. Der Messfleck der Proben besitzt einen Durchmesser von etwa 2,5 mm.

Die Signalaufbereitung, die durchgeführt werden muss, um vergleichbare Chromtiefenprofile zu erhalten, wird in Anhang C erläutert.

6 Elektrochemische Messreihen

6.1 Charakterisierung des Messplatzes

Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, können in dem verwendeten Messstand acht Zellen gleichzeitig gemessen werden. Um sicher zu gehen, dass alle acht Zellplätze ausreichende Reproduzierbarkeit zeigen, wurde die Streuung der Zellplätze bezüglich der Ofentemperatur, der offenen Zellspannung und des flächenspezifischen Widerstands (ASR) untersucht. Anhand der Temperatur und der offenen Zellspannung kann man auf den Feuchtegehalt im Zellaufbau schließen und somit auch die Dichtigkeit des Aufbaus bewerten.

Streuung der Zelltemperatur Abbildung 6.1 zeigt die Verteilung der Zelltemperatur für die einzelnen Zellplätze. Die Stichproben wurden den Temperaturen bei der Kennlinienmessung entnommen. Dazu ist jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung eingezeichnet. Zusätzlich wird die Lage der einzelnen Zellplätze im Ofen indiziert. Die inneren Zellplätze 2, 4, 5 und 7 besitzen demnach im Mittel das gleiche Temperaturniveau während die äußeren Zellplätze 1, 3, 6 und 8 einige Grad kühler sind. Dies gibt die Temperaturverteilung im Ofen wieder. Die Streubreite der Zelltemperaturen entspricht bis auf Ausnahmen etwa $\Delta T = 10 - 15^\circ\text{C}$. Sehr hohe Temperaturabweichungen zeigen einen undichten Einbau an. Die sehr niedrigen Temperaturen bei Zellplatz 7 und 8 wurden mit einem gealterten Temperaturfühler gemessen. Insgesamt erreichen die Zelltemperaturen die Solltemperatur von 800°C mit guter Reproduzierbarkeit und ausreichender Genauigkeit.

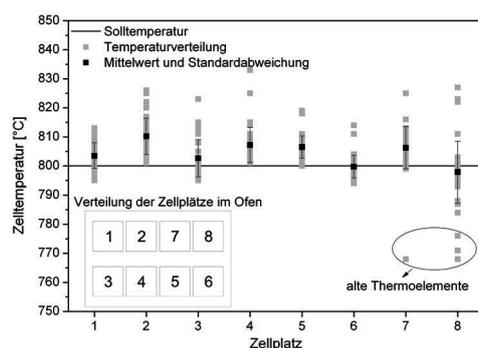


Abbildung 6.1: Streuung der Zelltemperatur über die einzelnen Zellplätze.

Streuung der offenen Zellspannung Die Verteilung der offenen Zellspannung für die einzelnen Zellplätze ist in Abbildung 6.2(a) dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich der theoretische Wert der Nernstgleichung (3.5) von $1,1\text{ V}$ ¹ sowie der Mittelwert und die berechnete Standardabweichung dargestellt.

Auffällig ist, dass Zellplatz 6 immer oberhalb der theoretischen offenen Zellspannung liegt. Die Ursache dafür liegt in der Gasversorgung der Brenngasseite dieses Zellplatzes begründet. Entsprechend der Nernstgleichung (3.5) steigt die offene Zellspannung mit sinkendem Wasserdampfanteil. Sie kann aber auch durch zu wenig Brenngas beeinflusst sein. Die Versuchsergebnisse von Zellen, die auf diesem Platz eingebaut wurden, wurden deshalb mit Vorbehalt berücksichtigt. Ebenso wurden Zellen, von denen man sich besonderen Informationsgewinn erwartete, nicht auf Zellplatz 6 eingebaut.

Die Streubreite der offenen Zellspannung ist bis auf Zellplatz 2 für alle Zellen etwa gleich groß und der Mittelwert liegt auf einem reproduzierbaren Niveau. Lediglich Zellplatz 2 weicht in etwas größerem Maße vom Erwartungswert ab. Ein Grund dafür könnte zum Beispiel sein, dass sich die Zellen auf diesem Messplatz aufgrund der Anordnung im Ofen besonders schwer einbauen lassen und deshalb leichter Undichtigkeiten auftreten. Auf diesem Zellplatz wurden bevorzugt Referenzzellen eingebaut.

Bei Kenntnis der Zelltemperatur lässt sich die OCV in die Brenngasfeuchte umrechnen. Dies ist in Abbildung 6.2(b) für die einzelnen Zellplätze zusammen mit dem Sollwert, den einzelnen Mittelwerten und der Standardabweichung dargestellt. Abweichungen des relativen Wasserdampfpartialdrucks vom Sollwert werden sowohl durch Schwankungen der Umgebungstemperatur als auch durch Leckagen verursacht. Da der Wasserdampfpartialdruck hinter der Befeuchtungseinheit nicht gemessen wird, können diese Beiträge nicht voneinander getrennt werden. Insgesamt spiegelt die Verteilung der Brenngasfeuchte die Verteilung der OCV wieder. Im Mittel liegt der Wasserdampfanteil im Brenngas bei etwa 4 – 5 % für alle Zellplätze mit Ausnahme von Zellplatz 6. Da bei Zellplatz 6 die OCV über dem Sollwert liegt erhält man für die Brenngasfeuchte einen Wert unter dem Erwartungswert. Ob dieser Wert realistisch ist oder die hohe offene Zellspannung durch einen anderen Fehler verursacht wird konnte nicht geklärt werden.

Streuung des flächenspezifischen Widerstands Für die Streuung des flächenspezifischen Widerstands (ASR) wurden nur die Startwerte berücksichtigt. Dabei konnte keine Abhängigkeit des ASR Startwertes vom Zellplatz beobachtet werden. Stattdessen wurde eine Abhängigkeit von der Chromquelle festgestellt.

Abbildung 6.3 zeigt die Häufigkeitsverteilungen der ASR-Startwerte für die verschiedenen Chromquellen. Dabei fällt auf, dass der ASR-Startwert für Referenzzellen deutlich geringer ausfällt als für Zellen mit Chromquelle, wobei der ASR-Startwert mit der Stärke der Chromquelle scheinbar zunimmt. Tabelle 6.1 listet die Mittelwerte, die Standardabweichung und die Größe der Stichprobe für die verschiedenen Chromquellen auf.

Aufgrund der geringen Stichprobe für die Referenzzellen sowie die Chromquellen mit Beschichtung ist diese Tendenz jedoch nicht eindeutig nachzuweisen. Eine Vermutung ist, dass die Referenzzellen besser kontaktiert werden als die Zellen mit Chromquelle. Die Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie aus Kapitel 6.4 zeigen jedoch, dass es

¹Bei 800 °C und Wasserstoff mit 3 % Wasserdampf auf der Brenngasseite gegen Luft

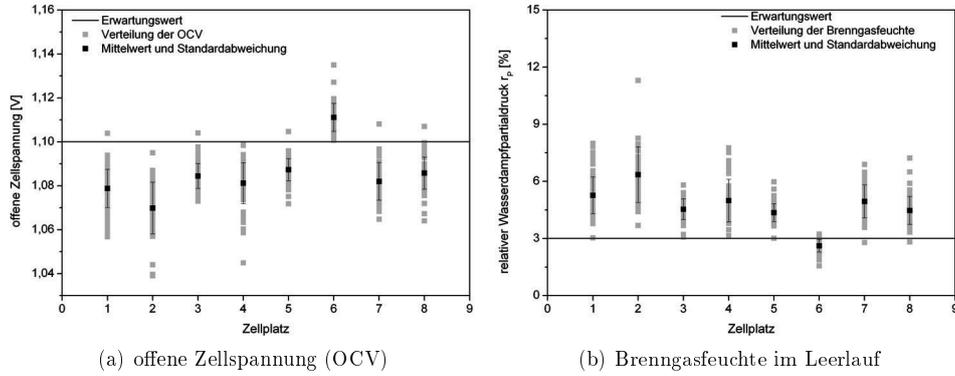


Abbildung 6.2: Streuung (a) der offenen Zellspannung und (b) der relativen Brenngasfeuchte im Leerlauf über die einzelnen Zellplätze.

Tabelle 6.1: ASR-Startwerte für die verschiedenen Chromquellen.

Chromquelle	Mittelwert [$m\Omega cm^2$]	Standardabweichung [$m\Omega cm^2$]	Stichprobe
Al_2O_3 -Referenz	227	19	19
Crofer22APU	292	37	60
Crofer22APU + Mn_3O_4	261	27	20
Crofer22APU + Mn_3O_4 + LCC10	277	48	18

sich hierbei um eine intrinsische Eigenschaft handelt, die auftritt sobald Chromspezies im Gasstrom vorhanden sind. Chromspezies verursachen demzufolge eine zeitunabhängige Degradation.

6.2 Laufzeitabhängige Degradation bei Variation der Chromquelle und der Laststromdichte

Die Degradation der Spannung und des ASR wurde in Abhängigkeit von der Laufzeit, der Chromquelle und der Laststromdichte untersucht. Die Versuchsmatrix dieser Messreihe und die Zahl der je Parameterkombination untersuchten Zellen sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Nach Beendigung des Experiments wurden die Zellen auf ihren Chromgehalt sowie mikrostrukturelle Veränderungen untersucht.

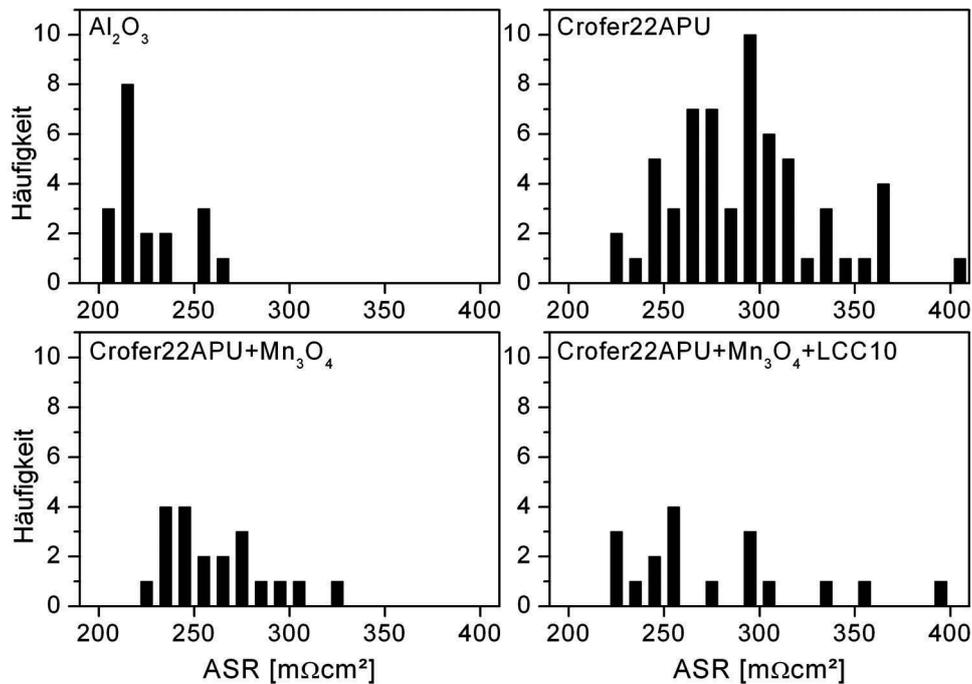


Abbildung 6.3: Häufigkeitsverteilung der ASR-Startwerte für die verschiedenen Chromquellen.

6.2.1 Degradation

Spannungsdegradation

Abbildung 6.4 zeigt den Spannungsverlauf der Zellen für die verschiedenen Chromquellen und Laststromdichten. Die Zellspannungen sind zugunsten der Übersichtlichkeit nach Chromquellen getrennt und von Leerlaufphasen, Kennlinienmessungen und dem Anfahrbetrieb bereinigt. Der Zeitpunkt $t = 0$ wurde als der Zeitpunkt festgelegt, bei dem die Last zugeschaltet wird. Die verschiedenen Laststromdichten sind indiziert.

Referenzzellen — Spannungsverlauf ohne Chromquelle Betrachtet man zunächst die Referenzzellen in Abbildung 6.4(a) tritt zunächst ein Einfahrverhalten auf, bei dem die Zellspannung innerhalb der ersten 20 h Betriebsdauer auf einen konstanten Wert steigt. Dieser Effekt tritt bei beiden Laststromdichten auf. Dieses Einfahrverhalten kann bei jedem Wiederanfahren der Zelle erneut beobachtet werden und korreliert zeitlich mit dem Anstieg der Temperatur um wenige Grad, den man ebenfalls bei Zuschalten der Stromlast beobachten kann.

Tabelle 6.2: Versuchsmatrix der Langzeitmessreihen. Es wurden die Laufzeit, die Chromquelle sowie die Laststromdichte variiert.

Chromquelle	j A/cm ²	Laufzeit [h]					
		250	750	1000	2000	3000	4000
Al ₂ O ₃ -Referenz	0,3	1					2
	0,5				2	4	
Crofer22APU	0		1		2		
	0,3	3	3	2	2	2	
	0,5	3	3	1	2	2	
Crofer22APU+Mn ₃ O ₄	0		1		1	1	
	0,5	3	3	2	2	2	
Crofer22APU+Mn ₃ O ₄ +LCC10	0		1		1	1	
	0,5	2	3	2	3	2	

Außer dem Einfahrverhalten zeigt der Spannungsverlauf keine besonderen Merkmale und bleibt über die gesamte Laufzeit vergleichsweise konstant. Die unterschiedlichen Spannungsniveaus für die beiden Laststromdichten liegen im Widerstand der Zelle begründet, durch den der Spannungsverlust im Arbeitspunkt der Zelle mit zunehmender Stromdichte steigt.

Spannungsverlauf mit Chromquelle Wurden die Zellen mit einer Chromquelle im Aufbau betrieben, zeigen diese Zellen einen Spannungsverlauf, der sich in drei Phasen einteilen lässt: Nach dem Zuschalten des Laststroms beobachtet man zunächst ein Einfahrverhalten. Darauf folgt eine Phase schwacher Degradation bei der die Zellspannung linear mit einer geringen Rate sinkt. In der dritten Phase — starke Degradation — steigt die Degradationsrate und die Zellspannung nimmt linear mit einer hohen Rate ab.

Das Einfahrverhalten von Zellen mit Chromquelle unterscheidet sich von den Zellen ohne Chromquelle. Ist eine Chromquelle im Aufbau vorhanden, sinkt die Zellspannung bei Zuschalten des Laststroms. Je nach Chromquelle wird mit diesem Effekt das Einfahrverhalten ähnlich der Referenzzellen teilweise oder vollständig überlagert.

Die Dauer der einzelnen Phasen wird dabei von der Stärke der Chromquelle beeinflusst. Abbildung 6.4(b) zeigt den Spannungsverlauf für Zellen, die mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle betrieben wurden. Diese beenden den Einfahrbereich nach etwa 25 – 50 h und wechseln nach 100 – 250 h Betriebszeit vom Bereich schwacher Degradation in den Bereich starker Degradation. Dies gilt für beide Laststromdichten.

Die Spannungsverläufe bei Verwendung einer Mn₃O₄-Beschichtung auf der Crofer22APU-Chromquelle sind in Abbildung 6.4(c) dargestellt. Sie durchlaufen den Einfahrbereich während der ersten 50 – 100 h Betriebsstunden. Der Übergang von schwacher zu starker Degradation erfolgt nach 200 – 400 h Laufzeit.

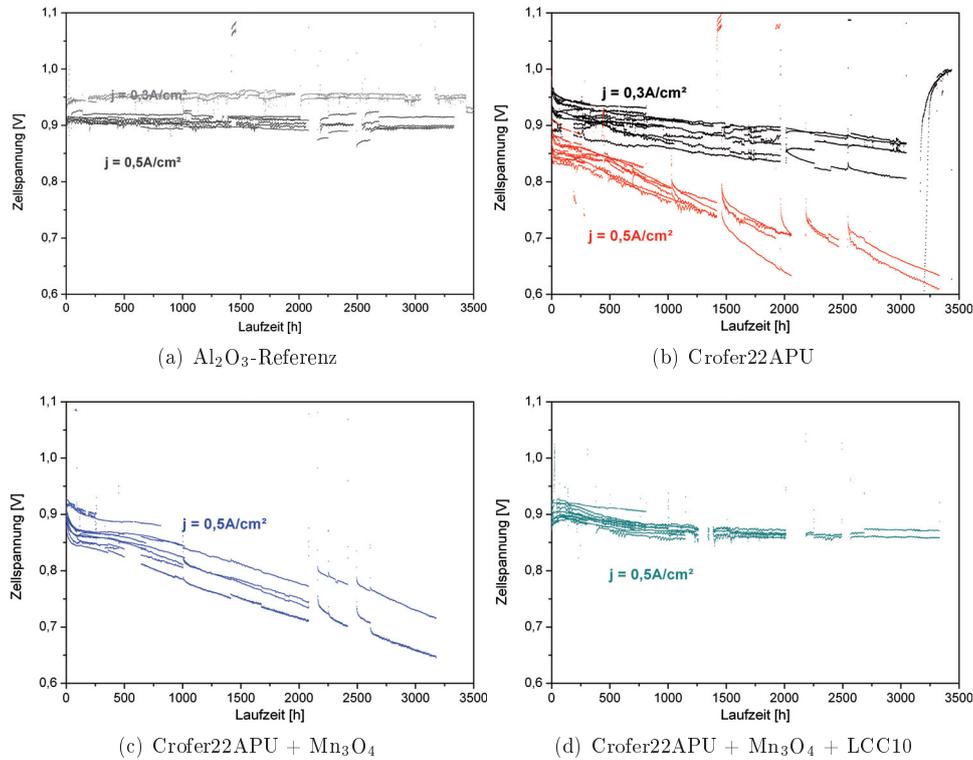


Abbildung 6.4: Spannungsverlauf für die verschiedenen Chromquellen: (a) Al_2O_3 -Referenz, (b) unbeschichteter Crofer22APU, (c) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und (d) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10. Die verschiedenen Stromdichten sind indiziert.

Für die Schutzschichtkombination Mn_3O_4 und LCC10 auf der Crofer22APU-Chromquelle tritt in den ersten Betriebsstunden ein Anstieg der Zellspannung wie beim Einfahrverhalten der Referenzzellen auf. Nach etwa 50 – 100 h Betriebsdauer beginnt auch hier die Zellspannung wie bei den Zellen mit unbeschichteter oder mit Mn_3O_4 beschichteter Crofer22APU-Chromquelle zu sinken. Der gesamte Einfahrbereich erstreckt sich über die ersten 700 – 800 h Betriebszeit. Ein Übergang von schwacher Degradation in starke Degradation konnte während der gesamten Laufzeit nicht beobachtet werden.

Spannungsdegradationsrate Die mittlere Spannungsdegradationsrate wurde durch lineare Regression der Zellspannungen ermittelt. Eine zeitliche Abnahme der Zellspannung entspricht einer positiven Degradationsrate. Es wurden nur Laufzeiten von mehr als 700 h berücksichtigt. Für die unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle entspricht dies dem Bereich starker Degradation. Zellen mit der Schichtkombination Mn_3O_4 und LCC10 auf

der Crofer22APU-Chromquelle befanden sich in diesem Zeitraum in der Phase schwacher Degradation. Tabelle 6.3 listet für jede Kombination Chromquelle/Laststromdichte die mittleren Spannungsdegradationsraten auf.

Tabelle 6.3: Mittlere Spannungsdegradationsrate für die verschiedenen Kombinationen von Chromquelle und Laststromdichte.

Chromquelle	Stromdichte A/cm^2	Spannungsdegradationsrate mV/kh			Stichprobe
Al ₂ O ₃ -Referenz	0,3	1	±	1	2
	0,5	1	±	1	6
Crofer22APU	0,3	24	±	3	11
	0,5	90	±	10	8
Crofer22APU+Mn ₃ O ₄	0,5	54	±	4	9
Crofer22APU+Mn ₃ O ₄ +LCC10	0,5	11	±	1	7

Abbildung 6.5 zeigt den Verlauf der Spannungsdegradationsrate für die verschiedenen Kombinationen von Chromquellen und Laststromdichten über die Laufzeit, wenn sie über lineare Regression der Zellspannung für das Zeitintervall $t \pm 100$ h bestimmt wurde. Bei den Referenzzellen (ohne Chromquelle) schwankt die Degradationsrate für beide Stromdichten gleichmäßig um die Nulllinie.

Die Degradationsraten für die unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle zeigt Abbildung 6.5(b). Für die Laststromdichte $j = 0,3 A/cm^2$ schwankt die Degradationsrate stark periodisch und geht zum Teil ins Negative. Das heißt, die Zellspannung stieg in diesen Zeiträumen. Zellen, die bei $j = 0,5 A/cm^2$ betrieben wurden, streuen ebenfalls stark in ihrer Degradationsrate. Ab etwa 250 h Laufzeit steigt die Degradationsrate und pendelt sich auf einen konstantes Niveau ein.

Für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn₃O₄ sind die Degradationsraten für die Laststromdichte $j = 0,5 A/cm^2$ in Abbildung 6.5(c) dargestellt. Hier spiegelt sich gut das Einfahrverhalten in der Degradationsrate wieder. Zwischen 500 – 2000 h pendelt sich eine konstante Degradationsrate ein, die nach dem Wiederauffahren des Ofens sprunghaft ansteigt.

Abbildung 6.5(d) zeigt die Degradationsraten für die mit Mn₃O₄ und LCC10 beschichtete Crofer22APU-Chromquelle und Betrieb der Zellen bei $j = 0,5 A/cm^2$. Für diese Chromquelle steigt die Degradationsrate aus dem Negativen auf ein Maximum und sinkt anschließend auf einen um die Nulllinie schwankenden Wert.

Widerstandsdegradation

Kennliniensprünge Um eine ausreichende Laufzeitvariation zu erhalten, sieht der Verlauf der Langzeitexperimente Unterbrechungen vor, bei denen ein Teil der acht Zellen im Messstand durch neue ersetzt werden. Dazu wird der Dauerlaststrom unterbrochen und

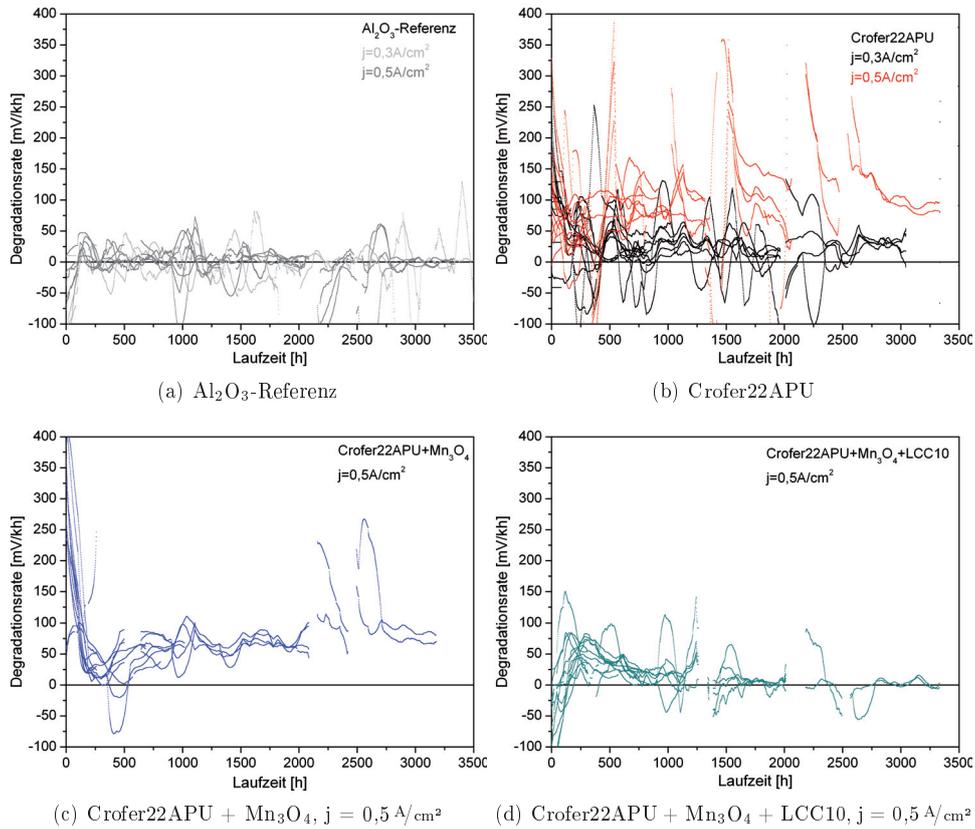


Abbildung 6.5: Spannungsdegradationsrate für die verschiedenen Chromquellen und Laststromdichten nach linearer Regression im Zeitintervall $t \pm 100\text{ h}$.

der gesamte Ofen auf Raumtemperatur gefahren, um dann einige Zellen zu tauschen. Alle anderen Zellplätze verbleiben unberührt im Ofen. Vor jedem Probenaustausch und nach jedem Wiederanfahren wurden die Kennlinien für alle Zellplätze aufgenommen um sicher zu stellen, dass sich die nicht ausgetauschten Zellen durch die Experimentunterbrechung nicht verändert haben.

Für die unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle fiel dabei auf, dass nach langen Laufzeiten der Widerstand der Zelle nach dem Wiederanfahren des Ofens sprunghaft sinkt, während dies bei kurzen Laufzeiten nicht der Fall ist. Der gleiche Effekt kann auch für die mit Mn_3O_4 beschichtete Crofer22APU-Chromquelle beobachtet werden. Abbildung 6.6 zeigt beispielhaft für je zwei Zellen den Widerstandsverlauf für die beiden Chromquellen (a) unbeschichteter Crofer22APU und (b) mit Mn_3O_4 beschichteter Crofer22APU. Die ASR-Werte aus den Kennlinien, die nach dem Probenaustausch gemessen wurden sind farblich hervorgehoben. Während der ASR nach dem Wiederanfahren bei etwa 250 h

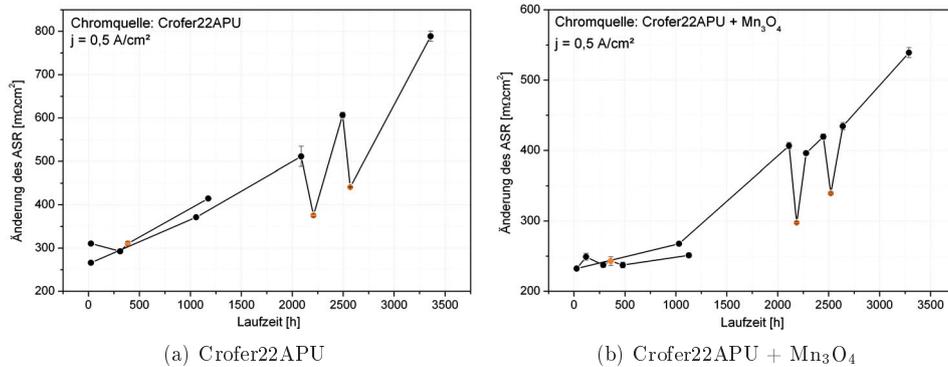


Abbildung 6.6: Widerstandsverlauf für die starken Chromquellen: (a) unbeschichteter Crofer22APU und (b) mit Mn_3O_4 beschichteter Crofer22APU. Bei langen Laufzeiten sinkt nach dem Wiederanfahren der ASR der Zellen sprunghaft.

Lastzeit innerhalb der Streubreite liegt, sinkt der ASR nach dem Wiederanfahren bei etwa 2000 h bzw. 2250 h Lastzeit deutlich ab. Misst man die Kennlinie wenige Tage später erneut, so stellt sich der ASR auf den Wert vor der Experimentunterbrechung wieder ein. Dieses Regenerationsverhalten tritt auch im Spannungsverlauf der Zellen auf. Bei langen Laufzeiten erhält man beim Zuschalten des Laststroms nach dem Wiederanfahren eine deutlich höhere Zellspannung, die innerhalb einiger Tage wieder auf das Niveau vor dem Probenaustausch absinkt.

Es handelt sich demzufolge um einen Kurzzeiteffekt, der vermutlich keinen wesentlichen Einfluss auf die Langzeitdegradation ausübt. Die Ursache und Wirkungsweise dieser Zellregeneration wurde separat mit Hilfe von Lastzyklen untersucht die in Abschnitt 6.3 vorgestellt und diskutiert werden. Zu Gunsten der Übersichtlichkeit werden die Kennliniensprünge der Zellen mit starker Chromquelle bei langen Laufzeiten in den folgenden Darstellungen der Widerstandsdegradation vernachlässigt. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um einen Kurzzeiteffekt handelt, wurden sie bei der Berechnung der Widerstandsdegradationsrate ebenfalls nicht berücksichtigt.

Wird dagegen keine Chromquelle oder nur eine sehr schwache Chromquelle verwendet, kann dieser Effekt nicht beobachtet werden. Abbildung 6.7 zeigt beispielhaft den Widerstandsverlauf von Zellen die (a) ohne Chromquelle oder (b) mit der schwachen Chromquelle (Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10) betrieben wurden. Für die Zellen, die ohne Chromquelle liefen, tritt ebenfalls ein Sprung in der Kennlinie nach dem Wiederanfahren des Ofens auf. Jedoch bewirkt dieser Sprung im Gegensatz zu den Zellen mit Chromquelle einen Anstieg des ASR nach dem Probenaustausch und ist im Betrag deutlich kleiner.

Bei Verwendung der schwachen Chromquelle Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10 werden nach dem Wiederanfahren des Ofens keine Kennliniensprünge außerhalb der Streubreite beobachtet.

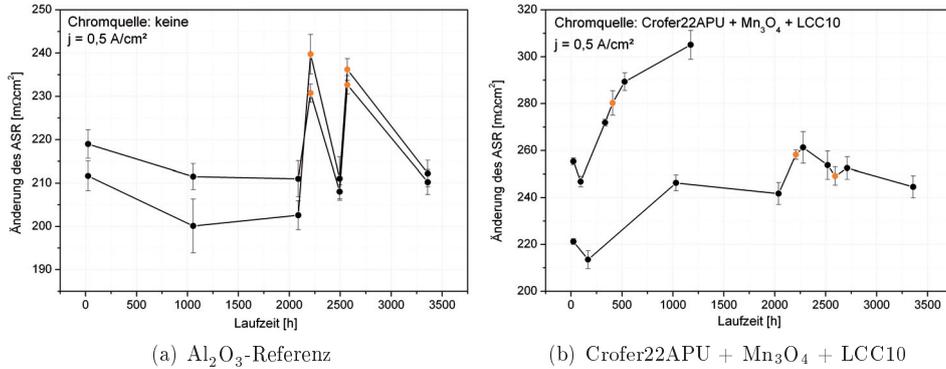


Abbildung 6.7: Widerstandsverlauf für (a) keine Chromquelle (Al_2O_3 -Referenz) und (b) schwache Chromquelle (Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10).

Widerstandsverlauf Abbildung 6.8 zeigt die Widerstandsdegradation der Zellen für die verschiedenen Chromquellen und Stromdichten. Die Widerstandsdegradation wurde dabei als die Änderung des Flächenspezifischen Widerstands (ASR) gegenüber seinem Startwert entsprechend Gleichung (3.54) bestimmt.

Die Widerstandsdegradation ermöglicht es, den Einfluss der Stromdichte auf die Degradation zu bewerten. Ebenfalls kann die Degradation von Zellen bewertet werden, die bei OCV ausgelagert wurden und für die somit keine Spannungsdegradation bestimmt werden konnte.

Zellen, die ohne Chromquelle betrieben wurden, (Abbildung 6.8(a)) nehmen in ihrem Widerstand unabhängig von der Laststromdichte nicht zu.

Die Widerstandsdegradation für Zellen, die einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle ausgesetzt wurden, zeigt Abbildung 6.8(b). Der Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ führt von Beginn an zu einem linearen Anstieg des Widerstands mit der Laufzeit. Der Betrieb bei $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ zeigt ein zweigeteiltes Bild der Widerstandsdegradation: Ein Teil der Zellen erfuhr über die Laufzeit einen starken Anstieg im Widerstand. Für den Rest der Zellen stieg der Widerstand während der ersten 2000 h Betriebszeit nicht oder nur geringfügig an und erst die letzten 1000 h Betriebszeit führten zu einer Widerstandserhöhung. Dabei ist die Widerstandszunahme während der letzten 1000 h für alle Zellen in etwa gleich. Die Auslagerung bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle führte in keinem der drei Fälle zu einer signifikanten Widerstandserhöhung.

Wurde die Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 beschichtet (Abbildung 6.8(c)), führt dies bei Betrieb mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ ebenfalls zu einem linearen Anstieg des Widerstands, allerdings erst nach etwa 1000 h Betriebszeit. Davor steigt der Widerstand nur geringfügig an. Zellen die mit Mn_3O_4 beschichteter Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ ausgelagert wurden steigen ebenfalls nur geringfügig in ihrem Widerstand.

Die Widerstandsdegradation für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 zeigt Abbildung 6.8(d). Der Betrieb mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ führt zu einem

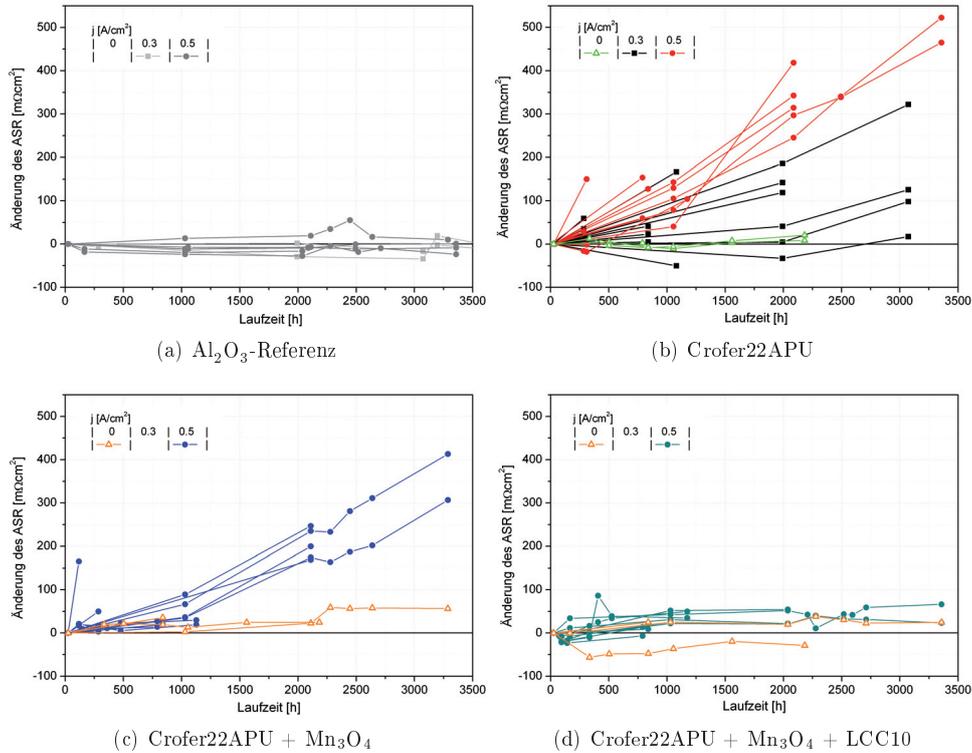


Abbildung 6.8: Widerstandsdegradation für die verschiedenen Chromquellen: (a) Al_2O_3 -Referenz, (b) unbeschichteter Crofer22APU, (c) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und (d) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10. Die verschiedenen Stromdichten sind indiziert.

geringfügigen Anstieg des ASR während der ersten 1000 h Betriebszeit und bleibt anschließend für den Rest der Laufzeit im Rahmen der Streuung konstant. Auch die Auslagerung bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ mit einer mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle führt zu einem geringen Anstieg des ASR während der ersten 1000 h Betriebszeit und bleibt dann konstant. Diese Widerstandszunahme ist dabei vergleichbar mit dem Anstieg des ASR der Zellen die bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit gleicher Chromquelle betrieben wurden.

Widerstandsdegradationsrate Für die Laststromdichte $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ wurde die Widerstandsdegradationsrate durch lineare Regression bestimmt. Für alle Chromquellen wurde die Widerstandsdegradationsrate für die letzten 2000 h Laufzeit ermittelt. Für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 wurde zusätzlich die Widerstandsdegradationsrate für die ersten 1000 h Betriebszeit ermittelt, da für diese Parameterkombination ein deutlicher Knick im Widerstandsverlauf auftrat. Tabelle 6.4 listet die mittleren

Widerstandsdegradationsraten für den Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit verschiedenen Chromquellen auf.

Tabelle 6.4: Mittlere Widerstandsdegradationsrate für die verschiedenen Chromquellen im Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Chromquelle	Laufzeit h	Widerstandsdegradationsrate $\text{m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$			Stichprobe
Al_2O_3 -Referenz	1000 – 3000	3	\pm	1	6
Crofer22APU	250 – 3000	172	\pm	10	5
Crofer22APU+ Mn_3O_4	0 – 1000	36	\pm	7	11
	1000 – 3000	141	\pm	9	4
Crofer22APU+ Mn_3O_4 +LCC10	1000 – 3000	0	\pm	3	5

Stromdichtedegradation

Die Stromdichtedegradation $D_{j_{AP}}$ im Arbeitspunkt $U = 0,7 \text{ V}$ bei Verwendung verschiedener Chromquellen ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Stromdichtedegradation wurde nach Gleichung (3.56) bezüglich des Startwertes bestimmt. Die Abbildung wurde auf die einzelnen Chromquellen aufgeteilt. Eine positive Stromdichtedegradation entspricht dabei einer Abnahme der Stromdichte gegenüber dem Startwert.

Zellen die ohne Chromquelle betrieben wurden, steigern nach dem ersten Anfahren in der Regel ihre Stromdichte im Arbeitspunkt. Negative Degradation tritt auf. Anschließend bleibt die Stromdichte im Arbeitspunkt konstant innerhalb der Streubreite.

Wurden die Zellen mit einer unbeschichteten oder mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben, tritt Stromdichtedegradation auf. Die Degradationsrate nimmt mit der Laufzeit ab. Die Gesamtlaufzeit lässt dabei keinen Schluss auf die Existenz eines Sättigungsniveaus zu.

Auch beim Betrieb bei $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle tritt sofort Stromdichtedegradation auf, wobei hier wie bei der Widerstandsdegradation die zeitliche Degradationsrate für die einzelnen Zellen stark schwankt.

Zellen, die mit der schwachen Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden, steigen direkt nach dem Anfahren kurzfristig in ihrer Arbeitspunktstromdichte. Ab etwa 250 h Lastzeit sinkt allerdings auch hier die Stromdichte und Stromdichtedegradation tritt auf. In diesem Fall nimmt die Degradationsrate ab etwa 1000 h Laufzeit deutlich ab.

Wurden die Zellen mit einer Chromquelle aber bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ betrieben, kommt es ebenfalls zur Stromdichtedegradation. Während der ersten 500 – 1000 h Auslagerungszeit sinkt die Stromdichte deutlich ab. Anschließend bleibt sie im wesentlichen konstant. Unabhängig von der Chromquelle wird dabei das gleiche Degradationsniveau erreicht.

Im Gegensatz zur Widerstandsdegradation ist die Stromdichtedegradation bei Auslagerung ohne Dauerstromlast nicht vernachlässigbar klein.

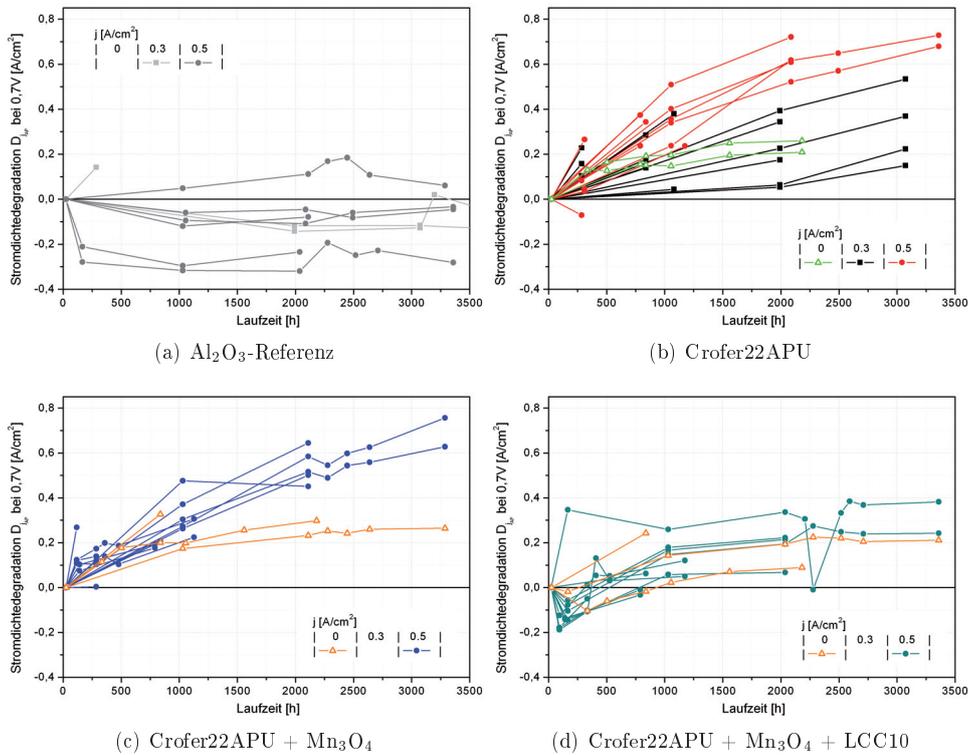


Abbildung 6.9: Stromdichtedegradation für die verschiedenen Chromquellen: (a) Al_2O_3 -Referenz, (b) unbeschichteter Crofer22APU, (c) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und (d) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10. Die verschiedenen Stromdichten sind indiziert.

6.2.2 Charakterisierung der Mikrostruktur

In diesem Abschnitt wird die Mikrostruktur der Kathode und des Stromsammlers nach der Langzeitauslagerung untersucht. Dabei wurden zwei Aspekte berücksichtigt: Erstens die allgemeine Veränderung der Kathoden- bzw. Stromsammlerstruktur im Vergleich zur Referenzzelle und zweitens das Auftreten von Fremdphasen, deren Ort und Menge in der Kathode oder im Stromsammler.

Veränderungen der Kathode

Ohne Chromquelle Abbildung 6.10 zeigt die natürliche Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung der Zellen für etwa 3000h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und 800°C ohne Chromquelle. Teilabbildung 6.10(a) zeigt das Gefüge einer Zelle für die im Rahmen der Qualitätssicherung der flächenspezifische Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur

gemessen wurde. Die effektive Stromlastzeit beträgt für diese Zelle 0 h. Insgesamt wurde diese Zelle aber etwa 15 h bei 500 – 900 °C ausgelagert.

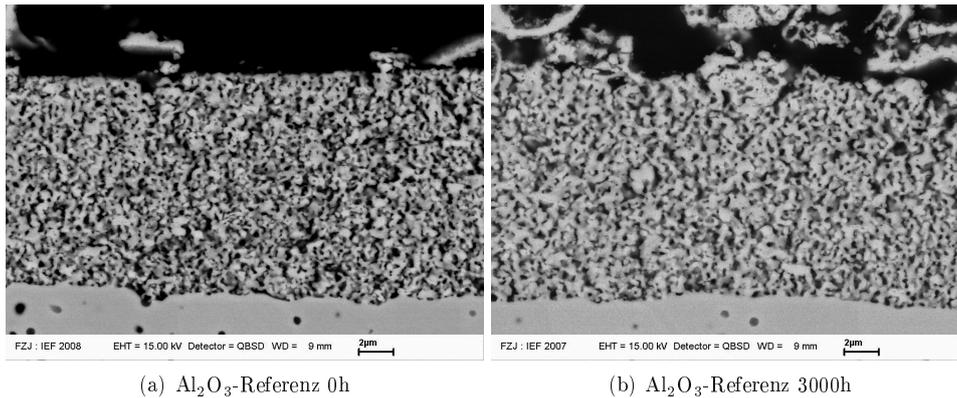


Abbildung 6.10: Rückstreuerelektronenbild (RE-Bild): Veränderung des Kathodengefüges ohne Chromquelle. (a) 0 h, (b) etwa 3000 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Das Gefüge beider Kathoden ist über die gesamte Breite sehr fein und gleichmäßig verteilt. Ebenso können keine Fremdphasen aufgrund von Materialkontrast identifiziert werden. Der Vergleich beider Kathoden miteinander lässt den Schluss zu, dass das Kathodengefüge über die Laufzeit von 3000 h etwas vergrößert. Diese Veränderung ist allerdings so gering, dass sie nur über eine statistische Auswertung der Partikelgröße zu beweisen wäre. Diese Vergrößerung ist in jedem Fall nicht lokal begrenzt, sondern gleichmäßig über die gesamte Kathode verteilt.

Die Partikeloberfläche der Kathode für Zellen, die ohne Chromquelle betrieben wurden, ist in Abbildung 6.11 für 0 h und über 3000 h Stromlastzeit dargestellt. In beiden Fällen ist die Oberfläche aller Partikel sehr glatt und gleichmäßig. Das Sekundärelektronenbild bietet keinen Materialkontrast, so dass man nicht zwischen LSM- und YSZ-Partikeln unterscheiden kann. Ebenso zeigt der Elektrolyt eine sehr glatte und gleichmäßige Oberfläche. Selbst nach 3000 h Lastzeit ist keine signifikante Veränderung der Oberfläche zu verzeichnen.

Chromquelle Crofer22APU Abbildung 6.12 zeigt die Kathoden von Zellen die mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden. Die Zeitpunkte der Stichproben sind dazu im Spannungsverlauf eingezeichnet und ermöglichen eine Bewertung der Degradationsphase der Zelle.

Für die kurze Laufzeit von 261 h sind nur minimale Veränderungen der Kathode im elektrolytnahen Bereich zu erkennen. Allgemein nehmen die mikrostrukturellen Veränderungen mit der Laufzeit deutlich zu. Allerdings können die Veränderungen zwischen einzelnen Zellen mit gleicher Laufzeit stark schwanken. Beispielsweise zeigt eine Zelle mit 1000 h Laufzeit kaum mikrostrukturelle Veränderungen während eine andere bei gleichen Betriebsbedingungen ein deutlich vergrößertes Band entlang des Elektrolyten aufweist.

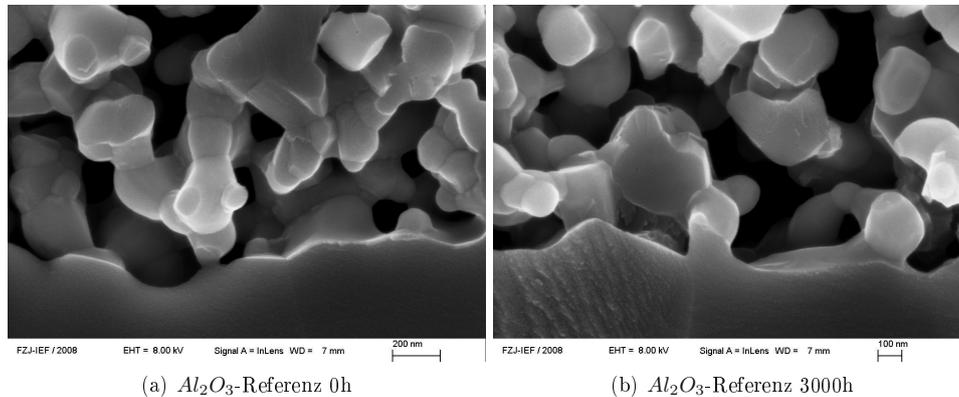


Abbildung 6.11: Sekundärelektronenbild (SE-Bild): Partikeloberfläche der Kathode ohne Chromquelle. (a) 0 h, (b) etwa 3000 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Dies spiegelt auch die starken Schwankungen im Degradationsverlauf der einzelnen Zellen wieder. Größere Bereiche der Kathodengefüge sind in Anhang A.1 aufgeführt.

Die Veränderung des Kathodengefüges bei Betrieb mit unbeschichtetem Crofer22APU als Chromquelle und einer Laststromdichte von $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ stellt Abbildung 6.13 dar. Im Spannungsverlauf (a) sind dabei die Degradationsphase der einzelnen Stichproben (b) – (f) markiert. Die Stichprobe mit 284 h Laufzeit befindet sich demnach gerade im Übergangsbereich zwischen schwacher und starker Degradation. Alle weiteren Stichproben liegen im Bereich starker Degradation.

Insgesamt nimmt die Vergrößerung der Kathode im elektrolytnahen Bereich mit der Laufzeit zu. Einzelne Kathodenpartikel wachsen und führen dadurch zu einer Porenvergrößerung. Schon nach 284 h Laufzeit sind dafür Ansätze zu erkennen, die aber spätestens nach 788 h deutlich ausgeprägt sind.

Gleichzeitig treten im elektrolytnahen Bereich Fremdphasen (im Materialkontrast dunkelgrau) auf. Nach 284 h können diese nur vereinzelt mit sehr geringer Ausdehnung und in direktem Kontakt zum Elektrolyten nachgewiesen werden. Mit der Laufzeit nimmt die Menge der Fremdphasen so zu, dass diese die vorhandenen Poren auffüllen. Nach 2000 h und 3000 h sind komplette Poren verstopft und nahezu die gesamte Grenzfläche zum Elektrolyten ist mit Fremdphasen gefüllt. Nach 3000 h Betriebszeit beobachtet man eine zusätzliche Fremdphase (im Materialkontrast weiß), die ebenfalls bevorzugt an der Grenzfläche zum Elektrolyten vorkommt.

EDX-Punktanalysen weisen für die grauen Fremdphasen sowohl Chrom als auch erhöhte Mangananteile im Vergleich zum LSM-Material nach. Abbildung 6.14 stellt dies beispielhaft für alle grauen Fremdphasen in der Kathode dar. Man kann also davon ausgehen, dass es sich um eine Chrom-Mangan-Verbindung handelt. Die weißen Fremdphasen wurden mit EDX-Punktanalyse als Platinablagerungen identifiziert. Im Gegensatz dazu traten bei Betrieb ohne Chromquelle zu keinem Zeitpunkt Platinphasen auf.

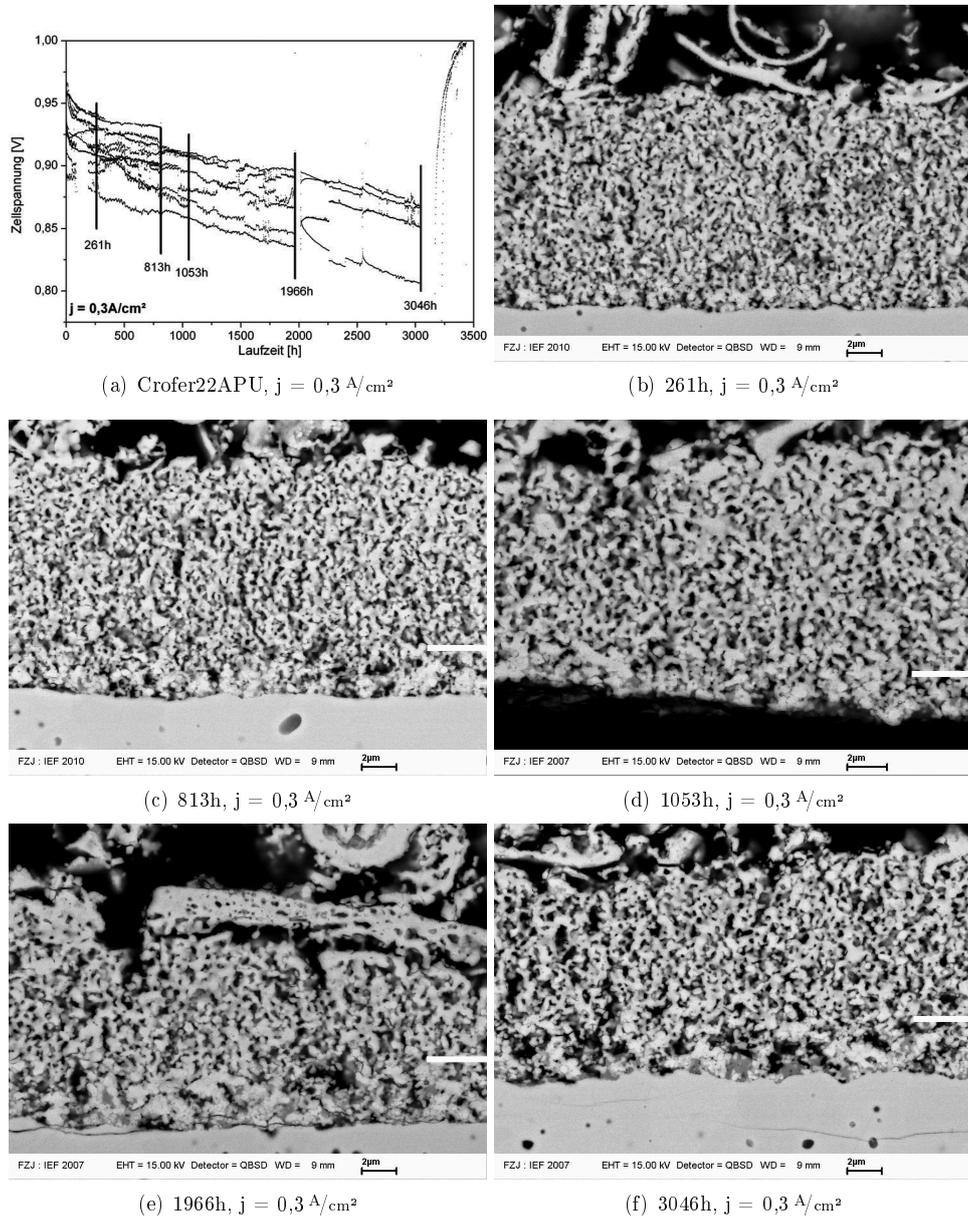


Abbildung 6.12: RE-Bild: Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle und $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ für verschiedene Laufzeiten. Der Spannungsverlauf in Teilbild (a) indiziert den Zeitpunkt innerhalb des Degradationsverlaufs für die einzelnen Kathodengefüge in den Teilbildern (b) – (f).

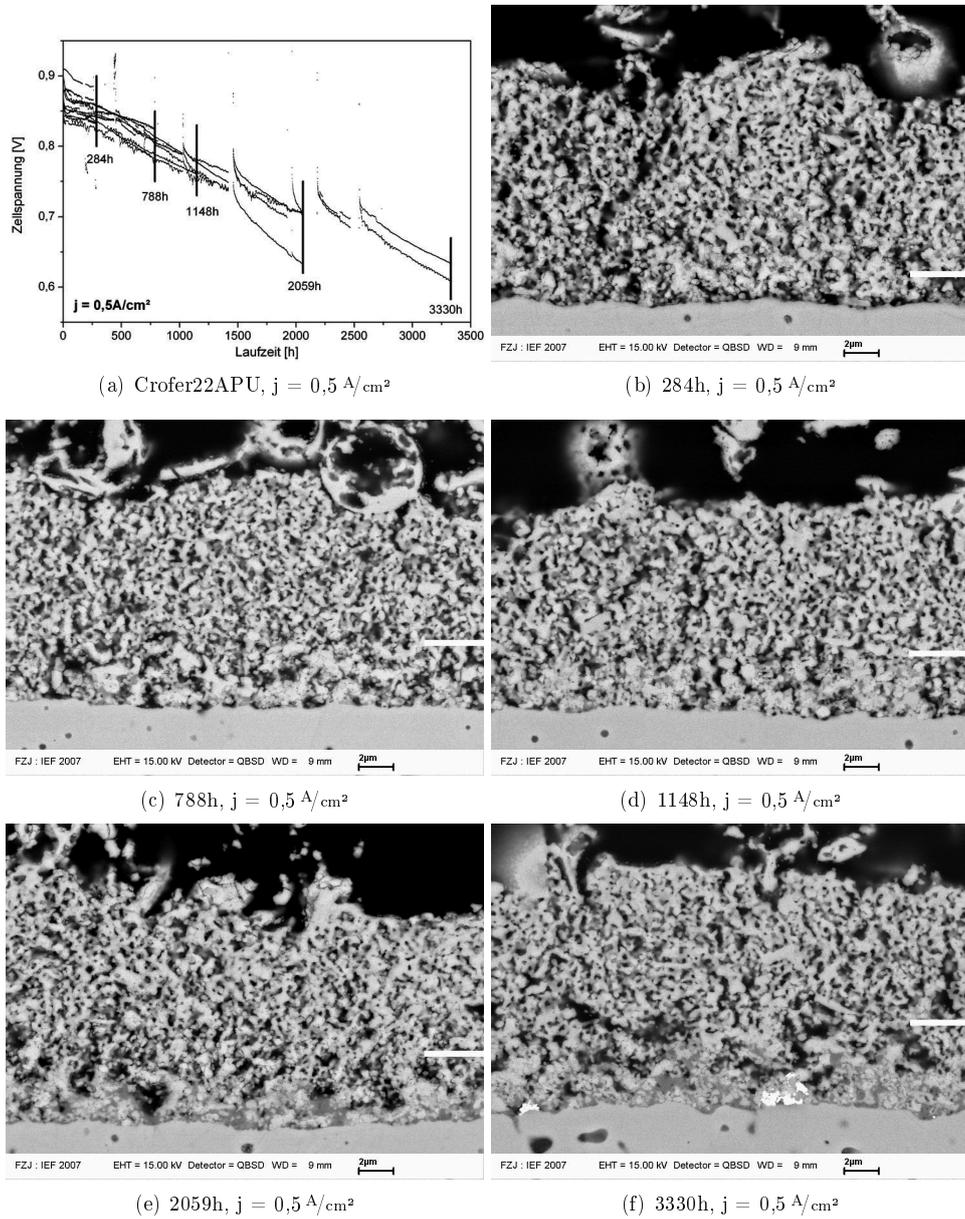


Abbildung 6.13: RE-Bild: Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für verschiedene Laufzeiten. Der Spannungsverlauf in Teilbild (a) indiziert den Zeitpunkt innerhalb des Degradationsverlaufs für die einzelnen Kathodengefüge in den Teilbildern (b) – (f).

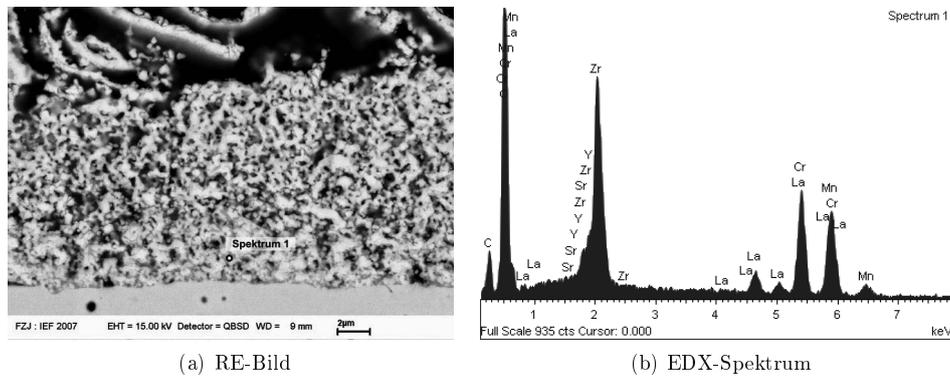


Abbildung 6.14: (a) RE-Bild: 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, Crofer22APU, (b) EDX-Spektrum der in (a) indizierte Stelle. Die Fremdphasen enthalten Chrom sowie erhöhte Mangananteile gegenüber der LSM Stöchiometrie.

Die Partikeloberfläche zweier Zellen, die mit unbeschichtetem Crofer22APU als Chromquelle und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Es werden die Oberfläche nach einer Betriebszeit von (a) 250 h und (b) 2000 h mit den Oberflächen der Referenz in Abbildung 6.11 auf Seite 87 verglichen. Nach der kurzen Laufzeit von 284 h ist die Partikeloberfläche sowie die Oberfläche des Elektrolyten noch größtenteils sehr glatt. Stellenweise wird die glatte Elektrolytoberfläche durch kleine Partikel unterbrochen. Nach über 2000 h Betriebszeit ist die gesamte Elektrolytoberfläche mit kleinen Partikeln bedeckt die ebenso auf der Oberfläche einzelner Kathodenpartikel zu finden sind. Das SE-Bild bietet keinen Materialkontrast, so dass man nicht zwischen LSM-, YSZ- und chromhaltigen Partikeln unterscheiden kann.

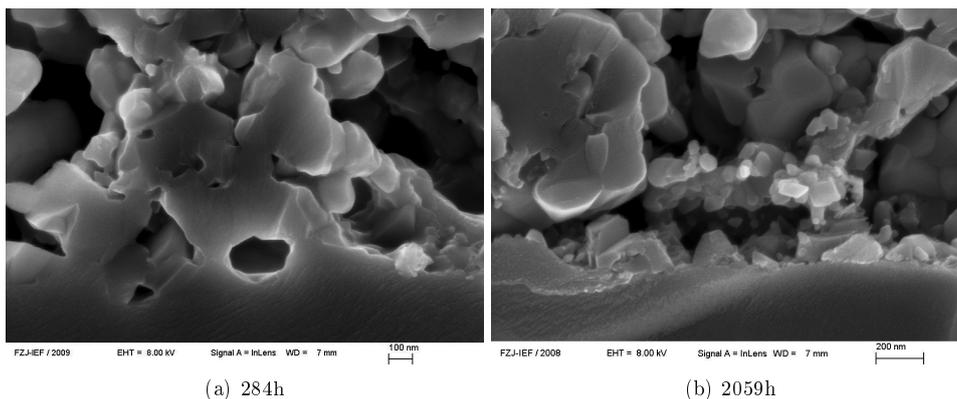


Abbildung 6.15: SE-Bild: Partikeloberfläche der Kathode nach Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und Crofer22APU als Chromquelle. (a) 284 h, (b) 2059 h.

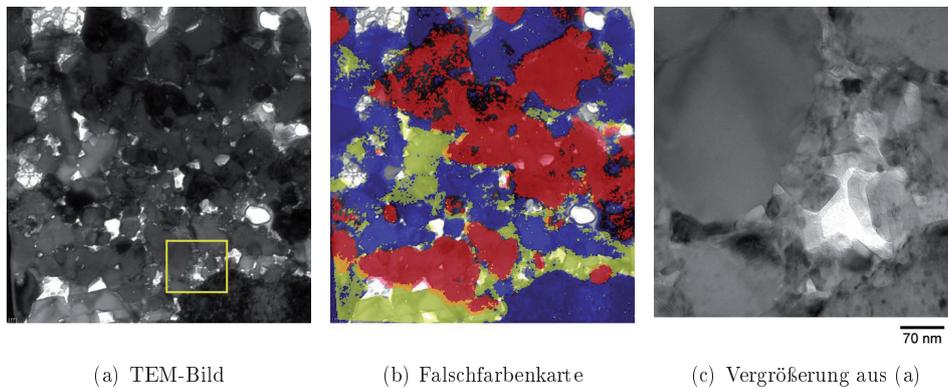


Abbildung 6.16: (a) TEM-Bild 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, Crofer22APU, (b) EELS-Falschfarbenkarte der Elemente Chrom (gelb), Lanthan (rot), YSZ (blau), (c) Vergrößerung des markierten Ausschnitts in (a).

Die Größe der chromhaltigen Partikel ist aber zu klein, um ihre Zusammensetzung mit REM-EDX oder TEM-EDX zu identifizieren. TEM-Aufnahmen der Kathode zeigen jedoch, dass sowohl LSM- als auch YSZ-Partikel mit diesen kleinen Partikeln bedeckt sind. Abbildung 6.16 zeigt die TEM-Aufnahme und die Falschfarbenkarte einer Kathode die 2000 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit einem unbeschichteten Crofer22APU betrieben wurde. Die Falschfarbenkarte ermöglicht die Identifizierung der einzelnen Materialien. Sie wurde über Schwellwertkorrektur und Einfärben aus den Einzelmappings der Elemente Chrom (gelb in der Falschfarbenkarte) und Lanthan (rot in der Falschfarbenkarte) erstellt, die mittels Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) erstellt wurden. Da das Elektronen-Energie-Verlust-Mapping für die beiden Elemente Yttrium und Strontium nicht empfindlich genug war, wurden die YSZ-Bereiche (blau in der Falschfarbenkarte) im Ausschlussverfahren markiert: Alle bereits mit Chrom oder Lanthan markierten Partikel wurden entfernt. Die verbleibenden Partikel sind YSZ.

Der markierte Ausschnitt in Abbildung 6.16(a) ist in Abbildung 6.16(c) vergrößert dargestellt. Der Vergleich mit der Falschfarbenkarte liefert Hinweise darauf, dass es sich bei diesen kleinen Partikeln um Chromablagerungen handelt. Das vollständige EELS-Mapping ist im Anhang B dargestellt und bestätigt noch einmal, dass die Chromablagerungen in der Kathode immer in Kombination mit Mangan auftreten.

Chromquelle: Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 Abbildung 6.17 zeigt die Veränderung des Kathodengefüges mit der Laufzeit für Zellen die mit einer mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ ausgelagert wurden. Auch hier sind die Zeitpunkte der verschiedenen Stichproben im Spannungsverlauf (a) markiert. Anhang A.2 zeigt die Kathodengefüge wiederum in einem größeren Bereich.

Die erste Stichprobe — nach 259 h — befindet sich etwa genau in der Mitte des Bereichs schwacher Degradation. Eine lokale Vergrößerung der Kathode ist noch nicht feststellbar.

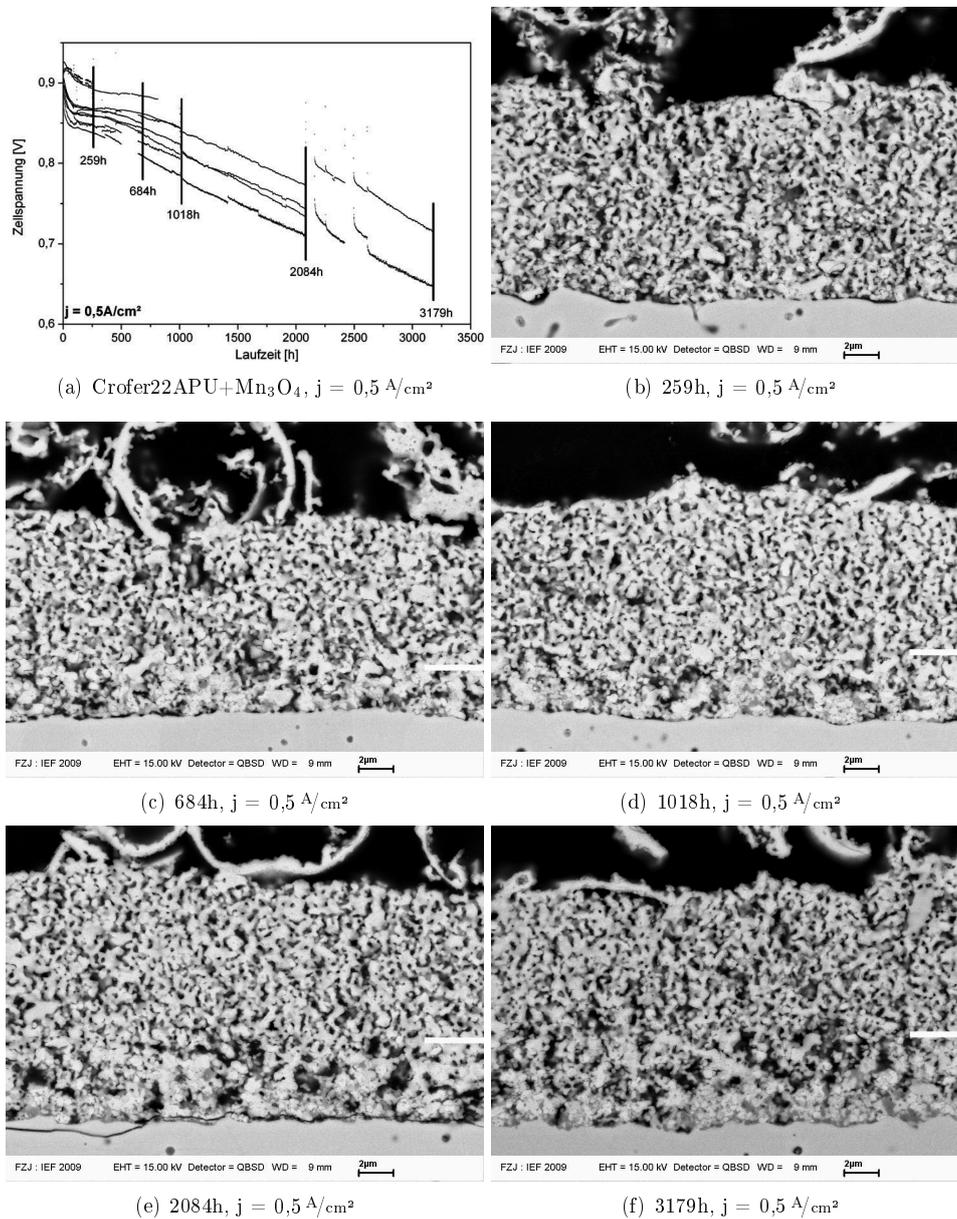


Abbildung 6.17: RE-Bild: Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit Crofer22APU beschichtet mit Mn₃O₄ als Chromquelle und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für verschiedene Laufzeiten. Der Spannungsverlauf in Teilbild (a) indiziert den Zeitpunkt innerhalb des Degradationsverlaufs für die einzelnen Kathodengefüge in den Teilbildern (b) – (f).

Ebenfalls können im RE-Bild keine Fremdphasen identifiziert werden. Trotzdem findet man durch sorgfältiges Suchen mit EDX-Punktanalysen kleine Bereiche in denen Chromverbindungen nachweisbar sind. Ab der Stichprobe mit 684 h Laufzeit tritt auch für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 eine mit der Laufzeit zunehmende Vergrößerung der Kathode kombiniert mit Chromablagerungen im elektrolytnahen Bereich auf.

Insgesamt verläuft die Vergrößerung der Kathode sehr ähnlich wie bei den Zellen mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle. Nach etwa 3000 h Laufzeit ist die Kathode qualitativ nicht ganz so stark mit Fremdphasen aufgefüllt. Auch hier findet man nach 3000 h Betriebszeit vereinzelt Platinablagerungen an der Grenzfläche zum Elektrolyten.

Chromquelle: Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10 Für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 zeigt Abbildung 6.18 die Veränderung des Kathodengefüges mit der Laufzeit. Die Degradationsphase der Stichprobe kann wiederum aus dem Spannungsverlauf (a) abgelesen werden. Anhang A.3 zeigt die Kathodengefüge in einem größeren Bereich für alle Stichproben.

Zum Zeitpunkt der ersten Stichprobe (309 h) befinden sich alle Zellen noch im Einfahrbereich der Spannung und die letzte Stichprobe nach 3333 h befindet sich im Spannungsverlauf noch im Bereich schwacher Degradation. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Chromquellen zeigt erst die letzte Stichprobe mit über 3300 h Betriebszeit eine deutliche Vergrößerung der Kathode und Chromablagerungen im elektrolytnahen Bereich. In allen anderen Stichproben ist keine Veränderung der Kathode gegenüber der Referenz und nur vereinzelt die Existenz von Fremdphasen zu beobachten.

Auslagerung ohne Dauerstromlast Abbildung 6.19 zeigt stellvertretend für alle Chromquellen den Vergleich zweier Zellen die sich in ihren Betriebsbedingungen lediglich in der Laststromdichte unterscheiden. Eine Zelle wurde ohne Dauerlast ausgelagert (a), und die andere bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ (b). Die Laufzeit der dargestellten Zellen betrug 3179 h. Es wurde eine mit Mn_3O_4 beschichtete Crofer22APU-Chromquelle verwendet.

Während die Zelle, die dauerhaft mit Stromlast ausgelagert wurde, starke Vergrößerungen und Chromablagerungen im elektrolytnahen Bereich der Kathode aufweist, blieb das Gefüge der Kathode, welche ohne Dauerstromlast ausgelagert wurde, über die gesamte Kathode fein verteilt. Im Vergleich zur Referenz in Abbildung 6.10(b) kann für die Kathoden, die ohne Stromlast ausgelagert wurden, kein Unterschied festgestellt werden. Ebenfalls können keine Fremdphasen im Gefüge nachgewiesen werden. Zellen, die mit einer der anderen beiden Chromquellen ausgelagert wurden, zeigen den gleichen Effekt.

Veränderungen des Stromsammlers

Neben Chromablagerung in der Kathode treten auch Fremdphasen im Stromsammel auf. Bei der Herstellung der Siebdruckpaste für den Stromsammel wird das sprühgetrocknete LSM-Pulver nicht vorher gemahlen. Während des Mischprozesses des Pulvers mit den Bindern im Dreiwalzenstuhl werden die hohlen LSM-Kugeln zerdrückt. Dies führt nach dem Siebdrucken zu einem sehr unregelmäßigen Gefüge des Stromsammlers mit zum Teil

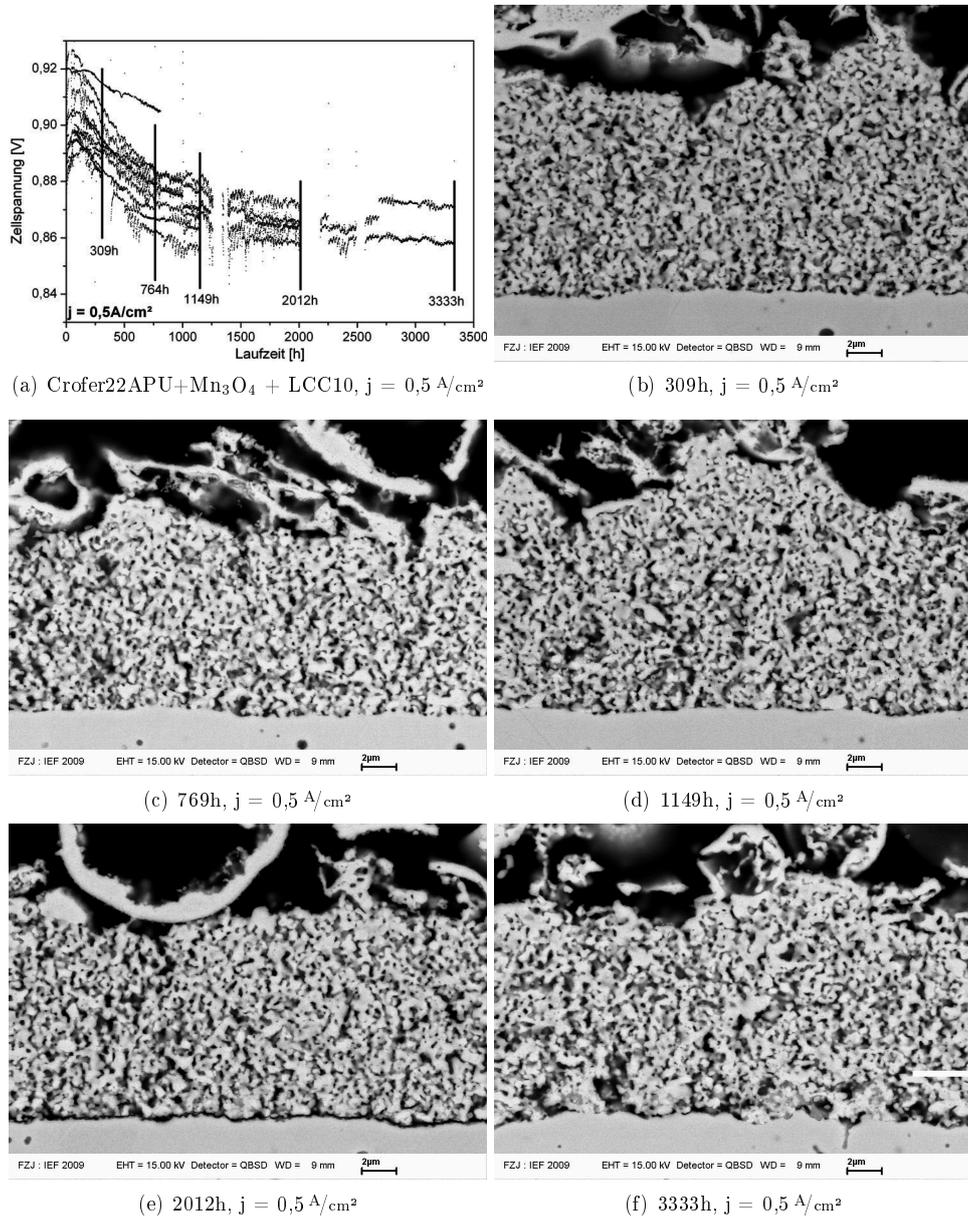


Abbildung 6.18: RE-Bild: Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit Crofer22APU beschichtet mit Mn₃O₄ und LCC10 als Chromquelle und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für verschiedene Laufzeiten. Der Spannungsverlauf in Teilbild (a) indiziert den Zeitpunkt innerhalb des Degradationsverlaufs für die einzelnen Kathodengefüge in den Teilbildern (b) – (f).

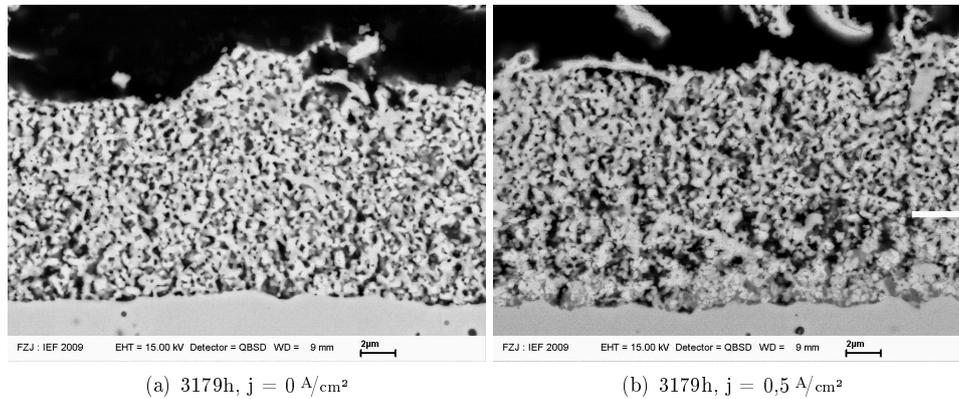


Abbildung 6.19: RE-Bild: Kathodengefüge zweier Zellen nach Betrieb mit gleicher Laufzeit und Chromquelle bei (a) $j = 0 \text{ A/cm}^2$ und (b) $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

noch intakten LSM-Hohlkugeln und vielen LSM-Bruchschalen. Dies erschwert den Vergleich der Gefügestruktur des Stromsammlers verschiedener Zellen und es lassen sich nur sehr auffällige Strukturveränderungen erkennen.

Insgesamt wurden in allen untersuchten Zellen Fremdphasen im Stromsammlergefüge gefunden — unabhängig von der Chromquelle oder der Laststromdichte.

Wurde die Zelle ohne Chromquelle ausgelagert, zeigt die EDX-Punktanalyse, dass es sich bei diesen Fremdphasen um reines Manganoxid handelt. Abbildung 6.20 zeigt den Stromsammler einer Zelle, die etwa 3000 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ aber ohne Chromquelle betrieben wurde. Das RE-Bild zeigt deutlichen Materialkontrast und die EDX-Analyse der Fremdphase enthält lediglich die Elemente Mangan und Sauerstoff.

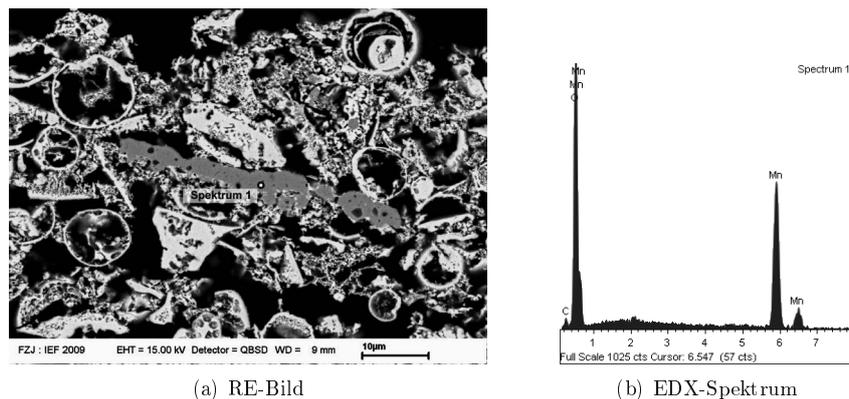


Abbildung 6.20: (a) RE-Bild:Stromsammler nach etwa 3000 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, ohne Chromquelle. (b) EDX-Spektrum der in (a) indizierte Stelle.

Die Größe der Fremdphasen kann in ein und der gleichen Zelle zwischen mehreren Mikrometern und einigen Nanometern variieren. Ebenso ist die Verteilung über den gesamten Stromsammler ungleichmäßig.

Wurden die Zellen mit einer Chromquelle ausgelagert, so findet man statt reinen Manganoxidphasen, Fremdphasen die sowohl Chrom als auch Mangan enthalten. Dies ist in Abbildung 6.21 für die drei Chromquellen dargestellt.

Da die Fremdphase in Abbildung 6.21(a) für die unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle kleiner als die laterale Auflösung der EDX-Punktanalyse ist, wird im EDX-Spektrum auch Lanthan und Strontium des benachbarten LSM nachgewiesen. Auch bei Verwendung der mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle enthalten die Fremdphasen des Stromsammlers Chrom und Mangan, wie die Abbildung 6.21(c) und (d) für eine Zelle mit > 3000 h Laufzeit bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ zeigen.

Bei Zellen, die mit einer schwachen Chromquelle — Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10 — betrieben wurden, konnte mittels REM-EDX in keiner der Fremdphasen im Stromsammler Chrom nachgewiesen werden. Die Abbildungen 6.21(e) und (f) stellen beispielhaft den Stromsammler und das EDX-Spektrum einer Fremdphase nach 3000 h Auslagerung bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und einer schwachen Chromquelle dar.

Auch bei Verwendung der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle kam es bei sehr kurzen Laufzeiten vor, dass in einigen Fremdphasen kein Chrom nachweisbar war, während benachbarte Fremdphasen Chrom enthielten. Abbildung 6.22 zeigt dies an dem Stromsammler einer Zelle die 284 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle betrieben wurde. Das bedeutet nicht zwingend, dass diese Fremdphasen kein Chrom enthalten, sondern dass der Anteil unter der Nachweisgrenze von 3% lag.

Auch Zellen die ohne Dauerstromlast aber mit Chromquelle ausgelagert wurden, besitzen chromhaltige Fremdphasen im Stromsammler.

Das Chrom:Mangan-Verhältnis

Insbesondere in der Kathode ist die Größe der Fremdphasenpartikel kleiner als die laterale Auflösung des REM-EDX-Punktes. Deshalb werden immer auch Bereiche außerhalb der Fremdphasen analysiert, die die Zusammensetzung verfälschen können.

Um die Zusammensetzung dieser Partikel genauer bestimmen zu können, wurden sie mit Hilfe von TEM-EDX untersucht. Ebenso wurde die Zusammensetzung der Fremdphasen im Stromsammler mit TEM-EDX untersucht. Für die TEM-Untersuchung wurde eine Zelle, die 2059 h mit unbeschichtetem Crofer22APU als Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurde, ausgewählt.

Abbildung 6.23 zeigt jeweils einen Ausschnitt aus den Lamellen die aus (a) der Kathode bzw. (b) dem Stromsammler präpariert wurden. Darin sind die einzelnen Messstellen indiziert, an welchen die Zusammensetzung der chromhaltigen Partikel bestimmt wurde. Das in Abbildung 6.24 aufgeführte EDX-Spektrum des in Abbildung 6.23(a) indizierten Partikels aus der Kathode zeigt, dass auch die Chromverbindungen in der Kathode Chrom und Mangan enthalten, aber die anderen Elemente des LSM — Lanthan und Strontium — in diesen Partikeln nicht vorkommen. Bei dem Nachweis von Kupfer im EDX-Spektrum handelt es sich um Artefakte des Kupfergrids an das die Probe angeheftet ist.

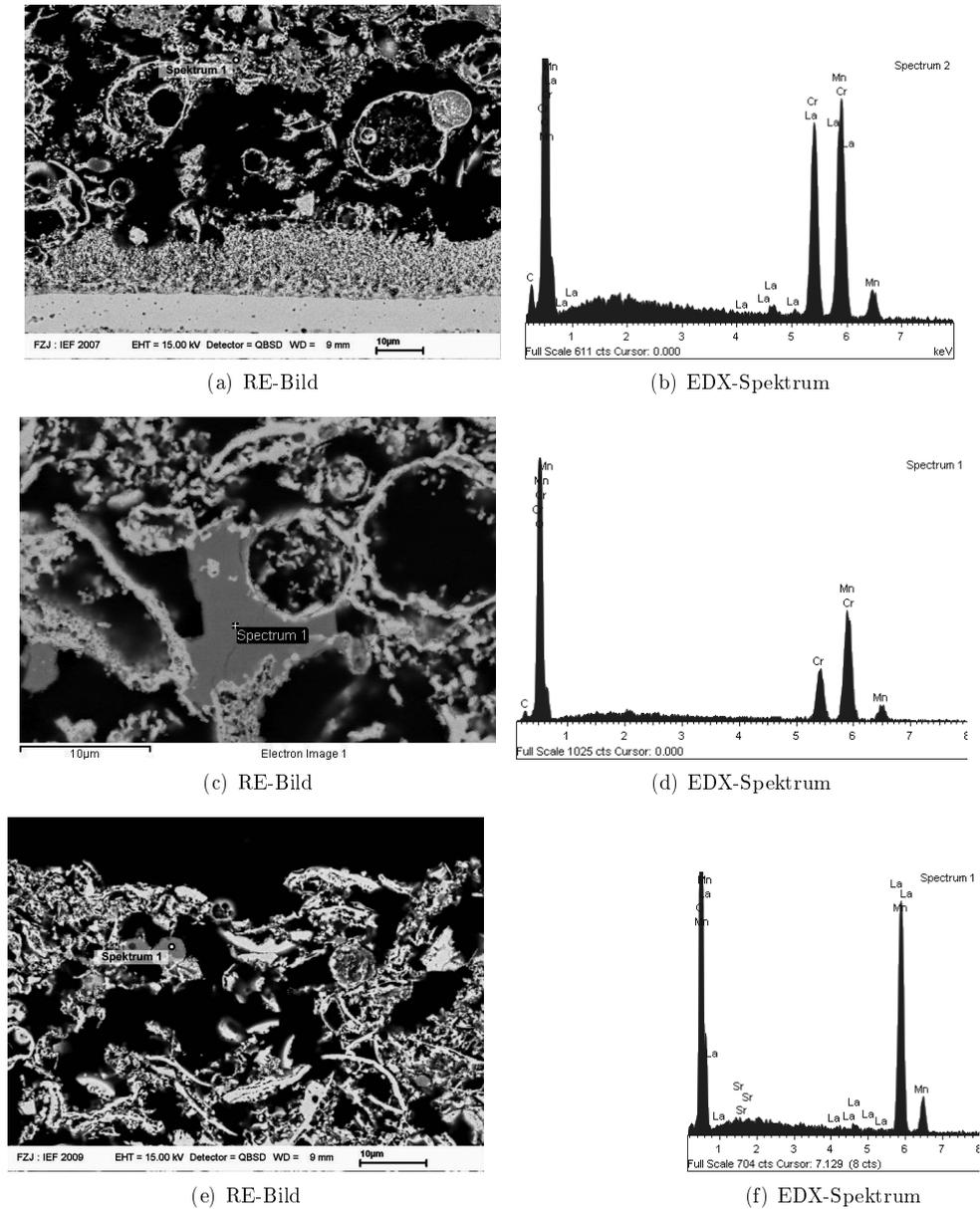


Abbildung 6.21: EDX-Analysen von Fremdphasen im Stromsammeler nach etwa 3000 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$. (a), (b) Crofer22APU, (c), (d) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 , (e), (f) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10.

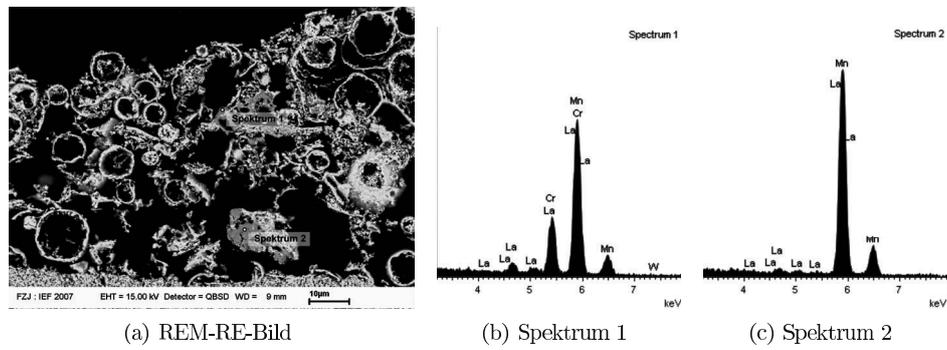


Abbildung 6.22: (a) RE-Bild: Stromsammler nach 284 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, Crofer22APU, (b), (c) EDX-Spektren der in (a) indizierten Fremdphasen.

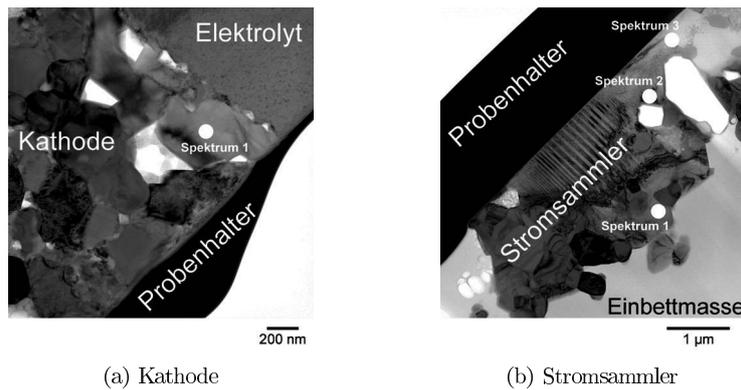


Abbildung 6.23: Übersicht der TEM-EDX Punktanalysen in den Lamellen der Kathode und des Stromsammlers.

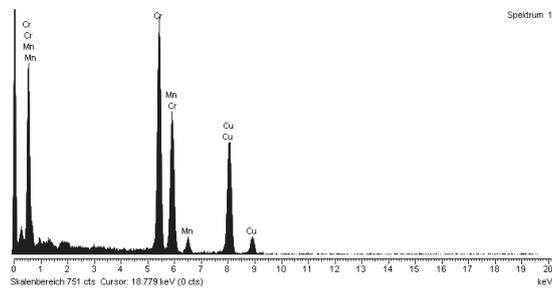


Abbildung 6.24: TEM-EDX Punktanalyse des in Abbildung 6.23(a) indizierten Partikels.

Tabelle 6.5: Cr:Mn-Verhältnis der EDX-Punktanalysen aus Abbildung 6.23.

Spektren-Nr.	Kathode		Stromsammler	
	Gewichtsprozent		Gewichtsprozent	
	Chrom	Mangan	Chrom	Mangan
1	66	34	39	61
2			37	63
3			34	66

Aus den Peakverhältnissen der einzelnen Elemente lässt sich dann die Zusammensetzung bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. In der Kathode liegt das Cr:Mn-Verhältnis bei 2:1 während es im Stromsammler tendenziell bei 1:2 liegt.

Strukturaufklärung

Bisher konnte jeweils nur die Zusammensetzung der Chrom-Mangan-Ablagerungen festgestellt werden. Mit den bisher beschriebenen Untersuchungen konnte jedoch nicht die Kristallstruktur der Verbindung ermittelt werden. Es wird angenommen, dass es sich bei dieser Verbindung um einen Chrom-Mangan-Spinell handelt.

Die tatsächliche Kristallstruktur der Ablagerungen ist schwierig zu bestimmen, da die Fremdphasenanteile im Vergleich zu den LSM- und YSZ-Hauptphasen sehr gering sind. Für eine röntgenographische Untersuchung kommt erschwerend hinzu, dass die Hauptreflexe des Spinells sehr nah an einigen Reflexen des LSM bzw. des YSZ liegen. Weiterhin ist die Informationstiefe der Röntgenquelle zu berücksichtigen, die bei etwa 15 μm liegt. Das heißt, eine einfache Untersuchung der Zelle würde nur Rückschlüsse auf den Stromsammler erlauben, da dieser etwa 50 μm dick ist. Um die Phasen der Kathode zu untersuchen, muss zuvor der Stromsammler mechanisch entfernt werden.

Es wurden sowohl die Oberfläche der Zelle als auch die Rückstände auf den Zellen nach dem Lösen des LSM in Salzsäure mittels XRD untersucht. In beiden Fällen konnten sehr breite und flache Reflexe eines Chrom-Mangan-Spinells nachgewiesen werden, die in ihrer Intensität allerdings so schwach sind, dass sie als Strukturnachweis nicht stichhaltig sind. Eine Strukturaufklärung wäre auch über das Elektronenbeugungsbild des TEM möglich. Die verwendeten TEM-Proben konnten aufgrund ihrer porösen Struktur jedoch nicht so dünn präpariert werden, dass einzelne Atome auflösbar waren.

6.2.3 Chromverteilung über die Zelle

Chromverteilung in der Kathode

Der Vergleich der REM-Bilder zeigt, dass die mikrostrukturell veränderte Zone in etwa mit der Verteilung der Chromablagerung korreliert. Um dies genauer zu bestimmen, wurde die Chromverteilung in der Kathode für zwei Zellen, die mit gleicher Stromdichte und Chromquelle aber unterschiedlicher Laufzeit betrieben wurden, untersucht.

Da sich die Lage eines Lanthanpeaks im energiedispersiven EDX-Spektrum mit der Lage des Hauptchrompeaks deckt, wurde die Chromverteilung mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (WDX) untersucht, bei dem die beiden Peaks besser getrennt werden können.

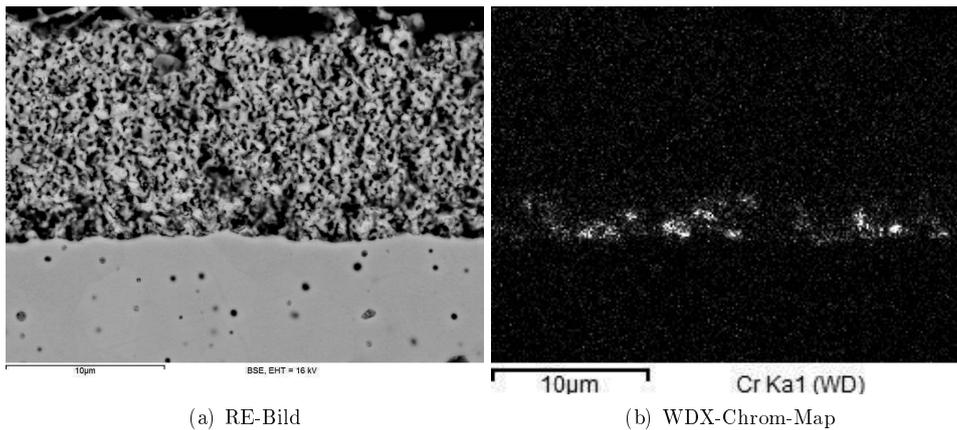


Abbildung 6.25: Chromverteilung über die Kathode nach 284 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, Crofer22APU, (a) RE-Bild, (b) WDX-Chromverteilung.

Abbildung 6.25 zeigt die Chromverteilung in einer Kathode, die 284 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle betrieben wurde. In Summe werden so auch Chromablagerungen nachgewiesen, die durch Materialkontrast allein nicht zu erkennen sind. Analog zeigt Abbildung 6.26 die Kathode und die Chromverteilung einer Kathode die 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle betrieben wurde. Mittelt man die Intensität der Chromverteilung über die ganze Breite erhält man ein Intensitätsprofil. Nach Abziehen des Untergrundes und Verschiebung der Tiefenskala, so dass die Grenzfläche des Elektrolyten bei $x = 0$ liegt, kann man die Chromverteilung verschiedener Elementverteilungen miteinander vergleichen.

Abbildung 6.27 zeigt die Chromintensitätsprofile über die Kathode für beide Laufzeiten im Vergleich. Für jede der Proben wurden zwei Chromverteilungen angefertigt, wobei die Breite des untersuchten Kathodenquerschnitts jeweils angegeben ist. Die beiden Chromverteilungen einer Probe stimmen dabei gut überein.

Nach 284 h Laufzeit bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle beträgt die Breite der Chromablagerungen etwa $4 \mu\text{m}$ mit einer relativ flachen Intensitätsverteilung. Bei gleichen Betriebsbedingungen aber 2059 h Laufzeit beträgt die Breite der Chromablagerungen etwa $5 \mu\text{m}$. Die Intensitätsverteilung ist dagegen deutlich steiler.

Das heißt, die Chromablagerungstiefe in der Kathode ändert sich in dem Zeitraum zwischen 284 h und 2059 h nicht wesentlich. Die Nutzungstiefe der Kathode wird vielmehr mit Chrom aufgefüllt. Auch für das RE-Bild der Kathode lässt sich ein Intensitätsprofil erstellen. Dabei wird die mittlere Intensität einer Bildzeile ermittelt. Für eine homogen und fein verteilte, poröse LSM-Kathode müsste die mittlere Intensität über die gesamte

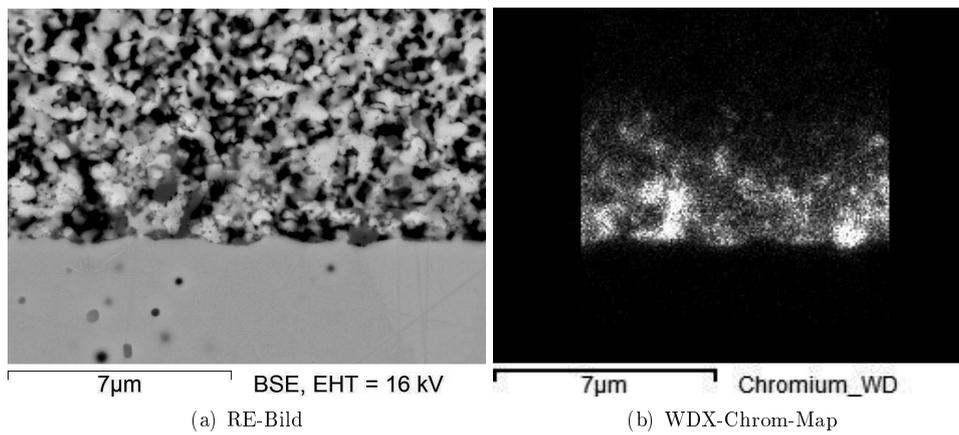


Abbildung 6.26: Chromverteilung über die Kathode nach 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, Crofer22APU, (a) RE-Bild, (b) WDX-Chromverteilung.

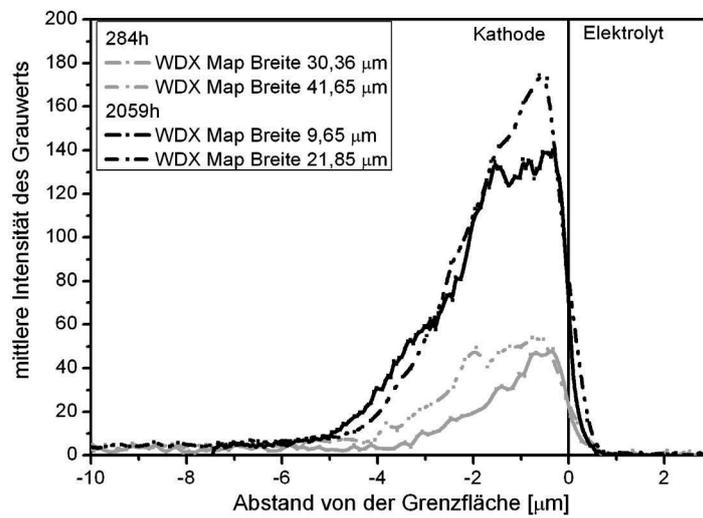


Abbildung 6.27: Chromverteilung über die Kathode nach verschiedenen Laufzeiten bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit unbeschichtetem Crofer22APU.

Kathode konstant sein. Nimmt die Porosität graduell zu, sinkt die mittlere Intensität. Das Auftreten von Fremdphasen, die die Poren auffüllen, bewirkt wiederum eine Zunahme der mittleren Intensität. Abbildung 6.28 zeigt das RE-Bild einer Kathode, die mit

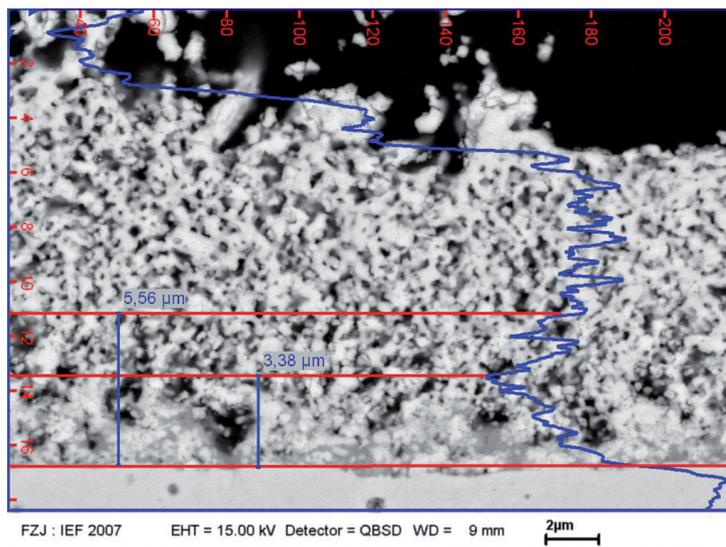


Abbildung 6.28: Intensitätsprofil der Kathode als Maß für die lokale Vergrößerung. RE-Bild und mittlere Intensität. Crofer22APU, $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, 2059 h.

unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle und $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für 2059 h betrieben wurde. Hierbei handelt es sich um dieselbe Zelle, an der auch die Chromverteilung mittels WDX-Mapping nach der Langzeitauslagerung untersucht wurde. In das RE-Bild ist die Verteilung der mittleren Intensität aufgetragen. Im Bereich des Stromsammlers ist die mittlere Intensität infolge der hohen Porosität sehr gering. In der Kathode nimmt die mittlere Intensität zu und bleibt in der oberen Hälfte der Kathode konstant. Dann sinkt die mittlere Intensität und erreicht ein Minimum. Durch das Auftreten von Fremdphasen, die die Poren auffüllen, steigt die mittlere Intensität wieder. Die Ebene der Kathode, in der die mittlere Intensität zu sinken beginnt, markiert dabei die Breite der vergrößerten Zone in der Kathode. Aufgrund der Streuung ist dieser Punkt nicht genau bestimmbar. In jedem Fall ist die vergrößerte Zone breiter als $3,4 \text{ µm}$ und schmaler als $5,6 \text{ µm}$ und liegt damit im Bereich der Ablagerungstiefe der Chromspezies.

Chromtiefenprofil

Da die Chromablagerungen im Stromsammler sehr ungleichmäßig verteilt sind, lässt sich die Verteilung über die gesamte Zelle grafisch nicht abschätzen. Stattdessen wurden mittels Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) Chromtiefenprofile erstellt, die eine Verteilung der Chromspezies über Stromsammler und Kathode im Vergleich erlauben.

Die Glimmentladungsspektroskopie-Messungen wurden von der Firma Spektruma in Hof durchgeführt.

Die Auswertung der Signale erlaubt es den Bereich der Kathode im Tiefenprofil abzuschätzen. Die dafür nötige Signalaufbereitung ist in Anhang C erläutert.

Abbildung 6.29 zeigt zunächst die Zeitabhängigkeit des Chromtiefenprofils für die Laststromdichte $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ und eine unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle. Es werden die Laufzeiten (a) 250 h, (b) 1000 h und (c) 3000 h gezeigt. Der Bereich der Kathode ist grau markiert.

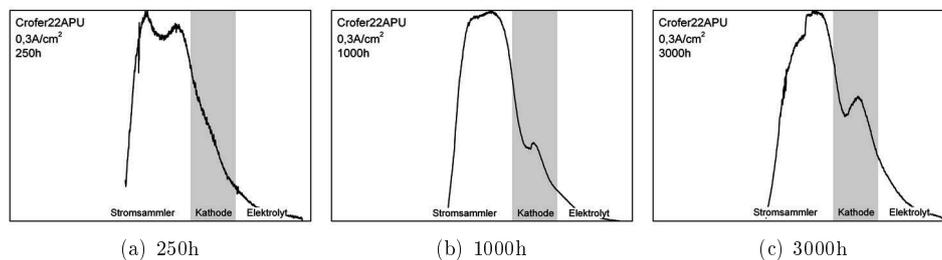


Abbildung 6.29: Abhängigkeit des Chromtiefenprofils von der Laufzeit. Crofer22APU, $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$. (a) 250 h, (b) 1000 h, (c) 3000 h.

Das Chromtiefenprofil erstreckt sich dabei sowohl über den Stromsammelr als auch die Kathode. Im Stromsammelr befindet sich ein sehr breiter nahezu gleichmäßiger Verlauf der Chromintensität der im Übergang zur Kathode stark abnimmt.

Im Bereich der Kathode nimmt die Chromintensität noch einmal zu. Für die kurze Laufzeit von 250 h ist dies nur als Schulter ausgeprägt. Für 1000 h und 3000 h Laufzeit kann man einen deutlichen Peak erkennen. Die Tatsache, dass die Intensität des Chromtiefenprofils erst deutlich absinkt bevor sie im Bereich der Kathode wieder ansteigt liegt darin begründet, dass hauptsächlich der elektrolytnahe Bereich der Kathode Chrom enthält.

Den Einfluss der Chromquelle auf das Chromtiefenprofil zeigt Abbildung 6.30 am Beispiel der Laststromdichte $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und 1000 h Laufzeit. Während die Zelle mit unbeschichtetem Crofer22APU (a) im Vergleich zum Stromsammelr einen ausgeprägten Chromanteil in der Kathode aufweist, nimmt der Anteil in der Kathode mit jeder Beschichtung weiter ab. Bei der Mn_3O_4 -LCC10 Doppelschicht auf der Crofer22APU-Chromquelle ist so lediglich noch eine Schulter im Bereich der Kathode des Chromtiefenprofils zu erkennen.

Abbildung 6.31 zeigt den Einfluss der Laststromdichte auf das Chromtiefenprofil für den Betrieb mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle für 250 h Laufzeit. Für die Laststromdichte $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ bildet sich im Bereich der Kathode allenfalls eine Schulter aus, während bei Betrieb mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ nach 250 h schon ein vollständiger Peak im Chromtiefenprofil vorhanden ist. Auch für alle weiteren Laufzeiten ist der Chromanteil in der Kathode bei Betrieb mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ immer stärker ausgeprägt als bei Zellen, die mit $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ liefen. Alle gemessenen Chromtiefenprofile sind im Anhang C aufgeführt.

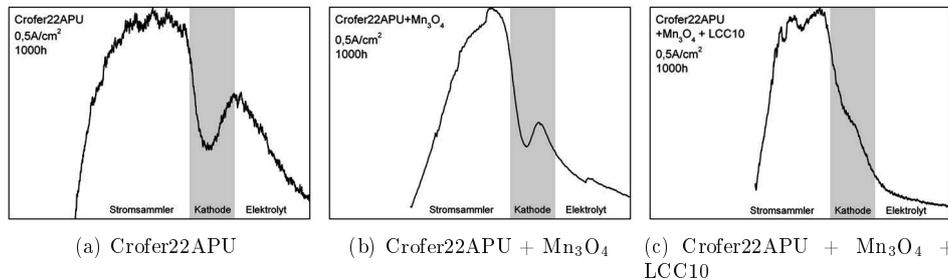
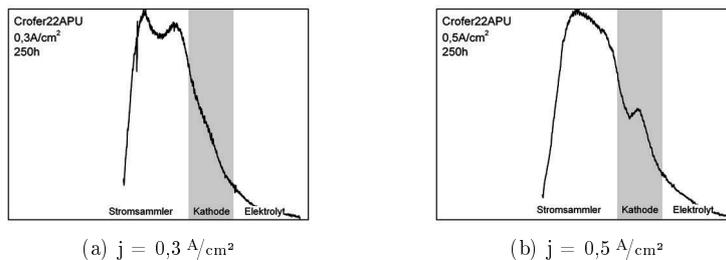


Abbildung 6.30: Abhängigkeit des Chromtiefenprofils von der Chromquelle.

$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, 1000 h Laufzeit (a) Crofer22APU, (b) Crofer22APU + Mn₃O₄ und (c) Crofer22APU + Mn₃O₄ + LCC10.

Abbildung 6.31: Abhängigkeit des Chromtiefenprofils von der Stromdichte. Crofer22APU, 250 h Laufzeit. (a) $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ und (b) $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

6.2.4 Chromgehalt

Gesamtchromgehalt

Der Gesamtchromgehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit ist in Abbildung 6.32 für die verschiedenen Chromquellen dargestellt. Da es bei der Beschichtung mit LCC10 auch zu einer Wechselwirkung mit Kupfer kommt, wird für diese Chromquelle auch der Kupfergehalt angegeben. Es ist ebenfalls zu beachten, dass für die Beschichtung des Crofer22APU mit Mn₃O₄ und LCC10 ein kleinerer Achsenbereich des Chromgehalts gezeigt wird.

Für alle Chromquellen nimmt der Chrom- bzw. der Kupfergehalt mit der Laufzeit zu. Nach einer Betriebszeit von etwa 1000 h flacht der Anstieg stark ab. Es konnte dabei allerdings nicht festgestellt werden, ob ein Sättigungsniveau angestrebt wird.

Der höchste Chromgehalt wird mit der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle erreicht. Die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn₃O₄ verursacht während der ersten 1000 h Betriebszeit nahezu den gleichen Chromgehalt wie die unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle, flacht danach aber stärker ab und erreicht nach 3000 h Laufzeit einen deutlich niedrigeren Chromgehalt als der unbeschichtete Crofer22APU bei gleicher Laststromdichte. Wurde die Crofer22APU-Chromquelle mit Mn₃O₄ und LCC10

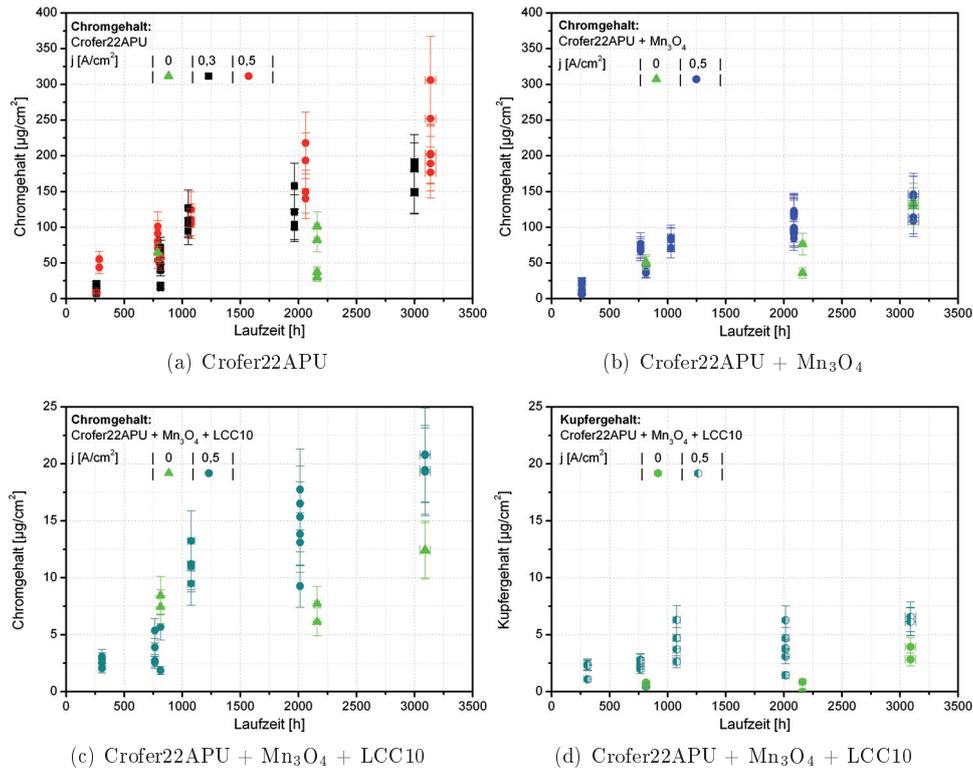


Abbildung 6.32: Chrom- und Kupfergehalt für die verschiedenen Chromquellen: (a) unbeschichteter Crofer22APU, (b) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und (c) und (d) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10. Die verschiedenen Stromdichten sind indiziert.

beschichtet, liegen die Chromgehalte in der Zelle etwa eine Größenordnung unterhalb derer der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle. Der Kupfergehalt in diesen Zellen liegt ungefähr bei der Hälfte des Chromgehalts.

Abhängigkeit von der Laststromdichte Aufgrund der starken Streuung des Chromgehalts über mehrere Zellen mit gleichen Betriebsbedingungen ist es schwierig, den Einfluss der Laststromdichte von der Streuung zu trennen.

Vergleicht man den Verlauf des Chromgehalts für die beiden Laststromdichten nach Betrieb mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle, kann für die ersten 1000 h kein Unterschied festgestellt werden. Ab 2000 h Laufzeit liegen die Chromgehalte der Zellen, die bei $j = 0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$ betrieben wurden, eine halbe Streubreite tiefer als jene, die mit $j = 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ betrieben wurden.

Die Zellen, die bei $j = 0 \text{ A}/\text{cm}^2$ ausgelagert wurden, besitzen nach 750 h Laufzeit vergleichba-

re Chromgehalte wie die Zellen, die bei gleicher Chromquelle mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden. Nach 2000 h Laufzeit liegen die Chromgehalte der Zellen, die ohne Stromlast betrieben wurden, deutlich unter denen, die bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ liefen. Für die unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle ist dies eine Streubreite. Nach 3000 h Laufzeit bleibt der Chromgehalt der Zelle, die bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ mit einer mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle betrieben wurde, deutlich unterhalb der Zellen, die mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ liefen. Allerdings hat die Zelle, die mit einer nur mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ lief, den gleichen Chromgehalt wie Zellen bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Wenn es also einen Einfluss der Stromdichte auf den Chromgehalt gibt, ist er sehr gering und kommt erst bei längeren Laufzeiten zum Tragen.

Rückstände auf den Zellen

Bei der nasschemischen Bestimmung kann der Chromgehalt des Stromsammlers nicht von dem der Kathode getrennt werden, da beide Schichten gleichzeitig gelöst werden. Die Zellen, die mit der HCl-Methode behandelt wurden, zeigen aber Chromrückstände innerhalb des YSZ-Gerüsts, die in jedem Fall der Kathode zuzuschreiben sind. Dies ist nicht der echte Chromgehalt in der Kathode, da immer auch ein Teil in Lösung geht. Die Chromrückstände geben aber einen Anhaltspunkt dafür, wieviel Chrom sich ursprünglich in der Kathode befunden hat. Lösungsversuche von Chrom-Mangan-Spinellen in Salzsäure werden in Kapitel 7.2 diskutiert.

Abbildung 6.33 zeigt die Chrom- und Kupferrückstände auf den Zellresten nach dem Ablösen der Kathode in HCl. Auch die Menge der Rückstände auf den Zellen nehmen mit der Laufzeit zu. Insgesamt tragen die Rückstände maximal ein Drittel zum Gesamtchromgehalt bei. Der Einfluss der Chromquelle wird hier wie auch beim Gesamtchromgehalt wiedergegeben. Der Einfluss der Laststromdichte tritt jedoch deutlicher hervor: Nach 750 h Lastzeit besitzen die Zellen, die mit gleicher Chromquelle betrieben wurden unabhängig von der Stromdichte gleich viel Chromrückstände. Aber nach 2000 h und 3000 h liegen die Zellen, die bei $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ oder $j = 0 \text{ A/cm}^2$ ausgelagert wurden, mit ihrem Chromgehalt deutlich außerhalb der Zellen, die bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ liefen.

Für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 konnten keine Kupferrückstände auf den Zellen nachgewiesen werden.

Auch Zellen, die ohne Dauerlaststrom bei 800°C ausgelagert wurden, besitzen abhängig von der Chromquelle messbare HCl-unlösliche Rückstände, die eindeutig der Kathode zuzuordnen sind. Diese Tatsache zeugt davon, dass auch in der Kathode eine rein chemische Wechselwirkung stattfindet. Dies ist zu erwarten, da Kathode und Stromsammler aus dem gleichen LSM-Grundwerkstoff gefertigt werden.

6.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Spannungsverlauf Der Spannungsverlauf der Zellen wird stark von der Chromquelle beeinflusst. Die Spannungsdegradation von Zellen, die ohne Chromquelle betrieben wurden, ist vernachlässigbar klein. Bei Zellen mit Chromquelle im Aufbau treten drei Degradationsphasen auf: Ein Einfahrverhalten, schwache Degradation und starke Degradation. Die

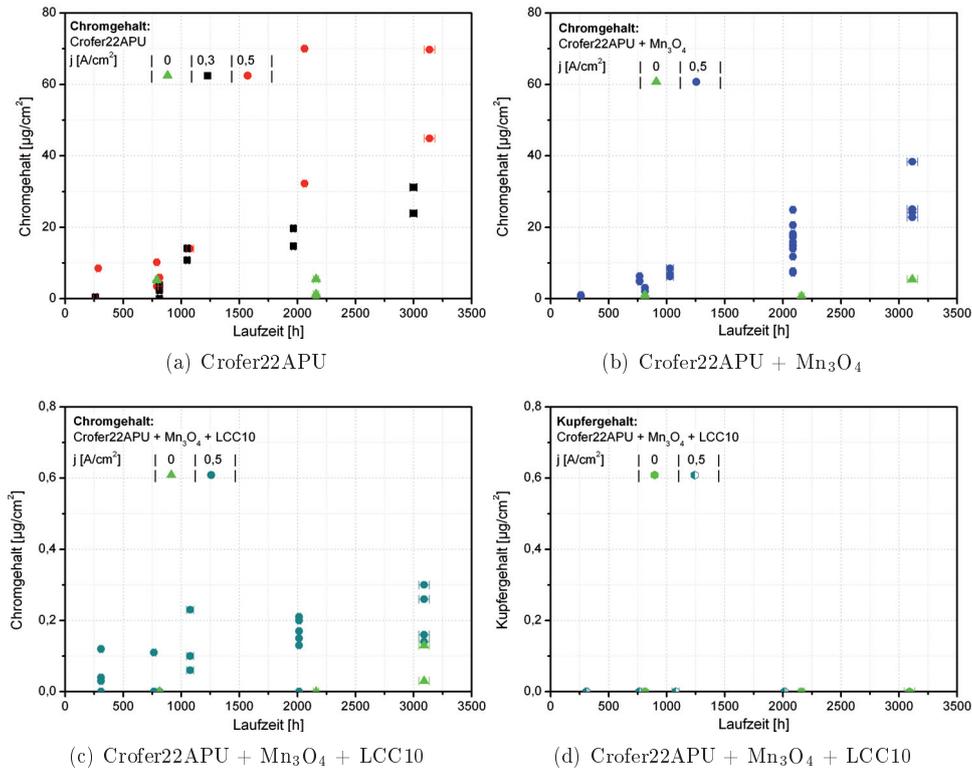


Abbildung 6.33: Chrom- und Kupferrückstände auf den Zellen für die verschiedenen Chromquellen: (a) unbeschichteter Crofer22APU, (b) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und (c) und (d) Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10. Die verschiedenen Stromdichten sind indiziert.

Dauer jeder Phase hängt dabei von der Stärke der Chromquelle ab. Das heißt, eine Verminderung des Chrompartialdruckes führt zu einer Verzögerung des Degradationsablaufs und somit einer Verlängerung der Lebensdauer. Bei einem linearen Einfluss kann jeder Chromquelle im Bezug auf eine andere Chromquelle ein Faktor zugeordnet werden, um den die Lebensdauer verlängert wird. Für die drei verwendeten Chromquellen lässt sich ein **Streckfaktor** von 1,3 für die Beschichtung mit Mn_3O_4 im Vergleich zur unbeschichteten Chromquelle abschätzen. Die Beschichtung mit Mn_3O_4 und LCC10 streckt den Verlauf der Degradation um etwa das 8-fache relativ zur einfachen Mn_3O_4 -Beschichtung. Bezüglich der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle ergibt die Schichtkombination Mn_3O_4 und LCC10 einen Streckfaktor von ungefähr 15. Abbildung 6.34 stellt die Spannungsverläufe der verschiedenen Chromquellen unter Verwendung der Streckfaktoren gegenüber.

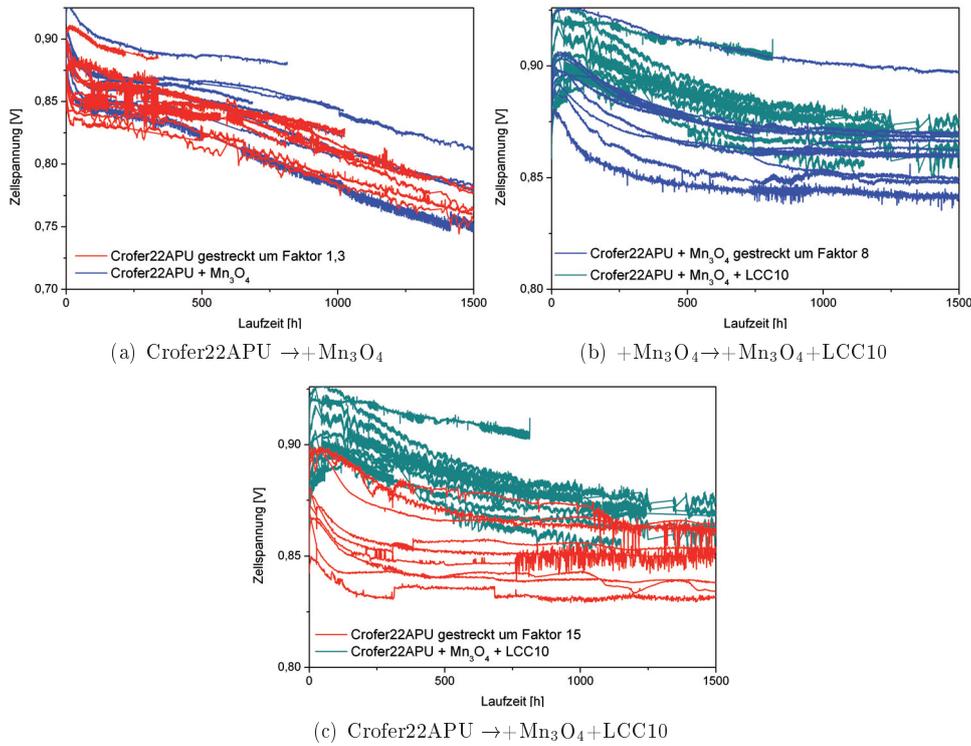


Abbildung 6.34: Streckung der Lebensdauer durch Verringerung des Chrompartialdruckes durch Beschichtung der Chromquelle mit Schutzschichten.

Widerstandsdegradation Die Widerstandsdegradation von Zellen ohne Chromquelle im Aufbau ist vernachlässigbar. Zellen, die zwar mit Chromquelle aber ohne Laststrom ausgelagert wurden, erfahren keine oder nur eine geringfügige Widerstandsdegradation. Zellen mit unbeschichteter oder mit Mn₃O₄ beschichteter Chromquelle im Aufbau, die unter Last betrieben wurden, degradierten linear. Dabei setzte die lineare Widerstandsdegradation für die Beschichtung mit Mn₃O₄ später ein. Die Widerstandsdegradation von Zellen mit einer Crofer22APU-Chromquelle mit der Schichtkombination Mn₃O₄ und LCC10 verlief für Zellen mit der Laststromdichte $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ genauso wie für Zellen, die ohne Laststrom ausgelagert wurden. Die Tatsache, dass der Widerstand nur unter Stromfluss degradiert weist darauf hin, dass die Widerstandsdegradation durch einen elektrochemischen Wechselwirkungsprozess verursacht wird. Handelte es sich um einen rein chemischen Prozess, würden die Zellen auch ohne Stromlast degradieren.

Stromdichtedegradation Zellen, die ohne Chromquelle im Aufbau betrieben wurden, erfuhren in der Regel während der ersten Betriebsstunden eine negative Stromdichtede-

gradation, die anschließend konstant blieb. Das heißt, die Stromdichte im Arbeitspunkt stieg in den ersten Betriebsstunden. Dies ist auf Aktivierungsprozesse der Kathode zurückzuführen [38].

Die Auslagerung von Zellen mit einer Chromquelle im Aufbau führte in jedem Fall zu einer Stromdichtedegradation, die nicht vernachlässigbar ist. Wie bei der Widerstandsdegradation ist die Stromdichtedegradation der Zellen, die unter Stromlast betrieben wurden wesentlich höher als die, die ohne Strom ausgelagert wurden, mit Ausnahme der Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10. Wurden die Zellen mit Chromquelle aber ohne Stromlast ausgelagert, sank die Stromdichte im Arbeitspunkt obwohl sich der Widerstand zur gleichen Zeit nicht änderte. Das bedeutet, hier wirkt ein anderer Degradationsmechanismus als der, der die Widerstandserhöhung verursacht. Die Tatsache, dass für diese Degradation kein Laststrom erforderlich ist, deutet auf einen rein chemischen Prozess hin.

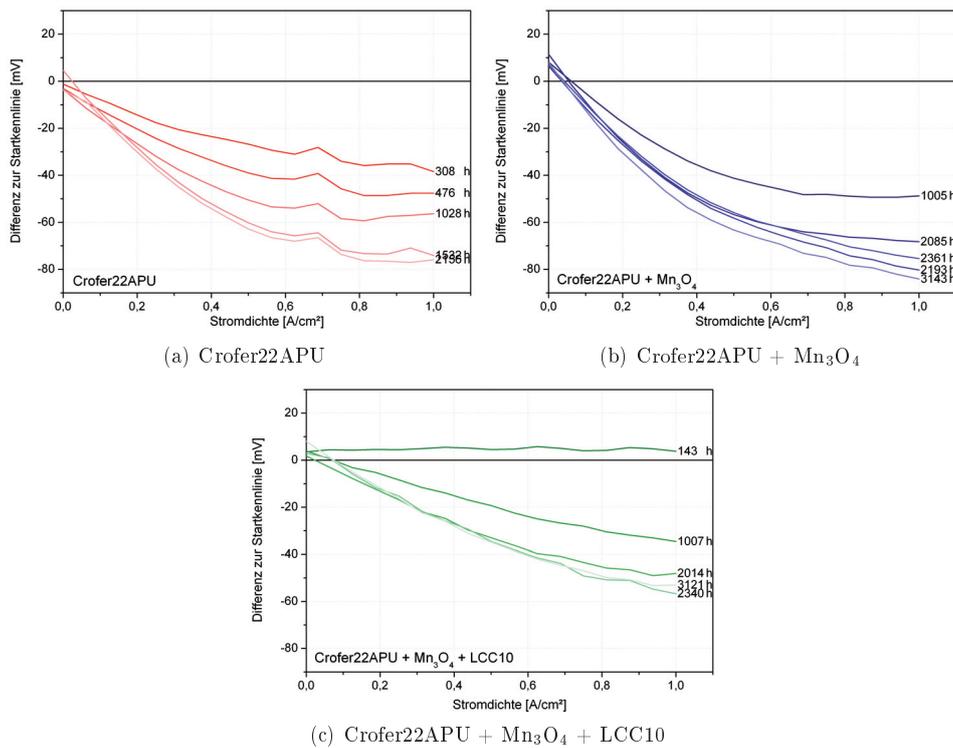


Abbildung 6.35: Differenz der Kennlinien zur Startkennlinie für verschiedene Chromquellen und Laufzeiten.

Abbildung 6.35 zeigt die Differenz der Kennlinien zur Startkennlinie für die drei Chromquellen und verschiedene Laufzeiten für Zellen die ohne Stromlast ausgelagert wurden.

Für alle drei Chromquellen ändert sich die Kennlinie im Vergleich zum Start mit der Laufzeit, wobei die Änderung in den ersten Stunden am stärksten ist. Dies spiegelt den Verlauf der Stromdichtedegradation wieder.

Die Kennliniendifferenz steigt nicht linear mit der Stromdichte. Bei den starken Chromquellen, unbeschichteter und mit Mn_3O_4 beschichteter Crofer22APU, geht der Anstieg der Kennliniendifferenz mit steigender Stromdichte gegen Null. Auch für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 weicht die Kennliniendifferenz von einem rein linearen Verhalten ab. Der lineare Abfall bei kleinen Stromdichten ist jedoch deutlich flacher und die Abweichung fällt geringer aus. Die konvexe Krümmung der Kennlinie deutet auf die Erhöhung der Aktivierungsverluste.

Die Aktivierungsverluste werden durch die Verringerung des Symmetriefaktors α oder durch die Verminderung der Austauschstromdichte j_0 entsprechend der Gleichungen (6.2) und (6.3) erhöht. Sowohl der Symmetriefaktor als auch die Austauschstromdichte können mit den verwendeten Methoden nicht direkt gemessen werden. Ebenfalls lässt die Form und die Messgenauigkeit der Kennliniendifferenz keine Unterscheidung zwischen dem Symmetriefaktor und der Austauschstromdichte zu. Deshalb wird zusätzlich die Änderung des ASR betrachtet.

$$U_{Akt}(j) = \frac{R_m T}{\alpha z F} \cdot \sinh^{-1} \frac{j}{2j_0} = \frac{R_m T}{\alpha z F} \cdot \ln \left[\frac{j}{2j_0} + \sqrt{\left(\frac{j}{2j_0}\right)^2 + 1} \right] \quad (6.1)$$

$$\Delta U_{Akt}(j)|_{\alpha} = -U_{Akt}(j) \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha + \Delta \alpha} \quad (6.2)$$

$$\Delta U_{Akt}(j)|_{j_0} \approx -\frac{R_m T}{\alpha z F} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2j_0}{j}\right)^2}} \cdot \frac{\Delta j_0}{j_0} \quad (6.3)$$

Den Beitrag der Aktivierungsverluste zum Gesamt-ASR gibt Gleichung (6.4) an. Dieser Beitrag ändert sich bei Variation des Symmetriefaktors bzw. der Austauschstromdichte entsprechend der Gleichungen (6.5) und (6.6). Da die Änderungen teilweise nicht klein sind, wurde auf Näherungen verzichtet.

$$ASR_{Akt}(j) = \frac{R_m T}{\alpha z F} \cdot \frac{1}{\sqrt{j^2 + (2j_0)^2}} \quad (6.4)$$

$$\Delta ASR_{Akt}(j)|_{\alpha} = -ASR_{Akt}(j) \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha + \Delta \alpha} \quad (6.5)$$

$$\Delta ASR_{Akt}(j)|_{j_0} = -ASR_{Akt}(j) \cdot \left[1 - \left(\frac{4 \cdot \Delta j_0 (\Delta j_0 + 2j_0)}{j^2 + (2j_0)^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (6.6)$$

Abbildung 6.36 zeigt die Aktivierungsüberspannung sowie den Beitrag zum ASR für die dafür berechneten Änderungen bei Variation des Symmetriefaktors α oder der Austauschstromdichte j_0 . Daraus geht hervor, dass nur bei Änderung der Austauschstromdichte j_0 die Aktivierungsüberspannung wie experimentell beobachtet ansteigt, während der Beitrag zum ASR nahezu unverändert im Bereich der typischen Stromdichten im Arbeitspunkt bleibt.

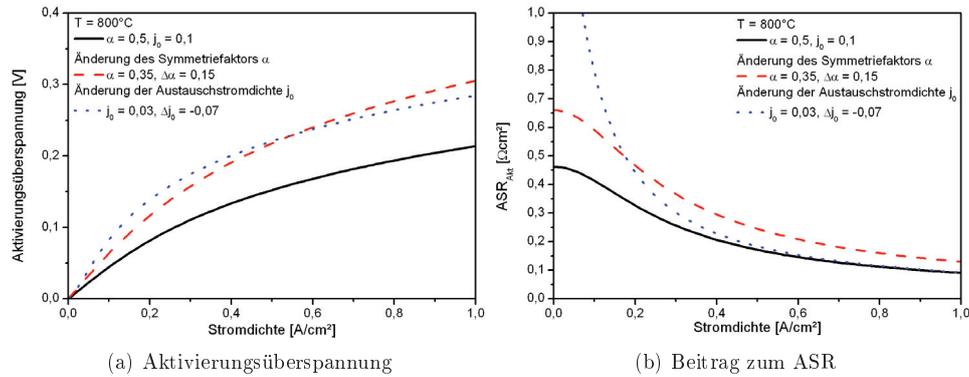


Abbildung 6.36: (a) Aktivierungsüberspannung und (b) Beitrag zum ASR bei Variation des Symmetriefaktors oder der Austauschstromdichte.

Dies liefert eindeutige Hinweise auf eine Erhöhung der Aktivierungsverluste durch Verringerung der Austauschstromdichte.

Strukturveränderungen der Kathode Ohne eine Chromquelle im Aufbau treten keine signifikanten Veränderungen der Kathodenstruktur auf. Auch nach über 3000 h Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ bleibt die Oberfläche der einzelnen Partikel ebenmäßig und glatt. Zellen, die zwar mit einer Chromquelle aber ohne Laststrom betrieben wurden, besitzen ebenfalls keine strukturellen Veränderungen der Kathode.

Erst die Kombination einer Chromquelle im Aufbau mit dem Betrieb der Zelle unter Dauerlast führt zu strukturellen Veränderungen der Kathode. Diese treten ausschließlich entlang des Elektrolyten auf. Der Materialkontrast zwischen LSM- und YSZ-Partikeln ist im Rückstreuerelektronenbild sehr gering. Bei optimalen Einstellungen kann dennoch zwischen diesen Partikeln unterschieden werden. Abbildung 6.37 zeigt eine hohe Vergrößerung einer Kathode, die 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle getestet wurde. LSM-Partikel sind in dieser Abbildung etwas heller als YSZ-Partikel aufgelöst. Bei den sehr dunklen Partikeln handelt es sich um Cr-Mn-Fremdphasen.

Die Vergrößerung der Kathode entsteht also durch Versintern einzelner LSM-Partikel während YSZ-Partikel unverändert bleiben. Dies beobachten auch Menzler et al. nach dem Stackbetrieb [103]. Diese Aussage unterstützt auch Abbildung 6.38 des YSZ-Gerüsts, das nach dem Lösen der LSM-Phase in Salzsäure auf der Zelle zurückbleibt. Das verbleibende YSZ-Gerüst ist bis auf einzelne größere Partikel fein verteilt und zeigt keine lokalen Vergrößerungen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt. Bei den dunklen Phasen in Abbildung 6.38 handelt es sich um nicht in HCl gelöste Cr-Mn-Fremdphasen.

Die beschriebenen Vergrößerungseffekte treten allerdings erst dann deutlich hervor, wenn die Zelle sich bereits in der Phase starker Degradation befindet. Im Einfahrbereich bzw. in der Phase schwacher Degradation treten lediglich vereinzelt größere Partikel auf, die sich in ihrer statistischen Verteilung nicht von den Referenzzellen unterscheiden. Die Tatsache, dass auch die Zellen, die mit einer mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Crofer22APU-

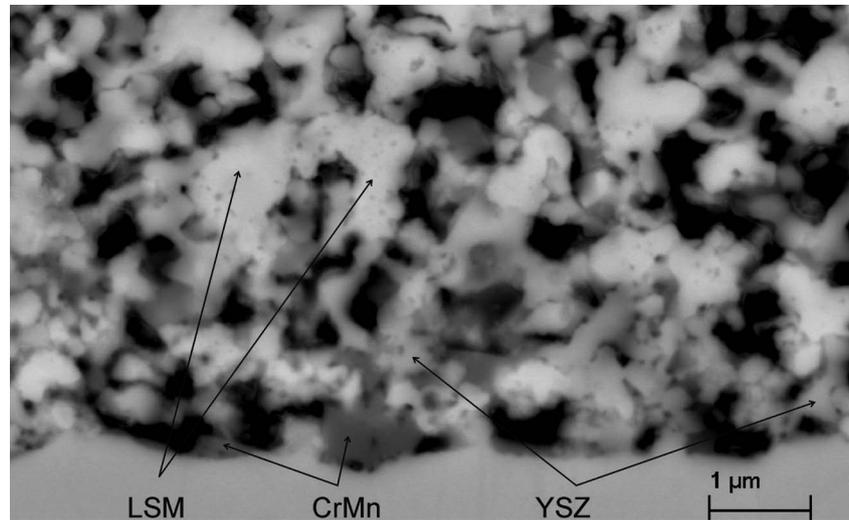


Abbildung 6.37: RE-Bild einer Kathode nach Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für 2059 h mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle.

Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden, nach mehr als 3000 h Laufzeit deutliche Vergrößerungen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt besitzen, deutet darauf hin, dass sich diese gerade im Übergang zur Phase starker Degradation befinden.

Da die Vergrößerungen nur unter Stromfluss auftreten und sich ausgehend von der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt in die Kathode hinein ausdehnen, verweisen diese wiederum auf einen elektrochemisch basierten Wechselwirkungsmechanismus.

Bildung von Fremdphasen Es treten sowohl Fremdphasen im Stromsammler als auch in der Kathode auf. Wurden die Zellen ohne Chromquelle betrieben, bestehen die Fremdphasen im Stromsammler aus reinem Manganoxid (Mn_3O_4). Bei Verwendung einer Chromquelle während des Zellbetriebs, wurden statt reinen Manganoxidphasen chrom- und manganhaltige Fremdphasen im Stromsammler nachgewiesen. Diese traten unabhängig davon auf, ob die Zelle mit Laststrom betrieben wurde oder nicht. Das Chrom:Mangan-Verhältnis der Fremdphasen im Stromsammler nach langen Laufzeiten und bei unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle liegt bei 1:2. Bei kurzen Laufzeiten oder der schwachen Chromquelle, bei der Crofer22APU mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichtet wurde, traten auch Manganoxidphasen auf, bei denen der Chromanteil unter der Nachweisgrenze lag. Die Ursache der Manganoxidphasen ist in Kapitel 7.1 beschrieben. Gasförmige Chromspezies treten während des Zellbetriebs mit den Manganoxidphasen unter Bildung von Chrom-Mangan-Spinell in Wechselwirkung. Da dies unabhängig vom Betrieb unter Laststrom und weit weg von der elektrochemisch aktiven Zone stattfindet, handelt es sich hier um eine rein chemische Wechselwirkung. Dieser Prozess findet so lange statt, bis die Manganoxidphasen mit Chrom gesättigt sind. Dies scheint bei einem Chrom:Mangan-

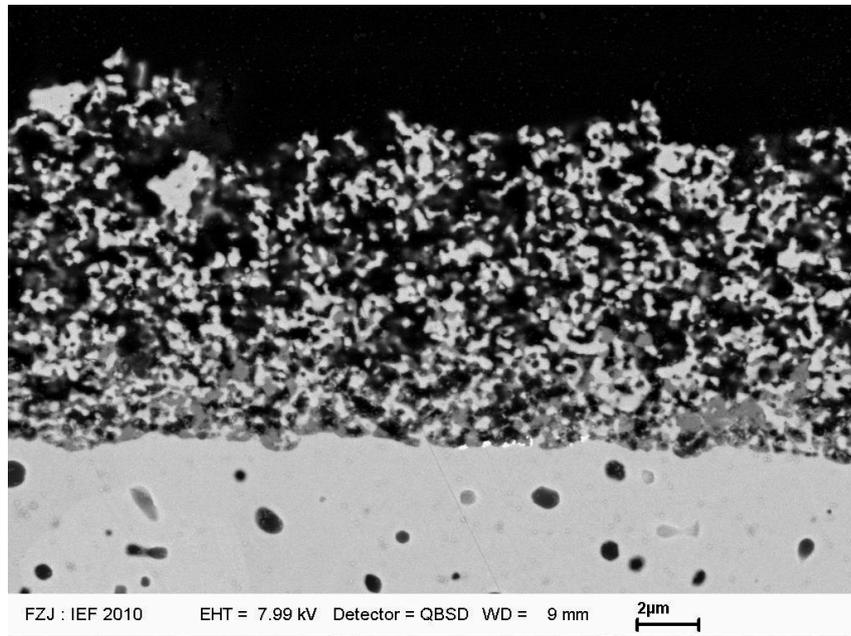


Abbildung 6.38: RE-Bild des YSZ-Gerüsts nach dem Lösen der LSM-Phasen in Salzsäure. Crofer22APU, 3330 h, $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

Verhältnis nahe 1:2 der Fall zu sein, was einem CrMn_2O_4 -Spinell entspricht.

Unklar dabei ist, wieviel Mangan tatsächlich aus dem LSM ausscheidet: Wird nur ein Teil des überstöchiometrischen Mangans ausgeschieden, wird die Stöchiometrie des LSM vollständig ausgeglichen oder übersteigt die Menge des ausgeschiedenen Mangans die Überstöchiometrie sogar.

Weiterhin fällt auf, dass die Manganoxid- bzw. Chrom-Mangan-Spinell-Phasen im Stromsammel mitunter Ausmaße von mehreren Mikrometern erreichen. Das heißt, dass die Stöchiometrieverteilung im LSM sehr inhomogen ist, oder die separierenden Phasen eine hohe Mobilität besitzen.

In der Kathode wurden Fremdphasen nur nach dem Betrieb mit einer Chromquelle und unter Last verstärkt beobachtet. Diese enthalten wiederum Chrom und Mangan. Bei Beschichtung der Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 wird auch Kupfer nachgewiesen [103]. Diese Fremdphasen lagern sich vornehmlich an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt ab. Chromablagerungen in der Kathode die allein aufgrund ihres Materialkontrastes im RE-Bild zu erkennen sind, treten erst auf, wenn die Zelle bereits deutliche Vergrößerungseffekte zeigt. Aber auch bei Zellen die noch im Bereich schwacher Degradation ausgebaut wurden, finden sich nach gezieltem Suchen Chromablagerungen in der Kathode. TEM-EDX bestimmt in der Kathode ein Chrom:Mangan-Verhältnis nahe 2:1 (unbeschichtete Crofer22APU-Chromquelle). Dies entspricht einem Cr_2MnO_4 -Spinell.

Chrom-WDX-Mappings zeigten dabei, dass die Ablagerungstiefe von Chromspezies mehrere μm in die Kathode hineinragt und mit der Tiefe der Vergrößerungseffekte korreliert. Ebenfalls geht aus den Chrom-WDX-Mappings hervor, dass die Ablagerungstiefe nicht mit der Laufzeit wächst, sondern dieser Bereich über die Laufzeit aufgefüllt wird.

Daraus folgt, dass der vergrößerte Bereich an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt auch nach Ablagerung von Chromspezies weiterhin elektrochemisch aktiv ist. Denn bei beiden Wechselwirkungsmechanismen, nach Hilpert et al. [66] und nach Jiang et al. [62], wird Chromspezies bevorzugt an den elektrochemisch aktiven Zentren abgeschieden, da hier nach Hilpert et al. die Reduktion stattfindet und nach Jiang bevorzugt Mn^{2+} Ionen gebildet werden.

Da die Chromablagerungen und Vergrößerungseffekte unter den gleichen Betriebsbedingungen und im gleichen Bereich der Kathode auftreten, ist anzunehmen, dass ihnen der gleiche Wechselwirkungsmechanismus zu Grunde liegt.

Aus den GD-OES-Chromtiefenprofilen geht hervor, dass der Chromanteil im Stromsammel für alle Chromquellen viel größer ist als in der Kathode. Ebenso bestätigen sie die Beobachtungen aus der Mikrostruktur, dass die Menge der Chromablagerungen in der Kathode mit der Laufzeit und mit der Stärke der Chromquelle zunehmen. Zusätzlich konnte im Tiefenprofil ein Einfluss der Stromdichte nachgewiesen werden, bei dem der Chromanteil in der Kathode mit der Stromdichte zunimmt.

Chromgehalt Der Gesamtchromgehalt m_{Cr} einer Zelle kann aus drei Perspektiven beschrieben werden: der Ursache, der Zelle und der Messung. Gleichung (6.7) stellt diesen Zusammenhang formal dar.

$$m_{Cr} = \underbrace{\overbrace{m_{Cr_{chem}} + m_{Cr_{elchem}} - m_{Cr_V}}^{\text{Ursache}}}_{\substack{\text{chemische} \\ \text{WW}} + \substack{\text{elektro-} \\ \text{chemische} \\ \text{WW}}} = \underbrace{\overbrace{m_{Cr_K} + m_{Cr_{St}}}^{\text{Zelle}}}_{\substack{\text{Kathode} \\ \text{Strom-} \\ \text{sammler}}} = \underbrace{\overbrace{m_{Cr_L} + m_{Cr_P} + m_{Cr_R}}^{\text{Messung (HCl-Methode)}}}_{\substack{\text{HCl-} \\ \text{Lösung}} + \substack{\text{Partikel} \\ \text{Rück-} \\ \text{stände}}} \quad (6.7)$$

Der Gesamtchromgehalt wird durch zwei verschiedene Wechselwirkungen verursacht: Eine rein chemische Wechselwirkung von gasförmigen Chromspezies mit Manganoxidphasen, die hauptsächlich im Stromsammel aber auch zu einem geringen Anteil in der Kathode auftreten. Und eine elektrochemische Wechselwirkung der Chromspezies in der elektrochemisch aktiven Zone. Diese findet also ausschließlich in der Kathode und nur unter Laststrom statt. Der Chromgehalt der rein chemischen Wechselwirkung wird mit $m_{Cr_{chem}}$ ausgedrückt und der der elektrochemischen Wechselwirkung mit $m_{Cr_{elchem}}$. Da aus den Chromablagerungen auch Chromspezies wieder verdampfen können, muss der Gesamtchromgehalt um den Teil m_{Cr_V} verringert werden.

Auf die Zelle bezogen setzt sich der Gesamtchromgehalt aus dem Anteil der Kathode m_{Cr_K} und dem des Stromsammlers zusammen $m_{Cr_{St}}$.

Für die Messung des Chromgehalts wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Die HClO_4 -Methode bestimmt direkt den Gesamtchromgehalt. Bei Verwendung der HCl-Methode ergibt sich der Gesamtchromgehalt aus den Beträgen der HCl-Lösung m_{Cr_L} , der HCl-unlöslichen Partikel m_{Cr_P} in der HCl-Lösung und der HCl-unlöslichen Chromrückstände m_{Cr_R} auf der Zelle. Dabei können die HCl-unlöslichen Partikel eindeutig dem

Stromsammler und die HCl-unlöslichen Rückstände eindeutig der Kathode zugeordnet werden. Der Chromgehalt der HCl-Lösung ist jedoch sowohl der Kathode als auch dem Stromsammler zuzuordnen. Der Anteil der HCl-Lösung am Gesamtchromgehalt beträgt bei langen Laufzeiten etwa 50%. Bei kurzen Laufzeiten oder bei Verwendung der mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle kann der Anteil der HCl-Lösung auf bis zu 100% steigen und ist somit nicht vernachlässigbar. Lösungsversuche verschiedener Chrom-Mangan-Spinelle in Salzsäure werden in Kapitel 7.2 diskutiert.

Aus den Tiefenprofilen mittels GD-OES geht hervor, dass der Gesamtchromgehalt durch die Chromanteile im Stromsammler dominiert werden. Da die Chromablagerung im Stromsammler unabhängig von der Laststromdichte auftritt, erklärt dies, warum kein oder nur ein schwacher Einfluss der Laststromdichte auf den Gesamtchromgehalt nachweisbar ist, dieser aber bei den HCl-unlöslichen Rückständen in der Kathode deutlich vorhanden ist.

Stöchiometrieänderung Beide Wechselwirkungen der gasförmigen Chromspezies mit Kathode oder Stromsammler bilden Chrom-Mangan-Spinelle. Manganquellen sind der Interkonnektor, wenn vorhanden, die Manganoxidschicht und hauptsächlich das LSM. Unter den gegebenen Betriebsbedingungen ist davon auszugehen, dass die Verdampfung von Mangan aus dem Interkonnektor vernachlässigbar gering ist [80]. Ebenso ist die Verdampfung von Mangan aus Manganoxid vernachlässigbar [137]. Das heißt, es bleibt lediglich LSM als Manganquelle übrig und durch die Wechselwirkung mit Chromspezies wird dem LSM-Kathodenmaterial kontinuierlich Mangan entzogen. Dadurch muss sich die Stöchiometrie des LSM zwangsläufig ändern.

Das in den Zellen verwendete LSM besitzt die Stöchiometrie $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$. Die Sauerstoffnichtstöchiometrie δ ändert sich dabei in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck [28, 138]. Bei hohen Temperaturen und sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken ist $\delta < 0$, d. h. es existieren Sauerstoffleerstellen und Sauerstoffionenleitung ist möglich. Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken und geringen Temperaturen tendieren LSM-Perowskite dagegen zu einem Sauerstoffüberschuss, d. h. $\delta > 0$. Für die Stöchiometrie $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$ geht der Sauerstoffüberschuss in Luft und bei Raumtemperatur gegen den Grenzwert von $\delta = 0,12$ [29]. Die Stoffmenge des Mangans $n_{Mn_{LSM}}$ im LSM ergibt sich daher zu Gleichung (6.8), bei der m_{LSM} die Masse des LSM, und M_x die molare Masse des indizierten Elements x ist. Durch Normieren auf die Kathodenfläche erhält man die flächenspezifische Stoffmenge.

$$n_{Mn_{LSM}} = \frac{m_{LSM}}{0,65 \cdot M_{La} + 0,3 \cdot M_{Sr} + M_{Mn} + 3,12 \cdot M_O} \quad (6.8)$$

Der Chromgehalt der Kathode und des Stromsammlers sind über die Gleichungen (6.9) – (6.11) definiert. Wie sich der Chromgehalt der HCl-Lösung auf die beiden Schichten aufteilt ist dabei allerdings nicht bekannt und muss geschätzt werden.

$$m_{Cr_K} = m_{Cr_R} + m_{Cr_{L_K}} \quad (6.9)$$

$$m_{Cr_{St}} = m_{Cr_P} + m_{Cr_{L_{St}}} \quad (6.10)$$

$$m_{Cr_L} = m_{Cr_{L_K}} + m_{Cr_{L_{St}}} \quad (6.11)$$

Eine Möglichkeit ist den Chromgehalt der HCl-Lösung im Verhältnis der LSM-Massen beider Schichten wie in Gleichung (6.12) aufzuteilen. Dabei steht m_{LSM_K} für die Masse des LSM in der Kathode und $m_{LSM_{St}}$ für die LSM-Masse des Stromsammlers.

$$\text{Abschätzung 1: } m_{CrL} \begin{cases} m_{Cr_{LK}} = m_{CrL} \cdot \frac{m_{LSM_K}}{m_{LSM_K} + m_{LSM_{St}}} \\ m_{Cr_{LSt}} = m_{CrL} \cdot \frac{m_{LSM_{St}}}{m_{LSM_K} + m_{LSM_{St}}} \end{cases} \quad (6.12)$$

Für die Stöchiometrieänderung im Stromsammel bildet die Abschätzung 1 aus Gleichung (6.12) eine maximale Abschätzung. Die LSM-Masse des Stromsammlers ist etwa das Dreifache im Vergleich zur Kathode, so dass mit dieser Abschätzung der Großteil des Chromgehalts der HCl-Lösung dem Stromsammel zugeordnet wird. Dies ist nur dann plausibel, wenn in der Kathode kein zusätzlicher Abscheidungsmechanismus wirkt, also nur bei den Zellen, die ohne Dauerlaststrom betrieben wurden.

Eine zweite Möglichkeit, die auch die präferentielle elektrochemische Abscheidung in der Kathode berücksichtigt, ist die Aufteilung des Chromgehalts der HCl-Lösung im Verhältnis der Chromgehalte der Partikel und der Rückstände zueinander nach Gleichung (6.13). Für die Zellen, bei denen jedoch einer der beiden Werte m_{Cr_R} oder m_{Cr_P} zu Null wird, kann diese Abschätzung nicht angewendet werden.

$$\text{Abschätzung 2: } m_{CrL} \begin{cases} m_{Cr_{LK}} = m_{CrL} \cdot \frac{m_{Cr_R}}{m_{Cr_R} + m_{Cr_P}} \\ m_{Cr_{LSt}} = m_{CrL} \cdot \frac{m_{Cr_P}}{m_{Cr_R} + m_{Cr_P}} \end{cases} \quad (6.13)$$

Unter der Annahme, dass sich im Stromsammel durch die chemische Wechselwirkung $CrMn_2O_4$ und in der Kathode über die elektrochemische Wechselwirkung Cr_2MnO_4 bildet, kann aus dem Chromgehalt in Kathode und Stromsammel die Stoffmenge $n_{Mn_{Cr_K}}$ bzw. $n_{Mn_{Cr_{St}}}$ des im Spinell gebundenen Mangans nach den Gleichungen (6.14) und (6.15) berechnet werden.

$$n_{Mn_{Cr_K}} = \frac{n_{Cr_K} \cdot M_{Mn}}{2} = \frac{m_{Cr_K}}{2} \cdot \frac{M_{Mn}}{M_{Cr}} \quad (6.14)$$

$$n_{Mn_{Cr_{St}}} = 2 \cdot n_{Cr_{St}} \cdot M_{Mn} = 2 \cdot m_{Cr_{St}} \cdot \frac{M_{Mn}}{M_{Cr}} \quad (6.15)$$

Aus dem Vergleich des zur Verfügung stehenden Mangans mit dem im Chrom-Mangan-Spinell gebundenen Mangan lässt sich die Änderung der LSM-Stöchiometrie abschätzen. Für eine minimale Abschätzung des Chromgehalts im Stromsammel wurde nur der Chromgehalt der HCl-unlöslichen Partikel berücksichtigt.

Abbildung 6.39 zeigt den relativen Anteil des im Chrom-Mangan-Spinell gebundenen Mangans zum Mangangehalt des LSM im Stromsammel für die drei Abschätzungen: (a) nur die HCl-unlöslichen Partikel, (b) Verteilung der HCl-Lösung nach Abschätzung 1 und (c) Verteilung der HCl-Lösung nach Abschätzung 2. Für die Abschätzung 1 wurden aus zuvor genannten Gründen nur die Zellen berücksichtigt, die bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ liefen. Zusätzlich ist jeweils die Mangan-Überstöchiometrie des LSM von 5% eingezeichnet.

Bei Verwendung der mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle wird die kritische Marke von 5% nie erreicht. Selbst wenn nur die HCl-unlöslichen Partikel berücksichtigt werden, liegt der Anteil des gebundenen Mangans bei langen Laufzeiten und unbeschichteter oder mit Mn_3O_4 beschichteter Crofer22APU-Chromquelle nah an der Mangan-Überstöchiometrie des LSM. Für die Abschätzung 1² und Abschätzung 2 nimmt der relative Anteil weiter zu und überschreitet deutlich die Marke von 5%. Das heißt, dass mehr Mangan als die natürliche LSM-Überstöchiometrie des B-Platzes im Chrom-Mangan-Spinell gebunden wird. Daraus folgt, dass entweder mehr Mangan als die Überstöchiometrie aus dem LSM separiert oder durch das Vorhandensein von Chromspezies herausgezogen wird. Weiterhin kann dies auch ein Hinweis sein, dass verdampftes Mangan aus der Mn_3O_4 -Beschichtung nicht vernachlässigbar ist. Das Stöchiometrieverhältnis von Lanthan und Strontium zu Mangan wurde bei der nasschemischen Analyse mit $La + Sr : Mn = 0,95 - 0,98$ innerhalb der Genauigkeit von 3% mit einer leichten Tendenz zu einem Manganmangel bestätigt. Würde eine Verdampfung von Mangan aus der Mn_3O_4 -Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle zur Manganabscheidung in der Zelle führen, müsste sich die LSM-Stöchiometrie der Zellen, die mit einer solchen Chromquelle betrieben wurden, deutlich von den anderen Zellen unterscheiden und eher einen Manganüberschuss besitzen. Da dies nicht so ist, folgt daraus, dass die Verdampfung von Mangan aus der Mn_3O_4 -Beschichtung vernachlässigbar ist.

Die TEM-EDX Punktanalyse eines LSM-Partikels im Stromsammler nach 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle quantifizierte die LSM-Stöchiometrie zu $La : Sr : Mn = 0,65 : 0,16 : 0,72$. Das entspricht einer Manganunterstöchiometrie von etwa 11 at% und einem massiven Strontiummangel von fast 50%. Die Überprüfung der LSM-Stöchiometrie bei der nasschemischen Analyse bestätigte dagegen den Lanthananteil von 65 at% sowie den Strontiumanteil von 30 at% innerhalb der Genauigkeit von 3% für die Schichtkombination Kathode und Stromsammler.

Wieviel Mangan bei Abwesenheit von gasförmiger Chromspezies aus dem LSM separiert wird, konnte nicht quantifiziert werden.

Die Stöchiometrieänderung in der Kathode kann nicht pauschal auf die gesamte Kathode berechnet werden. Die Chromkonzentration in der Kathode nimmt mit dem Abstand zum Elektrolyten ab, so dass auch die Stöchiometrieänderung abhängig vom Abstand zum Elektrolyten ist. Deshalb wird statt mit den absoluten Massen und Stoffmengen mit Dichten gearbeitet. Die LSM Kathode ist nach der Fertigung homogen und fein verteilt, so dass man der Kathode eine Stoffmengendichte $\varrho_{n_{Mn_{LSM}}}$ zuordnen kann, die im statistischen Mittel über die gesamte Kathode konstant ist. Die Stoffmengendichte $\varrho_{n_{Mn_{LSM}}}$ wird durch Normieren der Gesamtstoffmenge auf die Kathodenfläche A und die Kathodendicke d_K entsprechend Gleichung (6.16) gebildet.

$$\varrho_{n_{Mn_{LSM}}} = \frac{n_{Mn_{LSM}}}{A \cdot d_K} \quad (6.16)$$

Unter der Annahme, dass die Chromkonzentration in einer Schichtebene konstant ist und sich nur mit dem Abstand zum Elektrolyten ändert, kann die Verteilung der Chromkonzentration aus den WDX-Mappings berechnet werden. Je ein WDX-Chromprofil jeder Probe

²Die starke Streuung der Stöchiometrieänderung nach Abschätzung 1 kann auf der Variation des Anteils an Manganoxidphasen im Stromsammler beruhen.

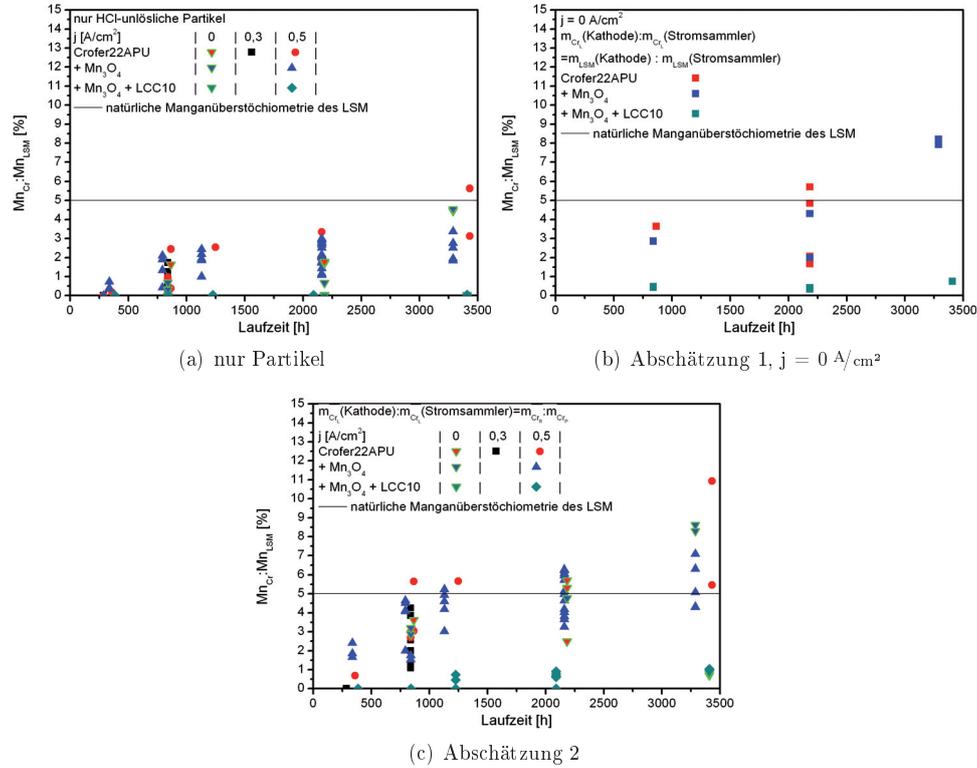


Abbildung 6.39: Stöchiometrieänderung des Mangans im LSM des Stromsammlers. (a) HCl-unlösliche Partikel, (b) Abschätzung 1 und (c) Abschätzung 2.

aus Abbildung 6.27 wurde so normiert, dass das Integral der Kurve dem flächenspezifischen Chromgehalt der Kathode entspricht. Aus dieser Verteilung wurde nach Gleichung (6.14) eine lokale Stoffmengendichteverteilung $\rho_{nMnCrK}(x)$ des im Chrom-Mangan-Spinell gebundenen Mangans berechnet. Das Verhältnis des im Spinell gebundenen Mangans zum Mangan des LSM in Abhängigkeit vom Abstand zum Elektrolyten zeigt Abbildung 6.40. Für die beiden Zellen die mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für (a) 284 h und (b) 2059 h Laufzeit betrieben wurden, wurde die Stöchiometrieänderung nur für die Chromrückstände auf den Zellen sowie für Verteilung des Chromgehalts der HCl-Lösung nach den Abschätzungen 1 und 2 berechnet.

Bereits für die kurze Laufzeit von 284 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle liegt die Stöchiometrieänderung nahe der natürlichen Überschöchiometrie wenn man nur die Chromrückstände betrachtet. Wird der Chromgehalt der HCl-Lösung mit den Abschätzungen 1 und 2 berücksichtigt, liegt die Stöchiometrieänderung deutlich darüber. Bei der langen Laufzeit von 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle übersteigt die Stöchiometrieänderung, selbst

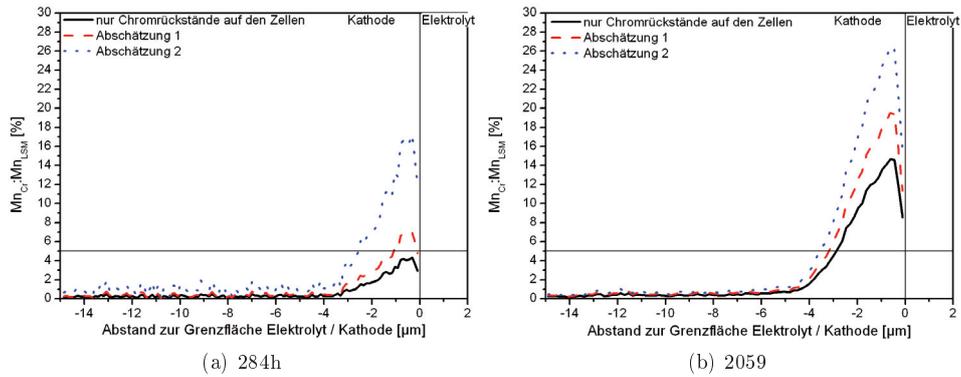


Abbildung 6.40: Stöchiometrieänderung des Mangans im LSM der Kathode wenn nur die Chromrückstände auf der Zelle berücksichtigt werden bzw. der Chromgehalt der HCl-Lösung nach den Abschätzungen 1 und 2 verteilt werden. Crofer22APU, $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ (a) 284 h und (b) 2059 h Laufzeit.

wenn man nur die Chromrückstände berücksichtigt, die natürliche Manganüberstöchiometrie um das Doppelte. Berechnungen der LSM-Stöchiometrie aus EDX-Punktanalysen der Zelle mit langer Laufzeit ergibt ein Verhältnis von $La : Sr : Mn = 0,65 : 0,2 : 0,71$ bzw. $La : Sr : Mn = 0,65 : 0,2 : 0,77$. Das entspricht einer Manganunterstöchiometrie von 16 at% und 9 at% und einem Strontiumverlust von einem Drittel. LaMnO_3 -basierende Perovskite verlieren bereits bei wenigen % B-Platz-Unterstöchiometrie an Stabilität [139], so dass hier mit Phasenzersetzung zu rechnen ist. Die TEM-EDX-Analysen zeigen zudem, dass die LSM-Stöchiometrie auch durch Separation von Strontium ausgeglichen wird. Einzelne hoch strontiumhaltige Phasen wurden für diese Messreihe aber nicht nachgewiesen.

6.3 Belastungszyklisierung

In Abschnitt 6.2.1 wurde beschrieben, dass sich der flächenspezifische Widerstand der Zellen nach einer Unterbrechung des Experiments signifikant regeneriert, wenn die Zelle für längere Zeit mit einer starken Chromquelle betrieben wurde. Bei Fortführung des Experiments pendelt sich der Wert der Zelle nach wenigen Tagen wieder auf den Wert vor der Unterbrechung ein. Bei kurzen Laufzeiten oder einer schwachen Chromquelle (Beschichtung des Crofer22APU mit Mn_3O_4 und LCC10) trat dieser Effekt nicht auf.

Um die Ursache dieses Regenerationsverhaltens und dessen Einfluss auf die Gesamtdegradation zu untersuchen, wurden Belastungszyklisierungen durchgeführt. Zellen mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle wurden periodisch fünf Tage bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben und zwei Tage bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ ausgelagert. Bei jedem Lastwechsel wurden die Kennlinien der Zellen aufgenommen und der ASR sowie die Stromdichte im Arbeitspunkt bestimmt. Die Dauer der Stromlast wurde so gewählt, dass der Regenerationseffekt in jedem Zyklus vollständig abklingen kann. Insgesamt wurden 13 Lastzyklen durchgeführt.

6.3.1 Degradation

Spannungsdegradation

Spannungsverlauf Abbildung 6.41 zeigt den zeitlichen Spannungsverlauf der Zellen mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle während der Lastzyklen zwischen $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und $j = 0 \text{ A/cm}^2$. Die Lastphase ist dabei jeweils grau unterlegt. Wie bei den Langzeitversuchen tritt während der ersten Lastphase ein Einfahrverhalten auf. Während der folgenden Lastphasen wechseln die Zellen von der Phase schwacher Degradation in eine Phase starker Degradation. Zwei der drei Zellen altern dabei wesentlich stärker als die dritte Zelle und wechseln früher in die Phase starker Degradation. Diese zwei Zellen zeigen ab der vierten Lastphase ein Regenerationsverhalten, d. h. nach dem Zuschalten des Laststromes ist die Zellspannung auf einem höheren Niveau als vor der Lastpause und die Zellspannung sinkt exponentiell auf ein lineares Verhalten ab. Der Spannungssprung nach dem Zuschalten des Laststromes nimmt mit jedem weiteren Lastzyklus zu. Die Zelle 3 geht ab dem 12. Zyklus in die Phase starker Degradation, zeigte während der 13 Zyklen aber kein Regenerationsverhalten.

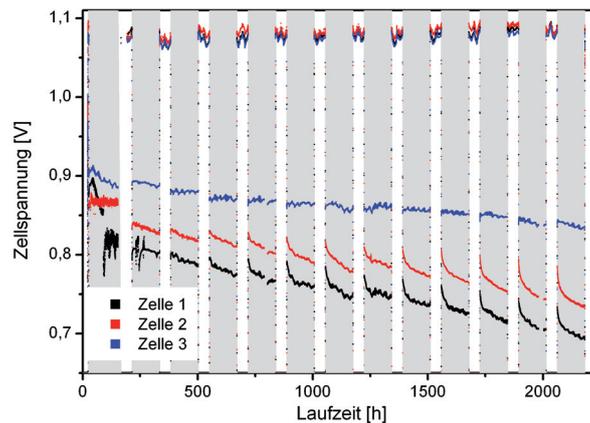


Abbildung 6.41: Zeitlicher Spannungsverlauf der Zellen mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle mit Lastphasen ($j = 0,5 \text{ A/cm}^2$, 5 d, grau hinterlegt) und Lastpausen ($j = 0 \text{ A/cm}^2$, 2 d).

Spannungsdegradationsrate Die Spannungsdegradationsrate jedes Zyklus wurde mit linearer Regression bestimmt, bei der der Spannungsverlauf mit der Zykluslaufzeit gewichtet wurde, um den Einfluss des Regenerationsverhalten zu Beginn des Zyklus zu minimieren.

Abbildung 6.42 zeigt die Spannungsdegradationsrate in Abhängigkeit von der Laufzeit für die drei Zellen. Der Y-Fehlerbalken gibt dabei den Fehler des Regressionsanstiegs an und der X-Fehlerbalken markiert den Zeitbereich über den die Regression ausgeführt wurde.

Die Spannungsdegradationsraten der Zellen 1 und 2 liegen nach dem Einfahren auf einem ähnlichen Niveau und verändern sich ab dem vierten Zyklus nicht wesentlich. Dabei schwankt die Degradationsrate der Zelle 1 stärker als die der Zelle 2. Die Spannungsdegradationsrate der Zelle 3 ist im Vergleich zu den Zellen 1 und 2 wesentlich kleiner. Sie liegt bis zum 9. Zyklus nahe Null und steigt erst dann an. Tabelle 6.6 führt die mittleren Spannungsdegradationsraten für die drei Zellen über 13 Zyklen auf.

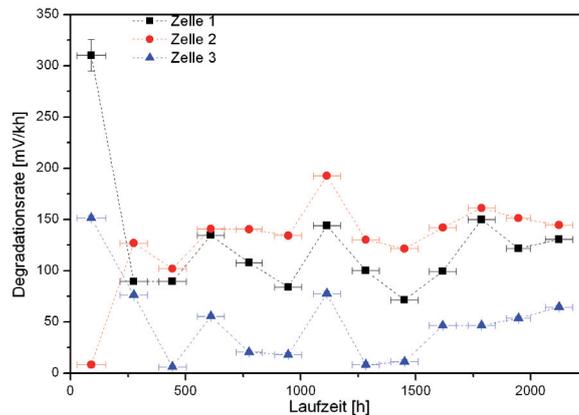


Abbildung 6.42: Spannungsdegradationsrate in Abhängigkeit von der Laufzeit.

Die Ausreißer bei Zyklus 4 nach etwa 600 h Laufzeit sowie Zyklus 7 nach etwa 1100 h Laufzeit treten in allen drei Zellen gleichzeitig auf und müssen demnach durch Schwankungen in den Betriebsbedingungen verursacht sein.

Tabelle 6.6: Mittlere Spannungsdegradationsrate für drei Zellen über 13 Lastzyklen.

mv/kh	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
mittlere Degradationsrate	126 ±17	130 ±12	49 ±11

Regenerationsverhalten Zieht man die lineare Degradation jedes Zyklus vom Spannungsverlauf ab, erhält man das Anfahrverhalten nach dem Zuschalten des Laststroms. Dies ist in Abbildung 6.43 für die Zelle 2 dargestellt. Es werden jeweils die ersten 50 h jedes Zyklus gezeigt. Der erste Lastzyklus zeigt ein deutliches Einfahrverhalten, das vom linearen Spannungsverlauf abweicht. Im zweiten Zyklus steigt die Zellspannung nach dem Zuschalten des Laststroms während etwa der ersten 5 h Laufzeit an und geht direkt in ein lineares Verhalten über. Dieser Anstieg der Zellspannung korreliert zeitlich mit einem Anstieg der Zelltemperatur um 6 – 7 °C.

In den folgenden Zyklen tritt ein zweiter Effekt auf, bei dem die Zellspannung im Moment der Lastaufschaltung über dem linearen Verhalten liegt und mit der Laufzeit exponentiell

abnimmt. Dieser Effekt überdeckt das temperaturkorrelierte Anfahrverhalten mit jedem Zyklus mehr bis ab etwa dem neunten Zyklus nur noch der zweite Effekt sichtbar ist. Im Mittel nimmt dabei auch die Höhe des Spannungssprungs gegenüber dem linearen Verhalten vor der Abschaltung zu.

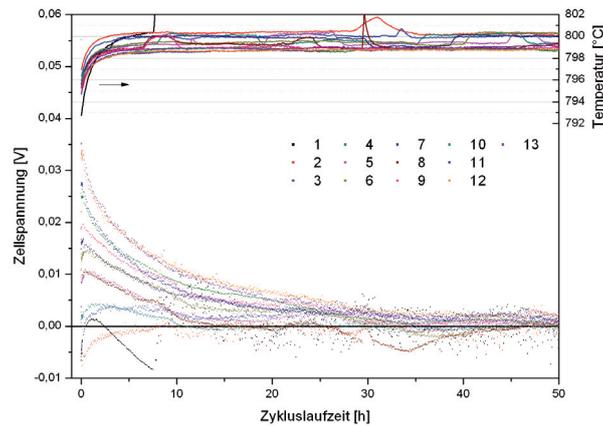


Abbildung 6.43: Anfahrverhalten der einzelnen Lastzyklen der Zelle 2.

Widerstandsdegradation

Abbildung 6.44 zeigt die Widerstandsdegradation der Zellen 1 bis 3 in Abhängigkeit von der Laufzeit. Die Lastphasen sind dabei grau unterlegt. Daraus geht hervor, dass der ASR der Zellen in Bezug auf den Startwert zum Beginn des Experiments langfristig zunimmt. Für die Zellen 1 und 2 werden ab dem vierten Zyklus starke Anstiege des ASR während der Lastphasen gemessen. Bis zum Ende des sechsten Zyklus sinkt der ASR dieser Zellen während der Lastpause immer auf das gleiche Nullniveau. Ab dem siebten Zyklus steigt auch der ASR zum Ende der Lastpause im Vergleich zum Startwert zu Beginn des Experiments. Für die Zelle 1 geschieht dieser Übergang sprunghaft, während für Zelle 2 ab dem 7. Zyklus der ASR zum Ende der Lastpause stetig gegenüber dem Experimentstart zunimmt. Mit zunehmender Laufzeit steigt die Differenz zwischen Lastphase und Lastpause.

Die Widerstandsdegradation während der einzelnen Zyklen zeigt Abbildung 6.45, aufgeteilt in (a) Lastphase und (b) Lastpause. Hier wurde als Startwert jeweils der ASR zu Beginn der einzelnen Zyklusphasen herangezogen. Es zeigt sich, dass mit wenigen Ausnahmen der ASR der Zellen mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle während der Lastphasen immer ansteigt und während der Lastpause immer sinkt. Dies gilt auch für die Zelle 3, die nur äußerst gering alterte.

Für die Zellen 1 und 2 steigt der ASR in der Lastphase stetig, wobei dies in der Widerstandsdegradation bezüglich des Experimentstarts erst ab 500 h deutlich hervortritt. Für die Zelle 3 ist die Änderung des ASR während der Lastphase sowie während der Lastpause

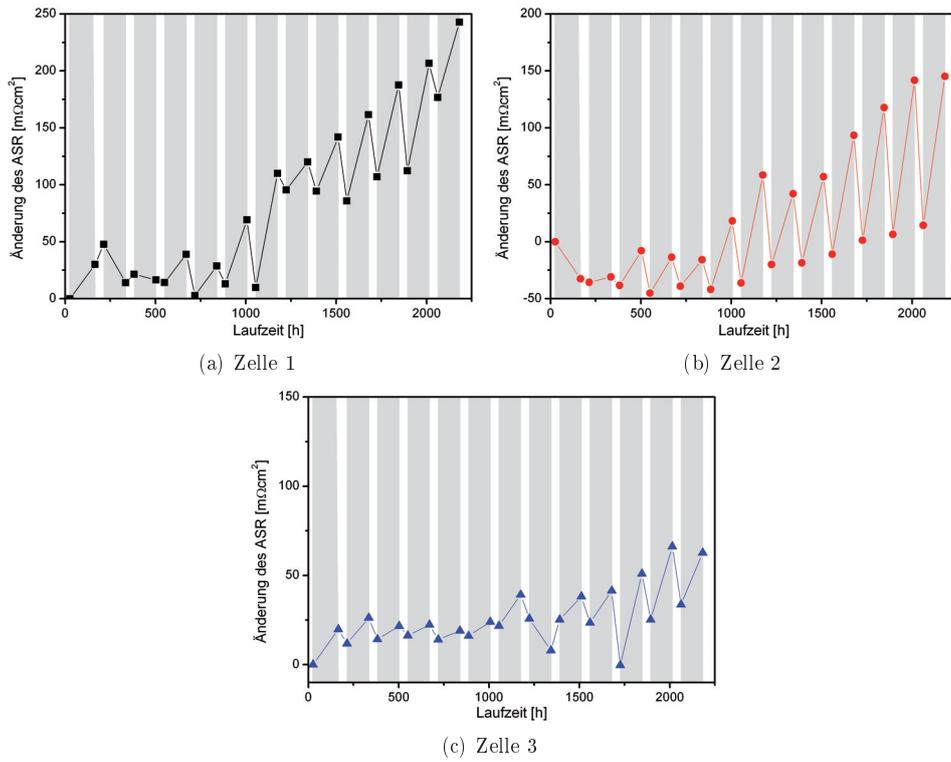


Abbildung 6.44: Widerstandsdegradation bezüglich des Startwertes der Zellen nach Gleichung (3.54) in Abhängigkeit von der Laufzeit.

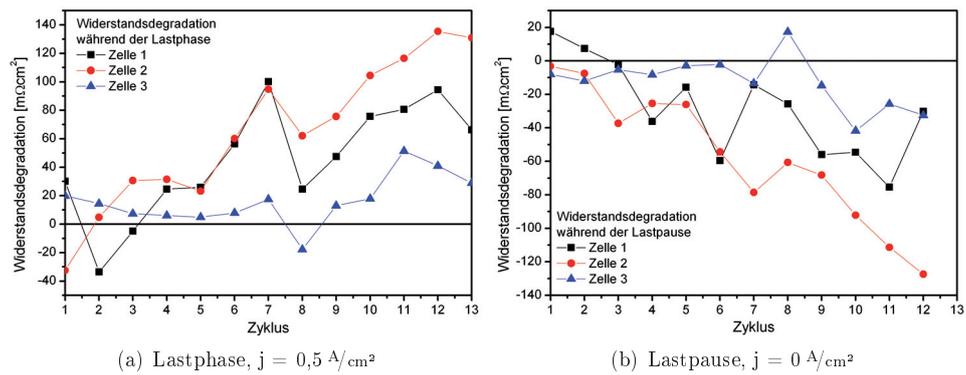


Abbildung 6.45: Änderung des flächenspezifischen Widerstands der Zellen während jedes Zyklus, aufgeteilt in (a) Lastphase und (b) Lastpause.

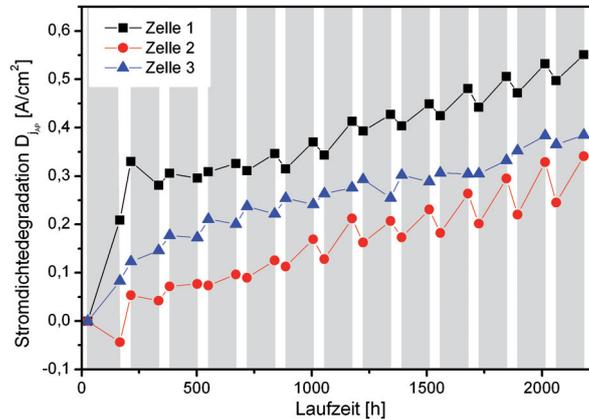


Abbildung 6.46: Stromdichtedegradation in Abhängigkeit von der Laufzeit.

für die ersten sechs Zyklen nahe Null. Erst ab dem 7. Zyklus, etwa 1000 h, steigt der ASR während der Lastphase deutlich an und nimmt in der Lastpause deutlich ab. Das heißt, auch diese Zelle entwickelt ein Regenerationsverhalten.

Stromdichtedegradation

Abbildung 6.46 stellt die Stromdichtedegradation der Zellen in Abhängigkeit von der Laufzeit dar. Die Stromdichtedegradation, bezogen auf (a) die einzelnen Lastphasen und (b) die Lastpausen, zeigt Abbildung 6.47. Positive Werte heißen die Stromdichte sinkt in dieser Phase. Für alle drei Zellen sinkt die Stromdichte im Arbeitspunkt insgesamt mit der Laufzeit. Dabei liegt die Zelle 3, die im ASR kaum alterte, zwischen den beiden Zellen 1 und 2, die stark alterten.

Das Verhalten der Zellen während der einzelnen Lastphasen und Lastpausen ist dabei sehr unterschiedlich. Für die Zellen 1 und 2 steigt zunächst die Stromdichte im Arbeitspunkt während der ersten drei Lastphasen. Der erste Wert für Zelle 1 wurde als Ausreißer nicht berücksichtigt. Ab der vierten Lastphase sinkt die Stromdichte in jeder Lastphase. Anders ist der Fall für die Zelle 3: hier sinkt die Stromdichte während der ersten zwei Lastphasen und steigt anschließend mit Ausnahme der 7. Lastphase in jeder Lastphase bis zur einschließlich 10. Lastphase an. Erst ab der 11. Lastphase tritt Stromdichtedegradation während der Lastphase auf.

In den Lastpausen sinkt die Stromdichte im Arbeitspunkt für die Zellen 1 und 2 während der ersten drei Lastpausen. Anschließend steigt die Stromdichte in jeder weiteren Lastpause. Im Gegensatz dazu sinkt die Arbeitspunktstromdichte der Zelle 3 in jeder Lastpause außer der Letzten.

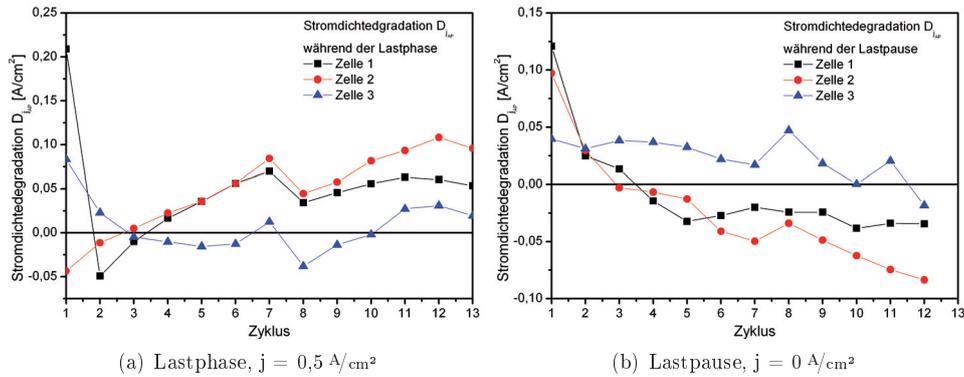


Abbildung 6.47: Änderung der Stromdichte im Arbeitspunkt der Zellen während jedes Zyklus, aufgeteilt in (a) Lastphase und (b) Lastpause.

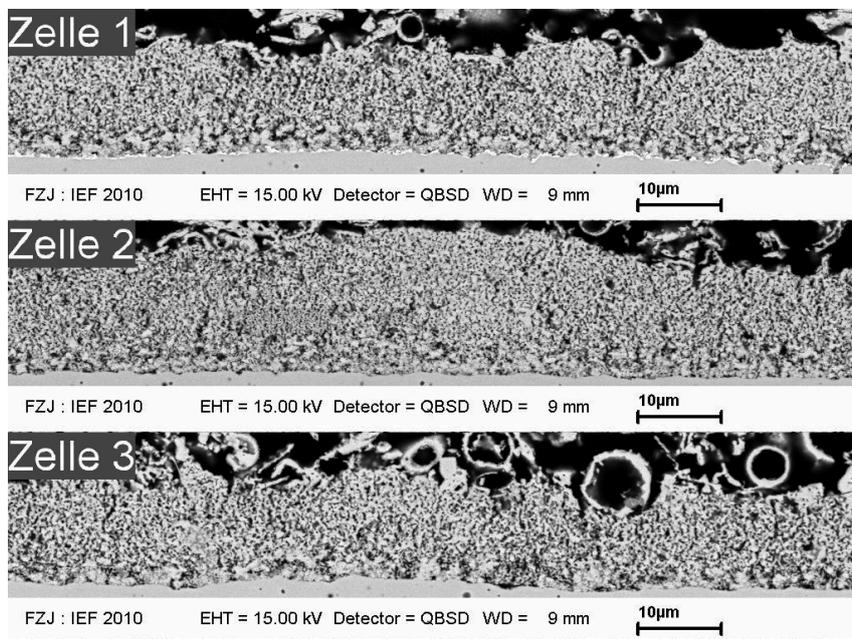
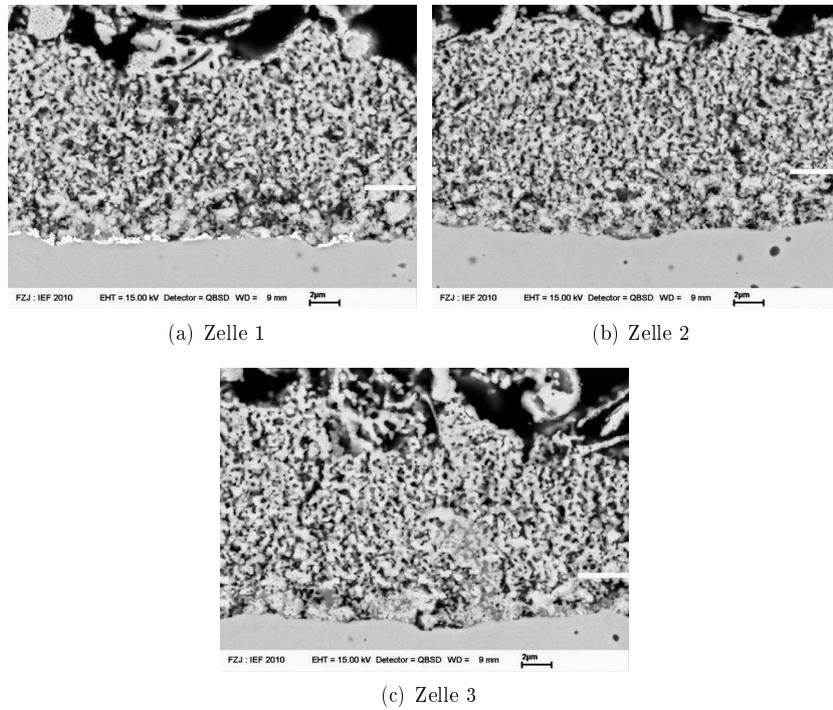
6.3.2 Mikrostruktur

Abbildung 6.48 zeigt die Mikrostruktur der Kathode der drei Zellen. Alle drei Zellen zeigen deutliche Vergrößerungen in der Kathode im Bereich nahe des Elektrolyten. Für die Zelle 1, die insgesamt am stärksten alterte, findet man zusätzlich Platinablagerungen auf der Oberfläche des Elektrolyten über der ganzen Zelle verteilt. Die Vergrößerung der Kathode ist bei den Zellen 1 und 2 gleichmäßig über die gesamte Breite verteilt.

Im Gegensatz dazu, besitzt die Zelle 3 zwar regelmäßig verteilte Vergrößerungen, diese werden aber immer wieder von kaum oder nicht vergrößerten Bereichen unterbrochen. Alle drei Kathoden besitzen ebenfalls deutliche Fremdphasenablagerungen. In den Zellen 1 und 2 treten diese vornehmlich an der Grenzfläche zum Elektrolyten auf und füllen bereits einen Teil der Poren auf. In der Zelle 3 füllen die Fremdphasenablagerungen ebenfalls einzelne Poren in der Kathode nahe dem Elektrolyten auf, teilweise wachsen sie aber auch weitaus tiefer als die vergrößerte Zone in die Kathode hinein und füllen ganze Porenstränge auf.

Nach Beendigung des Experiments fiel auf, dass bei der Zelle 1 ein Teil der Kathode während des Experiments oder beim Abkühlen abgeplatzt war. Dies ermöglicht es die Oberfläche des Elektrolyten zu betrachten. Abbildung 6.49 zeigt die Oberfläche des Elektrolyten (a) als SE-Bild und (b) als RE-Bild sowie EDX-Spektren der indizierten Punkte. Auf der Elektrolytoberfläche befinden sich kleine feinverteilte Körner, verschiedene Kristallite sowie kleine nadelförmige Gebilde. Im RE-Bild fallen zudem stark aufgehellte Bereiche der Elektrolytoberfläche auf. Die Zusammensetzung der kleinen feinverteilten Körner sowie der nadelförmigen Gebilde konnte aufgrund ihrer geringen Größe nicht mittels EDX-Punktanalyse bestimmt werden. Bei den stark aufgehellten Bereichen im RE-Bild handelt es sich um Platinablagerungen auf der Elektrolytoberfläche. EDX-Punktanalyse (hier nicht gezeigt) hat dies bestätigt.

Auf der Oberfläche treten zwei verschiedene Kristallite auf: Zum einen kommen kleinere stark facettierte Kristallite vor, welche laut EDX-Punktanalyse Chrom und Mangan sowie



(d) alle drei im Vergleich

Abbildung 6.48: Kathodenvergrößerung nach Lastzyklen.

Sauerstoff enthalten. Das Zirkonium aus dem EDX-Spektrum stammt von der Elektrolytoberfläche, die aufgrund der Anregungsbirne immer mit analysiert wird. Die Facettierung ist zudem typisch für einen Spinell. Das heißt, bei den kleinen oktaederförmigen Kristalliten handelt es sich um einen Chrom-Mangan-Spinell. Zum anderen treten größere, kaum facettierte Kristallite auf, die entsprechend der EDX-Punktanalyse hauptsächlich Chrom, Strontium sowie Sauerstoff enthalten. Es handelt sich also um SrCrO_4 .

Abbildung 6.50 zeigt zwei weitere SE-Aufnahmen der Elektrolytoberfläche, bei denen die Korngrenzen des Elektrolyten sichtbar werden. Teilweise treten Erhebungen einzelner Körner auf. Die Bedeckung der Kornoberfläche mit den oben beschriebenen Kristalliten kann örtlich variieren. Insgesamt wachsen die Kristallite sowohl an der Kornoberfläche als auch vermehrt in den Korngrenzen.

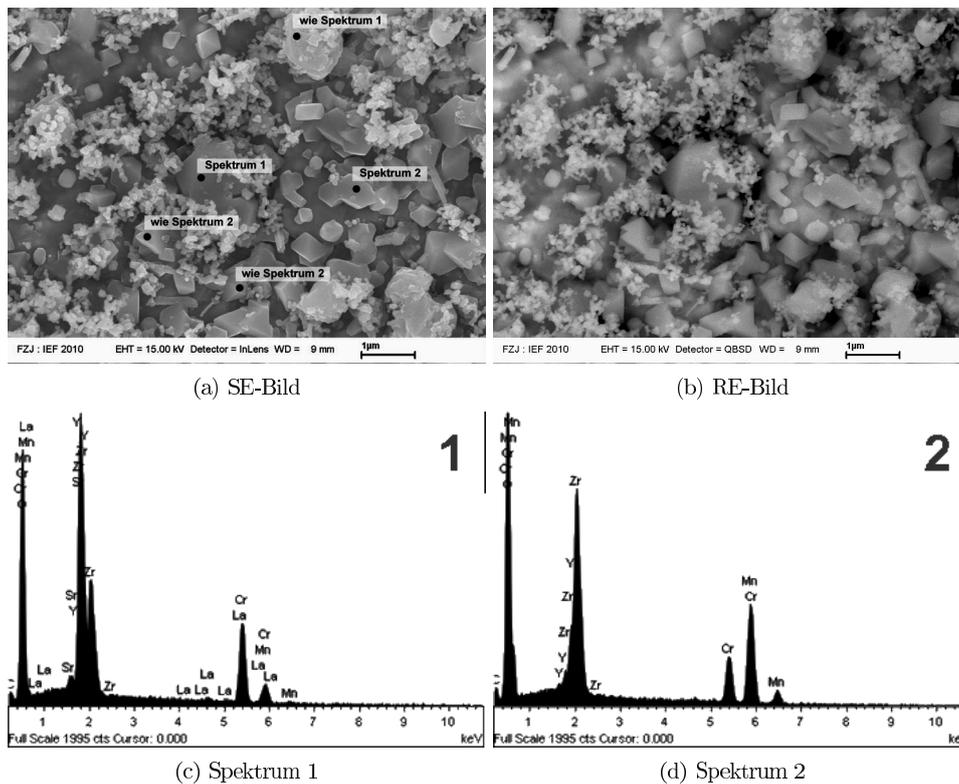


Abbildung 6.49: (a) SE-Bild, (b) RE-Bild der Elektrolytoberfläche nach dem Abplatzen der Kathode, (c), (d) EDX-Spektren der in (a) indizierten Fremdphasen.

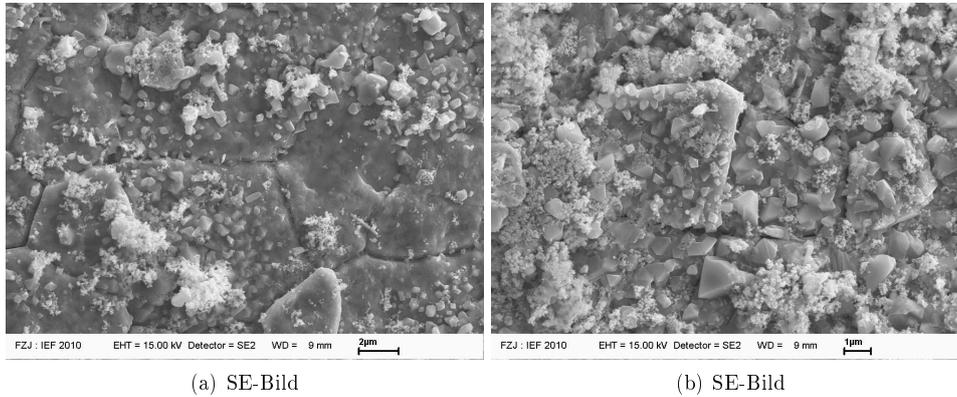


Abbildung 6.50: Elektrolytoberfläche an verschiedenen Orten.

6.3.3 Chromgehalt

Der Gesamtchromgehalt der Zellen wurde mit der HCl-Methode bestimmt. Abbildung 6.51 zeigt den Gesamtchromgehalt für jeweils zwei Proben jeder Zelle, wobei die einzelnen Beiträge — die HCl-Lösung, HCl-unlösliche Partikel aus dem Stromsammler sowie HCl-unlösliche Rückstände auf der Zelle — übereinander gestapelt wurden. Die Mittelwerte des Gesamtchromgehalts sowie der Menge der Rückstände auf der Zelle aus beiden Proben je Zelle gibt Tabelle 6.7 an. Der Gesamtchromgehalt sowie die Menge der Rückstände auf der Zelle liegen für alle drei Zellen auf einem ähnlichen Niveau und korrelieren nicht mit der elektrischen Degradation der einzelnen Zellen.

Tabelle 6.7: Mittlerer Chromgehalt der Zellen nach 13 Lastzyklen.

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
Gesamtchromgehalt	111	91	103
Rückstände auf der Zelle	7	13	8

6.3.4 Diskussion

Spannungsverlauf Die in diesem Kapitel beschriebenen Zellen wurden insgesamt etwa 2200 h bei 800 °C und mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle ausgelagert. Von dieser Gesamtlaufzeit wurden sie aber nur etwa 1500 h unter Last bei $j = 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ betrieben. Es ist demzufolge zu klären, welche Laufzeit für die Degradation der Zellen relevant ist.

Je nachdem welche Laufzeit man ansetzt, ändert sich die mittlere Spannungsdegradationsrate über mehrere Zyklen, obwohl die Degradationsrate innerhalb eines Zyklus gleich bleibt. Abbildung 6.52 zeigt den Spannungsverlauf der Lastzyklen (a) in Abhängigkeit von

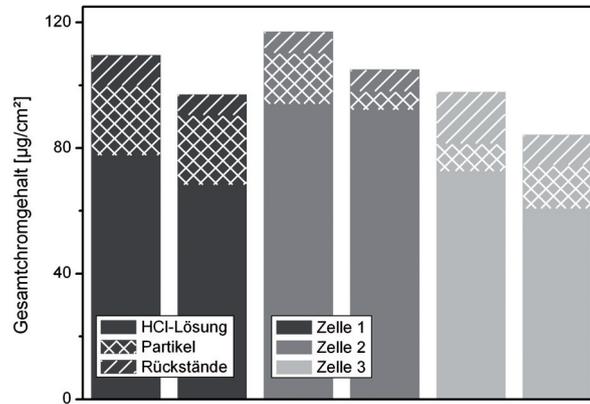


Abbildung 6.51: Chromgehalt der Zellen, aufgeteilt in die Beiträge aus der HCl-Lösung, den HCl-unlöslichen Partikeln im Stromsammler und den HCl-unlöslichen Rückständen auf der Zelle.

der Gesamtlaufzeit und (b) in Abhängigkeit von der Stromlastzeit im Vergleich zu Zellen, die unter gleichen Betriebsbedingungen dauerhaft mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ belastet wurden. Der Spannungsverlauf der Lastzyklen in Abhängigkeit von der Gesamtlaufzeit verläuft flacher als der Spannungsverlauf des Dauerbetriebs. Dagegen passt der Spannungsverlauf der Zellen bei Berücksichtigung der reinen Stromlastzeit sehr gut zum Spannungsverlauf der Zellen ohne Lastzyklen. Das heißt, die Spannungsdegradation wird vornehmlich während der Lastphase verursacht.

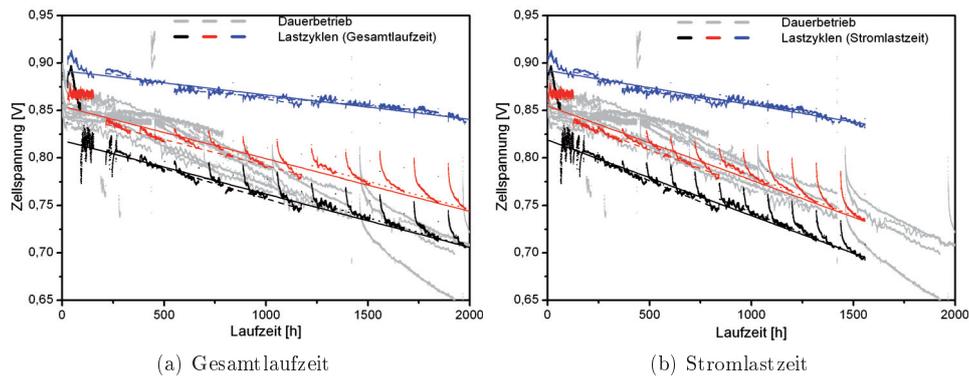


Abbildung 6.52: Vergleich des Spannungsverlaufs der Lastzyklen mit dem Dauerbetrieb.

Spannungsdegradationsrate Neben der Spannungsdegradationsrate der einzelnen Lastzyklen können auch die mittleren Spannungsdegradationsraten über mehrere Zyklen bestimmt werden. Diese hängen auch davon ab, ob die Gesamtlaufzeit oder die reine Stromlastzeit berücksichtigt wird. Die Spannungsdegradationsraten wurden mit linearer Regression bestimmt, wobei die Zellspannungen der einzelnen Lastzyklen wiederum mit der Zyklenlaufzeit gewichtet wurden, um den Einfluss des Regenerationsverhalten zu Beginn der Zykluslaufzeit zu minimieren. Tabelle 6.8 listet die ermittelten Spannungsdegradationsraten für die verschiedenen untersuchten Zyklusbereiche bei Berücksichtigung der Gesamtlaufzeit bzw. der reinen Stromlastzeit auf.

Tabelle 6.8: Spannungsdegradationsrate aus der linearen Regression über verschiedene Zyklusbereiche unter Verwendung der Gesamtlaufzeit bzw. nur der Stromlastzeit.

Zyklusbereich	Gesamtlaufzeit			Stromlastzeit		
	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3	Zelle 1	Zelle 2	Zelle 3
	mV/kh	mV/kh	mV/kh	mV/kh	mV/kh	mV/kh
1 – 13	56	55	26	79	78	36
2 – 7	63	56	35	89	78	49
8 – 13	62	59	32	87	83	45
4 – 11			18			26

Während die mittlere Degradationsrate der Zyklen für die Zellen 1 und 2 bei etwa 126 und 130 mV/kh bzw. für Zelle 3 bei 49 mV/kh liegt, fallen die mittleren Degradationsraten über mehrere Zyklen wesentlich geringer aus: Die mittlere Spannungsdegradationsrate der Zellen mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle, die dauerhaft bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden, liegt bei $90 \pm 10 \text{ mV/kh}$. Die mittlere Degradationsrate der einzelnen Zyklen für Zelle 1 und 2 liegen im Vergleich zum Dauerbetrieb um einiges höher. Die mittlere Spannungsdegradationsrate über mehrere Zyklen bei Berücksichtigung der reinen Stromlastzeit fällt dagegen genau in den unteren Streubereich der Spannungsdegradationsrate der Zellen aus dem Dauerbetrieb.

Daraus folgt auch hier, dass die reine Stromlastzeit relevant für die Spannungsdegradation ist. Die Spannungsdegradationsrate innerhalb der Zyklen übersteigt die mittlere Spannungsdegradationsrate aus dem Dauerbetrieb. Dies liegt entweder darin begründet, dass die Lastphase zu kurz ist, um das Regenerationsverhalten insbesondere in den letzten Lastphasen ausklingen zu lassen, oder die Lastwechsel verstärken einen Degradationsmechanismus.

Widerstandsdegradation Abbildung 6.53 zeigt den Vergleich der Widerstandsdegradation der Lastzyklen mit der Widerstandsdegradation der Zellen die mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle dauerhaft mit $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ belastet wurden. Da der flächenspezifische Widerstand der Zellen nur während der Lastphase ansteigt, wurde für die Lastzyklen nur die reine Stromlastzeit berücksichtigt. Zugunsten der Übersichtlichkeit ist

die Widerstandsdegradation der Lastzyklen aufgeteilt in (a) die Lastphase und (b) die Lastpause. Zum Vergleich der Lastpause wurden die Zellen die ohne Stromlast ausgelagert wurden sowie die Widerstandsdegradation nach dem Wiederanfahren des Ofens herangezogen.

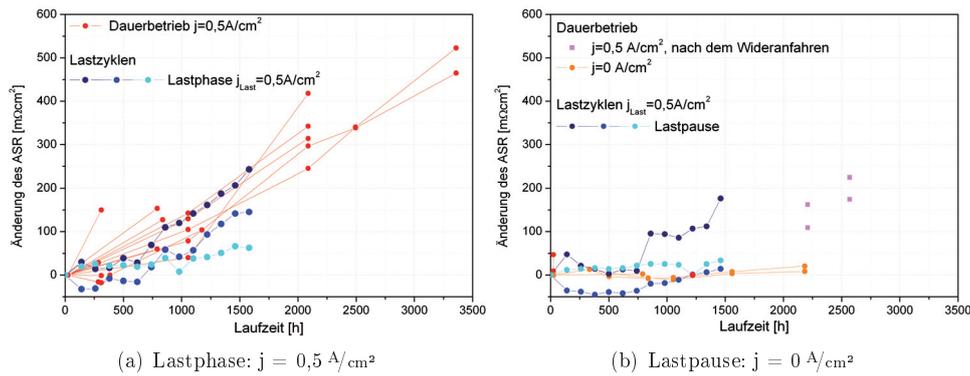


Abbildung 6.53: Vergleich der Widerstandsdegradation der Lastzyklen mit dem Dauerbetrieb. (a) Messung nach der Lastphase bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ (b) nach der Lastpause bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$.

Die Widerstandsdegradation der Zellen 1 und 2 zum Ende einer Lastphase stimmt gut mit der Widerstandsdegradation der Zellen aus dem Dauerbetrieb überein. Zum Ende einer Lastpause liegt die Widerstandsdegradation der Zellen zumindest während der ersten fünf Zyklen nahe Null. Das heißt, die Widerstandserhöhung aus der Lastphase ist zu diesem Zeitpunkt vollständig reversibel und die Zellen verhalten sich am Ende der Lastpause so, als wären sie nicht mit Strom belastet worden. Ab dem sechsten Zyklus steigt auch die Widerstandsdegradation zum Ende der Lastpause an und die Degradation aus der Lastphase kann nicht mehr vollständig regeneriert werden. Dabei ist nicht klar, ob einfach die Dauer der Lastpause nicht ausreichte um die Widerstandsdegradation zu regenerieren oder ob hier allgemein ein anderer Mechanismus wirkt, der auch bei längerer Lastpause nicht umgekehrt werden kann.

Ein Vergleich der Regeneration während der Lastpause mit der Regeneration während der Experimentunterbrechung im Dauerbetrieb ist dagegen kaum möglich, da die Dauer und die Bedingungen der Lastpause bei der Experimentunterbrechung nicht denen der Lastzyklen entsprechen. Die Lastpause bei der Experimentunterbrechung entspricht dem Ab- und Wiederanfahren des Ofens und läuft bei variabler Temperatur ab. Das Herunterfahren des Ofens dauert etwa zwei Tage, das Wiederanfahren des Ofens einen weiteren Tag. Chromspezies treten allerdings nur bei Temperaturen oberhalb von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in relevanten Partialdrücken auf, so dass die Lastpause der Experimentunterbrechung mit ungefähr 30 h abgeschätzt wird.

Obwohl die Art und Dauer der Lastpause für Dauerbetrieb und Lastzyklen so unterschiedlich ist, steuert Zelle 2 auf ein ähnliches Niveau wie der Dauerbetrieb. Zelle 1 strebt dagegen ein deutlich höheres Niveau an.

Widerstandsdegradationsrate Es wurden sowohl die Widerstandsdegradationsrate für die Lastphase als auch die Lastpause jeweils in Abhängigkeit von der Stromlastzeit ermittelt. Da die Widerstandsdegradation nach fünf Zyklen deutlich stärker ansteigt, wurde die Degradationsrate bis zum 5. Zyklus und ab dem 5. Zyklus für die Lastphase und Lastpause mittels linearer Regression bestimmt. Die mittlere Widerstandsdegradationsrate der Lastphase und der Lastpause für die beiden Zyklusbereiche sind in Tabelle 6.9 aufgeführt.

Tabelle 6.9: Widerstandsdegradationsrate aus der linearen Regression über verschiedene Zyklusbereiche unter Verwendung der Stromlastzeit und des ASR zum Ende der Lastphase bzw. zum Ende der Lastpause.

Zyklus	Zelle 1 $\text{m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$	Zelle 2 $\text{m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$	Zelle 3 $\text{m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$
		Lastphase	
1 – 5	18 ± 29	42 ± 23	-5 ± 8
5 – 13	204 ± 10	165 ± 15	50 ± 12
		Lastpause	
1 – 5	-73 ± 29	-11 ± 9	7 ± 4
5 – 13	167 ± 32	67 ± 4	14 ± 4

Die mittlere Widerstandsdegradationsrate des Dauerbetriebs wurde für die Laufzeit ab 250 h zu $172 \pm 10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2/\text{kh}$ bestimmt. Die mittlere Degradationsrate der Lastphase der Zelle 2 passt damit sehr gut zur Widerstandsdegradationsrate des Dauerbetriebs. Die Widerstandsdegradationsrate der Zelle 1 liegt etwas höher als die des Dauerbetriebs. Aber der deutlich größere Anstieg des ASR dieser Zelle deutet auch daraufhin, dass weitere Degradationsmechanismen als die der Chromabscheidung wirken. Dieses sind zum Beispiel Kontaktverlust in Teilen der Kathode durch Delamination der Kathode, die beim Ausbau festgestellt wurde.

Mikrostruktur Die Mikrostruktur der drei Zellen nach Beendigung der 13 Lastzyklen ist sehr unterschiedlich. In Zelle 1, die am stärksten alterte, traten Platinablagerungen auf der Elektrolytoberfläche auf. Außerdem war ein Teil der Kathode nach dem Betrieb abgeplatzt. Im Dauerbetrieb mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle und $j = 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ traten Platinablagerungen erst bei Laufzeiten von 3000 h auf. Der Ort der Platinablagerung lässt auf eine elektrochemische Abscheidung schließen, die aber erst ab einer bestimmten Überspannung der Kathode wirksam wird.

Die Mikrostruktur der Zelle 3 unterschied sich von den anderen beiden Zellen darin, dass die Vergrößerung der Kathode im elektrolytnahen Bereich immer wieder von nicht vergrößerten Stellen unterbrochen wurde. Dabei ist nicht klar, ob die Kathodenvergrößerung generell stellenweise beginnt und sich in eine durchgehende Schicht ausbreitet oder ob die stellenweise Vergrößerung die Ursache für die langsame Alterung ist.

Ein weiterer Unterschied der Zelle 3 ist, dass die Chromablagerungen stellenweise weit tiefer als die vergrößerte Zone im elektrolytnahen Bereich in die Kathode hineinragen

und innerhalb der vergrößerten Zone nur an den vergrößerten Stellen deutlich zu erkennen sind. Das heißt, hier findet eine bevorzugte Chromablagerung statt.

Das Abplatzen eines Teils der Kathode ermöglichte es, die Oberfläche des Elektrolyten zu untersuchen. In der Literatur haben andere Gruppen bereits mehrfach die Oberfläche des Elektrolyten gezeigt, selbst wenn LSM/YSZ Kompositkathoden verwendet wurden [91, 118]. In der Literatur lösen diese Gruppen das LSM der Kathode mit Salzsäure auf. Es bleibt das YSZ-Gerüst der Kompositkathode stehen, welches mechanisch entfernt werden muss. Diese Methode konnte mit den Zellen dieser Arbeit nicht verwendet werden. Zum einen wurde gezeigt, dass sich Chromspezies zum Teil auch in Salzsäure lösen und zum anderen konnte das YSZ-Gerüst der Kompositkathode nur durch erheblichen Kräfteintrag entfernt werden. Die Mikrostruktur wird demzufolge mit dieser Methode erheblich verändert.

Auf der Elektrolytoberfläche wurden zwei verschiedene Chromspezies nachgewiesen. Neben dem Chrom-Mangan-Spinell, der auch in der Literatur und in den Langzeitexperimenten beobachtet wurde, wurden auch Strontiumchromatverbindungen nachgewiesen. Die Ursache für die Entstehung dieser Verbindungen ist unbekannt. Sie können entweder erst nach dem Abplatzen und der Deaktivierung dieses Kathodenabschnitts entstanden sein, oder sie können auch im Betrieb entstanden sein und die Delamination des Kathodenabschnitts verursacht haben sowie als Nebenprodukt im Betrieb entstehen und nicht mit der Delamination der Kathode in Verbindung stehen.

TEM-EDX Punktanalysen weisen in der Kathode nach 2059 h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ mit einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle einen Strontiummangel in LSM-Körnern nahe des Elektrolyten von etwa einem Drittel nach. Die Überprüfung der LSM-Stöchiometrie bei der nasschemischen Analyse bestätigte dagegen einen Lanthananteil von 65 at% und einen Strontiumanteil von 30 at% innerhalb der Genauigkeit von $\pm 3\%$. Die Kombination dieser beiden Tatsachen würde die Bildung von Strontiumchromat im Gegensatz zu einer Strontiumverdampfung stützen.

Chromgehalt Die drei Zellen deren Laststromdichte periodisch zwischen $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und $j = 0 \text{ A/cm}^2$ wechselte, besitzen etwa den gleichen Gesamtchromgehalt und auch die Menge der Rückstände auf den Zellen ist etwa gleich. Das heißt, man kann davon ausgehen, dass ihr Chromgehalt im Stromsammelr und in der Kathode etwa gleich ist und das, obwohl sie sehr unterschiedlich degradiert sind. Das heißt, die Chromabscheidung, chemisch oder elektrochemisch, bewirkt nicht allein die Degradation. Es handelt sich vielmehr um ein komplexes Zusammenspiel zwischen den Betriebsbedingungen, den Eigenschaften der Kathode und der Chromquelle.

Abbildung 6.54 zeigt (a) den Gesamtchromgehalt und (b) die Rückstände auf den Zellen im Vergleich zum Dauerbetrieb. Für die Laufzeit der Lastzyklen wurde die reine Stromlastzeit angerechnet. Sowohl bezüglich des Gesamtchromgehalts als auch bezüglich der Rückstände auf den Zellen liegen die Zellen der Lastzyklen etwas tiefer als die Zellen aus dem Dauerbetrieb. Dies lässt sich dadurch erklären, dass während der Lastpause zwar keine neue Chromspezies elektrochemisch abgeschieden werden kann, aber gleichzeitig Chromspezies verdampfen kann, so dass die Lastpausen, die in der reinen Stromlastzeit nicht berücksichtigt werden, den Chromgehalt beeinflussen.

Für die rein chemische Wechselwirkung, die vornehmlich im Stromsammelr stattfindet, ist dagegen nicht nur die Stromlastzeit relevant sondern die gesamte Dauer, die die Zelle bei Betriebstemperatur einer Chromquelle ausgesetzt ist. Das heißt, man müsste die Werte der Lastzyklen mit dem Gesamtchromgehalt bei etwa 2000 h vergleichen, wo sie genau zwischen den unbelasteten und mit Strom belasteten Zellen liegen.

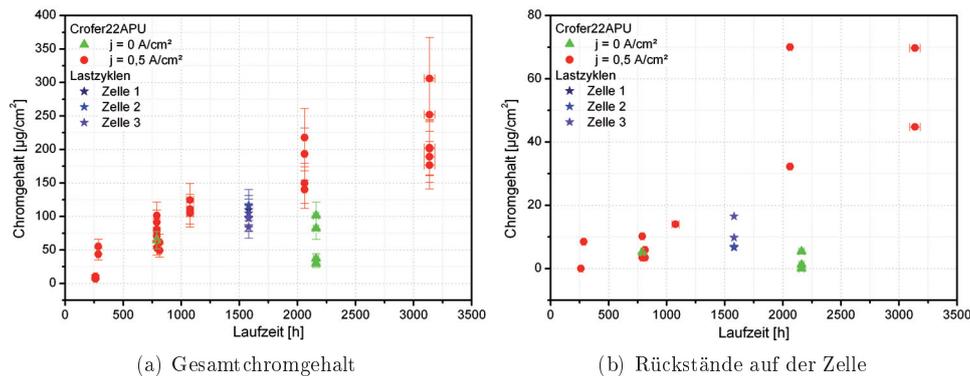


Abbildung 6.54: Vergleich des Chromgehalts nach Lastzyklen mit dem Dauerbetrieb. (a) Gesamtchromgehalt und (b) Rückstände auf den Zellen.

Vorgänge während der Lastpause Mit der Belastungszyklisierung wurde gezeigt, dass sich die Zelleistung bei Unterbrechung der Stromlast regeneriert. Dies ist jedoch nur ein kurzzeitiger Effekt, da bei erneuter Strombelastung die Zelleistung in den ersten Stunden beschleunigt altert, bis das Degradationsniveau vor der Lastunterbrechung erreicht ist. Ebenso wurde gezeigt, dass der Regenerationseffekt mit der Laufzeit zunimmt.

Aus den Langzeitexperimenten im Dauerbetrieb unter Variation der Chromquelle und der Laststromdichte wurden zwei Wechselwirkungsmechanismen identifiziert, die zur Chromabscheidung führen: Eine rein chemische Wechselwirkung mit aus dem LSM separierten Manganoxidphasen und eine elektrochemische Wechselwirkung in der elektrochemisch aktiven Zone der Kathode. Ein weiterer rein chemischer Prozess erhöht die Aktivierungsverluste der Zelle bei Auslagerung mit einer Chromquelle. Er führt aber nicht zu vermehrter Chromablagerung in der Kathode.

Bei Unterbrechung des Laststromes wird die elektrochemische Wechselwirkung verhindert, während chemische Wechselwirkungen weiterlaufen können. Gleichzeitig können abgeschiedene Chromspezies unabhängig vom Stromfluss wieder verdampfen, so lange der Chrompartialdruck über der Oberfläche nicht gesättigt ist. Das heißt, die Regeneration der Zelleistung kann nur durch Verdampfen oder Umordnung von elektrochemisch abgeschiedener Spezies stattfinden, da alle anderen Wechselwirkungen bei Lastunterbrechung unverändert stattfinden.

Die Veränderung der Kennlinien während der Lastphase und Lastpause wird im folgenden an der zehnten Lastpause und der elften Lastphase der Zelle 2 diskutiert.

Abbildung 6.55 zeigt die Kennlinien der Zelle 2 zu Beginn und zum Ende der 10. Lastpause. Die Differenz der beiden Kennlinien ist in der rechten oberen Ecke der Grafik eingezeichnet. Dazu wurde die Kennlinie des Anfangs von der Kennlinie des Endes abgezogen. Die beiden Kennlinien verlaufen bei kleinen Stromdichten nahezu gleich und erst bei höheren Stromdichten ändert sich die Zellspannung. Das heißt, hier ändert sich nicht allein der Innenwiderstand, sondern ein Beitrag, der mit der Stromdichte überproportional zunimmt.

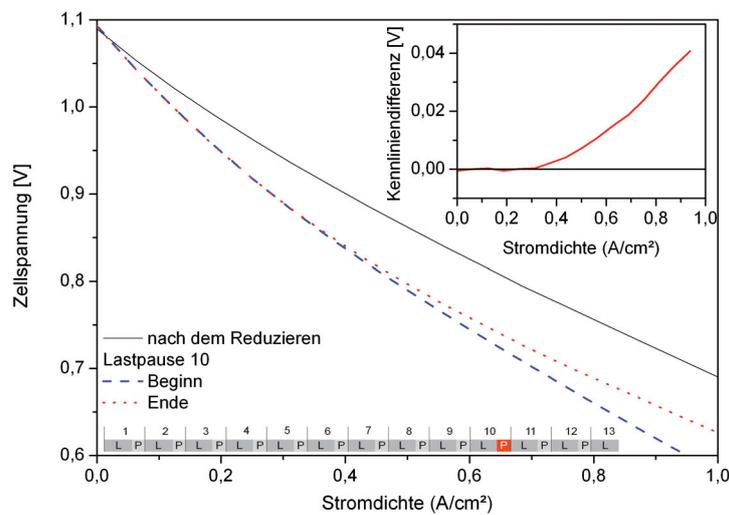


Abbildung 6.55: Kennlinien zu Beginn und zum Ende der 10. Lastpause für Zelle 2.

Die Kennlinien der elften Lastphase sowie deren Kennliniendifferenz zeigt Abbildung 6.56. Der relative Verlauf der beiden Kennlinien zueinander ist genau umgekehrt wie die Kennlinien der zehnten Lastpause. Der Vergleich der Kennlinien zum Ende der 10. Lastpause mit dem Ende der elften Lastpause, dargestellt in Abbildung 6.57 zeigt aber, dass sie sich durch einen proportionalen Beitrag unterscheiden, der auf eine Erhöhung des Innenwiderstands deutet.

Die Entwicklung der Kennliniendifferenz über alle Lastpausen, Lastphasen und zwischen den verschiedenen Lastphasen zeigt Abbildung 6.58 für Zelle 2. Daraus geht hervor, dass der Verlauf der Kennliniendifferenz sich zyklusweise entwickelt, aber die Differenz zwischen zwei Lastphasen immer einen nahezu linearen Verlauf besitzt.

Ausgehend von dem Zusammenhang der Zellspannung und der Stromdichte aus Gleichung (3.31), lässt sich die Änderung der U-j-Kennlinie in Abhängigkeit der einzelnen Parameter durch lineare Approximation darstellen. Die Form der U-j-Kennlinie wird von den Betriebsbedingungen Zelltemperatur T , Brenngasbefeuchtung r_P und Leckstrom j_L sowie den Zelleigenschaften Symmetriefaktor α , Austauschstromdichte j_0 , Innenwiderstand R_i sowie Grenzstromdichte j_G bestimmt. Die Änderung der U-j-Kennlinie entspricht dabei der Summe der Änderungen die durch die einzelnen Parameter verursacht werden.

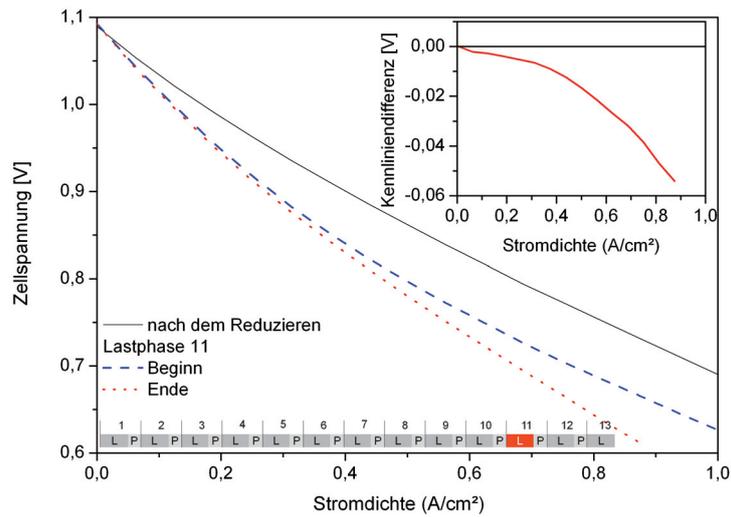


Abbildung 6.56: Kennlinien zu Beginn und zum Ende der 11. Lastphase für Zelle 2.

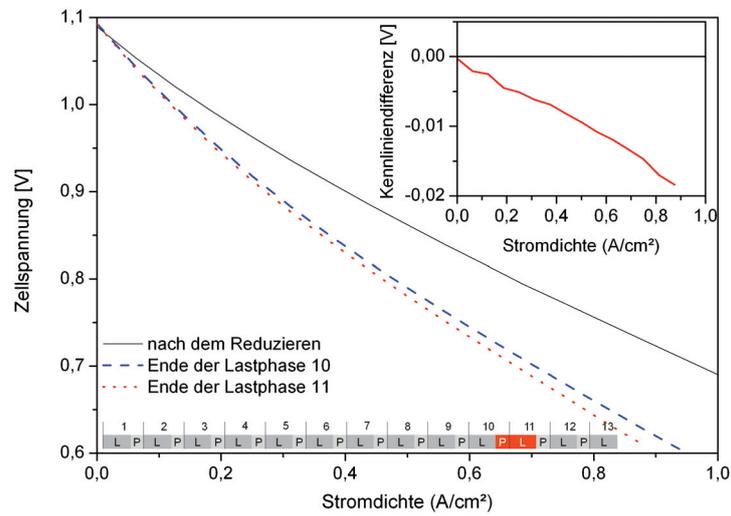


Abbildung 6.57: Kennlinien zum Ende der 10. und 11. Lastphase für Zelle 2.

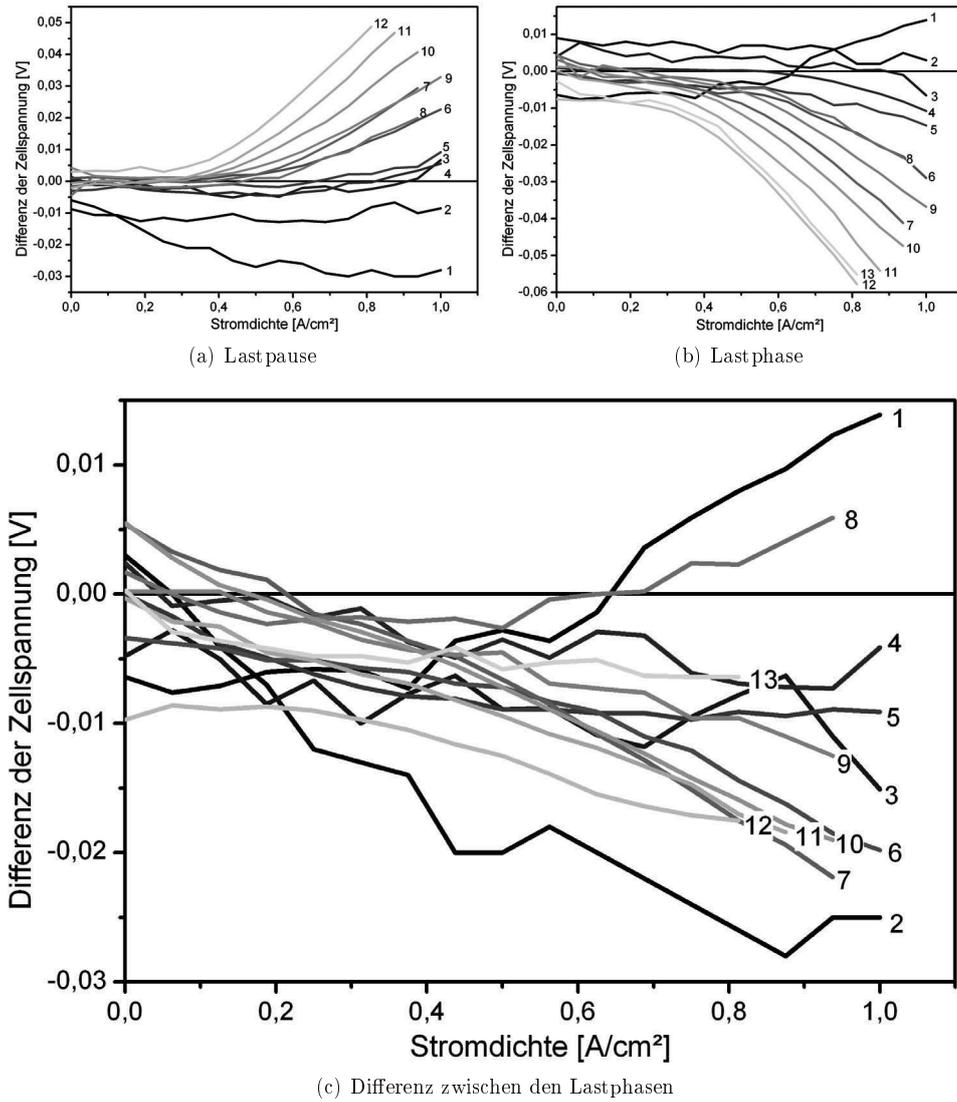


Abbildung 6.58: Differenz der Kennlinien (a) für die Lastpausen, (b) für die Lastphasen und (c) zwischen den Lastphasen.

Die Beiträge der einzelnen Parameter zur Änderung der Kennlinie geben die Gleichungen (6.18) – (6.23) an.

$$\Delta U(j) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \quad (6.17)$$

$$= [U(j) - E^\circ + R_i \cdot j] \cdot \frac{\Delta T}{T} \quad \text{Temperaturänderung} \quad (6.18)$$

$$- \frac{R_m T}{zF} \frac{1}{r_P(j)} \cdot \left[\frac{\Delta r_P}{1 - r_P} + \frac{\Delta j_L}{j_{H_2} - j_L - j} \right] \quad \text{Befeuchtung und Leckagen} \quad (6.19)$$

$$+ \eta_{Akt} \cdot \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \quad \text{Reaktionssymmetrie} \quad (6.20)$$

$$+ \frac{R_m T}{\alpha z F} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2j_0}{j}\right)^2}} \cdot \frac{\Delta j_0}{j_0} \quad \text{Austauschstromdichte} \quad (6.21)$$

$$+ \frac{R_m T}{zF} \frac{1}{\frac{j_G}{j} - 1} \cdot \frac{\Delta j_G}{j_G} \quad \text{Grenzstromdichte} \quad (6.22)$$

$$- j \cdot \Delta R_i \quad \text{Innenwiderstand} \quad (6.23)$$

Die Reaktion R1 ist exotherm, so dass beim Betrieb der Zelle Wärme freigesetzt wird. Deshalb arbeiten die Zellen während der Lastphase bei etwas höherer Temperatur als während der Lastpause. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem Ende und dem Anfang der Lastpause beträgt dabei im Mittel 6 K. Die Umgebungstemperatur ϑ lag im Mittel bei 29°C und schwankte innerhalb eines Tages um etwa 6°C.

Am Beispiel der Kennliniendifferenz der Lastpause 10 wurden die Temperaturänderung, die Befeuchtung und der Leckstrom aus den Messdaten bestimmt und dafür der Beitrag der Kennlinienänderung bestimmt. Die Zelleigenschaften j_0 , α , R_i und j_G sind unbekannt. Sie wurden geschätzt, um den Einfluss auf die Kennliniendifferenz allgemein zu beurteilen. Abbildung 6.59 zeigt die Änderung der Zellspannung bei Änderung der genannten Betriebsbedingungen und Zelleigenschaften. Die Änderung der Betriebsparameter Zelltemperatur T , Feuchte r_P und Leckstrom j_L bewirkt in dieser Konstellation nur eine vertikale Verschiebung der Zellspannung und ist kaum stromabhängig. Eine Verringerung des Innenwiderstands bewirkt eine lineare Änderung der Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte und führt zu einer Geraden im ΔU - j -Diagramm. Die Veränderung der Reaktionssymmetrie bzw. der Austauschstromdichte wirkt besonders bei kleinen Stromdichten auf die Zellspannung. Nur bei Erhöhung der Grenzstromdichte steigt die Kennliniendifferenz überproportional. Das heißt, die Kennliniendifferenz und somit die Regeneration des ASR während der Lastpause wird maßgeblich durch die Erhöhung der Grenzstromdichte geprägt. Während der Lastphase wird diese Regeneration erneut durch eine Verringerung der Grenzstromdichte nivelliert. Eine Erhöhung der Grenzstromdichte während der Lastpause bedeutet, dass die Gasversorgung der elektrochemisch aktiven Zone verbessert wird. Dies würde beispielsweise durch Verdampfen von abgeschiedener Chromspezies geschehen, so dass vormals blockierte oder im Querschnitt verringerte Kanäle verbreitert bzw. wieder frei werden. Bei erneuter Strombelastung wird erneut Chrom elektrochemisch abgeschieden und die Gaskanäle aufgefüllt.

Der Anstieg des Beitrags der Grenzstromdichte zur Kennliniendifferenz ist bei kleinen Stromdichten deutlich größer als Null, so dass dies durch mindestens einen weiteren Parameter, oder eher durch eine Kombination der drei verbleibenden Parameter, verursacht wird.

Die Differenz zwischen den Lastphasen gleicht einem linearen Verhalten und deutet auf eine Erhöhung des Innenwiderstands der Kathode, möglicherweise infolge der fortschreitenden Zersetzung des LSM-Materials, hin.

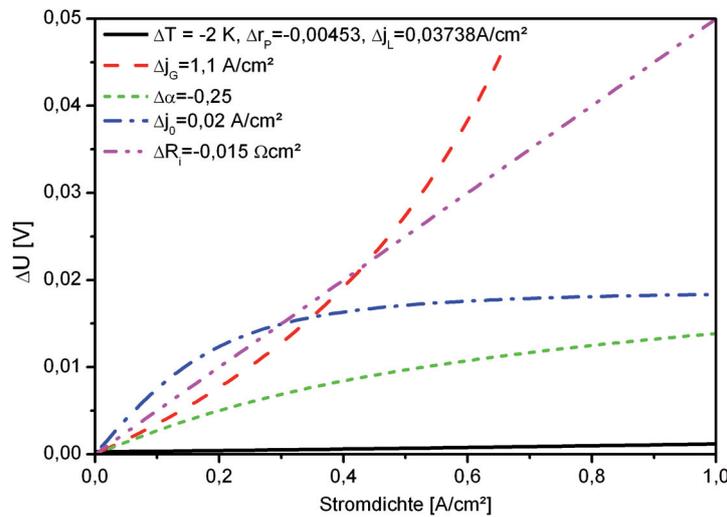


Abbildung 6.59: Änderung der Zellspannung bei Variation verschiedener Parameter.

6.4 Impedanzspektroskopie

Aus der theoretischen Formulierung der U-j-Kennlinie in Gleichung (3.31) folgt, dass außer dem ohmschen Widerstand auch alle weiteren Verlustanteile zum flächenspezifischen Widerstand beitragen. Das heißt, neben einer Erhöhung des ohmschen Widerstands bewirkt auch eine Erhöhung der Aktivierungsverluste sowie eine Erhöhung der Konzentrationsverluste eine Erhöhung des ASR im Arbeitspunkt. Insbesondere erhöht eine Verringerung des Symmetriefaktors α stärker den ASR als eine Verringerung der Austauschstromdichte j_0 (siehe Abbildung 6.36 und Gleichungen (6.5) und (6.6)).

Die Diskussion der Zellen, die mit einer Chromquelle aber ohne Laststrom ausgelagert wurden, zeigte, dass die Erhöhung der Aktivierungsverluste eine Ursache für die Degradation der Zellen ist. Ebenso zeigten die Kennlinien der Belastungszyklen, dass im Bereich starker Degradation auch die Konzentrationsverluste zum ASR beitragen. Die Analyse der U-j-Kennlinien erlaubt allerdings keine strikte Trennung der einzelnen Verlustbeiträge, so dass mit den bisherigen Methoden nicht derjenige Prozess identifiziert werden konnte, der die Degradation der Zelle dominiert.

Die einzelnen Prozesse die zu Aktivierungs- und Konzentrationsverlusten führen, laufen dabei mit unterschiedlichen charakteristischen Geschwindigkeiten ab und verursachen Polarisationswiderstände. Der ASR entspricht somit der Summe aus dem ohmschen Widerstand und dem Polarisationswiderstand der Zelle.

Deshalb wurden einige Zellen in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) mit Impedanzspektroskopie analysiert. Diese Methode erlaubt es frequenzabhängige Verlustbeiträge von einander zu trennen und zu identifizieren.

6.4.1 Messprogramm

Für die Untersuchung der Degradation durch Wechselwirkung mit gasförmiger Chromspezies wurde ein Messplan entwickelt bei der die Zellen bezüglich ihrer Anode, der Kathode und der Wechselwirkung mit gasförmiger Chromspezies schrittweise charakterisiert wurden. Die Wechselwirkung der LSM-Kathode mit gasförmiger Chromspezies wurde während einer Laufzeit von etwa 250 h untersucht.

Da sich für die LSM-Kathode anodische und kathodische Prozesse überlagern, wurden LSCF-Kathoden für die Charakterisierung der Anode vorgesehen. Mit dieser Vorinformation können die Prozesse der LSM-Kathode mit und ohne Chromeinfluss von denen der Anode getrennt werden. Tabelle 6.10 führt die einzelnen Charakterisierungsschritte auf. Für jeden Schritt wurden zwei Zellen vorgesehen, so dass sich ein Set von 16 Zellen ergibt, die aus einem einzigen Substrat geschnitten wurden.

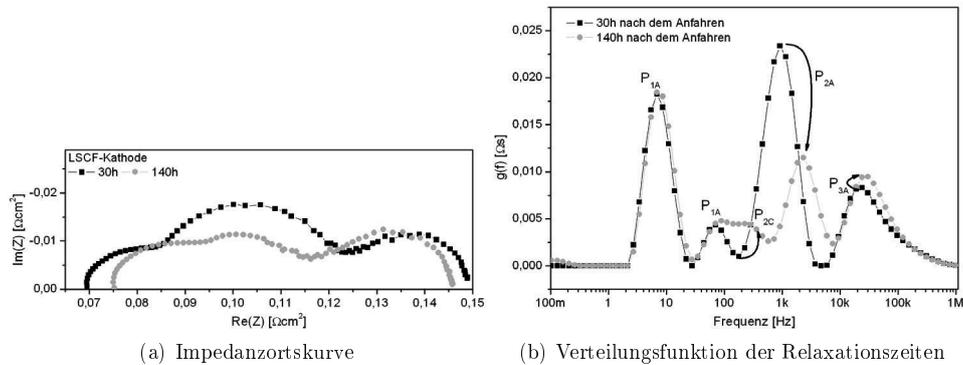
Tabelle 6.10: Messplan zur Charakterisierung der LSM-Kathode unter Chromeinfluss.

#	Kathode	Konnektor	Laufzeit	Ziel
1	LSCF	Al ₂ O ₃	0h	Charakterisierung der Anode
2	LSM	Al ₂ O ₃	0h	Charakterisierung der LSM-Kathode
3	LSM	Al ₂ O ₃	250h	Verhalten der Standardzelle
4	LSM	Crofer22APU	250h	Verhalten mit maximaler Chrombelastung
5	LSM	Crofer22APU + Mn ₃ O ₄ + LCC10	250h	Verhalten mit minimaler Chrombelastung

Die Charakterisierung der Zelleigenschaften mit Impedanzspektroskopie wurden bei verschiedenen Gaszusammensetzungen durchgeführt, die in Tabelle 6.11 aufgelistet sind. In der Diskussion der Ergebnisse werden allerdings nur die Impedanzdaten der Gaszusammensetzung 63% Wasserdampf in H₂ gegen Luft diskutiert, da die relevanten Verlustprozesse bei dieser Gaszusammensetzung am deutlichsten hervortreten. Die Zuordnung der einzelnen Prozesse in den gezeigten Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten wurde entsprechend des vom KIT entwickelten Ersatzschaltbildes vorgenommen [136].

Tabelle 6.11: Gaszusammensetzungen für die Messung von Impedanzspektren.

Kathodenseite	Brenngasseite	Bemerkungen
Luft (21% O ₂)	5% H ₂ O in H ₂	
Luft (21% O ₂)	63% H ₂ O in H ₂	
Luft (21% O ₂)	CO/CO ₂ /H ₂	
85% O ₂	63% H ₂ O in H ₂	nur LSCF und LSM ohne Chromquelle
1% O ₂	63% H ₂ O in H ₂	nur LSCF und LSM ohne Chromquelle
0,4% O ₂	63% H ₂ O in H ₂	nur LSCF

Abbildung 6.60: Charakterisierung der Anode: (a) Impedanzortskurve und (b) DRT für die LSCF-Zelle bei 800 °C, 21% O₂/63% H₂O in H₂.

6.4.2 Ergebnisse

Charakterisierung der Anode Das Substrat sowie die Anode der Zellen wurden mit LSCF-Kathoden charakterisiert. Dies hat den Vorteil, dass sich die Prozesse von Kathode und Anode nicht überlagern und leicht zu trennen sind. Da alle Zellen aus der gleichen Halbzelle geschnitten wurden, kann davon ausgegangen werden, dass das Anodensubstrat unabhängig von der aufgetragenen Kathode und einer vorhandenen Chromquelle immer die gleichen Eigenschaften besitzt. Abbildung 6.60 zeigt für die LSCF-Zelle und die Gaszusammensetzung 21% O₂/63% H₂O in H₂ (a) die Impedanzortskurve und (b) die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) nach dem Anfahren sowie nach etwa 140 h auf Betriebstemperatur. Die Impedanzortskurve zeigt, dass die Gesamtverluste während dieser Zeit sinken. Dies ist auf eine Aktivierung der Anode zurückzuführen. Die Verteilungsfunktion macht dabei deutlich, dass sich diese Aktivierung hauptsächlich auf den Prozess P_{2A} auswirkt, dessen Verluste in dieser Zeit deutlich abnehmen und zu höheren Frequenzen wandern. Gleichzeitig steigen die Verluste des Prozesses P_{3A} leicht an und nehmen in der Frequenz leicht zu. Die Verschiebung des P_{2A} legt dabei den Kathodenprozess P_{2C} frei.

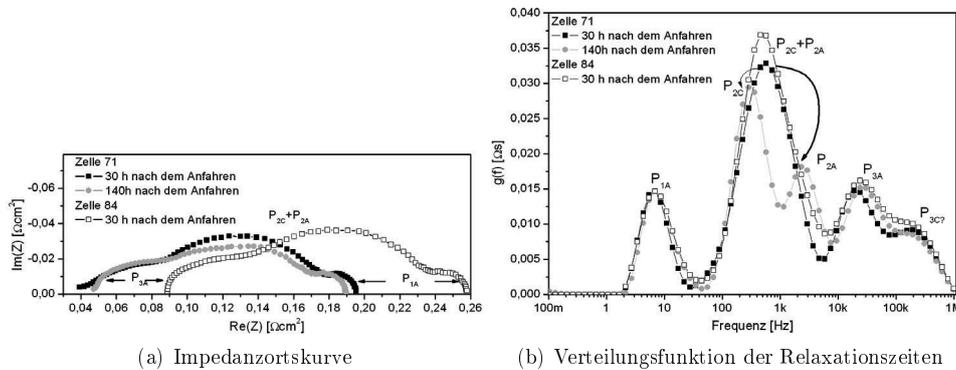


Abbildung 6.61: Charakterisierung der LSM-Kathode: (a) Impedanzortskurve und (b) DRT bei 800 °C, 21 % O₂/63 % H₂O in H₂ ohne Chromquelle.

Charakterisierung der LSM-Kathode ohne Chrom Abbildung 6.61 zeigt die Impedanzortskurve und die Verteilungsfunktion für zwei LSM-Zellen zu Beginn der Messung und nach 145 h bei 800 °C und 21 % O₂/63 % H₂O in H₂. Obwohl die beiden LSM-Zellen nach dem Anfahren einen sehr unterschiedlichen ohmschen Widerstand besitzen, verläuft der Polarisationsanteil sehr parallel. Der hohe ohmsche Widerstand von Zelle 84 ist vermutlich einer schlechteren Kontaktierung geschuldet. Die Prozesse P_{1A} und P_{3A} sind eindeutig identifizierbar. Die Prozesse P_{2C} und P_{2A} sind allerdings überlagert. Zusätzlich tritt bei sehr hohen Frequenzen ein dritter Prozess auf, der der LSM-Kathode zugeschrieben wird und mit P_{3C} markiert ist. Mehrere andere Autoren haben diesen Prozess ebenfalls beobachtet [91, 111], die physikalische Ursache dieses Prozesses ist jedoch nicht geklärt. Deshalb ist dieser Prozess in dem verwendeten Ersatzschaltbild aus Abbildung 5.10 nicht berücksichtigt.

Wie bei den LSCF-Zellen tritt nach dem Einfahren eine Aktivierung der Anode auf. Auch hier ist die Aktivierung durch die Verringerung der Verluste des Prozesses P_{2A} dominiert. Sowohl der Prozess P_{2A} als auch der Prozess P_{3A} verschieben zu höheren Frequenzen. Dies führt dazu, dass der Kathodenprozess P_{2C} und der Anodenprozess P_{2A} nun separat in der Verteilungsfunktion auftreten. Die Aktivierung der Anode ist nach etwa 120 h abgeschlossen und die Eigenschaften der Anoden können ab diesem Zeitpunkt als konstant angenommen werden.

Charakterisierung der LSM-Kathode mit Chrom Die Impedanzortskurve und Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten für LSM-Kathoden unter Chrombelastung sind in Abbildung 6.62 dargestellt. Dabei wurde sowohl unbeschichteter als auch mit Mn₃O₄ und LCC10 beschichteter Crofer22APU als Chromquelle eingesetzt. Ein Ausfall der Datenerfassung führte dazu, dass die Eingangscharakterisierung für den Fall mit beschichtetem Crofer22APU nicht vorliegt.

Unter dem Einfluss einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle liegt der Kathodenprozess P_{2C} bereits nach dem Anfahren bei viel niedrigeren Frequenzen als man nach

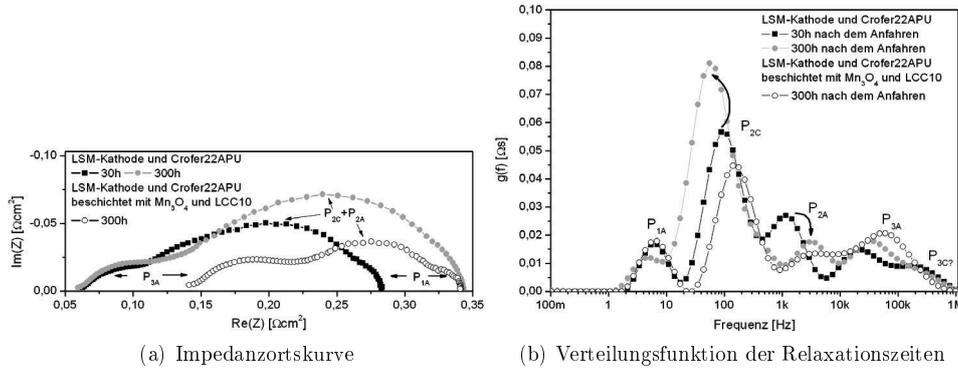


Abbildung 6.62: Charakterisierung der LSM-Kathode mit Chromquelle: (a) Impedanzortskurve und (b) DRT bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $21\% \text{ O}_2/63\% \text{ H}_2\text{O}$ in H_2

der Charakterisierung der LSM-Kathode ohne Chrom erwarten würde. Dadurch sind die beiden Prozesse P_{2C} und P_{2A} ausreichend voneinander getrennt. Nach dem Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für etwa 250 h bzw. 300 h Gesamtlauzeit verschiebt der Prozess P_{2C} weiter zu niedrigeren Frequenzen und gewinnt an Fläche — die Kathodenverluste nehmen zu.

Bei der Endcharakterisierung für die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 liegt der Kathodenprozess P_{2C} selbst nach dem Betrieb bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ für etwa 250 h bzw. 300 h Gesamtlauzeit noch bei höheren Frequenzen und kleinerer Fläche als der gleiche Prozess für die Zelle mit unbeschichteter Crofer22APU-Chromquelle direkt nach dem Anfahren.

Neben der Verschiebung des Kathodenverlusts P_{2C} beobachtet man auch Veränderungen im Bereich hoher Frequenzen in dem die Prozesse P_{3A} und P_{3C} angesiedelt sind. Hier scheint der P_{3A} zu höheren Frequenzen zu wandern, wobei dies für die mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichtete Crofer22APU-Chromquelle stärker ist als für die unbeschichtete Chromquelle. Da man aber davon ausgeht, dass die Anodenseite nicht von der kathodenseitigen Chromverdampfung beeinflusst wird, muss sich P_{3A} unabhängig vom Chrompartialdruck verhalten und sollte bei den gleichen Frequenzen liegen wie bei der LSCF-Zelle bzw. der LSM-Zelle ohne Chromquelle. Dies deutet darauf hin, dass der Prozess P_{3C} , dessen physikalische Bedeutung nicht gesichert ist, ebenfalls durch die Chromspezies beeinflusst wird. Ebenso könnte es sich um einen zusätzlichen Prozess handeln, der durch die Wechselwirkung mit der Chromspezies verursacht wird. Außerdem befindet sich dieser Prozess am äußeren Rand des messbaren Frequenzbereichs und kann durch Randeffekte bei der Berechnung der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten beeinflusst werden. Dies und die Tatsache, dass die physikalische Ursache des Prozesses P_{3C} nicht bekannt ist, lassen keine Interpretation dieses Trends zu.

Vergleich der Zellen untereinander Abbildung 6.63 zeigt die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten für alle Zellen im Vergleich aufgeteilt nach Eingangs- und Endcharakterisierung. Dies verdeutlicht noch einmal die Tatsache, dass die anodenseitigen Prozesse

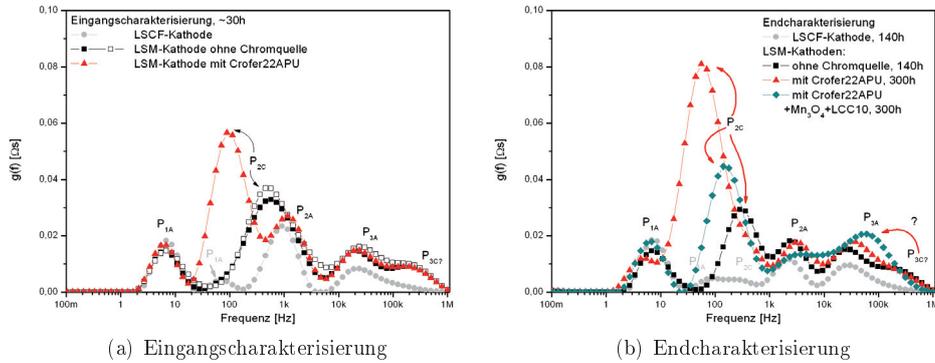


Abbildung 6.63: Vergleich der DRT nach (a) der Eingangscharakterisierung und (b) der Endcharakterisierung der Zellen. 800 °C, 21 % O₂/63 % H₂O in H₂

sowohl bei der Eingangs- als auch der Endcharakterisierung gut übereinstimmen und unbeeinflusst bleiben. Die kathodenseitigen Prozesse verändern sich dagegen stark beim Wechsel von der LSCF- auf die LSM-Kathode, bzw. mit und ohne Chromquelle. Ebenso liegt der Kathodenprozess P_{2C} der LSCF-Zelle bei der gleichen Frequenz für die LSM-Zelle ohne Chromquelle. Erst durch den Einfluss der Chromquelle verschiebt dieser Prozess zu geringeren Frequenzen.

Degradation Aus den Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten wurden die verschiedenen Startwerte extrahiert und mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 5.10 mittels CNLS-Fit auf die jeweilige Impedanzortskurve gefittet. Aus den gefitteten Parametern werden dann die einzelnen Verlustwiderstände bestimmt.

Tabelle 6.12 listet die ermittelten Verlustanteile für Kathode, Anode und ohmschen Widerstand für die verschiedenen Zellen auf, wobei der ohmsche Widerstand durch den Elektrolyten dominiert wird. Der Vergleich der LSM-Zellen mit und ohne Chromquelle macht deutlich, dass die kathodenseitigen Polarisationsverluste für Zellen mit Chromquelle bei der Eingangscharakterisierung, also selbst ohne Auslagerung unter Stromlast, schon deutlich höher sind als ohne Chromquelle.

Tabelle 6.13 führt die absolute Degradation sowie die relative Degradation des Kathodenpolarisationswiderstandes R_{Kathode} bezüglich der Referenzzelle 71 auf. Die absolute Degradation wurde nach Gleichung (3.57) berechnet und die relative Degradation nach Gleichung (3.58).

Ein Anstieg des rein ohmschen Widerstands konnte bei keiner der Zellen nachgewiesen werden. Die starke Streuung des ohmschen Widerstands R_0 der verschiedenen Zellen untereinander wird teilweise auf die Kontaktierung der Zellen mit einem Platinnetz zurückgeführt. Üblicherweise werden die Zellen am IWE mit Gold kontaktiert.

Gold hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als Platin und ist bei 850 °C weicher als Platin. Während das Goldnetz sich bei 850 °C gut der Zelloberfläche anpasst, ist zu erwarten dass die Kontaktierung mit einem Platinnetz unter gleichen Bedingungen weniger ideal umge-

Tabelle 6.12: Polarisationswiderstände der Kathode, der Anode und des Elektrolyten.

#	Kathode	Konnektor	Laufzeit h	ASR_{Kathode} $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	ASR_{Anode} $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	ASR_{Pol} $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	ASR_0 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$
72	LSCF	Al_2O_3	27	8	74	82	68
			360	1	64	74	72
71	LSM	Al_2O_3	27	92	67	159	37
			140	90	56	146	44
84	LSM	Al_2O_3	28	83	97	180	79
73	LSM	Crofer22APU	27	157	72	228	56
			322	219	68	287	55
70	LSM	Crofer22APU + Mn_3O_4 +LCC10	360	131	73	204	139

Tabelle 6.13: Absolute und relative Degradation des Polarisationswiderstands ASR_{Kathode} bezüglich der Zelle 71 berechnet nach den Gleichungen (3.57) und (3.58)

Chromquelle	Laufzeit h	$D_{ASR_{\text{Ref}}}^{\text{Kathode}}$ $\text{m}\Omega\text{cm}^2$	$D_{ASR_{\text{Ref,rel}}}^{\text{Kathode}}$ %
Crofer22APU	27	64	70
Crofer22APU	322	129	144
Crofer22APU + Mn_3O_4 +LCC10	360	41	46

setzt wird. Die Kontaktierung mit Platin wurde jedoch verwendet um den Messablauf der Langzeitmessungen mittels Impedanzspektroskopie nachzubilden. Ebenso ist bei der Kontaktierung zu berücksichtigen, dass die Oberflächendiffusion von Chromspezies auf Gold signifikant ist während sie auf Platin oder Silber nicht nachgewiesen werden konnte [58].

Diskussion Es wurde gezeigt, dass die Charakterisierung des Anodensubstrats mit einer LSCF-Kathode auf Zellen mit einer LSM-Kathode übertragen werden kann. Dies ermöglicht, die Verlustanteile der LSM-Kathode von jenen der Anode zu trennen und somit den Einfluss einer Chromquelle auf die elektrochemischen Eigenschaften der LSM-Kathode zu untersuchen.

Die Polarisationsverluste einer LSM-Kathode sind bei Betrieb mit Luft ($p_{\text{O}_2} = 0,21\text{bar}$) durch zwei Prozesse charakterisiert: Der Prozess P_{2C} wird der Oberflächenkinetik des Sauerstoffaustauschs sowie der Sauerstoffdiffusivität zugeordnet und ist bei mittleren Frequenzen angeordnet. Die Ursache des Prozesses P_{3C} , der bei hohen Frequenzen auftritt ist nicht bekannt. Verluste durch die kathodenseitige Gasdiffusion (Prozess P_{1C}) treten nur bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken ($p_{\text{O}_2} \ll 0,21\text{bar}$) auf und werden bei den verwendeten Messbedingungen nicht registriert.

Im Betrieb mit einer Chromquelle werden beide Prozesse der LSM-Kathode beeinflusst.

Dabei dominiert der Prozess P_{2C} die Degradation und die Degradation dieses Prozesses nimmt mit dem Chrompartialdruck zu. Tatsächlich liegt für den Prozess P_{2C} bei Betrieb mit einer Chromquelle schon direkt nach dem Anfahren des Ofens eine Degradation relativ zur Referenz vor. Das heißt, diese Degradation kann nicht durch die elektrochemische Reduktion gasförmiger Chromspezies verursacht sein. Vielmehr handelt es sich um eine rein chemische Wechselwirkung der LSM-Kathode mit der gasförmigen Chromspezies, wie sie auch für die Zellen die mit einer Chromquelle aber ohne Laststrom betrieben wurden, auftritt.

6.5 Fehleranalyse

Die Bestimmung des flächenspezifischen Widerstands (ASR) aus der Kennlinie nach der Definition in Gleichung (3.53) ist fehlerbehaftet. Fehler treten bei der Messung der U-j-Kennlinie auf. Sie können aber auch durch abweichende Betriebsbedingungen verursacht werden. Dies führt zu einer Streuung des ASR.

Im Folgenden werden die Fehler der Messung, der Regression sowie der Betriebsbedingungen diskutiert und im Vergleich zur statistischen Streubreite des ASR bewertet.

Fehler der Messung Die Kennlinie der Zellen wird durch Vorgabe eines festen Stromes und durch Messen der Zellspannung ermittelt. Damit sich eine konstante Zellspannung vor der Messung einstellen kann, wird die Zellspannung 30 s nach Einstellen des Stromes gemessen.

$$ASR = \frac{(OCV - U) \cdot A}{I} \quad (6.24)$$

Der flächenspezifische Widerstand hängt mit den Messgrößen über Gleichung (6.24) zusammen. In den Fehler der Kennlinienmessung gehen dabei der Fehler der Zellspannung U , des Stromes I und der Kathodenfläche A ein. Entsprechend der Definition der Fehlerfortpflanzung in Gleichung (6.25) ergibt sich der Fehler der ASR-Messung zu Gleichung (6.26). Der relative Fehler der ASR-Messung ergibt sich also aus der Summe der relativen Fehler der Messgrößen.

$$\Delta f = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \cdot \Delta x_i \quad (6.25)$$

$$\Delta ASR = \frac{A}{I} \Delta U + \frac{OCV - U}{I} \cdot \Delta A + \frac{(OCV - U) \cdot A}{I^2} \cdot \Delta I \quad (6.26)$$

$$\frac{\Delta ASR}{ASR} = \frac{\Delta U}{OCV - U} + \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta I}{I} \quad (6.27)$$

Die Zellspannung kann auf 0,0001 V genau gemessen werden. Schwankungen der Zellspannung während der Messung begrenzen die Genauigkeit aber auf $\Delta U = 0,001$ V. Bei einer Leerlaufspannung von etwa 1,1 V beträgt der relative Spannungsfehler etwa 0,09 %. Bei der Kennlinienmessung nimmt der relative Spannungsfehler mit sinkender Zellspannung zu. Bei der minimalen Spannung von 0,6 V beträgt der Spannungsfehler 0,165 %.

Der Fehler der Kathodenfläche ergibt sich aus der Variation der Kathodenfläche nach dem Siebdruck. Die Zellen werden automatisiert und immer mit dem gleichen Sieb gedruckt, welches die Sollfläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$ mit einer ausreichenden Genauigkeit erreicht. Deshalb kann man von einer sehr kleinen Abweichung der Kathodenfläche vom Sollwert ausgehen und diesen Fehler vernachlässigen.

Der Fehler der Strommessung entspricht der Abweichung des gemessenen Stromwertes vom Sollstrom. Diese Abweichung fällt für die beiden verwendeten Konstanter unterschiedlich aus. Abbildung 6.64 zeigt die gemessene Abweichung des Zellstroms vom Sollstrom für beide Konstanter für vier verschiedene Kennlinien. Während die Abweichung für Konstanter 1 mit dem Zellstrom etwa linear zunimmt, bleibt die Abweichung für Konstanter 2 mit dem Zellstrom etwa konstant. Für beide Konstanter fällt der relative Fehler der Strommessung von etwa 4,5 % bei kleinen Strömen auf etwa 0,5 % bei hohen Strömen. Da der Arbeitspunkt von $U = 0,7 \text{ V}$ selbst nach langen Laufzeiten bei Strömen höher als 8 A liegt, summieren sich die relativen Fehler der Widerstandsmessung auf unter 1 %.

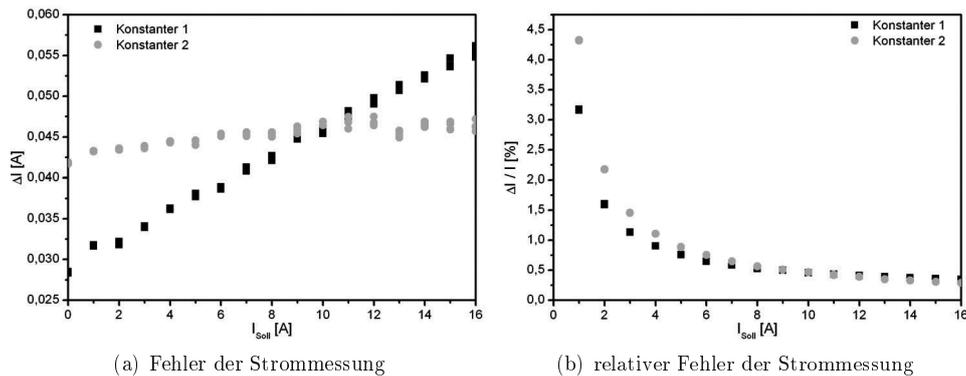


Abbildung 6.64: Absoluter und relativer Fehler der Strommessung in Abhängigkeit vom Laststrom.

Fehler der Regression In der Praxis wird der ASR durch lineare Regression von fünf Punkten der Kennlinie, die dem Arbeitspunkt von $U = 0,7 \text{ V}$ am nächsten liegen, bestimmt. Der Fehler der Regression liegt im statistischen Mittel bei $5,8 \pm 0,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und der relative Fehler der Regression wurde zu $1,6 \pm 0,1 \%$ bestimmt.

Fehler durch schwankende Betriebsbedingungen Neben Fehlern der Messgeräte treten auch Fehler auf, die durch Abweichungen der Betriebsbedingungen verursacht werden. Dazu gehören Abweichungen der Ofentemperatur, der Umgebungstemperatur, des Durchflusses sowie das Auftreten von Leckagen.

Schwankende Ofentemperaturen führen zu Abweichungen der Zelltemperatur von der Betriebstemperatur $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Änderungen der Umgebungstemperatur führen zu einer Abweichung der Brenngasbefeuchtung vom Sollwert 3%. Schwankungen des Durchflusses

verändern die Brenngasnutzung und wirken direkt auf den Gesamtwirkungsgrad. Sie beeinflussen aber auch die Grenzstromdichte j_G .

Leckagen verändern den Befeuchtungsgrad des Brenngases, aber auch die Feuchte auf der Kathodenseite. Starke Leckagen können auch die Zelltemperatur merklich erhöhen.

Die Experimente werden kathodenseitig mit trockener Luft (Taupunkt -80 °C) betrieben, so dass bei Betrieb mit einer Chromquelle CrO_3 den Gesamtchrompartialdruck dominiert. Leckagen erhöhen den Wasserdampfpartialdruck. Das führt zur Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ zusätzlich zum CrO_3 und erhöht den Chrompartialdruck.

Fehler durch Abweichungen der Zelltemperatur, Brenngasfeuchte oder Leckströme können anhand der theoretischen Zellspannung diskutiert werden. Der flächenspezifische Widerstand der Zelle entspricht nach Gleichung (3.53) der Ableitung der Zellspannung U nach der Stromdichte j und man erhält Gleichung (6.28).

$$\begin{aligned} ASR &= - \frac{\partial U}{\partial j} & (6.28) \\ &= R_i + \frac{R_m T}{zF} \cdot \left[\frac{1 - r_P}{j_{H_2} \cdot r_P(j) \cdot (1 - r_P(j))} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{\sqrt{j^2 + (2j_0)^2}} + \frac{1}{j_G - j} \right] \\ &= R_i + \frac{R_m T}{zF} \cdot f(j) = R_i + ASR_{Gas}(j) + ASR_{Akt}(j) + ASR_{Diff}(j) \end{aligned}$$

Entsprechend der Definition der Fehlerfortpflanzung in Gleichung (6.25) folgt der Fehler des ASR bezüglich der Zelltemperatur T , der Brenngasfeuchte r_p und des Leckstromes j_L .

$$\begin{aligned} \Delta ASR &= \left| \frac{\partial ASR}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial ASR}{\partial r_p} \right| \Delta r_p + \left| \frac{\partial ASR}{\partial j_L} \right| \Delta j_L \\ &= \frac{R_m T}{zF} \cdot f(j) \cdot \frac{\Delta T}{T} + ASR_{Gas}(j) \cdot \left(\frac{1}{r_P(j)} - 2 \right) \cdot \left[\frac{\Delta r_P}{1 - r_P} + \frac{\Delta j_L}{j_{H_2} - j_L - j} \right] \end{aligned} \quad (6.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta ASR}{ASR} &= \left(1 - \frac{R_i}{ASR(j)} \right) \frac{\Delta T}{T} \\ &\quad + \frac{ASR_{Gas}(j)}{ASR(j)} \cdot \left(\frac{1}{r_P(j)} - 2 \right) \cdot \left[\frac{\Delta r_P}{1 - r_P} + \frac{\Delta j_L}{j_{H_2} - j_L - j} \right] \end{aligned} \quad (6.30)$$

Der theoretische ASR kann nur in Abhängigkeit von der Stromdichte angegeben werden. Der Arbeitspunkt wird jedoch über die Zellspannung definiert. Die relativen Fehler addieren sich nicht einfach. Deshalb kann der relative Fehler des ASR im Arbeitspunkt nicht direkt berechnet werden. Neben dem relativen Fehler der Betriebsbedingungen beeinflusst die Stromdichte j_{AP} im Arbeitspunkt und das Verhältnis des ohmschen Beitrags bzw. des Gasumsatzverlustes zum Gesamtwiderstand den relativen Fehler des ASR im Arbeitspunkt.

Der Fehler der Zelltemperatur wurde bei der Analyse der Messplatzstreuung in Abschnitt 6.1 mit $\Delta T = \pm 15\text{ K}$ bestimmt. Bei einer Betriebstemperatur von 800 °C entspricht dies einem relativen Fehler von unter 2%. Da weder die Brenngasbefeuchtung

noch der Leckstrom messbar waren, können diese Fehler nur geschätzt werden. Unter der Annahme, dass die Brenngasbefeuchtung mittels Waschflaschen immer zu einer Sättigung des Brenngases mit Wasserdampf führt, kann die Brenngasfeuchte anhand der Umgebungstemperatur berechnet werden. Mit der Magnusformel aus Gleichung (3.32) folgt der Fehler der Brenngasfeuchte wie folgt

$$\Delta r_p = \left| \frac{\partial r_p}{\partial \vartheta} \right| \Delta \vartheta = r_p \cdot \frac{C_1 C_2}{(C_2 + \vartheta)^2} \cdot \Delta \vartheta \quad (6.31)$$

Schwankungen der Umgebungstemperatur treten im Tag-Nacht-Rhythmus und im Jahresrhythmus auf. Der Richtwert der Umgebungstemperatur liegt bei 25 °C. Dies korrespondiert mit einer Brenngasfeuchte von 3 %. Abbildung 6.65 zeigt die Streuung der Umgebungstemperatur für vier Experimente zwischen Januar 2009 und März 2010. In den Wintermonaten lag die Umgebungstemperatur im Mittel bei etwa 23 °C. Innerhalb eines Tages variierte die Temperatur im Mittel um 2,8 °C. In den Sommermonaten liegt die mittlere Umgebungstemperatur bei etwa 29 °C und variiert innerhalb eines Tages im Mittel um 6,4 °C. Ausgehend von der höchsten Befeuchtung (40 °C Umgebungstemperatur) und einer täglichen Temperaturschwankung von 6,4 °C erhält man für Gleichung (6.29) einen maximalen Beitrag von $\frac{\Delta r_p}{1-r_p} = 2,7\%$.

Bei Kenntnis der Brenngasfeuchte kann der Leckstrom j_L wie folgt aus der Feuchte r_p^{OCV} der offenen Zellspannung berechnet werden.

$$j_L = j_{H_2} \cdot \frac{r_p^{OCV} - r_p}{1 - r_p} \quad (6.32)$$

Gleichung (6.32) folgt dabei aus der bei OCV vorliegenden Brenngasfeuchte (3.43).

Aus der offenen Zellspannung und der Brenngasbefeuchtung wurde der maximale Leckstrom j_L mit $0,2 \pm 0,06 \text{ A/cm}^2$ abgeschätzt. Das ergibt für Gleichung (6.29) einen maximalen Beitrag von $\frac{\Delta j_L}{j_{H_2} - j_L - j_{AP}} = 0,8\%$.

Der Gasumsatzverlust steigt mit sinkender Brenngasfeuchte und wird für die minimale Umgebungstemperatur sowie ohne Leckstrom maximal. Als minimale Umgebungstemperatur wurden 20 °C angenommen. Die Berechnung des Gasumsatzverlustes mit diesen Annahmen im Arbeitspunkt der Kennlinien ergibt im Mittel einen Anteil von $15 \pm 1,8\%$ am ASR der Kennlinien. Der Faktor $(r_p^{-1}(j) - 2)$ liegt im Mittel bei 6 ± 3 , so dass die relativen Beiträge der Feuchte und der Leckagen zum Fehler des ASR im Mittel mit $0,9 \pm 0,3$ skaliert werden.

Vernachlässigt man den Anteil des Innenwiderstands am Gesamtwiderstand erhält man den maximalen relativen Fehler des ASR aus der Variation der Betriebsbedingungen Zelltemperatur, Brenngasbefeuchtung und Leckstrom zu:

$$\frac{\Delta ASR}{ASR} = \frac{\Delta T}{T} + \left[\frac{\Delta r_p}{1 - r_p} + \frac{\Delta j_L}{j_{H_2} - j_L - j} \right] = 1,9\% + 2,7\% + 0,8\% = 5,4\% \quad (6.33)$$

Schwankungen der Gasversorgung können nicht quantifiziert werden. Die Brenngasnutzung wurde aber bewusst gering gewählt um diese Einflüsse zu minimieren. Ebenso kann der kathodenseitige Wasserdampfpartialdruck der aufgrund von Leckagen entsteht und dessen Wirkung auf den flächenspezifischen Widerstand nicht gemessen werden.

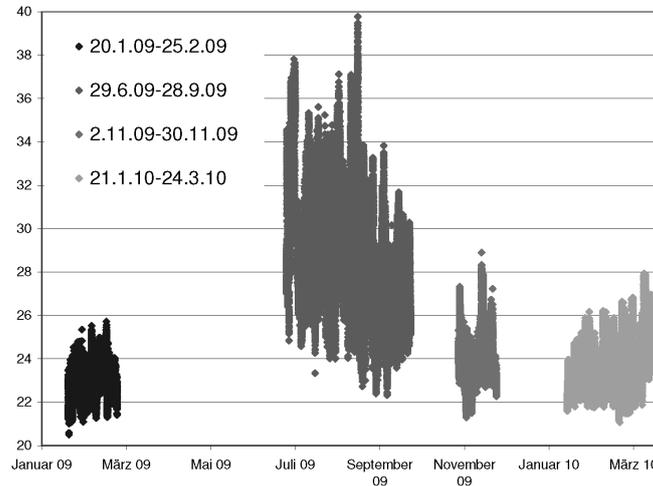


Abbildung 6.65: Streuung der Umgebungstemperatur über ein Jahr.

Statistische Streubreite Tabelle 6.14 gibt den mittleren ASR, die Standardabweichung sowie das Verhältnis der Standardabweichung zum Mittelwert für die verschiedenen Chromquellen und Laststromdichten für die Laufzeiten 0 h, 1000 h und 2000 h an. Dabei streut der ASR der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle sowie der mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle besonders stark und die der Referenzzellen ohne Chromquelle besonders wenig. Ohne Chromquelle liegt das Verhältnis von Standardabweichung und Mittelwert unter 10 %. Je nach Chromquelle streut das Verhältnis von Standardabweichung und Mittelwert zwischen 10 % und 30 %.

Der Vergleich der statistischen Streubreite mit den aus der Regression, der Messung oder den Betriebsbedingungen verursachten Fehlern zeigt, dass die Fehler der Messung und der Regression wesentlich kleiner als der statistische Fehler sind und vernachlässigt werden können. Auch die Fehler aus den Betriebsbedingungen sind im Mittel kleiner als die statistische Streubreite des ASR. Im Falle der Referenzzellen wird die statistische Streubreite gut durch den Fehler der Betriebsbedingungen wiedergegeben. Es ist davon auszugehen, dass die starke Streuung bei den Zellen, die mit einer Chromquelle betrieben wurden, durch die Variation des Wasserdampfpartialdrucks auf der Kathodenseite verursacht werden. Der erhöhte Wasserdampfpartialdruck erhöht den Chrompartialdruck und führt zu einer verstärkten Degradation. Dafür spricht auch, dass der relative Fehler für die schwache Chromquelle, bei der Crofer22APU mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichtet wurde, im Bereich der Referenzzellen liegt.

Tabelle 6.14: Mittlerer ASR und Standardabweichung σ_{ASR} für verschiedene Chromquellen und Laststromdichten nach 0 h, 1000 h und 2000 h Laufzeit.

Chromquelle	Laufzeit h	Strom- dichte A/cm ²	Stich- probe	\overline{ASR} mΩcm ²	σ_{ASR}	$\frac{\sigma_{ASR}}{\overline{ASR}}$ %
Al ₂ O ₃ - Referenz	0		14	222	17	7,7
	1000	0,5	6	203	16	8
	2000	0,3	2	233	10	4,4
		0,5	6	205	18	8,6
Crofer22APU	0		56	290	36	12,4
	1000	0,3	2	363	103	28,3
		0,5	6	373	33	8,9
	2000	0,3	6	419	84	20,1
		0,5	5	589	79	13,3
	Crofer22APU + Mn ₃ O ₄	0		17	257	26
1000			7	319	77	24
2000		0,5	5	455	43	9,4
Crofer22APU + Mn ₃ O ₄ + LCC10	0		15	261	32	12,2
	1000		7	281	21	7,3
	2000	0,5	5	273	22	8

7 Weiterführende Experimente

7.1 Manganoxid-Separation

Voraussetzung für die chemische Wechselwirkung der Chromspezies mit dem Kathodenmaterial ist das Vorhandensein von Manganoxidphasen. Daher ist die Ursache dieser Phasen zu klären.

Bei der Herstellung der verwendeten SOFC-Zellen handelt es sich um einen standardisierten Prozess, bei dem die Ausgangsstoffe einer Qualitätskontrolle unterzogen werden.

Das verwendete LSM-Pulver wurde mit dem Sprühtrocknungsverfahren hergestellt und anschließend bei 900 °C für 5 h kalziniert. Nach der Herstellung wurde die Stöchiometrie sowie die Phasenreinheit des Pulvers überprüft. Abbildung 7.1 zeigt das XRD-Diffraktogramm der LSM-Charge, die zur Herstellung eines Teils der Zellen verwendet wurde. Neben der LSM-Hauptphase wird ein geringer Teil Lanthanhydroxid nachgewiesen. Abbildung 7.2 zeigt RE-Bilder des Pulvers. Sowohl außen als auch im Inneren der Partikel ist kein Materialkontrast sichtbar.

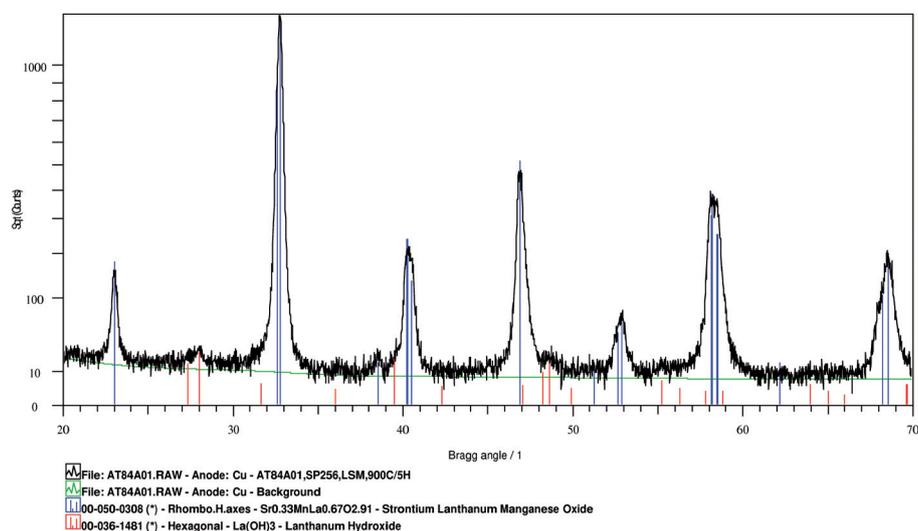


Abbildung 7.1: XRD-Diffraktogramm des LSM-Sprühpulvers der Charge SP256 aus dem ein Teil der Zellen gefertigt wurden. (Wurzelskalierung).

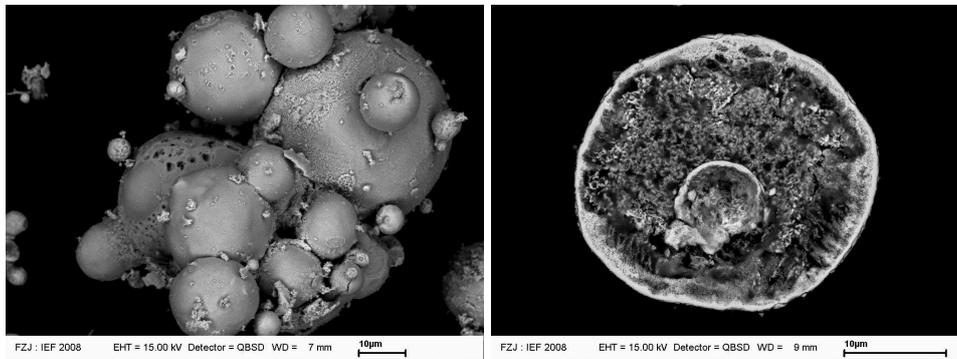
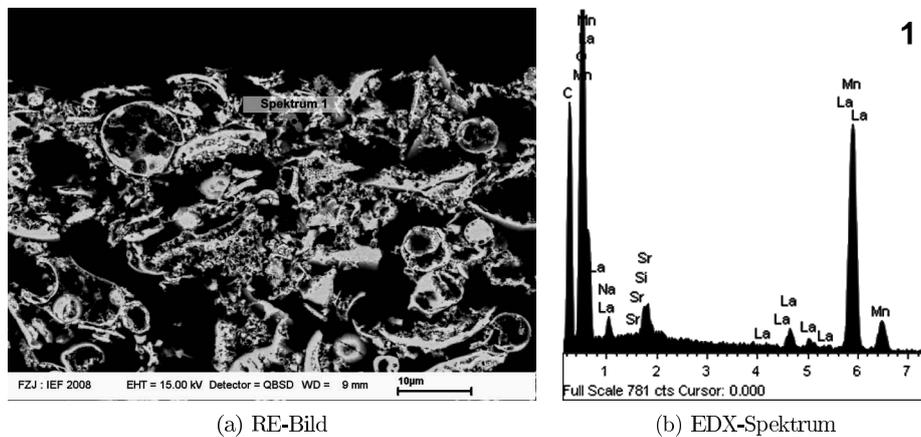


Abbildung 7.2: RE-Bild des LSM-Sprühpulvers der Charge 256.

Das heißt, das Ausgangspulver weist die geforderte Reinheit auf und die Manganoxidphasen müssen entweder bei der Zellherstellung oder während des Betriebs entstehen. Zur Qualitätssicherung des Herstellungsprozesses werden für jede neue Kathoden- oder Stromsammelner-Paste die Kennfelder zweier daraus hergestellter Zellen vermessen. Abbildung 7.3 zeigt den Stromsammelner einer solchen QS-Zelle im Materialkontrast und das EDX-Spektrum der indizierten Stelle. Diese Zelle enthält Manganoxidphasen — wenn auch nur wenig. Das heißt, diese Phasen entstehen entweder während der Herstellung oder während des Anfahrens.



(a) RE-Bild

(b) EDX-Spektrum

Abbildung 7.3: RE-Bild des Stromsammlers einer Zelle die mit dem Sprühpulver SP256 gefertigt wurde und EDX-Spektrum der indizierten Stelle.

Nach dem Siebdruck der Kathode und des Stromsammlers werden beide Schichten bei 1100°C für 3h gesintert. Das Ausgangspulver wurde diesem Kathodensintern unterzogen

und anschließend erneut auf Phasenreinheit überprüft. Abbildung 7.4 zeigt das XRD-Diffraktogramm des Pulvers nach dem Sintern bei 1100 °C für 3 h. Neben der LSM-Hauptphase wird auch ein geringer Teil Manganoxid in Form von Hausmannit (Mn_3O_4) nachgewiesen. Die Reflexe heben sich allerdings äußerst gering vom Rauschen ab. Deshalb wurde das gesinterte Pulver auch noch einmal elektronenmikroskopisch untersucht. Abbildung 7.5 zeigt das Schlibbild des Sprühpulvers der Charge 256 nach dem Sintern bei 1100 °C für 3 h. Der Materialkontrast im Inneren des Korn bestätigt die Existenz der Manganoxidphasen.

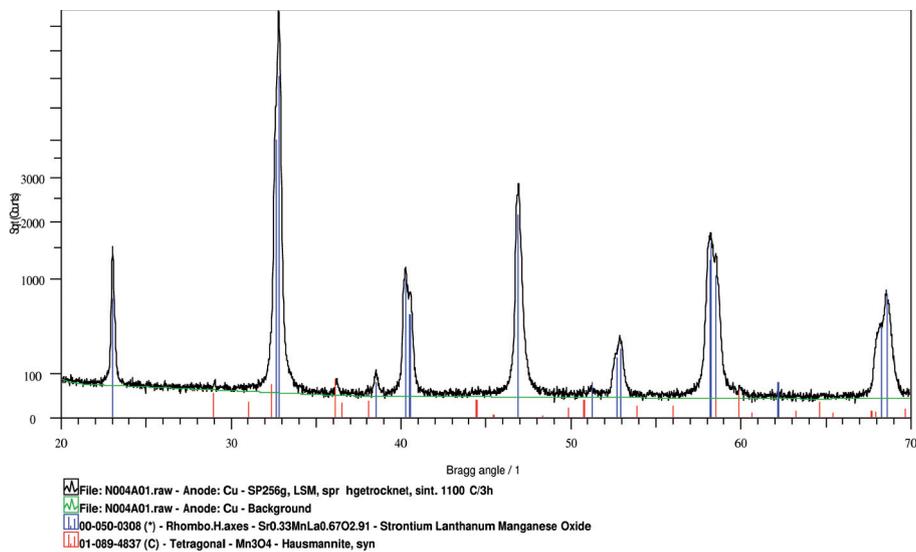


Abbildung 7.4: XRD-Diffraktogramm des Sprühpulvers der Charge SP256 nach dem Sintern für 3 h bei 1100 °C. (Wurzelskalierung).

Es konnte gezeigt werden, dass die Wärmebehandlung des LSM-Ausgangspulvers zur Phasenseparation von Manganoxid führt. Es ist davon auszugehen, dass der dauerhafte Betrieb bei 800 °C den Prozess der Phasenseparation weiter unterstützt.

Eine mögliche Ursache könnte die leichte A-Platz Unterstöchiometrie des verwendeten LSM-Pulvers sein. Die Wärmebehandlung könnte dann einen Ausgleich der Stöchiometrie bewirken. Die Stöchiometrie des LSM wurde zugunsten der Langzeitstabilität zu $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$ gewählt [31].

Diese These stützt die Tatsache, dass ein stöchiometrisches LSM-Pulver nach dem Sintern keine Manganoxidphasen bildet. Abbildung 7.6(a) zeigt das XRD-Diffraktogramm des LSM-Pulvers der Stöchiometrie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ nach der Herstellung. Neben der LSM-Hauptphase enthält das Pulver geringe Mengen Lanthanhydroxid als Nebenphase.

Das XRD-Diffraktogramm desselben Pulvers nach dem Sintern bei 1100 °C für 3 h zeigt Abbildung 7.6(b). Es wird nur die LSM-Hauptphase aber keine Nebenphase nachgewiesen. Es bilden sich insbesondere keine Mn_3O_4 -Phasen während des Sinterns.

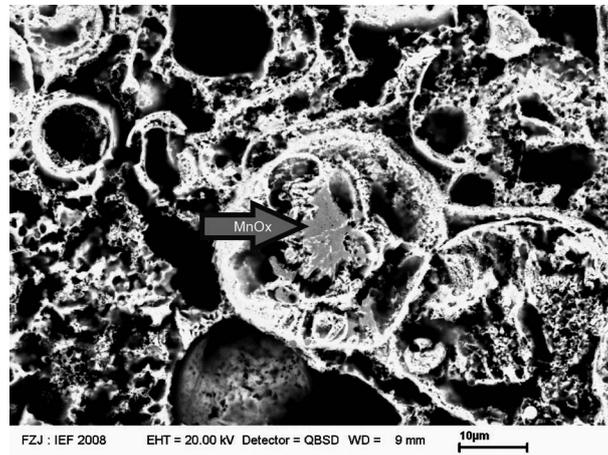
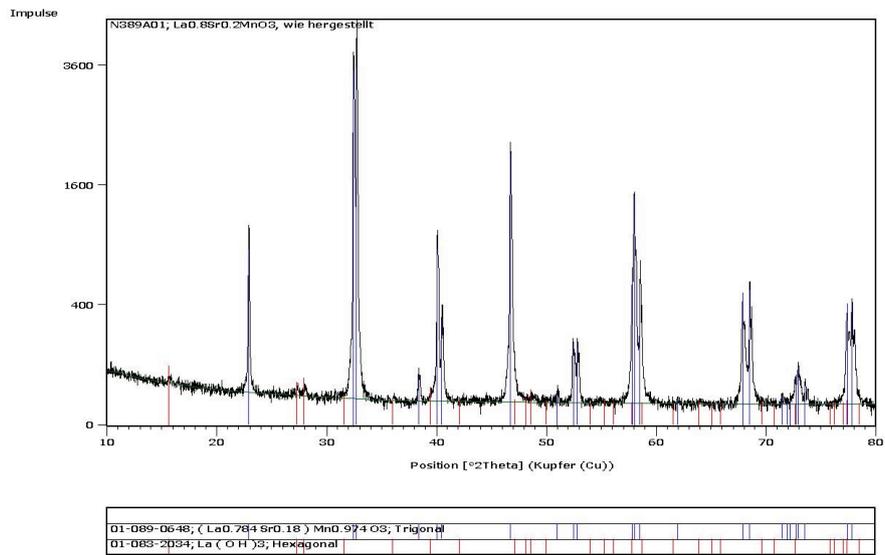


Abbildung 7.5: RE-Bild des Sprühpulvers der Charge 256 nach dem Sintern bei 1100 °C für 3 h.

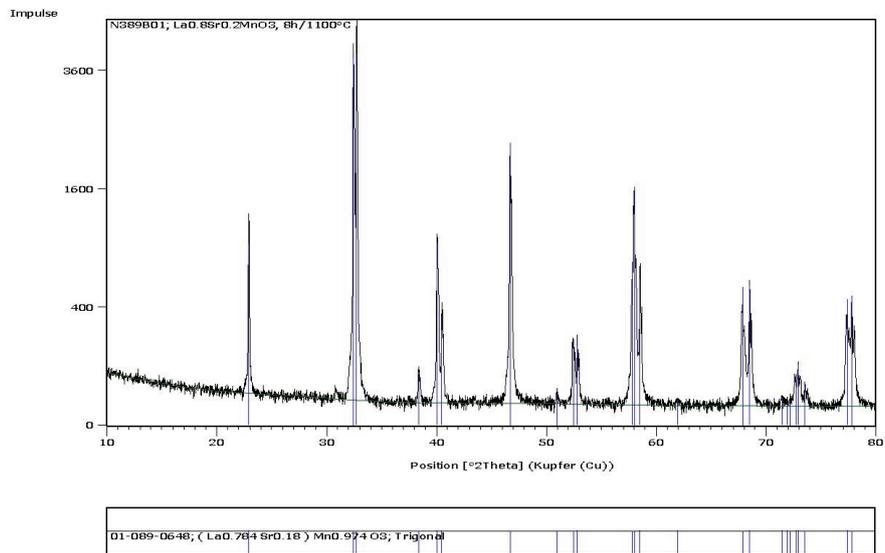
Manganoxidphasen in der Kathode Da Kathode und Stromsammler aus dem gleichen Ausgangspulver gefertigt werden, ist davon auszugehen, dass auch in der Kathode Manganseparation aus dem LSM-Material auftritt. Demzufolge würde man erwarten, dass Referenzzellen, also Zellen die ohne Chromquelle betrieben wurden, ebenfalls Manganoxidphasen in der Kathode besitzen. Gleichfalls ist zu erwarten, dass Zellen, die mit einer Chromquelle aber ohne Laststrom ausgelagert wurden, ebenfalls vereinzelt Fremdphasen in der Kathode besitzen, die Mangan und Chrom enthalten und zufällig über die ganze Kathode verteilt sind und nicht auf die Grenzfläche zum Elektrolyten konzentriert sind. Die Mikrostruktur der Kathode ist jedoch viel feiner strukturiert, so dass fein verteilte Fremdphasen kaum von Randartefakten zu unterscheiden sind. Ebenfalls kann sich Manganoxid innerhalb des YSZ bzw. vornehmlich in dessen Korngrenzen lösen [30] anstatt eine separate Fremdphase zu bilden. TEM-EDX-Punktanalysen von YSZ-Partikeln in der Kathode wiesen einen Mangananteil von 1 – 2 at% auf. Dies würde erklären warum von den neun untersuchten Referenzzellen nur in einer Kathode Fremdphasen nachgewiesen wurden.

Abbildung 7.7 zeigt die Kathode einer Zelle, die ohne Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ etwa 3000 h betrieben wurde. Es treten vereinzelt Fremdphasen auf, die mittels EDX-Analyse als Manganoxid identifiziert wurden.

Abbildung 7.8 zeigt das RE-Bild einer Kathode, die etwa 750 h bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ mit einer mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle ausgelagert wurde. Das EDX-Spektrum des indizierten Punktes weist sowohl Chrom als auch einen erhöhten Mangan Gehalt an dieser Stelle nach. Da diese Probe ohne Strom ausgelagert wurde und sich die indizierte Stelle weit außerhalb der elektrochemisch aktiven Zone befindet, handelt es sich hier um Mn_3O_4 -Phasen, die durch chemische Wechselwirkung zu Chrom-Mangan-Spinell umgewandelt wurden.



(a) nach der Herstellung



(b) nach dem Sintern

Abbildung 7.6: XRD-Diffraktogramm von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3+\delta}$ nach der Herstellung und nach dem Sintern bei 1100°C für 3 h. (Wurzelskalierung).

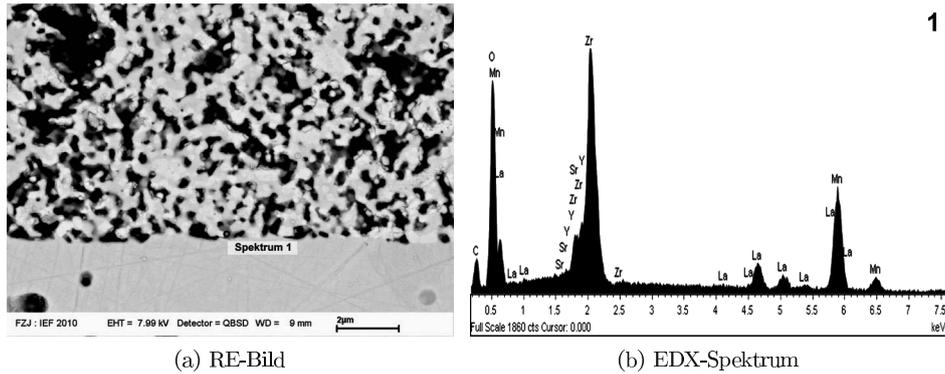


Abbildung 7.7: RE-Bild einer Kathode nach 3000h bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ ohne Chromquelle und EDX Spektrum der indizierten Stelle.

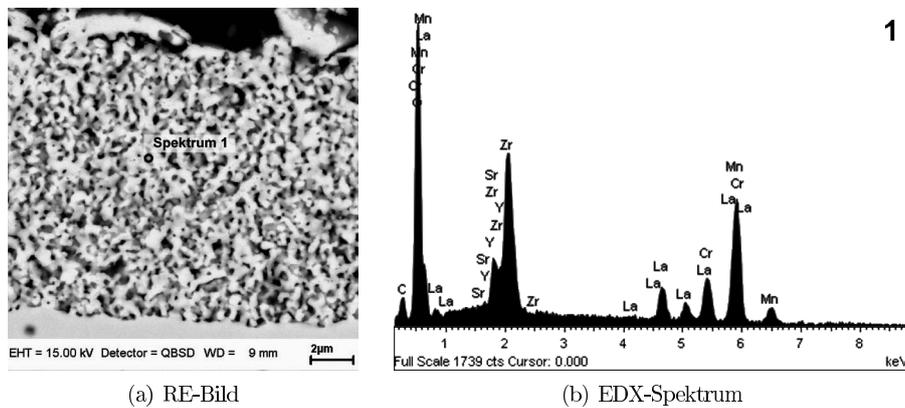


Abbildung 7.8: RE-Bild einer Kathode nach 750h bei $j = 0 \text{ A/cm}^2$ mit einer mit Mn_3O_4 beschichteten Crofer22APU-Chromquelle und EDX Spektrum der indizierten Stelle.

7.2 Lösungsversuche in Salzsäure

Bei der Bestimmung des Chromgehalts der Zellen hat sich gezeigt, dass zwar das LSM der Kathode aber nicht die Chromverbindungen vollständig in Salzsäure gelöst werden. In der Lösung bleiben ungelöste chromhaltige Partikel zurück. Ebenso verbleiben ungelöste Chromverbindungen auf der Zelle.

Es gilt zu klären, ob sich verschiedene Phasen präferentiell in Salzsäure lösen oder allein eine geringe Geschwindigkeit des Lösungsvorganges für die Rückstände verantwortlich ist. Dafür wurden Lösungsversuche in Salzsäure mit Modellmaterialien durchgeführt.

Mit der Pechini-Methode wurden die Chrom-Mangan-Spinelle der Zielzusammensetzung Cr_2MnO_4 und CrMn_2O_4 hergestellt und auf ihre Phasenzusammensetzung überprüft. Beide Spinelle konnten nicht phasenrein hergestellt werden. Bei den enthaltenen Nebenphasen handelt es sich um Verbindungen die auch in den Zellen beobachtet werden, so dass die hergestellten Pulver für die Lösungsversuche verwendet wurden.

Dafür wurden jeweils 100 mg der beiden Pulver analog zu den Zellstücken für 15 min mit einem Salzsäure/Wasserstoffperoxid-Gemisch behandelt, mit Wasser aufgefüllt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde auf ihre Zusammensetzung analysiert und in Massenanteile auf die Einwaage umgerechnet. Von dem CrMn_2O_4 -Pulver lösten sich 0,36 ma% Chrom und 2,7 ma% Mangan in Salzsäure. Auch bei dem Cr_2MnO_4 -Pulver lösten sich nur 0,12 ma% Chrom und 0,25 ma% Mangan. Das heißt, beide Pulver lösten sich im Prinzip nicht in Salzsäure.

Der Rückstand wurde abfiltriert und bei 70 °C über Nacht getrocknet. Von dem getrockneten Rückstand wurde 5 mg nochmals in Perchlorsäure gelöst und auf die Zusammensetzung überprüft. Sie hat sich gegenüber dem Ausgangspulver nicht verändert.

Der Rest wurde für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels XRD verwendet. Nach dem Lösen in Salzsäure bestanden die Rückstände des CrMn_2O_4 -Pulvers zu 88 % aus CrMn_2O_4 , 10 % Cr_2MnO_4 und 2 % Mn_2O_3 . Die Rückstände des Cr_2MnO_4 -Pulvers bestanden zu 72 % aus Cr_2MnO_4 und 28 % Cr_2O_3 . Der Vergleich mit der Phasenzusammensetzung der Ausgangspulver in Tabelle 7.1 zeigt, dass sich keines der Materialien präferentiell in Salzsäure löst. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die einzelnen Partikel während der Behandlungsdauer an der Oberfläche angelöst werden. Dies gilt auch für die Chromablagerungen in der Kathode die beim Lösen in Salzsäure zurückbleiben.

Die Tatsache, dass die partielle Löslichkeit nicht auf verschiedenen Phasen sondern durch die Lösungskinetik begründet ist, legitimiert die Analyse der Chromrückstände auf den Zellen im Hinblick auf die Betriebsbedingungen.

Tabelle 7.1: Phasenzusammensetzung aus dem XRD-Diffraktogramm der beiden Pechini-Pulver nach der Herstellung und der HCl-unlöslichen Rückstände.

Vorgang	CrMn ₂ O ₄			Cr ₂ MnO ₄	
	CrMn ₂ O ₄	MnCr ₂ O ₄	Mn ₂ O ₃	MnCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃
Herstellung	80 %	17 %	3 %	71 %	29 %
HCl-unlöslich	88 %	10 %	2 %	72 %	28 %

8 Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurden drei Wechselwirkungsmechanismen von Chromspezies mit LSM-Kathoden identifiziert:

- Elektrochemische Wechselwirkung der gasförmigen Chromspezies in der elektrochemisch aktiven Zone der Kathode: Diese Wechselwirkung findet nur bei geschlossenem Stromkreis statt und führt zu Chromablagerungen in der Kathode sowie Vergrößerungen der Kathode.
- Chemische Wechselwirkung der gasförmigen Chromspezies mit Manganoxidphasen, die aus dem LSM separieren: Die Wechselwirkung findet hauptsächlich im Stromsammelr statt, konnte aber auch vereinzelt für die Kathode nachgewiesen werden. Diese Wechselwirkung bildet den Hauptanteil des Chromgehalts in der Zelle. Zumindest eine Ursache für die separierenden Manganoxidphasen ist die Mangan-Überstöchiometrie des LSM.
- Chemische Wechselwirkung, die erhöhte Aktivierungsverluste der Kathode bewirkt, ohne den Widerstand der Zelle zu erhöhen. Dieser Mechanismus findet auch ohne Stromfluss statt und führt zu keiner messbaren Chromablagerung in der Kathode.

8.1 Elektrochemische Wechselwirkung

Maximaler Zellstrom bei ausschließlicher Reduktion von Chromspezies Geht man von einem mit Chromspezies gesättigten Gasstrom aus, bei dem keine andere reduzierbare Spezies vorliegt, dann wird der Zellstrom allein durch die Chromspezies gewährleistet.

Für einen Sättigungsdampfdruck von $p_{Cr} = 1,02 \cdot 10^{-2}$ Pa bei 800°C , 60 %rF (25°C) [140] für die Verdampfung über reinem Cr_2O_3 und einem Volumenstrom von $1000 \text{ nm}^3/\text{min}$ kann der Teilchenstrom mit Gleichung (8.1) abgeschätzt werden. Man muss allerdings beachten, dass die Experimente generell mit trockener Luft gefahren wurden und der Gasstrom vermutlich nicht mit Chrom gesättigt ist, so dass hier eine maximale Abschätzung vorliegt.

$$\dot{n} = \frac{p \cdot \dot{V}}{R_m T} = 7,5 \cdot 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad (8.1)$$

Geht man davon aus, dass jedes Chrommolekül elektrochemisch reduziert wird und zum Zellstrom beiträgt, dann beschreibt Gleichung (8.2) den Zellstrom der damit realisiert werden könnte. Zwei Chrommoleküle liefern demnach bei der Reduktion sechs Elektronen ($z = 6$).

$$I_{cr} = \frac{\dot{n}_{Cr}}{2} \cdot zF = 21,7 \mu\text{A} \quad (8.2)$$

Ein Zellstrom I_{Cr} von 21,7 μA entspricht bei einer Kathodenfläche von 16 cm^2 einer Stromdichte j_{Cr} von $1,36\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Rechnet man mit dem Sättigungsdampfdruck von $p_{Cr} = 2,84 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ bei 800°C , 60 %rF (25°C) [140] für die Chromverdampfung aus dem Chrom-Mangan-Spinell MnCr_2O_4 , erhält man einen Zellstrom I_{Cr} von $6\ \mu\text{A}$ sowie für die Kathodenfläche von 16 cm^2 eine Stromdichte j_{Cr} von $0,38\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Im Vergleich zu den üblichen Stromdichten von $j = 0,3\ \text{A}/\text{cm}^2$ und $j = 0,5\ \text{A}/\text{cm}^2$ sind diese Stromdichten etwa 6 Größenordnungen kleiner.

Daraus folgt, dass der Zellstrom auch bei Wechselwirkung mit Chromspezies durch die Sauerstoffreduktion realisiert wird und der Strombeitrag durch die Chromreduktion vernachlässigbar ist. Das heißt, das elektrochemische Potential der Kathode wird durch die Sauerstoffreduktion festgelegt.

8.1.1 Reduktionspotential von Chromspezies

Eine Reaktion läuft nur dann selbständig ab, wenn die freie Enthalpie ΔG_R dieser Reaktion negativ ist. Unter Standardbedingungen entspricht die freie Enthalpie der allgemeinen Reaktion R24 der Summe der freien Standardbildungsenthalpien der Produkte, vermindert um die Summe der freien Standardbildungsenthalpien der Edukte, entsprechend Gleichung (8.3). Neben den Bildungsenthalpien beeinflussen auch die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer die freie Enthalpie der Reaktion. Liegen keine Standardbedingungen vor, wird die freie Enthalpie durch die Aktivitäten a der Reaktionsteilnehmer nach Gleichung (8.4) korrigiert.



Mit der Definition des Potentials nach Gleichung (3.4) erhält man das Standardpotential in Gleichung (8.5) sowie die Nernstgleichung in Gleichung (8.6).

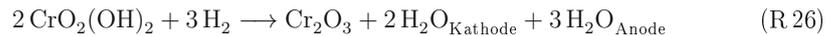
$$\Delta G_R^\circ = c\Delta G_C^\circ + d\Delta G_D^\circ - a\Delta G_A^\circ - b\Delta G_B^\circ \quad (8.3)$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + R_m T \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (8.4)$$

$$E^\circ = - \frac{\Delta G_R^\circ}{zF} \quad (8.5)$$

$$E = E^\circ + \frac{R_m T}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (8.6)$$

Die elektrochemische Reduktion von CrO_3 auf der Kathodenseite und Oxidation von Wasserstoff anodenseitig entspricht der Gesamtreaktion R 25. Analog gibt Reaktion R 26 die Gesamtreaktion für die Chromspezies $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ an. Daraus ergibt sich die freie Standardenthalpie der Gesamtreaktion nach Gleichung (8.7) im Falle von CrO_3 und Gleichung (8.8) für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$.



$$\Delta G_{R\text{CrO}_3}^\circ = \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ + 3 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2 \cdot \Delta G_{\text{CrO}_3}^\circ - 3 \cdot \Delta G_{\text{H}_2}^\circ \quad (8.7)$$

$$\Delta G_{R\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^\circ = \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^\circ + 5 \cdot \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2 \cdot \Delta G_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^\circ - 3 \cdot \Delta G_{\text{H}_2}^\circ \quad (8.8)$$

Die Standardbildungsenthalpien wurden aus den freien Energiefunktionen aus [40] für die Reaktionen R 25 und R 26 berechnet und nach Gleichung (8.5) in Standardpotentiale umgewandelt. Abbildung 8.1 zeigt die Standardpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion von Sauerstoff (R.1), von CrO_3 (R.25) und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (R.26).

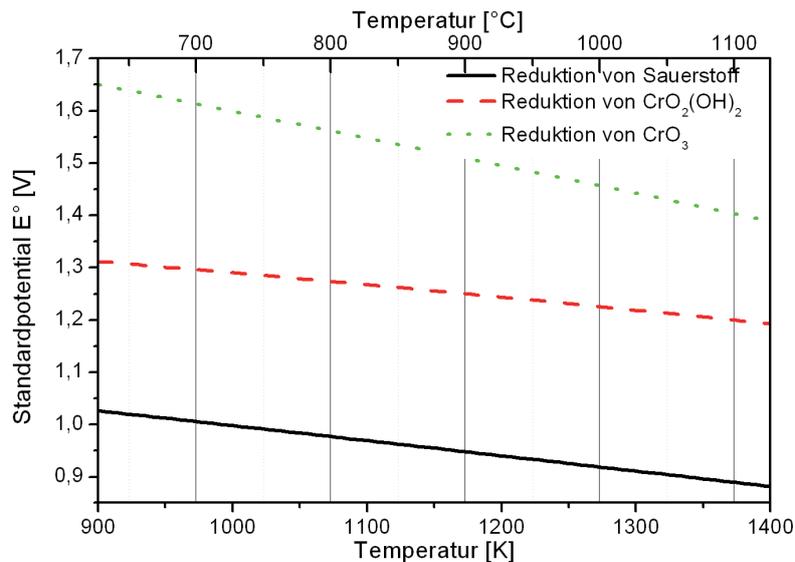


Abbildung 8.1: Standardelektrodenpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur für die Sauerstoffreduktion R.1, Reduktion von CrO_3 R.25 und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ R.26.

Das Standardpotential ist sowohl für CrO_3 als auch $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ über den gesamten für die SOFC relevanten Temperaturbereich positiv. Das heißt, die freie Enthalpie der beiden Reaktionen ist negativ und beide Reaktionen laufen selbständig ab. Für 800 °C folgt daraus für CrO_3 ein Standardpotential von 1,56 V und für $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 1,27 V. Beide Potentiale übersteigen das der Sauerstoffreduktion über den gesamten Temperaturbereich. Das heißt, die Reduktion von CrO_3 oder $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ist unter Standardbedingungen elektrochemisch günstiger als die von Sauerstoff und ein Chrommolekül wird demzufolge immer bevorzugt reduziert. Es ist dabei davon auszugehen, dass die einzelnen bei der Reduktion von Chromspezies ablaufenden Schritte komplizierter sind als für die Sauerstoffreduktion. Zum einen werden je Chrommolekül drei Elektronen ausgetauscht und zum anderen wird Cr_2O_3 nach den Reaktionen R 13 bzw. R 14 und die Gesamtmenge von drei Sauerstoffionen erst gebildet, wenn sich zwei Chrommoleküle treffen. Es ist von einer Mehrschrittreaktion auszugehen.

Die Partialdrücke der Chromspezies sind so gering, dass keine Standardbedingungen vorliegen. Deshalb müssen die Potentiale entsprechend der Nernstgleichung um die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer korrigiert werden.

Aus den Gleichgewichtsverdampfungsmessungen von Trebbels et al. [140] und Stanislawski et al. [141] wurden die Chrompartialdrücke für die Verdampfung von reinem Cr_2O_3

und für die Spinelle MnCr_2O_4 bzw. Mn_2CrO_4 zur Berechnung der offenen Zellspannung herangezogen. Trebbels et al. untersuchten die Gleichgewichtsverdampfung verschiedener Ausgangsoxide bei 800°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 1960 Pa [140]. Stanislawski et al. hat für die Gleichgewichtsverdampfung von Cr_2O_3 die Temperaturabhängigkeit bei einem Wasserdampfpartialdruck von 4980 Pa sowie die Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck zwischen $119 - 8920\text{ Pa}$ bei 850°C gemessen [141]. In diesem Wasserdampfpartialdruckbereich ist davon auszugehen, dass $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ die dominante Chromspezies in der Gasphase ist [66]. Unter der Annahme, dass der gesamte Chrompartialdruck durch $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ realisiert wird, berechnet sich die theoretische offene Zellspannung nach Gleichung (8.9).

$$OCV_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = E_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^{\circ} + \frac{R_m T}{zF} \ln \left[\left(\frac{p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Kathode}}} \right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Anode}}} \right)^3 \right] \quad (8.9)$$

Abbildung 8.2 zeigt die offene Zellspannung in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reduktion von Sauerstoff im Vergleich zur Reduktion von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Demnach ist die Reduktion von Sauerstoff im Leerlauf der Zelle aufgrund der geringen Chrompartialdrücke über den gesamten Temperaturbereich elektrochemisch günstiger.

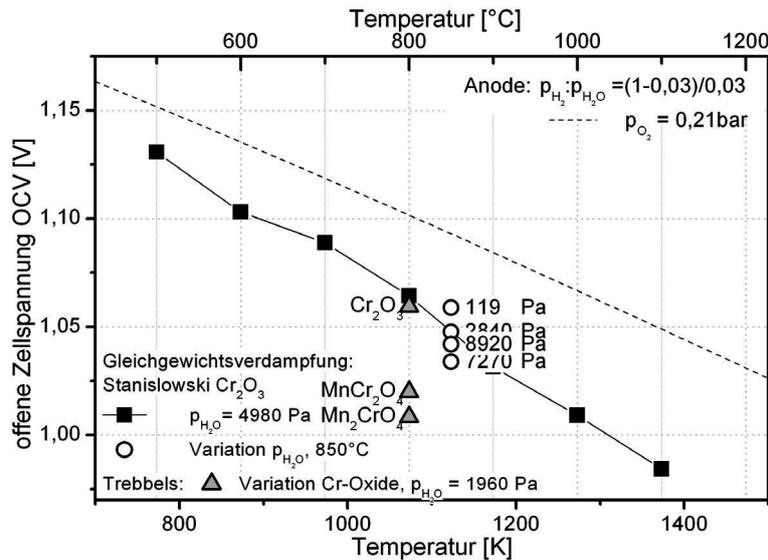


Abbildung 8.2: OCV in Abhängigkeit von der Temperatur für die Reaktion R26 für Gleichgewichtsverdampfungsmessungen bei verschiedenen Luftfeuchten und Materialien im Vergleich zur OCV für die Reduktion von Sauerstoff.

Wird die Zelle unter Stromlast betrieben, stellt sich abhängig von der Stromdichte eine Zellspannung ein, die aufgrund von Überspannungen kleiner als die theoretische Zellspannung ist. Der Summe der kathodenseitigen Überspannungen kann eine stromabhängige

Sauerstoffaktivität und ein Sauerstoffpartialdruck zugeordnet werden.

Analog kann den anodenseitigen Überspannungen eine stromabhängige Wasserstoffaktivität zugeordnet werden. Mit zunehmender Stromlast steigt die Summe der Überspannungen und die Aktivität von Sauerstoff und Wasserstoff sinkt. Das heißt, es muss eine Grenzstromdichte geben, bei der die Sauerstoffaktivität so stark vermindert wurde, dass die Reduktion von Chromspezies bevorzugt abläuft. Das heißt jedoch nicht, dass Chromspezies unterhalb der Grenzstromdichte nicht abgeschieden wird. Da die Reduktion von Chromspezies elektrochemisch günstiger ist als Sauerstoff, werden zwei Chrommoleküle wann immer sie in der elektrochemisch aktiven Zone aufeinander treffen, auch reduziert. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist rein statistisch verteilt und hängt mit dem Verhältnis des Chrompartialdruckes zum Sauerstoffpartialdruck zusammen. Oberhalb der Grenzstromdichte wird Chromspezies solange bevorzugt reduziert, bis beide Potentiale ausgeglichen sind. Das heißt, zu der statistisch verteilten Abscheiderate kommt ein weiterer Beitrag und die Chromabscheiderate steigt an.

Abbildung 8.3 vergleicht das Reduktionspotential für die Gleichgewichtsverdampfung über Cr_2O_3 , MnCr_2O_4 und Mn_2CrO_4 nach [140] bei 800°C unter Berücksichtigung des anodenseitigen Gasumsatzverlustes mit den Kennlinien der Zellen dieser Arbeit, die ohne Chromquelle betrieben wurden. Es wurde sowohl die Streubreite als auch der Median der Kennlinien eingezeichnet.

Die Überspannungen der Kennlinien können nicht nach Anoden- und Kathodenseite getrennt werden. Es ist aber bekannt ist, dass für 800°C die Überspannungen der Kathodenseite dominieren [28]. Vernachlässigt man die Überspannungen der Anode und ordnet die gesamten Überspannungen der Kathode zu, lässt sich aus dieser Abbildung die Grenzstromdichte ablesen, ab der die Reduktion von Chromspezies im Vergleich zu Sauerstoff günstiger ist.

Daraus folgt, dass die Reduktion von Chromspezies für die Verdampfung von Cr_2O_3 -Oberflächen schon bei äußerst geringen Stromdichten elektrochemisch günstiger ist als die der Sauerstoffreduktion. Für die durchschnittliche Kennlinie liegt die Grenzstromdichte bei etwa $0,06 \text{ A/cm}^2$ für die Gleichgewichtsverdampfung von Cr_2O_3 . Chrom-Mangan-Spinelle besitzen einen geringeren Sättigungsdampfdruck, so dass das Reduktionspotential nach unten verschoben wird und die Grenzstromdichte steigt. Für die Gleichgewichtsverdampfung von MnCr_2O_4 wurde für die durchschnittliche Kennlinie eine Grenzstromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ und für Mn_2CrO_4 eine Grenzstromdichte von $0,24 \text{ A/cm}^2$ ermittelt.

Crofer22APU bildet einen Chrom-Mangan-Spinell als äußere Oxidschicht und es gilt die Grenzstromdichte von $0,2 - 0,24 \text{ A/cm}^2$ für die elektrochemische Abscheidung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Diese Grenzstromdichte liegt sehr nahe an der Laststromdichte $j = 0,3 \text{ A/cm}^2$, die zum Teil in dieser Arbeit verwendet wurde. Schwankende Betriebsbedingungen können demzufolge dazu führen, dass die Zellspannung ständig um das Reduktionspotential für Chromspezies streut. Dies führt zu starken Schwankungen der Chromabscheiderate und auch der Degradation.

Die genannten Werte der Grenzstromdichte können jedoch nur als Richtwerte für die verschiedenen Chromquellen angenommen werden. Zum einen ist der reale Chrompartialdruck in der Kathode nicht bekannt und zum anderen fallen die Überspannungen nicht allein auf der Kathode ab.

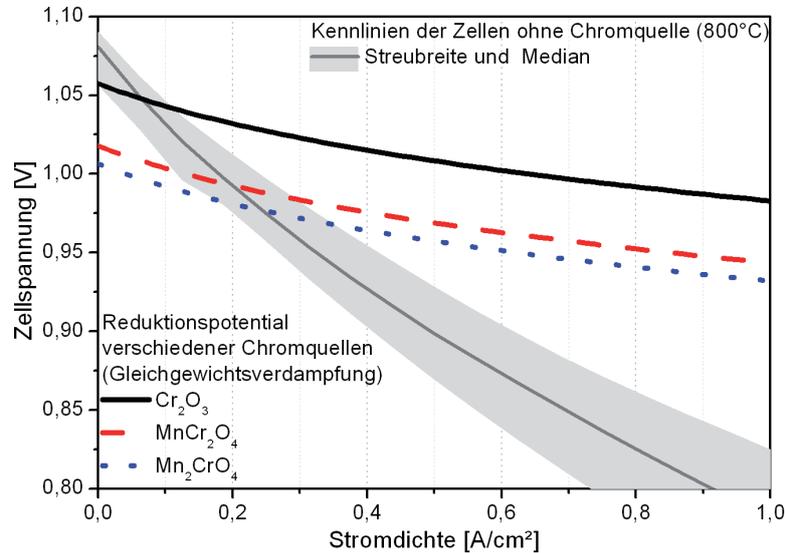


Abbildung 8.3: Elektrochemisches Potential für Gleichgewichtsverdampfung verschiedener Ausgangsoxide im Vergleich zur durchschnittlichen Kennlinie einer SOFC ohne Chromquelle.

Bezüglich des Chrompartialdruckes ist davon auszugehen, dass das Gas nicht mit Chromspezies gesättigt ist. Eine Verringerung des Chrompartialdruckes p_{Cr} um den Faktor e^{-k} relativ zum Sättigungsdampfdruck p_{Cr}^{GG} entsprechend Gleichung (8.10) verschiebt das Reduktionspotential der Chromspezies um den Beitrag $-\frac{RT}{zF} \cdot 2k$.

$$p_{Cr} = e^{-k} p_{Cr}^{GG} \quad k = \ln \frac{p_{Cr}^{GG}}{p_{Cr}} \quad (8.10)$$

In Zahlen ausgedrückt bedeutet das: Ein Chrompartialdruck, der um den Faktor $e = 2,72$ kleiner ist als der Sättigungsdampfdruck, ergibt bei 800 °C ein um $-0,03\text{ V}$ geringeres Reduktionspotential. Im Falle der Chrom-Mangan-Spinelle verschiebt sich dadurch die Grenzstromdichte von $0,2 - 0,24\text{ A/cm}^2$ zu $0,32 - 0,37\text{ A/cm}^2$.

Den Einfluss der kathodenseitigen Überspannungen macht der Vergleich zwischen einer LSM- und einer LSCF-Kathode deutlich. Dafür wurden Einzelzellmessungen der Qualitätskontrolle verwendet¹.

Abbildung 8.4 zeigt das Reduktionspotential der verschiedenen Ausgangsoxide nach [140] im Vergleich zu den Kennlinien einer LSM- und einer LSCF-Kathode aus der Qualitätskontrolle. Beide Zellen sind bis auf die Kathode nominell identisch und es ist davon auszugehen, dass die anodenseitigen Überspannungen gleich sind. Die Aktivierungsverluste der

¹Die Zellreduktion bei Einzelzellmessungen der Qualitätskontrolle findet im Gegensatz zur Vorgehensweise in dieser Arbeit bei 900 °C statt, so dass Kennlinien aus der Qualitätskontrolle nicht direkt mit Zellen dieser Arbeit vergleichbar sind.

Sauerstoffreduktion sind für die LSCF-Kathode jedoch wesentlich geringer. Dadurch verläuft die Kennlinie viel flacher und die Reduktion von Chromspezies wird erst bei höheren Stromdichten elektrochemisch günstiger.

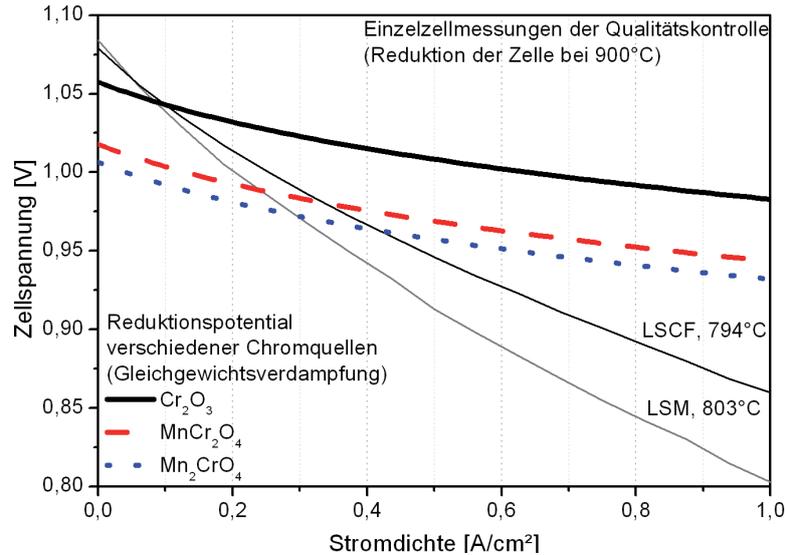


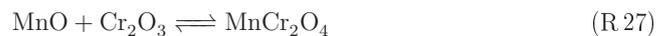
Abbildung 8.4: Elektrochemisches Potential für Gleichgewichtsverdampfung verschiedener Ausgangsoxide im Vergleich zu einer LSM- und einer LSCF-Kathode.

8.1.2 Wechselwirkung Chromoxid mit LSM

Nach der elektrochemischen Reduktion der gasförmigen Chromspezies folgt ein zweiter Reaktionsschritt bei dem das abgeschiedene Cr_2O_3 mit dem LSM wechselwirkt. Dabei wird dem LSM Mangan entzogen welches mit Cr_2O_3 zu einem Chrom-Mangan-Spinell reagiert.

Treibende Kraft für diese Wechselwirkung könnte zum einen die stufenweise Entmischung des LSM aufgrund der Manganüberstöchiometrie und zum anderen die Bildung des Chrom-Mangan-Spinells sein, da dieser thermodynamisch stabiler ist.

Bei Spinellen handelt es sich um Strukturen der Form AB_2O_4 . Dabei ist A ein zweiwertiges und B ein dreiwertiges Metallion. Damit sich aus Cr_2O_3 und Mangan ein Spinell bilden kann, muss Mangan zweiwertig sein, da Chrom im Cr_2O_3 bereits dreiwertig ist. Dabei ist nicht klar, ob Mangan als MnO oder als mobile Mn^{2+} -Ionen aus dem LSM separiert. Im Falle der Mn^{2+} -Ionen muss bei der Wechselwirkung mit Cr_2O_3 zusätzlich reduzierter Sauerstoff aufgenommen werden, um eine Spinellstöchiometrie zu erreichen, was die direkte Separation von MnO wahrscheinlicher macht. Reaktion R 27 beschreibt dann den zweiten Wechselwirkungsschritt.



In jedem Fall bewirkt diese Wechselwirkung eine Änderung der LSM-Stöchiometrie. Neben der Verminderung des Mangananteils muss sich auch die Sauerstoffstöchiometrie ändern. Wird die Stabilitätsgrenze des Perowskiten durch dauerhaften Manganentzug unterschritten, wird sich der Perowskit stufenweise entmischen und zersetzen [142].

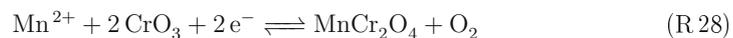
Nach Van Roosmalen et al. liegt für LaMnO_3 der Stabilitätsbereich der reinen Perowskitphase für das Anteilsverhältnis $\frac{\text{Mn}}{\text{La}+\text{Mn}}$ bei 45 – 52 %. Das entspricht einem Stabilitätsbereich von maximal etwa 20 mol% Lanthanüberstöchiometrie und 8 mol% Manganüberstöchiometrie. Außerhalb dieses Bereichs treten Nebenphasen in Form der einzelnen Metalloxide auf [139]. Dagegen gehen Cherepanov et al. und Al Daroukh et al. von einer stufenweisen Zersetzung des Perowskiten aus, bei dem sich A_2BO_4 Strukturen unter Separation von BO bilden [142, 143].

Die elektronischen Eigenschaften des LSM-Perowskiten werden vornehmlich durch die Substitution von La^{3+} durch Sr^{2+} beeinflusst [28]. Eine Änderung der elektronischen Eigenschaften durch den Ausbau von Mangan ist demnach erst bei Erreichen der Stabilitätsgrenze und beginnender Entmischung oder Zersetzung des Perowskiten zu erwarten.

8.2 Elektrochemische Reduktion vs. Keimbildung und Keimwachstum

Eine Wechselwirkung der gasförmigen Chromspezies über den Jiang-Mechanismus [62] zeigt grundsätzlich die gleichen Beobachtungsmerkmale wie die elektrochemische Reduktion nach Hilpert et al. [66]: Sie kann nur unter Stromlast stattfinden und ist auf die elektrochemisch aktive Zone konzentriert.

Mehrere Aspekte lassen Zweifel an einem rein chemischen Wechselwirkungsmechanismus der Chromspezies aufkommen: Die gasförmige Chromspezies ist sechswertig während die Wertigkeit der Chromspezies im Chrom-Mangan-Spinell oder im Chrom(III)oxid dreiwertig ist, so dass hier in jedem Fall ein Austausch von Elektronen stattfinden muss. Weiterhin muss bei der Reaktion von Chromspezies mit Mangankeimen Sauerstoff produziert werden, da sonst nicht die Sauerstoffstöchiometrie eines Spinells erreicht wird. Ebenfalls wird für diese Reaktion ohne Aufnahme von Elektronen keine Ladungsneutralität erreicht.



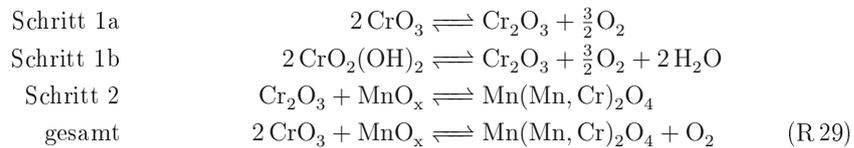
Eine treibende Kraft für diese Wechselwirkungsreaktion gibt es nur, wenn die Bildung des Chrom-Mangan-Spinells in Kombination mit der Entmischung oder Zersetzung des Perowskiten thermodynamisch stabiler ist, als der Perowskit an sich.

Für die Wechselwirkung nach Jiang et al. ist die Konzentration der Mn^{2+} -Ionen kritisch. Unter kathodischer Polarisierung werden Mn^{3+} -Ionen zu Mn^{2+} reduziert. Aufgrund der hohen Mobilität der Mn^{2+} -Ionen konzentrieren sich diese an der LSM/YSZ Grenzfläche und erhöhen die lokale Sauerstoffleerstellenkonzentration im YSZ. Die Konzentration der Mn^{2+} -Ionen an der Grenzfläche nimmt dabei mit abnehmender Sauerstoffaktivität zu [119]. Das heißt, die Konzentration der Mn^{2+} -Ionen, bzw. der Keimzentren ist stromabhängig. So lange die Konzentration der Keimzentren nicht so gering ist, dass sie die Abscheiderate limitiert, kann die Wachstumsrate der einzelnen Keime nur allein vom

Chrompartialdruck abhängen. Bei geringer Stromdichte würde man somit wenige Keimzentren und große Kristallite und bei hohen Stromdichten viele Keimzentren und kleinere Kristallite erwarten. Der Chromgehalt in der Kathode würde aber bei jeder Stromdichte gleich sein. Ebenso kann es für diese Wechselwirkung keine Grenzstromdichte geben, bei der sich die Chromabscheidungsrate ändert.

8.3 Chemische Wechselwirkung mit Manganoxidphasen

Die chemische Wechselwirkung mit aus dem LSM separierenden MnO_x -Phasen wurde hauptsächlich im Stromsammler aber auch für die Kathode nachgewiesen.



Auch bei dieser Wechselwirkung muss die gasförmige Chromspezies einen Valenzwechsel durchlaufen, was einer Redoxreaktion entspricht. Treibende Kraft wäre auch hier die thermodynamisch stabilere Phase. Eine mögliche Reaktionsabfolge wäre nach Reaktion R 29 die Zersetzung von CrO_3 unter Abgabe von Sauerstoff in Cr_2O_3 [144] und die Lösung des Cr_2O_3 -Oxids im MnO_x -Volumen [126].

Abgesehen von der Bildung dieser Phasen konnte keine merkliche Veränderung der Stromsammlerstruktur beobachtet werden. Die Chrom-Mangan-Spinell Phasen sind dabei zufällig verteilt und bilden teilweise große Inseln. Die Leitpfade des Stromsammlers bleiben jedoch erhalten. Eine Degradation der Zelleistung kann demzufolge nur durch die Stöchiometrieänderung des LSM infolge der Separation von Mangan verursacht werden, wenn dadurch die elektronische Leitfähigkeit des Stromsammlers beeinflusst wird. Eine Verminderung der Leitfähigkeit würde lediglich den ohmschen Widerstand der Zelle erhöhen, aber keinen Einfluss auf elektrochemische Prozesse ausüben.

Wie bereits zuvor erwähnt, wird die elektronische Leitfähigkeit vornehmlich durch die Substitution von Lanthan durch Strontium gesteuert, so dass der Ausbau von Mangan die Leitfähigkeit erst beeinflussen würde, wenn die Stabilitätsgrenze des Perowskiten erreicht wird und dieser sich stufenweise zersetzt. Es wurde zwar gezeigt, dass mehr als die Manganüberstöchiometrie in Chrom-Mangan-Spinellen im Stromsammler gebunden wurde, diese liegt aber mit maximal 11 mol% Manganverlust insgesamt noch im Stabilitätsbereich des LaMnO_3 -Perowskiten [139]. Die Chrom-Mangan-Spinellphasen traten dabei teilweise in großen Inseln auf, was darauf schließen lässt, dass wenn Perowskitzersetzung auftrat, dann nur lokal begrenzt. Daraus folgt, die elektronischen Eigenschaften wurden, wenn überhaupt, nur lokal verändert.

Ebenso ist zu erwähnen, dass Zellen, die ohne Chromquelle betrieben wurden, ebenfalls Manganoxidphasen bilden. Das heißt, der grundlegende Degradationsmechanismus — die Stöchiometrieänderung des LSM — ist für diese Zellen derselbe. Diese Zellen alterten jedoch weder bezüglich der Zellspannung, des ASR noch der Stromdichte im Arbeitspunkt.

Die Wechselwirkung dieser Phasen mit Chromspezies verursacht demzufolge nur dann eine Degradation, die von der intrinsischen Degradation abweicht, wenn dadurch mehr Mangan aus dem LSM separiert. Dies konnte jedoch nicht quantifiziert werden. Die mikrostrukturellen Untersuchungen der Stromsammler mit und ohne Chromquelle lassen nicht auf einen Unterschied schließen.

Diese Wechselwirkung bewirkt den Großteil des Chromgehalts und wird ausschließlich durch den Chrompartialdruck, durch die Stöchiometrie und durch die Stabilität des LSM beeinflusst. Dies führt dazu, dass der Großteil des Gesamtchromgehalts keine Degradation verursacht.

8.4 Erhöhung der Aktivierungsverluste durch chemische Wechselwirkung

Diese Wechselwirkung tritt für alle Zellen auf, die eine Chromquelle im Messaufbau besitzen. Sie wird durch die Degradation der Stromdichte im Arbeitspunkt bei gleichzeitig kaum oder nicht verändertem ASR charakterisiert. Dieser Wechselwirkungsmechanismus wurde an Zellen, die mit einer Chromquelle im Messaufbau aber ohne Laststrom betrieben wurden untersucht, da hier die Degradationswirkung nicht durch die elektrochemische Wechselwirkung überlagert wird.

Die Mikrostruktur der Kathode wird durch diese Wechselwirkung weder durch Ablagerung von Fremdphasen noch durch Strukturvergrößerungen oder ähnliche Effekte beeinflusst. Dies führt zu dem Schluss, dass hier die gasförmige Chromspezies die Degradation verursacht.

Aus der Analyse der Kennlinien wird die Erhöhung der Aktivierungsverluste als Ursache der Degradation identifiziert. Dabei konnte nicht klar zwischen einer Verminderung des Symmetriefaktors oder der Austauschstromdichte differenziert werden. Die Tatsache, dass sich gleichzeitig der ASR nicht ändert, spricht für eine Änderung der Austauschstromdichte. Allerdings liegt die Änderung, die eine Verminderung des Symmetriefaktors im ASR bewirken würde, gerade noch innerhalb der Messungenauigkeit.

Geht man von der Verminderung der Austauschstromdichte aus, heißt das, dass die Reaktionskinetik des Sauerstoffs gehemmt wird. Dies lässt sich zum Beispiel durch die Adsorption von gasförmigen Chromspezies an den Oberfläche erklären [91]. Die gasförmigen Chrommoleküle sind viel größer als Sauerstoffmoleküle, so dass durch die Adsorption eines Chrommoleküls mehrere Adsorptionszentren für Sauerstoff besetzt werden. Die Mobilität von adsorbierten Chrommolekülen auf LSM ist nicht bekannt. Es ist aber davon auszugehen, dass adsorbierte Chrommoleküle die Oberflächendiffusion von adsorbiertem Sauerstoff behindern. Ähnliche Effekte wurden auch für oxidartige Verbindungen der Form $O-(Pt)_n$ an Platin/YSZ Grenzflächen beobachtet [145].

Unter Stromlast werden die in der elektrochemisch aktiven Zone adsorbierten Chrommoleküle reduziert. Ohne Stromlast werden die adsorbierten Chrommoleküle wieder desorbiert, so dass es zu keiner langfristigen Chromabscheidung in der Kathode kommt.

Die Degradationswirkung dieser Wechselwirkung wird vom Chrompartialdruck gesteuert. Zusätzlich ist ein Einfluss der Luftfeuchte zu erwarten, da dadurch die dominante

Chromspezies im Gasraum von CrO_3 bei trockener Luft zu $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ bei feuchter Luft wechselt.

Da die Chromverdampfungsrate der verwendeten Chromquelle während der ersten Betriebsstunden nicht konstant ist, wird auch der Chrompartialdruck in dieser Zeit variieren und so die Aktivierungsverluste beeinflussen. Widersprüchlich ist jedoch, dass die Verdampfungsrate für unbeschichteten Crofer22APU während der ersten 1000 h sinkt [80, 140] während die Aktivierungsverluste zunehmen. Die tatsächlichen Chrompartialdrücke innerhalb der SOFC-Kathode sind jedoch nicht bekannt.

8.5 Degradationsverlauf

Um den Degradationsverlauf von Zellen zu beschreiben, die mit einer Chromquelle unter Laststrom ausgelagert wurden, genügt es, die chemische Wechselwirkung der Gasspezies sowie die elektrochemische Reduktion in der elektrochemisch aktiven Zone zu berücksichtigen.

Chromabscheidung Unter Konstantstrombetrieb bei Luft mit einer Chromquelle, ergibt sich der Zellstrom aus der Summe der Sauerstoffreduktionen und der Summe der Chromreduktionen. Da das Standardpotential bei 800 °C für die Chromreduktion günstiger ist als für die Sauerstoffreduktion, wird ein Chrommolekül im Dreiphasenpunkt immer reduziert. Die Wahrscheinlichkeit dafür hängt von den Partialdrücken des Sauerstoffs und der Chromspezies ab, aber auch die Adsorption und Diffusion von Chromspezies bzw. Sauerstoff an der Oberfläche des LSM nehmen Einfluss. Daraus folgt, dass die Menge der pro Zeiteinheit reduzierten Chromspezies konstant ist, solange sich der Chrompartialdruck nicht ändert.

In dem einfachen Bild, bei dem die elektrochemisch aktive Zone durch die Dreiphasenpunkte, an denen sich LSM, YSZ und Gasraum berühren, repräsentiert wird, und die Sauerstoffreduktion nur in diesen Punkten stattfindet, gehen Hilpert et al. davon aus, dass diese Reaktionszentren durch die Reduktion von Chromspezies blockiert werden. Das heißt, durch die Reduktion von Chromspezies muss die Menge der Reaktionszentren mit der Zeit linear abnehmen. Der Stromfluss muss dann über die verbleibenden Reaktionszentren realisiert werden, das heißt die Zeit zwischen zwei Reaktionen an einem Dreiphasenpunkt nimmt ab. Da die Aktivität zur Sauerstoffreduktion an den Reaktionszentren unverändert bleibt, muss der Stromfluss durch Erhöhen der lokalen Überspannung gewährleistet werden und die Zellspannung sinkt. Spätestens dann, wenn die Ruhephase zwischen zwei Reaktionen an einem Dreiphasenpunkt in den Bereich der Austauschkinetik gelangt, wird die Erhaltung des Stromflusses kritisch.

Chromverdampfung Geht man nur von dem Blockieren der Reaktionszentren aus, dann wäre die Lebensdauer der SOFC-Zellen sehr kurz. Einmal abgeschiedene Chromspezies kann aber auch wieder verdampfen, solange der Gasstrom nicht mit Chromspezies gesättigt ist. Das Verdampfen von Chromspezies aus der Kathode würde zu einer Reaktivierung von vormals blockierten Reaktionszentren führen.

Die Menge der pro Zeiteinheit verdampfenden Chrommoleküle hängt vom Chrompartialdruck und der Kinetik der Verdampfungsreaktion aber auch von der Menge der abgeschiedenen Chromspezies ab. Mit der Menge der abgeschiedenen Chromspezies steigt auch die Verdampfungsrate. Die Verdampfungsrate erreicht ihren maximalen Wert, wenn sie der Verdampfungsrate über einem unendlichen Reservoir entspricht. Durch das Wiederverdampfen der Chromspezies wird auch der Chrompartialdruck in der elektrochemisch aktiven Zone und somit die Chromabscheiderate steigen. Steigt der Chrompartialdruck in den Bereich des Sättigungsdampfdruckes der Chromspezies, wird die Verdampfungsrate sinken, da das Gas weniger Chromspezies aufnehmen kann.

Der Chrompartialdruck in der Kathode wird ebenfalls von den Gastransport- und Diffusionseigenschaften der Kathode beeinflusst. Besitzt die Kathode gute Gastransporteigenschaften, wird in der Kathode verdampfte Chromspezies schneller abtransportiert als sie abgeschieden werden kann und der effektive Chrompartialdruck wird sich kaum ändern. Wird Chromspezies in der Kathode dagegen langsam transportiert, wird der Chrompartialdruck und die Chromabscheiderate schneller ansteigen.

Insgesamt wirken hier zwei Prozesse, die Chromabscheidung und die Chromverdampfung, die sich gegenseitig aufheben. Im Konstantstrombetrieb wird sich ein Gleichgewicht zwischen Chromabscheidung und -verdampfung mit einem effektiven Chrompartialdruck einstellen. Sowohl die Chromabscheidung als auch die Chromverdampfung sind abhängig vom Chrompartialdruck, aber die Chromabscheidung ist zusätzlich stromgesteuert. Das heißt, je nach der Höhe des Laststromes kann die Chromabscheiderate kleiner, gleich oder größer als die Verdampfungsrate sein.

Gleichen sich beide Prozesse aus, so stehen der Sauerstoffreduktion eine konstante Menge an Reaktionszentren zur Verfügung. Ist die Chromabscheiderate größer als die Verdampfungsrate, wird die Zahl der Reaktionszentren weiterhin linear abnehmen, allerdings mit geringerer Geschwindigkeit.

Zusammenhang Reaktionszentren und Überspannung Es gibt keinen direkten Zusammenhang zwischen der Menge der Reaktionszentren und der Kathodenüberspannung. Die Menge der Reaktionszentren wirkt sich indirekt auf die Austauschstromdichte aus. Eine Verminderung der Austauschstromdichte bewirkt eine Erhöhung der Aktivierungsverluste.

Neben der elektrochemischen Wechselwirkung wurde jedoch auch eine Wechselwirkung mit der gasförmigen Chromspezies nachgewiesen, die die Aktivierungsverluste der Kathode erhöhen. Hierbei handelt es sich vermutlich um adsorbierte Chromspezies, die die Adsorption und Diffusion des Sauerstoffs hemmt. Die Adsorptionskinetik der Chromspezies wird durch die Adsorptionsenergie bestimmt. Die Konzentration adsorbierter Chromspezies auf der LSM-Oberfläche in der elektrochemisch aktiven Zone bestimmt die Menge Zentren, die für eine Sauerstoffadsorption blockiert werden. Bei steigendem Chrompartialdruck in der Kathode wie er zuvor diskutiert wurde, werden auch die Adsorptionsrate und damit auch die Aktivierungsverluste der Sauerstoffreduktion steigen bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Katalytische Aktivität von Chromoxid Bisher wurde immer von der Blockierung der Reaktionszentren ausgegangen. Da Chromoxid leitfähig ist, könnte Sauerstoff auch an der Dreiphasengrenze $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{Pore}$ reduziert werden, sofern Chrom(III)oxid gegenüber Sauerstoff katalytisch aktiv ist. Wenn Chromoxid zusätzlich Sauerstoffionen leiten kann, wäre lediglich die Zweiphasengrenze $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pore}$ zur Sauerstoffreduktion notwendig. Das Blockieren der Dreiphasenpunkte ist somit der schlimmste anzunehmende Fall und jede elektrochemische Aktivität des Chrom(III)oxids würde die Lebensdauer der Zelle verlängern.

Geht man von der elektrochemischen Abscheidung von Chromspezies und der Deaktivierung der Reaktionszentren nach der Reduktion aus, dann würde die Zelle nach der Bedeckung aller Reaktionszentren keine Leistung mehr bringen. Das heißt, man würde eine dünne Schicht Chrom auf der gesamten Kathodenfläche erwarten, die in die Kathode hinein wächst, bis die gesamte Kathode bedeckt ist. Eine Zelle mit aufgefüllten Poren und noch vorhandener Zelleistung wäre dann nicht möglich.

Sollten die abgelagerten Chromspezies die Sauerstoffreduktion katalysieren, dann wird Sauerstoff an diesen Grenzflächen reduziert, solange die Überspannungen an den abgelagerten Schichten kleiner sind als der zusätzliche ohmsche Widerstand durch die Reduktion von Sauerstoff an Dreiphasenpunkten $\text{LSM}/\text{YSZ}/\text{Pore}$ in größerer Kathodentiefe.

Eine katalytische Aktivität von Cr_2O_3 für die Sauerstoffreduktion wird durch [146] bestätigt, das heißt, die Reduktionszentren werden nicht vollständig blockiert.

Die elektronische Leitfähigkeit von Cr_2O_3 ist mit $1,8 \text{ mS/cm}$ [147] etwa drei Größenordnungen kleiner als für LSM ($\approx 3 \text{ S/cm}$ [148]). Durch die Abscheidung von Chromoxid vergrößert sich die elektrochemisch aktive Zone. Dadurch stehen mehr Reaktionszentren zur Verfügung, die zum Teil die schlechteren katalytischen Eigenschaften kompensieren können. Dieser Prozess funktioniert solange, bis die komplette Elektrolytoberfläche mit Chromspezies bedeckt ist.

Eine Sauerstoffionenleitfähigkeit von Cr_2O_3 ermöglicht die elektrochemische Reduktion von Chromspezies an der Grenzfläche $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ und somit das Auffüllen der Poren. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit von Cr_2O_3 liegt mit $18,6 \text{ mS/cm}$ [149] etwa sechs Größenordnungen schlechter als YSZ ($\approx 20 \text{ mS/cm}$ [150]). Dadurch erweitert sich die elektrochemisch aktive Zone zwar auf die gesamte Oberfläche, aber durch zunehmendes Auffüllen der Poren wird der Weg der reduzierten Sauerstoffionen zur Anodenseite immer länger und erhöht somit den Widerstand.

Das heißt, Cr_2O_3 katalysiert zwar die Reduktion von Sauerstoff aber die Eigenschaften sind im Vergleich zu LSM und YSZ um Größenordnungen schlechter. Es ist ebenfalls davon auszugehen, dass die Reduktion auch nach Cr_2O_3 Ablagerung weiterhin hauptsächlich an oder in der Nähe von Dreiphasenpunkten stattfindet, da die ionische Leitfähigkeit des Cr_2O_3 im Vergleich zum YSZ vernachlässigbar ist.

Progressive Degradation Die Chromabscheidung und Wiederverdampfung erklären das Einfahrverhalten sowie den Plateaubereich im Degradationsverlauf einer Zelle. Zwischen der Ausdehnung der Dreiphasenzone und der kathodenseitigen Überspannung kann kein analytischer Zusammenhang hergestellt werden. Deshalb kann von der Veränderung der Menge der Reaktionszentren nicht direkt auf den Verlauf der Zellspannung geschlossen

werden.

Wenn jedoch Chromabscheidung und Chromverdampfung gleich schnell ablaufen, können diese keine progressive Alterung verursachen.

Bei der linearen Abnahme der Dreiphasenpunkte, wird der Polarisationswiderstand spätestens dann stark ansteigen, wenn die Zahl der verbleibenden Reaktionszentren in die Größenordnung rückt, die für die Bereitstellung der Stromdichte benötigt wird, oder die Zeit zwischen zwei Reaktionen an einem Dreiphasenpunkt in der Größenordnung der Austauschkinetik liegt. Dies würde auf progressive Alterung hindeuten.

Einsetzen starker Degradation Tatsächlich wurde in den Experimenten dieser Arbeit keine progressive Alterung beobachtet. Stattdessen wurden zwei Bereiche linearer Degradation mit verschiedenen Raten beobachtet.

Daher ist davon auszugehen, dass die Ursache für das Einsetzen der starken Degradation ein anderer Mechanismus ist: In der Untersuchung der Mikrostruktur wurde die Vergrößerung der Kathode beobachtet, und zwar immer erst wenn die Zelle sich bereits in der Phase starker Degradation befindet. Ebenso wurde bisher nur die elektrochemische Abscheidung von Chromspezies zu Cr_2O_3 diskutiert. In den LSM-Kathoden dieser Arbeit wurde jedoch immer nur Chrom-Mangan-Spinell nachgewiesen.

Die Umwandlung von reduziertem Chromoxid in Chrom-Mangan-Spinell beeinflusst die Chromwiederverdampfungsrate in der Kathode, die elektronische Leitfähigkeit sowie die Sauerstoffionenleitfähigkeit der abgeschiedenen Chromspezies, aber auch die elektronischen Eigenschaften des LSM der Kathode.

Der Sättigungsdampfdruck von Chromspezies liegt bei 800 °C und 60 %rF, 25°C über Cr_2O_3 etwa um den Faktor 5 höher als über MnCr_2O_4 [140]. Die elektronische Leitfähigkeit von MnCr_2O_4 liegt bei 25 mS/cm [151] und ist sogar etwas besser als Cr_2O_3 .

Die Stöchiometrie der in der Kathode abgelagerten Chromspezies hängt davon ab, wie schnell MnO im Vergleich zur Chromabscheiderate aus dem LSM separiert. Ist MnO sehr mobil und kann schnell aus dem LSM heraustreten wird sich ein Chrom-Mangan-Spinell bilden. Ist die Chromabscheiderate sehr hoch und das LSM sehr stabil, so dass MnO langsam aus dem LSM separiert, bildet sich vornehmlich Cr_2O_3 . Das würde erklären warum manche Autoren bei ähnlichen Betriebsbedingungen, abgesehen von der Chromquelle, Cr_2O_3 in der Kathode nachweisen, während andere Chrom-Mangan-Spinelle finden.

Bildet sich ein Chrom-Mangan-Spinell, wird dem LSM kontinuierlich MnO entzogen und die LSM-Stöchiometrie der Kathode verändert sich in Richtung einer A-Platz-Überstöchiometrie. Es wurde bereits gezeigt, dass verdampfendes Mangan aus der Chromquelle oder der Mn_3O_4 -Beschichtung für die Wechselwirkung in der Zelle vernachlässigt werden kann. Aufgrund des hohen Stabilitätsbereiches des Spinells [126] ist es unwahrscheinlich, dass einmal separiertes MnO in den Perowskiten zurückkehrt, wenn Chrom aus dem Spinell verdampft. Es wird entweder verdampfen oder einen manganreichen Spinell bilden. Daraus folgt, dass irgendwann dem LSM-Perowskiten soviel Mangan entzogen wurde, dass dieser beginnt sich zu zersetzen [142]. Perowskite der Form ABO_3 zersetzen sich dabei zunächst in die thermodynamisch stabilere Form $\text{A}_2\text{BO}_4 \cdot \text{BO}$. Dadurch ändert sich auch die Leitfähigkeit [143]. Für LSM wurde gezeigt, dass die Sinterfähigkeit des Materials mit sinkendem Strontiumgehalt zunimmt [152]. Für den Perowskit $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Cr}, \text{Ni})\text{O}_3$ bewirkt der Entzug

von Nickel auf dem B-Platz eine erhöhte Sinterfähigkeit [153]. Dies wäre auf den Entzug von Mangan im LSM übertragbar und könnte die beobachteten Vergrößerungen in der Kathode erklären. Die Sinteraktivität des LSM verbreitert zwar die Porenkanäle und verbessert die Gasversorgung, gleichzeitig wird aber auch die Grenzfläche LSM/YSZ/Pore und somit die Menge der Reaktionszentren vermindert.

Die genannten Effekte liefern gute Hinweise darauf, dass der Zeitpunkt, an dem die Stabilitätsgrenze des LSM-Perowskiten erreicht wurde, den Übergang von schwacher in starke Degradation markiert. Wenn dies der Fall ist, dann dürften die Autoren, die an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt kein MnCr_2O_4 finden, auch keinen Übergang von schwacher in starke Degradation messen.

Abbildung 8.5 zeigt den Spannungsverlauf von Zellen mit einer $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,5}$ /YSZ-Kathode und einer unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und 800°C im Vergleich zu dem Spannungsverlauf einer $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_{3,5}$ /YSZ-Kathode [154] und einer E-Brite-Chromquelle bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ und 800°C aus [88]. Der Spannungsverlauf der Zellen aus [88] liegt mehrere mV tiefer als die Spannungsverläufe aus dieser Arbeit. Dies ist zum Teil auch dem Messaufbau geschuldet, da Krumpelt et al. [88] den E-Brite-Gasverteiler gleichzeitig als Stromabnehmer nutzten und somit ein zusätzlicher Widerstand auftritt.

E-Brite bildet eine reine Cr_2O_3 -Schicht während Crofer22APU eine $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bildet, so dass die Chromfreisetzungsrates von E-Brite die Chromfreisetzung von Crofer22APU bei 800°C und 1,88 % Luftfeuchte um den Faktor 3 übersteigt [80]. Obwohl die Zellen aus [88] mit einer stärkeren Chromquelle und bei einer vergleichbaren Stromdichte betrieben wurden, findet selbst nach 500 h kein Übergang von schwacher in starke Degradation statt, obwohl dieser Übergang für die Zellen dieser Arbeit bereits nach etwa 250 h auftrat. Die Nachuntersuchung dieser Zellen mittels MikroXRD zeigte bei den genannten Betriebsbedingungen ausschließlich Cr_2O_3 an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt. Dies stützt die These, dass der Übergang zu starker Degradation durch die Zersetzung von LSM verursacht wird.

Regenerationsverhalten Ein Großteil der Widerstandszunahme im Bereich starker Degradation wurde bei der Belastungszyklisierung der Verringerung der Grenzstromdichte zugeordnet. Das heißt, der Gastransport in der Kathode wurde durch die Abscheidung von Chromspezies gehemmt. Teilweise konnte durch eine Lastpause die gesamte Widerstandserhöhung reversiert werden. Da dies aber nur ein kurzfristiger Effekt ist, kann eine durch Chrom geschädigte Kathode nicht allein durch die Verdampfung der Chromspezies regeneriert werden. Es muss einen Effekt geben, der dazu führt, dass nach Zuschalten der Stromlast die Zelle beschleunigt auf das zuvor bestehende Niveau degradiert. Auch dies spricht für die Zersetzung der LSM-Matrix als Ursache für starke Degradation, da diese durch Wiederverdampfen von Chromspezies nicht regeneriert wird.

Das Verdampfen der Chromspezies führt zu manganreichen Chrom-Mangan-Spinellen, die vermehrt Chromspezies aufnehmen können. Zudem führt die vermehrte Überspannung der Kathode zu einer weiter begünstigten Chromabscheidung.

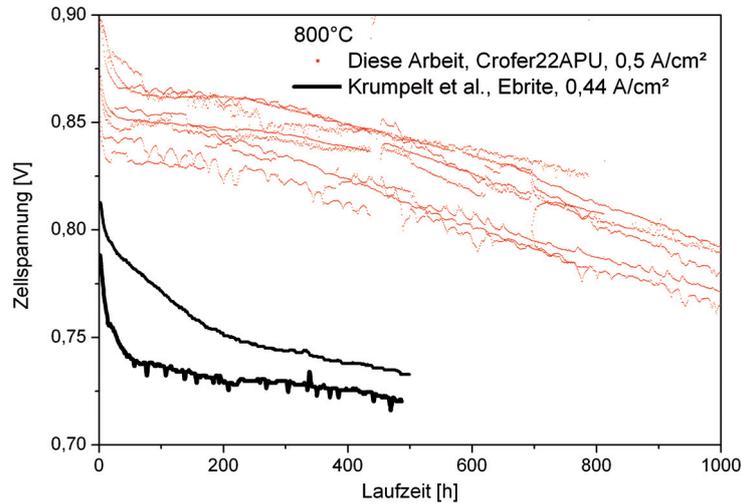


Abbildung 8.5: Vergleich des Spannungsverlaufs dieser Arbeit mit $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ und einer unbeschichteten Crofer22APU Chromquelle bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und 800°C mit dem Spannungsverlauf für $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,98}\text{MnO}_{3-\delta}$ mit einer E-Brite Chromquelle bei $j = 0,44 \text{ A/cm}^2$ und 800°C aus [88].

8.6 Vergleich mit Ergebnissen des Stackbetriebs

Die Ergebnisse dieser und anderer Arbeiten zeigen, dass gasförmige Chromspezies die Degradation der Zelleistung einer SOFC mit LSM-Kathode bewirken.

Im Stackbetrieb ist die Chrom-bezogene Degradation der Kathode jedoch nur einer von mehreren auftretenden Degradationsprozessen. Es ist demzufolge, zu klären inwiefern die Ergebnisse aus Einzelzelltests auf den Stackbetrieb übertragbar sind. Ausgehend davon ist die Relevanz der chrombezogenen Degradation im Stackbetrieb zu bewerten.

Die Zelltemperatur, Laststromdichte und Chromquelle der Einzelzelltests dieser Arbeit wurden stackähnlich gewählt um einen Vergleich mit Ergebnissen der Stackerprobung des FZJ [123, 103] im Rahmen des RealSOFC Projektes zu ermöglichen.

Die Degradation der LSM-Kathode wird jedoch maßgeblich von der Chromquelle beeinflusst und diese konnte in den Einzelzelltests nicht identisch den Stackbedingungen umgesetzt werden: Sowohl im Stackbetrieb als auch in den Einzelzelltests sind die realen Chrompartialdrücke nicht bekannt.

Im Stackbetrieb (F10 Design) beträgt das Verhältnis der Oberfläche des Interkonnektors, von der Chromspezies freigesetzt werden, zur Kathodenfläche etwa 2,96. In den Einzelzelltests liegt diese Verhältnis dagegen bei 1,83 – 2,33, je nachdem ob die Seitenflächen der Chromquelle einbezogen werden. Von den Seitenflächen der Chromquelle kann auch Chromspezies freigesetzt werden, diese werden jedoch kaum und nur indirekt von Gas umströmt. Die Oberfläche der Chromquelle im Stackbetrieb beinhaltet zudem Bereiche die

unbeschichtet sind oder eine dünnere LCC10-Schicht besitzen als sie für die Chromquelle der Einzelzelltests verwendet wurde. Die Chromfreisetzungsraten in diesem Bereich sind demzufolge höher als für die Crofer22APU-Chromquelle mit der Schichtkombination Mn_3O_4 und LCC10.

Unter der Annahme, dass in den Einzelzelltests der Gasstrom nicht mit Chromspezies gesättigt ist, würde jede zusätzliche Chromspezies freisetzende Fläche sowie jeder Bereich mit einer höheren Chromfreisetzungsraten den Chrompartialdruck erhöhen. Für die Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 - und LCC10-Beschichtung ist diese Annahme aufgrund der geringen Freisetzungsraten legitim.

Es ist also davon auszugehen, dass der Chrompartialdruck im Stackbetrieb größer ist als die vergleichbare Chromquelle im Einzelzelltest.

Spannungsverlauf Der Spannungsverlauf zweier Ebenen eines Stacks [123] ist in Abbildung 8.6 im Vergleich zu den Zellspannungen für Zellen mit unbeschichteter sowie mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichteter Crofer22APU-Chromquelle dieser Arbeit dargestellt. Der Interkonnector des Stacks wurde ebenfalls aus Crofer22APU gefertigt und mit Mn_3O_4 und LCC10 beschichtet. Sowohl die Einzelzellen als auch der Stack wurden bei $j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ und 800°C betrieben.

Das Spannungsniveau der Stackzellen liegt generell tiefer als bei den Einzelzelltests, da der Strom im Gegensatz zu den Einzelzelltests durch die Interkonnektoren fließt und somit durch die Oxid- und Schutzschichten ein zusätzlicher ohmscher Widerstand auftritt.

Der Spannungsverlauf von Stacks mit LSM-Zellen spiegelt qualitativ den Degradationsverlauf unter Einfluss von Chrom wieder. Aber der zeitliche Übergang zwischen den einzelnen Phasen, erfolgt schneller als bei der vergleichbaren Chromquelle des Einzelzelltests. Nach dem zuvor aufgestellten Degradationsverlauf ließe sich dies durch einen höheren Chrompartialdruck erklären: Der höhere Chrompartialdruck erhöht die elektrochemische Abscheiderate der Chromspezies und verringert die Chromwiederverdampfung. Insgesamt wird das Gleichgewicht zwischen Abscheidung und Verdampfung verschoben und es ist zu erwarten, dass pro Zeiteinheit mehr Cr_2O_3 in der Kathode akkumuliert wird. Geht man davon aus, dass die Wechselwirkung zwischen Cr_2O_3 und LSM-Kathodenmaterial so schnell abläuft, dass sie für den Degradationsverlauf nicht geschwindigkeitslimitierend ist, heißt das, je mehr Cr_2O_3 elektrochemisch gebildet wird, desto mehr Mangan wird dem LSM pro Zeiteinheit zur Bildung eines Chrom-Mangan-Spinells entzogen. Das heißt, die Stabilitätsgrenze wird früher erreicht und starke Degradation setzt früher ein. Ist die Diffusion von Mangan aus dem LSM unter Bildung von Chrom-Mangan-Spinell jedoch wesentlich langsamer als die elektrochemische Abscheidung, dann würde eine Erhöhung des Chrompartialdrucks keinen Einfluss auf das Einsetzen starker Degradation ausüben. Es ist deshalb nicht von einem direkt proportionalen Zusammenhang zwischen Chrompartialdruck und dem zeitlichen Degradationsverlauf auszugehen.

Einige der Stacktests zeigten jedoch zusätzlich progressive Degradation. Das heißt, die Zellspannung nahm zeitlich überproportional ab. Dies wurde in den Einzelzelltests selbst bei der unbeschichteten Crofer22APU-Chromquelle nicht beobachtet.

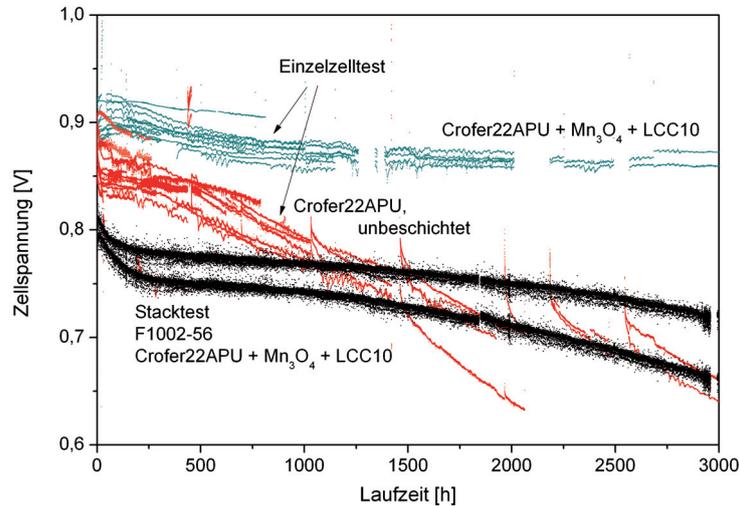


Abbildung 8.6: Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Laufzeit: Vergleich von Stackzellen [123] mit Einzelzelltests.

Chromgehalt Abbildung 8.7 stellt den Gesamtchromgehalt der Stacktests [103] bei verschiedenen Laststromdichten mit dem Gesamtchromgehalt der Einzelzelltests mit verschiedenen Chromquellen und Laststromdichten gegenüber.

Der Gesamtchromgehalt in den Stackzellen ist erwartungsgemäß kleiner im Vergleich zu den Einzelzelltests mit unbeschichteter oder mit Mn_3O_4 beschichteter Chromquelle. Gleichzeitig ist der Gesamtchromgehalt der Stacktests aber signifikant höher als die vergleichbare Chromquelle — Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10 — aus den Einzelzelltests. Dies wird durch den allgemein höheren Chrompartialdruck im Stackaufbau verursacht. Weil der Großteil des Gesamtchromgehalts durch die Wechselwirkung mit Manganoxidphasen verursacht wird, gilt diese Tatsache unabhängig von der Laststromdichte.

Es ist allerdings zusätzlich zu berücksichtigen, dass die Analyse des Gesamtchromgehalts der Stackzellen zusätzlich fehlerbehaftet ist. Die Zellen im Stackaufbau befinden sich im direkten Kontakt mit der LCC10-Schicht. Dabei kommt es zu Wechselwirkung so dass auf der Zelloberfläche immer auch Rückstände der Kathodenkontaktschicht verbleiben die in die Chromanalyse mit eingehen. Die Kathodenkontaktschicht tritt ebenfalls mit Chromspezies in Wechselwirkung und nimmt infolge dessen Chrom auf, welches den Chromgehalt der Zelle verfälscht.

Mikrostruktur Die Mikrostruktur der Zellen aus dem Stack ist vergleichbar mit den Mikrostrukturveränderungen der Einzelzelltests: Es treten Vergrößerungen der LSM-Matrix sowie Chromablagerungen in Form von Chrom-Mangan-Kupfer-Spinellen auf. Quantitative Vergleiche bezüglich der Ablagerungstiefe und -menge können dagegen nicht durch-

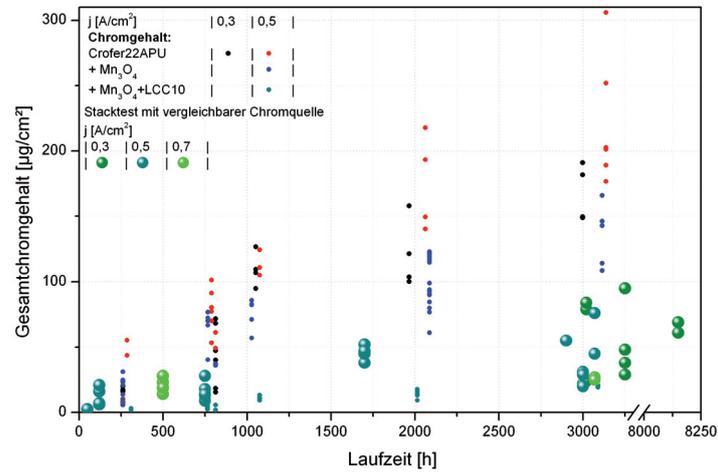


Abbildung 8.7: Gesamtchromgehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit: Vergleich von Stackzellen [103] mit Einzelzelltests.

geführt werden. Qualitativ ist die Tiefe der LSM-Vergrößerungen im Stack bei gleicher Laststromdichte und Laufzeit ähnlich hoch wie für die vergleichbare Chromquelle der Einzelzelltests — Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10 — aber insgesamt weiter fortgeschritten. Der Vergleich wurde für $j = 0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ und 3000 h Laufzeit mit der Referenz [103, Abb. 2b] durchgeführt.

8.7 Minimierung der Chrom-bezogenen Degradation

Aus den hier diskutierten Mechanismen lassen sich folgende Empfehlungen ableiten, um die durch Chrom verursachte Degradation möglichst gering zu halten:

Chrompartialdruck Der Chrompartialdruck sollte möglichst gering gehalten werden. Je geringer der Chrompartialdruck, desto geringer die Chromabscheiderate und desto höher die Chromwiederverdampfung. Je weiter sich der Chrompartialdruck unterhalb des Sättigungsdampfdrucks befindet, desto eher löschen sich Chromabscheidung und Wiederverdampfung aus.

Stromdichten Die Laststromdichte sollte relativ gering sein. Je geringer die Laststromdichte desto geringer die Chromabscheiderate. Insbesondere sollten Laststromdichten gewählt werden, die unter der Grenzstromdichte für die Chromabscheidung liegen, so dass nur statistisch verteilt eine Chromreduktion stattfindet.

Kathodenmaterial Die Aktivierungsverluste der Kathode bezüglich der Sauerstoffreduktion sollten möglichst minimiert werden. Dadurch sinkt die Kathodenüberspannung und die Chromabscheidung wird erst bei höheren Stromdichten begünstigt. Ebenso sollte das Kathodenmaterial gegenüber der Wechselwirkung mit Cr_2O_3 bzw. bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken möglichst zersetzungstabil sein.

Stromsammler Gezielte Gettermaterialien im Stromsammler können den Chrompartialdruck in der Kathode weiter minimieren.

Gastransport Gute Transporteigenschaften in den Gaskanälen und in der Kathode sorgen dafür, dass der Großteil der verdampften Chromspezies mit dem Gasstrom ausgebracht wird.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ein grundsätzliches Kriterium für die ökonomische Rentabilität von Festoxid-Brennstoffzellen ist die Langzeitstabilität. Im mittleren Temperaturbereich (600 – 800 °C) verursacht die Sauerstoffreduktion auf der Kathodenseite die größten Verluste. Dass heißt, die Degradation der Kathode kann die Lebensdauer einer Zelle erheblich beeinträchtigen. Dazu gehört zum Beispiel die Wechselwirkung mit Chromspezies, die aus den metallischen Interkonnektoren verdampfen.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss gasförmiger Chromspezies auf LSM-Kathoden untersucht. Dabei wurden die Chromquelle, die Laststromdichte und die Lastdauer variiert. Ziel war es die Untersuchung möglichst nah an realistischen Betriebsbedingungen anzupassen, wie sie auch im SOFC-Stack Anwendung finden. Insbesondere die Chromquelle wurde durch einen Crofer22APU-Gasverteiler realisiert. Die Variation der Chromquelle erfolgte durch ihre Beschichtung mit den Schutz- und Kontaktschichten Mn_3O_4 und LCC10.

Die Betriebsdaten der Zellen wurden bezüglich der Spannungs-, der Widerstands- und der Stromdichtedegradation im Arbeitspunkt bewertet.

Die Spannungsdegradation zeigte, dass Zellen mit einer Chromquelle im Aufbau bei Betrieb unter Stromlast in drei Phasen degradierten. Ein Einfahrbereich, eine Phase schwacher Degradation und eine Phase starker Degradation. Sowohl bei der Phase schwacher als auch der Phase starker Degradation handelte es sich um ein lineares Degradationsverhalten. Progressive Degradation trat nicht auf. Der Degradationsverlauf wurde dabei durch Verminderung des Chrompartialdruckes gestreckt. Für die Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 wurde die Phase starker Degradation nicht erreicht.

Aus der Widerstandsdegradation ging hervor, dass starke Degradation von Zellen nur auftrat, wenn diese mit Strom belastet wurden, selbst wenn eine starke Chromquelle im Aufbau vorhanden war. Die Stromdichtedegradation bewies, dass auch Zellen mit einer Chromquelle im Aufbau die nicht mit Strom belastet wurden, degradieren. Obwohl der Widerstand dieser Zellen im Arbeitspunkt nicht stieg, sank die Stromdichte. Dies wurde auf erhöhte Aktivierungsverluste zurückgeführt.

Im Vergleich von Zellen, die unter gleichen Betriebsbedingungen mit und ohne Chromquelle betrieben wurden, war die Degradation von Zellen ohne Chromquelle vernachlässigbar. Aus der Belastungszyklisierung ging hervor, dass ein großer Anteil der Widerstandsdegradation durch Konzentrationsverluste verursacht wurde. Lastpausen führten dabei zu einer Regeneration der Zelleistung vornehmlich durch Verminderung von Konzentrationsverlusten. Eine erneute Belastung der Zellen glich diese Regeneration jedoch innerhalb kurzer Zeit aus.

Neben elektrochemischen Langzeitexperimenten wurden die Zelleigenschaften auch mittels Impedanzspektroskopie bezüglich ihrer Polarisationsverluste der Kathode und der Anode charakterisiert.

Neben den Leistungsdaten wurde auch die Mikrostruktur sowie der Chromgehalt untersucht und bezüglich des Degradationsverlaufs bewertet: Die Wechselwirkung der Zelle mit gasförmigen Chromspezies führte zur Chromablagerung im Stromsammel und in der Kathode. Zusätzlich bewirkte die Wechselwirkung mit Chromspezies Vergrößerungen der LSM-Matrix der Kathode.

Chromablagerungen im Stromsammel wurden für alle Zellen mit einer Chromquelle im Aufbau unabhängig von der Laststromdichte nachgewiesen. Zellen, die ohne Chromquelle betrieben wurden, enthielten stattdessen reine Manganoxidphasen im Stromsammel.

In der Kathode traten Chromablagerungen nur für Zellen auf, die mit einer Chromquelle und unter Stromlast betrieben wurden. Diese waren auf den elektrolytnahen Bereich der Kathode konzentriert und traten zusammen mit Vergrößerungen in dieser Zone auf. Vergrößerungserscheinungen der Kathode wurden allerdings erst deutlich, wenn sich die Zelle bereits in der Phase starker Degradation befand. Neben Ablagerungen von Chrom wurden auch Platinablagerungen in der Kathode nachgewiesen, die aber nur bei stark gealterten Kathoden auftraten.

Untersuchungen der Chromverteilung in der Kathode zeigten, dass die Chromablagerungen nicht in die Kathode hineinwachsen, sondern die Nutzungstiefe der Kathode auffüllen. Der Gesamtchromgehalt einer Zelle setzte sich aus dem Chromgehalt des Stromsammlers und der Kathode zusammen, wobei der Großteil der Chromablagerungen auf den Stromsammel entfällt. Die Beschichtung der Crofer22APU-Chromquelle mit Mn_3O_4 und LCC10 verminderte den Gesamtchromgehalt der Zellen im Vergleich zur unbeschichteten Chromquelle um etwa eine Größenordnung. Der Gesamtchromgehalt nahm dabei für alle Chromquellen mit der Laufzeit zu, wobei mit zunehmender Laufzeit weniger Chrom aufgenommen wurde. Eine Abhängigkeit von der Laststromdichte konnte für den Gesamtchromgehalt nur eingeschränkt nachgewiesen werden. Chromrückstände auf den Zellen, die eindeutig aus der Kathode stammen, besitzen dagegen eine deutlichere Abhängigkeit von der Laststromdichte.

Ausgehend von den experimentellen Befunden wurden drei verschiedene Wechselwirkungen der Chromspezies mit der LSM-Kathode identifiziert und deren Degradationswirkung bewertet:

Die chemische Wechselwirkung der gasförmigen Chromspezies mit Manganoxidphasen im Stromsammel bewirkt zwar den Großteil des Gesamtchromgehalts, führt aber zu keiner messbaren Degradation, die von der intrinsischen Degradation der Zelle abweicht.

Die elektrochemische Reduktion von Chromspezies führt zur Ablagerung von Cr_2O_3 in der elektrochemisch aktiven Zone. Dabei bildet sich ein Gleichgewicht aus Chromabscheidung und Chromverdampfung, welches von den Partialdrücken der Gase, aber auch von den Transporteigenschaften der Kathode sowie der Laststromdichte beeinflusst wird. Jede katalytische Aktivität von Chromspezies würde die Lebensdauer erhöhen. Dafür wäre aber eine Erhöhung des lokalen Widerstands infolge der schlechteren Leitfähigkeit und die Erhöhung von Aktivierungsverlusten aufgrund der schlechteren katalytischen Aktivität von Cr_2O_3 im Vergleich zu LSM in Kauf zu nehmen. Gleichzeitig ermöglicht die katalytische Aktivität der Chromablagerungen das langfristige Auffüllen der Poren und somit steigende Konzentrationsverluste.

Die Wechselwirkung gasförmiger Chromspezies mit LSM ohne langfristige Ablagerung von

Chromspezies beruht vermutlich auf der Adsorption der Chromspezies. Infolgedessen wird die Sauerstoffadsorption und -diffusion gehemmt und dadurch die Aktivierungsverluste erhöht.

Die elektrochemische Reduktion sowie die Hemmung der Sauerstoffreduktion durch Adsorption von Chromspezies erklären den Einfahrbereich sowie den Bereich schwacher Degradation. Das Einsetzen starker Degradation lässt sich mit diesen Mechanismen nicht erklären. Starke Degradation wird stattdessen durch die Zersetzung des LSM-Perowskiten verursacht. Durch elektrochemische Reduktion abgelagertes Cr_2O_3 bildet unter Entzug von Mangan aus der LSM-Kathode Chrom-Mangan-Spinell. Der kontinuierliche Manganabbau führt zu einer stetigen Stöchiometrieänderung im LSM. Bei Erreichen der Stabilitätsgrenze treten stufenweise Zersetzungen des LSM auf, die mit erhöhter Sinteraktivität gekoppelt sind. Die Zersetzung des Perowskiten bewirkt ebenso eine Verringerung der Leitfähigkeit. Die Vergrößerung der Kathode bewirkt zwar eine Verbesserung der Gasversorgung verringert aber gleichzeitig die Menge der Reaktionszentren.

Die experimentellen Befunde zeigen, dass SOFCs mit LSM-Kathoden keine Leistungsdegradation innerhalb der Messgenauigkeit besitzen, wenn diese ohne Chromquelle betrieben werden. Sobald jedoch eine Chromquelle im Betrieb vorhanden ist, kann die durch Chromspezies verursachte Degradation nicht vernachlässigt werden. Eine Verringerung des Chrompartialdruckes streckt dabei lediglich die Zeitskala des Degradationsverlaufs.

Weiterhin deuten die Ergebnisse darauf hin, dass sich die Chrom-bezogene Degradation von SOFC-Kathoden neben dem Absenken des Chrompartialdruckes auch durch Optimieren der Kathode verringern lässt. Durch Verwendung von Kathoden, die gegenüber der Wechselwirkung mit Cr_2O_3 thermodynamisch stabil sind, ließe sich die Zersetzung des Kathodenmaterials und damit das Einsetzen starker Degradation unterdrücken.

Ausblick Die vorgestellten Degradationsmechanismen beruhen vielfach auf thermodynamischen Stabilitäten. Um diese Thesen zu stützen wäre es notwendig, solche Stabilitäten zu modellieren. Im Einzelnen wäre das der Stabilitätsbereich von LSM verschiedener Stöchiometrien unter Wechselwirkung mit Cr_2O_3 und unter Variation des Sauerstoffpartialdruckes. Ebenfalls wäre eine katalytische Aktivität von Cr_2O_3 bei für SOFCs relevanten Betriebsbedingungen zu überprüfen. Ausgehend von diesen Stabilitäten ließen sich einzelne Degradationsszenarien anhand des von Kulikowski et al. aufgestellten Modells der Katalysatorschicht [155] verfolgen.

Experimentell wäre das Einsetzen starker Degradation durch Zersetzung der LSM-Phase in Einzelzelltests unter gleichen Betriebsbedingungen durch Variation der LSM-Stöchiometrie zu untermauern. Bei einer stabileren LSM-Stöchiometrie müsste starke Degradation bei gleichen Bedingungen später einsetzen. Eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Degradationsmechanismen ist ebenfalls notwendig — insbesondere da der Trend weiter zu niedrigen Betriebstemperaturen geht.

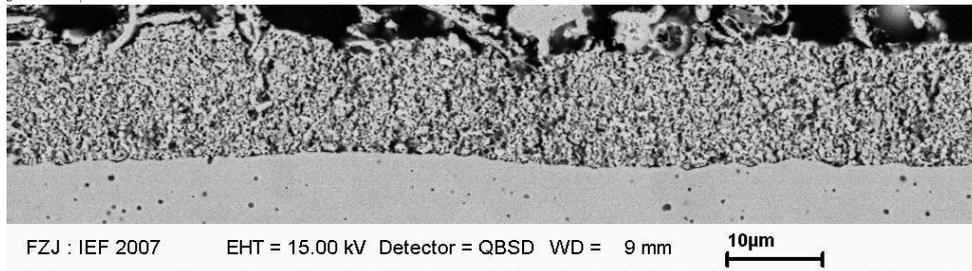
Degradationsuntersuchungen an LSCF-Kathoden unter Chromeinfluss sind ebenfalls von Interesse. Der in der Literatur vorgeschlagene Wechselwirkungsmechanismus für LSCF-Kathoden unterscheidet sich von LSM-Kathoden, die Degradationswirkung könnte aber ähnlich sein. Durch die Wechselwirkung mit Chromspezies wird aus dem LSCF Strontium ausgebaut und dies kann die Leitfähigkeit des Perowskiten empfindlich beeinflussen [156].

A Kathodengefüge

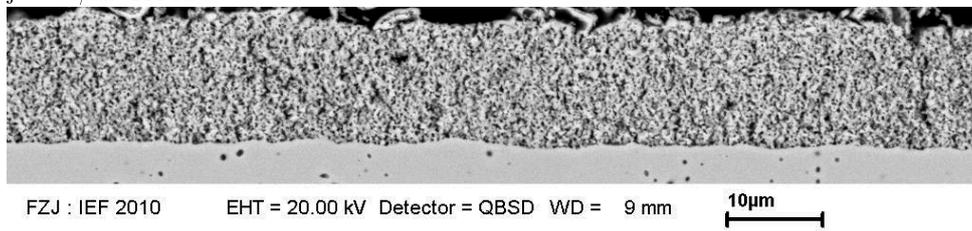
A.1 Crofer22APU

Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit unbeschichtetem Crofer22APU als Chromquelle für verschiedene Stromdichten und Laufzeiten als RE-Bild auf großer Breite.

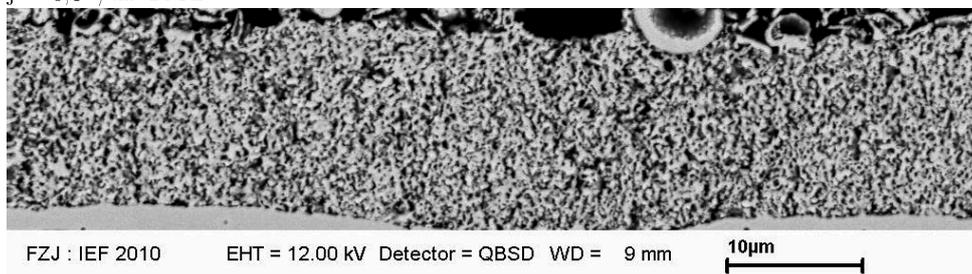
$j = 0 \text{ A/cm}^2$ 788 h



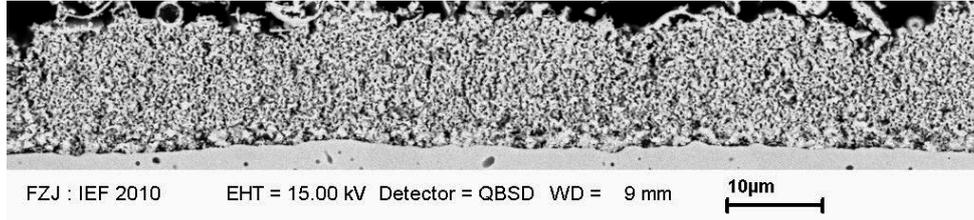
$j = 0 \text{ A/cm}^2$ 2184 h



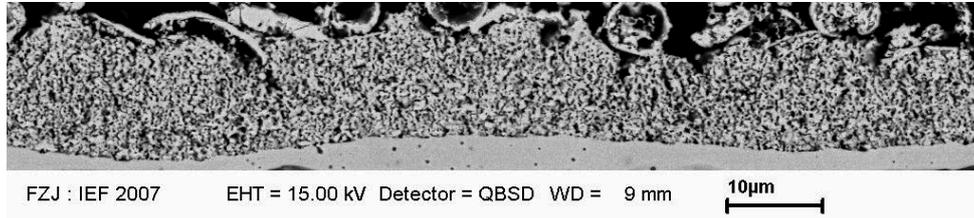
$j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ 264 h



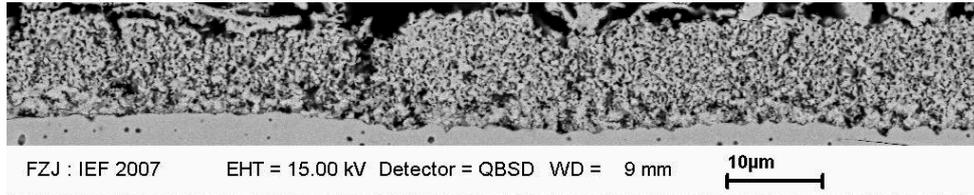
$j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ 840 h



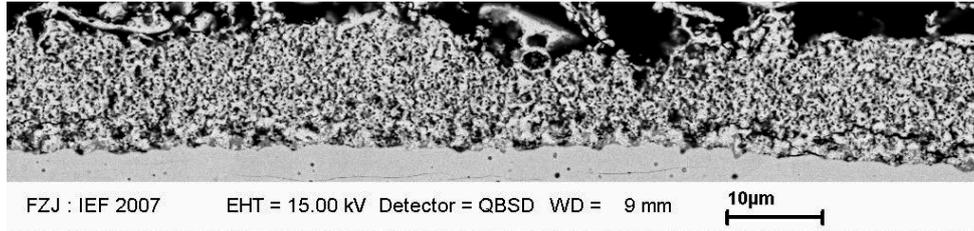
$j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ 1104 h



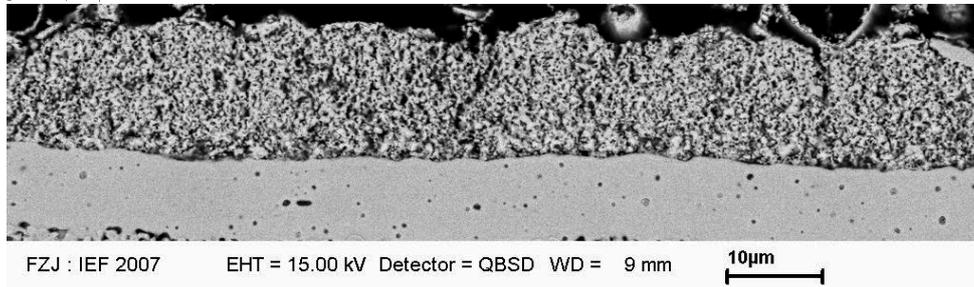
$j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ 2016 h



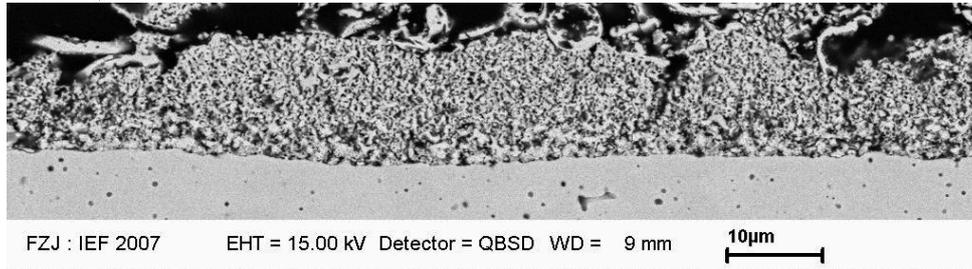
$j = 0,3 \text{ A/cm}^2$ 3168 h



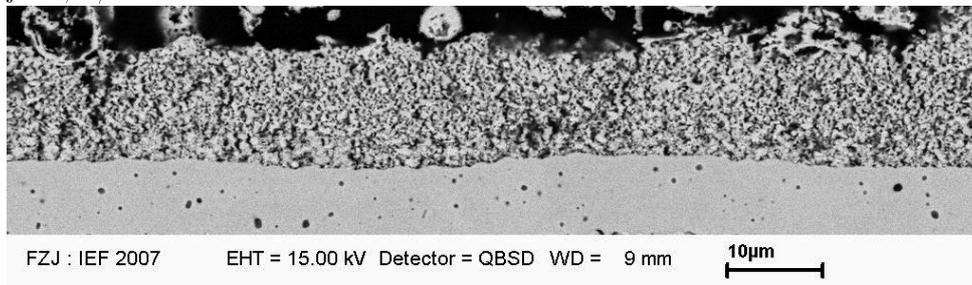
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 284 h



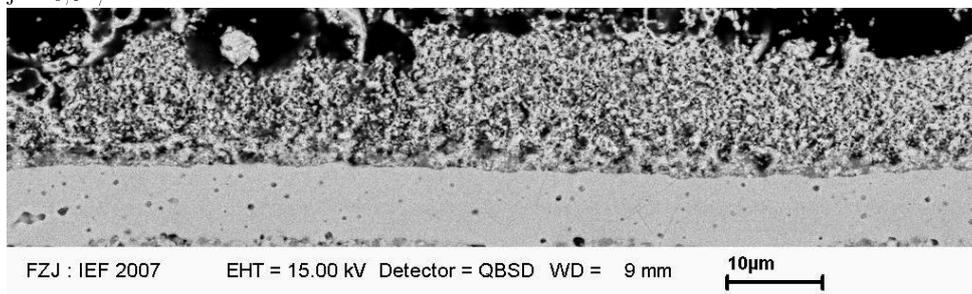
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 788 h



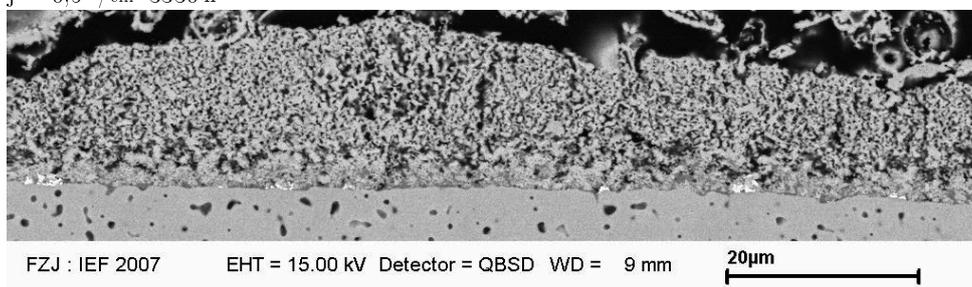
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 1148 h



$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 2059 h



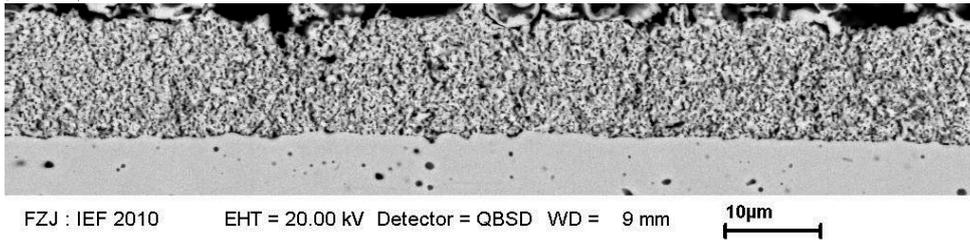
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 3330 h



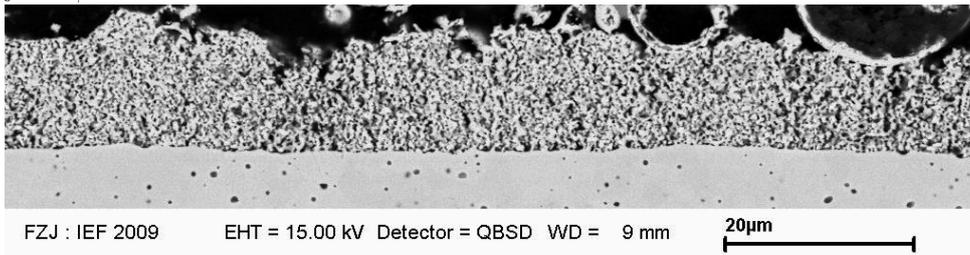
A.2 Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4

Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 als Chromquelle. RE-Bild auf großer Breite für verschiedene Stromdichten und Laufzeiten.

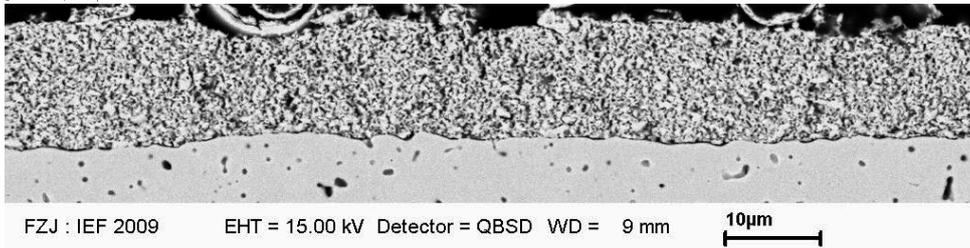
$j = 0 \text{ A/cm}^2$ 2184 h



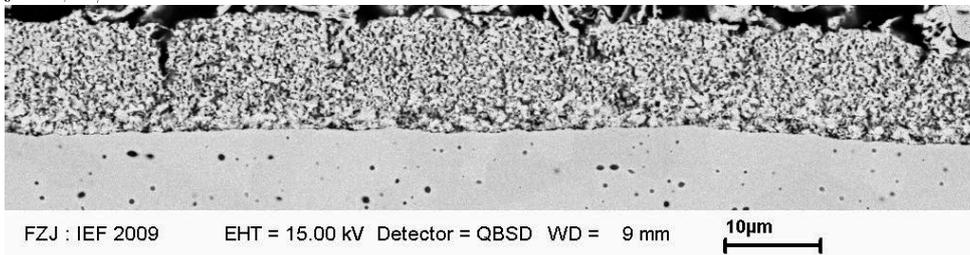
$j = 0 \text{ A/cm}^2$ 3179 h



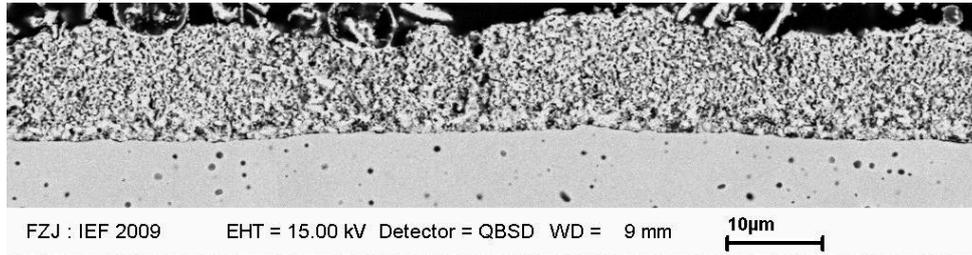
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 259 h



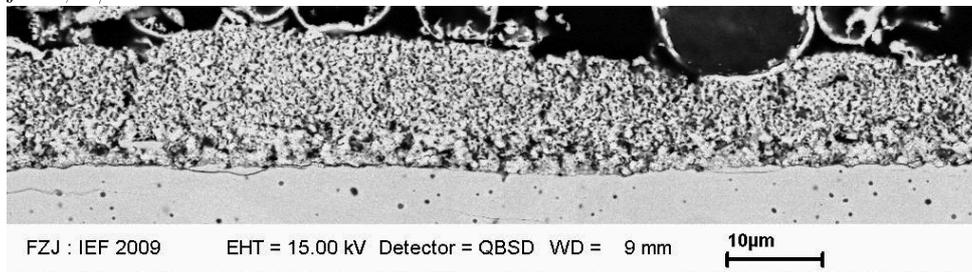
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 684 h



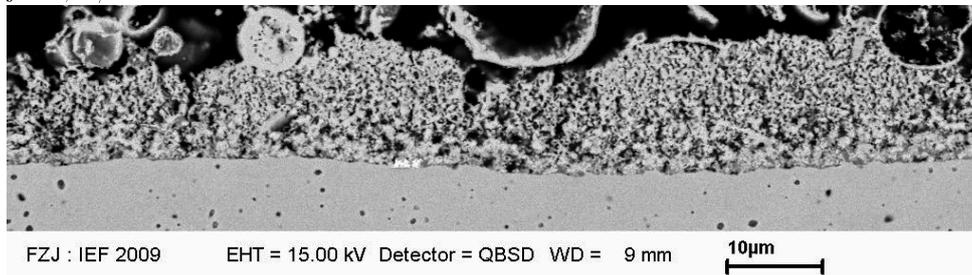
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 1018 h



$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 2084 h



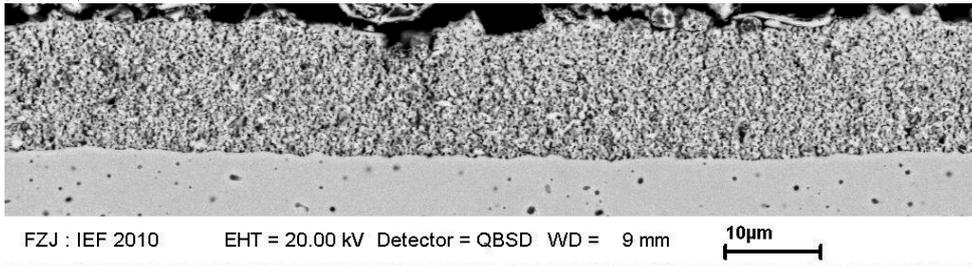
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 3179 h



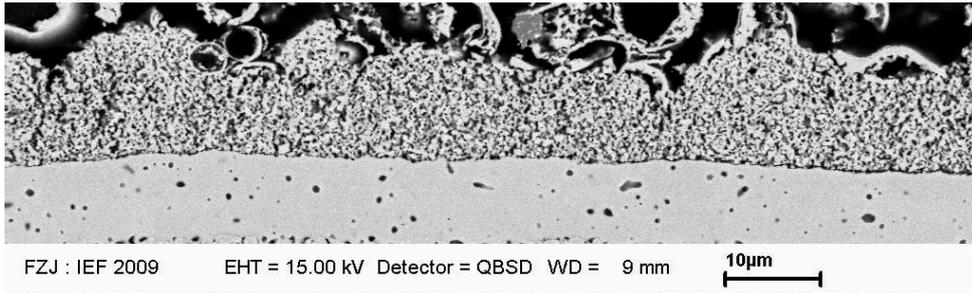
A.3 Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10

Veränderung des Kathodengefüges bei Auslagerung mit Crofer22APU beschichtet mit Mn_3O_4 und LCC10 als Chromquelle und für verschiedene Stromdichten und Laufzeiten auf großer Breite als RE-Bild.

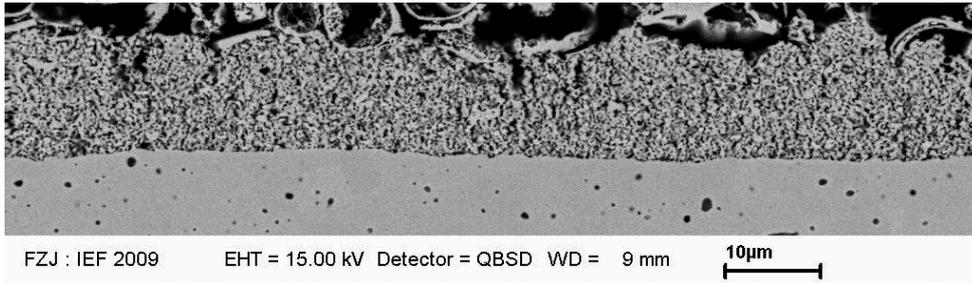
$j = 0 \text{ A/cm}^2$ 2184 h



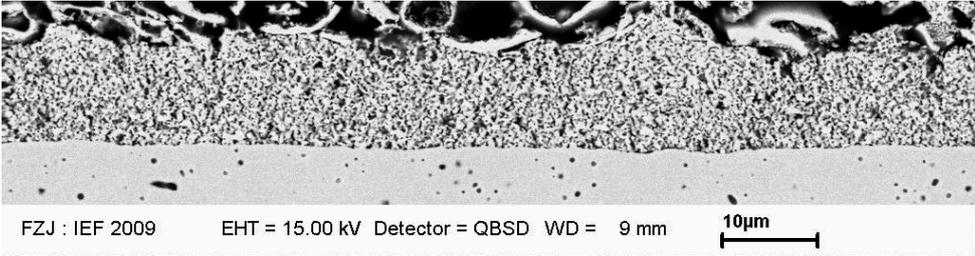
$j = 0 \text{ A/cm}^2$ 3333 h



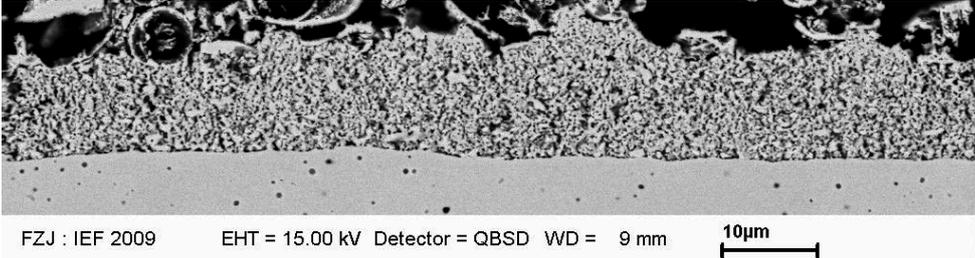
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 309 h



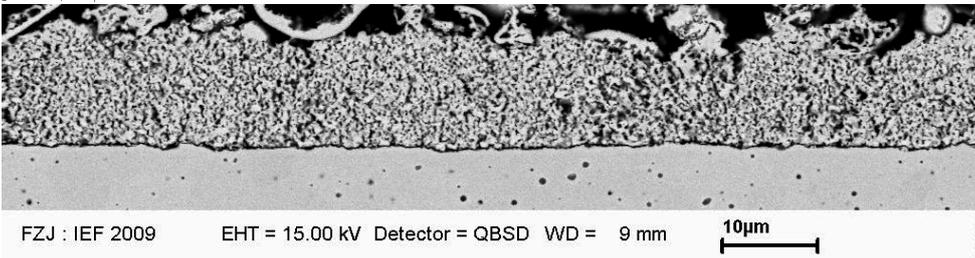
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 769 h



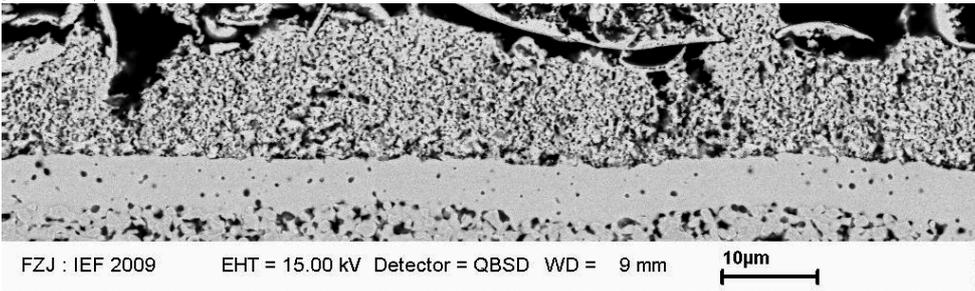
$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 1149 h



$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 2012 h



$j = 0,5 \text{ A/cm}^2$ 3333 h



B TEM - Element Mapping

Das TEM bietet die Möglichkeit ein Element-Mapping der Aufnahme zu erstellen, indem nicht die Intensitätsverteilung des Primärelektronenstrahls sondern eines elementspezifischen Elektronenenergieverlusts aufgenommen wird. Abbildung B.1 zeigt zu der dargestellten TEM-Aufnahme die Verteilung der Elemente Lanthan, Strontium indizierend für LSM, Zirkonium für YSZ, und Chrom für die Chromablagerung. Mangan indiziert sowohl LSM-Material als auch Chromablagerungen.

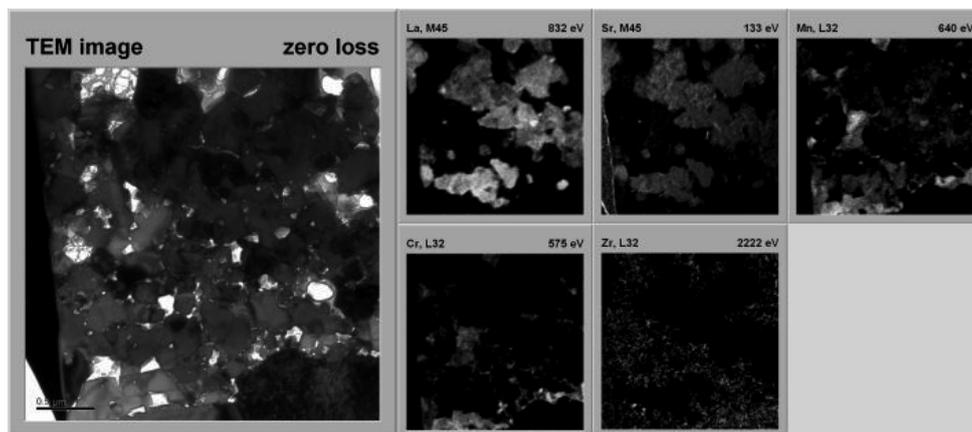


Abbildung B.1: Elementverteilungen für einen Ausschnitt aus der Kathode. Lanthan und Strontium stehen für LSM, Zirkonium für YSZ und Chrom für Chromablagerungen. Mangan kann sowohl für Chrom-Mangan-Verbindungen als auch für LSM stehen.

C Chromtiefenprofile mit GD-OES

Für jede der Proben wurden die Signale der Elemente Lanthan, Strontium, Mangan, Yttrium, Zirkonium, Nickel, Chrom, Kupfer sowie Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff registriert, wobei die einzelnen Elemente für die folgenden Schichten relevant sind:

Stromsammler Lanthan, Mangan, Strontium

Kathode Lanthan, Mangan, Strontium, sowie Yttrium und Zirkonium

Elektrolyt ausschließlich Yttrium und Zirkonium

Anode und Substrat Nickel, sowie Yttrium und Zirkonium

Die Tiefenprofile von Chrom sind dabei letztendlich von Interesse. Diese können sich nur im Stromsammler oder der Kathode befinden, da der Elektrolyt gasdicht ist und nicht direkt mit Chrom reagiert. Im Folgenden wird die Aufbereitung der Daten erklärt, die für die Vergleichbarkeit der Tiefenprofile einzelner Proben nötig ist.

Signalaufbereitung Die Probe wird von der Oberseite gesputtert, das heißt der Stromsammler wird zuerst abgetragen und ist durch die Elemente Lanthan, Mangan und Strontium charakterisiert. Der Übergang zur Kathode ist dabei durch das Einsetzen des Yttrium- und Zirkoniumsignals zu erkennen. Beim Übergang zum Elektrolyten kommt kein zusätzliches Element hinzu, aber die Signale der Elemente Lanthan, Mangan und Strontium klingen ab. Da dieses Abklingen nicht instantan erfolgt, ist diese Kante nicht eindeutig zu bestimmen. Der Übergang vom Elektrolyten zur Anode ist wiederum durch das Einsetzen des Nickelsignals bestimmt.

Da die einzelnen Schichten aus verschiedenen Materialien bestehen und deutlich unterschiedliche Porositäten besitzen, kann man nicht davon ausgehen, dass sie mit einer konstanten Sputtergeschwindigkeit abgetragen werden. Das heißt, die Sputterzeit für die Kathode lässt sich nicht mit der Schichtdicke auf die Sputterzeit des Stromsammlers skalieren.

Die einzelnen Zellen wurden allerdings nach einem standardisierten Verfahren hergestellt und besitzen daher vergleichbare Schichtdicken und Porositäten für die einzelnen Ebenen. Deshalb würde man erwarten, dass die Signale des LSM-Materials für alle Proben die gleiche Breite aufweisen. Gleiches würde man auch für das Einsetzen der Signale für den YSZ-Elektrolyten erwarten.

Abbildung C.1(a) zeigt den Verlauf des Strontiumsignals stellvertretend für das LSM-Material und Abbildung C.1(b) das Yttriumsignal stellvertretend für das YSZ-Material für alle gemessenen Proben. Der Vergleich zeigt, dass das beide Signale in Breite, Form sowie in der maximalen Intensität stark für die verschiedenen Proben variieren.

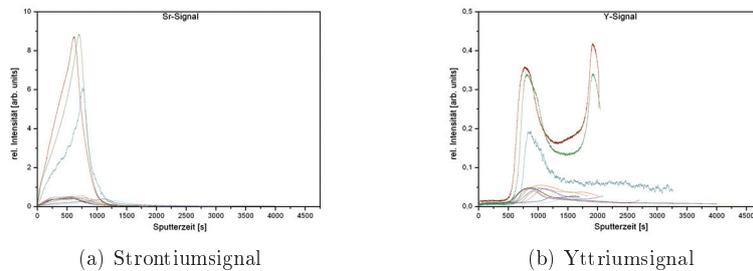


Abbildung C.1: Verlauf des Strontium- und des Yttriumsignals stellvertretend für das LSM-Material bzw. das YSZ-Material für alle gemessenen Proben.

Bei den angegebenen Intensitäten handelt es sich um relative Intensitäten, die allerdings unter den verschiedenen Proben nicht vergleichbar sind. Deshalb wurden alle Signale auf sich selbst normiert. Um den Verlauf des Chromtiefenprofils der einzelnen Proben miteinander vergleichen zu können, soll die Zeitachse so linear transformiert werden, dass man die einzelnen Schichten aufeinander abdeckt.

Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten. Hier wurde die Transformation so gewählt, dass man die Breite der Kathode fixiert. Dafür wurde das Einsetzen des Yttriumsignals (untere Kante bei 50 % des ersten Yttriumpeaks) als Anfang der Kathode auf einen festen Wert fixiert. Das Ende der Kathode wurde mit dem Abklingen des LSM-Signals (= obere Kante bei 15 % des maximalen Strontiumsignals) auf einen festen Wert fixiert.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass beide Definition — der Anfang und das Ende der Kathode — keine absolute Definition sind und nur eine Abschätzung für den Bereich der Kathode liefern.

Abbildung C.2 zeigt das Strontium- und Yttriumsignal nach der oben beschriebenen Zeittransformation. Da nun die Sputterzeit sowie die relative Intensität keine physikalische Bedeutung mehr haben, werden alle Chromtiefenprofile einheitenlos abgebildet, wobei der Bereich der Kathode farblich hervorgehoben wurde.

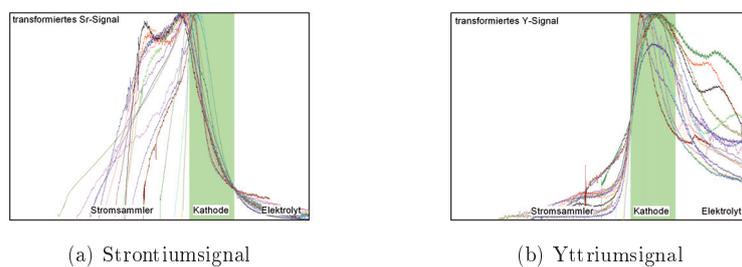


Abbildung C.2: Transformierte und normierte Strontium- (a) und Yttriumsignale (b). Die Zeitachse wurde linear so transformiert, dass die Breite des Kathodenbereiches im Tiefenprofil für alle Proben gleich ist.

Alle Chromtiefenprofile Nach Transformation der Zeitachse und Normierung der Intensität.

Crofer22APU		+ Mn ₃ O ₄		+ LCC10		
0,3 A/cm ²		0,5 A/cm ²		0,5 A/cm ²		
250 h						
3000 h, 0 A/cm ²						

D Impedanzelemente

Das RC-Glied Das einfachste Impedanzelement ist das RC-Glied, dargestellt in Abbildung D.1. Es ist durch die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands und einer Kapazität definiert. Diese entsprechen in einem idealisierten Elektrodenprozess einer Doppelschichtkapazität und einem Durchtrittswiderstand. Die komplexe Impedanz eines RC-Glieds wird mit Gleichung (D.1) beschrieben. In der Ortskurvendarstellung beschreibt die Impedanz des RC-Glieds einen Halbkreis in der komplexen Ebene. Die charakteristische Relaxationszeit τ_{RC} beträgt dabei nach Gleichung (D.2) dem Produkt von Widerstand und Kapazität.

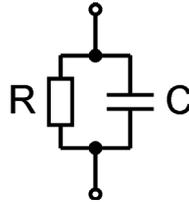


Abbildung D.1: Ersatzschaltbild des RC-Elements.

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (\text{D.1})$$

$$\tau_{RC} = RC \quad (\text{D.2})$$

Das RQ-Glied Die Elektroden der SOFC zeigen allerdings kein ideales RC-Verhalten. Dies ist in der dreidimensionalen, porösen Struktur der Elektroden begründet aber auch durch die Tatsache, dass über die gesamte Elektrode gemittelte Prozesse erfasst werden. Dies hat zur Folge, dass die beteiligten Prozesse nicht durch eine singuläre Relaxationszeit, sondern durch eine Verteilungsfunktion der Relaxationszeit beschrieben werden. In der Impedanzortskurve manifestiert sich dies durch einen nicht perfekten Halbkreis. Diese Prozesse werden dadurch beschrieben, dass die Kapazität des RC-Elements durch ein Element konstanter Phase, ein CPE- bzw. Q-Element ersetzt wird. Das Ersatzschaltbild des RQ-Glied zeigt Abbildung D.2. Die Impedanz des Q-Elements beschreibt Gleichung (D.3).

$$\underline{Z}_Q(\omega) = \underline{Q}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^n Y_0} = \frac{1}{Y_0} \omega^{-n} \exp\left(-\frac{2}{\pi} n\right) \quad 0 \leq n \leq 1, Y_0 = \text{const.} \quad (\text{D.3})$$

Ist $n = 1$ erhält man die Impedanz einer idealen Kapazität mit $Y_0 = C$. Ist $n = 0$ erhält man den rein ohmschen Widerstand. Die komplexe Impedanz eines RQ-Glieds beschreibt

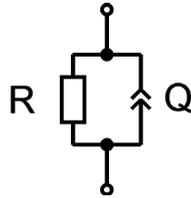


Abbildung D.2: Ersatzschaltbild des RQ-Elements.

Gleichung (D.4) und Gleichung (D.5) gibt die charakteristische Zeitkonstante τ_{RQ} an.

$$\underline{Z}_{RQ}(\omega) = \frac{R}{1 + RQ(\omega)} \quad (\text{D.4})$$

$$\tau_{RQ} = \sqrt[n]{RY_0} \quad (\text{D.5})$$

Das Gerischer Element Das Gerischer Element ist ein Mittel zur Beschreibung poröser Elektrodenstrukturen. Das elektronische Ersatzschaltbild entspricht einer Leiterstruktur bei dem der elektronische und ionische Stromleitpfad parallel geschaltet sind. An den Dreiphasenpunkten, an denen elektronische und ionische Stromleitpfade zusammentreffen, findet die Ladungstransferreaktion statt. Diese wird im Ersatzschaltbild durch ein RC-Glied dargestellt. Das Ersatzschaltbild des Gerischer Elements zeigt Abbildung D.3.

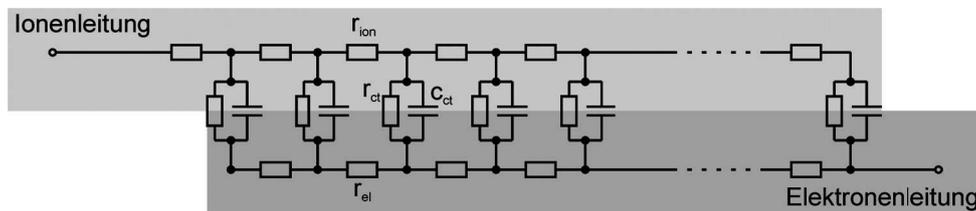


Abbildung D.3: Ersatzschaltbild des Gerischer Elements.

Bei mischleitenden Materialien wie z.B. LSCF werden sowohl die ionischen als auch die elektronischen Leitpfade durch das gleiche Material repräsentiert. Bei der LSM/YSZ-Kompositkathode geht man davon aus, dass die ionische Leitung durch das LSM vernachlässigbar klein ist und somit ausschließlich über YSZ läuft. Die elektronische Leitung läuft dagegen ausschließlich über das LSM.

Unter der Annahme $r_{ion} \gg r_{ct} \gg r_{el}$ beschreibt Gleichung (D.6) die Impedanz für das Gerischer Element.

$$\underline{Z}_G(\omega) = \frac{\sqrt{r_{ion}/C_{ct}}}{\sqrt{(r_{ct}C_{ct})^{-1} + j\omega}} = \frac{Z_0}{\sqrt{k + j\omega}} \quad (\text{D.6})$$

Bei kleinen Frequenzen verhält sich das Gerischer Element wie ein RC-Glied, bei hohen Frequenzen wie ein Q-Element mit dem Exponenten 0,5.

Das Finite-Length-Warburg Element Das Finite-Length-Warburg Element (Warburg oder FLW) verwendet man zur Beschreibung einer idealen eindimensionalen Diffusion von Partikeln in einer endlichen Diffusionsschicht der Länge l . Das Ersatzschaltbild des Warburg Elements zeigt Abbildung D.4. Bei geeigneten Randbedingungen beschreibt Gleichung (D.7) die Impedanz dieses Ersatzschaltbildes. Bei reinem Diffusionsverhalten gilt $\phi = 0.5$.

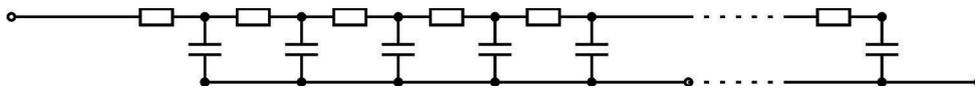


Abbildung D.4: Ersatzschaltbild des Warburg Elements.

$$\underline{Z}_W(\omega) = R_W \cdot \frac{\tanh(j\omega T)^\phi}{(j\omega T)^\phi}, \quad T = \frac{l^2}{D} \quad (\text{D.7})$$

D : effektiver Diffusionskoeffizient der Teilchen, l : effektive Diffusionslänge in der Schicht, R_W Diffusionswiderstand

Ähnlich wie das Gerischer Element verhält sich das Warburg Element bei kleinen Frequenzen wie ein RC-Glied und bei hohen Frequenzen wie ein Q-Element.

Literaturverzeichnis

- [1] ZHANG, X. W.; CHAN, S. H.; LI, G. J.; HO, H. K.; LI, J.; FENG, Z. P.: A review of integration strategies for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 3, S. 685–702
- [2] YOKOKAWA, H.; TU, H. Y.; IWANSCHITZ, B.; MAI, A.: Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. In: *Journal of Power Sources* 182 (2008), Nr. 2, S. 400–412
- [3] O'HAYRE, R.; CHA, S.W.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B.: *Fuel Cell Fundamentals*. 2. John Wiley & Sons Ltd, 2009
- [4] HUANG, K.; GOODENOUGH, J. B.: *Solid oxide fuel cell technology - Principles, performance and operations*. Woodhead Publishing LTD, 2009
- [5] ORMEROD, R. M.: Solid oxide fuel cells. In: *Chemical Society Reviews* 32 (2003), Nr. 1, S. 17–28
- [6] BAUR, E.; PREIS, H.: Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. In: *Zeitschrift für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* 43 (1937), S. 727–732
- [7] BLUM, L.; BUCHKREMER, H. P.; GROSS, S.; GUBNER, A.; HAART, L. G. J.; NABIELEK, H.; QUADAKKERS, W. J.; REISGEN, U.; SMITH, M. J.; STEINBERGER-WILCKENS, R.; STEINBRECH, R. W.; TIETZ, F.; VINKE, I. C.: Solid oxide fuel cell development at Forschungszentrum Juelich. In: *Fuel Cells* 7 (2007), Nr. 3, S. 204–210
- [8] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, (Hrsg.): *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, West Virginia : EG&G Technical Services, Inc., 2004
- [9] http://ebz-dresden.de/images/fc_types.png
- [10] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U.: Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. In: *ChemPhysChem* 1 (2000), Nr. 4, S. 162–193
- [11] ANDUJAR, J. M.; SEGURA, F.: Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. In: *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 13 (2009), Nr. 9, S. 2309–2322
- [12] TU, H. Y.; STIMMING, U.: Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. In: *Journal Of Power Sources* 127 (2004), Nr. 1-2, S. 284–293

- [13] SARANTARIDIS, D.; ATKINSON, A.: Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: A review. In: *Fuel Cells* 7 (2007), Nr. 3, S. 246–258
- [14] ETTLER, M.; BLASS, G.; MENZLER, N. H.: Characterisation of Ni-YSZ-Cermets with respect to redox stability(x). In: *Fuel Cells* 7 (2007), Nr. 5, S. 349–355
- [15] BADWAL, S.P.S.: Zirconia-Based Solid Electrolytes - Microstructure, Stability and Ionic-Conductivity. In: *Solid State Ionics* 52 (1992), Nr. 1-3, S. 23–32. – ISSN 0167–2738. – WORKSHOP ON CERAMIC CONDUCTORS FOR SOLID STATE ELECTROCHEMICAL DEVICES, SNOWBIRD, UT, MAY 12-14, 1991
- [16] YAMAHARA, K.; JACOBSON, C. P.; VISCO, S. J.; DE JONGHE, L. C.: Influence of powders on ionic conductivity of polycrystalline zirconias. In: *Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC VIII)* Bd. 2003, Electrochemical Society Inc, 2003, S. 187–195
- [17] TSIPIS, E. V.; KHARTON, V. V.: Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (2008), Nr. 9, S. 1039–1060
- [18] FERGUS, J. W.: Electrolytes for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 162 (2006), Nr. 1, S. 30–40
- [19] JACOBSON, A. J.: Materials for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), Nr. 3, S. 660–674
- [20] TSIPIS, E. V.; KHARTON, V. V.: Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (2008), Nr. 11, S. 1367–1391
- [21] GOODENOUGH, J. B.; HUANG, Y. H.: Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 173 (2007), Nr. 1, S. 1–10
- [22] GONG, M. Y.; LIU, X. B.; TREMBLY, J.; JOHNSON, C.: Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application. In: *Journal of Power Sources* 168 (2007), Nr. 2, S. 289–298
- [23] FU, Q. X.; TIETZ, F.; SEBOLD, D.; TAO, S. W.; IRVINE, J. T. S.: An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 171 (2007), Nr. 2, S. 663–669
- [24] BLENNOW, P.; HANSEN, K. K.; WALLENBERG, L. R.; MOGENSEN, M.: Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃. In: *Solid State Ionics* 180 (2009), Nr. 1, S. 63
- [25] HUI, R.; YANG, D.; WANG, Z.; YICK, S.; DECES-PETIT, C.; QU, W.; TUCK, A.; MARIC, R.; GHOSH, D.: Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell Operated at 400 similar to 600 degrees C. In: *Solid Oxide Fuel Cells 10 (sofc-x), Pts 1 and 2* 7 (2007), Nr. 1, S. 763–769

- [26] FRANCO, T.; BRANDNER, M.; RUTTINGER, M.; KUNSCHERT, G.; VENSKUTONIS, A.; SIGL, L.: Recent Development Aspects of Metal Supported Thin-Film SOFC. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 681–688
- [27] SZABO, P.; ARNOLD, J.; FRANCO, T.; GINDRAT, M.; REFKE, A.; ZAGST, A.; ANSAR, A.: Progress in the Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for APU. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 175–185
- [28] RICHTER, J.; HOLTAPPELS, P.; GRAULE, T.; NAKAMURA, T.; GAUCKLER, L. J.: Materials design for perovskite SOFC cathodes. In: *Monatshefte Fur Chemie* 140 (2009), Nr. 9, S. 985–999
- [29] JIANG, S. P.: Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), Nr. 21, S. 6799–6833
- [30] MITTERDORFER, A.; GAUCKLER, L. J.: La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO₃, O₂(g)/vertical bar YSZ system. In: *Solid State Ionics* 111 (1998), Nr. 3-4, S. 185–218
- [31] STOCHNIOL, G.; SYSKAKIS, E.; NAOUMIDIS, A.: Chemical Compatibility Between Strontium-Doped Lanthanum Manganite And Ytria-Stabilized Zirconia. In: *Journal Of The American Ceramic Society* 78 (1995), Nr. 4, S. 929–932
- [32] MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T.: *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Sci Ltd, 1995
- [33] <http://www.real-sofc.org>
- [34] KAWADA, T.; SASE, M.; KUDO, M.; YASHIRO, K.; SATO, K.; MIZUSAKI, J.; SAKAI, N.; HORITA, T.; YAMAJI, K.; YOKOKAWA, H.: Microscopic observation of oxygen reaction pathway on high temperature electrode materials. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 35-36, S. 3081–3086
- [35] LI, Y.; GEMMEN, R.; LIU, X.: Oxygen reduction and transportation mechanisms in solid oxide fuel cell cathodes. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 11, S. 3345 – 3358. – ISSN 0378–7753
- [36] FLEIG, J.; MERKLE, R.; MAIER, J.: The p(O₂) dependence of oxygen surface coverage and exchange current density of mixed conducting oxide electrodes: model considerations. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007), Nr. 21, S. 2713–2723
- [37] CHEN, X. J.; KHOR, K. A.; CHAN, S. H.: Identification of O₂ reduction processes at yttria stabilized zirconia vertical bar doped lanthanum manganite interface. In: *Journal of Power Sources* 123 (2003), Nr. 1, S. 17–25

- [38] ZHEN, Y. D.; JIANG, S. P.; ZHANG, S.; TAN, V.: Interaction between metallic interconnect and constituent oxides of (La, Sr)MnO₃ coating of solid oxide fuel cells. In: *Journal Of The European Ceramic Society* 26 (2006), Nr. 15, S. 3253–3264
- [39] HAANAPPEL, V.C.; MERTENS, J.; RUTENBECK, D.; TROPARTZ, C.; HERZHOF, W.; SEBOLD, D.; TIETZ, F.: Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 141 (2005), S. 216
- [40] EBBINGHAUS, B. B.: Thermodynamics Of Gas-Phase Chromium Species - The Chromium Oxides, The Chromium Oxyhydroxides, And Volatility Calculations In Waste Incineration Processes. In: *Combustion And Flame* 93 (1993), Nr. 1-2, S. 119–137
- [41] KAKAC, S.; PRAMUANJAROENKIJ, A.; ZHOU, X. Y.: A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. In: *International Journal Of Hydrogen Energy* 32 (2007), Nr. 7, S. 761–786
- [42] JANARDHANAN, V. M.; DEUTSCHMANN, O.: Modeling of solid-oxide fuel cells. In: *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-international Journal of Research In Physical Chemistry & Chemical Physics* 221 (2007), Nr. 4, S. 443–478
- [43] KLOSE, B.: *Meteorologie : eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre*. Springer Verlag, 2008
- [44] <http://fctesqa.jrc.ec.europa.eu>
- [45] SIMWONIS, D.; TIETZ, F.; STOVER, D.: Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells - In memoriam to Professor H. Tagawa. In: *Solid State Ionics* 132 (2000), Nr. 3-4, S. 241–251
- [46] IVERS-TIFFEE, E.; WEBER, A.; HERBSTTRITT, D.: Materials and technologies for SOFC-components. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 10-11, S. 1805–1811
- [47] FINNERTY, C. M.; COE, N. J.; CUNNINGHAM, R. H.; ORMEROD, R. M.: Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane. In: *Catalysis Today* 46 (1998), Nr. 2-3, S. 137–145
- [48] OFFER, G. J.; MERMELSTEIN, J.; BRIGHTMAN, E.; BRANDON, N. P.: Thermodynamics and Kinetics of the Interaction of Carbon and Sulfur with Solid Oxide fuel Cell Anodes. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 4, S. 763–780
- [49] SARANTARIDIS, D.; RUDKIN, R. A.; ATKINSON, A.: Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 180 (2008), Nr. 2, S. 704–710

- [50] ETTLER, M.; TIMMERMANN, H.; MALZBENDER, J.; WEBER, A.; MENZLER, N.H.: Durability of Ni anodes during reoxidation cycles. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 17, S. 5452–5467. – ISSN 0378–7753
- [51] HANSEN, K. V.; NORRMAN, K.; MOGENSEN, M.: TOF-SIMS studies of yttria-stabilised zirconia. In: *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), Nr. 5, S. 911–916
- [52] RIDDER, M. de; VERVOORT, A. G. J.; WELZENIS, R. G. ; BRONGERSMA, H. H.: The limiting factor for oxygen exchange at the surface of fuel cell electrolytes. In: *Solid State Ionics* 156 (2003), Nr. 3, S. 255–262
- [53] GROSJEAN, A.; SANSEAU, O.; RADMILOVIC, V.; THOREL, A.: Reactivity and diffusion between $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and ZrO_2 at interfaces in SOFC cores by TEM analyses on FIB samples. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 19-25, S. 1977–1980
- [54] KAWASHIMA, T.; HISHINUMA, M.: Phase transformation of yttria-stabilized zirconia (3 molfuel cell caused by manganese diffusion. In: *Materials Transactions Jim* 39 (1998), Nr. 5, S. 617–620
- [55] *Kapitel 63*. In: YOKOKAWA, H.: *Overview of solid oxide fuel cell degradation*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2009, S. 923–932
- [56] HENEKA, M. J.; IVERS-TIFFÉE, E.: Degradation of SOFC Single Cells Under Severe Current Cycles. In: SINGHAL, S.C. (Hrsg.); MIZUSAKI, J. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells IX* Bd. 7 The Electrochemical Society, 2005, S. 534–543
- [57] MENZLER, N. H.; BATFALSKY, P.; BLUM, L.; BRAM, M.; GROSS, S. M.; HAANAPPEL, V. A. C.; MALZBENDER, J.; SHEMET, V.; STEINBRECH, R. W.; VINKE, I.: Studies of Material Interaction After Long-Term Stack Operation. In: *Fuel Cells* 7 (2007), Nr. 5, S. 356–363
- [58] TUCKER, M. C.; KUROKAWA, H.; JACOBSON, C. P.; DE JONGHE, L. C.; VISCO, S. J.: A fundamental study of chromium deposition on solid oxide fuel cell cathode materials. In: *Journal Of Power Sources* 160 (2006), Nr. 1, S. 130–138
- [59] BADWAL, S. P. S.; DELLER, R.; FOGER, K.; RAMPRAKASH, Y.; ZHANG, J. P.: Interaction between chromia forming alloy interconnects and air electrode of solid oxide fuel cells. In: *Solid State Ionics* 99 (1997), Nr. 3-4, S. 297–310
- [60] PAULSON, S. C.; BIRSS, V. I.: Chromium poisoning of LSM-YSZ SOFC cathodes - I. Detailed study of the distribution of chromium species at a porous, single-phase cathode. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 11, S. A1961–A1968
- [61] TANIGUCHI, S.; KADOWAKI, M.; KAWAMURA, H.; YASUO, T.; AKIYAMA, Y.; MIYAKE, Y.; SAITOH, T.: Degradation Phenomena In The Cathode Of A Solid Oxide Fuel-Cell With An Alloy Separator. In: *Journal Of Power Sources* 55 (1995), Nr. 1, S. 73–79

- [62] JIANG, S. P.; ZHANG, J. P.; APATEANU, L.; FOGER, K.: Deposition of chromium species at Sr-doped LaMnO₃ electrodes in solid oxide fuel cells I. Mechanism and kinetics. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 11, S. 4013–4022
- [63] KIM, J. Y.; SPRENKLE, V. L.; CANFIELD, N. L.; MEINHARDT, K. D.; CHICK, L. A.: Effects of chrome contamination on the performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathode used in solid oxide fuel cells. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 5, S. A880–A886
- [64] WANG, K.; FERGUS, J. W.: The effect of manganese doping on chromium deposition at Pt/YSZ cathode interfaces. In: *Electrochemical and Solid State Letters* 11 (2008), Nr. 8, S. B156–B160
- [65] *Kapitel 74.* In: HILPERT, K.; QUADAKKERS, W. J.; SINGHEISER, L.: *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications.* John Wiley & Sons, LTd, Chichester, 2003, S. 1037
- [66] HILPERT, K.; DAS, D.; MILLER, M.; PECK, D. H.; WEISS, R.: Chromium vapor species over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 11, S. 3642–3647
- [67] BAILEY, J.: Volatile Cr contamination reduction in atmospheric pressure chemical vapor deposition systems by selective alloy oxidation. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 10, S. 3568–3571
- [68] OPILA, E. J.; MYERS, D. L.; JACOBSON, N. S.; NIELSEN, I. M. B.; JOHNSON, D. F.; OLMINSKY, J. K.; ALLENDORF, M. D.: Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of CrO₂(OH)(2)(g). In: *Journal Of Physical Chemistry A* 111 (2007), Nr. 10, S. 1971–1980
- [69] FERGUS, J. W.: Metallic interconnects for solid oxide fuel cells. In: *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing* 397 (2005), Nr. 1-2, S. 271–283
- [70] GINDORF, C.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K.: Chromium vaporisation from Fe,Cr base alloys used as interconnect in fuel cells. In: *Steel Research* 72 (2001), Nr. 11-12, S. 528–533
- [71] STANISLOWSKI, M.; FROITZHEIM, J.; NIEWOLAK, L.; QUADAKKERS, W. J.; HILPERT, K.; MARKUS, T.; SINGHEISER, L.: Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. In: *Journal Of Power Sources* 164 (2007), Nr. 2, S. 578–589
- [72] VINKE, I. C.; RÖWEKAMP, B.; TIETZ, F.; ZAHID, M.; QUADAKKERS, J.: Influence of Stack Materials on the Electrochemical Performance of Anode Supported SOFC Single Cells. In: SINGHAL, S.C. (Hrsg.); MIZUSAKI, J. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells IX* Bd. 7 The Electrochemical Society, 2005, S. 603–610

- [73] YANG, Z. G.: Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells. In: *International Materials Reviews* 53 (2008), Nr. 1, S. 39–54
- [74] SHAIGAN, N.; QU, W.; IVEY, D. G.; CHEN, W. X.: A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects. In: *Journal Of Power Sources* 195 (2010), Nr. 6, S. 1529–1542
- [75] GINDORF, C.; HILPERT, K.; SINGHEISER, L.: Determination of chromium vaporization rates of different interconnect alloys by transpiration experiments. In: *Solid Oxide Fuel Cells VII (Sofc VII)* 2001 (2001), Nr. 16, S. 793–802
- [76] YAMAUCHI, A.; KUROKAWA, K.; TAKAHASHI, H.: Evaporation of Cr₂O₃ in atmospheres containing H₂O. In: *Oxidation Of Metals* 59 (2003), Nr. 5-6, S. 517–527
- [77] GINDORF, C.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K.: Vaporisation of chromia in humid air. In: *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids* 66 (2005), Nr. 2-4, S. 384–387
- [78] PEREZ-TRUJILLO, F. J.; CASTANEDA, S. I.: Study by means of the mass spectrometry of volatile species in the oxidation of Cr, Cr₂O₃, Al, Al₂O₃, Si, SiO₂, Fe and ferritic/martensitic steel samples at 923 K in Ar+(10 to 80%)H₂O vapor atmosphere for new-materials design. In: *Oxidation Of Metals* 66 (2006), Nr. 5-6, S. 231–251
- [79] COLLINS, C.; LUCAS, J.; BUCHANAN, T. L.; KOPCZYK, M.; KAYANI, A.; GANNON, P. E.; DEIBERT, M. C.; SMITH, R. J.; CHOI, D. S.; GOROKHOVSKY, V. I.: Chromium volatility of coated and uncoated steel interconnects for SOFCs. In: *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 7, S. 4467–4470
- [80] STANISLOWSKI, M.; WESSEL, E.; HILPERT, K.; MARKUS, T.; SINGHEISER, L.: Chromium vaporization from high-temperature alloys I. Chromia-forming steels and the influence of outer oxide layers. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 4, S. A295–A306
- [81] KUROKAWA, H.; JACOBSON, C. P.; DEJONGHE, L. C.; VISCO, S. J.: Chromium vaporization of bare and of coated iron-chromium alloys at 1073 K. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 3-4, S. 287–296
- [82] TANIGUCHI, S.; KADOWAKI, M.; YASUO, T.; AKIYAMA, Y.; ITOH, Y.; MIYAKE, Y.; NISHIO, K.: Suppression of chromium diffusion to an SOFC cathode from an alloy separator by a cathode second layer. In: *Denki Kagaku* 64 (1996), Nr. 6, S. 568–574
- [83] BENTZEN, J. J.; HOGH, J. V. T.; BARFOD, R.; HAGEN, A.: Chromium Poisoning of LSM/YSZ and LSCF/CGO Composite Cathodes. In: *Fuel Cells* 9 (2009), Nr. 6, S. 823–832

- [84] KONY SHEVA, E.; PENKALLA, H.; WESSEL, E.; MERTENS, J.; SEELING, U.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K.: Chromium poisoning of perovskite cathodes by the ODS alloy Cr₅Fe₁Y(2)O(3) and the high chromium ferritic steel Crofer22APU. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 4, S. A765–A773
- [85] KONY SHEVA, E.; SEELING, U.; BESMEHN, A.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K.: Chromium vaporization of the ferritic steel Crofer22APU and ODS Cr₅Fe₁Y(2)O(3) alloy. In: *Journal Of Materials Science* 42 (2007), Nr. 14, S. 5778–5784
- [86] KONY SHEVA, E.; MERTENS, J.; PENKALLA, H.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K.: Chromium poisoning of the porous composite cathode effect of cathode thickness and current density. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 12, S. B1252–B1264
- [87] CRUSE, T. A.; KRUMPELT, M.; INGRAM, B. J.; WANG, S.; SALVADOR, P. A.: Examination Of Chromium'S Effects On A Lsm/Ysz Solid Oxide Fuel Cell Cathode. In: *Advances In Solid Oxide Fuel Cells IV* 29 (2009), Nr. 5, S. 147–158
- [88] KRUMPELT, M.; CRUSE, T. A.; INGRAM, B. J.; ROUTBORT, J. L.; WANG, S. L.; SALVADOR, P. A.; CHEN, G.: The Effect of Chromium Oxyhydroxide on Solid Oxide Fuel Cells. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 157 (2010), Nr. 2, S. B228–B233
- [89] LIU, D. J.; ALMER, J.: Phase and strain distributions associated with reactive contaminants inside of a solid oxide fuel cell. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 22, S. 224106
- [90] HORITA, T.; XIONG, Y. P.; YOSHINAGA, M.; KISHIMOTO, H.; YAMAJI, K.; BRITO, M. E.; YOKOKAWA, H.: Determination of Chromium Concentration in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)FeO₃. In: *Electrochemical and Solid State Letters* 12 (2009), Nr. 10, S. B146–B149
- [91] JIANG, S. P.; ZHANG, J. P.; FOGER, K.: Deposition of chromium species at Sr-doped LaMnO₃ electrodes in solid oxide fuel cells - II. Effect on O₂ reduction reaction. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 9, S. 3195–3205
- [92] JIANG, S. P.; ZHANG, J. P.; FOGER, K.: Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO₃ Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells III. Effect of Air Flow. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 7, S. C447–C455
- [93] JIANG, S. P.; ZHANG, J. P.; ZHENG, X. G.: A comparative investigation of chromium deposition at air electrodes of solid oxide fuel cells. In: *Journal Of The European Ceramic Society* 22 (2002), Nr. 3, S. 361–373
- [94] JIANG, S. P.; ZHEN, Y. D.; ZHANG, S.; TOK, A. I. Y.; WU, P.: An electrochemical method to assess the chromium volatility of chromia-forming metallic interconnect for SOFCs. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 11, S. A2120–A2125

- [95] MATSUZAKI, Y.; YASUDA, I.: Electrochemical properties of a SOFC cathode in contact with a chromium-containing alloy separator. In: *Solid State Ionics* 132 (2000), Nr. 3-4, S. 271–278
- [96] MATSUZAKI, Y.; YASUDA, I.: Dependence of SOFC cathode degradation by chromium-containing alloy on compositions of electrodes and electrolytes. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 2, S. A126–A131
- [97] FUJITA, K.; HASHIMOTO, T.; OGASAWARA, K.; KAMEDA, H.; MATSUZAKI, Y.; SAKURAI, T.: Relationship between electrochemical properties of SOFC cathode and composition of oxide layer formed on metallic interconnects. In: *Journal Of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 270–277
- [98] PAULSON, S. C.; BIRSS, V. I.: Use of an „open“ Triple-Phase Boundary to Demonstrate where Chromium Contaminants initially deposit at the LSM-YSZ Interface. In: *Solid Oxide Fuel Cells 8 (SOFC-VIII)*, 2003, S. 498–508
- [99] GENG, S. J.; ZHU, J. H.; BRADY, M. P.; ANDERSON, H. U.; ZHOU, X. D.; YANG, Z. G.: A low-Cr metallic interconnect for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. In: *Journal Of Power Sources* 172 (2007), Nr. 2, S. 775–781
- [100] TREBBELS, R.; MARKUS, T.; SINGHEISER, L.: Investigation of Chromium Vaporization From Interconnector Steels With Spinel Coatings. In: *Journal Of Fuel Cell Science And Technology* 7 (2010), Nr. 1, S. 011013
- [101] KONYSCHEVA, E.; LAATSCH, J.; WESSEL, E.; TIETZ, F.; CHRISTIANSEN, N.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K.: Influence of different perovskite interlayers on the electrical conductivity between La_{0.65}Sr_{0.3}MnO₃ and Fe/Cr-based steels. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 9-10, S. 923–930
- [102] GUAN, J.; ZECEVIC, S.; LIU, Y.; LAM, P. ; KLUG, R.; ALINGER, M.; TAYLOR, S.; RAMAMURTHI, B.; SARRAFI-NOUR, R.; RENOU, S.: Performance Degradation of Solid Oxide Fuel Cells with Metallic Interconnects. In: EGUCHI, K. (Hrsg.); MIZUSAKI, J. (Hrsg.); SINGHAL, S. (Hrsg.); YOKOKAWA, H. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells 10 (SOFC-X)* Bd. 7 The Electrochemical Society, 2007, S. 405–412
- [103] MENZLER, N. H.; VINKE, I.; LIPPERT, H.: Chromium Poisoning of LSM Cathodes - Results from Stack Testing. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 2899–2908
- [104] CHEN, H.; LUCAS, J. A.; PRIYANTHA, W.; KOPCZYK, M.; SMITH, R. J.; LUND, K.; KEY, C.; FINSTERBUSCH, M.; GANNON, P. E.; DEIBERT, M.; GOROKHOVSKY, V. I.; SHUTTHANANDAN, V.; NACHIMUTHU, R.: Thermal stability and oxidation resistance of TiCrAlYO coatings on SS430 for solid oxide fuel cell interconnect applications. In: *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), Nr. 19, S. 4820–4824
- [105] FUJITA, K.; OGASAWARA, K.; MATSUZAKI, Y.; SAKURAI, T.: Prevention of SOFC cathode degradation in contact with Cr-containing alloy. In: *Journal Of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 261–269

- [106] FU, C. J.; SUN, K. N.; CHEN, X. B.; ZHANG, N. Q.; ZHOU, D. R.: Electrochemical properties of A-site deficient SOFC cathodes under Cr poisoning conditions. In: *Electrochimica Acta* 54 (2009), Nr. 28, S. 7305–7312
- [107] CHEN, X. B.; HUA, B.; PU, J.; LI, J.; ZHANG, L.; JIANG, S. P.: Interaction between (La, Sr)MnO₃ cathode and Ni-Mo-Cr metallic interconnect with suppressed chromium vaporization for solid oxide fuel cells. In: *International Journal Of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 14, S. 5737–5748
- [108] JIANG, S. P.; ZHANG, S.; ZHEN, Y. D.: Early interaction between Fe-Cr alloy metallic interconnect and Sr-doped LaMnO₃ cathodes of solid oxide fuel cells. In: *Journal Of Materials Research* 20 (2005), Nr. 3, S. 747–758
- [109] JIANG, S. P.; ZHANG, S.; ZHEN, Y. D.: Deposition of Cr species at (La,Sr)(Co,Fe)O-3 cathodes of solid oxide fuel cells. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 1, S. A127–A134
- [110] JIANG, S. P.; ZHEN, Y. D.; ZHANG, S.: Interaction between Fe-Cr metallic interconnect and (La, Sr) MnO₃/YSZ composite cathode of solid oxide fuel cells. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 8, S. A1511–A1517
- [111] ZHEN, Y. D.; LI, J.; JIANG, S. P.: Oxygen reduction on strontium-doped LaMnO₃ cathodes in the absence and presence of an iron-chromium alloy interconnect. In: *Journal Of Power Sources* 162 (2006), Nr. 2, S. 1043–1052
- [112] ZHEN, Y. D.; JIANG, S. P.; TOK, A. I. Y.: Strategy of the Development of Cr-tolerant Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells. In: EGUCHI, K. (Hrsg.); MIZUSAKI, J. (Hrsg.); SINGHAL, S. (Hrsg.); YOKOKAWA, H. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells 10 (SOFC-X)* Bd. 7 The Electrochemical Society, 2007, S. 263–269
- [113] ZHEN, Y. D.; TOK, A. I. Y.; BOEY, F. Y. C.; JIANG, S. P.: Development of Cr-tolerant cathodes of solid oxide fuel cells. In: *Electrochemical and Solid State Letters* 11 (2008), Nr. 3, S. B42–B46
- [114] BALLAND, A.; GANNON, P.; DEIBERT, M.; CHEVALIER, S.; CABOCHE, G.; FONTANA, S.: Investigation of La₂O₃ and/or (Co,Mn)(3)O-4 deposits on Crofer22APU for the SOFC interconnect application. In: *Surface & Coatings Technology* 203 (2009), Nr. 20-21, S. 3291–3296
- [115] BERTOLDI, M.; ZANDONELLA, T.; MONTINARO, D.; SGLAVO, V. M.; FOSSATI, A.; LAVACCHI, A.; GIOLLI, C.; BARDI, U.: Protective coatings of metallic interconnects for IT-SOFC application. In: *Journal Of Fuel Cell Science And Technology* 5 (2008), Nr. 1, S. 011001
- [116] TREBBELS, R.; MARKUS, T.; SINGHEISER, L.: Reduction of Chromium Evaporation with Manganese-based Coatings. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 1417–1422

- [117] HORITA, T.; YAMAJI, K.; ISHIKAWA, M.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; KAWADA, T.; KATO, T.: Active sites imaging for oxygen reduction at the La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3-x}/yttria-stabilized zirconia interface by secondary-ion mass spectrometry. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 9, S. 3196–3202
- [118] HAGEN, A.; BARFOD, R.; HENDRIKSEN, P. V.; LIU, Y. L.; RAMOUSSE, S.: Degradation of anode supported SOFCs as a function of temperature and current load. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 6, S. A1165–A1171
- [119] BACKHAUS-RICOULT, M.: Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 19-25, S. 2195–2200
- [120] FLEIG, J.; KIM, H. R.; JAMNIK, J.; MAIER, J.: Oxygen Reduction Kinetics of Lanthanum Manganite (LSM) Model Cathodes: Partial Pressure Dependence and Rate-Limiting Steps. In: *Fuel Cells* 8 (2008), Nr. 5, S. 330–337
- [121] BACKHAUS-RICOULT, M.; ADIB, K.; CLAIR, T. S.; LUERSSEN, B.; GREGORATTI, L.; BARINOV, A.: In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 21-26, S. 891–895
- [122] HAGEN, A.; CHEN, M.; NEUFELD, K.; LIU, Y.-L.: Effect of Humidity in Air on Performance and Long-Term Durability of SOFCs. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 439–446
- [123] MENZLER, N. H.; HAART, L. G. J.; SEBOLD, D.: Characterization of Cathode Chromium Incorporation during Mid-Term Stack Operation under Various Operational Conditions. In: EGUCHI, K. (Hrsg.); MIZUSAKI, J. (Hrsg.); SINGHAL, S. (Hrsg.); YOKOKAWA, H. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells 10 (SOFC-X)* Bd. 7 The Electrochemical Society, 2007, S. 245–254
- [124] YOKOKAWA, H.; WATANABE, T.; UENO, A.; HOSHINO, K.: Investigation on Degradation in Long-Term Operations of Four Different Stack/Modules. In: EGUCHI, K. (Hrsg.); MIZUSAKI, J. (Hrsg.); SINGHAL, S. (Hrsg.); YOKOKAWA, H. (Hrsg.): *Solid Oxide Fuel Cells 10 (SOFC-X)* Bd. 7 The Electrochemical Society, 2007, S. 133–140
- [125] YOKOKAWA, H.; HORITA, T.; SAKAI, N.; YAMAJI, K.; BRITO, M. E.; XIONG, Y. P.; KISHIMOTO, H.: Thermodynamic considerations on Cr poisoning in SOFC cathodes. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 35-36, S. 3193–3198
- [126] POVODEN, E.; GRUNDY, A. N.; GAUCKLER, L. J.: Thermodynamic assessment of the Mn-Cr-O system for solid oxide fuel cell (SOFC) materials. In: *International Journal Of Materials Research* 97 (2006), Nr. 5, S. 569–578
- [127] POLLERT, E.; NEVRIVA, M.; NOVAK, J.: Phase-Diagram Of The Mn₂o₃-Cr₂o₃ System In Air. In: *Materials Research Bulletin* 15 (1980), Nr. 10, S. 1453–1456

- [128] FERGUS, J. W.: Effect of cathode and electrolyte transport properties on chromium poisoning in solid oxide fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), Nr. 16, S. 3664–3671
- [129] SIMNER, S. P.; ANDERSON, M. D.; ENGELHARD, M. H. ; STEVENSON, J. W.: Degradation mechanisms of La-Sr-Co-Fe-O₃SOFC cathodes. In: *Electrochemical And Solid State Letters* 9 (2006), Nr. 10, S. A478–A481
- [130] QUADAKKERS, W.J.; SHEMET, V.; SINGHEISER, L.: *US Patent Nr. 2003059335*. 2003
- [131] *Werkstoffdatenblatt Nr. 4146: Crofer22APU*. Januar 2010
- [132] TIETZ, F.; SEBOLD, D.: Interface reactions between electrically conductive ceramics and ferritic steel-I. The system Cr-22Fe-0.5Mn/Mn₂O₃/(La,Ca)(Cr,Co,Cu)O-3. In: *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials* 150 (2008), Nr. 2, S. 135–140
- [133] KORNELY, M.: *Bildquelle: Michael Kornely*. 2009
- [134] SCHICHLEIN, H.; MULLER, A. C.; VOIGTS, M.; KRUGEL, A.; IVERS-TIFFÉE, E.: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002), Nr. 8, S. 875–882
- [135] SCHICHLEIN, H.; FEUERSTEIN, M.; MULLER, A.; WEBER, A.; KRUGEL, A.; IVERS-TIFFEE, E.: System identification: A new modelling approach for SOFC single cells. In: *Solid Oxide Fuel Cells VI* Bd. 99. Pennington, NJ : Electrochemical Society Inc, 1999, S. 1069–1077
- [136] LEONIDE, A.; SONN, V.; WEBER, A.; IVERS-TIFFEE, E.: Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells. In: *Journal Of The Electrochemical Society* 155 (2008), Nr. 1, S. B36–B41
- [137] KOZHEVNIKOV, G. N.; EFREMKIN, V. V.: Evaporation of Manganese From Alloys. In: *Russian Metallurgy* (1979), Nr. 1, S. 27–29
- [138] STEELE, B. C. H.: Oxygen-transport and Exchange In Oxide Ceramics. In: *Journal of Power Sources* 49 (1994), Nr. 1-3, S. 1–14
- [139] ROOSMALEN, J. A. M.; VLAANDEREN, P. van; CORDFUNKE, E. H. P.; IJDO, W. L.; IJDO, D. J. W.: Phases In The Perovskite-Type La_mno_{3+Delta} Solid Solution And The La₂o₃-Mn₂o₃ Phase-Diagram. In: *Journal Of Solid State Chemistry* 114 (1995), Nr. 2, S. 516–523
- [140] TREBELLS, R.: *Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme*, RWTH Aachen, Diss., 2009

- [141] STANISLOWSKI, M.: *Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*, RWTH Aachen, Diss., 2006
- [142] CHEREPANOV, V. A.; BARKHATOVA, L. Y.; VORONIN, V. I.: Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system. In: *Journal of Solid State Chemistry* 134 (1997), Nr. 1, S. 38–44
- [143] AL DAROUKH, M.; VASHOOK, V. V.; ULLMANN, H.; TIETZ, F.; RAJ, I. A.: Oxides of the AMO(3) and A(2)MO(4)-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion. In: *Solid State Ionics* 158 (2003), Nr. 1-2, S. 141–150
- [144] JOZWIAK, W. K.; IGNACZAK, W.; DOMINIAK, D.; MANIECKI, T. P.: Thermal stability of bulk and silica supported chromium trioxide. In: *Applied Catalysis A-general* 258 (2004), Nr. 1, S. 33–45
- [145] SRIDHAR, S.; STANCOVSKI, V.; PAL, U. B.: Effect of oxygen-containing species on the impedance of the Pt/YSZ interface. In: *Solid State Ionics* 100 (1997), Nr. 1-2, S. 17–22
- [146] ISAACS, H. S.; OLMER, L. J.: Comparison of Materials as Oxygen Catalytic Electrodes on Zirconia Electrolyte. In: *Journal of The Electrochemical Society* 129 (1982), Nr. 2, S. 436–443
- [147] MADELUNG, O. (Hrsg.); RÖSSLER, U. (Hrsg.); SCHULZ, M. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Bd. Volume 41D: *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II*. Berlin : Springer-Verlag, 2000. – 1–6 S.
- [148] YANG, C. C. T.; WEI, W. C. J.; ROOSEN, A.: Electrical conductivity and microstructures of La_{0.65}Sr_{0.3}MnO₃₋₈ molyttria-stabilized zirconia. In: *Materials Chemistry And Physics* 81 (2003), Nr. 1, S. 134–142
- [149] LIU, H.; LYON, S. B.; STACK, M. M.: The partial ionic and electronic conductivity of Y-containing and Y-free chromia scales. In: *Oxidation of Metals* 56 (2001), Nr. 1-2, S. 147–161
- [150] PARK, J. H.; BLUMENTHAL, R. N.: Electronic Transport In 8 Mole Percent Y₂O₃-zrO₂. In: *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989), Nr. 10, S. 2867–2876
- [151] SAKAI, N.; HORITA, T.; XIONG, Y. P.; YAMAJI, K.; KISHIMOTO, H.; BRITO, M. E.; YOKOKAWA, H.; MARUYAMA, T.: Structure and transport property of manganese-chromium-iron oxide as a main compound in oxide scales of alloy interconnects for SOFCs. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), Nr. 7-8, S. 681–686
- [152] MEIXNER, D. L.; CUTLER, Raymond A.: Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite. In: *Solid State Ionics* 146 (2002), Nr. 3-4, S. 273–284. – ISSN 0167–2738

- [153] CHRISTIE, G. M.; MIDDLETON, P. H.; STEELE, B. C. H.: Liquid-phase Sintering, Electrical-conductivity, and Chemical-stability of Lanthanum Chromite Doped With Calcium and Nickel. In: *Journal of the European Ceramic Society* 14 (1994), Nr. 2, S. 163–175
- [154] KRUMPELT, M.; CRUSE, T.: *Persönliche Mitteilung, Email vom 28.05.2010*. 2010
- [155] KULIKOVSKY, A. A.: Performance of catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells: exact solutions. In: *Electrochemistry Communications* 4 (2002), Nr. 4, S. 318–323
- [156] MAI, A.: *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Maschinenbau, Diss., 2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner dreijährigen Tätigkeit als Doktorandin am Institut für Energieforschung des Forschungszentrums Jülich GmbH und war als eine Zusammenarbeit zwischen den Instituten IEF-1 — Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren und IEF-3 — Brennstoffzellen aufgestellt.

Meinem Doktorvater, Herrn Professor D. Stöver, danke ich für die Themenstellung, seine fachlichen Anregungen sowie sein stetes Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Professor D. Stolten danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Professor H.-J. Wagner für die Leitung der Kommission als Prüfungsvorsitzender.

Für die exzellente Betreuung sowie wertvolle Diskussionen, Hinweise und Kritiken der Arbeit danke ich Herrn Dr. N.H. Menzler seitens des IEF-1 und Herrn Dr. L.G.J. de Haart sowie Herrn Dr. I.C. Vinke vom IEF-3.

Frau Professor E. Ivers-Tiffée vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) danke ich für die Möglichkeit, an ihrem Institut Impedanzmessungen vornehmen zu können. Mein Dank gilt auch Herrn Michael Kornely für die Durchführung und Auswertung der Impedanzanalysen sowie anregende Diskussionen zum Thema.

Herrn R. Mehsner von der Firma Spektruma in Hof danke ich für die Erstellung der Tiefenprofile mit Glimmentladungsspektroskopie.

Ich danke Herrn Dr. H.P. Buchkremer, den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Stacknachuntersuchung sowie Herrn Dr. F. Tietz und Herrn Dr. S. Uhlenbruck für viele hilfreiche Diskussionen und ihre Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas.

Bei der Arbeitsgruppe IEF-3/Einzelzelltests bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme in ihren Kreis. Insbesondere Frau Britta Bär danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Durchführung der Einzelzelltests sowie für die Wartung des Messstands.

Frau Dr. H. Lippert danke ich für die Durchführung sowie für die Beratung und nützlichen Hinweise bezüglich der nasschemischen Analyse des Chromgehalts.

Frau Dr. D. Sebold und Herrn Dr. E. Wessel danke ich für die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop sowie Herrn Dr. H.-J. Penkalla für die Analysen mit dem Transmissionselektronenmikroskop.

Herrn Dr. W. Fischer und Herrn M. Ziegner gilt mein Dank für die Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie.

Frau D. Eßer danke ich für die Anfertigung von TEM-Lamellen sowie Herrn M. Kappertz für die Einweisung und Beratung in der Anfertigung von Schlißproben. Ich danke auch Frau H. Moitroux für professionelle Photographien von Proben und Messständen.

Der Zellfertigungsgruppe, Herr W. Herzhof, Herr J. Ripphahn, Herr V. Bader, Herrn R. Kauert, Frau K. Portulidou und Frau R. Pohl danke ich für die zügige Bereitstellung von Einzelzellen im Standardformat aber auch in verschiedenen Sondergeometrien.

Ebenso danke ich den Kollegen aus der Werkstatt unter der Leitung von Herrn G. Mattonet und Herrn F. Oellers für die ausgezeichnete Bearbeitung aller großen und kleinen Aufträge.

Weiterhin gilt mein Dank Frau V. Rostin, Frau H. Rütter, Herrn S. Weitz, Frau M. Pionke, Frau M. Meyer und Frau K. Williams für die Unterstützung in allen organisatorischen Fragen. Gleichfalls danke ich Herrn S. Giesen und Herrn B. Lambertz für das Lösen aller Computerprobleme.

Insgesamt danke ich allen Mitarbeitern des IEF-1 für das hervorragende Arbeitsklima am Institut sowie für den freundschaftlichen Zusammenhalt auf allen Ebenen.

Allen Doktoranden, die mich in meiner Zeit am Institut begleitet haben, danke ich für die gute Gemeinschaft und gegenseitige Unterstützung. Herrn Dr. M. Ettlner danke ich vor allem für die Durchsicht der ersten Version sowie Frau J. Seeger für das Führen des Prüfungsprotokolls.

Insbesondere danke ich meinen Bürokollegen Frau H. Menges, Herr F. Vondalen und Herrn M. Kappertz sowie den häufigen Bürobesuchern Frau V. Rostin, Frau S. Schwartz-Lückge und Herrn M. Prömpers für die angenehme Zeit und herrliche Diskussionen über Arbeit und anderes.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie für ihre stete Anteilnahme und Unterstützung in jeder Lebenslage.

Meinem Freund Herwig Schiefer danke ich dafür, dass er nicht locker gelassen hat, und nun mein Partner und mein Vorbild ist.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettl (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Speeches and Plenary Talks
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 1:
Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 2:
Hydrogen Production Technologies – Part 1
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 3:
Hydrogen Production Technologies – Part 2
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 4:
Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 5:
Stategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**
Proceedings
Parallel Sessions Book 6:
Stationary Applications / Transportation Applications
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18th World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

79. **Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations**

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

80. **Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

81. **Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns**

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

82. **Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle**

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

83. **Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle**

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

84. **Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet**

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

85. **Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells**

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

86. **Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack**

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

87. **Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR**

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten
ISBN: 978-3-89336-674-3

89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten
ISBN: 978-3-89336-676-7

90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten
ISBN: 978-3-89336-678-1

91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-680-4

92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages
ISBN: 978-3-89336-681-1

93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**
by L. Meng (2011), II, 119 pages
ISBN: 978-3-89336-687-3

94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepolis, T. Beck and B. Kuhn
(2010), 1327 pages
ISBN: 978-3-89336-685-9

95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages
ISBN: 978-3-89336-689-7

96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten
ISBN: 978-3-89336-690-3

97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages
ISBN: 978-3-89336-691-0

98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-692-7

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 98
ISBN 978-3-89336-692-7

