

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Karlsruhe, 03.11.2021  
Autor: Niklas Russner

## **Schlussbericht**

### **Arbeitspaket 300: Pulverentwicklung Arbeitspaket 400: Zellentwicklung**

im Projekt:

### **KOSOS (Kostenoptimierter Stack und verbessertes Offgrid-System)**

Förderkennzeichen: 03ETB005E

Projektlaufzeit: 01.05.18 bis 30.06.21

**Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien, KIT**

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens.....</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn .....</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....</b>	<b>4</b>
<b>6</b>	<b>Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse ....</b>	<b>4</b>
<b>6.1</b>	<b>Arbeitspaket 300: Pulverentwicklung .....</b>	<b>4</b>
<b>6.1.1</b>	<b>Proben .....</b>	<b>4</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Messaufbau und -ablauf .....</b>	<b>5</b>
<b>6.1.3</b>	<b>Anfangs- und Endcharakterisierung .....</b>	<b>6</b>
<b>6.1.4</b>	<b>Alterungsverhalten .....</b>	<b>8</b>
<b>6.2</b>	<b>Arbeitspaket 400: Zellentwicklung.....</b>	<b>9</b>
<b>6.2.1</b>	<b>Charakterisierung symmetrischer Ni/GDC-Anodenhalbzellen .....</b>	<b>11</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Erstellung eines Impedanz-basierten Kennlinienmodells.....</b>	<b>14</b>
<b>6.2.3</b>	<b>Degradationsversuche .....</b>	<b>16</b>
<b>6.2.3.1</b>	<b>Symmetrische Lufterlektroden-Halbzellen .....</b>	<b>16</b>
<b>6.2.3.2</b>	<b>Vollzellen.....</b>	<b>17</b>
<b>6.2.4</b>	<b>Effektive Leitfähigkeit der Vollzellen.....</b>	<b>21</b>
<b>6.3</b>	<b>Veröffentlichungen: .....</b>	<b>23</b>
<b>6.4</b>	<b>Tagungsbeiträge:.....</b>	<b>23</b>

## 1 Aufgabenstellung

Die hohen Betriebstemperaturen der Festoxidzelle (engl.: solid oxide cell; SOC) ermöglichen eine hocheffiziente elektrochemische Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie im sogenannten Brennstoffzellenbetrieb (engl.: solid oxide fuel cell; SOFC). Im Elektrolysebetrieb (engl.: solid oxide electrolyzer cell; SOEC) kann die SOC mit Hilfe von elektrischer Energie, beispielsweise aus regenerativer Erzeugung, chemisch hochwertige Brenngase produzieren. Trotz des hohen Anwendungspotentials müssen zur erfolgreichen Marktetablierung die Technologiekosten der SOC zukünftig gesenkt werden. Diese Technologiekosten des SOC-Systems werden maßgeblich durch den sogenannten Stack definiert.

Das übergeordnete Ziel des Arbeitspakets 300 war die Senkung der Produktionskosten der Elektrolytsubstrate. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Weiterentwicklung des keramischen Rohstoffs (Pulver). Am IAM-ET (ehemals: IAM-WET) wurden hierfür die hergestellten Elektrolytproben auf ihre elektrische Leitfähigkeit und ihr Degradationsverhalten untersucht.

Im Arbeitspaket 400 wurde die Weiterentwicklung der Zelle angestrebt. Zu diesem Zweck wurden am IAM-ET Zellproben, die von den Projektpartnern Sunfire und Kerafol zur Verfügung gestellt wurden, mittels elektrochemischer Charakterisierungsmethoden untersucht. Über diese detaillierte Zellcharakterisierung sollte unter anderem ein analytisches Zellmodell erstellt werden, welches die Prädiktion des Strom-Spannungsverhaltens über den gesamten relevanten Betriebsbereich erlaubt.

## 2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Für die Zelltests, die im Rahmen des Projekts durchgeführt wurden, mussten vergleichbare Proben in einer ausreichenden Anzahl vorhanden sein. Daher wurde für die Pulverentwicklung (AP 300) entsprechende Elektrolytproben vom Projektpartner Kerafol zur Verfügung gestellt. Zur Zellentwicklung wurden Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  von den Projektpartnern Sunfire und Kerafol bereitgestellt. Diese Testzellen wurden mit Hilfe von etablierter Messtechnik und Analysemethoden am IAM-ET untersucht.

## 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die am IAM-ET geplanten Arbeiten liefen im Wesentlichen entsprechend des Antrages ab. Zu Beginn des Projektvorhabens wurde in Absprache mit den Projektpartnern eine Einfahrprozedur der Testzellen definiert, die sowohl hinsichtlich ihrer Aufheizrate als auch der Reduktionsprozedur der Brenngaselektrode (SOFC: Anode) der Stackanwendung entsprach. Die Versuchsbedingungen der Zellcharakterisierung und der Degradationstests wurden in enger Absprache mit den Projektpartnern festgelegt.

## 4 Stand der Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine etablierte Analysemethode zur Charakterisierung von Festelektrolyten, Elektroden und Zellen. Der große Mehrwert der EIS liegt in der gezielten Separation verschiedener, zum Innenwiderstand beitragender

Verlustprozesse auf der Basis ihrer unterschiedlichen Zeitkonstanten. Da in elektrochemischen Systemen wie der SOC diese Verlustprozesse sich in ihren Zeitkonstanten stark überlagern können, jedoch eine korrekte Trennung für eine physikalisch begründete Beschreibung und präzise Quantifizierung notwendig ist, wurde am IAM-ET die Methode der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT: Distribution of Relaxation Times) entwickelt [1]. Die Expertise des IAM-ET auf dem Gebiet der EIS und der dadurch gestützten Modellierung einer SOC sollte im Projektzeitraum zur Modellentwicklung genutzt werden.

## 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, wurde zum einen Testzellen von den Projektpartnern Sunfire und Kerfaol bezogen. Die erzielten Ergebnisse wurden in Rahmen von monatlichen Onlinekonferenzen vorgestellt und mit dem gesamten Konsortium diskutiert.

## 6 Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Im Folgenden werden für die beiden bearbeiteten Arbeitspakete einzeln das Vorgehen und die erzielten Ergebnisse ausführlich beschrieben.

### 6.1 Arbeitspaket 300: Pulverentwicklung

#### 6.1.1 Proben

Im Rahmen des AP 300 wurden Leitfähigkeitsmessungen an 3YSZ-Elektrolytproben durchgeführt, die vom Projektpartner Kerfaol bereitgestellt wurden. Die getesteten Proben sind im Folgenden aufgelistet. Die kursiv geschriebene Bezeichnung wird im Folgenden zur Darstellung der Ergebnisse verwendet:

- *Sprühgetrocknet*  
Charge 02071811\_18-180807: Dicke ca. 90  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus Sprühtrocknungs-Pulver, gesintert im Elektroofen
- *Airflow Elektroofen*  
Charge 16011811\_18-180202: Dicke ca. 60  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus Airflow Pulver, gesintert im Elektroofen
- *Airflow Gasofen*  
Charge 16011811\_22-180305: Dicke ca. 60  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus Airflow Pulver, gesintert im Gasofen
- *Jet-Mill Pulver*  
Charge 31072012\_18-201126: Dicke ca. 90  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus Jet-Mill Pulver, gesintert im Elektroofen
- *Schlicker-Ansatz*  
Charge 09122012: Dicke ca. 90  $\mu\text{m}$ , hergestellt aus Jet-Mill Pulver, gesintert im Elektroofen

Um die Proben hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit mittels Vierpunkt-Kontaktmessung charakterisieren zu können, wurden Platinelektroden mit Hilfe des Siebdruckverfahrens aufgebracht.

### **6.1.2 Messaufbau und -ablauf**

Die verwendete Testvorrichtung ermöglicht die gleichzeitige Charakterisierung von 5 Proben. Die Temperatur wurde jeweils an den beiden äußeren Proben gemessen. Zur Auswertung der Messergebnisse wird von einem linearen Temperaturgradienten zwischen den beiden Temperaturmessstellen ausgegangen.

Die Proben wurden gemäß dem in Abbildung 1 dargestellten Messprotokoll in stehender Luft getestet. In einer Anfangs- und Endcharakterisierung wurde die Leitfähigkeit der Proben im Temperaturbereich von 650 – 850 °C gemessen. Dazwischen wurden die Proben bei einer Temperatur von 800 °C (die Proben Sprühgetrocknet, Airflow Elektroofen und Airflow Gasofen jeweils bei 750 °C) über mindestens 1000 Stunden gealtert.

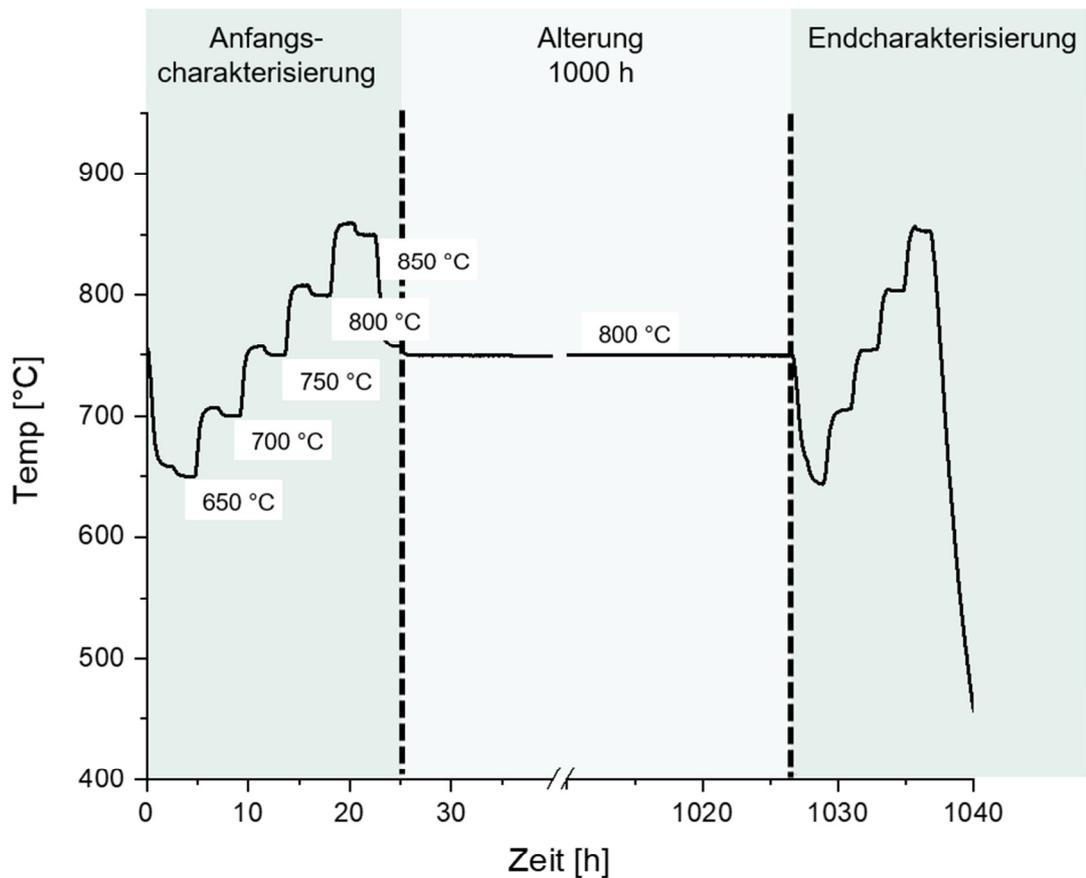


Abbildung 1: Messablauf der Leitfähigkeitsmessungen innerhalb des AP 300. Die Alterung der Proben erfolgte über mindestens 1000 h. In einer Anfangs- und Endcharakterisierung wurde jeweils die Leitfähigkeit zwischen 650 und 850 °C gemessen.

### 6.1.3 Anfangs- und Endcharakterisierung

Abbildung 2 zeigt die Leitfähigkeitswerte der unterschiedlichen Proben vor bzw. nach der Alterung (Anfangs- bzw. Endcharakterisierung). Die Leitfähigkeitswerte nehmen für alle verwendeten Proben mit der Temperatur zu. Die Verwendung des Jet-Mill Pulvers führt zu den höchsten Leitfähigkeitswerten (Proben: *Jet-Mill Pulver* und *Schlicker-Ansatz*) über den gesamten Temperaturbereich.

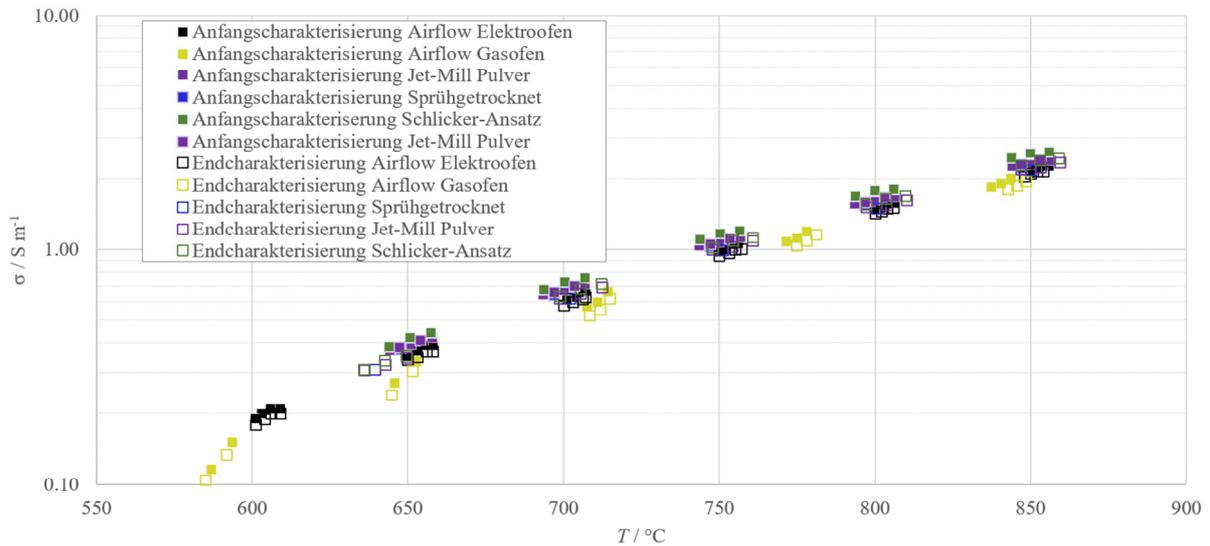


Abbildung 2: Gemessene Leitfähigkeitswerte während der Anfangs- und Endcharakterisierung bei einer Temperaturvariation zwischen 650 und 850 °C. Für die chronologisch ersten Proben (Airflow Elektroofen und Airflow Gasofen) wurde die Leitfähigkeit auch bei 600 °C gemessen.

Der Vergleich zwischen den Messwerten von Anfangs- und Endcharakterisierung der jeweiligen Probe zeigt eine moderate Abnahme der Leitfähigkeiten durch die Alterung, worauf im folgenden Abschnitt bei der Diskussion des zeitlichen Alterungsverlaufs näher eingegangen wird.

Abbildung 3 zeigt die Leitfähigkeitswerte der ungealterten Proben (Anfangscharakterisierung) bei 850 °C (Airflow Gasofen bei 839 °C). Wie hier erkennbar ist, erreicht die Probe Schlicker-Ansatz den höchsten Leitfähigkeitswert, der den der Probe Jet-Mill Pulver um 12 % übersteigt. Die aus Airflow-Pulver bzw. Sprühtrocknungspulver hergestellten Proben (Airflow Elektroofen, Airflow Gasofen und Sprühgetrocknet) zeigen kleinere Leitfähigkeitswerte. Die geringste Leitfähigkeit der Probe Airflow Gasofen kann auf die um 11 K geringere Messtemperatur zurückgeführt werden.

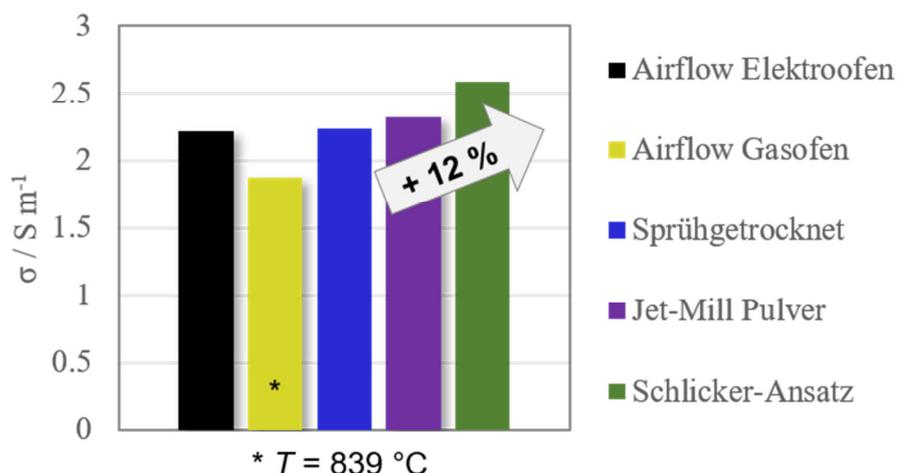


Abbildung 3: Leitfähigkeitswerte der ungealterten Proben (Anfangscharakterisierung) bei einer Temperatur von 850 °C (Airflow Gasofen bei 839 °C).

#### 6.1.4 Alterungsverhalten

Aus Gründen der besseren Übersicht und da die übrigen Proben bei 750 °C gealtert wurden, ist in Abbildung 4 der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeitswerte der Proben *Jet-Mill Pulver* und *Schlicker-Ansatz* während des Degradationstests gezeigt. Die Nummerierung der Proben erfolgt über ihre Anordnung im Teststand. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass ein Temperaturunterschied von etwa 10 K zwischen den beiden äußeren Proben (*Schlicker-Ansatz* 1 und 5) vorliegt, der zur Auswertung der Messdaten als linear angenommen wird. Auf diesen Temperaturunterschied sind die unterschiedlichen Leitfähigkeitswerte gleicher Proben zurückzuführen. Dennoch ist die bessere Leitfähigkeit der Proben *Schlicker-Ansatz* gegenüber den *Jet-Mill Pulver* Proben erkennbar.

Die Elektrolytproben zeigen über die Auslagerungsdauer von 4000 Stunden ein moderates Alterungsverhalten, wobei sich die jeweilige Leitfähigkeit hauptsächlich in den ersten 1000 Stunden verringert und anschließend nur noch geringfügig abnimmt (mittlere Degradationsraten der Proben in unterschiedlichen Zeitabschnitten in Tabelle 1). Wie aus Tabelle 1 entnommen werden kann, zeigen die *Schlicker-Ansatz* Proben eine erhöhtes Degradationsverhalten im Vergleich zu den Proben *Jet-Mill Pulver*.

Tabelle 1: Degradationsraten  $\Delta\sigma/\Delta t$  der Leitfähigkeitsproben. Neben der Degradationsrate über die gesamte Messdauer ( $t = 0 - 4000 h$ ) wurden die Degradationsrate für  $t = 0 - 1000 h$  und  $t = 1000 - 4000 h$  in die Tabelle aufgenommen.

$t / h$	Degradationsrate $\Delta\sigma/\Delta t / \mu S m^{-1} h^{-1}$	
	Schlicker-Ansatz	Jet-Mill Pulver
0 – 4000	- 39.6	-25.8
0 – 1000	- 99.1	-65.3
1000 – 4000	- 20.3	-13.0

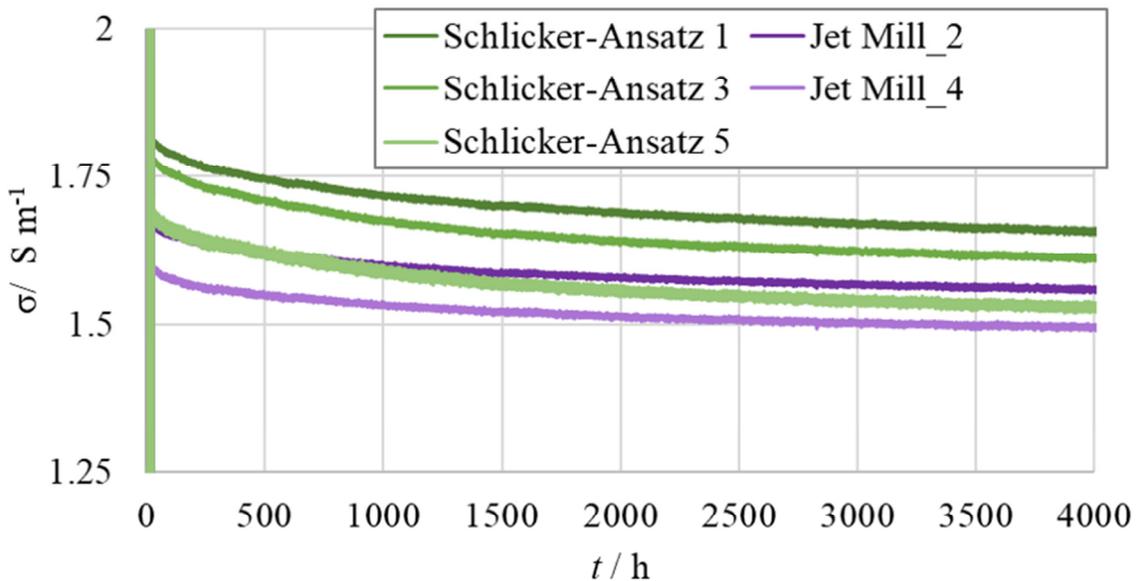


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeitswerte der Proben Schlicker-Ansatz und Jet-Mill Pulver bei  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Nummerierung der Proben erfolgt über ihre Anordnung im Teststand.

## 6.2 Arbeitspaket 400: Zellentwicklung

Im Rahmen des AP 400 wurden Einzelzelltests an Proben mit  $1 \text{ cm}^2$  aktiver Zellfläche durchgeführt. Die Testzellen wurden von den Projektpartnern *Sunfire* und *Kerafol* bereitgestellt. Eine Übersicht aller getesteten Proben ist in Tabelle 2 gegeben. Nachfolgend werden auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen, die im AP 400 erzielt wurden.

Tabelle 2: Übersicht der im AP 400 getesteten Proben.

KIT-ID	Zelltyp	Charge	Kathode	Elektrolyt	Anode	Beschreibung
Z1_373	Sunfire Var. 1	16011811_18-1803 05-1	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z1_374	Sunfire Var. 2	16011811_18-1803 05-2	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z1_376	Sunfire Var. 1	16011811_18-1803 05-1	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z1_377	Sunfire Var. 2	16011811_18-1803 05-2	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung

Z2_322	KeraCell III	V. 181008/008	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z2_323	Sunfire sym. Kathode	16011811_18- 1803 05-3	LSCF	3YSZ	LSCF	Charakterisierung Halbzelle
Z2_324	Sunfire sym. Kathode	16011811_18- 1803 05-3	LSCF	3YSZ	LSCF	Charakterisierung Halbzelle
Z3_354	Sunfire sym. Kathode	16011811_18- 1803 05-3	LSCF	3YSZ	LSCF	1000h Degradationstest
Z1_378	Sunfire Var. 1	16011811_18- 1803 05-1	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Einfahren zur REM- Analyse
Z1_379	Sunfire Var. 2	16011811_18- 1803 05-2	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Einfahren zur REM- Analyse
Z1_380	KeraCell III	V. 181008/008	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Einfahren zur REM- Analyse
Z1_381	Sunfire sym. Anode	16011811_18- 1803 05-4	Ni/GDC	3YSZ	Ni/GDC	Charakterisierung Halbzelle
Z1_382	Sunfire sym. Anode	16011811_18- 1803 05-4	Ni/GDC	3YSZ	Ni/GDC	Charakterisierung Halbzelle
Z8_193	Sunfire sym. Anode	02041911-3	Ni/GDC	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z9_282	KeraCell III	V. 181 008 / 003	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z9_283	Sunfire Var.2	02041911-2	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z2_334	Sunfire Var. 2	16011811_18- 180305-1	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOEC-Langzeittest
Z2_335	Sunfire Var. 2	02041911-2 ID: ART- 032001	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOEC-Langzeittest
Z1_390	Keracell III	V. 181 008 / 003	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOEC-Langzeittest
Z1_385	Sunfire ESC Var. 1	16011811_18- 1803 05-1	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOEC-Langzeittest
Z1_387	Sunfire ESC Var. 2	16011811_18- 1803 05-1	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOEC-Langzeittest
Z9_271	Sunfire ESC Var. 2 PVD-GDC 0.15 µm beidseitig	90TA-0,15-73	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung (PVD-GDC)

Z9_272	Sunfire ESC Var. 2 PVD-GDC 0.30 µm beidseitig	90TA-0,30-93	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung (PVD-GDC)
Z9_273	Sunfire ESC Var. 2 PVD-GDC 0.50 µm beidseitig	90TA-0,50-- 114	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung (PVD-GDC)
Z9_274	Sunfire ESC Var. 2 PVD-GDC 0.15 µm einseitig	90TA-0,15-73	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung (PVD-GDC)
Z9_275	Sunfire ESC Var. 2 PVD-GDC 0.30 µm einseitig	90TA-0,30-93	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung (PVD-GDC)
Z9_280	Sunfire ESC Var. 2 PVD-GDC 0.50 µm einseitig	90TA-0,50-- 114	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung (PVD-GDC)
Z9_284	Sunfire Var.2	02041911-2	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	Zellcharakterisierung
Z2_339	Sunfire Var. 2	02041911-4	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOFC-Langzeittest
Z8_197	Sunfire Var. 2	02041911-5	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOFC-Langzeittest
Z1_393	Sunfire Var. 2	02041911-6	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOFC-Langzeittest
Z9_287	Sunfire Var. 2	02041911-7	LSCF	3YSZ	Ni/GDC	SOFC-Langzeittest

### 6.2.1 Charakterisierung symmetrischer Ni/GDC-Anodenhalbzellen

Ein übergeordnetes Ziel, das im Rahmen der Arbeiten des AP 400 verfolgt wurde, war die Erstellung eines analytischen Kennlinienmodells, welches auf Untersuchungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie basiert. Solche Kennlinienmodelle wurden bereits in vorherigen Arbeiten am IAM-ET für anodengestützte Zellen mit Ni/YSZ Anoden erstellt [2] [3]. Die Neuheit in den im Projekt durchgeführten Analysen liegt insbesondere im Transfer der Methodik auf Ni/GDC Anoden. Da in diesem Materialsystem die Zeitkonstanten der in der Anode stattfindenden Verlustprozesse (elektrochemischer Ladungstransfer und diffusiver Stofftransport) sich stark überlagern, gestaltet sich eine messtechnische Separation und Quantifizierung als schwierig. Zu diesem Zweck wurden im ersten Schritt symmetrische Ni/GDC Anodenhalbzellen messtechnisch untersucht.

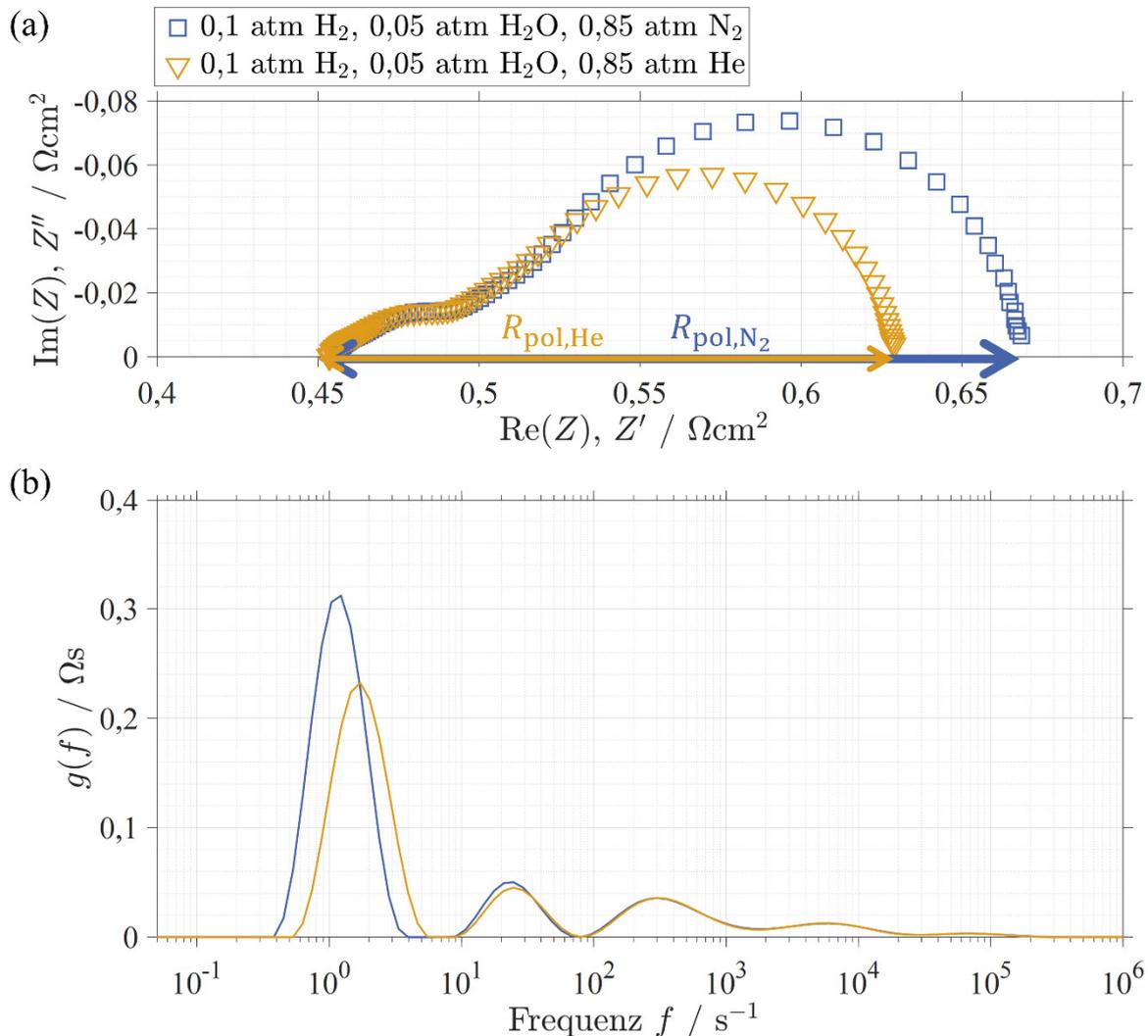


Abbildung 5: (a) EIS-Spektrum der ternären Gasgemische aus 0,1 atm H<sub>2</sub>, 0,05 atm H<sub>2</sub>O und mit Rest N<sub>2</sub> bzw. He als inerte Komponente bei 852 °C im Nyquist-Plot mit Kennzeichnung der Polarisationswiderstände für N<sub>2</sub> bzw. He und (b) dazugehörige DRT der symmetrischen Zelle mit Ni/GDC Elektroden (Testzelle: Z8\_193, Tabelle 2).

Abbildung 5 zeigt die gemessenen EIS-Spektren (a) und die dazugehörigen DRT-Spektren (b) der symmetrischen Ni/GDC Halbzelle bei 852 °C und einem Partialdruck von Wasserstoff von 0,1 atm und Wasserdampf von 0,05 atm (Rest: inerte Komponente). Die beiden Spektren wurden bei unterschiedlichen inerten Gaskomponenten (Helium bzw. Stickstoff, Partialdruck jeweils 0,85 atm) aufgezeichnet.

Aus vorherigen Untersuchungen an Ni/YSZ Anoden in [4] ist bekannt, dass durch die unterschiedliche molare Masse der jeweiligen inerten Komponente ( $M_{N_2} = 28$  g/mol,  $M_{He} = 4$  g/mol) und den festen Anteilen der elektrochemisch aktiven Spezies (H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) lediglich die Gasdiffusionsverluste zwischen den beiden Messungen variieren, während von denselben Aktivierungsverlusten unter beiden Bedingungen ausgegangen werden kann.

Diese Annahme wird durch die EIS- und DRT-Spektren qualitativ bestätigt, da diese nur Unterschiede im Niederfrequenzbereich ( $f < 10$  Hz) aufweisen.

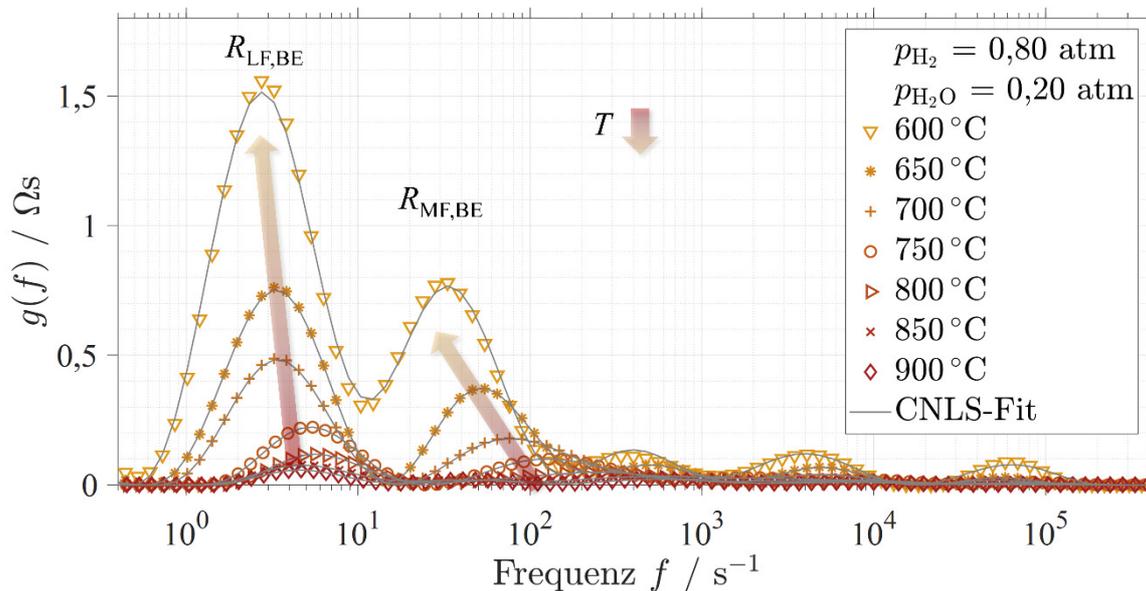


Abbildung 6: DRT der Temperaturvariation zwischen 600 °C und 900 °C der symmetrischen Zelle mit Ni/GDC Elektroden bei  $p_{\text{H}_2} = 0,8$  atm und  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$  atm (Testzelle: Z8\_193, Tabelle 2).

Unter der Annahme, dass die Differenz der beiden Polarisationswiderstände ( $R_{\text{pol,He}}$  und  $R_{\text{pol,N}_2}$ , siehe Abbildung 5) ausschließlich auf die Gasdiffusionsverluste zurückzuführen ist, wurde unter Beachtung der jeweiligen Diffusionskoeffizienten im ternären Gemisch ein Geometriefaktor bestimmt. Dieser Geometriefaktor ermöglicht die Berechnung der Gasdiffusionsverluste für die Ni/GDC Anode in der vorliegenden Messstandumgebung für beliebige Gaszusammensetzungen (inklusive der Verluste in den Kontaktnetzen und in den Gaskanälen), wodurch die Grundlage für die Trennung der Aktivierungs- und Gasdiffusionsverluste innerhalb der Ni/GDC-Elektroden gelegt wurde.

Abbildung 6 zeigt die DRT-Spektren der symmetrischen Ni/GDC-Anodenhalbzelle bei einer Variation der Temperatur zwischen 600 und 900 °C (Brenngaszusammensetzung: 80%  $\text{H}_2$ , 20%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Durch Subtraktion des Gasdiffusionswiderstands konnte der temperaturabhängige Aktivierungswiderstand der Ni/GDC-Elektrode bestimmt werden, dessen Verlauf in Abbildung 7 im Arrhenius-Diagramm gezeigt ist. Aus diesem Verlauf können die Aktivierungsenergie  $E_{\text{Akt, BE}}$  und der präexponentielle Faktor  $B_{\text{Akt, BE}}$  des elektrochemischen Ladungstransfers innerhalb der Ni/GDC-Elektrode bestimmt werden (Werte in Abbildung 7).

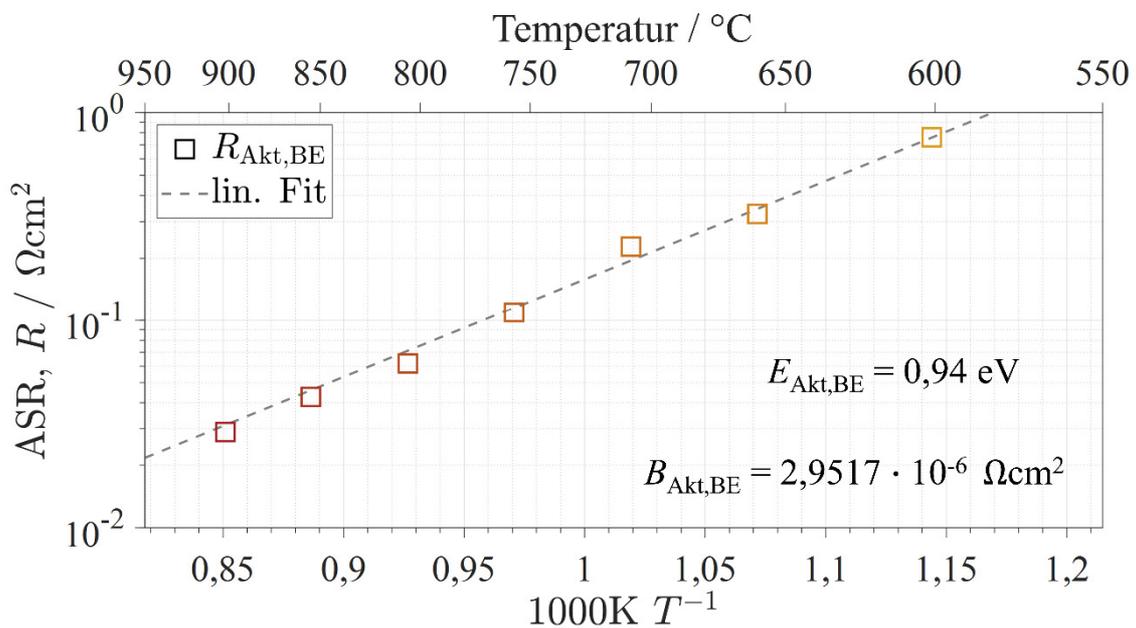


Abbildung 7: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_{\text{Akt, BE}}$  der Brenngaselektrode mit Temperaturvariation von 600 °C bis 900 °C der symmetrischen Zelle mit Ni/GDC Elektroden bei  $p_{\text{H}_2} = 0,8 \text{ atm}$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \text{ atm}$  ( $R^2 = 0,9962$ ), (Testzelle: Z8\_193, Tabelle 2).

## 6.2.2 Erstellung eines Impedanz-basierten Kennlinienmodells

Mit Hilfe der gezeigten Untersuchungen konnte das Impedanz-basierte Kennlinienmodell aufgestellt und parametrisiert werden. Als Grundlage diente hierfür das für anodengestützte Zellen mit Ni/YSZ-Brenngaselektrode gültige Modell von Leonide [2], [5]. Zur Validierung des entwickelten Modells wurde das simulierte Strom-Spannungsverhalten gemessener Kennlinien gegenübergestellt (Abbildung 8).

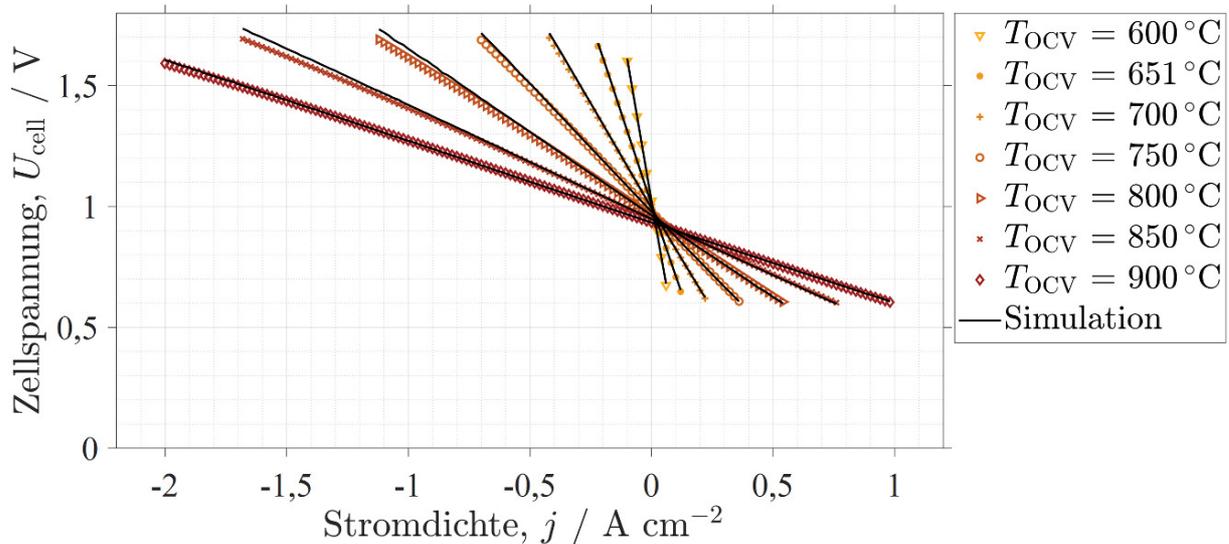


Abbildung 8: Variation der Temperatur von 600 °C bis 900 °C mit gemessener sowie simulierter Strom-Spannungs-Kennlinie (durchgezogene Linie) im SOFC- sowie SOEC-Betrieb bei einer Gaszusammensetzung an der Brenngaselektrode von 0,65 atm H<sub>2</sub> und 0,35 atm H<sub>2</sub>O sowie Lufolektrode 0,21 atm O<sub>2</sub> (syn. Luft), (Testzelle: Z9\_285, Tabelle 2).

Wie die sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Messung zeigt, gibt das Modell valide Aussagen über das Strom-Spannungsverhalten der Testzelle im Temperaturbereich von 600 bis 900 °C. Kleinere Abweichungen treten im SOEC-Betrieb ( $j < 0 \text{ A cm}^{-2}$ ) im Bereich hoher Zellspannungen ( $U_{\text{cell}} > 1,5 \text{ V}$ ) auf. Dieser Zellspannungsbereich ist für Stackanwendungen allerdings nicht relevant.

Neben der präzisen Vorhersage des Strom-Spannungsverhaltens der Testzellen ermöglicht das entwickelte Kennlinienmodell die Quantifizierung der einzelnen Überpotentiale. Diese sind in *Abbildung 9* für ein Brenngas von 65% H<sub>2</sub> und 35% H<sub>2</sub>O und einer Temperatur von 850 °C für den in *Abbildung 8* dargestellten Stromdichtebereich gezeigt. Der Hauptanteil der Überpotentiale ist eindeutig den ohmschen Verlusten innerhalb des Elektrolyten zuzuordnen. Im Vergleich zu den kathodenseitigen Aktivierungsverlusten (unter synthetischer Luft) dominieren bei gegebener Brenngaszusammensetzung die Aktivierungsverluste auf Anodenseite.

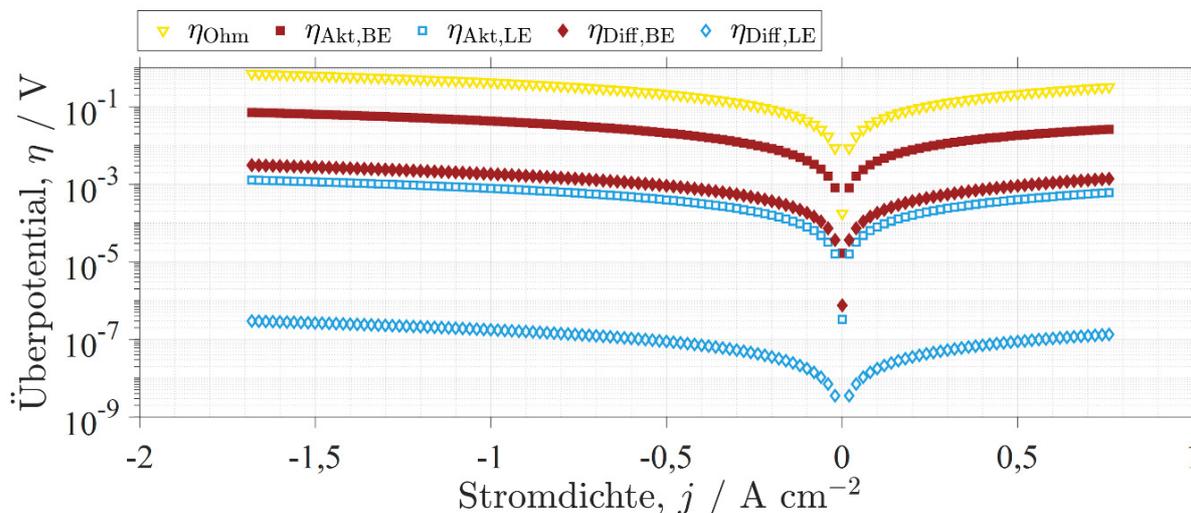


Abbildung 9: Überpotentiale der ohmschen Verluste, Aktivierungs- sowie Gasdiffusionsverluste betragsmäßig als Funktion der Stromdichte  $j$  im SOFC- sowie SOEC-Betrieb bei einer Gaszusammensetzung an der Brenngaselektrode von 0,65 atm  $H_2$  und 0,35 atm  $H_2O$  sowie Lufterlektrode 0,21 atm  $O_2$  (syn. Luft) und  $T_{OCV} = 850$  °C.

### 6.2.3 Degradationsversuche

Mit dem Ziel, das Degradationsverhalten von Einzelzellen zu untersuchen, wurden im Rahmen des Projekts Langzeittests durchgeführt. Nachfolgend werden die Ergebnisse an symmetrischen Lufterlektroden-Halbzellen vorgestellt. Im Anschluss daran werden die wichtigsten Ergebnisse an Vollzellen präsentiert.

#### 6.2.3.1 Symmetrische Lufterlektroden-Halbzellen

Die symmetrische Lufterlektroden-Halbzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  wurden vom Projektpartner Sunfire bereitgestellt (KIT-ID: Z3\_354, Tabelle 2). Das Degradationsverhalten der Proben wurde in stehender Luft bei einer Temperatur von  $850$  °C untersucht. Der verwendete Teststand erlaubt die simultane Untersuchung von zwei Proben mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie.

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 10 gezeigt. Hierbei wurde der gesamte flächenspezifische Widerstand in ohmschen Widerstand und Polarisationswiderstand aufgeteilt. Die beiden untersuchten Proben weisen vernachlässigbare Unterschiede sowohl im initialen Zustand ( $t = 0\text{h}$ ) als auch in ihrem Degradationsverhalten auf. Dies spricht für eine gute Reproduzierbarkeit der verwendeten Proben.

Die Proben zeigen ein moderates Degradationsverhalten über der Versuchsdauer von etwa 1100 Stunden. Die Degradationsraten des ohmschen Widerstands bzw. des Polarisationswiderstands, die jeweils in Abbildung 10 eingetragen sind, betragen wenige Milliohm pro 1000 Stunden ( $6,64 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / \text{kh}$  bzw.  $7,53 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / \text{kh}$ ).

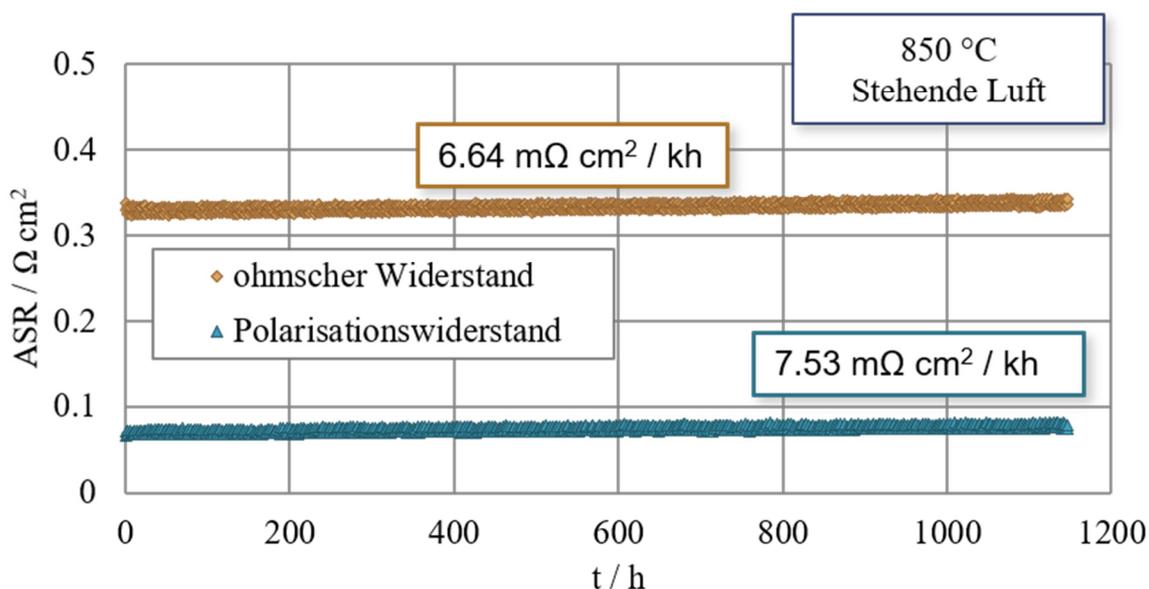


Abbildung 10: Flächenspezifische Widerstand ASR der symmetrischen Lufterlektroden-Halbzellen über der Zeit (KIT-ID: Z3\_354, Tabelle 2) bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  und in stehender Luft. Der Innenwiderstand der Proben wurde mittels EIS in ohmschen Widerstand und Polarisationswiderstand aufgeteilt. Für die Widerstandsanteile sind die Degradationsraten jeweils in die Abbildung eingetragen.

### 6.2.3.2 Vollzellen

Die folgenden Degradationsversuche wurden an Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  durchgeführt. Die vier untersuchten Proben wurden vom Projektpartner Sunfire zur Verfügung gestellt (Tabelle 2). Nach der standardisierten Einfahrprozedur, bestehend aus Aufheizen, Fügen, Reduktion der Brenngaselektrode und Aktivierung wurden die Zellen bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer mittleren Stromdichte von  $0,225 \text{ A cm}^{-2}$  (SOFC-Betrieb) für mindestens 1500 Stunden ausgelagert. Um die Bedingungen am Stackauslass zu simulieren, wurde die Brenngaszusammensetzung auf 25 % Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und 75 % Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) festgelegt. Als Oxidant wurde Luft zugeführt (jeweiliger Standardvolumenstrom:  $250 \text{ ml min}^{-1}$ ). Um neben dem zeitlichen Verlauf der Zellspannung in diesem Betriebspunkt ebenfalls Kenntnis über die Widerstandsanteile (ohmscher Widerstand und Polarisationswiderstand) zu erhalten, wurden Impedanzspektren (EIS) überlagert zu dem angelegten Laststrom aufgenommen.

Abbildung 11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zellspannung  $U$  der vier untersuchten Testzellen. Wie bei  $t = 0$  erkennbar ist, weisen drei Proben (Z2\_339, Z8\_197 und Z9\_287)

eine vergleichbare initiale Zellspannung (zwischen 0,752 V und 0,767 V) und somit eine vergleichbare elektrische Leistung auf. Die Zellspannung von Testzelle Z1\_393 hingegen ist deutlich geringer ( $U = 0,726$  V).

Über die Versuchsdauer von über 1500 Stunden degradieren die Testzellen Z2\_339 und Z1\_393 stark, was sich in einem starken Absinken der Zellspannung und in einer Degradationsrate von 50 mV/kh und 60 mV/kh niederschlägt (Abbildung 11). Dagegen weisen die Proben Z8\_197 und Z9\_287 recht geringe Degradationsraten auf.

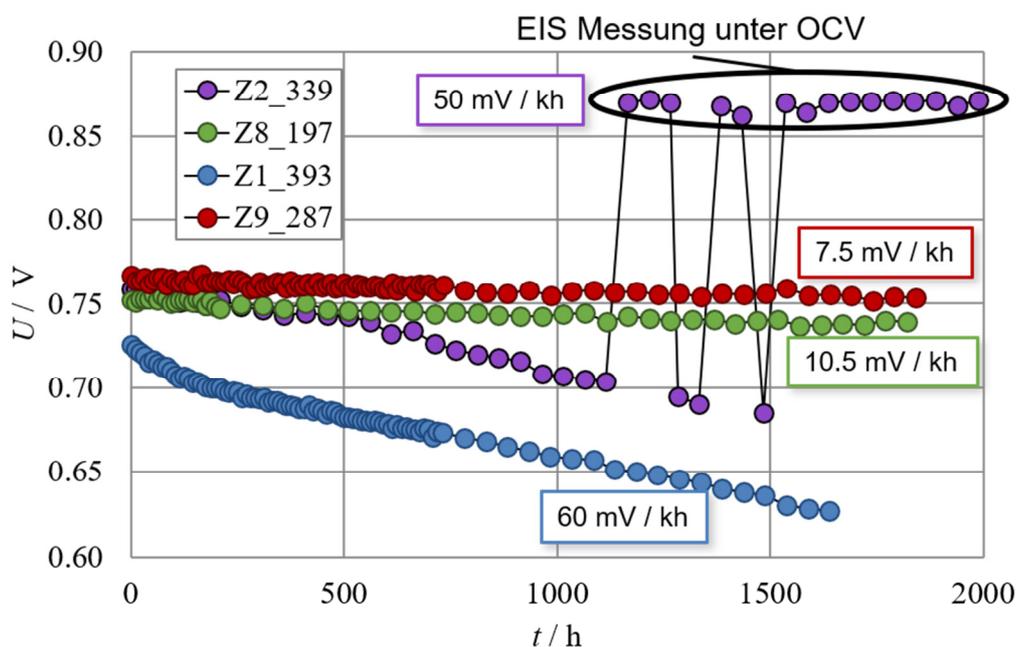


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der Zellspannung  $U$  der Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  (Tabelle 2). Die Degradationsraten der Proben sind in der Abbildung eingetragen. Das Degradationsverhalten der Proben wurden mit Hilfe der EIS bei  $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $j = 0,225 \text{ A cm}^{-2}$  untersucht (Brenngas: 25 %  $\text{H}_2$ , 75 %  $\text{H}_2\text{O}$ , Oxidant: Luft, Standardvolumenstrom jeweils  $250 \text{ ml min}^{-1}$ ).

Um dieses höchst unterschiedliche Degradationsverhalten der Proben zu analysieren, wurde der Innenwiderstand der Testzellen in ohmschen Widerstand und Polarisationswiderstand aufgeteilt, deren zeitlichen Verläufe in Abbildung 12 bzw. Abbildung 13 dargestellt sind.

Wie die Verläufe für die stark degradierenden Proben (Z2\_339 und Z1\_393) zeigen, nimmt deren Innenwiderstand sowohl im ohmschen Anteil als auch im Polarisationsanteil deutlich zu. Insbesondere der Anstieg des ohmschen Widerstands entspricht nicht den Erwartungen, da dieser Widerstandsanteil hauptsächlich durch den Oxidionentransport im Elektrolyten hervorgerufen wird und die Testzellen aus derselben Elektrolytcharge hergestellt wurden und sich lediglich in ihrer Brenngaselektrode (Anode) unterscheiden.

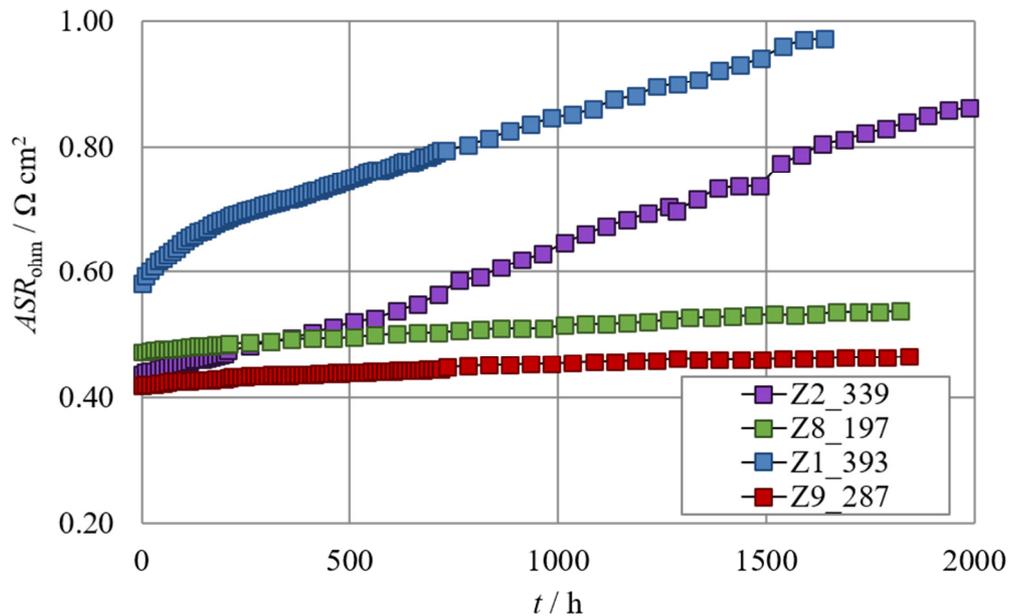


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf des ohmschen Widerstands  $ASR_{ohm}$  der Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  (Tabelle 2). Der Widerstandsanteil wurde mittels EIS bestimmt ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 0,225 \text{ A cm}^{-2}$ , Brenngas: 25 %  $\text{H}_2$ , 75 %  $\text{H}_2\text{O}$ , Oxidant: Luft, Standardvolumenstrom jeweils  $250 \text{ ml min}^{-1}$ ).

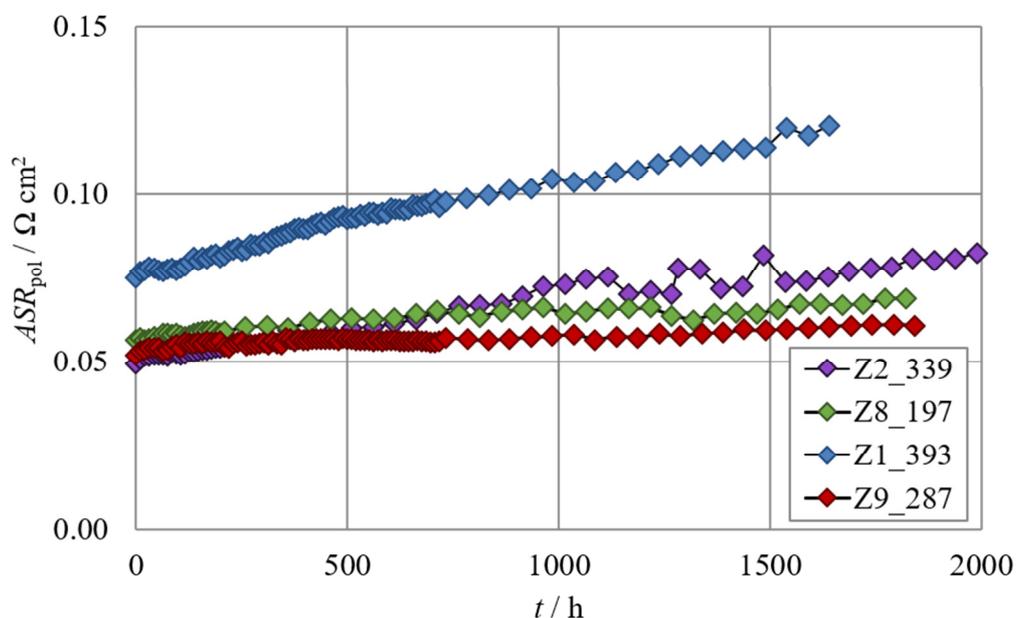


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des Polarisationswiderstands  $ASR_{pol}$  der Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  (Tabelle 2). Der Widerstandsanteil wurde mittels EIS bestimmt ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 0,225 \text{ A cm}^{-2}$ , Brenngas: 25 %  $\text{H}_2$ , 75 %  $\text{H}_2\text{O}$ , Oxidant: Luft, Standardvolumenstrom jeweils  $250 \text{ ml min}^{-1}$ ).

In Abbildung 14 ist das Verhältnis aus dem ohmschem Widerstand und dem Polarisationswiderstand dargestellt, deren zeitliche Verläufe bereits in Abbildung 12 und Abbildung 13 gezeigt wurden. Für alle Testzellen ist dieses Verhältnis über der Messdauer näherungsweise konstant (unter Vernachlässigung der EIS-Messung im Leerlauf (OCV) für Testzelle Z2\_339). Daraus wird ersichtlich, dass die Widerstandsanteile der stark degradierenden Proben (Z2\_339 und Z1\_393) gleichermaßen zunehmen. Diese gleichförmige Zunahme der flächenbezogenen Widerstände (ASR, engl. area specific resistance) deutet auf eine Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Zellfläche hin. Mögliche Ursache hierfür kann ein lokales Abreißen der Nickelstruktur innerhalb der Brenngaselektrode (Anode) sein, wodurch Elektrodenbereiche elektrisch isoliert und somit elektrochemisch inaktiv werden. Diese Vermutung soll im Folgeprojekt über eine detaillierte post-mortem-Analyse der Testzellen verifiziert werden.

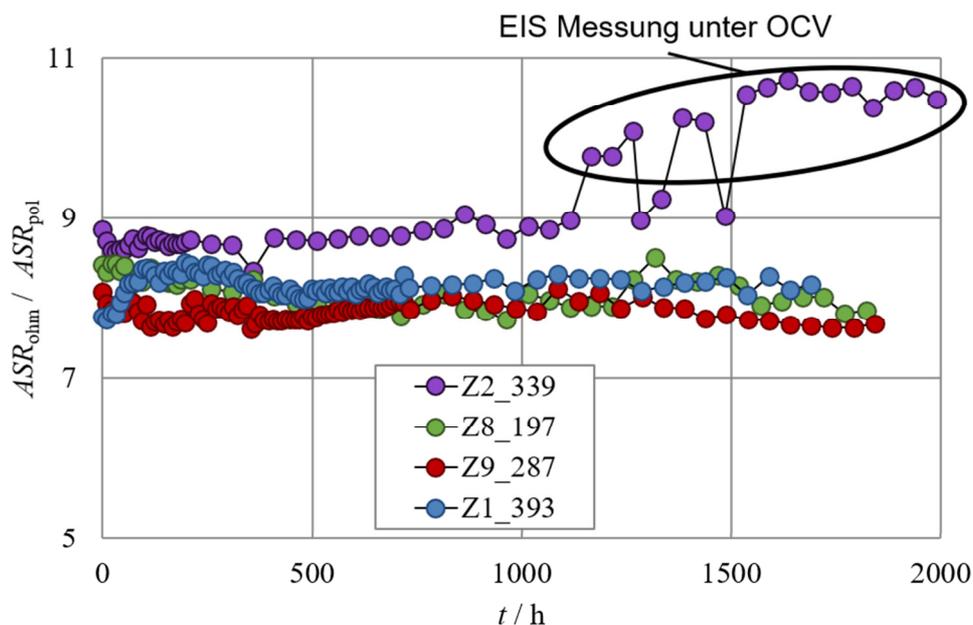


Abbildung 14: Verhältnis zwischen ohmschem Widerstand (Abbildung 12) und Polarisationswiderstand (Abbildung 13) der Testzellen mit einer aktiven Zellfläche von  $1 \text{ cm}^2$  (Tabelle 2). Der Widerstandsanteil wurde mittels EIS bestimmt ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 0,225 \text{ A cm}^{-2}$ , Brenngas:  $25 \text{ } \%$   $\text{H}_2$ ,  $75 \text{ } \%$   $\text{H}_2\text{O}$ , Oxidant: Luft, Standardvolumenstrom jeweils  $250 \text{ ml min}^{-1}$ ). Das nahezu zeitlich konstante Verhältnis der Widerstandsanteile deutet darauf hin, dass der Degradation der Testzellen Z2\_339 und Z1\_393 eine Abreißen der Nickelstruktur und somit eine verringerte elektrochemisch aktive Zellfläche zugrunde liegt.

## 6.2.4 Effektive Leitfähigkeit der Vollzellen

Die folgenden Ergebnisse dienen zur näheren Analyse der Anteile des ohmschen Widerstands der unterschiedlichen Sunfire-Testzellen. Insbesondere für elektrolytgestützten Zellen, wie sie im Projekt untersucht wurden, ist der Hauptanteil des ohmschen Widerstands auf den Ionentransport im Elektrolyten zurückzuführen. Ein kleinerer Anteil wird durch die GDC-Zwischenschicht hervorgerufen, die zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten eingebracht wird, um die Bildung von isolierenden Fremdphasen zu verhindern. Ist diese GDC-Zwischenschicht nicht ausreichend dicht, kann der ohmsche Widerstand durch die unerwünschten Fremdphasen deutlich ansteigen [6], [7].

Zur Untersuchung, ob Fremdphasenbildung zu einem erhöhten ohmschen Widerstand führt, wurden die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen (AP 300) und aus den Impedanzanalysen (AP 400) gegenübergestellt. Hierfür wurde aus dem ohmschen Widerstand, der über EIS in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wurde, und der Elektrolytdicke, die aus REM-Aufnahmen ermittelt wurde, eine effektive Leitfähigkeit berechnet:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{d_{\text{Elektrolyt}}}{ASR_{\text{ohm}}} \quad (1)$$

Diese effektiven Leitfähigkeiten unterschiedlicher Testzellen (Tabelle 2) sind in Abbildung 15 den Leitfähigkeiten der Elektrolytproben aus dem AP 300 gegenübergestellt.

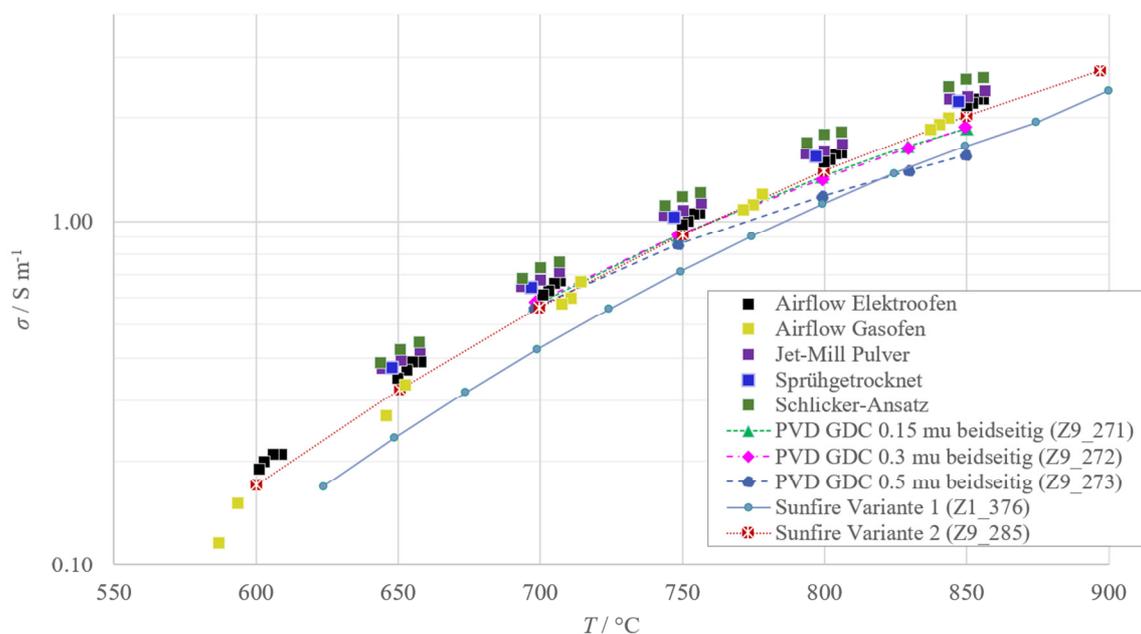


Abbildung 15: Gegenüberstellung der effektiven Leitfähigkeit (Berechnung nach Gleichung (1)) der Testzellen mit den Leitfähigkeiten der Elektrolytproben aus dem AP 300.

Insbesondere die effektive Leitfähigkeit der neuen Zellgeneration (Sunfire Variante 2 (Z9\_285)) liegt im Bereich der Leitfähigkeiten der Elektrolytproben. Dies deutet darauf hin, dass die Grenzflächenprozesse einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Ladungstransport innerhalb der Zelle ausüben. Die im Projekt untersuchten Testzellen, deren GDC-Zwischenschicht vom Projektpartner DLR mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition, PVD) aufgebracht wurden, weisen eine vergleichbare effektive Leitfähigkeit auf. Somit sind die dünnen PVD-GDC-Schichten (Schichtdicken in Abbildung 15) ausreichend, um Fremdphasenbildung zu verhindern. Zugleich wird jedoch keine deutliche Verringerung des ohmschen Widerstands durch PVD-Beschichtung im Vergleich zum konventionellen Siebdruckverfahren (Proben Z1\_376 und Z9\_285) erreicht.

Zur Verifikation der Ergebnisse ist in Abbildung 16 der flächenbezogene ohmsche Widerstand  $ASR_{ohm}$  der Testzelle Z9\_285 (Tabelle 2) mit dem theoretischen Grenzwert über der Temperatur aufgetragen. Dieser theoretische Grenzwert berechnet sich nach Gleichung 2 aus den Bulkleitfähigkeiten und den Schichtdicken des Elektrolyten (3YSZ) und der GDC-Zwischenschicht:

$$ASR_{ohm,theo} = \frac{d_{Elektrolyt}}{\sigma_{3YSZ}(T)} + \frac{d_{GDC}}{\sigma_{GDC}(T)}. \quad (2)$$

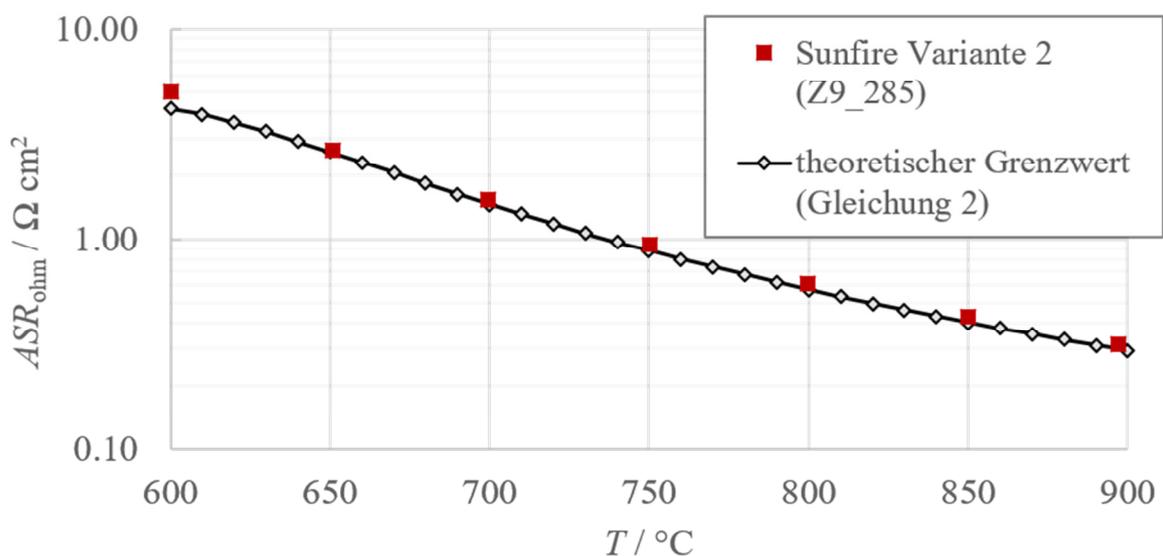


Abbildung 16: Vergleich des ohmschen Widerstands der Testzelle Z9\_285 und des theoretischen Grenzwerts, der nach Gleichung 2 aus den Leitfähigkeiten und den Schichtdicken des 3YSZ-Elektrolyten und der GDC-Zwischenschichten berechnet wurde.

Die temperaturabhängige Leitfähigkeit des 3YSZ-Elektrolyten wurde über die Messungen bestimmt, die im Rahmen des AP 300 durchgeführt wurden (Probe: Airflow Elektroofen). Die Leitfähigkeit der GDC-Zwischenschicht wurde aus der Literatur entnommen [8]. Die weitgehende Übereinstimmung des ohmschen Widerstands der Testzelle und des

berechneten theoretischen Werts zeigt den vernachlässigbaren Beitrag von Fremdphasen und Grenzflächenprozessen zum Innenwiderstand der Testzelle.

### 6.3 Veröffentlichungen:

- C. Grosselindemann, N. Russner, S. Dierickx, and A. Weber, "Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni/Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, (submitted).
- C. Grosselindemann, N. Russner, S. Dierickx, and A. Weber, "Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni/Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes", *ECS Transactions*, **103** (1), 1375-1393 (2021).
- A. Weber, "Impedance analysis of porous electrode structures in batteries and fuel cells," *Tech. Mess.*, vol. **88**, no. 1, pp. 1–16, (2021).
- S. Dierickx, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 355, p. 136764 (2020).
- N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, "High-resolution modelling of SOFC stack layers", *Proc. 14th European SOFC & SOE Forum 2020 Lucerne/Switzerland* (2020).
- N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, R. Reimert and E. Ivers-Tiffée, "Multiphysical modelling of planar solid oxide fuel cell stack layers", *Journal of Power Sources*. **451** 227552 (2020).
- N. Russner, H. Geisler, S. Dierickx and A. Weber, „SOFC-stack FEM-modelling on Different Length Scales”, *ECS Trans.* **91** (1) 2075-2087 (2019).
- A. Weber and H. Geisler, „FEM Model-based Design Optimization of a Planar SOFC Interconnector Flowfield”, *ECS Trans.* **91** (1) 2233-2240 (2019).
- A. Weber and S. Dierickx, „From Microstructure to Performance: A Detailed Multi-level Study of SOFC Anodes”, *ECS Trans.* **91** (1) 1827-1836 (2019).

### 6.4 Tagungsbeiträge:

- C. Grosselindemann, N. Russner, S. Dierickx, and A. Weber, Oral presentation by C. Grosselindemann: "Deconvolution of Gas Diffusion Polarization in Ni/Gadolinium-Doped Ceria Fuel Electrodes", 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC XVII - online), 18.-23.2021.
- N. Russner, S. Dierickx, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Oral presentation by N. Russner: "High-resolution modelling of SOFC stack layers", *Proc. 14th European SOFC Forum (Lucerne, Switzerland)*, 21.10. - 23.10.2020.
- N. Russner, H. Geisler, S. Dierickx and A. Weber, Oral presentation by N. Russner: „SOFC-stack FEM-modelling on Different Length Scales”, *SOFC-XVI (Kyoto, Japan)*, 8.-13.09.2019.
- A. Weber and H. Geisler, Oral presentation by H. Geisler: „FEM Model-based Design Optimization of a Planar SOFC Interconnector Flowfield”, *SOFC-XVI (Kyoto, Japan)*, 8.-13.09.2019.

- A. Weber and S. Dierickx, Oral presentation by S. Dierickx: „From Microstructure to Performance: A Detailed Multi-level Study of SOFC Anodes”, SOFC-XVI (Kyoto, Japan), 8.-13.09.2019.
- N. Russner, J. Joos, E. Ivers-Tiffée, "Microscopic mass transport modelling for SOFC electrodes", 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Durban, Südafrika), 04.08. - 09.08.2019.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, and E. Ivers-Tiffée, "Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 8, pp. 875–882, 2002, doi: 10.1023/A:1020599525160.
- [2] A. Leonide, "SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy," Karlsruhe Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2010.
- [3] J.-C. Njodzefon, D. Klotz, A. Kromp, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Electrochemical Modeling of the Current-Voltage Characteristics of an SOFC in Fuel Cell and Electrolyzer Operation Modes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 4, pp. F313–F323, Jan. 2013, doi: 10.1149/2.018304jes.
- [4] V. Sonn, A. Leonide, and E. Ivers-Tiffée, "Combined Deconvolution and CNLS Fitting Approach Applied on the Impedance Response of Technical Ni8YSZ Cermet Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 7, p. B675, 2008.
- [5] A. Leonide, S. Hansmann, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Performance simulation of current/voltage-characteristics for SOFC single cell by means of detailed impedance analysis," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 17, pp. 7343–7346, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.052.
- [6] F. Wankmüller *et al.*, "Correlative tomography at the cathode/electrolyte interfaces of solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 360, pp. 399–408, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.008.
- [7] J. Szász, "Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)," 2019.
- [8] A. Tsoga, A. Gupta, and D. Stöver, "Performance characteristics of composite film electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *Ionics (Kiel)*, vol. 5, no. 3–4, pp. 175–182, 1999, doi: 10.1007/BF02375837.