

Forschungszentrum Jülich

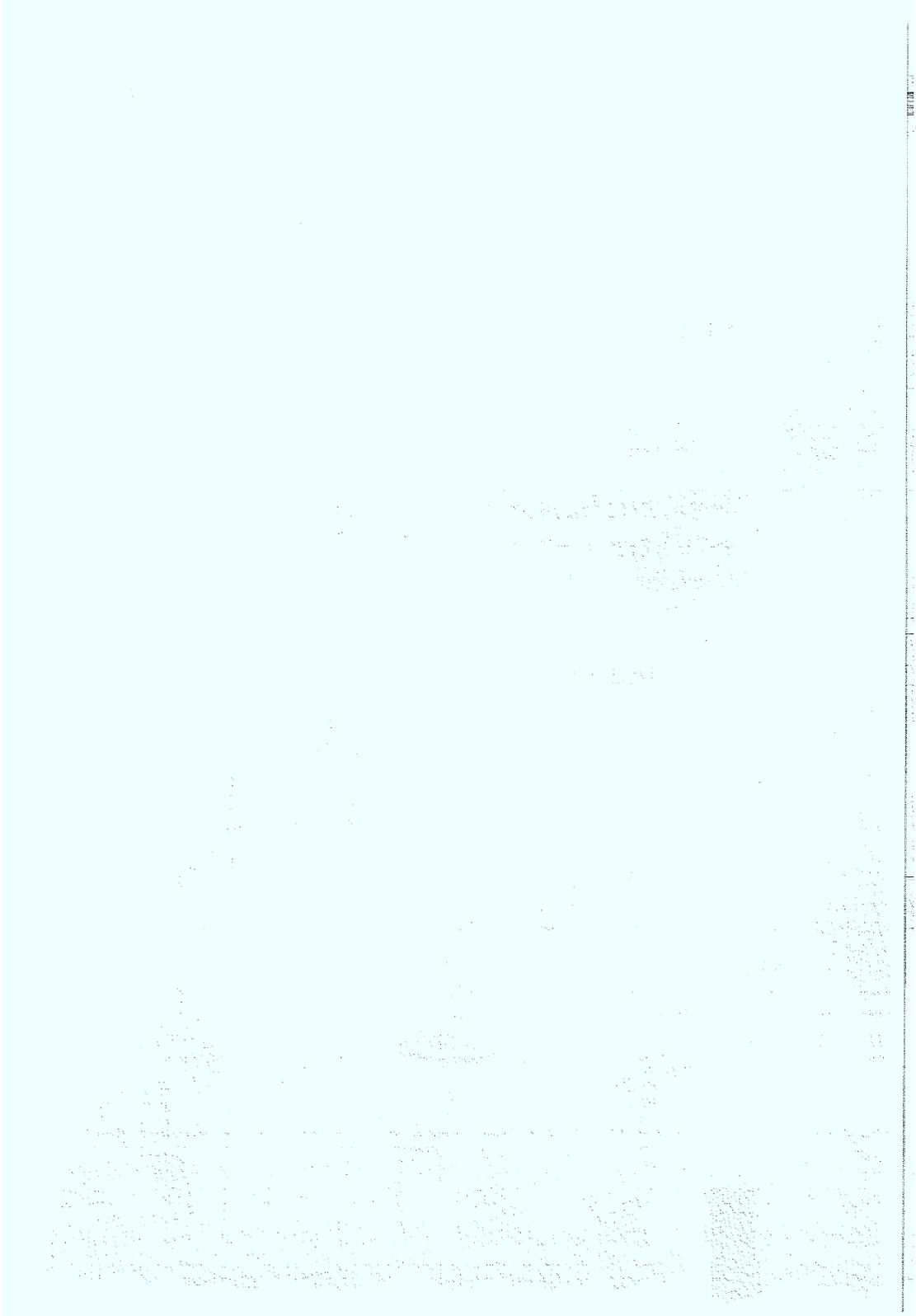


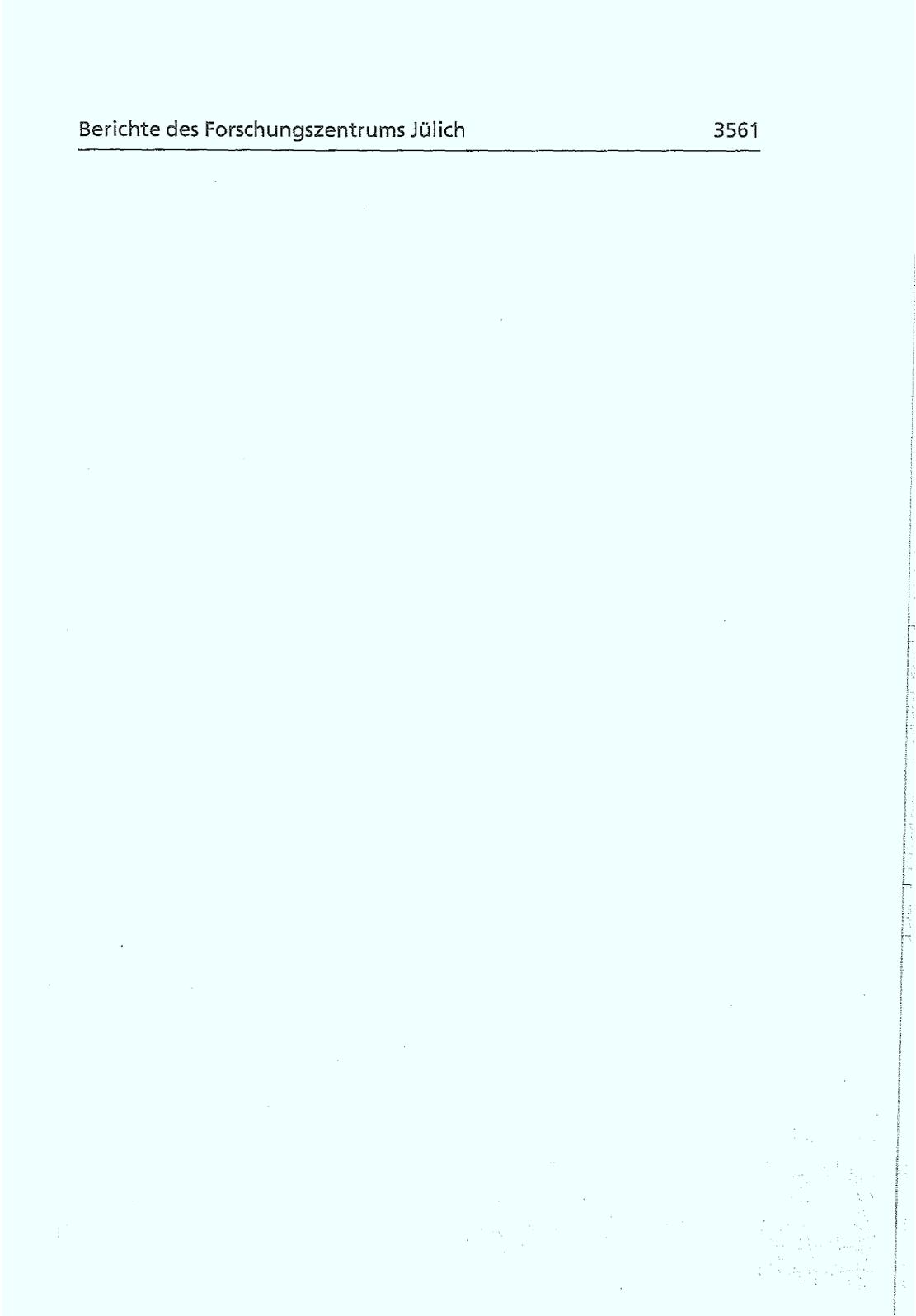
Institut für Werkstoffe und Verfahren  
der Energietechnik

**Untersuchungen zur Sauerstoff-  
reduktion an Kathoden für  
Hochtemperatur-Brennstoffzellen**

Johann W. Erning

JUL 8561





1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the statistical tools employed.

3. The third part of the document presents the results of the study, showing the trends and patterns observed in the data. It includes several tables and graphs to illustrate the findings.

4. The final part of the document discusses the implications of the results and provides recommendations for future research. It also includes a conclusion and a list of references.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the statistical tools employed.

3. The third part of the document presents the results of the study, showing the trends and patterns observed in the data. It includes several tables and graphs to illustrate the findings.

4. The final part of the document discusses the implications of the results and provides recommendations for future research. It also includes a conclusion and a list of references.

***Untersuchungen zur Sauerstoff-  
reduktion an Kathoden für  
Hochtemperatur-Brennstoffzellen***

*Johann W. Erning*

1917

1917

## Abstract:

### Investigations on the Kinetics of the oxygen reduction in High Temperature Fuel Cells

Lanthan-Strontium-Manganite perovskites are the most widespread materials in use for Solid Oxide Fuel Cell cathodes. The electrode reaction taking place, i.e. the reduction of oxygen supplied by air, was investigated by electrochemical means to obtain further knowledge about the electrode processes. The high activation energy of this reaction (200 kJ/mol), preventing lower operation temperatures of the SOFC, was the starting point for the investigation. Quasi steady state current voltage measurements and impedance spectroscopy were performed in a three electrode configuration. The electrodes were of circular shape with a diameter of 10 mm. The preparation was made by screen printing as well as Wet Powder Spraying onto plates made of Ytria-stabilized Zirconia. Perovskite powders of varying chemical and stoichiometric composition were used. To obtain higher power densities and, more important, lower apparent activation energies, catalytic layers were added at the interface electrode/electrolyte. Additionally, a less complex system, a model electrode/electrolyte setup made from single-crystal YSZ as electrolyte and gold in liquid and solid state as electrode was developed to create a better defined system. This setup was used to investigate the behaviour of the electrode/electrolyte interface. Reliable, reproducible results could be obtained using either setup.

The experimental conditions i.e. oxygen partial pressure, temperature and overpotential were varied in order to determine the kinetic properties of the electrodes. Apparent activation energies, pre-exponential factors, apparent charge-transfer coefficients and electrochemical orders of reaction were calculated from the current-voltage data in order to propose possible reaction steps. The catalytic layer made of palladium lowered the apparent activation energy to about 138 kJ/mol, but lowered the apparent pre-exponential factor as well, thus resulting in current densities one order of magnitude higher than without catalyst. By using a mixture of platinum and palladium, the current densities obtained were even higher, caused by a higher pre-exponential factor. Several electrodes showed a charge-transfer reaction determined behaviour for small cathodic overpotentials (<100 mV). For these potentials the behaviour of the electrodes with additional catalytic layers was dominated by the influence of the catalyst. The apparent electrochemical reaction orders for intermediate temperatures were calculated in the region between 0.4 and 0.8 giving evidence for dissociative adsorption of oxygen. The analysis of the charge-transfer coefficient  $\alpha$  and its temperature dependence showed negative values for the entropic part  $\alpha_s$ .

Impedance data gave further evidence for the proposed reaction steps but it was not possible to correlate the time constants with singular reaction steps. All results indicate a complex reaction mechanism involving several rate-determining steps.

The use of the model electrode/electrolyte setup made it possible to isolate several reaction steps which are depending on the geometry of the electrode. The combination of all results gave evidence for the formulation of possible reaction mechanisms which were verified by using a complex simulation program which simultaneously fits current-voltage and impedance measurements using a model based on the kinetic analysis of an assumed reaction mechanism. The activation energies computed by the simulation program for single reaction steps are similar to those calculated from specific potential regions for the current-potential measurements. Thus the assumption of potential regimes in which specific, different reactions are rate-determining is affirmed.

<b>1.</b>	<b>Einführung</b>	<b>1</b>
1.1	Problemstellung	1
1.2	Aufgabenstellung dieser Arbeit	2
1.3	Prinzip der Hochtemperatur-Brennstoffzelle	3
1.4	Kathoden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen	5
1.5	Über den Ablauf der Sauerstoffreduktion an SOFC-Kathoden	7
<b>2.</b>	<b>Meßverfahren zur Bestimmung kinetischer Daten elektrochemischer Systeme</b>	<b>15</b>
2.1	Stationäre Strom/Spannungskurven	15
2.2	Impedanzspektroskopie	19
2.2.1	Zur Analyse der Impedanz linearer Systeme	19
2.2.2	Darstellung von Impedanzspektren	20
2.2.3	Impedanz-Meßverfahren	22
<b>3.</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
3.1	Beschreibung des Aufbaus der Meßzelle zur Durchführung der Messungen an SOFC-Kathoden	25
3.2	Beschreibung des Aufbaus zur Durchführung und Auswertung elektrochemischer Messungen	30
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse aus quasistationären Strom/Spannungsmessungen an SOFC-Kathoden</b>	<b>33</b>
4.1	Scheinbare Aktivierungsenergien und scheinbare präexponentielle Faktoren	33
4.1.1	Kathoden aus $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ mit Katalysatorzusatz	37
4.1.2	Kathoden mit Kobalt-Zusatz	42
4.1.3	Kathoden mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ohne und mit Zusatz von YSZ sowie YSZ+Pd	48

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and difficult to decipher due to the bleed-through effect. It appears to contain several paragraphs of text, possibly including a list or numbered items. The text is centered on the page and spans most of its width.

<b>7.</b>	<b>Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Ergebnisse an realen Elektroden und am Modellsystem</b>	107
7.1	Zusammenführung der Ersatzschaltbilder	107
7.2	Hinweise auf Reaktionsschritte	111
7.3	Vorschlag von möglichen Reaktionswegen	112
<b>8.</b>	<b>Simulation der Meßkurven mit Kinfit</b>	115
8.1	Prinzip des Auswerteverfahrens über das Kinfit-Programm	115
8.2	Ergebnisse der Auswertung mit Kinfit	117
<b>9.</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	125
	<b>Literatur</b>	129
	<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole</b>	135
	<b>Veröffentlichungen</b>	139
	<b>Danksagung</b>	145

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in modern data management. It discusses how advanced software solutions can streamline data collection, storage, and analysis, leading to more efficient and accurate results.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that data is used responsibly and ethically.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that data management practices remain effective and up-to-date.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

*Jülich: Schon am frühen Morgen  
verwirrend fröhlich.*

Douglas Adams<sup>1</sup>

## 1. Einführung

### 1.1 Problemstellung

Die Erkenntnisse der Klimaforschung haben der Industriegesellschaft die möglichen Folgen ungebremsen Energieverbrauchs eindringlich vor Augen geführt [1]. Dabei spielt die Produktion von CO<sub>2</sub> durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Energiegewinnung eine wesentliche Rolle. Die rasch wachsende Weltbevölkerung mit zusätzlich stark wachsendem individuellen Energiebedarf trägt zur weiteren Verschärfung dieses Problems bei. Die Länder der zweiten und dritten Welt stehen den Forderungen nach Einschränkung von Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Emission sehr ablehnend gegenüber, da sie zunächst einmal ihre Interessen zur Verbesserung des Lebensstandards verfolgen. Zudem sind effiziente, moderne Technologien in der Regel zunächst deutlich teurer und für diese Länder unerschwinglich, während fossile Energieträger einen geringen Preis kosten. Die prinzipiell großen Potentiale der Einsparung durch rationellere Energieverwendung sind, insbesondere durch die Schwierigkeiten bei der Umstellung der individuellen Verhaltensweisen<sup>2</sup>, begrenzt. Regenerative Energien stellen aufgrund des enormen Gesamtenergiebedarfs derzeit nur einen kleinen Teil der verbrauchten Energie bereit, in Deutschland 1993 4,3 % [2, S. 406]. Eine wesentliche Erhöhung dieses Anteils erfordert nicht nur hohe Investitionen in diesem Bereich, sondern auch ein gesellschaftliches Umdenken. Die Deckung des Großteils des Energieverbrauchs nur aus regenerativen Quellen muß derzeit als unrealistisch eingestuft werden. Einen wichtigen Schritt in Richtung CO<sub>2</sub>-Verminderung stellt die Verbesserung des Wirkungsgrades bei der Umwandlung fossiler Energien dar. Ungeachtet der Fortschritte im konventionellen Kraftwerksbau in den letzten Jahren, modernste Erdgas-Kraftwerke im sogenannten Gas- und Dampfturbinenbetrieb (GuD) erreichen bis zu 58% Wirkungsgrad, ist der Primärenergieverbrauch pro erzeugter Kilowattstunde elektrischer Energie in Deutschland

<sup>1</sup> Douglas Adams, John Lloyd & Sven Böttcher: Der tiefere Sinn des Labenz . Das Wörterbuch der bisher unbenannten Gegenstände und Gefühle, Zweitausendeins, Frankfurt (1992)

<sup>2</sup> Man beachte z. B. das eigene sowie das Verhalten der anderen Verkehrsteilnehmer im Straßenverkehr.

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header, which is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Main body of handwritten text, consisting of several paragraphs. The text is very faint and difficult to read, but appears to be a continuous narrative or report. It occupies the central portion of the page.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature, date, or footer. It is also very faint and partially obscured by bleed-through from the reverse side.

wieder intensiver geforscht. Dies hatte seinen Grund im Bedarf an neuen Stromerzeugungstechniken, speziell für Raumfahrt und militärische Anwendungen, z. B. die Apollo-Zelle oder Entwicklungen für Unterseeboote. Es wurden verschiedene Brennstoffzellensysteme mit unterschiedlichen Eigenschaften entwickelt. Für den Kraftwerksbetrieb entwickelt man Hochtemperatur-Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Der Betrieb bei hohen Temperaturen, derzeit 950 - 1000°C bietet den Vorteil der direkten Umsetzung von herkömmlichen fossilen Energieträgern wie Methan oder z. B. Reformergas aus Kohle bei weitgehender Toleranz gegenüber Katalysatorgiften sowie die Bereitstellung von Prozeßwärme bei hohen Temperaturen, mit der ein GuD-Prozeß im Anschluß an die elektrochemische Umsetzung in der Brennstoffzelle betrieben werden kann. Dadurch werden elektrische Wirkungsgrade im Bereich von bis zu 70% [4] für erreichbar gehalten. Insbesondere die Zellen der amerikanischen Firma Westinghouse mit bis zu 50 kW Systemleistung zeigen ungeachtet ihres Nachteils beim Konstruktionsverfahren (Röhrenkonzept) die potentielle Leistungsfähigkeit der SOFC. Eine umfassende Darstellung des aktuellen Entwicklungsstandes kann den Übersichtsartikeln von N. Q. Minh [9] und A. Hammou [10] sowie den Tagungsbänden aktueller Brennstoffzellentagungen entnommen werden.

Die Betriebstemperatur im Bereich von 1000°C bietet jedoch nicht nur Vorteile. Aus Sicht des Anlagenbaus sind diese Temperaturen zu hoch, da sie hochtemperaturfeste und damit sehr teure Materialien erfordern. Zudem besteht bei diesen Temperaturen die Gefahr der Reaktion zwischen den einzelnen Komponenten der SOFC. Daher strebt man eine Absenkung der Betriebstemperatur in den Bereich von maximal 750 - 800°C an. Dies wird insbesondere durch die hohe Aktivierungsenergie der Sauerstoffreduktion an der Kathode in der Größenordnung von 200 kJ/mol in diesem Temperaturbereich [11] behindert. Um die katalytischen Eigenschaften der Kathode gezielt verbessern zu können, ist eine grundlegende Kenntnis der Vorgänge an der Elektrode sowie der Reaktionskinetik notwendig. In dieser Arbeit sollte zum einen die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode genauer untersucht und Hinweise auf den Reaktionsmechanismus gefunden, zum anderen Materialien oder Verfahren zur Verbesserung der Katalyse entwickelt werden. Dies steht im Zusammenhang sowohl mit den grundlegenden Arbeiten zur Kinetik elektrochemischer Reaktionen als auch mit den Arbeiten zur Entwicklung von SOFC-Systemen, z. B. im Bereich SOFC-Substrat-Konzept des Forschungszentrums Jülich im Institut für Energieverfahrenstechnik.

### 1.3 Prinzip der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Eine SOFC-Einzelzelle besteht aus einer Brenngaselektrode (Anode), einem Festoxidelektrolyten und einer Sauerstoffslektrode (Kathode). Diese Elemente bilden einen



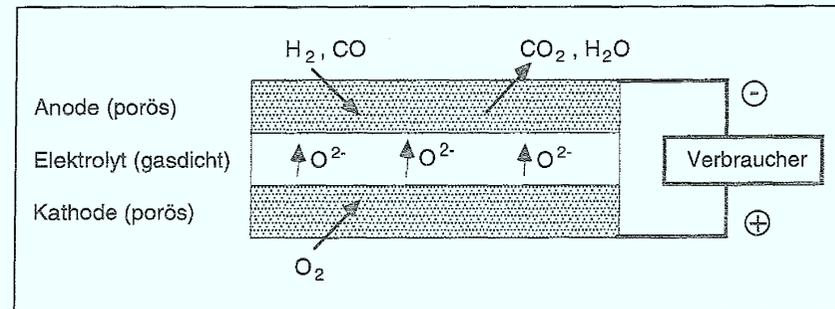
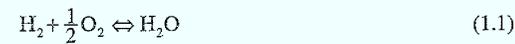


Abb.1.3.1: Schematische Darstellung einer SOFC

Die Bruttoreaktion lautet:



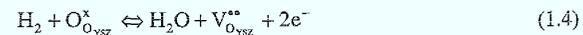
Hierbei gelangt zunächst Sauerstoff durch die Poren der Elektrode an die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Hier findet die Reduktion zu  $\text{O}^{2-}$ -Ionen statt,



die an Sauerstoffleerstellen in das Gitter des Elektrolyten eingebaut werden.



Die Ionen wandern durch den Elektrolyten zur Anode, wo sie den dort vorhandenen Wasserstoff unter Abgabe von Elektronen oxidieren.



Das entstehende Wasser verläßt die Elektrode über die Poren wieder. Die bei der Reaktion ausgetauschten Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreis über den Verbraucher wieder zur Kathode zurück.

#### 1.4 Kathoden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen

Die Anforderungen an ein Material für die Luft- bzw. Sauerstoffseite einer SOFC sind vielfältig: Chemische Stabilität bei Temperaturen von 1000°C und oxydierender Atmosphäre, Kompatibilität der thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem Elektrolyten YSZ (Fest-Fest-System!), gute katalytische Aktivität für die Elektrodenreaktion, die Reduktion von  $\text{O}_2$ , gute elektrische Leitfähigkeit, sowie Langzeitstabilität im Bereich von 40000 Stunden. Diese



Zwischenschichten aus  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  und  $\text{SrZrO}_3$  [20, 21] an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, die die Leistung der Brennstoffzelle stark verringern. Die Neigung zur Bildung dieser nichtleitenden Schichten bestimmt entscheidend das Langzeitverhalten der Elektrode. Hier wirkt sich eine Senkung der Betriebstemperatur auf jeden Fall positiv aus. Auf die chemischen Eigenschaften kann man auch über die Zusammensetzung des Materials einen wesentlichen Einfluß nehmen. Die Stöchiometrie der Perowskite unterliegt im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zu  $1000^\circ\text{C}$  bedingt durch den Verlust von Sauerstoff gewissen Schwankungen. Um die Bildung von anderen, unerwünschten Phasen wie  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu unterdrücken, ist es empfehlenswert, Verbindungen mit einem Lanthan-Defizit zu verwenden [22]. Zu große Unterschreitungen der stöchiometrischen Zusammensetzung führen aber zur unerwünschten Ausbildung einer  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Phase. In der Regel verwendet man Perowskite mit 5% Substöchiometrie auf den A-Plätzen. In den letzten Jahren hat sich die Verwendung von  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{MnO}_{3-\beta}$ , Lanthan-Strontium-Manganit (LSM), aufgebracht in Druck- oder Spritzverfahren, als Elektrodenmaterial aufgrund der elektrischen und chemischen Eigenschaften weitgehend durchgesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Perowskite untersucht. Es handelte sich um stöchiometrischen LSM sowie substöchiometrische LSM und Perowskite mit verschiedenen Kobalt-Zusätzen. Einige der Elektroden wurden zusätzlich mit katalytischen Schichten versehen. Im Zuge der Weiterentwicklung der Elektroden für das Brennstoffzellenprogramm des Forschungszentrums Jülich wurden auch Elektroden mit einem Zusatz von YSZ untersucht. Hinweise auf die höhere Leistungsfähigkeit solcher Materialien finden sich in der Literatur [23, 24].

### 1.5 Über den Ablauf der Sauerstoffreduktion an SOFC-Kathoden

Wie oben schon kurz angedeutet, ist der genaue Mechanismus der Sauerstoffreduktion an SOFC-Kathoden noch nicht aufgeklärt. Es gibt viele Arbeiten, die sich mit den einzelnen Aspekten dieses Themas beschäftigen. Wenn man die Betrachtung auf die Perowskit-Kathoden, die in der Technik Anwendung finden, beschränkt, gibt es eine Reihe von Hinweisen auf Reaktionsverlauf, Reaktionsort [25] oder den Einfluß der Zusammensetzung und des Herstellungsverfahrens der Elektrode. Leider sind die Aussagen z. T. widersprüchlich, so daß bisher kein allgemeingültiges Modell der Sauerstoffreduktion in der SOFC postuliert werden konnte.

Insbesondere die ausführlichen Arbeiten von M. Mogensen et al., M. Kleitz et al. und B. A. van Hassel et al. geben einen guten Einblick in die vielfältigen Ansätze zur Beschreibung der Kinetik. Zunächst soll der von Østergard und Mogensen [26] vorgeschlagene Mechanismus genauer betrachtet werden.



$$v_4 = k_4 (K_1 K_2 K_3)^{1/2} (1 - \Gamma) (p_{O_2})^{n/2} \exp\left(-\frac{FU}{RT}\right) \quad (1.14)$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Anzahl der freien Adsorptionsplätze auf dem LSM, dem Sauerstoff-Partialdruck sowie vom Potential ab. Da der fünfte Schritt (Gleichung (1.11)) als hinreichend schnell angenommen wird, kann man schreiben:

$$\theta_{O_2^-} = K_5 \theta_{O^-} \exp\left(-\frac{FU}{RT}\right) \quad (1.15)$$

Die adsorbierten Ionen diffundieren an die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Dies wird als nächster geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen:



$$v_6 = f\left(\theta_{O_{AD}^{2-}}, \theta_{O_{AD(LSM/YSZ)}^{2-}}\right) \quad (1.17)$$

Der Einbau der Sauerstoffionen in das Elektrolytgitter wird als dritter geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen:



$$v_7 = k_7 \theta_{O_{AD(LSM/YSZ)}^{2-}} (V_{O_{YSZ}}^{**}) \quad (1.19)$$

Aus den drei geschwindigkeitsbestimmenden Schritten im vorgeschlagenen Mechanismus ergibt sich die Überspannung der Gesamtreaktion zu:

$$\eta_{total} = \sum \eta_i = \eta_{OT} + \eta_{DIS} + \eta_{DIF} \quad (1.20)$$

Die Indizes OT, DIS und DIF entsprechen dem Sauerstoff-Ionentransfer, der Dissoziation und der Diffusion von Sauerstoff. Aus den experimentellen Befunden schließen Mogensen et al. auf eine elektronenleitende LSM-Elektrode mit einer vernachlässigbaren ionischen Leitfähigkeit. Diese Modell wird anhand von Meßergebnissen verifiziert. Dabei ordnet Mogensen die an realen SOFC-Elektroden mit Impedanzspektroskopie beobachteten drei Zeitkonstanten jeweils einem, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt zu. Die kleinste Zeitkonstante bei hohen Frequenzen wird der Doppelschichtkapazität zugeordnet. Die zweite Zeitkonstante bei mittleren Frequenzen wird der Dissoziationsreaktion (1.10) zugeordnet. Die Zuordnung der größten Zeitkonstanten ist noch nicht vollständig gelungen, die experimentellen Daten weisen auf einen Transportprozeß hin.

Kleitz et al. [27, 28, 29] gehen in ihrem Modell von einem anderen Ansatz aus. Sie unterscheiden verschiedene Reaktionsmechanismen im Bereich niedriger und hoher kathodischer Überspannung. Bei niedrigen Überspannungen verhält sich die LSM-Elektrode als reiner



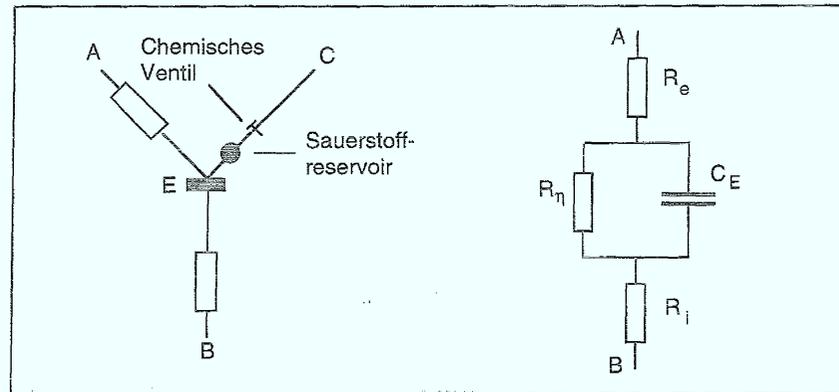


Abb.1.5.1: Reaction Pathway Model nach Kleitz et al.: Schematische Darstellung und Ersatzschaltbild

Das Modell (Abb.: 1.5.1) zeigt drei Wege: einen elektronischen Weg: AE, einen ionischen Weg: EB und einen Weg für neutralen Sauerstoff: CE. Die üblicherweise gemessenen elektrischen Eigenschaften sind die des elektrischen Wegs AEB. Dabei stellt die Elektrode E den Übergang zwischen elektronischem und ionischem Leiter dar. Ein solcher Kontakt lässt sich häufig mit einem einfachen parallelen RC-Ersatzschaltbild beschreiben. Die Werte von  $R_\eta$  und  $C_E$  sind von der Sauerstoffaktivität abhängig. Für den Fall einer Konzentrationsüberspannung hat sich das Modell aus Abb. 1.5.1 als ausreichend erwiesen. Es besteht aus einem direkt mit der Elektrode in Kontakt stehendem Reservoir der elektroaktiven Spezies mit dem Volumen  $V$ , das mit der Umgebung über ein chemisches Ventil verbunden ist. Als elektroaktive Spezies werden adsorbierte Sauerstoffatome  $O_{AD}$  angenommen, das chemische Ventil wird durch die Transportkonstanten  $d_i$  nach den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$\text{Zufluß:} \quad J_a = d_a \times \sqrt{p_{O_2}} \quad (1.26)$$

$$\text{Abfluß:} \quad J_d = -d_d \times a_o \quad (1.27)$$

mit  $p_{O_2}$  als dem Sauerstoffdruck in der Umgebung und  $a_o$  als der Sauerstoffaktivität im Reservoir. Positive Werte entsprechen dem Hinzufügen von Sauerstoff in das Reservoir.

Die Sauerstoffaktivität bestimmt den chemischen Zustand der Elektrode, deren Potential durch die Nernst-Gleichung gegeben ist:

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud.

2. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data. It describes the use of statistical techniques to identify trends and anomalies in the data, and the importance of using reliable sources of information.

3. The third part of the document discusses the role of the auditor in the process. It highlights the need for the auditor to maintain independence and objectivity, and to follow a systematic approach to the audit process.

4. The fourth part of the document discusses the importance of communication in the audit process. It emphasizes the need for the auditor to communicate clearly and effectively with the client, and to provide a clear and concise report of the findings.

5. The fifth part of the document discusses the importance of ethics in the audit process. It emphasizes the need for the auditor to adhere to a high standard of ethical conduct, and to be transparent and honest in all dealings.

The document concludes by emphasizing the importance of the audit process in maintaining the integrity of the financial system. It states that the audit process is a critical component of the financial system, and that it is essential for the public to have confidence in the financial system.

The document also includes a list of references and a list of appendices. The references include books, articles, and other sources of information that were used in the preparation of the document. The appendices include additional information that is relevant to the document, such as a list of abbreviations and a list of symbols.

experimentellen Befunde an unterschiedlichen Systemen lassen eine einfache Entscheidung für einen Reaktionsmechanismus nicht zu. Dies hat vor allem folgende Gründe:

- Man kann sich viele Teilschritte, Zwischenprodukte und eine Anzahl verschiedener Reaktionswege, die teilweise auch parallel ablaufen können, vorstellen.
- Ort und Ausdehnung der Reaktionszone sind bisher nicht genau bestimmt, ebenso der Einfluß der komplexen Mikrostruktur der Elektrode auf die Elektrodenkinetik.
- Die Stöchiometrie der LSM-Kathoden ist nicht konstant. Sie unterliegt sowohl Veränderungen durch das Elektrodenpotential und den Sauerstoffpartialdruck als auch durch Reaktionen mit dem Elektrolyten und dem Interkonnektor. Dadurch werden die chemischen, elektronischen und ionischen Eigenschaften der Elektrode unter variablen Betriebsbedingungen verändert.
- Der Nachweis von adsorbierten Zwischenprodukten oder ihrem Bedeckungsgrad ist bisher weder mit elektrochemischen noch mit anderen, z. B. spektroskopischen Methoden gelungen. Der Nachweis von Intermediaten würde von großem Nutzen für die Aufklärung der Elektrodenreaktion sein.
- Eine große Schwierigkeit stellt die geringe Anzahl der im Experiment variierbaren Parameter Temperatur, Potential sowie Gaszusammensetzung im Gegensatz zu der großen Anzahl der möglichen Teilschritte dar. Dies bedingt immer eine Unterbestimmung z. B. von kinetischen Gleichungssystemen.
- Die spezielle Bauform der SOFC-Flachzellen gestaltet die Aussage über Potentiale und Ladungsverteilung im Elektrolyten sowie an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt schwierig. Die Durchführung und Auswertung der elektrochemischen Messungen an diesen Systemen bedarf großer Sorgfalt bei der Berücksichtigung dieser Bedingungen.

Auf den Vergleich verschiedener möglicher Reaktionswege wird im Verlauf der Arbeit noch öfter eingegangen werden.

## 2. Meßverfahren zur Bestimmung kinetischer Daten elektrochemischer Systeme

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Gesamtreaktion kann man die Temperatur- und Partialdruckabhängigkeit stationärer Strom/Spannungskurven bestimmen. Daraus erhält man leicht zugänglich die *scheinbare Aktivierungsenergie*  $E_a$ , den *scheinbaren präexponentiellen Faktor*  $A$  sowie die *scheinbare elektrochemische Reaktionsordnung*  $m$  der Reaktion. Dabei handelt es sich bei von Reaktionen mit einfacher Kinetik (ein Reaktionsschritt) um die Werte für diesen Reaktionsschritt. Im Falle von komplizierten Reaktionswegen ergibt sich entweder eine Überlagerung mehrerer Schritte, oder, es wird im Falle eines deutlich langsameren, geschwindigkeitsbestimmenden Schritts nur dieser beobachtet.

Um einzelne, unterschiedlich schnelle Reaktionsschritte auflösen zu können, muß man sich zeitabhängiger Meßverfahren bedienen. Dies können Pulsmessungen oder frequenzabhängige Messungen sein, bei denen sich aufgrund der mathematisch einfachen Darstellung die Sinuswellenmethoden, im wesentlichen die Impedanzspektroskopie, weitgehend durchgesetzt haben. Tatsächlich lassen sich die Verfahren mathematisch ineinander überführen (Transformation aus der Zeit- in die Frequenzdomäne), was bei sorgfältiger Ausführung der Experimente einander entsprechende Ergebnisse liefert. Dennoch haben beide Methoden in der Praxis unterschiedliche Vor- und Nachteile. Die Pulsmethoden erlauben die Untersuchung bei weitaus höheren Überspannungen. Zudem gestatten sie eine sehr schnelle Durchführung der Experimente. Die verwendeten Geräte müssen für Messungen bei sehr hohen Frequenzen (rechteckförmige Signale) geeignet sein, was hohe Anforderungen an die Verstärker stellt. Die experimentell einfachere Ausführung mit kommerziell erhältlichen Meßaufbauten hat zur Verbreitung der Impedanzspektroskopie wesentlich beigetragen. Dieser Vorteil wird durch die Schwierigkeit einer eindeutigen Auswertung der Impedanzspektren komplexer elektrochemischer Systeme leider in großem Maße relativiert, wobei dies aber auch auf die anderen instationären Methoden zutrifft.

### 2.1 Stationäre Strom/Spannungskurven

Unter stationären Bedingungen werden Elektronentransferreaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten kleiner  $5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$  als irreversibel angenommen, das heißt, daß unter Stromfluß der Elektronentransfer nicht schnell genug ist, um das chemische Gleichgewicht an der Elektrode wieder herzustellen. In diesem Fall spricht man von einer durchtrittskontrollierten Reaktion, die Strom-Spannungskurve des Systems steigt mit

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data. The text also mentions that regular audits are necessary to identify any discrepancies or errors in the accounting process.

In addition, the document highlights the role of technology in modern accounting. The use of software can significantly reduce the risk of human error and streamline the workflow. However, it also notes that proper training and security measures are essential when implementing such systems. The overall goal is to ensure that the financial information is reliable and can be used for informed decision-making.

The second part of the document focuses on the importance of budgeting and financial planning. It states that a well-defined budget is crucial for understanding the organization's financial health and for setting realistic goals. The text provides guidance on how to create a budget that takes into account all potential risks and opportunities. It also discusses the importance of monitoring the budget regularly and making adjustments as needed.

Furthermore, the document touches upon the significance of financial reporting. It explains that clear and concise reports are essential for communicating the organization's financial performance to stakeholders. The text suggests that reports should be easy to understand and should provide a clear picture of the current financial situation. Regular reporting helps in identifying trends and allows for proactive management of the organization's finances.

CONCLUSION

In conclusion, the document underscores the critical role of sound financial management in the success of any organization. It reiterates the need for accuracy, transparency, and regular communication in all financial activities. By following the principles outlined in this document, organizations can ensure that their financial records are reliable and that they are well-prepared to face any financial challenges. The final message is that a strong financial foundation is essential for long-term growth and stability.

Für den Fall einer linearen Abhängigkeit von  $\alpha$  von der Temperatur läßt sich der folgenden Ansatz wählen:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \times T \quad (2.7)$$

Aus den Gleichungen (2.5) und (2.6) ergibt sich, daß  $\alpha^H$  temperaturunabhängig,  $\alpha^S$  aber temperaturabhängig ist. In diesem Fall kann man  $\alpha^H = \alpha_0$  sowie  $\alpha^S = \alpha_1$  setzen.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Strom-Spannungskurven läßt sich nach Vetter [40, 41] für Bereiche linearer Abhängigkeit zwischen  $\log |j|$  und  $\eta$  die *scheinbare elektrochemische Reaktionsordnung*  $m$  einer Spezies  $i$  der Elektrodenreaktion bestimmen.

$$m_i = \left( \frac{d \log |j_i|}{d \log c_i} \right)_{\eta \neq 0} \quad (2.8)$$

Der Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies  $c_i$  entspricht bei einer Reaktion mit gasförmigen Reaktanden dem Partialdruck  $p$ .

$$m_i = \left( \frac{d \log |j_i|}{d \log p_i} \right)_{\eta \neq 0} \quad (2.9)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskurven kann man über den *Arrhenius-Ansatz*

$$j = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.10)$$

die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  sowie den scheinbaren präexponentiellen Faktor  $A$  bestimmen. Gemäß

$$\log j = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (2.11)$$

liefert eine Auftragung von  $\log j$  gegen  $1/T$  als Achsenabschnitt  $\log A$  und aus der Steigung  $E_a$ . Im Fall elektrochemischer Reaktionen kann man die Potentialabhängigkeit dieser Größen bestimmen und so weitere Rückschlüsse auf die Kinetik erhalten.

Im Fall einer durchtrittskontrollierten Reaktion erwartet man, daß  $\log A$  unabhängig von der Überspannung ist und  $E_a$  mit steigender Überspannung linear abfällt. In diesem Fall läßt sich der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  aus der Potentialabhängigkeit von  $E_a$  bestimmen. Für den Fall  $\partial A / \partial \eta = 0$  und für  $\eta < 0$  z. B. läßt sich der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  der Reaktion aus der Beziehung

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible due to the low contrast and scan quality. It appears to be a multi-paragraph document, possibly a letter or a report, with some lines starting with capital letters. The right edge of the page shows a vertical line, possibly a binding or the edge of the paper.

## 2.2 Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie lassen sich elektrische Eigenschaften elektrochemischer Systeme bei entsprechendem apparativem Aufwand einfach und systematisch ermitteln. Die Herleitung kinetischer Daten aus den Ergebnissen von Impedanzmessungen ist ein seit Jahrzehnten häufig angewendetes Verfahren. In der Literatur findet sich eine Reihe von Buchbeiträgen [z.B. 43] und Übersichtsartikeln, die sich mit der Methodik [44, 45] und den Anwendungsmöglichkeiten [46, 47] ausführlich beschäftigen. In der Regel wird zur Auswertung der Meßdaten die Simulation mittels eines Modells aus passiven elektrischen Bauteilen, dem Ersatzschaltbild verwendet, wobei die Auswahl des Modells für eine im physikalisch-chemischen Sinn sinnvolle Interpretation von zentraler Bedeutung ist.

### 2.2.1 Zur Analyse der Impedanz linearer Systeme

Die Antwort linearer Systeme auf eine Störung wird durch eine Differentialgleichung n-ter Ordnung bestimmt. Für eine sinusförmige Anregung gilt:

$$x(t) = X_0 \sin \omega t = X_0 \exp(i\omega t) \quad (2.19)$$

Die Antwort ist ebenfalls eine Sinuswelle:

$$y(t) = Y_0 \sin(\omega t + \varphi) = Y_0 \exp(i(\omega t + \varphi)) \quad (2.20)$$

Die Übertragungsfunktion definiert sich zu:

$$H(\omega) = |H(\omega)| e^{i\varphi} \quad (2.21)$$

dabei ist  $|H(\omega)| = Y_0/X_0$  und  $|H|$  der Modulus und  $\varphi$  die Phasenverschiebung der Übertragungsfunktion. Im Falle der elektrischen Impedanz wird diese Übertragungsfunktion als  $Z$  bezeichnet.

Die Impedanz  $Z(\omega)$  des elektrochemischen Systems ist eine komplexe Größe, die entweder in Polar- oder in kartesischen Koordinaten dargestellt werden kann:

$$Z(\omega) = |Z| e^{i\varphi} \quad (2.22)$$

$$Z(\omega) = \operatorname{Re} Z + i \operatorname{Im} Z \quad (2.23)$$

Nichtlineare Systeme, die elektrochemische Systeme in der Regel darstellen, erfordern Untersuchungsmethoden, die dem System nur kleine Störungen in einem näherungsweise linearen Bereich aufprägen. In diesem Fall ist eine Analyse nach dem oben beschriebenen Verfahren mit guter Genauigkeit möglich. Durch möglichst kleine Amplituden der anregenden Sinuswellen wird diese Vorgabe in der Anwendung erreicht. Dabei ist eine sorgfältige Kontrolle

and the other part of the same...

the other part of the same...

Notes on...

the other part of the same...

1-1

Vertical text on the right margin, possibly a page number or reference.

### 2.2.2 Darstellung von Impedanzspektren

Die Meßergebnisse lassen sich auf vielfältige Art darstellen. In der Regel werden entweder der *Nyquist*- oder der *Bode-Plot* verwendet. Dabei wird im Falle der *Nyquist*-Darstellung der Realteil  $Z'$  gegen den Imaginärteil  $Z''$  aufgetragen. Diese Art der Darstellung zeigt die Werte für Widerstände direkt an. Für die *Bode*-Auftragung trägt man sowohl den Logarithmus des Modulus  $\log |Z|$  als auch die Phasenverschiebung  $\varphi$  gegen die Frequenz auf. Hierbei wird vor allem das Frequenzverhalten der Impedanz verdeutlicht. Auch bei Impedanzspektren mit um Größenordnungen unterschiedlichen Widerstandswerten ist aufgrund der logarithmischen Skala eine deutlichere Darstellung möglich.

Als Beispiel soll das Impedanzverhalten des folgenden Schaltkreises gezeigt werden:

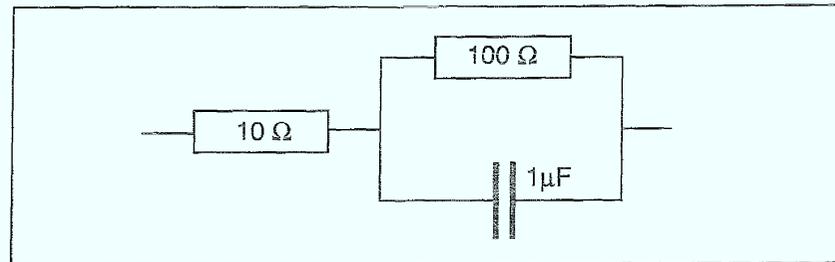


Abb.2.2.1: Ersatzschaltbild

Im *Nyquist*-Plot ergibt sich folgende Auftragung:

Man erkennt den Wert des Widerstands  $R_1 = 10 \Omega$  beim hochfrequenten Achsenabschnitt sowie den Wert von  $R_1 + R_2 = 110 \Omega$  beim niederfrequenten Achsenabschnitt. Aus der Frequenz des Scheitelpunkts und  $R_2$  läßt sich nach der Formel  $1/\omega CR_2$  der Wert für  $C$  bestimmen.



des Systems in der Regel besser sichtbar.

### 2.2.3 Impedanz-Meßverfahren

Meßtechnisch entwickelt wurde das Impedanzmeßverfahren mit Hilfe einer modifizierten Wheatstone'schen Brückenschaltung. Dabei handelte es sich um ein langsames Verfahren, das nur für mittlere Frequenzen und sehr stabile Systeme einsetzbar war.

Durch die Fortschritte bei der Entwicklung der Mikroelektronik konnte ein modernes, vielseitiges Verfahren zur Ermittlung von Impedanzspektren entwickelt werden: Der Frequency Response Analyser. Mit Hilfe eines Rechenverfahrens, das auf Gleichung (2.8) basiert, wird das Antwortsignal  $S$  der Meßzelle mit zwei synchronen Referenzsignalen, eins in Phase und das andere um  $\pi/2$  phasenverschoben zur Anregung, korreliert, um

$$\operatorname{Re} = \frac{1}{t} \int_0^T S(t) \sin \omega t dt \quad (2.26)$$

$$\operatorname{Im} = \frac{1}{t} \int_0^T S(t) \cos \omega t dt \quad (2.27)$$

zu berechnen.

Dabei ist

$$S(t) = X_0 K(\omega) \sin[\omega t + \varphi(\omega)] + \sum_m A_m \sin(m\omega t - \varphi_m) + n(t) \quad (2.28)$$

die Summe der verschiedenen Harmonischen und des parasitären Rauschens einer Zelle mit der Transferfunktion (2.21).  $T$ , die Integrationszeit entspricht einer ganzzahligen Anzahl von Perioden des anregenden Signals.

Bei der Betrachtung der Harmonischen erkennt man, daß nur die Erste ein Integral ungleich Null liefert, alle anderen bleiben unberücksichtigt. Das Rauschen wird nur durch unendlich lange Integrationszeiten unterdrückt. Das entsprechende Filter hätte eine unendlich schmale, auf der Generatorfrequenz zentrierte, Bandbreite. Es gilt:

$$\operatorname{Re} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin \omega t dt = X_0 K(\omega) \cos \varphi(\omega) \quad (2.29)$$

$$\operatorname{Im} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos \omega t dt = X_0 K(\omega) \sin \varphi(\omega) \quad (2.30)$$

Diese beiden Größen werden ermittelt und so ist die Impedanz bestimmt.

In der Praxis kann die Meßzeit  $t$  nicht unendlich sein und daher hat das entsprechende Filter

1.  $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3} = -\frac{2}{x^3}$

2.  $\frac{1}{x^3} = x^{-3}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-3} = -3x^{-4} = -\frac{3}{x^4}$

3.  $\frac{1}{x^4} = x^{-4}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-4} = -4x^{-5} = -\frac{4}{x^5}$

4.  $\frac{1}{x^5} = x^{-5}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-5} = -5x^{-6} = -\frac{5}{x^6}$

5.  $\frac{1}{x^6} = x^{-6}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-6} = -6x^{-7} = -\frac{6}{x^7}$

6.  $\frac{1}{x^7} = x^{-7}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-7} = -7x^{-8} = -\frac{7}{x^8}$

7.  $\frac{1}{x^8} = x^{-8}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-8} = -8x^{-9} = -\frac{8}{x^9}$

8.  $\frac{1}{x^9} = x^{-9}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-9} = -9x^{-10} = -\frac{9}{x^{10}}$

9.  $\frac{1}{x^{10}} = x^{-10}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-10} = -10x^{-11} = -\frac{10}{x^{11}}$

10.  $\frac{1}{x^{11}} = x^{-11}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-11} = -11x^{-12} = -\frac{11}{x^{12}}$

### 3. Experimenteller Aufbau

#### 3.1 Beschreibung des Aufbaus der Meßzelle zur Durchführung der Messungen an SOFC-Kathoden

Als selbsttragender Elektrolyt wurden kreisförmige Folien aus 8 mol% Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid verwendet, die teilweise gekauft (Kerafol) oder im Forschungszentrum selbst (IWE 1) hergestellt wurden. Der Durchmesser betrug 19,5 mm, die Dicke zwischen 130 und 150  $\mu\text{m}$ . Auf diese Folien wurden beidseitig kreisförmige Elektroden von etwa 10 mm Durchmesser und 50  $\mu\text{m}$  Dicke, entsprechend 0,78  $\text{cm}^2$ , aus den verschiedenen Perowskitpulvern entweder mittels Siebdruck (IKTS Dresden) oder mittels Wet Powder Spraying (WPS) [48] im IWE 1 des Forschungszentrums aufgebracht. Die Katalysatorbeschichtungen wurden in einem selbst entwickelten Verfahren hergestellt. Dazu wurden Lösungen von Metallsalzen mit der Konzentration von 6,25 g Metall/l Lösung angesetzt, entweder aus käuflichen Metallsalzen ( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ , p.a., Heraeus) oder aus in Königswasser (25%  $\text{HNO}_3$  und 75%  $\text{HCl}$ ) aufgelösten Metallstücken (Pt, 99,9, Heraeus). Diese Lösungen wurden mit einer Dosierpipette (Gilson Pipetman 1000) in genau kontrollierter Menge von 10  $\mu\text{l}$ , entsprechend 85  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , auf die vorgesehene Elektrodenfläche von 0,78  $\text{cm}^2$  getropft und verteilt. Die Tropfen wurden an der Luft getrocknet und dann entweder bei 800°C unter Wasserstoffatmosphäre (20%  $\text{H}_2$  / 80%  $\text{N}_2$ ) reduziert (Pt / Pd) oder unter Luft bei 800°C zu Oxiden (Ir, Ru) eingebrannt. Dies erfolgte unter Berücksichtigung der unter den Einsatzbedingungen stabilen Oxidationsstufe. Die so erzeugten Schichten waren nicht abriebfest. Auf die beschichteten Folien wurden dann mit den genannten Verfahren Elektroden aus verschiedenen Perowskitpulvern aufgebracht.

Der Aufbau der Proben ist in der Abbildung 3.1.1 beschrieben. Dabei wurde die Arbeitselektrode zweifach kontaktiert, um den Einfluß des Widerstandes der Zuleitungen zu eliminieren. Die Elektroden wurden über Platinnetze (Heraeus, 99,9), die mit Aluminiumoxidfilzen (Goodfellow) angedrückt wurden, kontaktiert. Als Referenzelektrode wurde ein aufgeklebter (Ceramabond 516, TE-Klebertechnik) Platindraht, der zusätzlich mit Platinpaste (Demetron 308) kontaktiert wurde, verwendet. Alle Zuleitungen bestanden aus Platindrähten. Diese Beschreibung entspricht einer 4-Elektroden-Anordnung.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. It is essential to ensure that all entries are supported by appropriate evidence, such as receipts and invoices.

3. The second part of the document outlines the various methods used to calculate the value of assets and liabilities.

4. It is important to understand the different valuation methods and how they apply to different types of assets.

5. The final part of the document provides a summary of the key points discussed and offers some practical advice.

6. The document concludes with a list of references and a bibliography.

der Elektrode bringt, zum anderen im Falle der nachfolgenden Reduktion nach unseren experimentellen Erfahrungen anders als bei der Anode die Zerstörung der Struktur der Elektrode zur Folge hat. Die hergestellten Lösungen entsprechen in ihrem Gehalt an Metall aber den von Watanabe et al. beschriebenen. Die so erstellten Beschichtungen wurden sowohl ohne als auch unter einer LSM-Elektrode mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

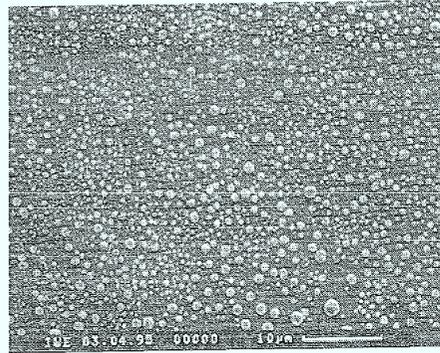


Abb.3.1.3: Palladium-Beschichtung auf YSZ-Folie, 2000-fache Vergrößerung

Die Bilder zeigen Partikel, deren Größe im Wesentlichen im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegt. Die Auszählung der Partikel und die Berechnung des Gewichts ergibt unter der Annahme kugelförmiger Pd-Teilchen eine Menge von etwa  $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , was mit der eingesetzten Menge sehr gut übereinstimmt. Die Aufnahme eines größeren Bereichs der Elektrolytfolie (ca  $0.25 \text{ mm}^2$ ) zeigt eine aufgrund des nicht optimierten Beschichtungsverfahrens eine zum Teil ungleichmäßige Verteilung der Partikel, aber über weite Bereiche doch eine recht feinverteilte Schicht.

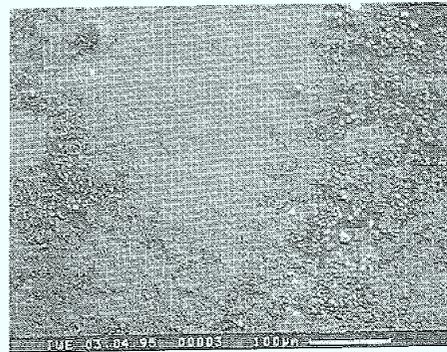


Abb.3.1.4: YSZ-Folie mit Pd-Beschichtung in 200-facher Vergrößerung



die Elektroden mit Gasen versorgt. Eine hinreichend große Strömungsgeschwindigkeit soll die Rückdiffusion der umgebenden Luft verhindern. Da die Gasräume über den Elektroden sehr klein im Verhältnis zur Durchflußmenge sind (2-3 cm<sup>3</sup> gegenüber 100 Nml/min), wird die Gasatmosphäre in der Meßzelle mehrfach pro Sekunde (!) ausgetauscht. Die Filze zum Andruck der Platinnetze werden zur besseren Übersichtlichkeit in Abb. 3.1.6 nicht gezeigt.

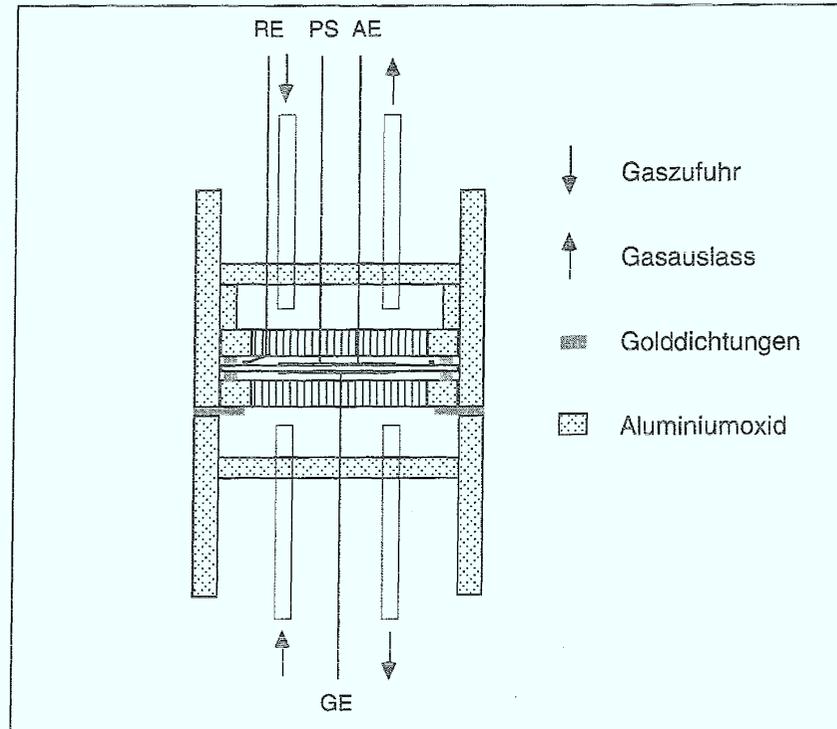


Abb.3.1.6: Aufbau der keramischen Meßzelle für Hochtemperaturuntersuchungen

1977  
1978  
1979  
1980

1981  
1982  
1983  
1984

1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025  
2026  
2027  
2028  
2029  
2030  
2031  
2032  
2033  
2034  
2035  
2036  
2037  
2038  
2039  
2040  
2041  
2042  
2043  
2044  
2045  
2046  
2047  
2048  
2049  
2050  
2051  
2052  
2053  
2054  
2055  
2056  
2057  
2058  
2059  
2060  
2061  
2062  
2063  
2064  
2065  
2066  
2067  
2068  
2069  
2070  
2071  
2072  
2073  
2074  
2075  
2076  
2077  
2078  
2079  
2080  
2081  
2082  
2083  
2084  
2085  
2086  
2087  
2088  
2089  
2090  
2091  
2092  
2093  
2094  
2095  
2096  
2097  
2098  
2099  
2100

Die Auswertung der Strom-Spannungskurven erfolgte mit verschiedenen Computerprogrammen. Mit den aus Impedanzspektroskopie ermittelten Elektrolytwiderständen wurde die IR-Korrektur der Kurven durchgeführt. Die scheinbaren Aktivierungsenergien  $E_a$  sowie die scheinbaren präexponentiellen Faktoren  $A$  wurden über ein von D. Froning im IEV entwickeltes Programm berechnet, das auch die Potentialabhängigkeit von  $E_a$  und  $A$  errechnet. Die Steigungen der Tafelgeraden wurde mit der Software *Origins V. 4.0 (Microcal)* ermittelt. Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit dem Programm *Equivalent Circuit* von B. A. Boukamp [50, 51].



## 4. Ergebnisse aus quasistationären Strom/Spannungsmessungen an SOFC-Kathoden

Um eine umfassende Analyse einer Reaktion durchzuführen, ist die Variation möglichst vieler, voneinander unabhängiger Parameter, wie in Kapitel 2 beschrieben, erforderlich. Sinnvoll ist dabei, daß zunächst die Parameter, die die gesamte Reaktion betreffen, ermittelt werden. Die Erkenntnisse hieraus erlauben dann eine gezielte Versuchsplanung für die Messungen, die Rückschlüsse auf einzelne Teilschritte der untersuchten Reaktion zulassen sollen.

Für die Beurteilung der Gesamtqualität der Elektrode ist die Strom/Spannungskurve entscheidend, sie ist das Maß für die Leistungsfähigkeit. Zusätzlich lassen sich die in Kapitel 2 beschriebenen Parameter wie scheinbare Aktivierungsenergie, Durchtrittsfaktor und elektrochemische Reaktionsordnung ermitteln und so Aussagen über die Elektrodenreaktion und ihre Kinetik machen. Die damit gewonnenen Ergebnisse erlauben zum einen den Vergleich verschiedener Elektroden bezüglich ihrer Leistung, zum anderen erlauben sie bereits die Eingrenzung bestimmter Reaktionsschritte.

Die Reihenfolge der Auswertungen ergibt sich anhand der ermittelten Parameter.

### 4.1 Scheinbare Aktivierungsenergien und scheinbare präexponentielle Faktoren

Die Auswertung der Strom-Spannungskurven nach dem Arrhenius-Ansatz (2.5) soll zunächst exemplarisch am Beispiel einer im Siebdruck hergestellten Probe mit der Zusammensetzung  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$  durchgeführt werden, um den Ablauf des Vorgangs zu verdeutlichen. Im weiteren werden dann die Ergebnisse für andere Proben im Vergleich gezeigt.

Aus einer Meßreihe erhält man Strom-Spannungskurven für verschiedene Temperaturen. In der Regel wurden die Kurven für die anodische Sauerstoffentwicklung, die für den Betrieb der Brennstoffzelle von geringer Bedeutung sind, ebenfalls aufgenommen und ausgewertet.



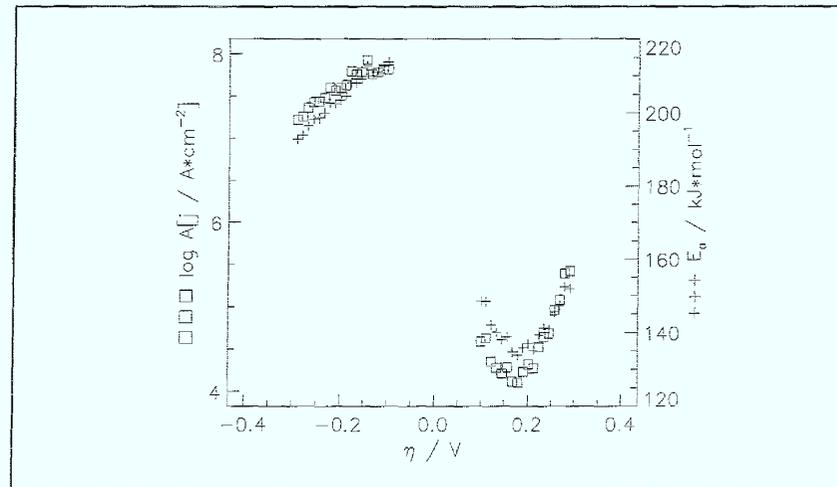


Abb.4.1.3: Scheinbare Aktivierungsenergie  $E_a$  und scheinbarer präexponentieller Faktor  $A$  in Abhängigkeit vom Potential, Daten aus Abb. 4.1.2

In Abbildung 4.1.3 ist insbesondere das sehr hohe Niveau von etwa 200 kJ/mol für  $E_a$  für die Sauerstoffreduktion erkennbar, was der Ausgangspunkt für diese Untersuchung war. Allerdings ist  $E_a$  von der Überspannung abhängig, mit steigender kathodischer Überspannung werden niedrigere Werte für die Sauerstoffreduktion erreicht. Dieser Potentialbereich ist für den Betrieb einer Brennstoffzelle aber nicht mehr relevant, da Überspannungen in dieser Größenordnung die erreichbare Zellspannung der Brennstoffzelle auf ein viel zu geringes Niveau reduzieren würden. Die hohe Aktivierungsenergie der Sauerstoffreduktion sollte durch verschiedene Modifikationen der Elektrode gesenkt werden.

Die Werte für die Sauerstoffentwicklung liegen dagegen deutlich niedriger bei etwa 150 kJ/mol, was für den Betrieb einer Brennstoffzelle aber nur von geringer Bedeutung ist. Für kathodische Überspannungen im Bereich von  $-100 \text{ mV} \leq \eta \leq -200 \text{ mV}$  findet man in Abbildung 4.1.3 eine lineare Verringerung von  $E_a$  und  $\log A$ . Dieser Bereich ist in Abbildung 4.1.4 dargestellt. Mit den Gleichungen (2.17) und (2.18) lassen sich aus den Steigungen  $dE_a/d\eta$  und  $d\log A/d\eta$  Werte für die enthalpischen und entropischen Durchtrittsfaktoren von  $n \cdot \alpha_k^H = 1.0$  und  $n \cdot \alpha_k^S = -0.36$  ( $T = 800 \text{ °C}$ ) bis 0.41 ( $T = 950 \text{ °C}$ ) berechnen. Daraus ergibt sich für die Summe  $n \cdot \alpha = 0.64$ , was mit der Übertragung von einem, aber auch mehreren Elektronen korreliert werden kann.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author details the various methods used to collect and analyze the data. This includes both manual data entry and the use of specialized software tools. The goal is to ensure that the data is both accurate and easy to interpret.

The third section provides a detailed breakdown of the results. It shows that there is a clear trend in the data, which is consistent with the initial hypothesis. The author also discusses the limitations of the study and suggests areas for future research.

Finally, the document concludes with a summary of the key findings and a list of references. The author expresses their gratitude to the participants and the funding organization for their support.

#### 4.1.1 Kathoden aus $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ mit Katalysatorzusatz

Zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Kathode wurden Edelmetalle ausgewählt, die von ihren chemischen Eigenschaften einen positiven Einfluß auf die Sauerstoffreduktion erwarten lassen. Der Vergleich der Strom/Spannungskurven für 850 °C für die verschiedenen zugesetzten Metalle (Abb.: 4.1.5) mit der unbeschichteten Elektrode zeigt besonders im kathodischen Bereich höhere Stromdichten für die mit Platin und Palladium beschichteten Proben. Palladium vergrößert die Stromdichte für die Sauerstoffreduktion um mehr als eine Größenordnung, Platin je nach Überspannung um den Faktor 2-4. Auf die Sauerstoffentwicklung hat Palladium einen geringeren, Platin so gut wie keinen Effekt. Die mit Ruthenium und Iridium beschichteten Proben zeigen keine Verbesserung, sondern im Vergleich zu unbeschichteten Proben sogar eine Verringerung der Stromdichte, besonders ausgeprägt im Bereich der Sauerstoffentwicklung.

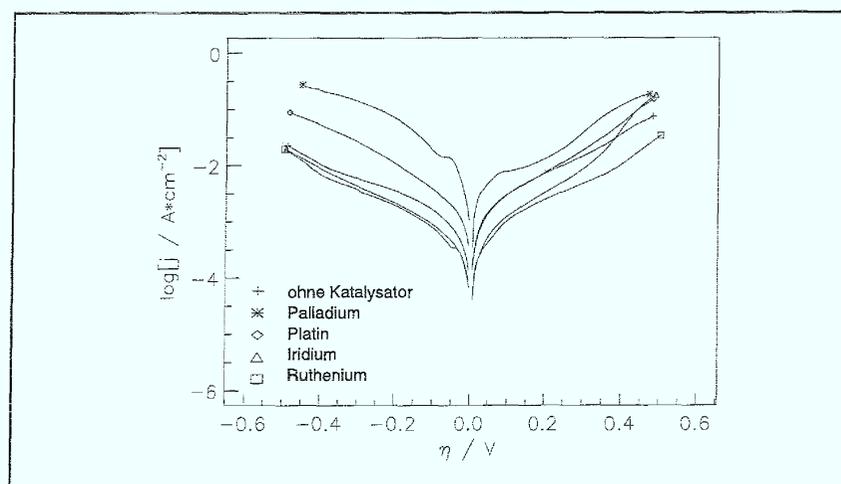


Abb.4.1.5: Tafel-Auftragungen der Sauerstoffreduktion und -entwicklung an  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathoden, Vergleich der Stromdichten für Kathoden ohne und mit Katalysatorbeschichtung,  $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20\text{kPa}$

Die Vergrößerung der Stromdichte ist zwar zunächst ein wünschenswertes Ergebnis, für das genauere Verständnis der Wirkung der Katalysatoren auf die Strom/Spannungskurven ist es aber erforderlich, den Einfluß von  $E_a$  und  $A$  auf die Gesamtreaktion zu unterscheiden. Dabei gibt  $E_a$  lediglich die elektrokatalytische Aktivität von Kathodenmaterial und Katalysatorbeschichtung an, während  $A$  zusätzlich mit der Zahl der Reaktionsplätze und der Mikrostruktur der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt korreliert. Für das angestrebte Ziel des

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through, but some words and phrases are discernible. It appears to be a list or a series of notes, possibly related to a project or a study. The text is written in a cursive or semi-cursive hand.

Oberflächendiffusion oder Dissoziation von Sauerstoff.

Im Bereich der Sauerstoffentwicklung werden für den Zusatz von Pd hohe Werte für  $E_a$  (190 - 210 kJ/mol) und  $\log A$  (8 - 9) erhalten. Diese Werte sind erheblich größer als die ohne Katalysator erzielten ( $E_a = 130 - 150$  kJ/mol,  $\log A = 4 - 6$ ). Die Erhöhung der Stromdichte bei anodischer Überspannung wird also von der Änderung von  $\log A$  bestimmt.

Die Kathode mit Zusatz von Platin als Katalysator zeigt die folgende (Abb.: 4.1.7) Potentialabhängigkeit von  $E_a$  und  $\log A$ :

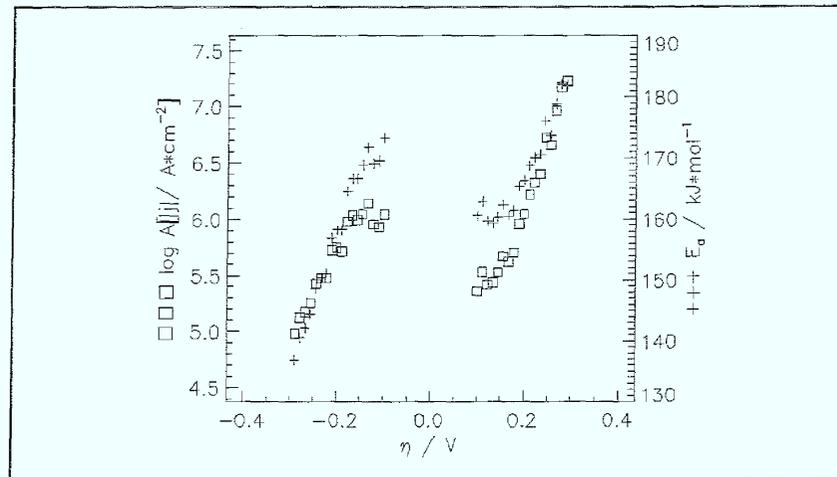


Abb.4.1.7:  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathode + Pt:  $E_a$  und  $A$  als Funktion von  $\eta$ ,  $T = 800 - 950$  °C,  $p_{\text{O}_2} = 20$  kPa

Hier liegt  $E_a$  nicht auf so niedrigem Niveau wie bei Palladium (140 - 180 kJ/mol), aber auch  $\log A$  ist nicht so stark abgesenkt. Im Potentialbereich der Sauerstoffreduktion dominiert aber auch hier der Einfluß von  $E_a$  und führt bei  $\eta = -100$  mV zu einer Erhöhung der Stromdichte um den Faktor 2. Für anodische Überspannung ergibt sich eine Kompensation der Erhöhung von  $E_a$  durch die Erhöhung von  $\log A$ , so daß keine Veränderung der Stromdichte gegenüber der Kathode ohne Katalysator beobachtet wird. Insgesamt ist der katalytische Effekt nicht so deutlich ausgeprägt wie für Palladium. Aufgrund der großen Unterschiede bei den Werten von  $E_a$  und  $\log A$  wurden für die Auftragungen verschiedene Skalierungen gewählt, da eine für alle Darstellungen ausreichende Skala die Effekte der Potentialabhängigkeit kaum noch auflösen würde.

... ..

... ..

... ..

... ..

Es ergeben sich bei kathodischer Überspannung Werte für  $E_a$  und  $\log A$ , die im Bereich des unbehandelten LSM liegen. Offenbar ist kein katalytischer Effekt für die Sauerstoffreduktion bei hohen Temperaturen mit diesen Metallen zu erzielen. Für anodische Überspannung werden für  $E_a$  und  $\log A$  gegenüber der Probe ohne Katalysator höhere Werte ermittelt. Hier dominiert die Änderung von  $E_a$ , so daß sich insgesamt die Stromdichte der Sauerstoffentwicklung verringert. Interessanterweise zeigen alle Proben für den Fall der anodischen Polarisation gegenüber der unbeschichteten Kathode deutlich erhöhte Werte für  $E_a$ .

Die Diskussion der einzelnen Ergebnisse hat bereits das zur Erzielung möglichst hoher Stromdichten erforderliche Verhalten herausgearbeitet: Möglichst kleine Werte für  $E_a$  sowie möglichst große für  $\log A$ . Dies gab Anlaß zur Herstellung einer weiteren Beschichtung, einem Gemisch aus Palladium und Platin. Diese Mischung im Verhältnis 1:1 wurde hergestellt, weil die Kathode mit Palladium-Zusatz die niedrigste Aktivierungsenergie, die mit Platinzusatz aber einen deutlich höheren präexponentiellen Faktor erzielte. Der erhoffte Effekt, niedrige Aktivierungsenergie und hoher präexponentieller Faktor, konnte erzielt werden (Abb.: 4.1.10). Die Probe zeigt Werte für  $E_a$  von 140 kJ/mol bei  $\eta = -100$  mV, die denen für Palladium-Zusatz entsprechen,  $\log A$  liegt näher (5.5) an der Probe mit Platin-Zusatz (5.9). Die Probe mit Pt/Pd-Zusatz zeigt zudem einen extrem ansteigenden Verlauf von  $E_a$  mit steigender negativer Überspannung.

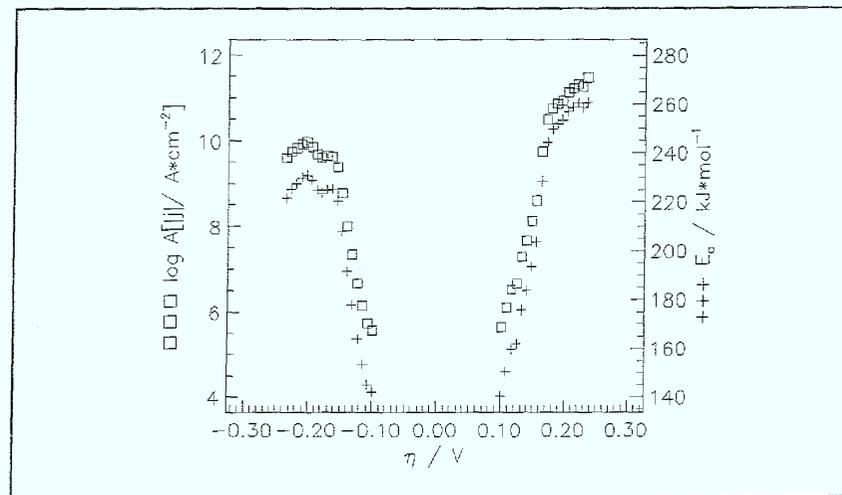


Abb.4.1.10:  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathode + Pt/Pd 1:1:  $E_a$  und  $A$  als Funktion von  $\eta$ ,  $T = 800 - 950$  °C,  $p_{\text{O}_2} = 20$  kPa



$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$  (LSC20M) verwendet. Die Elektroden wurden im Siebdruckverfahren hergestellt. Die Strom/Spannungskurven bei  $850^\circ\text{C}$  an Luft ergeben das in Abb. 4.1.11 dargestellte Bild: Die Werte für die Stromdichte steigen mit zunehmendem Gehalt an Kobalt deutlich an, für den Perowskit mit 20% Kobalt um eine Größenordnung.

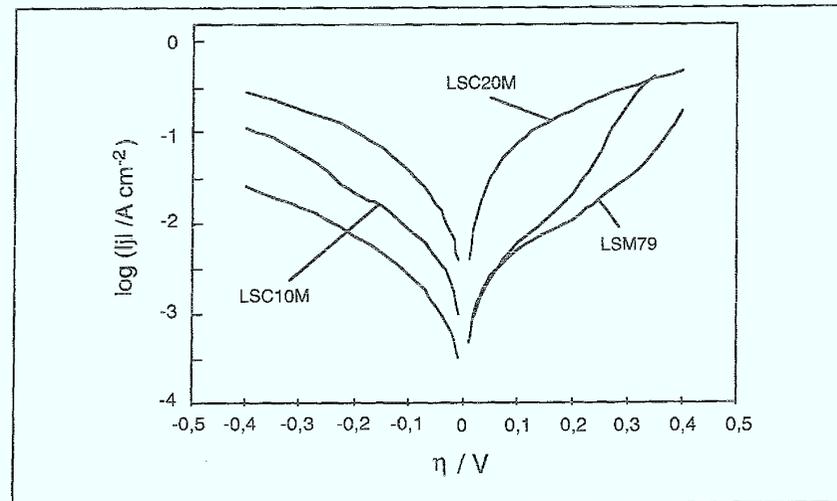


Abb.4.1.11: Tafel-Auftragungen der Sauerstoffreduktion und -entwicklung an

$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ -Kathoden mit  $u = 0, 0,1$  und  $0,2$ ,  $T = 850^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20\text{kPa}$

Auch an diesen Elektroden wurden quasi-stationäre Strom/Spannungskurven bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $800 - 950^\circ\text{C}$  aufgenommen und die Auswertung, wie bereits mehrfach beschrieben, durchgeführt. Abbildung 4.1.12 zeigt die Auftragung von  $E_a$  und  $\log A$  gegen die Überspannung für LSM79.

Die Werte für  $E_a$  und  $\log A$  werden durch die Veränderung der Stöchiometrie vergleichsweise wenig beeinflusst, auch die Potentialabhängigkeit zeigt einen ähnlichen Verlauf wie für  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ . Dennoch werden mit der substöchiometrischen Probe speziell bei kleinen Überspannungen höhere Stromdichten erzielt. Die Stromdichte der Sauerstoffreduktion erhöht sich bei  $\eta = -100\text{ mV}$  um den Faktor 2. In diesem Fall wird das Verhalten der Elektrode durch die Erhöhung von  $\log A$  bestimmt.



Durch die Dotierung des Perowskits mit Kobalt wurden sowohl der Wert von  $E_a$  und  $\log A$  deutlich abgesenkt, 100 kJ/mol und 3.5 stellen gegenüber der kobaltfreien Probe eine Halbierung der Werte dar. Hier wird das Verhalten der Stromdichte durch die niedrige Aktivierungsenergie bestimmt.

Da sowohl durch die Kobaltdotierung als auch durch Zusatz von Edelmetallen deutliche Verbesserungen erzielbar waren, lag die Kombination beider Modifikationen nahe. Es wurden Elektroden mit Palladium- und Platin/Palladium-Beschichtung und Kobalt-dotiertem Perowskit hergestellt. Abb. 4.1.14 zeigt für die im praktischen Brennstoffzellenbetrieb in erster Linie relevante negative Überspannung die entsprechende Auftragung.

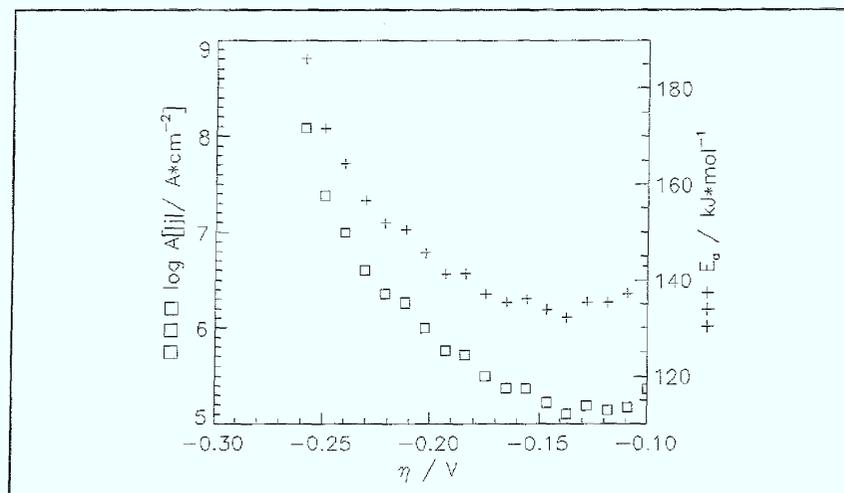


Abb.4.1.14:  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ -Kathode + Pd:  $E_a$  und  $A$  als Funktion von  $\eta$ ,  $T = 800 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20\text{kPa}$ , nur für kathodische Überspannung

Bei kleinen kathodischen Überspannungen,  $\eta = -100 \text{ mV}$ , zeigen die  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ -Kathoden mit Pd- (Abb.: 4.1.14) als auch mit Pt/Pd-Zusatz (Abb.: 4.1.15) Werte für  $E_a$  und  $\log A$ , die nur wenig von den Werten der  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathoden mit den entsprechenden Edelmetallzusätzen abweichen. Für kleine kathodische Überspannungen bedeutet dies, daß die Kinetik der Sauerstoffreduktion durch den Einfluß des Edelmetallkatalysators bestimmt wird. Bei größeren kathodischen Überspannungen nehmen sowohl  $E_a$  als auch  $\log A$  mit steigender Überspannung zu. Dieses Verhalten der  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ -Kathoden mit Edelmetallkatalysatoren weicht deutlich von dem der  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathoden mit den entsprechenden Edelmetallzusätzen ab.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through, but appears to be a list or series of notes.

Handwritten text at the bottom right corner of the page, possibly a signature or date.

zu  $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$  zeigt zwar eine weitere Erhöhung der Stromdichte. Die einfache Kombination von zwei jeweils positiven Modifikationen führt aber nicht zur Addition der Effekte, die Stromdichten entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit den mit  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$ -Kathoden und entsprechenden Beschichtungen erzielten Werten. Offenbar wird das Verhalten der Elektrode jeweils von einem Effekt bestimmt, in diesem Fall von der Edelmetallbeschichtung. Die folgende Abbildung 4.1.16 zeigt das Verhalten der verschiedenen Elektroden im Vergleich. Dabei wird  $\log A$  gegen  $E_a$  aufgetragen, so wird der jeweilige Einfluß dieser Parameter auf die Gesamtstromdichte deutlich. Die durchgezogenen, diagonalen Linien stellen gleiche Stromdichten dar. Sie erlauben den direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Elektroden sowie den Vergleich der bestimmten kinetischen Parameter in einer Darstellung. Der Einfluß einer Änderung von  $E_a$  und  $A$  auf die Stromdichte  $j$  wird sofort deutlich sichtbar. Die Steigerung der Leistung einer Elektrode ist durch kleinere Werte für  $E_a$  und größere Werte für  $\log A$  gekennzeichnet. Für diese Art der Auftragung bedeutet dies, daß leistungsfähige Elektroden weiter unten und rechts im Diagramm zu finden sind. Man erkennt, daß die Elektroden mit Palladium-Zusatz bei dieser Auftragung genau auf der selben Stelle zu liegen kommen. Die Punkte sind nicht voneinander zu trennen (Dargestellt durch das Dreieck nach oben sowie ein Quadrat).

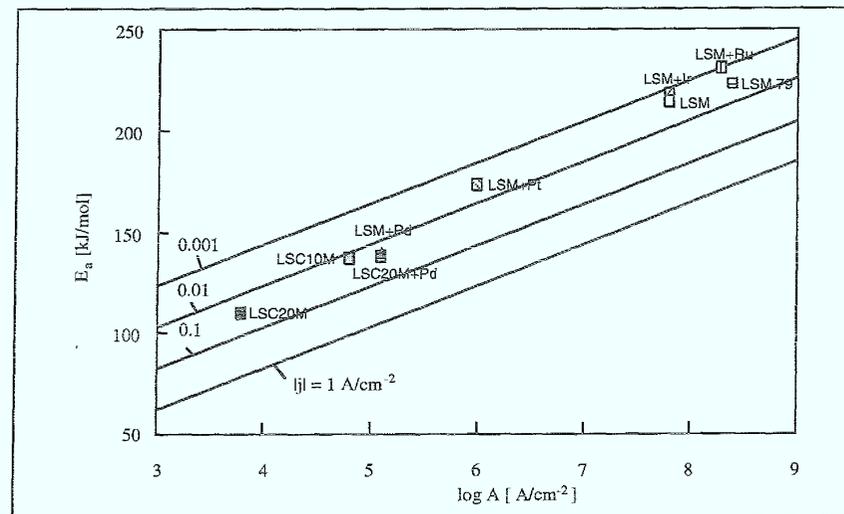


Abb.4.1.16: Vergleich der kinetischen Daten verschiedener Elektroden,  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $\eta = -100\text{mv}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20\text{kPa}$

1. Introduction  
2. Background  
3. Methodology  
4. Results  
5. Conclusion

10

1. Introduction  
2. Background  
3. Methodology  
4. Results  
5. Conclusion

11

12

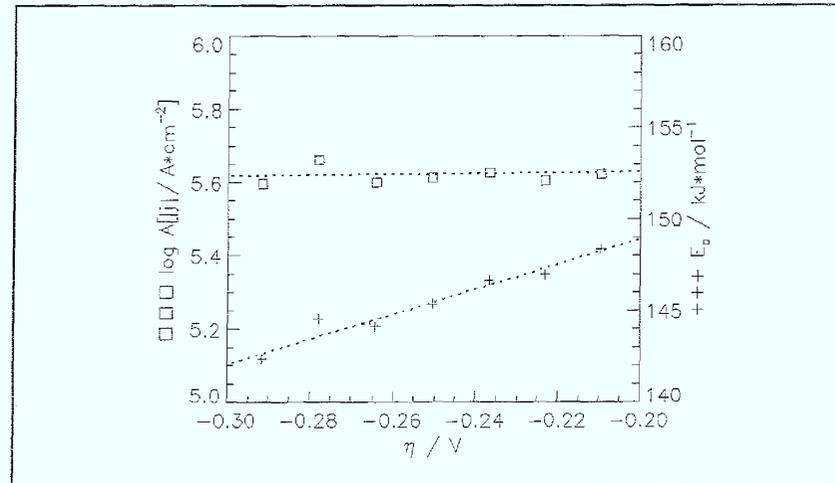


Abb.4.1.18:  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ -Kathode:  $E_a$  und  $A$  als Funktion von  $\eta$ ,  $T = 800 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$ , für kathodische Überspannung im Bereich  $-200$  bis  $-300 \text{ mV}$

Mit den Gleichungen (2.17) und (2.18) lassen sich aus den Steigungen Werte von  $n \cdot \alpha_k^H = 0.7$  und  $n \cdot \alpha_k^S = 0$  berechnen. Bei größeren Überspannungen wird wiederum eine starke Abnahme von  $E_a$  und  $\log A$  gefunden, was eine Zuordnung zu konkreten Einzelschritten unmöglich macht. Die Elektrode zeigt durch die Veränderung der Zusammensetzung eine deutlich verringerte Aktivierungsenergie, ohne daß  $\log A$  in entsprechendem Maße verringert wird.

Die Verwendung einer Komposit-Elektrode aus einer Mischung aus Perowskit- und Elektrolyt-Pulver hat sich bereits [23, 24] als erfolgversprechende Modifikation erwiesen. Daher wurden auch solche Elektroden untersucht. Hergestellt wurden diese Elektroden mit dem WPS-Verfahren. Sie bestanden aus zwei Schichten von Pulvern verschiedener Korngrößen. An der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wird ein sehr feinkörniges Pulvergemisch aus 40 % YSZ und 60 %  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  verwendet, das eine möglichst große Kontaktzone ermöglicht. Die Dicke der Kompositschicht beträgt etwa  $10 \mu\text{m}$ . Darüber wird eine zweite Schicht aus größeren Partikeln aufgebracht. Dies ermöglicht eine verlustarme Gasdiffusion sowie eine hohe Leitfähigkeit für den Abtransport des Stroms. Durch die Kombination dieser Modifikationen entstehen Elektroden, die sehr hohe Stromdichten erreichen. Abbildung 4.1.19 zeigt das Verhalten einer solchen Kathode. In dem durch die maximale Stromdichte von  $0.8 \text{ A/cm}^2$  eingeschränkten Potentialbereich erkennt man wie bei der Elektrode ohne YSZ-Zusatz eine Potentialabhängigkeit von  $E_a$  sowie fast konstante Werte für  $\log A$ . Die Werte für  $E_a$  und  $\log A$  sind aber deutlich verschieden. Man findet gegenüber der Kathode ohne YSZ deutlich höhere Werte für  $E_a$  und  $\log A$ . Erwarten würde man durch die beabsichtigte Vergrößerung



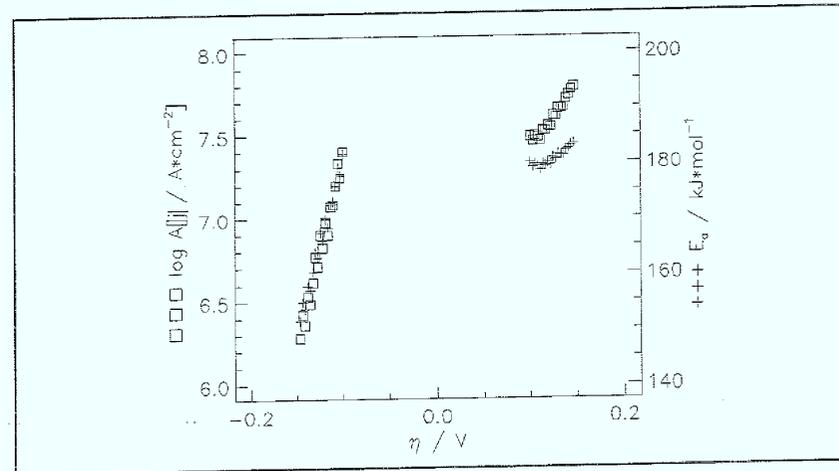


Abb.4.1.20:  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ -Kathode + YSZ + Pd:  $E_a$  und A als Funktion von  $\eta$ ,  $T = 800 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20\text{ kPa}$

Es zeigt sich, daß auch Kathoden, die bereits weitgehend auf große Stromdichten optimiert sind, von der Zugabe von Palladium als Katalysator profitieren. Die erzielten Verbesserungen sind nicht so ausgeprägt wie im Fall der nicht optimierten Elektroden, bewirken aber insbesondere bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Leistung der Elektrode. Die Verbesserung der Stromdichte beträgt etwa 20 % bei 950 °C. Tabelle 4.1.3 faßt die Ergebnisse für  $E_a$  und log A zusammen.

Tabelle 4.1.3: Ergebnisse für Elektroden mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T = 950^\circ\text{C}$ , $\eta = -0.1\text{ V}$ , $p_{\text{O}_2} = 10\text{ kPa}$			
Kathodenmaterial	Stromdichte $ j  / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Akt.-Energie $E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	präexp. Faktor log A
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , siebgedruckt	0.088	165	6.0
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ +YSZ	0.360	195	7.9
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ +YSZ+Pd	0.420	182	7.4

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring the integrity and reliability of financial data. This section also highlights the role of internal controls in preventing errors and fraud.

2. The second part of the document focuses on the implementation of a robust risk management framework. It outlines the key components of such a framework, including the identification, assessment, and mitigation of risks. The document stresses the need for a proactive approach to risk management, where potential risks are identified and addressed before they become significant issues.

3. The third part of the document addresses the importance of transparency and communication in financial reporting. It discusses the need for clear and concise reporting that provides stakeholders with the information they need to make informed decisions. This section also touches on the importance of timely reporting and the role of management in ensuring the accuracy of the information presented.

4. The final part of the document provides a summary of the key points discussed and offers recommendations for further action. It encourages organizations to regularly review and update their policies and procedures to ensure they remain effective and relevant. The document concludes by emphasizing the importance of a strong corporate culture that values integrity, transparency, and accountability.

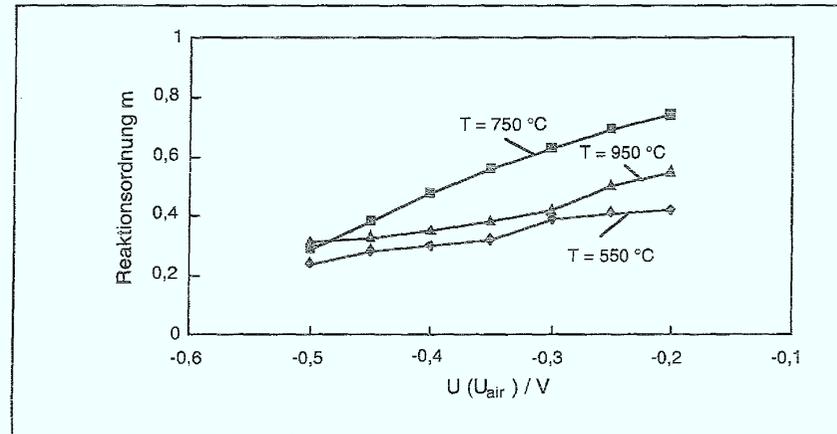


Abb.4.2.2:  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Kathode: Scheinbare elektrochemische Reaktionsordnung  $m$  für die Sauerstoffreduktion,  $T = 550\text{ °C}, 750\text{ °C}, 950\text{ °C}$ , Potential vs. Pt/Luft,  $p_{\text{O}_2} = 1 - 100\text{kPa}$

Man erkennt eine lineare Abnahme von  $m$  mit steigender negativer Überspannung. Die Werte liegen im Bereich von 0.2 bis 0.7. Die höchsten Werte werden für mittlere Temperaturen erreicht. Dieses ist ausführlich in Abb.: 4.2.3 dargestellt, wo  $m$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen ist.

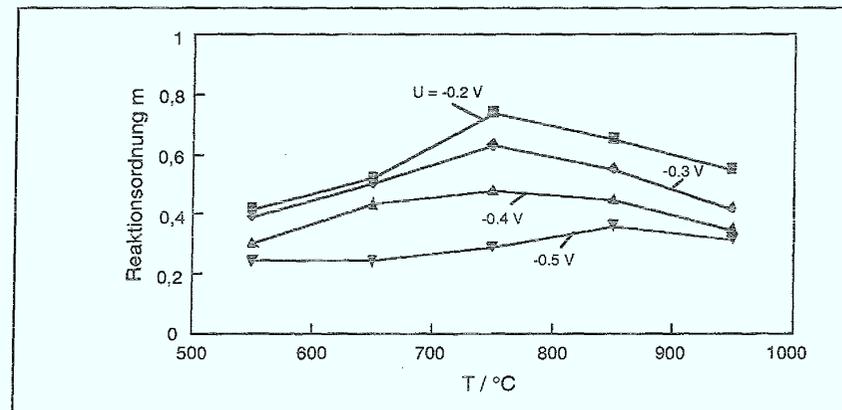
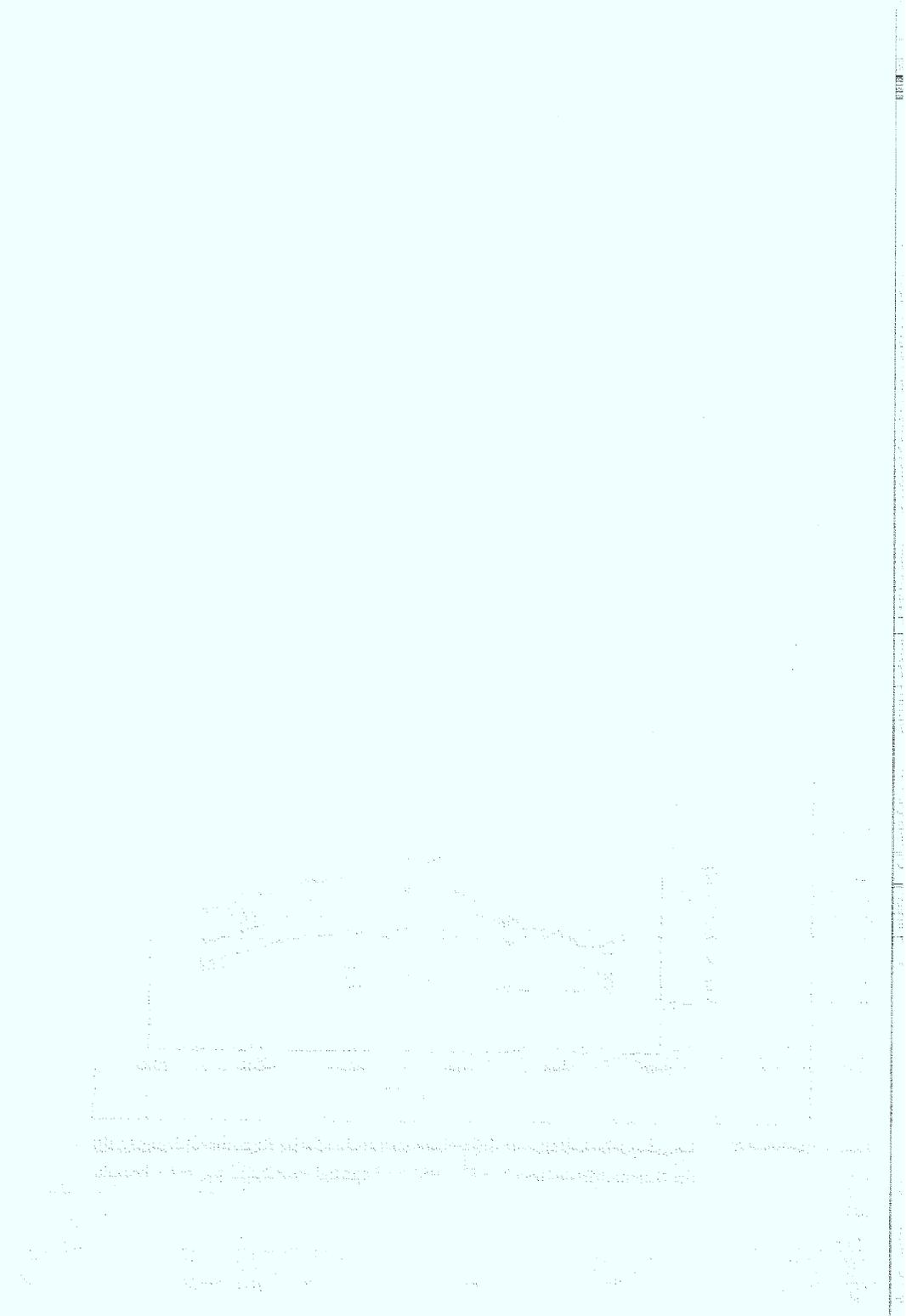


Abb.4.2.3:  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Kathode: Scheinbare elektrochemische Reaktionsordnung  $m$  für die Sauerstoffreduktion,  $T = 550 - 950\text{ °C}$ , Potential vs. Pt/Luft,  $p_{\text{O}_2} = 1 - 100\text{kPa}$



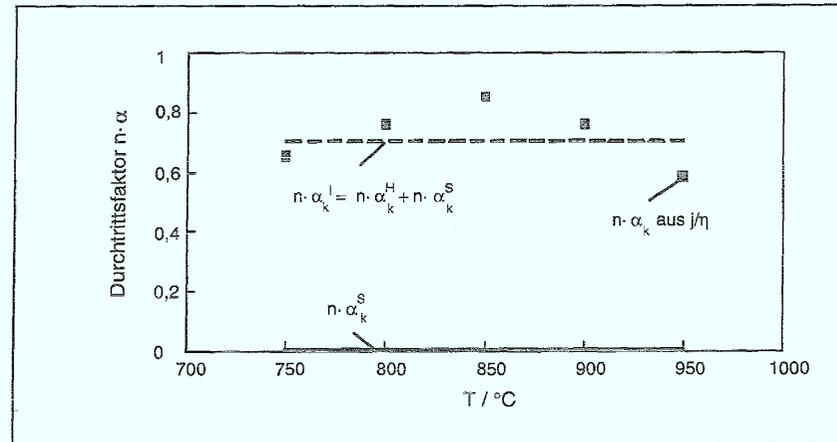


Abb.4.3.1:  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Kathode: Durchtrittsfaktoren  $n \cdot \alpha_k = n \cdot \alpha_k^H + n \cdot \alpha_k^S$  (---),  $n \cdot \alpha_k^S$  (—) und  $n \cdot \alpha_k^I$  (■) in Abhängigkeit von der Temperatur,  $n \cdot \alpha_k^H$  und  $n \cdot \alpha_k^S$  bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen und  $n \cdot \alpha_k^I$  aus Strom/Spannungskurven,  $T = 750 - 950$  °C,  $-200 \text{ mV} \leq \eta \leq -100 \text{ mV}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10 \text{ kPa}$

Abb. 4.3.1 zeigt, daß im betrachteten Temperaturbereich  $\alpha_k^S = 0$  ist, d.h. der präexponentielle Faktor A ist vom Potential unabhängig (vergl. Abb. 4.1.18). Der kathodische Durchtrittsfaktor  $\alpha_k$  wird daher nur vom enthalpischen Anteil  $\alpha_k^H$  bestimmt, der unabhängig von der Temperatur ist. Die aus der Steigung der Strom/Spannungskurven bestimmten Werte für  $\alpha_k$  bestätigen dieses Ergebnis, allerdings findet man hier eine deutliche Streuung der Werte um den Wert von  $n \cdot \alpha_k^H$ . Die Streuung der Werte liegt im Rahmen des experimentellen Fehlers von ca. 20 %. Einen Wert für  $\alpha_k$  von 0.7 läßt sich mit der Übertragung von einem oder zwei Elektronen im geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsprozeß erklären.

Anders sind die Verhältnisse für die Sauerstoffreduktion an  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathoden. Hier erhält man im Potentialbereich von  $-100 \text{ mV}$  bis  $-200 \text{ mV}$  einen potentialabhängigen präexponentiellen Faktor mit negativen Werten für  $\alpha_k^S$  (siehe Abb. 4.3.2).

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the importance of using reliable sources and ensuring the accuracy of the information gathered.

3. The third part of the document discusses the challenges and limitations of data collection and analysis. It notes that while technology has advanced significantly, there are still many obstacles to overcome, such as data privacy concerns and the complexity of large datasets.

4. The fourth part of the document provides a detailed overview of the current state of the field. It reviews recent research findings and identifies key areas for future study. It also discusses the potential impact of emerging technologies on the field.

5. The fifth part of the document concludes with a summary of the main findings and a call to action. It encourages researchers and practitioners to continue to explore new methods and techniques to improve the quality and reliability of data collection and analysis.

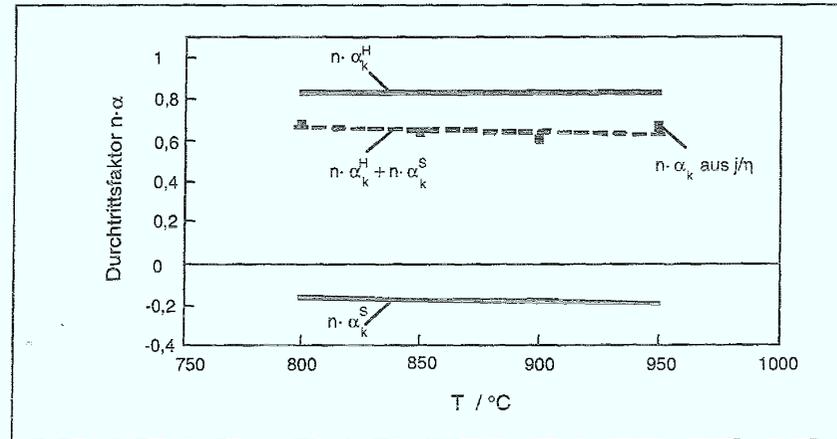


Abb.4.3.3:  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ -Kathode: Durchtrittsfaktoren  $n \cdot \alpha_k^{\text{H}}$  (—),  $n \cdot \alpha_k^{\text{S}}$  (—),  $n \cdot \alpha_k^{\text{H}} + n \cdot \alpha_k^{\text{S}}$  (---) und  $n \cdot \alpha_k$  (▣) in Abhängigkeit von der Temperatur,  $n \cdot \alpha_k^{\text{H}}$  und  $n \cdot \alpha_k^{\text{S}}$  bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen und  $n \cdot \alpha_k$  aus Strom/Spannungskurven,  $T = 800 - 950 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $-250 \text{ mV} \leq \eta \leq -100 \text{ mV}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$

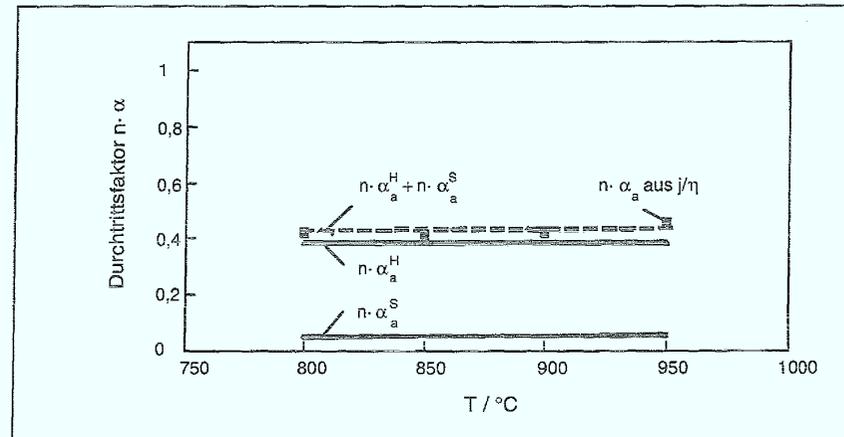


Abb.4.3.4:  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ -Kathode: Durchtrittsfaktoren  $n \cdot \alpha_a^{\text{H}}$  (—),  $n \cdot \alpha_a^{\text{S}}$  (—),  $n \cdot \alpha_a^{\text{H}} + n \cdot \alpha_a^{\text{S}}$  (---) und  $n \cdot \alpha_a$  (▣) in Abhängigkeit von der Temperatur,  $n \cdot \alpha_a^{\text{H}}$  und  $n \cdot \alpha_a^{\text{S}}$  bestimmt aus Arrhenius-Auftragungen und  $n \cdot \alpha_a$  aus Strom/Spannungskurven,  $T = 800 - 950 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ mV} \leq \eta \leq 300 \text{ mV}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$

1. Introduction  
 The purpose of this study is to investigate the effects of the independent variable on the dependent variable. The study is based on the following hypotheses:  
 H1: There is a positive relationship between the independent variable and the dependent variable.  
 H2: There is a negative relationship between the independent variable and the dependent variable.  
 H3: There is no significant relationship between the independent variable and the dependent variable.

2. Methodology  
 The study was conducted using a quantitative research design. The data was collected through a survey of 100 participants. The survey was distributed to participants through email and social media. The data was analyzed using statistical software.

3. Results  
 The results of the study are as follows:  
 - The mean score for the independent variable was 4.5.  
 - The mean score for the dependent variable was 3.2.  
 - There was a significant positive relationship between the independent variable and the dependent variable (p < 0.05).

4. Conclusion  
 The study concludes that there is a significant positive relationship between the independent variable and the dependent variable. This finding is consistent with the first hypothesis.

5. References  
 Smith, J. (2018). The effects of the independent variable on the dependent variable. *Journal of Research*, 15(2), 123-135.  
 Jones, A. (2019). The relationship between the independent variable and the dependent variable. *Journal of Science*, 22(1), 45-58.

- Die Effekte verschiedener Modifikationen lassen sich teilweise addieren, im Bereich kleiner Überspannung ( $\eta = -100$  mV) dominiert aber in allen untersuchten Fällen der Einfluß des Edelmetallzusatzes.
- Der Verlauf der Strom-Spannungskurven sowie der Potentialabhängigkeit von  $E_a$  und  $\log A$  deuten auf mehrere die Gesamtstromdichte beeinflussende Reaktionsschritte hin. In einigen Fällen läßt sich eine durchtrittsbestimmte Teilreaktion in begrenzten Potentialbereichen identifizieren und weiter (Durchtrittsfaktoren) analysieren.
- Die Herstellung einer Elektrode aus einem Gemisch aus YSZ- und Perowskitpulver führt zu Elektroden, die bei  $950$  °C sehr hohe Stromdichten liefern. Die Werte für  $E_a$  und  $\log A$  sind aber auf dem bekannt hohen Niveau der LSM-Elektroden.
- Auch diese, bereits stark optimierten Elektroden zeigen eine deutlichere Verbesserung von  $E_a$  durch den Zusatz einer Palladiumschicht. Der Effekt ist aber nicht so ausgeprägt wie bei den Elektroden mit geringerer Leistung.
- Die Werte für die scheinbare elektrochemische Reaktionsordnung  $m$  liegen zwischen  $0.2$  und  $0.8$ , bei mittleren Temperaturen ( $800$  °C) zwischen  $0.4$  und  $0.6$ . Dies weist auf dissoziative Adsorption von Sauerstoff hin. Der Einfluß von  $T$  und  $\eta$  auf  $m$  gibt einen Hinweis auf die mögliche Koexistenz verschiedener adsorbierter Spezies an der Elektrode.
- Für den entropischen Anteil  $\alpha^s$  des Durchtrittsfaktors werden teilweise negative Werte gefunden, die den enthalpischen Anteil  $\alpha^H$  zum Teil kompensieren. Für diese Verhalten lassen sich mehrere Erklärungen finden.
- Die Bestimmung von  $n \cdot \alpha$  auf zwei unabhängigen Wegen führt zu einer guten Übereinstimmung der ermittelten Werte. Der Einfluß des entropischen Anteils  $\alpha^s$  ist im Vergleich mit den aus den Strom/Spannungskurven ermittelten Werten im Rahmen der Meßgenauigkeit genau wiederzufinden. Aufgrund der komplexen Form der Potentialabhängigkeit von  $E_a$  und  $\log A$  ist nur in bestimmten Fällen eine Analyse dieser Parameter nach den beschriebenen Verfahren sinnvoll.

Das Ziel der Entwicklung einer Kathode mit deutlich verringerter Aktivierungsenergie, die für den Einsatz bei niedrigeren Betriebstemperaturen geeignet ist, wurde erreicht. Die Beschichtung des Elektrolyten mit feinverteilten Palladiumpartikeln zeigte den gewünschten Effekt und verbessert die Stromdichte um bis zu mehr als einer Größenordnung. Die weitere verfahrenstechnische Optimierung des Beschichtungsverfahrens sollte die Wirkung der Katalysatorbeschichtung noch erhöhen können. Selbst eine bereits stark optimierte LSM-Elektrode, die bereits hohe Stromdichten liefert, erfährt durch den Zusatz einer Palladiumschicht eine weitere, wesentliche Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Für kobalthaltige Proben konnte dies nicht bestätigt werden, diese Elektroden zeigen aber eine unbefriedigende



## 5. Ergebnisse der Impedanzmessungen an SOFC-Kathoden

Das vorige Kapitel stellte die Analyse der für die Gesamtreaktion bestimmbar Parameter dar und gab erste Hinweise auf einzelne Charakteristika der Reaktion. Oft wurden Hinweise auf komplexe, aus mehreren Schritten bestehende Prozesse gefunden. Wie in Kapitel 2 beschrieben, bietet die Impedanzspektroskopie die Möglichkeit, unterschiedlich schnelle, nebeneinander ablaufende elektrochemische Prozesse zu trennen. Die Auflösung der einzelnen Zeitkonstanten ist, insbesondere wenn diese nicht deutlich getrennt sind, nur mit Hilfe aufwendiger Simulationsverfahren möglich. Dabei wird anhand der gemessenen Spektren ein Ersatzschaltbild aus elektronischen Bauteilen erstellt und zur Simulation verwendet. Durch das Rechenverfahren mit dem Programm *Equivalent Circuit* von B. A. Boukamp [50, 51] wird anhand von Startwerten durch Variation der Werte der einzelnen Bauteile die Kurvenform des simulierten an das gemessene Spektrum angeglichen. Dabei kann die perfekte Nachbildung der Meßwerte nicht der entscheidende Faktor sein, um die Entscheidung für ein Ersatzschaltbild zu treffen. Wesentlich ist vielmehr zum einen die physikalisch-chemische Plausibilität des durch das Ersatzschaltbild symbolisierten Modells der untersuchten Reaktion, zum anderen die Anwendbarkeit des gleichen Modells auf die gesamte Meßreihe. Aus der zu bestimmenden Abhängigkeit der Elemente dieses Ersatzschaltbildes von den experimentell zugänglichen Parametern lassen sich die verwendeten Modelle überprüfen und Schlüsse auf den durch diese Bauteile simulierten Prozeß ziehen.

Die Auseinandersetzung über die Philosophie bezüglich des Vorgehens bei der Simulation von Impedanzdaten beschäftigt die namhaften Anwender dieser Meßmethode seit vielen Jahren. So wird auch häufig die, der hier angewendeten Vorgehensweise widersprechende Ansicht vertreten, daß die optimale Anpassung der Simulation an die Meßwerte das entscheidende Kriterium sein muß. In der Realität erfordert ein solches Vorgehen aber Ersatzschaltbilder mit einer größeren Anzahl zusätzlicher Bauteile, was dann Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Bauteile zu einzelnen Prozessen nach sich zieht.

### 5.1 Zur Auswertung verwendetes Ersatzschaltbild

Die an SOFC-Kathoden gemessenen Impedanzspektren haben in der Nyquist-Darstellung in der Regel die Form eines flachgedrückten Halbkreises, unter dem sich drei Zeitkonstanten verbergen. Diese werden in der Darstellung als Bode-Plot, besonders bei der Betrachtung des Phasenwinkels  $\varphi$ , deutlicher, hier durch die ausgefüllten Meßpunkte angedeutet. Es werden

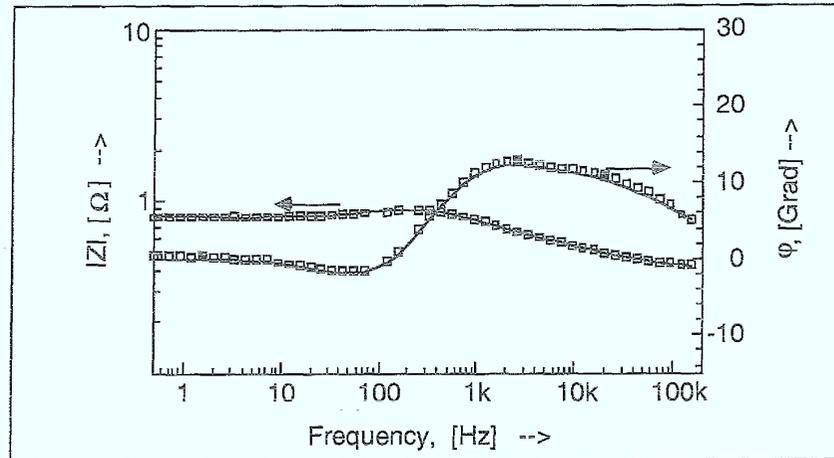


Abb.5.1.2: Bode-Plot eines typischen Impedanzspektrums einer  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ +Pd-Kathode,  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = -150\text{ mV}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10\text{ kPa}$

Im Vergleich erkennt man zwei unterschiedliche Phänomene: Zum einen sind die Werte für den Widerstand der Kathode mit Palladium um etwa eine Größenordnung geringer, zum anderen sind die Werte für  $\tau$  größer:  $\tau_1 = 20000/\text{s}$ ,  $\tau_2 = 2000/\text{s}$  und  $\tau_3$  im Bereich von über  $1/\text{s}$ . Dies wird durch die deutliche Vergrößerung der Werte für die kapazitiven Elemente des Ersatzschaltbildes (Abb. 5.1.3) verursacht, die die geringeren Werte für die Widerstände überkompensieren.

Die Simulation der Spektren ergab unter Berücksichtigung der in Kapitel 2 beschriebenen Ergebnisse aus der Literatur sowie der Annahme mehrerer aufeinanderfolgender Reaktionsschritte ein Ersatzschaltbild (Abb. 5.1.3) als Modell, mit dem sich für alle Proben eine Simulation mit Fehlern deutlich unter 1% mittlerer Abweichung durchführen läßt.

1. Introduction  
 The purpose of this study is to investigate the effects of a new teaching method on student performance. The study is designed to compare the results of students who have been taught using the traditional method with those of students who have been taught using the new method. The study is a quantitative study and will use a randomized controlled trial design. The study will be conducted in a classroom setting and will involve a sample of 100 students. The study will be conducted over a period of 12 weeks. The study will be conducted in a classroom setting and will involve a sample of 100 students. The study will be conducted over a period of 12 weeks.

2. Methodology  
 The study is a quantitative study and will use a randomized controlled trial design. The study will be conducted in a classroom setting and will involve a sample of 100 students. The study will be conducted over a period of 12 weeks. The study will be conducted in a classroom setting and will involve a sample of 100 students. The study will be conducted over a period of 12 weeks.

3. Results  
 The results of the study show that the new teaching method had a significant positive effect on student performance. The students who were taught using the new method performed significantly better than the students who were taught using the traditional method. The results of the study show that the new teaching method had a significant positive effect on student performance. The students who were taught using the new method performed significantly better than the students who were taught using the traditional method.

4. Conclusion  
 The study concludes that the new teaching method is more effective than the traditional method. The study concludes that the new teaching method is more effective than the traditional method. The study concludes that the new teaching method is more effective than the traditional method.

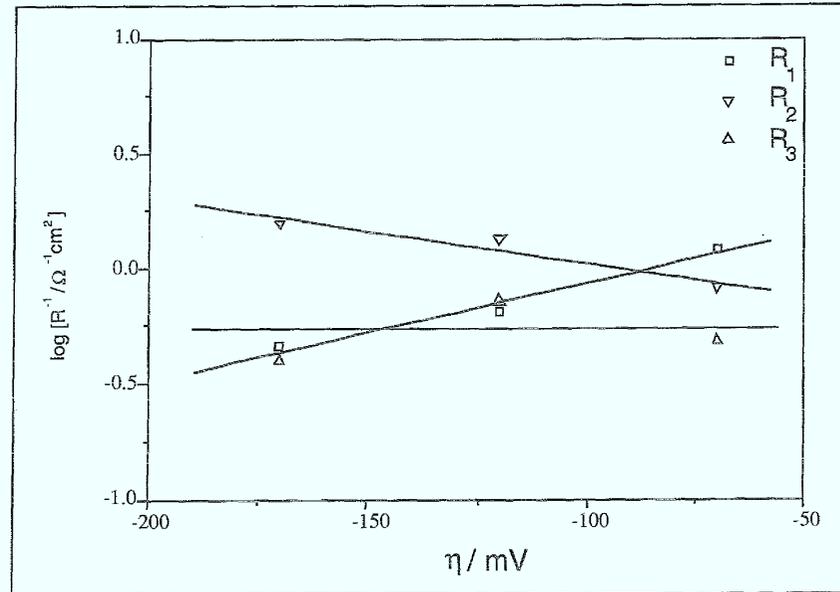


Abb.5.2.1.1: Potentialabhängigkeit der Widerstände von  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ ,  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 30\text{kPa}$

Die logarithmische Auftragung der Widerstände im Bereich kathodischer Überspannungen von -70 bis -170 mV ergibt für die  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathode mit und ohne Palladium-Zusatz folgende Steigungen:

Tabelle 5.2.1: Potentialabhängigkeit der Widerstände [mV/Dekade], $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , $p_{\text{O}_2} = 30 \text{ kPa}$			
Kathodenmaterial	$R_1$	$R_2$	$R_3$
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$	-234	352	~0
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3+\text{Pd}$	~0	-217	294

Das Verhalten der beiden Kathoden ist deutlich unterschiedlich: Die LSM-Kathode zeigt für  $R_1$  einen exponentiellen Abfall mit steigender negativer Überspannung. Dies deutet auf einen mit einer Ladungsübertragung korrelierten Schritt hin.  $R_2$  dagegen steigt mit negativer Überspannung exponentiell an. Dieses Verhalten kann mit einem massentransportkontrollierten Reaktionsschritt erklärt werden.  $R_3$  zeigt keine ausgeprägte Potentialabhängigkeit, obwohl sowohl  $E_3$  als auch  $\log A$  (Tabelle 5.2.2) deutlich potentialabhängig sind. Die Zugabe von Palladium verändert das Verhalten der Elektrode deutlich:  $R_1$  zeigt keine merkliche



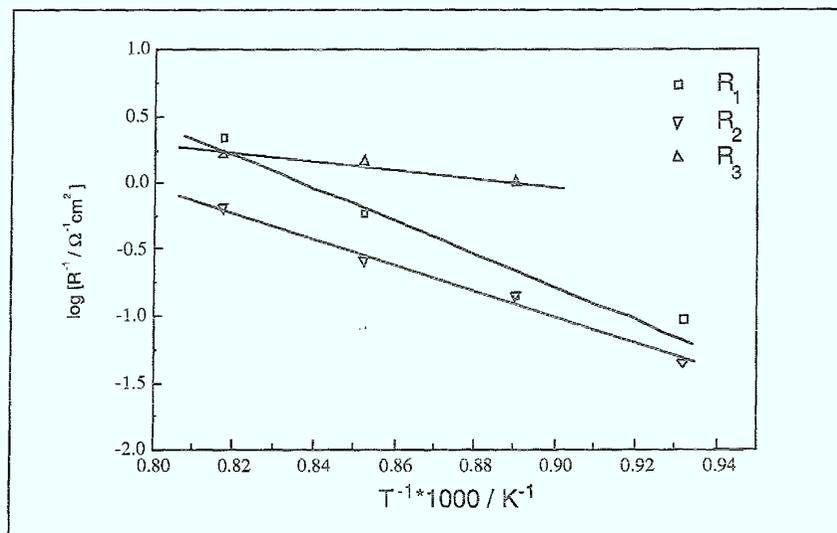


Abb.5.2.2: Arrhenius-Auftragung für  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ ,  $\eta = -170\text{mV}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 30\text{kPa}$

Die folgenden Tabellen 5.2.2 - 5.2.4 fassen die aus verschiedenen Auftragungen erhaltenen Ergebnisse zusammen:

$\eta$ [mV]	$\log A (R_1)$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_a (R_1)$ [kJ/mol]	$\log A (R_2)$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_a (R_2)$ [kJ/mol]	$\log A (R_3)$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_a (R_3)$ [kJ/mol]
-170	10.4	237	7.9	189	2.6	56
-120	7.9	182	8.5	200	6.2	144
-70	6.4	150	8.6	201	9.1	209

Man erkennt die aus den Strom-Spannungskurven erwarteten, hohen Werte für  $E_a$  und  $\log A$  für die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$ . Im Bereich hoher Überspannung sind die Werte für  $R_3$  deutlich geringer. Der Einfluß der Überspannung auf die Widerstände ist unterschiedlich: Für  $R_1$  nehmen  $E_a$  und  $\log A$  mit steigender negativer Überspannung stark zu. Dies widerspricht der Erwartung eines ladungsdurchtrittskontrollierten Reaktionsschritts aus der Auswertung der Potentialabhängigkeit.  $R_2$  zeigt einen kleinen Abfall für  $E_a$  und  $\log A$  mit steigender Überspannung, die Steigung  $dE_a/d|\eta|$  beträgt etwa  $-100\text{ kJ/mol V}$ . Dieses Ergebnis würde man für einen Ladungstransfer mit  $dE_a/d|\eta| = \alpha nF$  (z. B.  $\alpha = 0.5$ ,  $n = 2$ ) erwarten.  $R_3$  zeigt

The following table shows the results of the experiment. The first column shows the number of trials, the second column shows the number of correct responses, and the third column shows the percentage of correct responses.

Number of trials	Number of correct responses	Percentage of correct responses
10	8	80%
20	15	75%
30	22	73%
40	28	70%
50	35	70%
60	42	70%
70	48	69%
80	55	69%
90	62	69%
100	68	68%

As can be seen from the table, the percentage of correct responses remains relatively constant, around 70%, across all trial numbers. This suggests that the subjects are able to maintain a consistent level of performance throughout the experiment.

The results of this experiment are consistent with the theory of the...

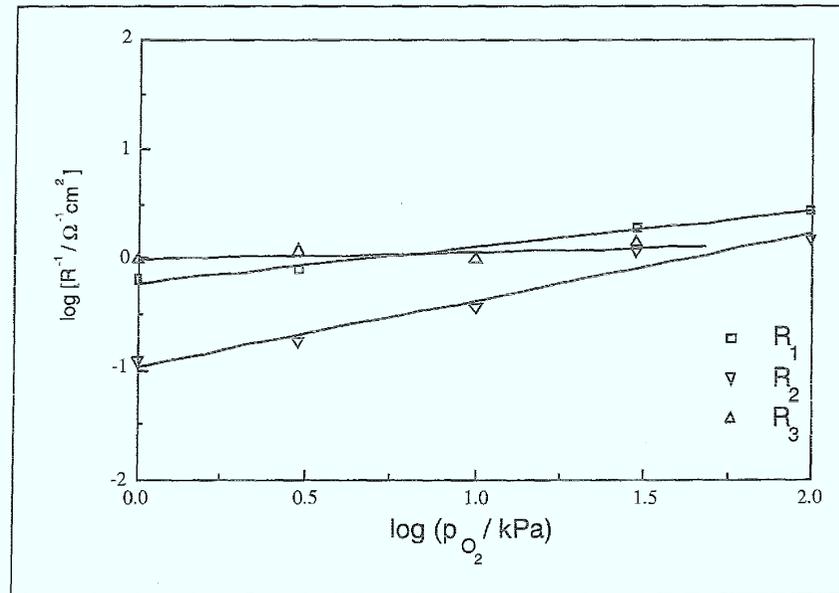


Abb.5.2.3: Partialdruckabhängigkeit der an  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$  bestimmten Widerstände,  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta = -161 \text{ mV}$  vs Pt/Luft

Die aus den entsprechenden Auftragungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.2.5 zusammengefaßt:

Kathodenmaterial	m ( $R_1$ )	m ( $R_2$ )	m ( $R_3$ )
$\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	0.17	0.47	-
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3$	0.33	0.6	0
$\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{MnO}_3 + \text{Pd}$	0	0.41	0.34

Alle untersuchten Elektroden zeigen für die vom Partialdruck abhängigen Widerstände scheinbare Reaktionsordnungen im Bereich von 0.2 - 0.6. Dies deutet auf dissoziative Adsorption des Sauerstoffs hin. Die Kathoden ohne Katalysator zeigen qualitativ das gleiche Verhalten, während die Zugabe von Palladium das Verhalten der Elektrode deutlich verändert. Man kann wiederum Hinweise auf die Verschiebung der Zeitkonstanten finden:  $R_1$  für die Kathoden ohne Katalysator entspricht  $R_2$  für LSM + Pd,  $R_2$  analog dazu  $R_3$ .

1.  $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3} = -\frac{2}{x^3}$

2.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2) = \frac{1}{x^2} \cdot 2x = \frac{2}{x}$   
 3.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + 1) = \frac{1}{x^2 + 1} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 + 1}$   
 4.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - 1) = \frac{1}{x^2 - 1} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 - 1}$   
 5.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + x + 1) = \frac{1}{x^2 + x + 1} \cdot (2x + 1) = \frac{2x + 1}{x^2 + x + 1}$   
 6.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - x + 1) = \frac{1}{x^2 - x + 1} \cdot (2x - 1) = \frac{2x - 1}{x^2 - x + 1}$   
 7.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + 2x + 1) = \frac{1}{x^2 + 2x + 1} \cdot (2x + 2) = \frac{2x + 2}{x^2 + 2x + 1}$   
 8.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - 2x + 1) = \frac{1}{x^2 - 2x + 1} \cdot (2x - 2) = \frac{2x - 2}{x^2 - 2x + 1}$   
 9.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + 1) = \frac{1}{x^2 + 1} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 + 1}$   
 10.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - 1) = \frac{1}{x^2 - 1} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 - 1}$   
 11.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + x + 1) = \frac{1}{x^2 + x + 1} \cdot (2x + 1) = \frac{2x + 1}{x^2 + x + 1}$   
 12.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - x + 1) = \frac{1}{x^2 - x + 1} \cdot (2x - 1) = \frac{2x - 1}{x^2 - x + 1}$   
 13.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + 2x + 1) = \frac{1}{x^2 + 2x + 1} \cdot (2x + 2) = \frac{2x + 2}{x^2 + 2x + 1}$   
 14.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - 2x + 1) = \frac{1}{x^2 - 2x + 1} \cdot (2x - 2) = \frac{2x - 2}{x^2 - 2x + 1}$   
 15.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + 1) = \frac{1}{x^2 + 1} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 + 1}$   
 16.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - 1) = \frac{1}{x^2 - 1} \cdot 2x = \frac{2x}{x^2 - 1}$   
 17.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + x + 1) = \frac{1}{x^2 + x + 1} \cdot (2x + 1) = \frac{2x + 1}{x^2 + x + 1}$   
 18.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - x + 1) = \frac{1}{x^2 - x + 1} \cdot (2x - 1) = \frac{2x - 1}{x^2 - x + 1}$   
 19.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 + 2x + 1) = \frac{1}{x^2 + 2x + 1} \cdot (2x + 2) = \frac{2x + 2}{x^2 + 2x + 1}$   
 20.  $\frac{d}{dx} \ln(x^2 - 2x + 1) = \frac{1}{x^2 - 2x + 1} \cdot (2x - 2) = \frac{2x - 2}{x^2 - 2x + 1}$

Die Auswertung der Impedanzspektren führt zu dem Schluß, daß eine Zuordnung der beobachteten Zeitkonstanten zu einzelnen Elementarprozessen im Gegensatz zu anderen in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen [26] hier nicht möglich ist. Eine so eindeutige Zuordnung findet sich allerdings auch nicht mehr in neueren Veröffentlichungen dieser Autoren [58]. Übereinstimmend sind aber stets drei Zeitkonstanten beobachtet worden.

Gleichwohl ist der Einfluß von Palladium als Katalysator auf die Zeitkonstanten deutlich festzustellen. Er ist bei der Untersuchung aller experimentell zugänglichen Parameter zu finden. Die Verringerung der Werte für die Widerstände wird durch eine stärkere Erhöhung der Werte für die CPE's überkompensiert und führt so zu einer Vergrößerung der beobachteten Zeitkonstanten. Wenn man die Werte für die CPE's mit Pseudokapazitäten adsorbierter Sauerstoffspezies auf der Kathodenoberfläche korreliert, so führt das zu dem Schluß, daß entweder die aktive Oberfläche oder der Bedeckungsgrad mit aktiven Spezies größer wird, wenn man Palladium zusetzt. Deutlich wird auch, daß die Zeitkonstante mit dem größten Widerstand von der Palladium-Katalyse profitiert. Das läßt den Schluß zu, daß auch der bestimmende Schritt der Reaktion durch die Zugabe von Palladium katalysiert wird.

Die beobachteten Zeitkonstanten sind offenbar mit komplexen Anteilen des Reaktionsmechanismus verknüpft. Vorstellbar wäre eine Korrelation über adsorbierte Spezies. In diesem Fall wären jeweils mindestens zwei Reaktionsschritte zu beobachten, Bildung und Verbrauch der Spezies entsprechend, bei möglichen, parallelen Reaktionswegen noch entsprechend mehr. In einem solchen Fall wäre die klassische Analyse nach einzelnen Reaktionsschritten nicht mehr ohne weiteres möglich. Eine weitere Folgerung ist dennoch möglich: Die Reaktion des Sauerstoffs erfolgt über dissoziative Adsorption. Dies geht aus den gemessenen Werten für die scheinbare elektrochemische Reaktionsordnung  $m$  hervor. Es wurden für Partialdruck-abhängige Zeitkonstanten stets Werte im Bereich von 0.2 - 0.6 gefunden.

Folgende Einschränkungen bezüglich eines möglichen Reaktionsmechanismus können jedoch gemacht werden:

- Man findet Zeitkonstanten, die keiner Ladungsdurchtrittsreaktion zugeordnet werden können. Daher sollten auch nicht-elektrochemische Reaktionsschritte berücksichtigt werden.
- Wie bei den quasistationären Messungen finden sich vornehmlich Partialdruckabhängigkeiten, die auf atomar adsorbierten Sauerstoff hinweisen.



## 6. Untersuchungen am System Au/YSZ-Einkristall

Aus der Analyse der Strom/Spannungs- und Impedanzmessungen (Kap. 4/%) allein ist es nicht möglich, den Ablauf der Reduktion des Sauerstoffs an SOFC-Elektroden abschließend aufzuklären, die Ergebnisse lassen keine endgültige Aussage über einen Mechanismus zu. Die Zuordnung einzelner Phänomene ist nicht eindeutig möglich. Deshalb wurde ein neuer Ansatz gewählt: Durch die Vereinfachung des untersuchten Systems und die Konzentration auf einzelne Phänomene sollen diese aufgeklärt werden, um danach an den komplexeren Elektroden leichter zugeordnet werden zu können. Dazu wurde ein besser definiertes, einfacheres System aus orientierten YSZ Einkristallen als Elektrolyt und massiven Goldtropfen als blockierende Elektrode entwickelt. So sollte das Verhalten der elektrochemischen Doppelschicht an Festelektrolyten untersucht werden. Die Ermittlung des Verhaltens der Doppelschichtkapazität ist auch deswegen von Interesse, da für später beschriebene Simulationsverfahren (siehe Kapitel 8) das Verhalten der Doppelschichtkapazität zu den Startbedingungen gehört. Gold wurde als Elektrodenmaterial wegen seiner chemischen Stabilität ausgewählt, außerdem lösen sich keine oder nur extrem geringe Gasmengen, so daß keine Diffusionseffekte durch das Material hindurch zu erwarten waren. Die Verwendung von Gold als Elektrodenmaterial mit seinem Schmelzpunkt  $T_1$  von 1064,4°C erlaubte zusätzlich eine Veränderung des Aggregatzustands der Elektrode (fest  $\leftrightarrow$  flüssig).

### 6.1 Theorie der elektrochemischen Doppelschicht an Festelektrolyten

Für die elektrochemische Doppelschicht an Festelektrolyten existieren in der Literatur verschiedene Modelle für die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, die die Besonderheiten dieser Systeme berücksichtigen. Die Arbeiten von J. R. Macdonald et al [59] und V. N. Chebotin et al. [60-62] werden im folgenden detaillierter dargestellt. In Anlehnung an die Verhältnisse an festen Elektroden in flüssigen Elektrolyten schlagen J. R. Macdonald et al. [59] das folgende Modell vor (Abb.: 6.1.1):

Zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten befinden sich eine innere und eine äußere Helmholtzschicht. Dabei verläuft die Inner Helmholtz Plane (IHP) durch die Ladungsschwerpunkte von Ionen auf Oberflächenfehlstellen. Die erste Kristallage im Elektrolyten bildet die Outer Helmholtz Plane (OHP). Eine diffuse Doppelschicht und die Änderung der Oberflächenladung mit der entsprechenden Adsorptionskapazität  $C_A$  sind ebenfalls im Modell enthalten.

1.  $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$

2.  $\frac{1}{x^3} = x^{-3}$

3.  $\frac{1}{x^4} = x^{-4}$

4.  $\frac{1}{x^5} = x^{-5}$

5.  $\frac{1}{x^6} = x^{-6}$

6.  $\frac{1}{x^7} = x^{-7}$

7.  $\frac{1}{x^8} = x^{-8}$

8.  $\frac{1}{x^9} = x^{-9}$

9.  $\frac{1}{x^{10}} = x^{-10}$

10.  $\frac{1}{x^{11}} = x^{-11}$

11.  $\frac{1}{x^{12}} = x^{-12}$

12.  $\frac{1}{x^{13}} = x^{-13}$

13.  $\frac{1}{x^{14}} = x^{-14}$

14.  $\frac{1}{x^{15}} = x^{-15}$

15.  $\frac{1}{x^{16}} = x^{-16}$

16.  $\frac{1}{x^{17}} = x^{-17}$

17.  $\frac{1}{x^{18}} = x^{-18}$

18.  $\frac{1}{x^{19}} = x^{-19}$

Die mathematische Analyse führt zu folgendem Zusammenhang:

$$C_D = \frac{1 + (\lambda_\gamma + C_{do})C_A}{1 + (\lambda_\beta + \lambda_\gamma)C_{do} + \lambda_\beta(1 + \lambda_\gamma C_{do})C_A} \quad (6.6)$$

mit  $\lambda_\beta = C_\beta^{-1} \equiv \frac{C_\epsilon}{C_\beta}$  und  $\lambda_\gamma = C_\gamma^{-1} \equiv \frac{C_d}{C_\gamma}$

Daraus kann man das folgende Ersatzschaltbild ableiten:

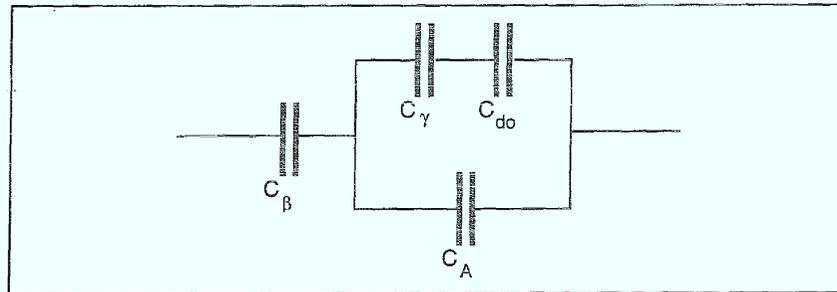


Abb.6.1.2: Ersatzschaltbild für die differentielle Doppelschichtkapazität nach Macdonald

An ausgesuchten Systemen lassen sich einzelne dieser Kapazitäten bestimmen. So werden die Werte von  $C_\beta = 15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  ( $\epsilon_\beta = 3$ ,  $\beta = 176 \text{ nm}$ ) und  $C_\gamma = 8.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  ( $\epsilon_\gamma = 3$ ,  $\gamma = 307 \text{ nm}$ ) für AgCl angegeben. Nach Macdonald et al. ist  $C_{do} \gg C_\beta, C_\gamma$ , so daß der diffuse Anteil die Gesamtkapazität nicht beeinflußt. Für den Fall einer blockierenden Elektrode wird  $C_A \ll C_\gamma$  angenommen, daraus folgt  $C_D \approx 1/(C_\beta^{-1} + C_\gamma^{-1})$ . Die Adsorptionskapazität  $C_A$  ist erst beim Auftreten einer Reaktion an der Grenzfläche von Bedeutung. In diesem Fall kann  $C_\beta$  mit einem parallel geschalteten Reaktionswiderstand für Gleichstrom kurzgeschlossen werden.  $C_A$  kann unter diesen Bedingungen für  $C_A \gg C_\gamma$  für die Kapazität bestimmend werden,  $C_D \approx C_A$ . In diesem Fall ist die beobachtete Doppelschichtkapazität potentialabhängig und kann sehr hohe Werte von über  $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  annehmen. Dies gilt jedoch nicht für eine ideal blockierende Elektrode, hier kann  $C_\beta$  nicht kurzgeschlossen werden.

Insgesamt zeigen die Berechnungen eine starke Abhängigkeit sowohl der Temperatur- als auch der Potentialabhängigkeit von  $C_D$  von  $\Gamma_{\text{max}}$ , der Zahl der maximal besetzbaren Oberflächenplätze für Ionen. Große Werte für  $\Gamma_{\text{max}}$  ergeben große  $C_A$ , was  $C_D$  fast temperaturunabhängig macht, bei kleinem  $\Gamma_{\text{max}}$  nimmt  $\log C_D$  linear mit  $1/T$  ab.

V. N. Chebotin et al. [60-62] haben ein anderes Modell für den Fall der Doppelschichtkapazität von Ionenleitern aufgestellt. Es beruht auf der Annahme einer intrinsischen Differenz zwischen



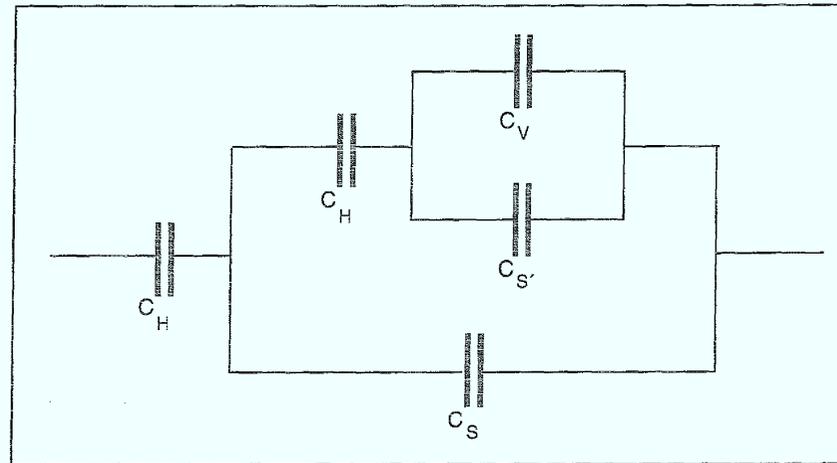


Abb.6.1.5: Ersatzschaltbild für die Doppelschichtkapazität nach Chebotin, zwei Oberflächenschichten

$C_H$  steht hier für die Helmholtz-Kapazität,  $C_V$  für die diffuse Doppelschichtkapazität und  $C_S$  sowie  $C_{S'}$  für die Kapazitäten der Oberflächenschichten.

Die Arbeit von Chebotin et al. zeigt, daß  $C_S$  hauptsächlich von der Energie der intrinsischen Unordnung an der Oberfläche  $\Delta w_i$  abhängt. Diese Energie läßt sich wie die Energie der intrinsischen Unordnung innerhalb eines Ionenkristalls behandeln. Für eine stark ungeordnete Oberfläche,  $\Delta w_i \gg kT$  ergibt sich für  $C_{S,i}$  näherungsweise:

$$C_{S,i} = \frac{\lambda q_i^2 N_i K_i}{kT} \operatorname{ch} \frac{q_i (\Phi_s - \Phi_i)}{kT} \quad (6.7)$$

mit  $K_i = \exp(-\Delta w_i/kT)$ ; dies ist die Konstante für die Bildung von Oberflächenfehlstellen.  $C_S$  sollte demnach mit  $1/T$  exponentiell abfallen. Chebotin et al. berechnen eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit mit einem Minimum.

Für Sauerstoffionenleiter läßt sich diese Gleichung vereinfachen, indem man nur die Sauerstoffanionen ( $i=2$ ) an der Oberfläche und den Anteil der  $Y^{3+}$ -Ionen mit einem Parameter  $\alpha \sim c_{s,3}$  berücksichtigt:

$$C_S = \frac{\lambda q_2^2 N_2 K_2}{\alpha kT} \operatorname{ch} \frac{q_2 (\Phi_s - \Phi_2)}{\alpha kT} \quad (6.8)$$

Es werden experimentelle Daten für das System Ag/YSZ genannt. Diese ergeben für die hochfrequente (100kHz-1MHz), frequenzunabhängige Kapazität ein Verhalten, das dem eben

Handwritten text at the top of the page, possibly a header or title.

Main body of handwritten text, consisting of several lines of cursive script.

Second section of handwritten text, appearing as a distinct paragraph.

Final section of handwritten text at the bottom of the page.

Vertical text on the right margin, possibly a page number or reference.

Ethanol abgetupft und dann eine dünne Goldschicht aufgesputtert. Untersuchungen der Oberfläche mit TRFA (totalreflektierende Röntgenfluoreszenz-Analyse) [66] hatten keine Verunreinigungen in einer durch die Behandlung mit üblichen Lösungsmitteln zu verringernden Konzentration ergeben. Auf dieser wurde ein Stück Goldband (99,9%, Heraeus) mit der Platinzuleitung fixiert. Dazu wurde ein Goldband um den Platindraht gewickelt und dieser mit einem eingekerbten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ring auf dem Einkristall aufgeklebt (Ceramabond 506, TE-Klebertechnik). Als Referenzelektrode wurde ein um den Einkristall herum festgeklebter und mit Pt-Paste zusätzlich kontaktierter Platindraht verwendet. Als Gegenelektrode diente ein mit Platinpaste aufgeklebtes Platinnetz. Alle Zuleitungen bestanden aus Platindrähten. Für die Betriebssicherheit des Aufbaus war ein Mindestdurchmesser der Zuleitungen von 0,5 mm sowie das Fehlen von Knickstellen im Bereich des Goldtropfens erforderlich. Den Aufbau der Meßzelle zeigt schematisch die Abbildung 6.2.1. Er erlaubte Messungen an einer Probe über mehrere Tage ohne Kontaktverlust.

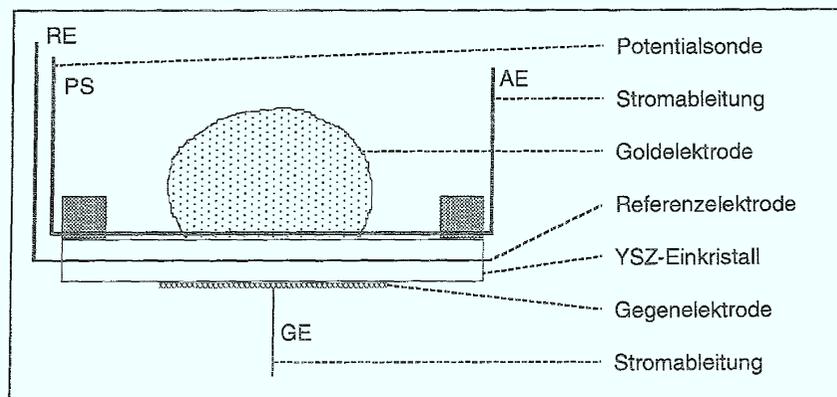


Abb.6.2.1: Aufbau der Meßanordnung zur Messung von Grenzflächeneigenschaften

Die Proben, an denen Impedanzmessungen während des Phasenübergangs durchgeführt wurden, zeigten eine charakteristische Textur der Oberfläche des Goldtropfens. Die Untersuchung der Oberfläche nach der Erstarrung unter Wechselfeldanregung mit einem Lichtmikroskop (Abb. 6.2.2) zeigte eine wellenförmige Oberfläche. Das Aussehen erinnert an eine in starke Resonanzschwingungen geratene Flüssigkeit.

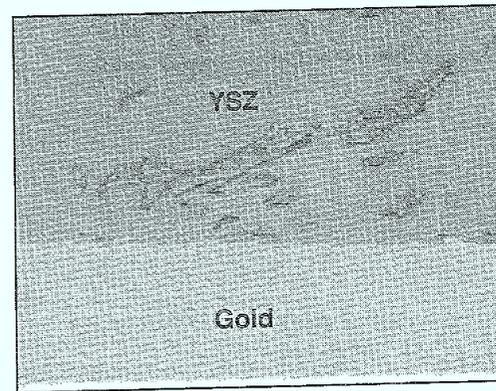


Abb.6.2.3: Querschliff der Grenzfläche Au/YSZ, 1000fache Vergrößerung

Legierungsbildung zwischen Gold und Platin kann aus dem Phasendiagramm (Abb.: 6.2.4) des Systems weitestgehend ausgeschlossen werden, da sich im überstrichenen Temperaturbereich maximal 4% Platin im Gold unter Bildung einer festen Lösung lösen. Für die flüssige Phase ist der Platin-Anteil noch geringer. Der entsprechende Bereich ist im Phasendiagramm des Systems Au/Pt (Abb. 6.2.4) markiert. Messungen bei höheren Temperaturen als 1090°C waren aus mehreren Gründen nicht sinnvoll durchführbar: Zum einen war in diesem Bereich die Ofensteuerung wesentlich unpräziser, es konnten bei konstanter (?) Regleranzeige Schwankungen um mehrere °C an der Probe gemessen werden, zum anderen traten Veränderungen an der Grenzfläche auf, die zuverlässige Messergebnisse verhinderten. Offenbar erfolgt bei diesen Temperaturen eine Reaktion zwischen Gold und YSZ, was sich durch die Bildung einer weißen Schicht auf dem Elektrodenmaterial sowie durch eine deutliche Vergrößerung der gemessenen Widerstände bei Temperaturen über 1100°C beobachten ließ. Im während der Messungen überstrichenen Temperaturbereich blieben die Meßwerte über längere Zeiträume (>12h) weitgehend ( $Au_{\text{flüssig}}, \Delta = 15\%/12h$ ) oder völlig ( $Au_{\text{fest}}, \Delta = 1,5\%/12h$ ) konstant. Die Meßreihen wurden aber sicherheitshalber so geplant, daß der Temperaturbereich, in dem die Goldelektrode flüssig ist, nur so kurz wie möglich überstrichen wurde.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that this is crucial for ensuring the integrity of the financial statements and for providing a clear audit trail. The text also mentions that proper record-keeping is essential for identifying and correcting errors in a timely manner.

2. The second part of the document focuses on the role of internal controls in preventing fraud and misstatements. It highlights that a strong internal control system is necessary to ensure that all transactions are properly authorized and recorded. The text also notes that internal controls should be designed to provide reasonable assurance of the reliability of the financial reporting process.

3. The third part of the document discusses the importance of transparency and disclosure in financial reporting. It states that providing clear and concise information about the company's financial performance and position is essential for investors and other stakeholders. The text also mentions that transparency is a key factor in building trust and confidence in the company's financial statements.

4. The final part of the document concludes by emphasizing the overall importance of high-quality financial reporting. It states that providing accurate and reliable information is essential for the company's success and for the confidence of its stakeholders. The text also mentions that high-quality financial reporting is a key indicator of a company's financial health and performance.

Page 1 of 1

12/31/2023

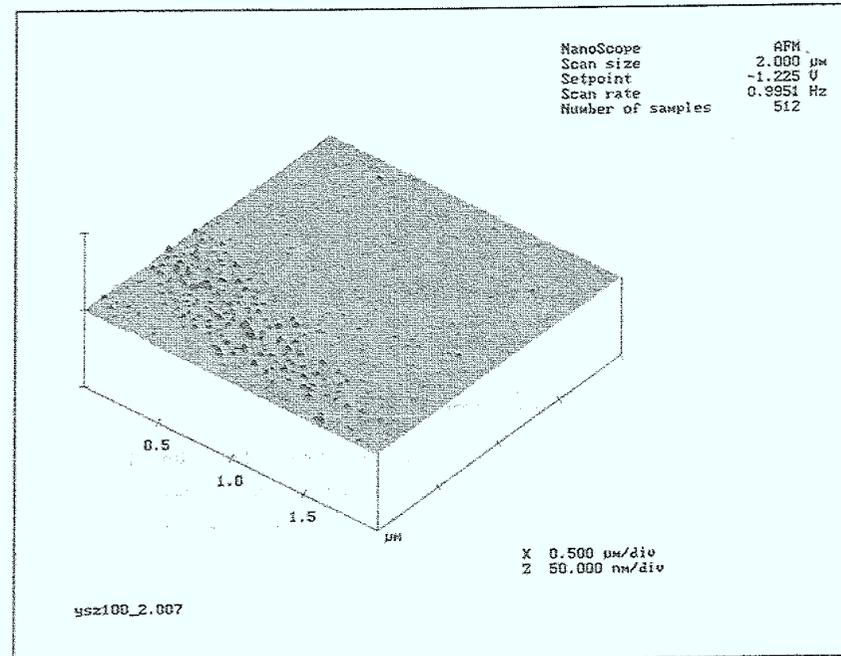


Abb.6.2.5: AFM-Aufnahme eines YSZ (100)-Einkristall

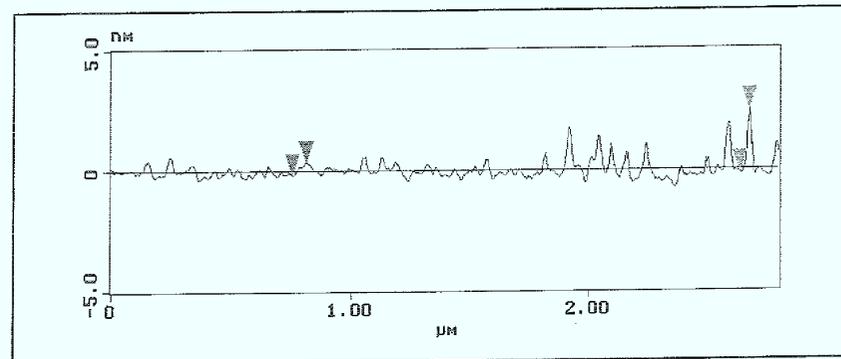


Abb.6.2.6: Höhenprofil der AFM-Aufnahme

Man erkennt eine weitgehend glatte Oberfläche, die einen streifenförmigen Bereich größerer Rauigkeit aufweist. Die Ursache dafür ist nicht eindeutig zu bestimmen, eventuell handelt es sich um nicht restlos polierte Stellen.



Man erkennt unmittelbar, daß mehrere Zeitkonstanten vorhanden sind, ein komplexeres Verhalten als zunächst erwartet. Dieses Verhalten ließ sich nach einer sorgfältigen Analyse der Probenvorbereitung und der verwendeten Materialien nicht auf Artefakte oder Verunreinigungen zurückführen, sondern stammte eindeutig vom gemessenen System Au/YSZ. Eine genaue Analyse der gemessenen Spektren führte zu drei Zeitkonstanten, die sich über alle Temperaturbereiche hinweg finden ließen. Die einfache Serienschaltung der Elemente, wie sie sich für die Analyse der Impedanzspektren der Sauerstoffreduktion an SOFC-Kathoden als sinnvoll erwiesen hatte, führte in diesem Fall, insbesondere unter Berücksichtigung der in Abschnitt 6.1 bereits beschriebenen Modelle für die Prozesse unter der Annahme mehrerer, seriell ablaufender Prozesse an der Grenzfläche, nicht zu sinnvollen Abhängigkeiten der durch die Simulation ermittelten Parameter. Die Auslegung des Meßaufbaus auf die Untersuchung eines einzelnen Phänomens aus der gesamten Reaktionsfolge erlaubt die genauere Auflösung von sonst nicht mehr auftrennbaren Teilprozessen. Für diesen Fall wurde ein Ersatzschaltbild entwickelt, das den parallelen Ablauf mehrerer Prozesse an der Grenzfläche berücksichtigt, für die gesamten Meßreihen anwendbar war sowie sinnvolle Abhängigkeiten der einzelnen Bauteile von den experimentellen Parametern lieferte.

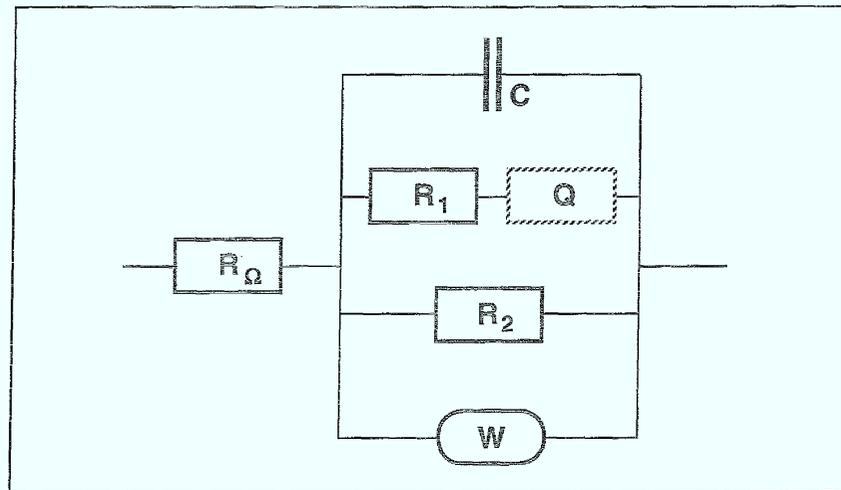


Abb.6.3.2: Ersatzschaltbild zur Simulation der Impedanzspektren am System Au/YSZ

Hier ist  $R_\Omega$  der Elektrolytwiderstand,  $Q$  ein Constant Phase Element sowie  $W$  eine Warburg-Impedanz,  $R_1$  und  $R_2$  werden zunächst nicht konkret zugeordnet. Der Exponent  $n$  des CPE's  $Q$  hatte Werte zwischen 0.8 und 0.9. Die Verwendung einer Kapazität  $C$ , eines CPE's  $Q$  sowie der Warburg-Impedanz  $W$  in diesem Modell verringert die Freiheitsgrade für die Simulation,



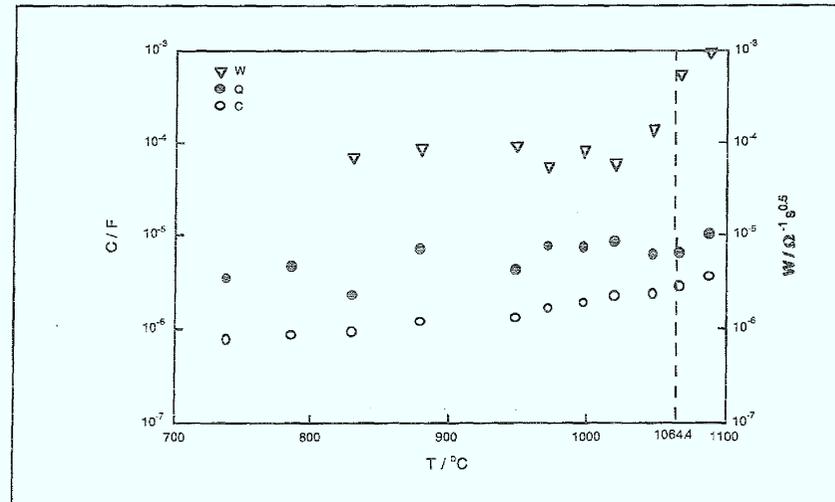


Abb.6.3.4: Temperaturabhängigkeit von C, Q und W, logarithmische Auftragung,  
 $\eta = -200\text{mV}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 50\text{kPa}$

Die Warburg-Impedanz W kann nur im Temperaturbereich über 800 °C ermittelt werden, bei tieferen Temperaturen kann sie nicht mehr angefitet werden. Zum zweiten ist auffällig, daß sich besonders im Temperaturbereich um den Schmelzpunkt des Goldes herum die Werte für W verändern, sie zeigen eine größere Temperaturabhängigkeit für die flüssige Elektrode. Das Verhalten der Elemente C und Q läßt sich anhand dieser Auftragung nicht so eindeutig beschreiben. Um das Grenzflächenverhalten in der Nähe des Schmelzpunkts und damit mögliche Änderungen des Verhaltens in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Goldelektrode genauer bestimmen zu können, wurde dieser Temperaturbereich mit höherer Auflösung untersucht. Dazu wurden hintereinander mehrere langsame Temperaturrampen ( $\Delta T = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) über den Schmelzpunkt hinweg abwechselnd aufwärts und abwärts durchgeführt. Abbildung 6.3.5 zeigt den Verlauf des Temperaturprogramms. Die kurzen Verweilzeiten von 4 Minuten an den Umkehrpunkten erlaubten dem System, die Temperaturen auch tatsächlich anzunehmen, da auch bei so langsamer Veränderung eine gewisse Verzögerung bei der Einstellung der Temperatur gegeben war. Das Steuergerät erlaubte die Programmierung von 8 Rampen, womit maximal 4 Zyklen auf- und abwärts möglich waren. Das Ende der Meßreihe lag stets im Bereich des festen Goldes, um eine möglichst lange Lebensdauer der Probe zu ermöglichen. Dabei wurden im Abstand von 2 Minuten kurze, etwa 50 Sekunden dauernde Impedanzspektren aufgenommen. Die Spektren wurden bei Open-Circuit-Bedingungen gemessen, die Temperaturdifferenz zwischen Anfang und Ende der Messung betrug weniger als 1°C.



Um die Meßzeit je Impedanzspektrum auf unter eine Minute zu begrenzen zu können, wurde im Vergleich zu den Messungen über einen größeren Temperaturbereich (siehe Abb. 6.3.1) ein kleinerer Frequenzbereich, 2.5 Hz - 250 kHz gegenüber 0.2 Hz - 750 kHz sowie eine geringere Anzahl an Meßpunkten, 4/Dekade gegenüber 9/Dekade verwendet. Dies führt zu der beschriebenen Verringerung der Meßzeit von 30 Minuten auf unter 1 Minute. Die wesentlichen Charakteristika der Spektren bleiben dabei erhalten. Die Simulation ist zuverlässig möglich, wenn auch mit etwas größeren Fehlern behaftet (mittlerer Fehler der Anpassung im Bereich von 1% gegenüber 0.1%). Dies kann aber durch die mehrfache Wiederholung der Temperaturrampen ausgeglichen werden. Das Spektrum für festes Gold (Abb. 6.3.7) zeigt keine wesentlichen Unterschiede, nur bei genauer Analyse erkennt man etwas höhere Werte für  $|Z|$  und etwas größere Zeitkonstanten. Die genaue Auswertung der beobachteten Effekte kann über die Simulation der Spektren durchgeführt werden.

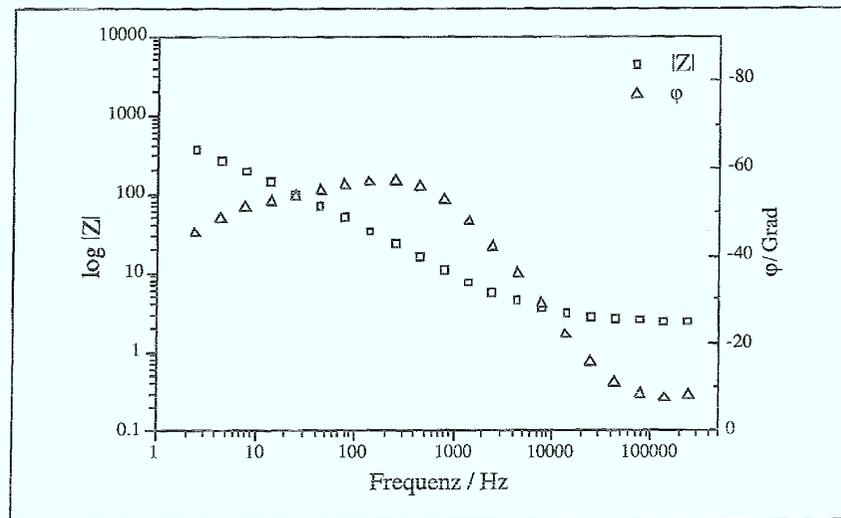


Abb.6.3.7: Bode-Auftragung der Impedanz,  $T = 1055 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$ , OCV



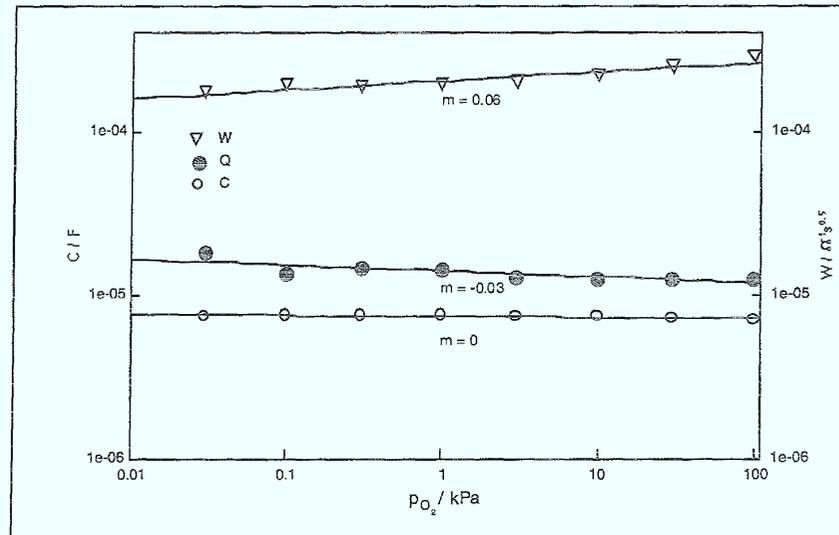


Abb.6.3.9: Auftragung der Partialdruckabhängigkeit von C, Q und W,  $T = 1055 \text{ }^\circ\text{C}$

Es ist keine merkliche Partialdruckabhängigkeit von Q und C sowie eine etwas deutlichere von W erkennbar. Die zuvor bereits beschriebene Beschränkung auf die Werte für  $p_{O_2} \geq 1 \text{ kPa}$  führt zu  $m = 0.13$ . Die entsprechenden Messungen wurden ebenfalls im Bereich der flüssigen Elektrode durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt: Abb. 6.3.10 zeigt für die Widerstände das gleiche Verhalten wie für die feste Elektrode, die Partialdruckabhängigkeit von  $R_2$  ist etwas deutlicher ausgeprägt. Genau das gleiche Verhalten zeigen C, Q und W, wobei hier der Einfluß des Aggregatzustands der Elektrode auf die Partialdruckabhängigkeit von W noch deutlich größer ist.



Die Auftragungen zeigen einen Einfluß der Variation des Partialdrucks nur auf die Elemente  $R_2$  und  $W$ .  $W$  ist im Bereich der flüssigen Elektrode deutlich stärker vom Partialdruck abhängig, während  $R_2$  etwa die gleichen Werte für  $m$  (0.30 gegen 0.31) zeigt. Die anderen Bauteile des Ersatzschaltbildes zeigen keine Beeinflussung durch den Partialdruck.

### 6.3.2 Potentialabhängigkeit der Elemente des Ersatzschaltbildes

Die Variation der Überspannung  $\eta$  ergab für die einzelnen Bauteile des Ersatzschaltbildes folgende Potentialabhängigkeit:

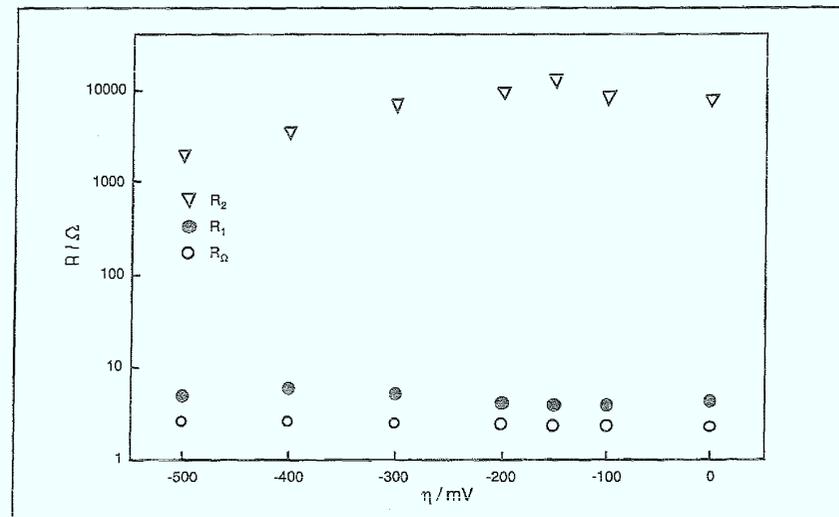


Abb.6.3.12: Potentialabhängigkeit der Widerstände  $R_\Omega$ ,  $R_1$  und  $R_2$ ,  $p_{O_2} = 10\text{kPa}$ ,  $T = 1080^\circ\text{C}$

Der Widerstand  $R_2$  nimmt bei logarithmischer Auftragung für  $\eta > 150\text{ mV}$  linear mit steigender negativer Überspannung ab, während die anderen Widerstände keine wesentliche Abhängigkeit von  $\eta$  zeigen. Die Auftragung von  $C$ ,  $Q$  und  $W$  zeigt Abb. 6.3.13. Hier erkennt man eine deutliche Potentialabhängigkeit von  $Q$  und  $W$ .  $Q$  wird für  $\eta > 150\text{ mV}$  mit steigender Überspannung größer,  $W$  wird mit steigender Überspannung kleiner. Dieses Verhalten findet sich auch bei verschiedenen Partialdrücken. Die Potentialabhängigkeit wurde über einen großen Temperaturbereich untersucht, die Ergebnisse für die potentialabhängigen Bauteile  $R_2$ ,  $C$ ,  $Q$  und  $W$  sind ab Abb. 6.3.14 dargestellt.



Dabei wird die Steigung  $\partial\eta/\partial R$  mit steigender Temperatur größer, wie es die Tafel-Gleichung (2.3) für den Fall  $\eta = f(\log|j|)$  vorhersagt. Die entsprechenden Geraden sind in der Abbildung zu erkennen. Das Verhalten für kleine Überspannungen ist dadurch zu erklären, daß in diesem Potentialbereich noch ein merklicher Einfluß der Rückreaktion beobachtet wird. Im Einzelnen ergeben sich die folgenden Werte für den b-Faktor:

Temperatur / °C	1090	1047	996	948	786
mV/Dekade	610	625	546	390	244

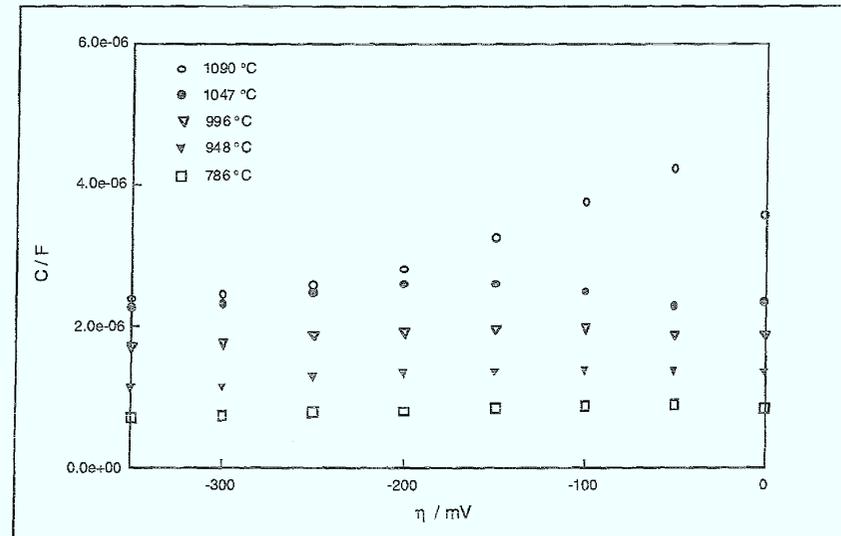


Abb.6.3.15: Potentialabhängigkeit von C für verschiedene Temperaturen,  $p_{O_2} = 50\text{kPa}$

Für die flüssige Elektrode beobachtet man ein Maximum für C bei -50 mV sowie einen Abfall bei steigender negativer Überspannung. Für die feste Elektrode ist ein so deutliches Verhalten nicht zu erkennen, die Kurven zeigen ein schwach ausgeprägtes Maximum im Bereich von -200 mV (1047 °C) bis -50 mV (786 °C). Bei größerer Überspannung zeigt sich ein leichter Abfall der Werte mit steigendem negativem Potential. Die nächste Abbildung 6.3.16 zeigt das Verhalten des CPE's. Für die flüssige Elektrode steigt der Wert in Richtung negativer Überspannungen an. Im Fall der festen Elektrode ist das Verhalten etwas unterschiedlich. Hier beobachtet man ein Minimum für  $\eta = -100$  bis  $-150$  mV mit ansteigenden Werten bei



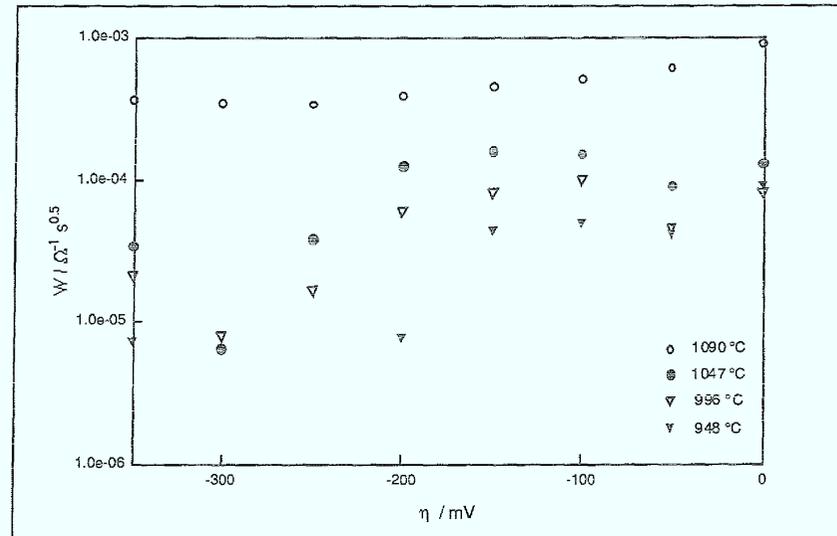


Abb.6.3.17: Potentialabhängigkeit von  $W$  für verschiedene Temperaturen,  $p_{O_2} = 50 \text{ kPa}$

### 6.3.3 Temperaturabhängigkeit der Elemente des Ersatzschaltbildes im Bereich des Schmelzpunkts der Elektrode

Das besonders für die Elemente  $R_2$  und  $W$  beobachtete Verhalten aufgrund der Veränderung des Aggregatzustandes der Elektrode gab Veranlassung, genauere Untersuchungen im Temperaturbereich des Schmelzpunkts der Elektrode durchzuführen. Dazu wurde das in Abschnitt 6.3.1 bereits beschriebene Verfahren mit langsam durchfahrenen Temperaturrampen und dabei durchgeführten Kurzzeit-Impedanzmessungen angewendet. Der Temperaturunterschied zwischen Anfang und Ende der einzelnen Messung betrug  $\leq 1^\circ\text{C}$ . Die Messungen wurden für verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke zwischen 0.1 und 100 kPa durchgeführt. Als Potential wurde jeweils das Gleichgewichtspotential (Open Circuit Voltage OCV) gewählt. In den Abbildungen ist der Schmelzpunkt von Gold jeweils durch die gestrichelte Linie markiert. Die Bilder enthalten Meßwerte aus jeweils drei Rampen, getrennt nach fallender bzw. steigender Temperatur. Diese Unterscheidung resultiert aus dem unterschiedlichen Verhalten für die Abkühl- bzw. Aufheizzyklen. Es ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen bei den Werten der Anpassung für die aufeinanderfolgenden Zyklen mit Ausnahme der Werte für  $Q$  bei  $p_{O_2} = 100 \text{ kPa}$ .

THE HISTORY OF THE  
CITY OF BOSTON

From the first settlement of the  
city in 1630 to the present time  
the city has grown from a small  
village to a large metropolis  
and has become one of the  
most important cities in  
the world. The city has  
been the seat of many  
important events in  
the history of the  
country and has  
played a prominent  
part in the development  
of the nation.

John G. Reardon

Partialdruck des Sauerstoffs ist. Dieses Verhalten ist nur für den Fall  $p_{O_2} = 100\text{kPa}$  auch bei steigender Temperatur zu beobachten. Für diesen Sauerstoffpartialdruck findet man auch eine auffällige Veränderung der Werte für  $Q$ , die Werte werden mit zunehmender Zyklenzahl, sowohl für fallende wie auch für steigende Temperatur, geringer. Bei der Warburg-Impedanz  $W$  fallen Bereiche unterschiedlichen Verhaltens für die feste bzw. flüssige Elektrode auf. Bei den Widerständen ist das in der Abbildung 6.3.20 gezeigte Verhalten festzustellen:

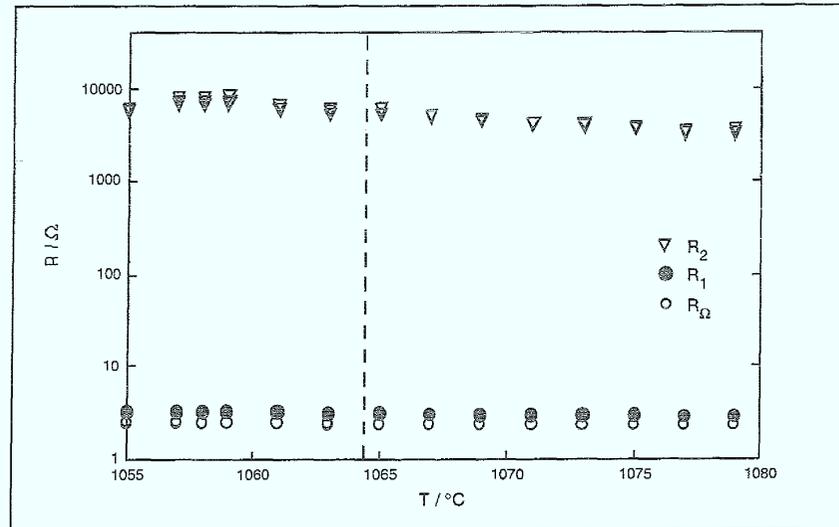


Abb.6.3.20: Temperaturabhängigkeit der Widerstände, OCV,  $p_{O_2} = 10\text{kPa}$ , T steigend

Nur im Fall ( $p_{O_2} = 100\text{kPa}$ ) und nur für fallende Temperatur ist eine merkliche Auswirkung auf  $R_1$  zu erkennen, ansonsten zeigt nur  $R_2$  ein unterschiedliches Verhalten für die feste bzw. flüssige Elektrode. Um die Temperaturabhängigkeiten und die Veränderungen durch den Wechsel des Aggregatzustands der Elektrode genauer zu untersuchen, wurden Arrhenius-Darstellungen für die verschiedenen Elemente und Partialdrücke jeweils getrennt für Aufheiz- und Abkühlzyklus erstellt und die entsprechenden scheinbaren Aktivierungsenergien  $E_a$  bestimmt. Im Falle der Widerstände wurde die Darstellung als Leitfähigkeit  $R^{-1}$  gewählt. Für den Fall der Ausbildung eines Maximums bei den Werten für  $Q$  wurde für die Bestimmung von  $E_a$  nur der Bereich gleichmäßiger Steigung berücksichtigt.

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

101

Handwritten text in the center of the page, appearing to be a list or series of notes.

Handwritten text at the bottom right of the page.

Für C und Q erkennt man eine einheitliche Steigung, für W zwei Bereiche. Die Werte für  $E_a$  bei verschiedenen Partialdrücken sind in den Tabellen 6.3.1 und 6.3.2 zusammengefaßt:

Tabelle 6.3.2: Ergebnisse der Arrhenius-Auftragungen  
 $E_a$  für die Elemente des Ersatzschaltbildes [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ], T fallend, OCV

Element	$p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ kPa}$	$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ kPa}$	$p_{\text{O}_2} = 10 \text{ kPa}$	$p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$
$R_{\Omega}$	73.8	73.5	73.1	73.9
$R_1$	10.9	45.8	37.3	110
$R_{2,s}$	-516	-1480	-1062	-598
$R_{2,l}$	479	655	796	625
C	13.1	34.7	43.7	45.8
Q	-129	-98.4	-107	-347
$W_s$	769	801	986	-1339
$W_1$	129	139	137	223

Tabelle 6.3.3: Ergebnisse der Arrhenius-Auftragungen  
 $E_a$  für die Elemente des Ersatzschaltbildes [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ], T steigend, OCV

Element	$p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ kPa}$	$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ kPa}$	$p_{\text{O}_2} = 10 \text{ kPa}$	$p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$
$R_{\Omega}$	79.8	75.6	76.8	78.9
$R_1$	109	101	106	239
$R_{2,s}$	711	532	561	540
$R_{2,l}$	433	483	277	-111
C	-11.7	23.7	29.3	24.7
Q	0	-93.2	-125	170
$W_s$	547	557	721	1120
$W_1$	151	167	190	318

Zunächst fallen einige negative Werte für  $E_a$  auf. Dies entspricht nicht dem theoretischen Verhalten, Aktivierungsenergien sind stets positiv. Hier handelt es sich um einen scheinbaren Effekt, der durch die Versuchsbedingungen verursacht wird. Die Werte für  $R_{\Omega}$  sind von der Richtung der Temperaturänderung sowie dem Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Sie sind etwas geringer als die Literaturwerte für polykristalline Proben ( $90 \text{ kJ/mol}$ ) [9] und ebenfalls



- Der Widerstand  $R_2$  zeigt bei negativen Überspannungen einen exponentiellen Abfall. Er ist als einziger beobachteter Widerstand merklich vom Partialdruck abhängig und zeigt Reaktionsordnungen von etwa 0.3. Sein Verhalten ist vom Aggregatzustand der Elektrode beeinflusst: Für die flüssige Elektrode ergeben sich stets deutlich andere Werte für  $E_a$  als für die erstarrte. Dabei kehrte sich für fallende Temperaturen das Vorzeichen von  $E_a$  um, dies wurde für steigende Temperatur nur für  $p_{O_2} = 100\text{kPa}$  beobachtet.
- Die Kapazität  $C$  zeigt eine geringe Potentialabhängigkeit mit einem Maximum im Bereich kleiner negativer Überspannungen. Vom Partialdruck ist sie fast völlig unabhängig ( $m = 0.02$ ). Nur für  $p_{O_2} = 0.1\text{kPa}$  zeigt sich ein Einfluß des Partialdrucks auf die Aktivierungsenergie. Der Wechsel des Aggregatzustands der Elektrode zeigt keine Auswirkung.
- Das CPE  $Q$  zeigt ebenfalls nur eine unwesentliche Partialdruckabhängigkeit. Die Potentialabhängigkeit unterscheidet sich je nach Aggregatzustand der Elektrode: Im flüssigen Zustand sind die Werte kleiner als im festen Zustand bei Temperaturen kurz unterhalb des Schmelzpunkts. Dies deckt sich mit dem bei den temperaturabhängigen Messungen beobachteten Maximum der Werte. Die Ausbildung dieser Maxima ist partialdruckabhängig: je größer der Sauerstoffpartialdruck, desto deutlicher ist der Effekt zu erkennen. In jedem Fall steigt  $Q$  für größer werdende negative Überspannungen an. Im Fall der erstarrten Elektrode verläuft der Wert von  $Q$  dabei durch ein Minimum im Bereich von  $\eta = -100$  bis  $-150$  mV. Durch die Ausprägung des Maximums für fallende Temperaturen ist die Bestimmung von  $E_a$  in diesem Bereich nicht sinnvoll. Es werden für diese Fälle nur die Werte aus dem Bereich linearen Verhaltens berücksichtigt.  $E_a$  liegt im Bereich von 100-130 kJ/mol und zeigt bis auf die Ausnahme für  $p_{O_2} = 100\text{kPa}$  keine Partialdruckabhängigkeit.
- Die Warburg-Impedanz zeigt für die feste Elektrode eine schwache, für die flüssige Elektrode eine deutlichere Partialdruckabhängigkeit. Die Potentialabhängigkeit ist ebenfalls vom Aggregatzustand abhängig: Im flüssigen nur schwach erkennbar, zeigt sich im festen ein exponentieller Abfall im Bereich negativer Überspannung. Das unterschiedliche Verhalten zeigt sich auch bei der Bestimmung von  $E_a$ : Die Werte für die flüssige Elektrode sind um etwa den Faktor 5 geringer als für die feste. Unterhalb von etwa 800 °C läßt sich die Warburg-Impedanz nicht mehr simulieren.
- Das Verhalten der Meßreihe für  $p_{O_2} = 100\text{kPa}$  paßt, wie bereits mehrfach erwähnt, nicht zu dem der anderen Partialdrucke. Lediglich die Werte für  $R_2$  und  $C$  zeigen das gleiche Verhalten.

Mit diesen Ergebnissen der oben dargestellten Experimente lassen sich einige Aussagen über die Grenzfläche Elektrode/Festelektrolyt machen. Offenbar gibt es in der Grenzfläche mehrere,

ausgeschlossen werden. Des weiteren würde eine Oberflächendiffusion im Ersatzschaltbild ein seriell zu den anderen Prozessen angeordnetes Phänomen bedeuten. Ein solches Ersatzschaltbild führt aber nicht zu sinnvollen und hinreichend genauen Anpassungen. Die hier ebenfalls beobachtete Beeinflussung durch den Wechsel des Aggregatzustands der Elektrode führt zu dem gleichen Schluß wie bei der Diskussion von  $R_p$ , wenn auch die Hysterese hier nicht so extrem ausgeprägt ist. Die Verringerung von  $E_a$  auf 1/5 beim Übergang fest  $\rightarrow$  flüssig weist auf eine Veränderung der Struktur der Grenzfläche hin. Durch die Erstarrung der Elektrode ist der Transport entlang der Grenzfläche behindert. Die Beobachtungen führen daher zu dem Schluß des Transports entlang der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt.

Die eben beschriebenen Möglichkeiten der Zuordnung der Elemente wird in einer bildlichen Darstellung des Modells verdeutlicht:

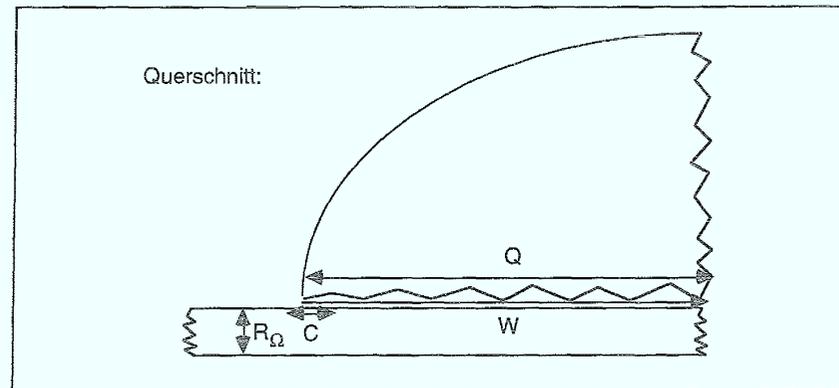


Abb.6.4.1: Schematische Darstellung der Zuordnung der Elemente des Ersatzschaltbildes am Querschnitt der Meßzelle.

Die Abbildung zeigt die räumliche Zuordnung und Ausdehnung der einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes anhand der beschriebenen Beobachtungen. Für  $R_1$  wird aus den Messungen keine eindeutige Erklärung erhalten, daher ist der Widerstand in der Zeichnung nicht angeführt.

Die Messungen ergeben wesentliche Hinweise auf das Verhalten und die Größenordnung der Kapazitäten in der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Einflüsse der Elektrodenreaktion sind nicht vollständig zu unterdrücken, werden aber aufgrund der Optimierung der Meßzelle für ein anderes Phänomen aus den Meßdaten nicht deutlich auflösbar.

1. Introduction

2. Background

3. Methodology

4. Results

5. Discussion

6. Conclusion

7. References

8. Appendix

9. Index

10. Index

11. Index

## 7. Vergleich der Ergebnisse der Impedanzmessungen an realen Elektroden und am Modellsystem

Für die Impedanzmessungen an den unterschiedlichen Elektrodensystemen wurden zwei verschiedene Ersatzschaltbildern zur Modellierung der Meßwerte verwendet. Der Ansatz war, verschiedene Situationen durch den unterschiedlichen Aufbau der Meßzellen zu erreichen. So sollte der realen Elektrode, an der eine Reduktionsreaktion analysiert wurde, ein System mit blockierender Elektrode gegenübergestellt werden. Dies konnte aber, wie sich bei der Auswertung der Messungen herausstellte, nicht erreicht werden, in beiden Fällen wurde die Reaktion des Sauerstoffs beobachtet. Wie kann es bei der Untersuchung der zunächst gleich erscheinenden Situation an verschiedenen Elektroden zu offenbar völlig unterschiedlichen Modellen kommen? Die Verwendung eines Modellsystems sollte es erlauben, Rückschlüsse auf die Situation der Grenzfläche an realen Elektroden ziehen zu können, um die komplizierte Abfolge der Reaktion besser zu verstehen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn gleiche Modelle zur Anwendung kommen. Die Verwendung des gleichen Ersatzschaltbildes für beide Meßreihen führt aber hier weder im mathematischen Sinn einer guten Anpassung des Modells an die Meßwerte noch im Sinne der Analyse der physikalisch-chemischen Eigenschaften zum Ziel.

### 7.1 Zusammenführung der Ersatzschaltbilder

Die zur Simulation der gemessenen Impedanzspektren verwendeten Ersatzschaltbilder ergeben sich jeweils aus der Analyse der untersuchten physikalisch-chemischen Phänomene. So erhält man für die Sauerstoffreduktion ein Modell, das aus mehreren, aufeinander folgenden Prozessen besteht, von denen nur wenige mit den beschriebenen elektrochemischen Meßverfahren zu beobachten sind. Dabei sind die Reaktionsschritte streng aufeinander folgend, die Adsorption erfolgt vor der Reduktion in einem oder mehreren Schritten und diese wiederum vor dem Ladungsdurchtritt durch die Grenzfläche. Dazwischen können verschiedene Transportschritte auftreten (siehe Kap. 1.5). Dabei werden Elektroden untersucht, die bereits hinsichtlich Ihrer Morphologie (hochporöse Systeme) selbst komplizierte Modelle für ihre Beschreibung erfordern.

Für den Fall des Modellsystems gilt ein ganz anderer Ansatz. Hier wurde, unter Berücksichtigung der Literaturergebnisse, die Morphologie für die Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht optimiert. Notwendigerweise treten dabei in den einzelnen Systemen unterschiedliche Aspekte in den Vordergrund. Über den Vergleich einzelner Elemente aus beiden Modellen lassen sich Übereinstimmungen, über die Analyse der unterschiedlichen

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud.

2. The second part of the document outlines the specific procedures that must be followed when recording transactions. It details the requirements for receipts, invoices, and other supporting documents, and explains how these documents should be filed and stored.

3. The third part of the document discusses the role of internal controls in ensuring the accuracy of financial records. It describes various control mechanisms, such as segregation of duties and regular reconciliations, and explains how these controls help to minimize the risk of errors and fraud.

4. The fourth part of the document discusses the importance of regular audits in verifying the accuracy of financial records. It explains the different types of audits, such as internal audits and external audits, and describes the process of conducting an audit.

5. The fifth part of the document discusses the importance of maintaining the confidentiality of financial records. It explains the various measures that should be taken to protect sensitive information, such as access controls and data encryption.

6. The sixth part of the document discusses the importance of maintaining the security of financial records. It explains the various measures that should be taken to protect physical records, such as fireproof safes and secure storage facilities.

7. The seventh part of the document discusses the importance of maintaining the accuracy of financial records over the long term. It explains the various measures that should be taken to ensure that records are preserved and accessible for future reference.

8. The eighth part of the document discusses the importance of maintaining the integrity of financial records. It explains the various measures that should be taken to ensure that records are not tampered with or altered.

9. The ninth part of the document discusses the importance of maintaining the transparency of financial records. It explains the various measures that should be taken to ensure that records are clear and understandable.

10. The tenth part of the document discusses the importance of maintaining the accountability of financial records. It explains the various measures that should be taken to ensure that records are held by the appropriate individuals and that they are held in a way that allows for accountability.

In den Ersatzschaltbildern findet sich jeweils ein kapazitives Element, das zu den anderen Bauteilen parallel geschaltet ist. Diese Anordnung wird in der Regel für eine Doppelschichtkapazität verwendet. Der Vergleich des Verhaltens der Werte für die entsprechenden Bauteile unter Variation der experimentellen Bedingungen kann hier Aufschluß liefern. Tabelle 7.1.1 gibt die Werte für  $Q_1$  an, die an einer  $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Kathode mit dem beschriebenen Ersatzschaltbild ermittelt wurden. Dabei wurden die ermittelten Werte auf die geometrische Fläche der Elektrode ( $0.78 \text{ cm}^2$ ) normiert.

Partialdruckabhängigkeit $U=-200\text{mV}$ , $T=950^\circ\text{C}$		Potentialabhängigkeit $p_{\text{O}_2}=10\text{kPa}$ , $T=950^\circ\text{C}$		Temperaturabhängigkeit $\eta=-150\text{mV}$ , $p_{\text{O}_2}=10\text{kPa}$	
$p_{\text{O}_2} / \text{kPa}$	$C / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$\eta / \text{mV}$	$C / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$T / ^\circ\text{C}$	$C / \mu\text{F}/\text{cm}^2$
100	181	0	295	950	167
30	176	-40	309	900	148
10	167	-90	242	850	92
3	162	-140	167	800	82
1	158	-190	106		

Im Vergleich mit den im Kap.6 dargestellten Ergebnissen zeigen sich deutliche Parallelen mit dem dort beschriebenen Verhalten für die Kapazität. Man erkennt eine unwesentliche Partialdruckabhängigkeit,  $m \approx 0.06$ , eine Potentialabhängigkeit, die nach einem Maximum für kleine negative Überspannungen für größere Potentiale kleinere Werte ergibt sowie eine Temperaturabhängigkeit, wie man sie für eine Doppelschichtkapazität erwarten würde, nämlich kleinere Werte für niedrigere Temperaturen. Die Elemente zeigen also das gleiche Verhalten, was eine Zuordnung zum gleichen Phänomen rechtfertigt. Das gleiche gilt für die einem Ladungsdurchtritt zugeordneten Widerstände  $R_2(\text{Au})$  bzw.  $R_1(\text{LSM})$ . Auch hier ist eine Gleichsetzung vertretbar.

Die bisher beschriebenen Elemente der jeweiligen Ersatzschaltbilder können so verglichen werden. Für die anderen ist dies nicht möglich. Der Bedeckungsgrad mit  $\text{O}_2$  ist auf der Goldoberfläche sehr klein, so daß die entsprechenden Pseudokapazitäten ( $Q_2/Q_3(\text{LSM})$ ), die bei der Perowskitelektrode beobachtet werden, nicht auftreten. Außerdem ist, wie bereits einleitend beschrieben, das CPE  $Q(\text{Au})$  offenbar durch die spezielle Geometrie der Goldelektrode bedingt und daher an realen Elektroden zwar möglicherweise existent, aber experimentell nicht zu beobachten. Gleiches gilt für die Warburg-Impedanz  $W$ , wobei zusätzlich der starke Einfluß des Fest-flüssig-Übergangs auf dieses Phänomen zu berücksichtigen ist.

1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

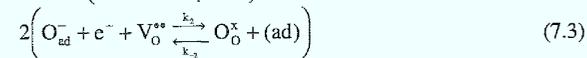
## 7.2 Hinweise auf Reaktionsschritte

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen waren im Sinne der angestrebten Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion stets von der Angabe der ermittelten Hinweise auf mögliche Reaktionsschritte begleitet. Dabei fanden sich je nach Meß- und Auswertemethode teilweise wiederkehrende, teilweise aber auch durch die spezielle Methode bedingte Hinweise.

Ein bei allen Untersuchungen gefundenes Ergebnis ist die aus der Partialdruckabhängigkeit ermittelte elektrochemische Reaktionsordnung im Bereich von 0.2 - 0.5 bezogen auf den Sauerstoff. Dies weist auf einen Reaktionsschritt, der über atomaren Sauerstoff abläuft, hin. Die Analyse der möglichen Reaktionsschritte auch unter Berücksichtigung der in der Literatur (Kap.:1.5) beschriebenen Ergebnisse führt zu der Folgerung, daß dieses Verhalten mit der dissoziativen Adsorption des Sauerstoffs beschrieben werden kann:



Es finden sich deutliche Hinweise auf durch den Ladungsdurchtritt bestimmte Reaktionsschritte:

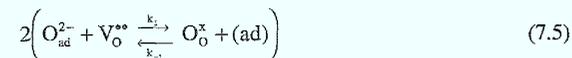


Dabei kann nicht genau ermittelt werden, ob es sich um die konsekutive Übertragung jeweils eines Elektrons (7.2-7.3) oder aber die gleichzeitige Übertragung von zwei Elektronen handelt:



Die Unterscheidung zwischen diesen Prozessen ist anhand der Meßergebnisse nicht möglich.

Zusätzlich wurden Hinweise auf Reaktionsschritte gefunden, die nicht mit einer Ladungsübertragung verbunden sind. Hier kann man sich z.B. den Übertritt der Sauerstoffionen in den Elektrolyten:



oder den Transport des adsorbierten Sauerstoffs:



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities.

Accounting Principles

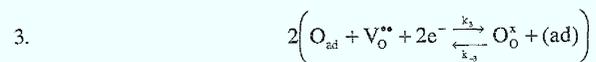
2. The second part of the document discusses the various methods used to calculate the cost of goods sold and the value of inventory.

Financial Statements

3. The third part of the document discusses the preparation and analysis of financial statements, including the balance sheet, income statement, and cash flow statement.

4. The fourth part of the document discusses the importance of internal controls and the role of the auditor.

Mechanismus 3:



Die Unterscheidung zwischen diesen Mechanismen ist anhand der bisher beschriebenen Resultate nicht eindeutig möglich, es ist auch die Einführung zusätzlicher Reaktionsschritte denkbar, was aber das Erreichen des angestrebten Ziels, wie bereits ausgeführt, nicht notwendigerweise vereinfachen würde.

1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900

1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930

1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960

1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990

1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025  
2026  
2027  
2028  
2029  
2030

## 8. Simulation der Meßkurven mit Kinfit

Die in den Kapiteln 4 -7 vorgestellten Ergebnisse konnten Hinweise auf mögliche Reaktionsschritte geben und Unterschiede und Gemeinsamkeiten für die Reaktion an verschiedenen Elektrodenmaterialien und -strukturen aufzeigen. Es zeigt sich, daß mit den bisher dargestellten Auswerteverfahren für so komplexe Systeme keine eindeutige Aussage hinsichtlich des Reaktionsmechanismus möglich ist. Daher wurde im Institut ein weiteres Verfahren zur Auswertung elektrochemischer Messungen entwickelt. Im Folgenden soll zunächst das Prinzip des Verfahrens erläutert und anschließend die Auswertung für ausgewählte Meßreihen gezeigt werden.

### 8.1 Prinzip des Auswerteverfahrens über das Kinfit-Programm

Mit dem Programm *Kinfit* [70] kann man Strom/Spannungskurven sowie Impedanzspektren auf der Basis eines angenommenen, mehrstufigen Reaktionsmechanismus anfitten und analysieren. Die besondere Qualität dieses Verfahrens liegt darin, daß nicht, wie bei den anderen Auswerteverfahren, einzelne Messungen, sondern eine ganze Matrix von Messungen bei verschiedenen Bedingungen angepaßt werden. Dies schränkt die Freiheitsgrade der einzelnen Parameter ein, man erhält eine Aussage über den gesamten Bereich der Messung. Zu diesem Zweck muß zunächst eine mathematische Beschreibung der angenommenen Reaktionsabfolge erstellt werden. Ein Beispiel dieser Beschreibung stammt von Harrington und Conway [71]. Man stellt die Reaktionskinetik in Form eines Systems von Differentialgleichungen dar, die zum einen als Bilanzgleichungen die zeitliche Änderung der Bedeckungsgrade  $\theta_j$  der auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Spezies  $j$  beschreiben, zum anderen den Faraday'schen Strom als eine Zeitfunktion ausdrücken:

$$\Gamma_{\max,i} \frac{d\theta_i(t)}{dt} = f_i(\theta_1, \dots, \theta_m, \eta) \quad (8.1)$$

$$j(t) = g(\theta_1, \dots, \theta_m, \eta) \quad (8.2)$$

$\Gamma_{\max}$  ist die Zahl der Adsorptionsplätze, die maximal besetzt werden können. Die Berechnungen erfolgen sowohl für die quasistationären Strom-Spannungs- wie die Impedanzkurven. Für die Berechnung der quasistationären Strom/Spannungskurven gilt:

$$\Gamma_{\max,i} \frac{d\theta_i}{dt} = 0 \quad (8.3)$$

1.  $\frac{1}{x^2} = x^{-2}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-2} = -2x^{-3} = -\frac{2}{x^3}$

2.  $\frac{1}{x^3} = x^{-3}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-3} = -3x^{-4} = -\frac{3}{x^4}$

3.  $\frac{1}{x^4} = x^{-4}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-4} = -4x^{-5} = -\frac{4}{x^5}$

4.  $\frac{1}{x^5} = x^{-5}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-5} = -5x^{-6} = -\frac{5}{x^6}$

5.  $\frac{1}{x^6} = x^{-6}$   
 $\frac{d}{dx} x^{-6} = -6x^{-7} = -\frac{6}{x^7}$

mit *Kinfit* verwendet eine modifizierte Version des Programms NNES [72]. Es handelt sich um ein Newton-Verfahren, die Gleichungen werden durch die Auflösung der Jacobi-Matrix in die Eigenwertvektoren überführt. Die numerischen Werte werden mit dem *Lapack*-Programm [73] ermittelt. Der Wert der gesuchten Konstanten wird durch das Anpassen der experimentellen Kurven mit dem *Minuit*-Programm [74] ermittelt. Die so erhaltenen Resultate werden zur Anpassung der Impedanzspektren durch die Variation der Bedeckungsgrade  $\theta$  verwendet.

Der Brutto-Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion an der SOFC -Kathode läßt sich mit der Gleichung



beschreiben. Dieser Gesamtprozeß kann sich, wie bereits ausführlich diskutiert, als Reaktionsabfolge mehrerer Teilprozesse darstellen.

Zur Analyse eines solchen Prozesses ist der Vergleich mehrerer angenommener Mechanismen hilfreich. Durch den Vergleich der Qualität der Anpassung der berechneten an die gemessenen Kurven lassen sich Hinweise auf den Reaktionsverlauf gewinnen.

## 8.2 Ergebnisse der Auswertung mit *Kinfit*

Als Beispiel sei der Gang der Simulationsrechnung am Beispiel der  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Kathode, hergestellt im Siebdruckverfahren, gezeigt:

Es wurden aus der Zahl der möglichen Reaktionsschritte anhand der experimentellen Befunde (Kap.:7.3) durch die konventionellen Auswertungen verschiedene Mechanismen mit je drei geschwindigkeitsbestimmenden Schritten entwickelt. Dabei wurde hier zusätzlich auch ein Mechanismus (*C*) mit assoziativer Sauerstoffadsorption ausgewählt, um die Modellannahme der dissoziativen Adsorption überprüfen zu können. Die Mechanismen *A* und *B* unterscheiden sich im Elektronentransfer, *A* beschreibt einen stufenweisen, *B* einen Elektronentransfer in einem Schritt.

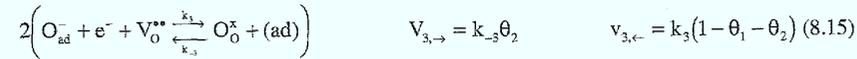
1000

1000

1000

1000

1000



Die Geschwindigkeitskonstanten der dissoziativen Sauerstoffadsorption bzw. -desorption  $k_1$  und  $k_{-1}$  mit  $k_{-1} = k'_{-1}p_{\text{O}_2}$  sind potentialunabhängig. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Ladungsdurchtrittsreaktionen  $k_2$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_{-3}$  gilt die Beziehung:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{\alpha_i n F \eta}{RT}\right) \quad k_{-i} = k_{-0,i} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_i) n F \eta}{RT}\right) \quad (8.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_{0,i}$  und  $k_{-0,i}$  folgt der Arrheniusgleichung. Einsetzen von Gleichung (8.13) - (8.15) in (8.1) und (8.2)

$$\Gamma_1 \frac{d\theta_1(t)}{dt} = f_1(\theta_1, \theta_2, \eta) = 2v_{1,\rightarrow} - 2v_{1,\leftarrow} + v_{2,\leftarrow} - v_{2,\rightarrow} = 0 \quad (8.17)$$

$$\Gamma_2 \frac{d\theta_2(t)}{dt} = f_2(\theta_1, \theta_2, \eta) = v_{2,\rightarrow} - v_{2,\leftarrow} + v_{3,\leftarrow} - v_{3,\rightarrow} = 0 \quad (8.18)$$

$$j(t) = g(\theta_1, \theta_2, \eta) = v_{2,\leftarrow} - v_{2,\rightarrow} + v_{3,\leftarrow} - v_{3,\rightarrow} \quad (8.19)$$

ergibt die Grundgleichungen für stationäre Strom/Spannungskurven. Über die Bilanzierung dieser Gleichungen können die Kurven als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden. Für die Berechnung ist im Prinzip die gleiche Anzahl linear unabhängiger Gleichungen erforderlich. Da die Geschwindigkeitskonstanten zur Erfüllung der Nernst'schen Gleichung

$$\frac{k_{01}(k_{02})^2(k_{03})^2}{k'_{0-1}p_{\text{O}_2}(k_{0-2})^2(k_{0-3})^2} = 1 \quad (8.20)$$

miteinander verknüpft sind und so jede der Konstanten aus den anderen berechnet werden kann, verringert sich die Zahl der erforderlichen Gleichungen auf 5.

Der Vergleich der drei Mechanismen in der Anpassung an die gemessenen Strom-Spannungskurven für  $T = 950^\circ\text{C}$  ergibt:



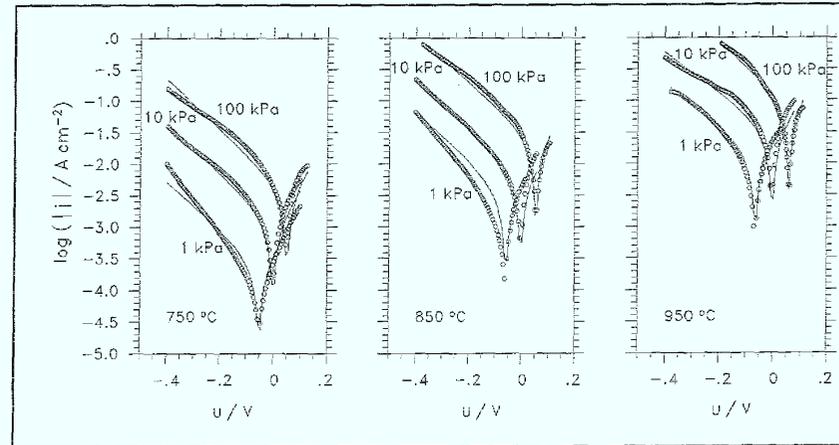


Abb.8.2.3: Anpassung von Mechanismus B an die Meßkurven, temperaturabhängig

Die Unterschiede in der Anpassung liefern keinen weiteren Hinweis, welcher der beiden Mechanismen die bessere Nachbildung der Reaktion darstellt. Beide Mechanismen liefern eine vergleichbare Simulation der experimentellen Werte. Daher wird im nächsten Schritt die Anpassung der gemessenen Impedanzspektren als Entscheidungshilfe hinzugezogen (Abb. 8.2.4).

Betrachtet man das Frequenzverhalten der angepaßten Spektren, so erkennt man eine etwas bessere Übereinstimmung bei Mechanismus A. Für die Simulation der Zeitkonstanten ist dies der entscheidende Wert. Berücksichtigt man, daß bei kleinen Überspannungen und am Gleichgewichtspotential auch die Rückreaktion eine Rolle spielt, so sinkt der Aussagewert der bei diesen Potentialen aufgenommenen Spektren. Bei höherer Überspannung ist keine bessere Anpassung von Mechanismus A oder B zu erkennen. Die deutlich verschiedene Form der Spektren und der Simulation läßt sich möglicherweise mit dem Fehlen von Transportvorgängen in der Simulation erklären. Diese führen zu einer Abflachung der Halbkreise.

Eine Entscheidung zwischen Mechanismus A oder B ist also mit den bisher erzielten Ergebnissen nicht endgültig möglich. Es ist nicht auszuschließen, daß die Sauerstoffreduktion über beide Mechanismen parallel abläuft

1. The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study. It highlights the need for a comprehensive understanding of the subject matter and the role of the researcher in this process.

2. The second part of the paper describes the methodology used in the study. It details the data collection methods, the sample size, and the statistical techniques employed to analyze the data.

3. The third part of the paper presents the results of the study. It discusses the findings and their implications, providing a clear and concise summary of the research outcomes.

4. The final part of the paper concludes the study and offers suggestions for future research. It emphasizes the need for continued exploration in this field and provides a clear path forward for researchers.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

Tabelle 8.2: Aktivierungsenergien der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten für Mechanismus A						
	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$	$k_{-2}$	$k_3$	$k_{-3}$
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	120	110	200	160	140	160

Aus Tabelle 8.2 geht hervor, daß die Aktivierungsenergien für die Geschwindigkeitskonstanten der Ladungsdurchtrittsprozesse (Gleichung 8.14 und 8.15) deutlich höher sind als die Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff. Diese Ergebnisse erklären den experimentellen Befund (siehe Kapitel 4, Abb. 4.1.17) aus den Messungen der Strom/Spannungskurven. Hier findet sich für kleine Überspannungen (<300 mV) ein Verhalten, daß sich mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Ladungsdurchtritt erklären läßt, während für größere Überspannung der hemmende Einfluß der dissoziativen Adsorption zunimmt. Für eine Überspannung von -200 mV beträgt  $E_a(j) = 150 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_a(k_{-2}) = 152 \text{ kJ/mol}$  und  $E_a(k_{-3}) = 152 \text{ kJ/mol}$ . Die Übereinstimmung führt zu der beschriebenen Zuordnung, daß die Reaktion in diesem Potentialbereich vom Ladungsdurchtritt bestimmt wird. Mit zunehmender Überspannung (> 300 mV) wächst der hemmende Einfluß der dissoziativen Adsorption, so daß die scheinbare Aktivierungsenergie der Stromdichte in diesem Bereich mit wachsender negativer Überspannung stark abnimmt und bei  $\eta = -500 \text{ mV}$  einen Wert von 110 kJ/mol erreicht. Dieser Wert entspricht der Aktivierungsenergie der Gleichgewichts-Geschwindigkeitskonstanten der dissoziativen Adsorption ( $k_{-1} = 110 \text{ kJ/mol}$ ).

Der Wert der Simulationsrechnungen geht also weit über die Nachbildung der Meßkurven anhand angenommener Mechanismen hinaus. Die Analyse der bestimmten Parameter erlaubt, wie beschrieben, die Zuordnung von einzelnen Reaktionsschritten. Dabei gilt dies nur so weit, wie der Nachweis der Richtigkeit des angenommenen Reaktionsmechanismus zu führen ist.



## 9. Diskussion und Ausblick

Zusammenfassend soll noch einmal auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse eingegangen, die sich ergebenden Schlußfolgerungen dargestellt sowie zu weiteren Untersuchungen angeregt werden.

Die Untersuchungen an SOFC-Kathoden mit dem Ziel der Entwicklung von Elektroden mit verbesserten elektrokatalytischen Eigenschaften war durch die Herstellung von katalytisch wirkenden Palladium-Beschichtungen in der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erfolgreich. Die Werte für  $E_a$  wurden im günstigsten Fall mehr als halbiert. Selbst Kathoden, die ohne katalytische Schichten bereits sehr gute Leistungen erzielten, konnten durch zusätzliche Palladium-Schichten deutlich verbessert werden. Hier zeigt sich ein positiver Effekt auch bei Elektroden, die durch ihren Aufbau aus einem Gemisch von Perowskitpulver und Elektrolytmaterial eine deutlich vergrößerte Reaktionszone erreichen sollten, indem eine Schicht aus diesem Gemisch an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt aufgebracht wurde.

Für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus lassen sich Hinweise auf einzelne, charakteristische Reaktionsschritte geben. Aus den Untersuchungen kann jedoch kein Beweis für einen eindeutig gültigen Reaktionsmechanismus abgeleitet werden. Wohl ergeben sich aber deutliche Hinweise auf einzelne Reaktionsschritte unter bestimmten Reaktionsbedingungen. So wird häufig für kleine kathodische Überspannungen ein von einem geschwindigkeitsbestimmenden Ladungsdurchtrittsprozeß dominiertes Verhalten gefunden. Im Fall der Beschichtung mit Edelmetallen zur Verbesserung der Elektrokatalyse zeigt sich, daß das Verhalten der Elektrode in diesem Potentialbereich vollständig von der Edelmetallbeschichtung bestimmt wird.

Mit Sicherheit kann man feststellen, daß es sich, wie in der Literatur (siehe Kap. 1.5) ausführlich dargestellt, um einen komplexen Mechanismus handelt, der, wie das Verhalten der Stromdichte in Abhängigkeit vom Potential (siehe Kap. 4) deutlich zeigt, in verschiedenen Potentialbereichen von unterschiedlichen Reaktionsschritten bestimmt ist. Die durch diese Messungen zugänglichen Parameter gestatten aber durchaus die Bewertung von unterschiedlichen Materialien und Herstellungsverfahren für Elektroden, die deutlich über die Feststellung: Höhere Stromdichte gleich bessere Kathode, hinaus geht.

So finden sich die eben beschriebenen, von einem Ladungsdurchtrittsprozeß bestimmten Bereiche für verschiedene Elektrodenmaterialien, meist aber nur für den Bereich der Sauerstoffreduktion. Das Verhalten der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_a$  sowie des scheinbaren präexponentiellen Faktors  $A$  in Abhängigkeit vom Potential zeigt ein vergleichbares Verhalten mit den entsprechenden Möglichkeiten der Interpretation. Hier ist der Vergleich der Wege zur Bestimmung der Durchtrittsfaktoren interessant. Für einzelne Elektroden lassen

von anderen Phänomenen trennen. Der Vergleich der Messungen am Modellsystem mit denen an realen Elektroden zeigt, daß man aus dem gesamten Spektrum der vorhandenen Prozesse jeweils nur einige, die durch die speziellen Eigenschaften des untersuchten Systems bestimmt werden, beobachtet. Dieser Tatbestand führt zu der beschriebenen Verwendung von verschiedenen Teilen eines Gesamtmodells für die Anpassung der Impedanzspektren an den unterschiedlichen Systemen.

Für die weitere Entwicklung aufgrund der erzielten Ergebnisse bieten sich mehrere Wege an:

- Zum einen sollte an Elektroden mit vergrößerter Reaktionszone (LSM/YSZ-Gemisch) eine Beschichtung der ganzen Elektrode mit Palladium entwickelt und untersucht werden. Die Verteilung der Edelmetallpartikel auf der Elektroden/Elektrolytoberfläche sowie die Abmessungen der einzelnen Teilchen ist noch nicht optimiert, hier sind noch weitere wesentliche Verbesserungen möglich und unter Berücksichtigung der Erfordernisse eines technischen Fertigungsverfahrens, wie die gleichmäßige Beschichtung größerer Flächen, auch unbedingt erforderlich.
- Die Untersuchungen am System Gold/YSZ-Einkristall regen ebenfalls weitere Untersuchungen an, die inzwischen teilweise [65] bereits erfolgt sind. Hier wurde der Einfluß der Orientierung der Einkristalloberfläche und damit die Anzahl der Ladungsträger an der Grenzfläche untersucht. Diese Untersuchungen bestätigen die in dieser Arbeit getroffenen Zuordnungen der aus der Auswertung der Impedanzmessungen gewonnenen Parameter. Das aufgetretene Problem der Abdichtung der gesamten Meßanordnung gegen die Umgebung läßt sich durch die Entwicklung eines neuen, geänderten Aufbaus umgehen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß wesentliche Ziele, die sich am Beginn dieser Untersuchung gestellt wurden, erreicht worden sind. Für die Senkung der Aktivierungsenergie wurde ein Verfahren entwickelt, das den Betrieb einer SOFC im Bereich von 700 - 800 °C bei entsprechender Optimierung realistisch erscheinen läßt. Bei den Untersuchungen zum komplexen Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion wurden einzelne Phänomene isoliert, ein Mechanismus der Gesamtreaktion kann in verschiedenen Variationen vorgeschlagen, aber noch nicht endgültig bewiesen werden. Hier ergeben sich aber neue Möglichkeiten, z. B. aus der Anwendung von Simulationsverfahren, die eine Kurvenanpassung auf anderen Wegen als über die klassisch-elektrochemischen Verfahren ermöglichen. Durch die Entwicklung eines vereinfachten, besser definierten Modellsystems gelang die Zuordnung von Grenzflächen- und Transportphänomenen bei der Sauerstoffreduktion an Goldelektroden. Zusätzlich wurde der Wechsel des Aggregatzustands der Elektrode und sein Einfluß auf die Elektrodenprozesse untersucht.

**Literatur**

- 1        Enquete-Kommission "Schutz der Erdatmosphäre" des Deutschen Bundestages  
(Hrsg.): *Klimaänderung gefährdet globale Entwicklung*, Economica Verlag  
Bonn (1992)
- 2        Enquete-Kommission "Schutz der Erdatmosphäre" des Deutschen Bundestages  
(Hrsg.): *Mehr Zukunft für die Erde*, Economica Verlag Bonn (1995)
- 3        W. Gajewski, *Spektrum der Wissenschaft*, (1995), Heft 7, 88
- 4        W. Winkler, *Spektrum der Wissenschaft*, (1995), Heft 7, 107
- 5        W. Ostwald, *Z. Elektrochem.*, 1, 122 (1894/95)
- 6        W. R. Grove, *Philos. Mag.*, 14, 127 (1839)
- 7        W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, 6, 41 (1899)
- 8        E. Baur, H. Preis, *Z. Elektrochem.*, 43, 727 (1937)
- 9        N.Q. Minh, *J. Am Ceram Soc.*, 76, 563 (1993)
- 10       A. Hammou in Gerischer-Tobias (Hrsg.): *Advances in Electrochemical Science  
and Engineering: Solid oxide Fuel cells*, Verlag Chemie, Weinheim (1992), S.  
87
- 11       J. Divisek, L.G.J. deHaart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Mallener, U.  
Stimming and K. Wippermann, *J. Power Sources*, 49, 257 (1994)
- 12       R. Hölzle (Hrsg.), *Elektrokeramische Materialien, Grundlagen und  
Anwendungen*, Forschungszentrum Jülich (1995)
- 13       C. S. Tedmon, jr., H. S. Spacil, S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1170  
(1969)
- 14       J. Mizusaki, *Solid State Ionics*, 52, 79 (1992)
- 15       M. Hrovat, N. Katsarakis, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer, J. Holc, *Solid  
State Ionics*, 83, 99 (1996)
- 16       J. Mizusaki, T. Sasamoto, W.R. Cannon, H.K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66,  
247 (1983)
- 17       S. Jakobs, R. Hartung, H.-H. Möbius, M. Wilke, *Rev. chim. Min.*, 17, 283  
(1980)

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

2. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the sampling process, which was designed to be representative of the entire population. The analysis then focuses on identifying trends and patterns within the data set.

3. The third part of the document presents the results of the study. It shows that there is a significant correlation between the variables being studied. This finding is supported by statistical tests and is consistent with previous research in the field.

4. The final part of the document discusses the implications of the findings. It suggests that the results could be used to inform policy decisions and to guide future research. The authors also acknowledge the limitations of the study and provide suggestions for how these could be addressed in future work.

- 32 M Kleitz, L. Dessemond, R. Jimenez, F. Petibon, R. Herbin, E. Marchand, Proceedings of the 2nd European fuel cell forum, B. Thorstensen (Ed.), Oslo N, 1996, 579
- 33 L.O. Jerdal, R. Tunold, Proceedings of the 2nd Nordic Symposium on High Temperature Fuel Cells, T. Norby, F.W. Poulsen (Ed.), Geilo, N., 1994, 155
- 34 Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2656 (1987)
- 35 B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **48**, 139 (1991)
- 36 B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **48**, 155 (1991)
- 37 B.C.H. Steele, *J. of Power Sources*, **49**, 1 (1994)
- 38 B.E. Conway in *Modern aspects of electrochemistry*, J.O'M Bockris, B.E. Conway, R.E. White, (Ed.), **16**, Plenum Press, New York, S. 103
- 39 J.N. Agar, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 81 (1947)
- 40 K.J. Vetter, *Z. Elektrochemie*, **55**, 121 (1951)
- 41 K.J. Vetter, *Z. Elektrochemie*, **59**, 596 (1955)
- 42 N. Alonso-Vante, H. Colell, U. Stimming, H. Tributsch, *J. Phys. Chem.*, **97**, (29), 7381 (1993)
- 43 Kap. 8 in: *Instrumental methods in electrochemistry*, Southampton electrochemistry group, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson (Ed.), Ellis Horwood Ltd., Chichester (1985)
- 44 M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (Ed.), **4**, Kap.1, Marcel Dekker, New York (1970)
- 45 M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani (Ed.), **9**, Plenum Press, New York (1984)
- 46 C. Gabrielli, *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Technical Report No.: 004/83, Solartron Instruments Ltd, Farnborough, (1984)
- 47 C. Gabrielli, *Use and applications of electrochemical impedance techniques*, Technical Report No.: 24, Solartron instruments Ltd, Farnborough, (1990)

1. Introduction  
 The purpose of this report is to provide a comprehensive overview of the current state of the market for [Product/Service]. This report will analyze the market's growth, key players, and future prospects.

2. Market Overview  
 The market for [Product/Service] has shown significant growth over the past five years, driven by increasing demand and technological advancements. The market is expected to continue its upward trajectory in the coming years.

3. Key Players  
 The leading players in the market are [Company A], [Company B], and [Company C]. These companies have established strong market positions through their innovative products and effective marketing strategies.

4. Market Segments  
 The market is divided into several segments, including [Segment 1], [Segment 2], and [Segment 3]. Each segment has unique characteristics and growth potential.

5. Future Prospects  
 The market is expected to reach a value of [Value] by [Year]. Key factors driving this growth include [Factor 1], [Factor 2], and [Factor 3].

6. Conclusion  
 In conclusion, the market for [Product/Service] is highly competitive and offers significant opportunities for growth. Stakeholders should focus on innovation and strategic partnerships to maintain their competitive edge.

- 
- 68 G. Beck (Hrsg.): *Edelmetall-Taschenbuch*, S. 84, Degussa AG, Frankfurt (1995)
- 69 G. Binnig, C. Quate, *Physical Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
- 70 B. Steffen, Source Code and Lenghty Description of KINFIT, available from <ftp.zam.kfa-juelich.de>, directory pub/kinfit
- 71 D.A. Harrington, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, **32**, 1703 (1987)
- 72 R.S.Bain, NNES Manual, available via [netlib@ornl.gov](mailto:netlib@ornl.gov), lib opt. (1991)
- 73 E. Anderson et al., *Lapack User Guide*, 2nd Ed., SIAM (1995)
- 74 F. James, *Minuit Reference Manual* Version 94.1, CERN Program Library Long Writeup D506 (1994), Application Software Group, Computing and Networks Division, CERN Geneva, Switzerland



## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

<b>A</b>	Fläche, präexponentieller Faktor
<b>AFM</b>	Atomic Force Miroscopy (Rasterkraftmikroskopie)
<b>a</b>	Aktivität
<b>C</b>	Kapazität
<b>c</b>	Konzentration
<b>CPE</b>	Constant Phase Element
<b>D</b>	Diffusionskoeffizient
<b>d</b>	Massentransportkoeffizient
<b>E<sub>a</sub></b>	Aktivierungsenergie
<b>e</b>	Elementarladung, $1 e = 1.60219 \times 10^{-19} C$
<b>e<sup>-</sup></b>	Elektron
<b>F</b>	Faraday-Konstante, $1 F = 96484.6 C \times mol^{-1}$
<b>FRA</b>	Frequency Response Analyser
<b>f</b>	Frequenz
<b>G</b>	Freie Reaktionsenergie
<b>ΔG<sup>+</sup></b>	Freie Aktivierungsenergie
<b>GuD</b>	Gas- und Dampfturbinenprozeß
<b>GPIB</b>	General purpose interface bus
<b>H</b>	Übertragungsfunktion
<b>H</b>	Enthalpie
<b>I</b>	Strom
<b>IHP</b>	Inner Helmholtz plane
<b>Im</b>	Imaginärteil der Impedanz
<b>i</b>	$\sqrt{-1}$
<b>J</b>	Fluß (Massentransport)
<b>j</b>	Stromdichte
<b>K</b>	Gleichgewichtskonstante
<b>k</b>	Boltzmann-Konstante, $k = 1.38066 \times 10^{-23} J \times K^{-1}$
<b>k<sub>1</sub></b>	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion



---

$\alpha$	Durchtrittsfaktor
$\alpha_k$	Kathodischer Durchtrittsfaktor
$\alpha_a$	Anodischer Durchtrittsfaktor
$\alpha^s$	Entropischer Durchtrittsfaktor
$\alpha^H$	Enthalpischer Durchtrittsfaktor
$\Gamma$	Zahl der besetzten Oberflächenplätze
$\Gamma_{\max}$	Zahl der maximal besetzbaren Oberflächenplätze
$\Delta$	Differenz
$\delta$	Partielle Ableitung
$\varepsilon$	Elektrische Feldstärke
$\eta$	Überspannung
$\Phi$	Potential
$\theta$	Bedeckungsgrad
$\varphi$	Phasenverschiebung
$\sigma$	Leitfähigkeit
$\tau$	Zeitkonstante
$\omega$	Kreisfrequenz

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection practices and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the implementation of data-driven decision-making processes. It provides a detailed overview of the steps involved in identifying key performance indicators (KPIs) and using data to inform strategic decisions.

4. The fourth part of the document discusses the challenges and opportunities associated with data management. It addresses issues such as data privacy, security, and the integration of data from different sources, while also highlighting the potential for data to drive innovation and growth.

5. The fifth part of the document concludes with a summary of the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the data-driven approach remains effective and relevant in a rapidly changing business environment.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection practices and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the implementation of data-driven decision-making processes. It provides a detailed overview of the steps involved in identifying key performance indicators (KPIs) and using data to inform strategic decisions.

4. The fourth part of the document discusses the challenges and opportunities associated with data management. It addresses issues such as data privacy, security, and the integration of data from different sources, while also highlighting the potential for data to drive innovation and growth.

5. The fifth part of the document concludes with a summary of the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the data-driven approach remains effective and relevant in a rapidly changing business environment.

## Veröffentlichungen

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits publiziert.

## Veröffentlichungen

Erning, J.W.; Schaffrath, W.; Stimming, U.; Syskakis, E. and Wippermann, K.:

*The electrochemical behavior of high temperature fuel cell cathodes made by screen printing*

Proceedings of the Symposium 'Electrode materials and processes for energy conversion and storage III', 185th Meeting of the Electrochemical Society, 22.-27. 05. 1994, San Francisco CA/USA

Erning J.W.; Schaffrath W.; Stimming U.; Syskakis E. and Wippermann K.:

*Improvement in the performance of screen printed SOFC cathodes by noble metal catalysts*

Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 18.-23. 06. 1995, Yokohama/Japan, pp. 492-501

J.W. Erning, T. Hauber, U. Stimming and K. Wippermann

*Catalysis of the electrochemical processes on SOFC cathodes*

Journal of Power Sources, **61**, 205 (1996)

J. Divisek, J.W. Erning, R. Jung, B. Steffen, U. Stimming und K. Wippermann

*Die Kinetik der Sauerstoffreduktion an Oxidelektroden als Kathoden für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*

Elektrochemie der Elektronenleiter, GDCh-Monographie Vol. 3, F. Beck (Hrsg.), GDCh, Frankfurt (1996)

Handwritten text, possibly a title or header, located in the upper middle section of the page.

Handwritten text, possibly a date or a specific reference, located below the first block.

Handwritten text, possibly a paragraph or a list of items, located in the middle section of the page.

Handwritten text, possibly a paragraph or a list of items, located below the middle section.

Handwritten text, possibly a list of items or a detailed description, located in the lower section of the page.

Vertical handwritten text or a list of numbers located on the right edge of the page.

Erning J.W.; Schaffrath W.; Stimming U.; Syskakis E. and Wippermann K.:

*Improvement in the performance of screen printed SOFC cathodes by noble metal catalysts*

4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, 18.-23. 06. 95, Yokohama/Japan

Erning J.W.; Schaffrath W.; Stimming U. and Wippermann K.:

*Improvement in the performance of screen printed SOFC cathodes by noble metal catalysts*

1st Euroconference on ceramic oxygen ion conductors and their technical applications,

19.-21. 07. 95, Ambleside/UK

Erning J.W.; Hauber Th.; Stimming U. and Wippermann K.:

*Catalysis of the electrochemical processes on SOFC cathodes*

Electrochem 1995, 10.-14. 09. 95, Bangor/UK

Erning J.W.; Hauber Th.; Stimming U. and Wippermann K.:

*Catalysis of the electrochemical processes on SOFC cathodes*

4th Grove Fuel Cell Symposium, 19.-22. 09. 95, London/UK

Divisek J.; Erning J.W.; Jung R.; Steffen B.; Stimming U. und Wippermann K.:

*Die Kinetik der Sauerstoffreduktion an Oxidelektroden als Kathoden für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*

Jahrestagung 1995 der GdCh-Fachgruppe 'Angewandte Elektrochemie', 27.-29. 9. 95, Duisburg

J. Divisek, J.W. Erning, R. Jung, B. Steffen, U. Stimming und K. Wippermann

*Die Kinetik der Sauerstoffreduktion an Oxidelektroden als Kathoden für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle*

AGEF-Seminar, 22. 02. 1996, Duisburg



J. Divisek, J.W. Erning, U. Stimming und K. Wippermann

*Der Einfluß von Palladiumkatalysator auf die Kinetik der Sauerstoffreduktion an Kathoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle*

Jahrestagung 1996 der GdCh-Fachgruppe 'Angewandte Elektrochemie', 24.-26. 9. 1997, Wien

### **Auszeichnungen**

Cookson-Poster-Preis für das beste wissenschaftliche Poster beim 4th Grove Fuel Cell Symposium, 19.-22. 09. 1995, London/UK



## Danksagung

Meinem Doktorvater *Herrn Prof. Dr. U. Stimming* danke ich für die Initiierung und Betreuung meiner Arbeit im Institut für Energieverfahrenstechnik, für die fruchtbaren Diskussionen und zahlreichen Anregungen.

*Herrn Prof. Dr. H. Baltruschat* danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Des weiteren möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für Energieverfahrenstechnik für Ihre gute Laune und stete Hilfsbereitschaft danken, insbesondere:

Meinem Betreuer *Herrn Dr. Klaus Wippermann* für alles und noch mehr.

Meinen Mitstreitern und Bürokollegen *Herrn Dipl. chem. H. T. von der Heyden* und *Dipl. phys. M. Lehmann* für das geduldige Ertragen und Mitfühlen im Forscheralltag.

*Herrn Theo Lennartz* für die Einführung in die Kunst der Keramik und die zahllosen Hilfen und Dienste im Laboralltag, deren Wert nicht hoch genug eingeschätzt werden kann.

*Herrn Dr. Syskakis* vom IWE 1 und *Herrn Dr. W. Schaffrath* vom IKTS in Dresden für die ausgezeichnete Präparation von siebgedruckten Kathoden.

*Herrn Dr. J. Divisek* und *Frau R. Jung* für die Durchführung der Simulationsrechnungen.

*Herrn P. Joecken* und *Herrn A. Bauer* für die Erste-Hilfe Tätigkeit bei den chronischen Computerleiden.

*Herrn Dipl. chem Goert Luedke* für die angenehme Zusammenarbeit

Den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für ihre stets prompte Hilfe, wenn einmal nicht mehr mit Bordmitteln repariert werden konnte.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch meiner lieben Frau *Christiane* sowie meinen Töchtern *Anna Elisabeth* und *Eva Renate* dafür, daß sie für die Zeit der Fertigstellung der Arbeit ohne meine Anwesenheit ausgekommen sind.

1. Introduction

The purpose of this study is to investigate the effects of the independent variable on the dependent variable. The study is based on the following hypotheses:

H1: There is a positive relationship between the independent variable and the dependent variable.

H2: There is a negative relationship between the independent variable and the dependent variable.

H3: There is no significant relationship between the independent variable and the dependent variable.

The study is based on a sample of 100 participants. The data was collected through a series of experiments. The results of the study are as follows:

The first experiment showed that there was a significant positive relationship between the independent variable and the dependent variable. This result is consistent with H1.

The second experiment showed that there was a significant negative relationship between the independent variable and the dependent variable. This result is consistent with H2.

The third experiment showed that there was no significant relationship between the independent variable and the dependent variable. This result is consistent with H3.

The results of the study suggest that the independent variable has a significant effect on the dependent variable. The direction of the effect depends on the specific conditions of the experiment.

Further research is needed to explore the underlying mechanisms of these relationships.

Page 1 of 1



1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to ensure the validity of the results.

3. The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the collected data. It discusses the various statistical and analytical tools used to identify trends, patterns, and relationships within the data.

4. The fourth part of the document discusses the implications and conclusions drawn from the analysis. It highlights the key findings and their potential impact on the organization's operations and decision-making processes.