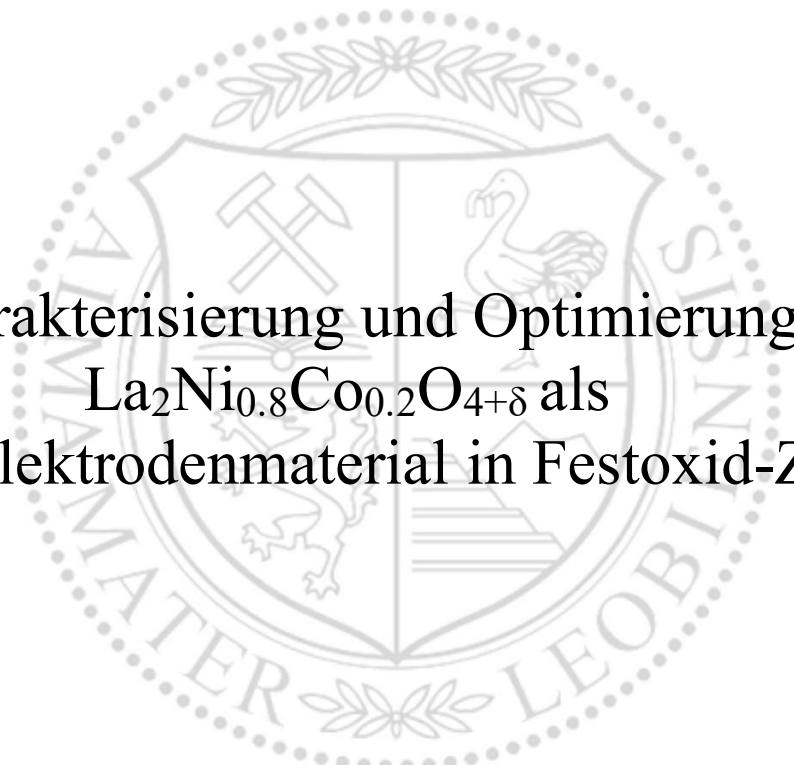




Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit



Charakterisierung und Optimierung von
 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ als
Luftelektrodenmaterial in Festoxid-Zellen

Jakob Plattner, BSc

August 2023



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 22.08.2023

Unterschrift Verfasser/in

Jakob Plattner

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Edith Bucher, Andreas Egger und Sarah Eisbacher-Lubensky für die ausgezeichnete fachliche Betreuung dieser wissenschaftlichen Arbeit recht herzlich bedanken. Zu jedem Zeitpunkt unterstützten sie mich sowohl für den theoretischen als auch praktischen Teil der Arbeit mit wertvollen Ratschlägen. Ich sehe ein derartiges Studenten-Betreuer-Verhältnis, geprägt von Kollegialität und gegenseitiger Wertschätzung, keineswegs als selbstverständlich an und bin für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe sehr dankbar.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Eltern, Großeltern und Werner bedanken, deren umfangreiche Unterstützung mein Studium an der Montanuniversität Leoben erst möglich machte. Sie hatten für mich in turbulenten Studienzeiten immer ein offenes Ohr, konnten mich immer zum Weitermachen ermutigen und boten mir zu Hause immer einen Rückzugsort in angenehmer und wohliger Atmosphäre. Für die mir dargebotene Möglichkeit, ein technisches Studium zu absolvieren, werde ich meiner Familie immer dankbar sein.

Ein weiterer besonderer Dank gilt meiner Freundin Alexandra, welche mich auf einem Teil meines Studiums begleitete, mir stets mentalen Beistand leistete sowie meinen Alltag im vergangenen Jahr enorm bereichert hat. Ich freue mich für weitere Lebensabschnitte einen Menschen wie dich an meiner Seite zu haben. Auch bei Alexandras Familie möchte ich mich für ihre Unterstützung sowie das freundschaftliche Verhältnis bedanken.

Während meines Studiums auf besondere und vielfältige Weise unterstützt haben mich meine jahrelangen Freunde aus der Heimat Lukas, Markus, Jonas und Lukas. Sie standen mir sowohl in universitären als auch privaten Fragen stets mit Rat und Tat zur Seite und trugen durch inspirierende Gespräche, Unternehmungen und die legendären Abende/Nächte im Mad Club Fritz Kosir maßgeblich zum Gelingen meines Studiums und meiner persönlichen Entwicklung bei. Diese Freundschaften entstanden während meiner Schulzeit und dauern bis heute an, wofür ich viel Dankbarkeit und Demut empfinde.

Auch während meiner Studienzzeit entstanden Freundschaften auf Lebenszeit. In diesem Sinne bin ich mehr als dankbar, dass ich zu Beginn meiner Ausbildung meine drei WG-Mitbewohner Jonathan, David und Alexander kennenlernen durfte. Die zahlreichen Abende mit tiefgründigen und lehrreichen Gesprächen, ihr Humor und Charakter sowie das ein oder andere Bier machten den Studienalltag in Leoben zu einer viel erträglicheren und unvergesslichen Zeit. Von ihnen konnte ich viel für mein weiteres Leben lernen und mitnehmen, wofür ich sehr dankbar bin. Für die rege Teilnahme am WG-Leben sowie ihre Freundschaft möchte ich mich bei Georg, Gabriel, Elias und Lukas bedanken. Auch sie hatten immer ein offenes Ohr für meine Anliegen und Sorgen und werteten meine Studienzzeit maßgeblich auf.

Für die lustigen Zeiten während meiner Bademeistertätigkeit im Schlossbad Bärnbach und die dadurch entstandenen Freundschaften möchte ich mich bei Hubi, Tobi und Klaus bedanken. Es war jeden Sommer ein willkommener Tapetenwechsel zum Studium.

Kurzfassung

Durch den fortschreitenden Ausbau erneuerbarer Stromerzeugungskapazitäten, wie z.B. der Windkraft oder Photovoltaik, entstehen aufgrund ihres volatilen Charakters vielseitige Herausforderungen. Wasserstoff, welcher mit hohen Wirkungsgraden und dem Einsatz von überschüssigem, erneuerbarem Strom durch Hochtemperaturelektrolyse in Festoxid-Zellen erzeugt werden kann, gilt als aussichtsreiches Speichermedium. In Phasen geringer erneuerbarer Stromerzeugung kann die in Wasserstoff bzw. dessen Derivaten gespeicherte Energie in Festoxid-Brennstoffzellen oder etablierten Energieerzeugungsanlagen, wie z.B. Gasturbinen oder Motoren, nutzbar gemacht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Seltenerdnickeolat $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ auf seine Eignung als Lufterlektrodenmaterial in Festoxid-Zellen untersucht. Dafür werden symmetrische Festoxid-Zellen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert. Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf der Variation der Sinterprogramme für die Herstellung der Elektrodenschichten, sowie der Optimierung des Mess-Setups für die Charakterisierung von insgesamt acht symmetrischen Festoxid-Zellen. Durch die Untersuchung des Zellzustandes nach der EIS (Post-Test Analysen), sowie der Untersuchung von Trends in den aufgenommenen Impedanzspektren, sollen Aussagen über die Degradation bzw. Stabilität, sowie die Oberflächenhaftung der Lufterlektroden auf den Elektrolytsubstraten aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid getroffen werden. Mittels Lichtmikroskop- und Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Zellen werden die Mikrostruktur und Morphologie der $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Elektroden charakterisiert, und mit den Herstellungsparametern bzw. der elektrochemischen Leistungsfähigkeit in Beziehung gesetzt. Mit dem daraus abgeleiteten optimierten Sinterprogramm wurde eine anodengestützte Festoxid-Vollzelle angefertigt, welche durch Stromdichte/Spannungskennlinien im Elektrolyse- und Brennstoffzellenmodus charakterisiert wurde. Weiters wurde der Einfluss von Setup-Modifikationen auf die elektrochemische Charakterisierung untersucht.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass die elektrochemische Leistungsfähigkeit sowie die Langzeitstabilität von symmetrischen Festoxid-Zellen durch das bei der Elektrodenpräparation verwendete Sinterprogramm stark beeinflusst werden. Für das Elektrodenmaterial $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ wurde durch Optimierung des bisher für Seltenerdnickeolate verwendeten Sinterprogrammes die Leistungsfähigkeit symmetrischer Zellen, bezogen auf den Polarisationswiderstand, um über 50 % verbessert. Diese Performanceverbesserungen wurden in den Stromdichte/Spannungskennlinien der Festoxid-Vollzelle, welche ebenfalls mit abgeändertem Temperaturprogramm gesintert wurde, für den Elektrolysebetrieb validiert. Durch Interpretation der REM-Aufnahmen konnten weiters Beziehungen zwischen der Verbesserung der Zellperformance und der Optimierung der Mikrostruktur der Elektrodenschichten hergestellt werden.

Abstract

The ongoing expansion of renewable power generation capacities, such as wind power or photovoltaic, poses many challenges due to their volatile nature. Hydrogen, which can be produced with high efficiency and the use of surplus renewable electricity through high-temperature electrolysis in solid oxide cells, is considered to be a promising storage medium. In phases of low renewable electricity generation, the energy stored in hydrogen or its derivatives can be harnessed in solid oxide fuel cells or established power generation plants, such as turbines or engines.

In this work, the rare earth nickelate $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ is investigated for its suitability as an air electrode material in solid oxide cells. For this purpose, symmetrical solid oxide cells are characterised by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The focus of this work is on the variation of the sintering procedure for the production of the electrode layers, as well as the optimisation of the measurement setup for the characterisation of a total of eight symmetrical solid oxide cells. By investigating the cell state after the EIS (post-test analyses), as well as examining trends in the recorded impedance spectra, conclusions can be drawn about the stability of the electrode and their degradation behaviour, as well as the adhesion of the air electrodes on the electrolyte substrates made of gadolinium-doped ceria. By means of light microscope and scanning electron microscope (SEM) images of the cells, the microstructure and morphology of the $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ electrodes are characterised and related to the manufacturing parameters and electrochemical performance. With an optimised sintering procedure derived from this, an anode-supported solid oxide cell was fabricated, which was characterised by current density/voltage measurements in both electrolysis and fuel cell mode. Furthermore, the influence of setup modifications on the electrochemical characterisation was investigated.

The results of the work show that the electrochemical performance as well as the long-term stability of symmetrical solid oxide cells are strongly influenced by the sintering procedure used in the electrode preparation. For the electrode material $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$, the performance of symmetrical cells in terms of polarisation resistance was improved by more than 50 % by optimising the sintering procedure previously used for rare-earth nickelates. These performance improvements were validated in the current density/voltage characteristics of the solid oxide cell in electrolysis mode, where the optimised temperature procedure was applied. Using SEM imaging, it was also possible to establish relationships between the improvement in cell performance and the optimisation of the microstructure of the electrode layers.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen und theoretische Hintergründe	1
1.1	Transformation des Energiesystems und Notwendigkeit von Energiespeichern	1
1.2	Power-to-Gas (PtG) und Power-to-Liquid (PtL) als Speicherkonzept	3
1.2.1	Power-to-Gas mit Wasserstoff als Energieträger	3
1.2.2	Power-to-Gas mit Methan als Energieträger	4
1.2.3	Synthetische Kraftstoffe und die Rolle von Wasserstoff	5
2	Grundlagen von Festoxid-Zellen	8
2.1	Grundkonzept der Hochtemperatur-Elektrolyse	8
2.2	Thermodynamische Zusammenhänge für Festoxid-Zellen	10
2.2.1	Thermodynamische Zusammenhänge von Festoxid-Elektrolysezellen	10
2.2.2	Thermodynamische Grundlagen von Festoxid-Brennstoffzellen	13
2.3	Eigenschaften und Aufbau von Festoxid-Zellen	14
2.3.1	Betriebsweisen von Festoxid-Zellen	14
2.3.2	Strom-Spannungskennlinie der SOFC	15
2.3.3	Strom-Spannungskennlinie der SOEC	18
2.3.4	Aufbau von Festoxid-Zellen	19
2.4	Komponenten und Materialien von Festoxidzellen	22
2.4.1	Elektrolyt	22
2.4.2	Brennstoffelektrode	30
2.4.3	Luftelektrode	33
2.4.3.1	Perovskite als SOC-Luftelektrodenmaterialien	36
2.4.3.2	Seltenerdnickelate als SOC-Luftelektrodenmaterialien	44
2.4.4	Eigenschaften und Charakterisierung von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$	55
3	Experimentelle Arbeiten	59
3.1	Herstellung und Analyse von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver	59
3.1.1	Synthese von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver mittels CA/EDTA-Methode	59
3.1.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	62
3.1.3	Bestimmung der Korngrößenverteilung und Mahlen von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver	65
3.2	Herstellung von GDC-Elektrolytsubstraten	68
3.2.1	Pressen und Sintern von GDC-Elektrolytsubstraten	68

3.2.2	Schleifen und Polieren von GDC-Elektrolytsubstraten	72
3.2.3	Dichtebestimmung von GDC-Elektrolytsubstraten	78
3.2.3.1	Geometrische Dichtebestimmung	78
3.2.3.2	Dichtebestimmung mittels Archimedes-Methode	79
3.3	Pastenherstellung	80
3.3.1	LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel	81
3.3.2	LNCO282-Paste mit 15 m% PVB-Vehikel	82
3.4	Herstellung von symmetrischen Festoxid-Zellen	83
3.5	Herstellung einer Festoxid-Vollzelle	91
3.6	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	93
3.6.1	Grundlagen der EIS	93
3.6.2	Experimentelles Setup und Vorgehensweise bei EIS-Messungen	97
3.7	Untersuchung der Mikrostruktur von symmetrischen Festoxid-Zellen im Rasterelektronenmikroskop (REM)	107
3.7.1	Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops	107
3.7.2	Probenvorbereitung für REM-Untersuchungen	108
3.8	Aufnahme von I/U-Kennlinien einer Vollzelle	113
3.8.1	Zusammenbau des ProboStat	113
3.8.2	Einbau des ProboStat in den Prüfstand und Messablauf	116
4	Ergebnisse	119
4.1	XRD-Analyse des synthetisierten Pulvers	119
4.2	Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilung	122
4.3	Ergebnisse der Dichtebestimmung von GDC-Elektrolytsubstraten	130
4.4	Auswertung und Ergebnisse der Zelltests mit symmetrischen Festoxid-Zellen	133
4.4.1	Auswertung der EIS-Daten	133
4.4.2	Zelle 01 (Stufensintern 1000 - 1200 °C, Pt-Netze)	136
4.4.2.1	EIS-Resultate	136
4.4.2.2	Ausbau der Zelle	139
4.4.2.3	Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)	141
4.4.3	Zelle 02 (Sintern 2h@1150 °C, Pt-Netze)	143
4.4.3.1	EIS-Resultate	143
4.4.3.2	Ausbau der Zelle	145
4.4.3.3	Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)	147
4.4.4	Zelle 03 (Sintern 2h@1150 °C, Au-Netze)	149
4.4.4.1	EIS-Resultate	149
4.4.4.2	Ausbau der Zelle	152
4.4.4.3	Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)	153

4.4.5	Zelle 04 (Sintern 2h@1150 °C, Au-Netze, Au-Paste)	156
4.4.5.1	EIS-Resultate	156
4.4.5.2	Ausbau der Zelle	159
4.4.6	Zelle 05 (Sintern 1h@1200 °C, Au-Netze)	160
4.4.6.1	EIS-Resultate	160
4.4.6.2	Ausbau der Zelle	163
4.4.6.3	Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen).....	165
4.4.7	Zelle 06 (ungesintert, Au-Netze).....	169
4.4.7.1	EIS-Resultate	169
4.4.7.2	Ausbau der Zelle	172
4.4.7.3	Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen).....	173
4.4.8	Zelle 07 (Stufensintern 1000 - 1200 °C, Au-Netze)	175
4.4.8.1	EIS-Resultate	175
4.4.8.2	Ausbau der Zelle	177
4.4.9	Zelle 08 (Stufensintern 1000 - 1200 °C, Au-Netze, geätzt)	179
4.4.9.1	EIS-Resultate	179
4.4.9.2	Ausbau der Zelle	181
4.4.9.3	Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen).....	182
4.5	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse von symmetrischen Zellen 01-08.....	184
4.6	Auswertung und Ergebnisse des Zelltests mit einer LNCO282-Vollzelle	187
4.6.1	I/U-Kennlinien.....	187
4.6.2	Ausbau der Vollzelle	189

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Globale Stromproduktion in TWh (links) und globale installierte Kraftwerkskapazitäten in GW (rechts) nach Energieträger [2].	1
Abbildung 2: Vergleich von volumetrischen Energiedichten unterschiedlicher Speichertechnologien für elektrische Energie [4].	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung zur Nutzung von Wasserstoff im vorhandenen Gasnetz [3].	4
Abbildung 4: Schema des Power-to-Gas Konzepts mit Methan als Hauptenergieträger [3].	5
Abbildung 5: Verfahrensschema der Power-to-Liquid-Technologie [3].	6
Abbildung 6: Bandbreite an benötigtem Wasserstoff und Elektrolysekapazität in der Europäischen Union 2030-2050 [8].	7
Abbildung 7: Wasserstoffbedarf nach Sektoren in Mt bis 2050 [9].	7
Abbildung 8: Energiebedarf der Elektrolysereaktion [12].	9
Abbildung 9: Reversible SOCs im Brennstoffzellenmodus (SOFC) und im Elektrolysemodus (SOEC) [1].	10
Abbildung 10: Prinzip des SOFC- und des SOEC-Betriebes von Festoxidzellen [21].	15
Abbildung 11: Strom-Spannungskennlinie für eine SOC im Brennstoffzellenbetrieb [22].	15
Abbildung 12: Strom-Spannungskennlinie für eine SOC im Elektrolysebetrieb [11].	19
Abbildung 13: Aufbau einer SOC-single repeating unit (SRU) [20].	20
Abbildung 14: Mögliche Geometrien von SOCs im Querschnitt (links: tubuläres Design; rechts: planares Design) [13].	20
Abbildung 15: Unterschiedliche SOC-Zellkonzepte: Elektrolytgestützte SOC, Kathodengestützte SOC, Anodengestützte SOC sowie metallgestützte SOC [13].	21
Abbildung 16: Fluorit-Kristallstruktur (Rot: Sauerstoff, Grün: Zr oder Ce) [23].	24
Abbildung 17: Phasendiagramm von ZrO_2 - Y_2O_3 [21] (nach H. Yokokawa et al. (2001)).	25
Abbildung 18: Ionische Leitfähigkeiten von YSZ, GDC und LSGM in Abhängigkeit der Temperatur [24].	26
Abbildung 19: Zusammenhang zwischen den Ionenradien und Bindungsenergien von Defektassoziaten dreiwertiger Ionen M^{3+} mit Sauerstoffleerstellen $VO \cdot$ für die im Bild angegebene Defektreaktion [21].	27
Abbildung 20: Ionische Leitfähigkeit von CGO10/CGO20 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur [25].	28
Abbildung 21: Querschnitt einer SOC mit GDC-Reaktionsbarriere [1].	29

Abbildung 22: Schema der ablaufenden Reaktion in einer Ni-YSZ Cermetelektrode [13].	31
Abbildung 23: Schematischer Aufbau von mehrschichtigen Ni-YSZ Cermetelektroden [13].	32
Abbildung 24: Verteilung der Dreiphasengrenze in Kompositen (links), reinen elektronischen Leitern (Mitte) sowie MIEC (rechts) [13].	34
Abbildung 25: Drei mögliche Reaktionspfade an SOC-Luftelektroden; links: Reaktionspfad über die Elektrodenoberfläche, Mitte: Reaktionspfad über das Festkörper-Innere (Bulk), rechts: Reaktionspfad über die Elektrolytoberfläche [35].	35
Abbildung 26: Einheitszelle eines Perowskites (ABO_3) [33].	36
Abbildung 27: Mögliche Kristallstrukturen für Perowskite [32].	37
Abbildung 28: Logarithmierte Leitfähigkeit in Abhängigkeit des logarithmierten Sauerstoffpartialdruckes für gemischt elektronisch-ionisch leitende Oxide [37].	39
Abbildung 29: Veränderung der Konzentrationen unterschiedlicher Defekte im Perowskit- Kristallgitter als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks [32].	40
Abbildung 30: Unterschiedliche Transportmechanismen im Kristallgitter von Perowskiten und verwandten Kristallstrukturen; links: Leerstelle, rechts: Zwischengitterplatz [32].	41
Abbildung 31: Darstellung von RP-Phasen mit der Formel $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [49].	46
Abbildung 32: Kristallstruktur von A_2BO_4 -Phasen ($A=Ln/B=Ni$) mit tetragonaler (Mitte) und orthorhombischer Gittersymmetrie (rechts) inklusive Projektion der tetragonalen Symmetrie in die a - c -Ebene (links) [49].	47
Abbildung 33: Lineare Längenänderung von $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ -Proben in Abhängigkeit der Temperatur [61].	56
Abbildung 34: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ ($x = 0-0.3$) [61].	57
Abbildung 35: Lösung nach der Vermengung sämtlicher notwendiger Substanzen für die CA/EDTA-Synthese von LNCO282.	59
Abbildung 36: Bildung einer gelartigen Substanz nach dem Verdampfen des Großteiles von Wasser bei der Synthese von LNCO282.	60
Abbildung 37: Entflammen des getrockneten Gels bei der Synthese von LNCO282.	61
Abbildung 38: Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an den Ebenen von Kristallgittern (Quelle: https://www.jove.com/de/t/10446).	63
Abbildung 39: Schema eines Röntgendiffraktometers [102].	64
Abbildung 40: XRD-Probenhalter und Kunststoffprobenträger aus Kunststoff mit LNCO282-Pulver.	64
Abbildung 41: Laserbeugung an Partikeln und daraus resultierendes Beugungsspektrum [103].	66

Abbildung 42: Rollbank für das Mahlen von Pulvern.	67
Abbildung 43: Gadolinium-dotiertes Ceroxid der Firma Cerpotech.	68
Abbildung 44: Uniaxiale Presse des Herstellers Specac.	69
Abbildung 45: Uniaxial verpresstes GDC-Elektrolytsubstrat mit verwendeter Pressform.....	69
Abbildung 46: Unterschiede in der Krafrichtung zwischen uniaxialem (links) und isostatischem Pressen (rechts).	70
Abbildung 47: Uniaxial verpresstes GDC-Elektrolytsubstrat in einem Kondom.	71
Abbildung 48: Pressform und Druckflüssigkeit für die isostatische Presse (Fa. Weber).	71
Abbildung 49: Isostatische Presse des Herstellers Weber.	72
Abbildung 50: Schleifmaschine „Beta Grinder Polisher“ der Fa. Buehler.	73
Abbildung 51: Handprobenhalter mit eingelegtem GDC-Elektrolytsubstrat.	73
Abbildung 52: Digitales Lichtmikroskop VHX 970F Digital Microscope der Firma Keyence.	74
Abbildung 53: Aufnahme der Oberfläche eines GDC-Elektrolytsubstrates mit dem Lichtmikroskop.	75
Abbildung 54: Polieren eines GDC-Elektrolytsubstrats mittels „Minimet Polisher“ der Firma Buehler.	76
Abbildung 55: Probenhalter für das Polieren von GDC-Elektrolytsubstraten	76
Abbildung 56: GDC-Elektrolytsubstrat, geschliffen und poliert.	77
Abbildung 57: Ideализierte Zylinderform von GDC-Elektrolytsubstraten.	78
Abbildung 58: Dreiwalzenstuhl mit Aluminiumoxidwalzen der Firma Exakt.	80
Abbildung 59: LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel	81
Abbildung 60: Siebdruckmaschine für die Herstellung symmetrischer Festoxid-Zellen.	83
Abbildung 61: Ungesinterte symmetrische Festoxid-Zelle nach dem Druck- und Trocknungsprozess.	84
Abbildung 62: Unterschiedliche Auslösungen der Siebdruckpaste aus dem Sieb. ...	84
Abbildung 63: Goldkontaktpaste der Fa. MaTeck und Terpeneol zur Verdünnung. ..	88
Abbildung 64: Ätzen der Zelle 08 in HNO ₃ (0,1 M).	90
Abbildung 65: Bedrucktes Zellsubstrat der Firma Elcogen.	91
Abbildung 66: Nyquist-Diagramm für eine RC-Parallelschaltung [107].	94
Abbildung 67: Ersatzschaltbild zur Interpretation von EIS-Messungen symmetrischer Festoxid-Zellen [109].	95
Abbildung 68: Eingabemaske in WinFit zur Nachbildung des ESB aus Abbildung 67.	95
Abbildung 69: Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums mit Auftrennung in R_0 und R_{pol}	97
Abbildung 70: Grundgehäuse des ProboStat.	98

Abbildung 71: ProboStat mit montiertem Stützrohr und weiteren Komponenten.	98
Abbildung 72: Anschlussschema für den ProboStat [118].	99
Abbildung 73: Kontaktierte Zelle auf einem Stützrohr aus Aluminiumoxid.	100
Abbildung 74: Gespannte Federn zur Fixierung des Spannelementes.	101
Abbildung 75: Fixierte und kontaktierte Zelle am oberen Ende des Stützrohres. ...	101
Abbildung 76: Verwendete Messgeräte (oben: Novocontrol Alpha-A Frequency Analyzer; unten: Novocontrol Electrochemical Interface Pot/Gal 15 V/10 A) mit Steuerrechner.	103
Abbildung 77: EIS-Prüfstand mit ProboStat, Elektroofen und Gasversorgung.	104
Abbildung 78: Parameter für die EIS-Messungen mit WinData.	105
Abbildung 79: Goldnetz für die Kontaktierung der Zellen-Oberseite.	106
Abbildung 80: Eingebautes Goldnetz für die Kontaktierung der Zellunterseite.	106
Abbildung 81: Schematischer Aufbau eines REM [119].	107
Abbildung 82: Links: Einbettform ($d = 30$ mm); Rechts: Probenhalter.	108
Abbildung 83: Komponenten des Einbettmittels Technovit EPOX.	108
Abbildung 84: Eingebettete Zelle.	109
Abbildung 85: Säge „ISOMET 1000“ von Buehler.	110
Abbildung 86: Schneiden der eingebetteten Zelle.	110
Abbildung 87: Durch Schneiden geteiltes Zellpräparat.	111
Abbildung 88: Polieren eines Zellpräparates mit Diamantsuspension ($9 \mu\text{m}$).	111
Abbildung 89: Fertiges Zellpräparat zur Untersuchung im REM.	112
Abbildung 90: Grundkörper des verwendeten ProboStat zur Aufnahme von I/U-Kennlinien [109, 120].	113
Abbildung 91: Sockelbereich des ProboStat [109, 120].	114
Abbildung 92: Inneres Stützrohr mit Golddichtung [109].	115
Abbildung 93: Au-Netz mit darauf klebender Vollzelle.	115
Abbildung 94: Thermisch isolierter ProboStat.	116
Abbildung 95: Prüfstand für die Aufnahme von I/U-Kennlinien.	117
Abbildung 96: Beugungsbild des synthetisierten LNCO282-Pulvers.	119
Abbildung 97: Gegenüberstellung der XRD-Daten des synthetisierten Pulvers mit XRD-Daten von reinem $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4/\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	120
Abbildung 98: 3D-Modell der K_2NiF_4 -Kristallstruktur von LNCO282.	120
Abbildung 99: Kumulative Werte in % gegen den Partikelgrößendurchmesser d in μm	122
Abbildung 100: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ für den ungemahlene Zustand.	123
Abbildung 101: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 0,5 h Mahlen.	124
Abbildung 102: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 1 h Mahlen.	125

Abbildung 103: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 1,5 h Mahlen.	126
Abbildung 104: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 3 h Mahlen.	127
Abbildung 105: Partikeldurchmesser d_{50} über die Mahldauer.	128
Abbildung 106: $\log_{10}(d_{50})$ aufgetragen über die akkumulierte Mahldauer.	128
Abbildung 107: Eingabemaske für die Fit-Parameter in WinFit.	133
Abbildung 108: Gefittete Impedanzspektren in der Software WinFit.	134
Abbildung 109: Modifikationen im Reiter „Select General Fit Function“ für den Export der Fit-Funktionen.	134
Abbildung 110: Impedanzspektren der Zelle 01, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	136
Abbildung 111: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 01.	138
Abbildung 112: Oberseite der Zelle 01 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	140
Abbildung 113: Unterseite der Zelle 01 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	140
Abbildung 114: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zelloberseite) von Zelle 01.	141
Abbildung 115: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zellunterseite) von Zelle 01.	142
Abbildung 116: Elektrodenoberfläche der Zelle 01.	142
Abbildung 117: Impedanzspektren Zelle 02, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	143
Abbildung 118: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 02.	144
Abbildung 119: Oberseite der Zelle 02 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	146
Abbildung 120: Unterseite der Zelle 02 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	146
Abbildung 121: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zelloberseite) von Zelle 02.	147
Abbildung 122: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zelloberseite) von Zelle 02 unter stärkerer Vergrößerung.	148
Abbildung 123: Impedanzspektren Zelle 03, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	149
Abbildung 124: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 03.	151
Abbildung 125: Oberseite der Zelle 03 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	152
Abbildung 126: Unterseite der Zelle 03 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	153
Abbildung 127: REM-Aufnahme entlang der Bruchkante der Zelle 03.	154
Abbildung 128: REM-Aufnahme entlang der Bruchkante der Zelle 03, gekippte Darstellung.	155
Abbildung 129: Impedanzspektren Zelle 04, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	156
Abbildung 130: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 04.	158

Abbildung 131: Oberseite der Zelle 04 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	159
Abbildung 132: Unterseite der Zelle 04 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	159
Abbildung 133: Impedanzspektren Zelle 05, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	160
Abbildung 134: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 05.	162
Abbildung 135: Oberseite der Zelle 05 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	163
Abbildung 136: Am Goldnetz festgesintertes LNCO282.	163
Abbildung 137: Unterseite der Zelle 05 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	164
Abbildung 138: REM-Aufnahme des Querschnittes der Zelle 05.	166
Abbildung 139: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 05 in der Nähe der Silberkontaktierung.	167
Abbildung 140: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 05 mit Schichtdickenbestimmung der LNCO282-Elektrode.	168
Abbildung 141: Impedanzspektren Zelle 06, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	169
Abbildung 142: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 06.	170
Abbildung 143: Unterseite der Zelle 06 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	172
Abbildung 144: Oberseite der Zelle 06 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	172
Abbildung 145: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 06.	173
Abbildung 146: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 06 mit Schichtdickenbestimmung der LNCO282-Elektrodenschicht.	173
Abbildung 147: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 06 mit LNCO282-Partikelagglomeraten.	174
Abbildung 148: Impedanzspektren Zelle 07, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	175
Abbildung 149: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 07.	176
Abbildung 150: Oberseite der Zelle 07 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	178
Abbildung 151: Unterseite der Zelle 07 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	178
Abbildung 152: Impedanzspektren Zelle 08, R_0 und L_0 wurden abgezogen.	179
Abbildung 153: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 08.	180
Abbildung 154: Oberseite der Zelle 08 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	181
Abbildung 155: Unterseite der Zelle 08 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.	181
Abbildung 156: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 08.	182
Abbildung 157: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 08 (gegenüberliegende Seite).	183
Abbildung 158: REM-Aufnahme des GDC-Querschnittes von Zelle 08.	183
Abbildung 159: Mittlere Widerstände $R_{0,ASR}$ der Zellen 01-08.	184
Abbildung 160: Mittlere Widerstände $R_{0,ASR}$ für Zelle 01-08.	185

Abbildung 161: Impedanzspektren für symmetrische LNCO282-Zellen bei variablem p_{O_2} und 800 °C laut Vibhu et al. [106].	186
Abbildung 162: I/U-Kennlinie für Zelltests einer ASC mit LNCO282-Elektrode bei 800 °C.	187
Abbildung 163: I/U-Kennlinie von LNCO282 (blau) und weiteren Kathodenmaterialien im SOFC-Modus [62].	188
Abbildung 164: I/U-Kennlinie von LNCO282 (blau) und weiteren Anodenmaterialien im SOEC-Modus [62].	188
Abbildung 165: Oberseite der Vollzelle nach dem Zelltest.	189
Abbildung 166: Goldnetz nach dem Zelltest und Ausbau aus dem ProboStat.	190

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Halbreaktionen an Luft- und Brennstoffelektrode sowie Gesamtreaktionen im SOFC- bzw. SOEC-Betrieb [20].	14
Tabelle 2: D^*/D_{chem} - und k^*/k_{chem} -Daten für LNO bei 700 °C [55, 57, 76 bis 78].	53
Tabelle 3: Theoretische und experimentelle Einwaagen der Chemikalien für die Synthese von LNCO282.	61
Tabelle 4: Temperaturprogramm für die Kalzinierung des LNCO282-Pulvers.	62
Tabelle 5: Temperaturprogramm zum Sintern der GDC-Elektrolytsubstrate.	72
Tabelle 6: Abfolge der Schleifschritte sowie Kornnummer und -größe der verwendeten SiC-Schleifpapiere.	74
Tabelle 7: Polierschritte und verwendete Diamantsuspensionen.	77
Tabelle 8: Berechnete Massenangaben, experimentelle Einwaagen und Massendifferenzen der LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel.	81
Tabelle 9: Berechnete Massenangaben, experimentelle Einwaagen und Massendifferenzen der LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel.	82
Tabelle 10: Stufen-Sinterprogramm der Zellen 01, 07, 08.	86
Tabelle 11: Sinterprogramm für die Zellen 02, 03, 04.	87
Tabelle 12: Sinterprogramm für die Zelle 05.	88
Tabelle 13: Massen der ungeätzten und geätzten Zelle 08 sowie die daraus resultierende Massendifferenz.	90
Tabelle 14: Sinterprogramm für die Vollzelle.	91
Tabelle 15: Anschlussplan für den ProboStat zur Verbindung mit den Messgeräten; Luftseite im äußeren Gasraum.	103
Tabelle 16: Tabelle 15: Anschlussplan für den ProboStat zur Verbindung mit den Messgeräten; Luftseite im inneren Gasraum.	117
Tabelle 17: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den ungemahlene Zustand.	123
Tabelle 18: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 0,5 h Mahlen.	124
Tabelle 19: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 1 h Mahlen.	125
Tabelle 20: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 1,5 h Mahlen.	126
Tabelle 21: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 3 h Mahlen.	127
Tabelle 22: Geometrisch bestimmte Gründichten für uniaxial gepresste ($2 t \pm 40$ MPa) GDC-Substrate.	130

Tabelle 23: Geometrisch bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial gepresste (2 t \cong 40 MPa) und gesinterte GDC-Substrate.	130
Tabelle 24: Geometrisch bestimmte Gründichte und relative Gründichte für uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes GDC-Substrat.	131
Tabelle 25: Geometrisch bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes und gesintertes GDC-Substrat. ...	131
Tabelle 26: Mittels Archimedes-Methode bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes und gesintertes GDC-Substrat.	132
Tabelle 27: Mittels Archimedes-Methode bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial gepresstes (2 t) und gesintertes GDC-Substrat.	132
Tabelle 28: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 01.	137
Tabelle 29: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 01.	139
Tabelle 30: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 02.	143
Tabelle 31: Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 02.	145
Tabelle 32: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 03.	150
Tabelle 33: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 03.	151
Tabelle 34: R_0 , $R_{0-4,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 04.	157
Tabelle 35: Kapazitäten C_{1-4} für Zelle 04.	158
Tabelle 36: R_0 , $R_{0-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 05.	161
Tabelle 37: Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 05.	162
Tabelle 38: R_0 , $R_{0-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 06.	169
Tabelle 39: Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 06.	171
Tabelle 40: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 07.	176
Tabelle 41: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 07.	177
Tabelle 42: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 08.	179
Tabelle 43: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 08.	180
Tabelle 44: $R_{pol,ASR}$ für LNO, LNCO282 und LNCO291 bei 800 °C [61].	186

1 Grundlagen und theoretische Hintergründe

1.1 Transformation des Energiesystems und Notwendigkeit von Energiespeichern

Hinsichtlich der Herausforderungen, welche mit dem Anstieg der Treibhausgaskonzentration und der damit verbundenen Klimaerwärmung einhergehen, ist ein möglichst rascher Umbau des aktuellen Energiesystems notwendig. Die globale Energieversorgung, welche aktuell noch weitestgehend auf der Verbrennung fossiler Energieträger fußt, soll im Zuge dieses Umbaus durch die Verwendung von erneuerbaren Energieträgern schrittweise dekarbonisiert werden. [1]

Um die globale Erwärmung nach dem Pariser Klimaziel auf 1,5 °C zu begrenzen, ist es notwendig bis 2050 jährlich 36,9 Gt CO₂ einzusparen. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden im „World Energy Technology Outlook 2021“ sechs technologische Ziele verfasst. Besondere Relevanz für diese Arbeit weisen dabei die folgenden beiden Ziele auf:

1. Der Anteil an elektrischer Energie am Endenergieverbrauch soll von 21 % in 2019 bis 2050 auf über 50 % ansteigen.
2. Die globale Produktion von grünem Wasserstoff und seiner Derivate soll 2050 614 Mt/a betragen. [2]

Um den wachsenden elektrischen Endenergiebedarf möglichst nachhaltig und CO₂-neutral bereitstellen zu können, wird es in diesem Jahrhundert zu einem massiven Anstieg beim Ausbau der erneuerbaren Energieträger bzw. der erneuerbaren Erzeugungskapazitäten kommen.

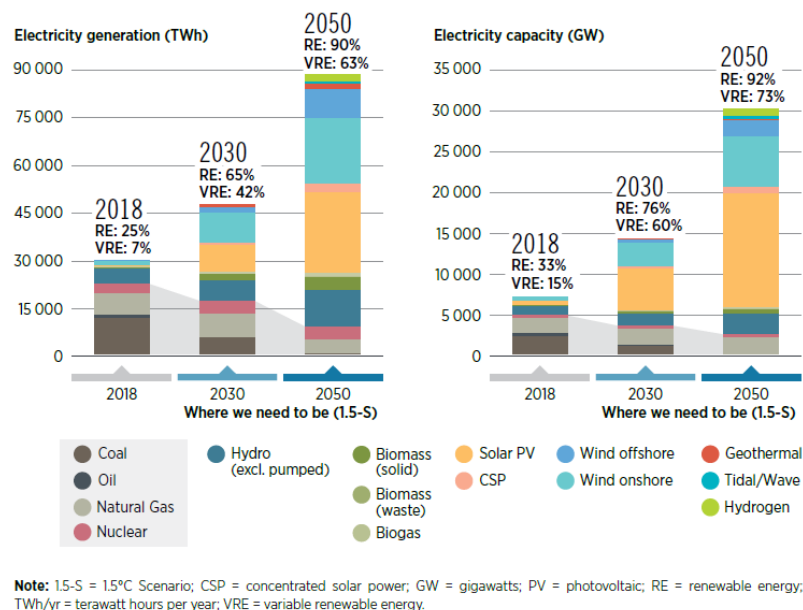


Abbildung 1: Globale Stromproduktion in TWh (links) und globale installierte Kraftwerkskapazitäten in GW (rechts) nach Energieträger [2].

Abbildung 1 zeigt die global notwendigen Anstrengungen beim Ausbau erneuerbarer Energieträger um das Pariser Klimaziel von maximal 1,5 °C globaler Erwärmung zu erreichen.

Aufgrund der Tatsache, dass fluktuierende erneuerbare Energietechnologien wie Photovoltaik und Windkraft bis 2050 einen Anteil von 73 % bei der installierten Kraftwerkskapazität erlangen könnten, wenn das Pariser Klimaziel konsequent verfolgt werden sollte, spielt eine Erhöhung der Flexibilität im zukünftigen Energieversorgungssystem eine zentrale Rolle. [2]

Bei der Entwicklung eines dekarbonisierten Energiesystems mit einem hohen Anteil an volatiler erneuerbarer Energieerzeugung nimmt die Integration von Energiespeichersystemen eine führende Rolle ein. Damit kann in Verknüpfung mit einem angepassten Lastmanagement und dem stetigen Ausbau der Netzinfrastruktur der zeitliche und räumliche Austausch und Ausgleich von (elektrischer) Energie gewährleistet werden. Aktuell stehen zur Speicherung elektrischer Energie zahlreiche unterschiedliche Speichertechnologien zur Verfügung. Energiespeichersysteme können im Wesentlichen in mechanische Energiespeicher, chemische Energiespeicher und elektrische Energiespeicher unterteilt werden. Für unterschiedliche Energiesysteme und Anwendungsfälle zur Speicherung von Energie weisen die unterschiedlichen Speichertechnologien eine mehr oder weniger gute Eignung auf. [3]

1.2 Power-to-Gas (PtG) und Power-to-Liquid (PtL) als Speicherkonzept

Grundsätzlich muss beim PtG-Speicherkonzept aufgrund der Eigenschaften der beiden Energieträger Wasserstoff und Methan zwischen zwei verschiedenen Konzepten unterschieden werden. Beide Konzepte unterscheiden sich vor allem aufgrund der angewandten Speicher- und Ausspeichertechnologien. [3]

Sollen in Zukunft große Energiemengen über einen längeren Zeitraum (Tage bis Monate) gespeichert werden, weisen folgende Beurteilungsparameter der Speichertechnologien besonders große Relevanz auf: große Speicherkapazitäten, hohe volumetrische Energiedichten, flexible standortspezifische Modifizierbarkeit, dezentrale Anwendungsmöglichkeiten, sowie die mögliche Speicherdauer. Diese Kriterien können sehr gut von chemischen Speichertechnologien wie der Power-to-Gas-Technologie bzw. Power-to-Gas-Systemen erfüllt werden. [4]

In Abbildung 2 werden die volumetrischen Energiedichten unterschiedlicher Speichertechnologien verglichen. Dabei ist ersichtlich, dass sich bei der Speicherung von elektrischer Energie in Gasen wie Wasserstoff oder Methan über eine entsprechende PtG-Umwandlungskette besonders hohe volumetrische Energiedichten erreichen lassen.

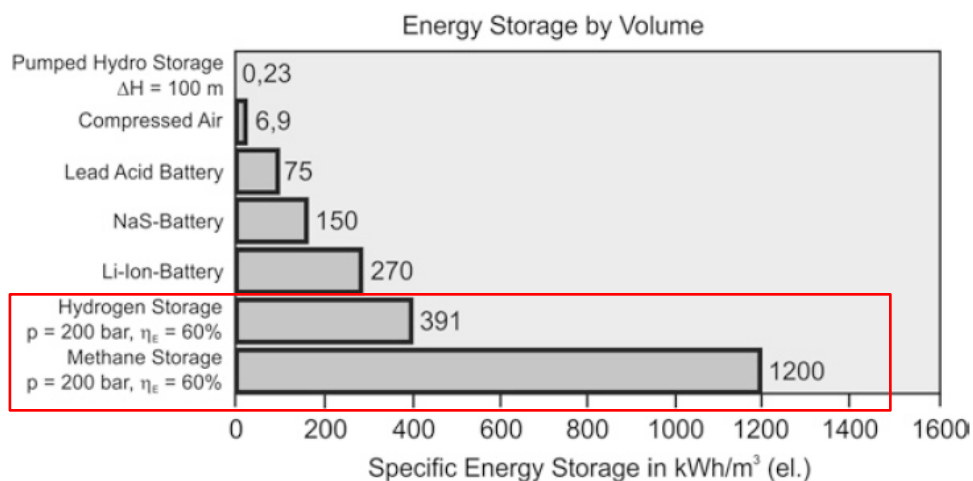


Abbildung 2: Vergleich von volumetrischen Energiedichten unterschiedlicher Speichertechnologien für elektrische Energie [4].

1.2.1 Power-to-Gas mit Wasserstoff als Energieträger

Bei diesem Konzept werden über die Elektrolyse von Wasser überschüssige Strommengen aus erneuerbaren Energieträgern in Wasserstoff umgewandelt. Der erzeugte Wasserstoff kann anschließend stofflich oder energetisch weiterverwendet und genutzt werden. Für die energetische Nutzung kommen die Beimischung des produzierten Wasserstoffes in die bestehende Erdgasinfrastruktur und der Aufbau eines reinen Wasserstoffnetzes in Frage, welcher aufgrund des bereits existierenden Erdgasnetzes weniger wahrscheinlich scheint. Das PtG-System mit Wasserstoff setzt sich aus Einspeichertechnologien (Alkalische Elektrolyse, Membran-Elektrolyse oder Hochtemperatur-Elektrolyse), Wasserstoffspeichern (Kavernenspeicher, Gasnetz,

oberirdische Speicher etc.) und Ausspeichertechnologien (Brennstoffzellen, Gasturbinen, Brennstoffzellenfahrzeuge etc.) zusammen. [3]

Auf die Technologie der Hochtemperatur-Elektrolyse wird im Laufe dieser Arbeit im Detail eingegangen. Alle anderen Technologien, welche zum Aufbau von Energiespeichersystemen notwendig sind, werden aufgrund des Fokus dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Dieses Kapitel erfüllt den Zweck, einen Überblick über die Rolle von Wasserstoff in zukünftigen Energiesystemen zu geben.

Abbildung 3 zeigt ein Schema, welches die Nutzung des Energieträgers Wasserstoff in Kombination mit dem bestehenden Gasnetz visualisieren soll. Als alternative Einspeisemöglichkeit für grünen Wasserstoff aus Elektrolyseanlagen ist je nach technischen Möglichkeiten und Prioritäten auch der Aufbau eines eigenen Wasserstoffnetzes, beispielsweise für die Industrie denkbar. [3]

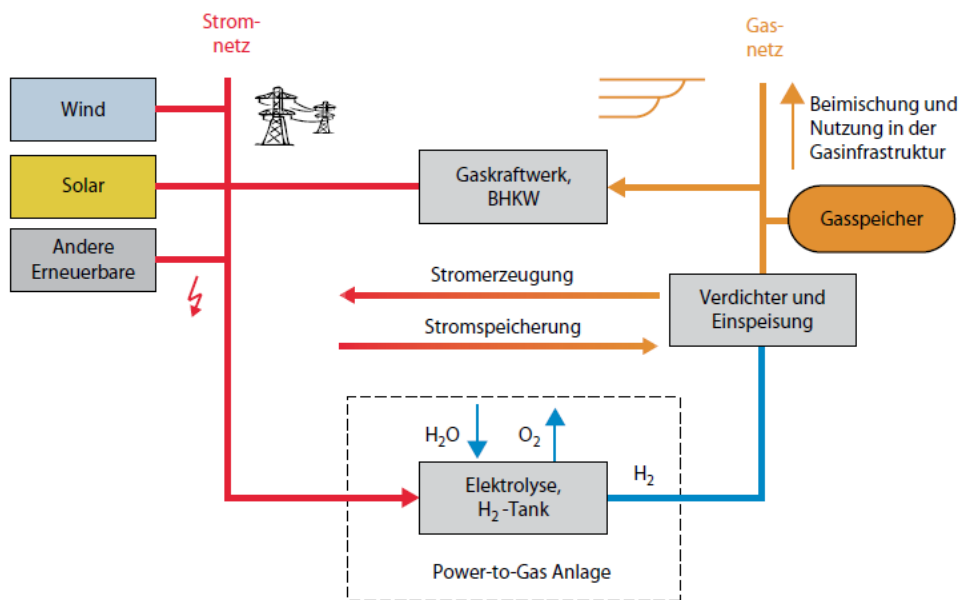


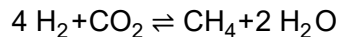
Abbildung 3: Schematische Darstellung zur Nutzung von Wasserstoff im vorhandenen Gasnetz [3].

1.2.2 Power-to-Gas mit Methan als Energieträger

Analog zu PtG-Systemen, in welchen reiner Wasserstoff produziert wird, wird beim PtG-Methan-Konzept bei einem Überschuss elektrischer Energie aus erneuerbaren Energieträgern wie Sonnen- und Windkraft in einem Elektrolyseur Wasserstoff erzeugt. Zusätzlich zu einer Elektrolyseeinheit wird in dieses System eine CO₂-Aufbereitungseinheit und ein Methanisierungsreaktor integriert. Der produzierte Wasserstoff und das aus einer geeigneten Quelle bereitgestellte CO₂ werden in der Methanisierungseinheit in ein CH₄- und H₂O-hältiges Gasmisch umgewandelt. Das daraus entstehende synthetische Erdgas (engl. synthetic natural gas; SNG) kann in weiterer Folge als Brenngas in Gasthermen oder zur Stromproduktion in Gasturbinen verwendet werden. Das für die Synthesereaktion notwendige CO₂ kann beispielsweise aus Biomasseanlagen, Kraftwerken, industriellen Prozessen oder der Umgebungsluft

bereitgestellt werden. Für die Methanisierungsreaktion kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:

Formel 1: Reaktionsgleichung der chemischen Methanisierung.



Bei dieser Synthese wird H₂ mit geringer Energiedichte zu CH₄ mit höherer Energiedichte umgewandelt. [5]

Ein Schema eines PtG-Systems mit Methan als Hauptenergieträger ist in Abbildung 4 ersichtlich.

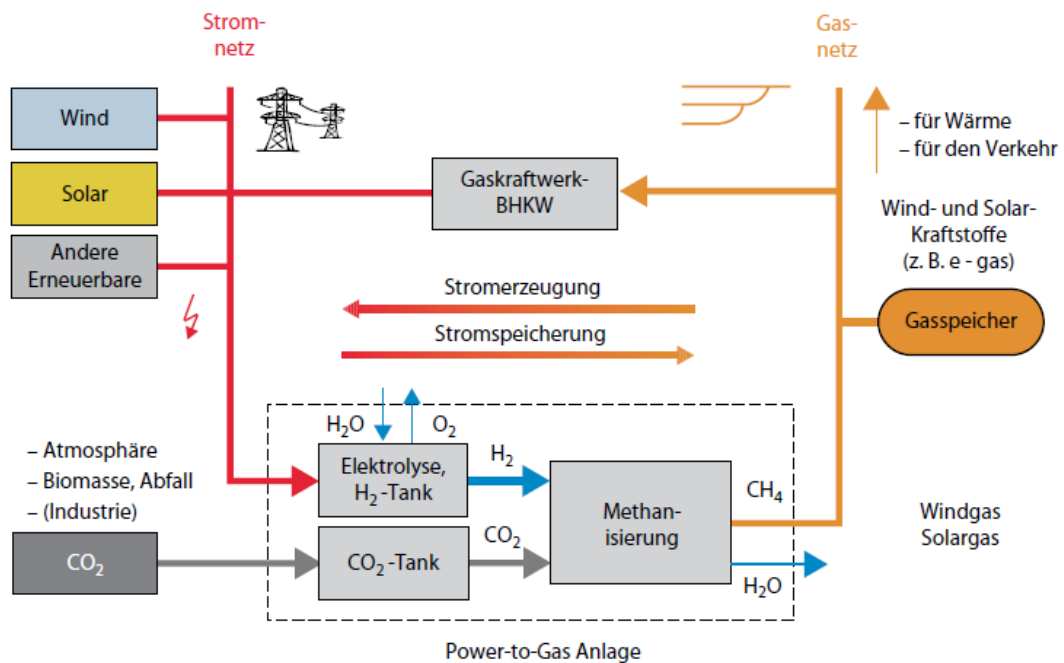


Abbildung 4: Schema des Power-to-Gas Konzepts mit Methan als Hauptenergieträger [3].

1.2.3 Synthetische Kraftstoffe und die Rolle von Wasserstoff

Neben der Speicherung von Energie in Form von Gasen wie H₂ und CH₄ sind im Zuge der Dekarbonisierung des Energiesystems auch synthetische Kraftstoffe (engl. electrofuel; E-Fuels) notwendig. Diese Kraftstoffe eignen sich aufgrund ihrer hohen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte für den Einsatz in Luft- und Schifffahrt oder für den Betrieb von Arbeitsmaschinen und können über das Power-to-Liquid (PtL)-Verfahren gewonnen werden. Als Produkte des PtL-Verfahrens sind sämtliche Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole und Ether wie zum Beispiel Methanol, Benzin, Diesel, Kerosin oder Dimethylether möglich. Das PtL-Verfahren setzt sich aus den folgenden vier Prozessschritten zusammen: Bereitstellung von Kohlenstoff (z.B. aus CO₂-Abscheidung), Wasserstoff- und Synthesegasproduktion, Kraftstoffsynthese sowie Kraftstoffaufbereitung. Das aus H₂ und CO bestehende Synthesegas wird beim PtL-Verfahren über die Fischer-Tropsch-Synthese zu Kohlenwasserstoffen verarbeitet. Ein

Prozessschema eines PtL-Systemes und die zugehörigen Prozessschritte können Abbildung 5 entnommen werden. [3, 6]

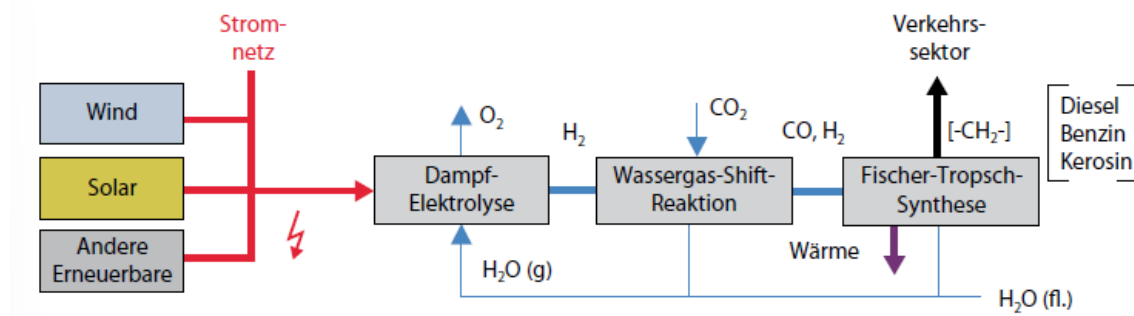
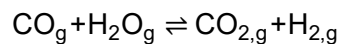


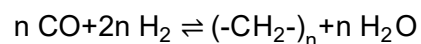
Abbildung 5: Verfahrensschema der Power-to-Liquid-Technologie [3].

Die Reaktionsgleichungen für die Wassergas-Shift-Reaktion sowie der Fischer-Tropsch-Synthese können Formel 2 bzw. Formel 3 entnommen werden.

Formel 2: Wassergas-Shift-Reaktion.



Formel 3: Fischer-Tropsch-Synthese.



Da bei der Einbindung der Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC) in den Syntheseprozess von E-Fuels neben H_2O zu H_2 im Rahmen der Co-Elektrolyse auch CO_2 zu CO reduziert werden kann, besteht die Möglichkeit den separaten Prozess zur Herstellung von Synthesegas einzusparen. [7]

Zusammenfassend wird durch die weitreichende Transformation des aktuellen Energiesystems und die Implementierung verschiedener Speichertechnologien mit Wasserstoffbezug je nach betrachtetem Elektrifizierungsgrad bzw. Nutzung stofflicher Energieträger für die Europäische Union bis 2030 ein Wasserstoffbedarf von 30-140 TWh/a bzw. bis 2050 von 800-2250/a TWh prognostiziert. Die Bandbreite des zukünftigen Wasserstoffbedarfs und die damit gekoppelten Elektrolysekapazitäten für die Europäische Union sind in Abbildung 6 dargestellt. Der prognostizierte Wasserstoffbedarf des „Hydrogen Council“ liegt für 2050 mit 660 Mt bei Betrachtung des „IEA Net-Zero“-Szenarios in einer ähnlichen Größenordnung wie der prognostizierte Wasserstoffbedarf des „World Energy Technology Outlook 2021“. Eine Studie des „Hydrogen Council“ in Kooperation mit „McKinsey & Company“ kommt zum Ergebnis, dass 2050 22 % des Endenergiebedarfs durch Wasserstoff gedeckt werden und identifiziert den Industrie- und den Mobilitätssektor, neben der Rückverstromung und Wärmegewinnung, als die hauptsächlichen Verwendungsbereiche von Wasserstoff (siehe Abbildung 7). [8, 9]

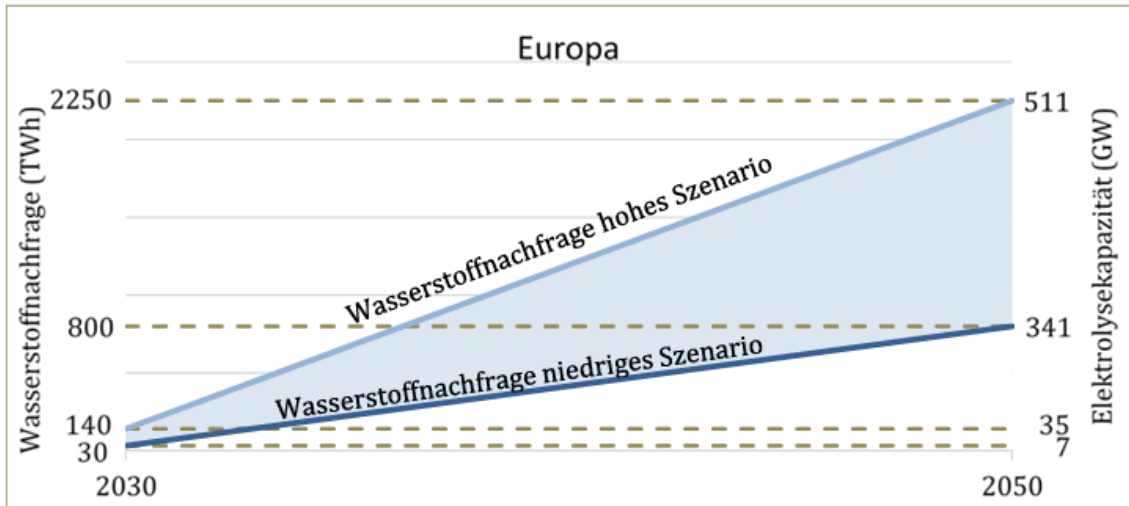


Abbildung 6: Bandbreite an benötigtem Wasserstoff und Elektrolysekapazität in der Europäischen Union 2030-2050 [8].

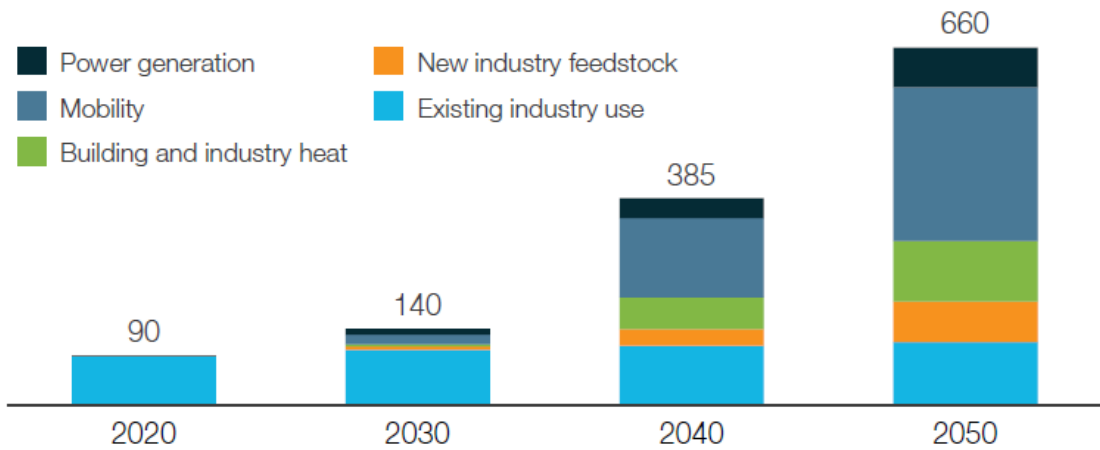


Abbildung 7: Wasserstoffbedarf nach Sektoren in Mt bis 2050 [9].

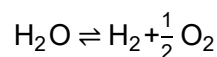
2 Grundlagen von Festoxid-Zellen

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Betriebsweisen, den Aufbau, spezifische Charakteristika sowie die Thermodynamik von Festoxidzellen (engl. solid oxide cells; SOCs) geben. Aufgrund der in Kapitel 1 erläuterten, äußerst vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Wasserstoff im Energiesystem der Zukunft, wird zuerst auf die Produktion von Wasserstoff über Elektrolyse mittels Festoxid-Elektrolysezellen eingegangen. Im Laufe des Kapitels wird aufgrund der Möglichkeit des reversiblen Betriebes von Festoxid-Zellen auch ein Überblick über Festoxid-Brennstoffzellen gegeben.

2.1 Grundkonzept der Hochtemperatur-Elektrolyse

Um eine Transformation des durch fossile Energieträger dominierten Energiesystems hin zu einem nachhaltigen, CO₂-neutralen Energiesystem und die Einbindung neuer Speichertechnologien gewährleisten zu können, wird wie in Kapitel 1 beschrieben, Wasserstoff und dessen nachhaltige Gewinnung aus der Elektrolyse von Wasser eine zentrale Rolle einnehmen. Bei der Wasserelektrolyse kann Wasser durch den Einsatz von elektrischer Energie in seine Bestandteile, H₂ und O₂, wie in Formel 4 dargestellt, zerlegt werden. [1, 10]

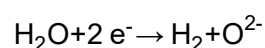
Formel 4: Reaktionsgleichung der Elektrolyse von Wasser.



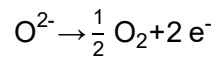
Die Elektrolyse von Wasser kann über unterschiedliche Pfade bzw. Technologien erfolgen. Als die bekanntesten Elektrolyse-Technologien sind die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolysezelle (PEMEC), die alkalische Elektrolysezelle (AEC) sowie die Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC) zu nennen. Auf die Technologie der Festoxid-Elektrolysezellen (SOECs), welche im Gegensatz zur PEMEC und AEC der Hochtemperaturelektrolyse zuzuordnen ist, wird in der weiteren Arbeit näher eingegangen. [1]

Eine Elektrolysezelle besteht aus zwei Elektroden und einem ionenleitenden Elektrolyten. Die in Formel 4 angegebene globale Reaktionsgleichung der Wasserelektrolyse kann für die Hochtemperaturelektrolyse in SOECs in zwei Halbreaktionen unterteilt werden. Die an der Brennstoffelektrode (Kathode) ablaufende Halbreaktion ist in Formel 5 angegeben, während an der Lufterlektrode die Reaktion nach Formel 6 abläuft. Als Ladungsträger fungieren bei dieser elektrochemischen Reaktion Sauerstoffionen (O²⁻), weshalb sich bei den SOECs zwischen den beiden Elektroden ein sauerstoffionenleitender Elektrolyt befindet. [11, 12]

Formel 5: Halbreaktion an der Brennstoffelektrode.



Formel 6: Halbreaktion an der Lufterlektrode.



Die Wasserelektrolyse kann mit flüssigem Wasser (H_2O_l) auf niedrigem Temperaturniveau oder mit Wasserdampf (H_2O_g) auf hohem Temperaturniveau erfolgen. Der Hauptvorteil der Elektrolyse mit Wasserdampf im Gegensatz zur Elektrolyse mit flüssigem Wasser ist, dass beim Einsatz von dampfförmigem Wasser weniger elektrische Energie benötigt wird. Dies resultiert daraus, dass bei Verwendung von Wasserdampf eine höhere Energiemenge über das Wasser zugeführt wird, als bei der Elektrolyse von flüssigem Wasser. [11] In Abbildung 8 ist ersichtlich, dass sich bei steigenden Elektrolysetemperaturen der Anteil der elektrischen Energie am Gesamtenergiebedarf verkleinert.

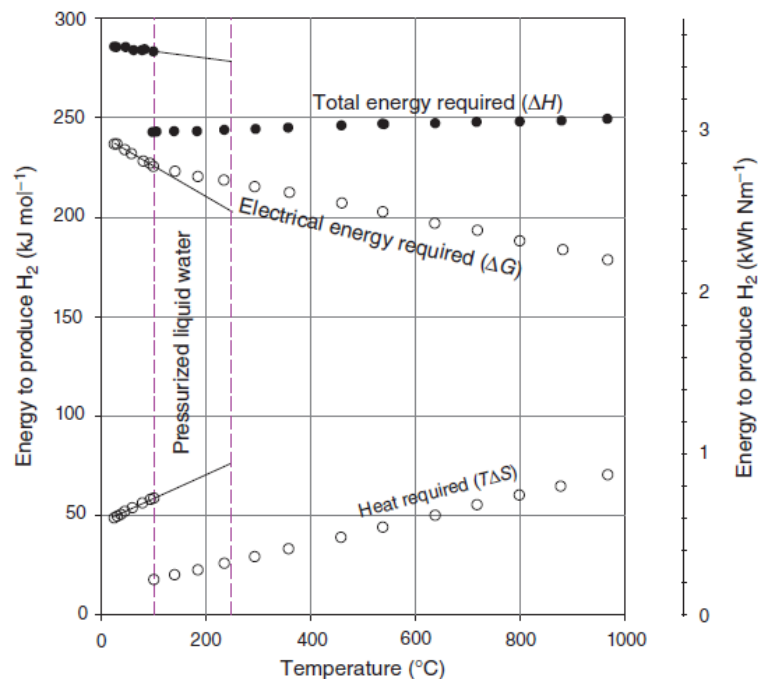


Abbildung 8: Energiebedarf der Elektrolysereaktion [12].

2.2 Thermodynamische Zusammenhänge für Festoxid-Zellen

Festoxid-Zellen (SOCs) sind elektrochemische Zellen, welche elektrische Energie in chemische Energie (SOEC-Modus), oder umgekehrt im Festoxid-Brennstoffzellenmodus (SOFC-Modus) chemische Energie in elektrische Energie umwandeln können. Bei Festoxid-Zellen handelt es sich also um reversible elektrochemische Zellen, welche sowohl als Brennstoff- als auch als Elektrolyse-Zellen betrieben werden können. Aufgrund der Möglichkeit des reversiblen Betriebs von Festoxid-Zellen werden diese auch häufig als reversible Festoxid-Zellen (RSOCs) bezeichnet. [1, 13, 14]

Abbildung 9 illustriert die beiden möglichen Betriebsmodi von SOC's und gibt einen ersten Überblick über den Aufbau von SOC's, auf welchen an anderer Stelle der Arbeit noch detailliert eingegangen wird.

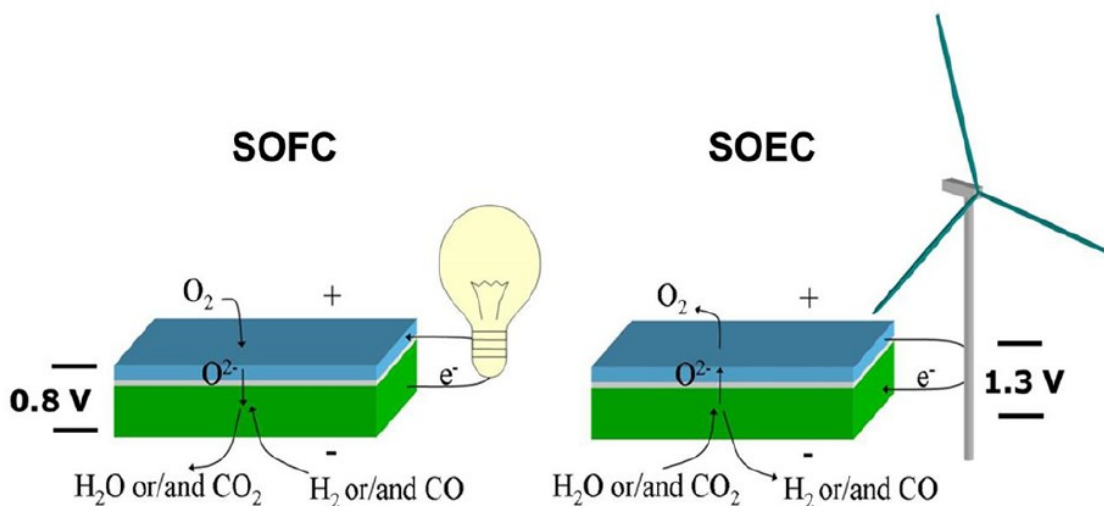
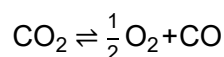


Abbildung 9: Reversible SOC's im Brennstoffzellenmodus (SOFC) und im Elektrolysemodus (SOEC) [1].

Neben der Elektrolyse von Wasser eignen sich SOC's auch für die sogenannte Co-Elektrolyse, wobei CO₂ anstelle von Wasser zugeführt wird und die in Formel 7 beschriebene Reaktion stattfindet. [1]

Formel 7: Reaktionsgleichung der Elektrolyse von CO₂.



2.2.1 Thermodynamische Zusammenhänge von Festoxid-Elektrolysezellen

Für die folgenden thermodynamischen Betrachtungen werden die SOECs als ideale Zellen ohne unerwünschte Nebenreaktionen oder Kurzschlussströme betrachtet.

Die Betriebstemperatur von SOECs, welche üblicherweise zwischen 700-900 °C liegt, bestimmt den Bedarf an thermischer Energie der Zellen während der Elektrolyse. Der Wärmebedarf von SOECs steigt mit steigender Temperatur, sowohl bei der Elektrolyse von H₂O, als auch von CO₂, proportional an. Der gesamte Energieverbrauch (ΔH_f) der

endothermen Reaktion während der H₂O- und CO₂-Elektrolyse kann über folgenden Zusammenhang (Formel 8) berechnet werden. [11, 15]

Formel 8: Gibbs-Helmholtz-Gleichung zur Berechnung der Elektrolyse-Reaktionsenthalpie.

$$\Delta H_f = \Delta G_f + T\Delta S_f$$

Die gesamte Reaktionsenthalpie ΔH_f kann in einen elektrischen und thermischen Energieanteil zerlegt werden. ΔG_f (freie Enthalpie) repräsentiert den Anteil elektrischer Energie an der Reaktionsenthalpie, $T\Delta S_f$ drückt den Anteil an thermischer Energie an der Reaktionsenthalpie aus. Der Index f (engl. für formation) wird deswegen verwendet, da für die Reaktionsenthalpie, die freie Enthalpie, sowie die Entropie die Werte für die während der Elektrolyse gebildeten Reaktionsprodukte bei gegebener Temperatur eingesetzt werden. [1, 15]

Für die weitere thermodynamische Beschreibung von SOEC-Elektrolyseuren dienen die thermoneutrale Spannung E_{tn} und die reversible Zellspannung E_{rev} . Die thermoneutrale Spannung ist die minimale Spannung, bei welcher die Elektrolyse abläuft, wenn kein Wärmeaustausch zwischen der Umgebung und dem Elektrolyseur auftritt. Sie ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes, welche beim Betrieb vorliegen und kann über Formel 9 berechnet werden. [15]

Formel 9: Zusammenhang für die Berechnung der thermoneutralen Spannung E_{tn} .

$$E_{tn} = \frac{\Delta H_f}{n F}$$

In Formel 9 steht n für die Anzahl der an der Elektrolysereaktion beteiligten Elektronen, F für die Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1}) und ΔH_f für die Bildungsenthalpie der Elektrolyseprodukte (H₂, CO etc.) bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck. [15]

Die gesamte benötigte Enthalpie für die Hochtemperaturelektrolyse unter Druck kann im Wesentlichen auf 3 Pfade aufgeteilt werden:

- Die Enthalpie für die Zerlegung von H₂O_(g)
- Die Joule'sche Wärme
- Die Bildungsenthalpie von H₂ bei unterschiedlichen Drücken [16]

Unter der Joule'schen Wärme wird jene Wärme verstanden, welche entsteht, wenn ein elektrischer Strom einen elektrischen Leiter durchströmt. Sie kann demnach als in Wärme umgewandelte elektrische Energie beschrieben werden. [17]

Im thermoneutralen Betrieb wird die thermische Energie für die Elektrolysereaktion über die beiden letzteren angeführten Pfade zur Verfügung gestellt. [16] In einer Festoxidzelle, welche bei E_{tn} betrieben wird, wird exakt jene Leistung bereitgestellt, die erforderlich ist, um die Wärme $T\Delta S_f$ für den endothermen Elektrolyseprozess zur Verfügung zu stellen. Externe Bereitstellung von Wärme bzw. die Kühlung der Elektrolysezelle sind in diesem Betriebszustand nicht notwendig. Bewegt sich das Zellpotential in einem Bereich von $E_{rev} < E_{Zelle} < E_{tn}$ muss für das Erreichen der notwendigen Zelltemperatur Wärme von außen zugeführt werden. Ist das Zellpotential größer als die thermoneutrale Spannung, so ist eine Kühlung der Zelle notwendig, um der Überhitzung entgegenzuwirken. [1]

Die reversible Zellspannung E_{rev} , ist jene Elektrolysespannung, welche für die Zerlegung von $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ mindestens an der SOEC anliegen muss. Unter Standardbedingungen (25 °C und 1 atm) kann E_{rev}^0 nach Formel 10 unter Berücksichtigung von ΔG_f^0 berechnet werden. [15]

Formel 10: Reversible Zellspannung unter Standardbedingungen.

$$E_{\text{rev}}^0 = \frac{\Delta G_f^0}{n F}$$

Über die Nernst-Gleichung (Formel 11) kann die reversible Zellspannung für jeden beliebigen thermodynamischen Zustand berechnet werden. [15]

Formel 11: Nernst-Gleichung.

$$E_{\text{rev}} = \frac{\Delta G_f^0}{n F} - \frac{R T}{n F} \ln Q$$

Die Nernst-Gleichung stellt einen direkten Zusammenhang zwischen dem reversiblen Zellpotential unter Standardbedingungen E_{rev}^0 und dem reversiblen Zellpotential E_{rev} bei variierenden Partialdrücken der Elektrolyseprodukte und -produkte bei der stattfindenden Reaktion her. Der Reaktionsquotient Q kann über Formel 12 ausgedrückt werden. [15]

Formel 12: Reaktionsquotient für die Elektrolyse von Wasser (Gesamtreaktion SOEC siehe Formel 4).

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Mit steigenden Elektrolysetemperaturen sinkt das reversible Zellpotential, weshalb der Betrieb von SOECs bei höheren Temperaturen vorteilhaft wäre. Mit zunehmendem Druck steigt das reversible Zellpotential, da ein höherer Druck zu einer Erhöhung der freien Energie der Produktgase führt. [15]

2.2.2 Thermodynamische Grundlagen von Festoxid-Brennstoffzellen

Ausgehend von der wachsenden Bedeutung der Wasserstoffproduktion wurden thermodynamische Grundlagen und Zusammenhänge für Festoxid-Elektrolysezellen präsentiert. In diesem Abschnitt sollen grundlegende thermodynamische Zusammenhänge der SOFC präsentiert werden, um unter anderem einen besseren Einblick in die Reversibilität von SOCs zu geben.

Formel 11 kann auch für die Berechnung der reversiblen Zellspannung einer SOFC herangezogen werden. Für die in einer SOFC ablaufende Reaktion (siehe Tabelle 1) ergibt sich der dazu notwendige Reaktionsquotient Q wie in Formel 13 dargestellt. [18]

Formel 13: Reaktionsquotient für die SOFC-Reaktionsgleichung (siehe Gesamtreaktion SOFC in Tabelle 1).

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Die freie Enthalpie ΔG_f für die in einer SOFC ablaufende Reaktion ist definiert als jene elektrische Energie, welche zur Verrichtung von Arbeit zur Verfügung steht. ΔG_f kann über Formel 14 berechnet werden. [19]

Formel 14: Umgeformte Gibbs-Helmholtz-Gleichung zur Berechnung der freien Reaktionsenthalpie.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

Die Enthalpieänderung ΔH_f repräsentiert die gesamte thermische Energie, welche über die Reaktion in einer SOFC zur Verfügung steht, $T \Delta S_f$ ist jener Energieanteil, welcher aufgrund der Entropieänderung bzw. irreversibler Prozesse nicht in Arbeit umgewandelt werden kann. ΔG_f für die in einer SOFC ablaufende Reaktion (siehe Gesamtreaktion SOFC Tabelle 1) kann über folgenden Zusammenhang berechnet werden:

Formel 15: Zusammenhang für die Berechnung der freien Bildungsenthalpie.

$$\Delta G_f = G_{f, \text{Produkte}} - G_{f, \text{Reaktanten}} = G_{f, \text{H}_2\text{O}} - \left[G_{f, \text{H}_2} + \frac{1}{2} G_{f, \text{O}_2} \right]$$

Die gesamte von der SOFC verrichtete Arbeit kann über Formel 16 berechnet werden, wobei der Faktor 2 aus den zwei Elektronen pro H_2 -Molekül resultiert und F die Faraday-Konstante bzw. E_{rev} das reversible Zellpotential sind. [19]

Formel 16: Verrichtete elektrische Arbeit einer SOFC.

$$W = -2 F E_{\text{rev}}$$

Des Weiteren kann der folgende grundlegende Zusammenhang abgeleitet werden:

Formel 17: Zusammenhang für die Berechnung der reversiblen Zellspannung aus der verrichteten Arbeit einer SOFC.

$$E_{\text{rev}} = -\frac{\Delta G_f}{n F}$$

In Formel 17 ist n die Anzahl an Elektronen, welche an der Zellreaktion teilnehmen und E_{rev} ist gleich der Leerlaufspannung der SOFC (engl. open cell voltage; OCV). Der thermodynamisch maximal mögliche Wirkungsgrad für einen Energiewandler wie die

SOFC kann über Formel 18 berechnet werden und ist das Verhältnis aus der generierten elektrischen Energie ΔG_f zur Änderung der Bildungsenthalpie von Wasser ΔH_f . [19]

Formel 18: Thermodynamisch maximal möglicher Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle.

$$\eta = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f}$$

2.3 Eigenschaften und Aufbau von Festoxid-Zellen

2.3.1 Betriebsweisen von Festoxid-Zellen

Festoxidzellen (SOCs) sind reversible elektrochemische Zellen. Es ist sowohl der Einsatz als Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) als auch der Einsatz als Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC) möglich. Im SOFC-Betrieb findet die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie über eine kontrollierte, exotherme Knallgasreaktion statt (siehe Gesamtreaktion SOFC in Tabelle 1). [13]

Im SOEC-Betrieb findet die bereits beschriebene Elektrolysereaktion von Wasser statt (Formel 4). [13]

Für die beiden Betriebsweisen von Festoxidzellen können die Gesamtreaktionen jeweils in Halbreaktionen an den beiden Elektroden unterteilt werden, welche in Tabelle 1 dargestellt sind.

Tabelle 1: Halbreaktionen an Luft- und Brennstoffelektrode sowie Gesamtreaktionen im SOFC- bzw. SOEC-Betrieb [20].

	SOEC	SOFC
Luftelektrode	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$
Brennstoffelektrode	$H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$
Gesamtreaktion	$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$

Im SOEC-Betrieb wird an der Brennstoffelektrode (Kathode) Wasser zugeführt, welches über die Aufnahme von Elektronen zu Wasserstoff reduziert wird. An der Luftelektrode (Anode) bilden sich im SOEC-Modus über die Oxidation von Sauerstoffionen Sauerstoff und Elektronen. Im SOFC-Betrieb wird an der Brennstoffelektrode (Anode) Wasserstoff zu Wasser oxidiert und an der Luftelektrode (Kathode) erfolgt die Reduktion von Sauerstoff zu Sauerstoffionen. Abbildung 10 bietet eine Übersicht über die beiden Betriebsweisen von SOC's. [21]

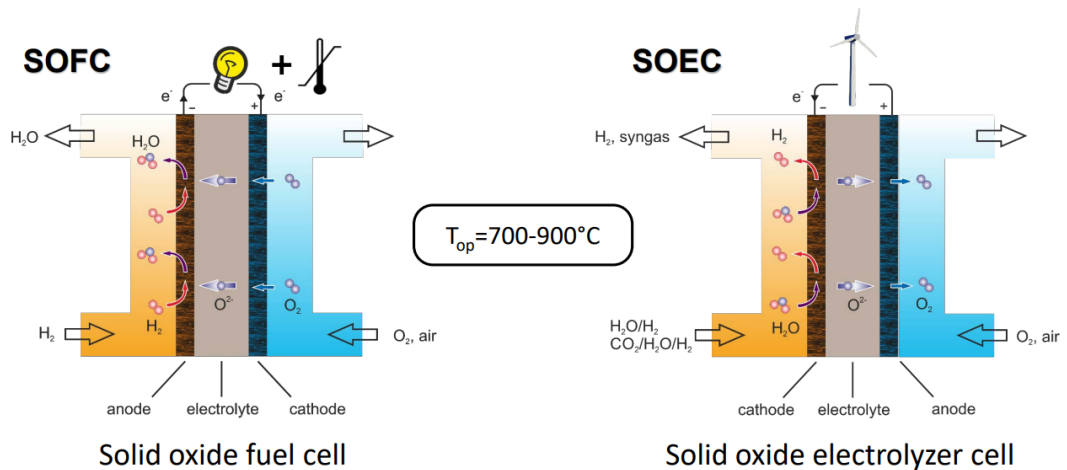


Abbildung 10: Prinzip des SOFC- und des SOEC-Betriebes von Festoxidzellen [21].

2.3.2 Strom-Spannungskennlinie der SOFC

Der Betrieb von Festoxid-Zellen kann über Spannungs-Stromdichtekennlinien charakterisiert werden. Abbildung 11 skizziert eine solche Kennlinie, wobei im Leerlauf an der Zelle die sogenannte Leerlaufspannung anliegt. Unter dem Leerlauf einer SOC versteht man jenen Betriebszustand, bei welchem ein vernachlässigbar kleiner Strom durch die Zelle fließt. Die OCV kann aus der Nernst-Gleichung (Formel 11) unter Berücksichtigung des Reaktionsquotienten (Formel 13) ermittelt werden. Wird eine Festoxid-Zelle im SOFC-Betrieb von einem Strom durchflossen, kommt es zu einer Abnahme der Zellspannung durch Polarisierungseffekte. [22]

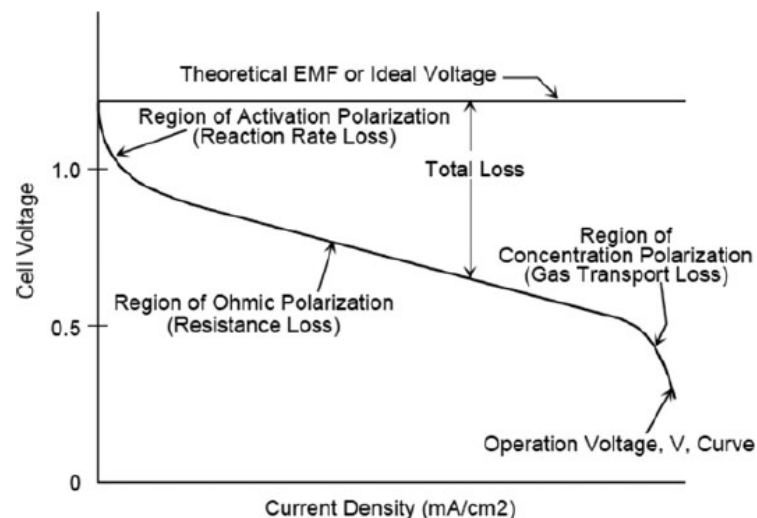


Abbildung 11: Strom-Spannungskennlinie für eine SOFC im Brennstoffzellenbetrieb [22].

Diese Polarisierungseffekte können in kathodische, anodische und ohm'sche Verluste aufgeteilt werden. Über Formel 19 kann die Zellspannung E einer Festoxidzelle unter Berücksichtigung der genannten Polarisierungseffekte berechnet werden. i ist dabei der Strom, welcher durch die Zelle fließt, R steht für den ohm'schen Zellwiderstand, η_A und η_K stehen jeweils für die anodischen und kathodischen Polarisierungsverluste. [22]

Formel 19: Zusammenhang für die Berechnung der Zellspannung E unter Berücksichtigung von Polarisierungseffekten.

$$E = \text{OCV} - iR - \eta_A - \eta_K$$

Die Polarisationsverluste an der Anode und der Kathode basieren hauptsächlich auf drei Prozessen, welche an den Elektroden während des Zellbetriebes ablaufen. Dazu zählen die Gasdiffusion, Gas-Festkörper-Wechselwirkungen und die Ionenwanderung. [22]

Die detaillierte Beschreibung der ablaufenden Prozesse in den Elektroden findet sich im Abschnitt 2.4.

Wie Abbildung 11 zeigt, werden unterschiedliche Bereiche der Kennlinie durch verschiedene Polarisationsarten dominiert: Die Aktivierungspolarisation (region of activation polarization), die Ohm'sche Polarisation (region of ohmic polarization) und die Konzentrationspolarisation (region of concentration polarization).

Aktivierungspolarisation

Der Effekt der Aktivierungspolarisation dominiert in Bereichen kleiner Stromdichten. Zur Ermöglichung des Ionen- und Stromflusses müssen energetische Barrieren überwunden werden, welche auf die Trägheit der Elektrodenkinetik zurückzuführen sind. Diese Art der Polarisation wird also von der Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden beeinflusst und die Bezeichnung leitet sich von der Aktivierungsenergie ab, welche von den Reaktanten an den Elektroden für das Stattfinden der elektrochemischen (Halb-) Reaktionen überwunden werden muss. Die Zufuhr von Sauerstoff an einer SOFC-Kathode beinhaltet Ladungs-Austauschprozesse, also die Bildung von Sauerstoffionen aus O₂-Molekülen. An der SOFC-Anode reagieren Sauerstoffionen mit dem zugeführten Brennstoff zu den Reaktionsprodukten, wie z.B. im einfachsten Fall Wasserstoff mit Sauerstoffionen zu Wasser. Der langsamste Prozess, welcher an Anode und Kathode abläuft, ist geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtkinetik. [18, 19]

Ohm'sche Polarisation

Festoxid-Zellen bestehen aus einem Elektrolyten und zwei Elektroden. Die beiden Elektroden liefern einen Widerstand gegen den Fluss von Elektronen bzw. Ionen und der Elektrolyt einen Widerstand gegen den Fluss von Ionen, weshalb es zur Ausbildung eines ohm'schen Widerstandes aufgrund des Elektronen- und Ionenflusses in der Zelle kommt. Neben dem Elektrolyten und den Elektroden liefern auch weitere Komponenten wie die bipolaren Platten und die Stromsammler einen Beitrag zum ohm'schen Widerstand einer Festoxidzelle. [19]

Der Aufbau und die Komponenten von Festoxidzellen werden in Kapitel 2.3.4 näher behandelt.

Für eine Festoxidzelle kann das Ohm'sche Gesetz zur Berechnung der ohm'schen Polarisation η_{Ohm} nach Formel 20 aufgestellt werden, wobei i die Stromdichte in mA/cm² und r der flächenspezifische Widerstand (area-specific resistance (ASR)) in Ωcm^2 ist. r beinhaltet den ionischen, den elektronischen und den Kontakt-Widerstand der Zelle. ρ_i und L_i sind die jeweiligen spezifischen Widerstände bzw. Schichtdicken der Zellkomponenten, R_{Kontakt} ist die Summe der flächennormierten Kontaktwiderstände. Die ohm'sche Polarisation steigt mit steigender Stromdichte durch die Zelle an. [18, 19]

Formel 20: Ohm'sches Gesetz zur Berechnung der Ohm'schen Polarisationsüberspannung.

$$\eta_{\text{Ohm}} = i r = \left(\rho_{\text{Elektrolyt}} L_{\text{Elektrolyt}} + \rho_{\text{Kathode}} L_{\text{Kathode}} + \rho_{\text{Anode}} L_{\text{Anode}} + R_{\text{Kontakt}} \right) i$$

Durch geringe Elektrodenabstände sowie hohe elektronische Leitfähigkeiten der Elektroden bzw. hohe ionische Leitfähigkeiten des Elektrolyten können Polarisationsüberspannungen η_{Ohm} verkleinert werden. [19]

Konzentrationspolarisation

Verluste in Festoxidzellen, welche aufgrund der Konzentrationspolarisation entstehen, werden auch als Gastransportverluste bezeichnet. Die während der elektrochemischen Reaktion zugeführten gasförmigen Reaktanten werden an den Elektroden verbraucht, weshalb ein Konzentrationsgradient und ein Potentialverlust entstehen. Die Abnahme des Zellpotentials kommt daher zustande, dass durch den laufenden Verbrauch der Reaktanten (H_2/O_2) der Partialdruck der beiden Gase sinkt. Das poröse Elektrodenmaterial ist nicht in der Lage die anfängliche Konzentration der beiden Gase aufrecht zu erhalten, weshalb das Zellpotential sinkt. [19]

2.3.3 Strom-Spannungskennlinie der SOEC

Analog zur SOFC kann die Zellperformance einer SOEC über Strom-Spannungskennlinien beschrieben werden. Der Strom bzw. die Stromdichte wird dabei in den Diagrammen in negativer x-Richtung aufgetragen, da den Zellen bei der Elektrolyse Strom zugeführt wird. Die Zellperformance von SOECs kann durch die Erhöhung der Stromdichte i (mA/cm^2) und die Absenkung des Zellpotentials verbessert werden. Höhere Stromdichten bedeuten eine erhöhte Kompaktheit der SOECs, da der benötigte Zellquerschnitt für die Produktion der gleichen Menge an Wasserstoff bei höherer Stromdichte sinkt. Ein verringertes Zellpotential erhöht die Effizienz des Elektrolyseprozesses, dessen Energiebedarf in kWh/Nm^3 Wasserstoff angegeben wird und umgekehrt proportional zum Zellpotential ist. Wie in Kapitel 2.3.2 für die SOFC beschrieben, kann auch für den SOEC-Betrieb die OCV über die Nernst-Gleichung berechnet werden. Wird einer SOEC Strom zugeführt, so kommt es wie bei der SOFC mit Stromabfuhr zu Polarisierungseffekten bzw. zum Ausbilden von Überpotentialen η , welche zur OCV addiert werden (Formel 21). [11]

Formel 21: Zusammenhang für die Berechnung des tatsächlichen Zellpotentials im SOEC-Betrieb.

$$U = \text{OCV} + |\eta|$$

Abbildung 12 zeigt eine Strom-Spannungskennlinie für eine SOC im SOEC-Modus. Die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Polarisierungseffekte für die SOFC treten bei Festoxidzellen auch im SOEC-Modus auf.

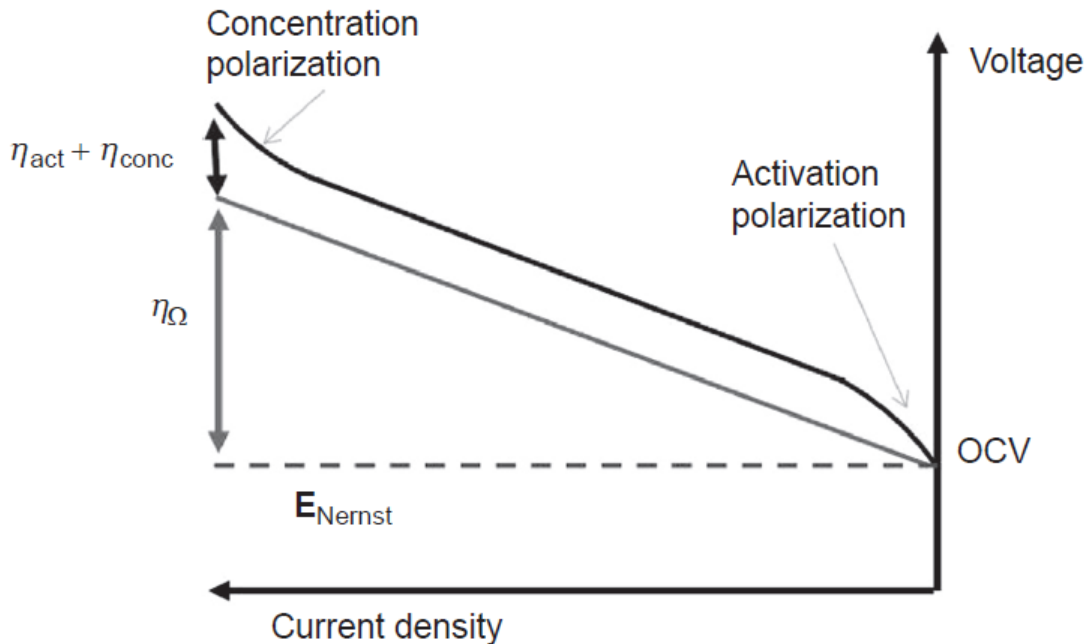


Abbildung 12: Strom-Spannungskennlinie für eine SOC im Elektrolysebetrieb [11].

2.3.4 Aufbau von Festoxid-Zellen

Für die in SOC's ablaufenden elektrochemischen Reaktionen im Temperaturbereich von 650°C-900°C sind drei keramische Schichten erforderlich: ein dichter, O²-leitender Festelektrolyt und zwei poröse Elektroden, die Kathode und die Anode. [11, 21]

Die Polaritäten der Kathode und Anode für den jeweiligen Betriebsmodus der SOC können Abbildung 10 entnommen werden. An den beiden Elektroden sind jeweils metallische, genutete Interkonnectoren angebracht, welche einerseits für die Verteilung der gasförmigen Reaktanten bzw. das Abführen der Produktgase verantwortlich sind, und andererseits für die elektrische Kontaktierung der Elektroden. [13, 20]

Abbildung 13 zeigt den Aufbau einer einzelnen SOC, bestehend aus einer Brennstoff- und Lufolektrode sowie dem Elektrolyten. In Verbindung mit den Interkonnectoren spricht man von einer „single repeating unit“ (SRU). Die Interkonnectoren sorgen neben der Gasverteilung und der elektrischen Kontaktierung einer einzelnen SOC auch für die Verbindung der Anode mit der Kathode der in Serie geschalteten SOC. [11, 20]

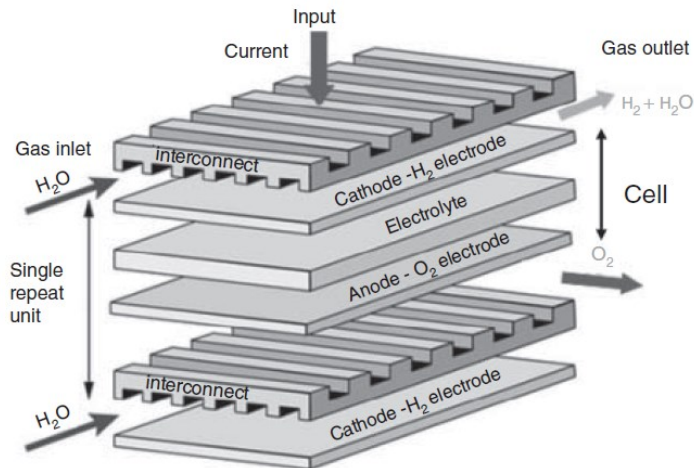


Abbildung 13: Aufbau einer SOC-single repeating unit (SRU) [20].

Bezüglich der Bauform von SOC's wird zwischen planaren und tubulären (rohrförmigen) Geometrien unterschieden. Planare SOC's bieten zahlreiche Vorteile gegenüber dem tubulären Design. Dazu zählen z.B. Vorteile durch die einfachere Fertigung der Zellen und höhere potenzielle Leistungsdichten. Bei planaren Zellen wird eine temperaturbeständige Dichtung zwischen den Stack-Komponenten benötigt, um Gasdichtheit und das Vermischen der Edukt- und Produktgase zu verhindern. [13, 22] Abbildung 14 zeigt die beiden möglichen Bauformen von SOC's im Querschnitt.

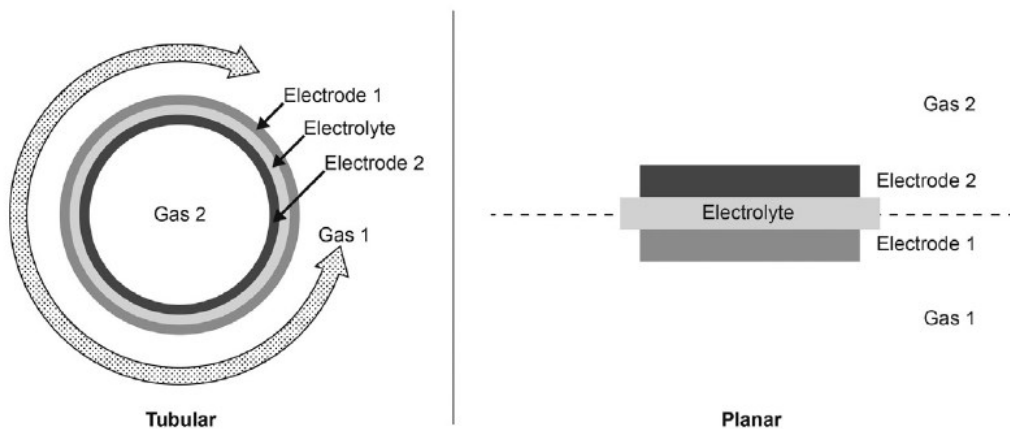


Abbildung 14: Mögliche Geometrien von SOC's im Querschnitt (links: tubuläres Design; rechts: planares Design) [13].

Die beiden gasförmigen Eduktströme an den SOC-Elektroden bestehen aus einem H_2/H_2O -Gemisch an der Brennstoffelektrode und aus O_2 bzw. Luft an der Lufterlektrode. Im tubulären SOC-Design kann eine weitere Unterscheidung bezüglich des Aufbaus vorgenommen werden: Es kann zwischen einseitig geschlossenen SOC's oder beidseitig offenen Zellen unterschieden werden. [11, 13]

Für die Gewährleistung der mechanischen Stabilität einer SOC wird eine der beiden Elektroden, oder der Elektrolyt, mit einer größeren Schichtdicke als die anderen beiden Komponenten gewählt. Diese Komponente verleiht der SOC so die notwendige mechanische Robustheit. Bei Festoxidzellen kann zwischen folgenden Typen hinsichtlich der mechanischen Stabilität unterschieden werden:

1. Elektrolytgestützte Zelle (engl. electrolyte-supported cell; ESC)
2. Anodengestützte Zelle (engl. anode-supported cell; ASC; bezieht sich auf Anode im Brennstoffzellenmodus)
3. Kathodengestützte Zelle (engl. cathode-supported cell; CSC; bezieht sich auf Kathode im Brennstoffzellenmodus)

Neben diesen drei Optionen können SOC's auch als metallgestützte Zellen ausgeführt werden, bei welchen die mechanische Stabilität nicht von einer der keramischen Schichten, sondern von einer zusätzlichen porösen, elektrochemisch inaktiven Metallschicht verliehen wird. [11, 13]

Abbildung 15 bietet eine Übersicht über die beschriebenen Zellkonzepte, damit SOC's die notwendige mechanische Stabilität verliehen wird. Die einzelnen Zellkomponenten sind über die unterschiedlichen Färbungen und Schraffierungen gekennzeichnet.

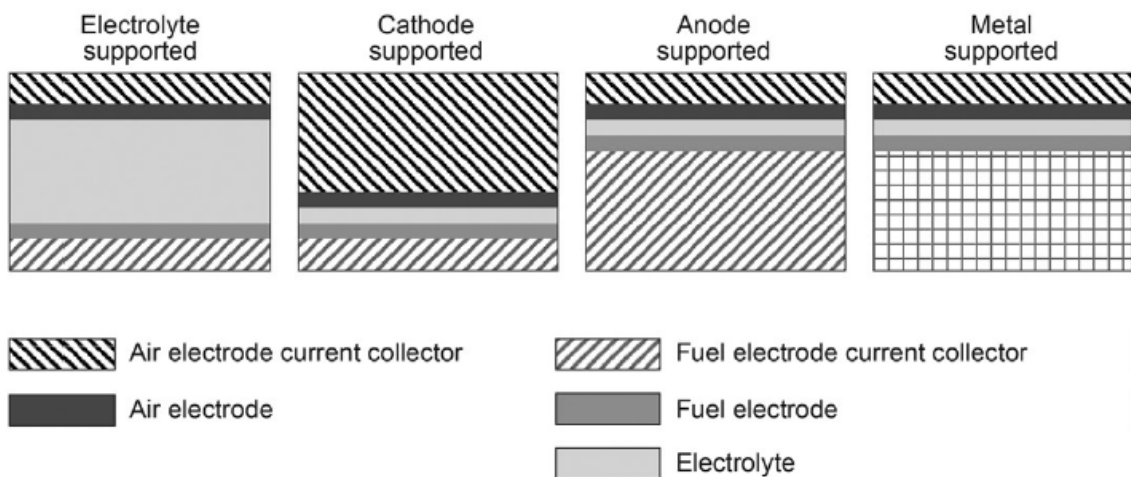


Abbildung 15: Unterschiedliche SOC-Zellkonzepte: Elektrolytgestützte SOC, Kathodengestützte SOC, Anodengestützte SOC sowie metallgestützte SOC [13].

2.4 Komponenten und Materialien von Festoxidzellen

In diesem Abschnitt werden Funktionsweise, Anforderungen, Eigenschaften und verwendete Materialien für die drei keramischen Schichten von SOCs behandelt.

2.4.1 Elektrolyt

Als zentrale Komponente in SOCs erfüllt der Elektrolyt zwei Hauptaufgaben. Zum einen sorgt der Elektrolyt für die Separation der beiden Gasatmosphären an der Luft- und der Brennstoffelektrode, um eine direkte Vermischung der beiden Gase und damit eine Abnahme in der Effizienz der SOC zu verhindern. Zum anderen sorgt er für den notwendigen Transport von Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Durch die Verbindung des Elektrolyten mit beiden Elektroden ist er sowohl einer oxidierenden als auch einer reduzierenden Atmosphäre ausgesetzt. Um den Sauerstoffionentransport gewährleisten zu können und elektronische Kurzschlüsse zu verhindern, müssen SOC-Elektrolytmaterialien hohe ionische und vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeiten besitzen und die Trennung der beiden Gasatmosphären erfordert Gasdichtheit. [13, 22, 23]

Zu den weiteren Kriterien und Eigenschaften, welche ein SOC-Elektrolytmaterial erfüllen muss, zählen unter anderem die chemische Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien der Luft- und Brennstoffelektrode, die chemische Langzeitstabilität in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären, die kostengünstige Verarbeitbarkeit der Materialien, um große Zellflächen fertigen zu können, sowie die thermische, mechanische und chemische Stabilität für die in SOCs ablaufenden Redoxreaktionszyklen sowie thermische Zyklen. Die Begriffe der Kompatibilität sowie der Stabilität beziehen sich auf eine stark limitierte bzw. keine Interaktion des Elektrolyten mit den beiden Elektroden am Elektroden/Elektrolyt-Interface. Um der Delamination an der Kontaktfläche zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten entgegenzuwirken, müssen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. „thermal expansion coefficient“; *TEC*) der Elektroden- und Elektrolytmaterialien möglichst ähnlich sein. Die angeführten Materialanforderungen an Festoxid-Elektrolytmaterialien gelten sowohl für den SOFC- als auch für den SOEC-Betrieb von Festoxidzellen. [13, 23]

Als SOC-Elektrolyt eignen sich Materialien, welche reine Ionenleiter sind. Gemischt ionisch-elektronische Leiter hingegen sind für den Einsatz in SOCs ungeeignet. Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} eines Materials berechnet sich wie in Formel 22 aus der Summe seiner Teilleitfähigkeiten σ_i , d.h. aus der ionischen σ_{ion} und elektronischen Leitfähigkeit σ_{eon} . [13]

Formel 22: Zusammenhang für die Angabe der Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} aus den Teilleitfähigkeiten σ_i .

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_i \sigma_i = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{eon}}$$

Als elektrolytische Domäne von Festoxiden ist jener Bereich definiert, in welchem die Überföhrungszahl von Sauerstoffionen $\tau_{\text{ion}} > 0,99$ ist. τ_{ion} kann über den Zusammenhang in Formel 23 berechnet werden. Überföhrungszahlen $< 0,99$ föhren zu internen Kurzschlussströmen und beeinflussen den Wirkungsgrad und die Zellspannung von SOCs negativ. [13]

Formel 23: Überföhrungszahl τ_{ion} von Sauerstoffionen.

$$\tau_{\text{ion}} = \frac{\sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{tot}}}$$

Typische Elektrolytmaterialien für SOCs sind Oxide, welche mit Elementen niedrigerer Valenz dotiert sind. Werden Oxide mit zweiwertigen Metallionen (MO_2) mit dreiwertigen Kationen wie z.B. Y^{3+} oder Sc^{3+} dotiert, und entstehen durch den Ladungsausgleich Sauerstoffleerstellen, werden die Oxide zu Sauerstoffionenleitern. Die Leitfähigkeit erfolgt bei den Elektrolytmaterialien nach dem Stand der Technik durch die Bewegung von Sauerstoffionen über Leerstellen im Kristallgitter des Oxides. Da diese Migration thermisch aktiviert ist, muss für eine ausreichende Ionenleitfähigkeit der jeweiligen Elektrolytmaterialien eine Mindest-Betriebstemperatur der SOCs gegeben sein. Beispielsweise benötigt Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) für eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit bei den gängigen Elektrolytdicken eine Mindest-Temperatur von 700°C . Außerdem müssen neben der Temperatur auch die Dichte und die Schichtdicke des Elektrolyten beachtet werden. Die Schichtdicke des Elektrolyten hat direkten Einfluss auf den Zellwiderstand. Über Formel 24 kann der elektrische Widerstand R eines Elektrolyten in Abhängigkeit seiner Geometrie (Dicke l bzw. Fläche A) und Ionenleitfähigkeit σ_{ion} berechnet werden. [13, 23, 24]

Formel 24: Zusammenhang für die Berechnung des elektrischen Widerstandes eines Elektrolyten.

$$R = \frac{l}{\sigma_{\text{ion}} A}$$

Um SOC-Elektrolyte mit hohen ionischen Leitfähigkeiten zu erhalten, werden Oxide vom Fluorit-Typ (Abbildung 16) mit dreiwertigen Kationen dotiert, um die für die Sauerstoffionenleitung notwendigen Sauerstoffleerstellen zu generieren. Das bewusste Einbringen von Punktdefekten in das Kristallgitter, mit dem Ziel die Konzentration an Ladungsträgern und damit die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen, kann über die Kröger-Vink-Notation beschrieben werden. Bei der Kröger-Vink-Notation wird das Kristallgitter als Aufreihung von Atomen bzw. Ionen betrachtet, die sich an den Gitterplätzen befinden. In einem ionischen Leiter ist jeder Gitterplatz mit regulären Kationen bzw. Anionen mit deren jeweiliger Nominalladung besetzt und die Ladung sämtlicher Defekte im Kristallgitter wird relativ zur Nominalladung angegeben. Wenn sich eine Sauerstoffleerstelle auf einem regulären Gitterplatz befindet, so wurde ein O^{2-} -Ion aus dem Gitter entfernt und hinterlässt am Gitterplatz eine Effektivladung von $+2$. [23]

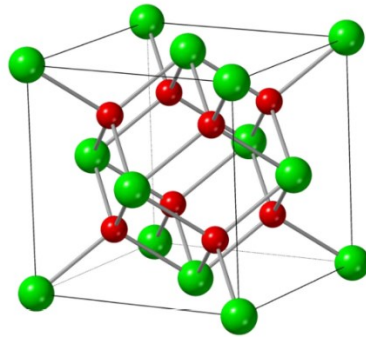
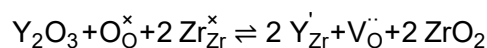


Abbildung 16: Fluorit-Kristallstruktur (Rot: Sauerstoff, Grün: Zr oder Ce) [23].

Für die Dotierung von ZrO_2 (Zr^{4+} -Kationen) mit Y_2O_3 (Y^{3+} -Kationen) zu Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid kann die Kröger-Vink-Notation in Formel 25 angegeben werden. [13, 23]

Formel 25: Kröger-Vink-Notation für die Dotierung von ZrO_2 mit Y_2O_3 .



In Formel 25 steht Y'_{Zr} für ein Y-Ion auf einem regulären Zr-Gitterplatz mit einer effektiven Ladung von -1, $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ für eine Sauerstoffleerstelle mit einer effektiven Ladung von +2 und O_O^\times für ein ladungsneutrales Sauerstoffion auf einem Sauerstoff-Gitterplatz. [23]

Die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} von SOC-Elektrolyten kann über Formel 26 beschrieben werden.

Formel 26: Zusammenhang für die Berechnung der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} in Abhängigkeit von $[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$ und μ_V .

$$\sigma_{\text{ion}} = [\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}] 2|e| \mu_\text{V}$$

In Formel 26 steht $[\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$ für die Konzentration an Sauerstoffleerstellen, μ_V für die temperaturabhängige Mobilität der Sauerstoffleerstellen in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und die Konstante e für die Elementarladung ($1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{C}$). Die temperaturabhängige Mobilität der Sauerstoffleerstellen ergibt sich über Formel 27. In Formel 27 ist T die betrachtete Temperatur in K, E_a die Aktivierungsenergie um Bewegungen der Sauerstoffleerstellen durch den Elektrolyten zu ermöglichen, und $\mu_{0,\text{V}}$ ein exponentieller Vorfaktor. [13, 25]

Formel 27: Zusammenhang für die Berechnung der temperaturabhängigen Mobilität von Sauerstoffleerstellen.

$$\mu_\text{V} = \frac{\mu_{0,\text{V}}}{T} e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}$$

YSZ ist – obwohl andere potenzielle Elektrolytmaterialien höhere ionische Leitfähigkeiten besitzen – der am häufigsten technisch verwendete SOC-Elektrolyt. Die chemische Stabilität und Kompatibilität mit unterschiedlichen Brennstoffelektroden-Materialien machen YSZ zu einem attraktiven Elektrolytmaterial. Undotiertes ZrO_2 besitzt eine Fluoritstruktur und kristallisiert bei Raumtemperatur in der monoklinen Phase. Der Ionenradius von Zr^{4+} ist zu klein für eine Stabilisation der kubischen Phase. Mit steigenden Temperaturen durchläuft ZrO_2 eine Phasenumwandlung hin zu einer tetragonalen und weiters zu einer kubischen Kristallstruktur. Durch die bereits angesprochene Dotierung von ZrO_2 mit dreiwertigen Kationen können Kristallstrukturen mit höheren Symmetrien bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Besitzt ZrO_2 eine kubische Kristallstruktur, ist es vollständig stabilisiert. Abbildung 17 zeigt das Phasendiagramm von $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ und in grün hinterlegt den Bereich der kubischen Phase. Für eine vollständige Stabilisierung der kubischen Phase sind Dotierungskonzentrationen von 8-10 mol% an z.B. Y^{3+} oder Sc^{3+} notwendig. Gleichzeitig werden bei diesen Konzentrationen auch die höchsten ionischen Leitfähigkeiten erreicht. [13]

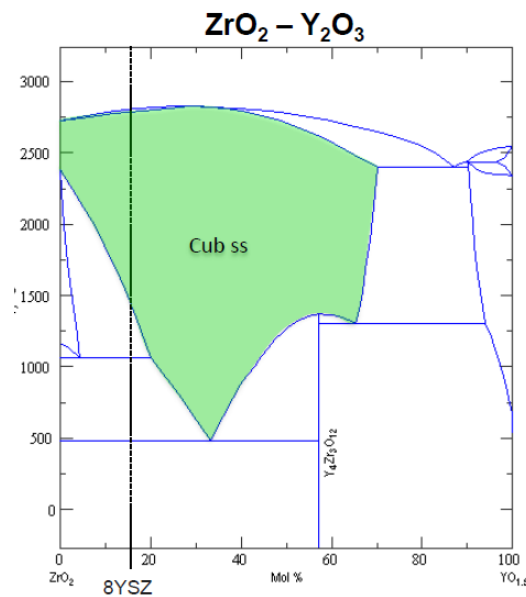


Abbildung 17: Phasendiagramm von $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [21] (nach H. Yokokawa et al. (2001)).

Neben dotiertem Zirkonoxid wie YSZ, eignen sich auch Ceroxid-basierte Materialien als Festoxid-Elektrolyte. Wie Zirkonoxid besitzen Ceroxide eine Fluorit-Kristallstruktur. Dotierte Ceroxid-Verbindungen wie Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC oder CGO) oder Samarium-dotiertes Ceroxid (SDC) besitzen eine höhere ionische Leitfähigkeit als YSZ und zeigen gute mechanische als auch chemische Kompatibilität mit gängigen Elektrodenmaterialien. Die Dotierungen von Ceroxid mit Gd^{3+} -Kationen kann über die Kröger-Vink-Notation in Formel 28 beschrieben werden. Die ionischen Leitfähigkeiten von YSZ und GDC sind in einem Arrhenius-Plot in Abbildung 18 gegenübergestellt. LSGM ist ein Perowskit, welcher ebenfalls als SOC-Elektrolyt eingesetzt werden kann. Auf Perowskite als Elektrolytmaterialien wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen. [23, 26]

Formel 28: Kröger-Vink-Notation für die Dotierung von CeO_2 mit Gd_2O_3 .

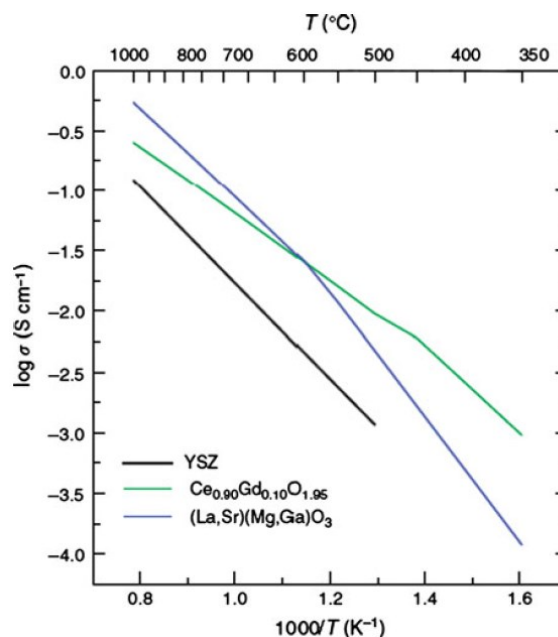
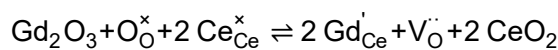


Abbildung 18: Ionische Leitfähigkeiten von YSZ, GDC und LSGM in Abhängigkeit der Temperatur [24].

Wie Abbildung 18 zeigt, besitzt GDC vor allem bei niedrigeren Temperaturen höhere ionische Leitfähigkeiten als YSZ. Die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} kann über die Arrhenius-Gleichung (

Formel 29) beschrieben werden. In Formel 29 ist E_a die notwendige Aktivierungsenergie für die Ionenleitung in eV, k die Boltzmann-Konstante ($1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K), σ_0 eine Materialkonstante sowie T die betrachtete Temperatur in K. [23, 27]

Formel 29: Arrhenius-Gleichung zur Berechnung der ionischen Leitfähigkeit.

$$\sigma_{ion} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

Ein fundamentaler Unterschied zwischen Ceroxid und Zirkonoxid ist, dass die kubische Phase von Ceroxid bereits bei Raumtemperatur stabil ist. Jedoch ist die ionische Leitfähigkeit von undotiertem Ceroxid, ebenso wie jene von undotiertem Zirkonoxid, aufgrund der sehr geringen Konzentration an Sauerstoffleerstellen zu niedrig, um es als Elektrolytmaterial einzusetzen. Die Dotierung von Ceroxid mit dreiwertigen Kationen führt zu einer wesentlich höheren Ionenleitfähigkeit, wobei die höchsten Leitfähigkeiten durch eine Dotierung mit Gd^{3+} - oder Sm^{3+} -Kationen erreicht werden. Grund dafür ist ein ähnlicher Ionenradius der Gd^{3+} - und Sm^{3+} -Kationen. [13]

Abbildung 19 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Kationenradien und der Bindungsenergie in eV zwischen möglichen M^{3+} -Dotierungskationen mit den Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ für die Defektreaktion $M'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \{M'_{Zr}-V_O^{\bullet\bullet}\}$. Eine niedrige Bindungsenergie bedeutet, dass wenige Defektassoziate $\{M'_{Zr}-V_O^{\bullet\bullet}\}$ auftreten und somit eine hohe Anzahl an frei beweglichen Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter vorhanden ist. Für Zr^{4+} -Ionen kommen laut Abbildung 19 Sc^{3+} , In^{3+} , Yb^{3+} und Y^{3+} als Dotierungskationen in Frage, während sich für Ce^{4+} -Ionen die Kationen Yb^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} und Sm^{3+} zum Dotieren eignen. [21]

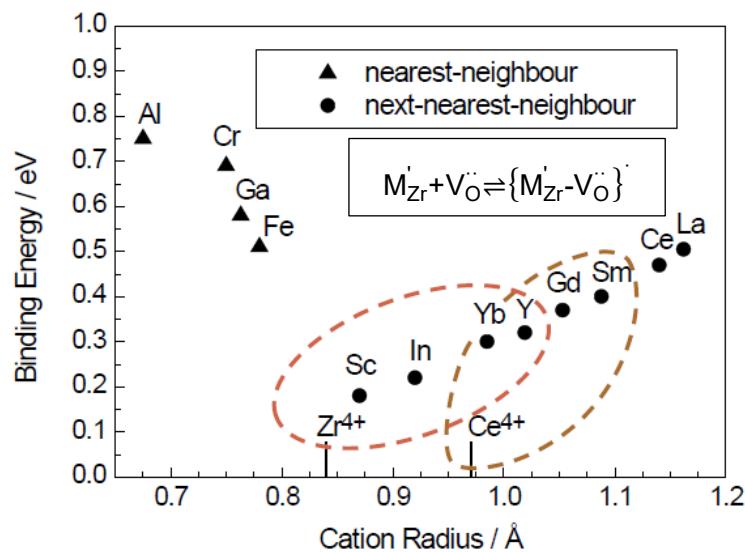


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen den Ionenradien und Bindungsenergien von Defektassoziaten dreiwertiger Ionen M^{3+} mit Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ für die im Bild angegebene Defektreaktion [21].

Aufgrund ähnlicher Ionenradien von Gd^{3+} und Ce^{4+}/Ce^{3+} verursacht die Dotierung von CeO_2 mit Gd_2O_3 keine große Änderung der Gitterkonstante und die Bindungsenergie für die Bildung von Defektassoziaten ist relativ gering. Aus diesen Gründen kann in Bereichen kleiner Sauerstoff-Nichtstöchiometrie eine konstante Mobilität der Sauerstoffleerstellen angenommen werden, wenn der Zusammenhang zwischen der ionischen Leitfähigkeit σ_i und dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} betrachtet wird. Die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie von z.B. $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-x}$ (CGO10) oder $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90-x}$ (CGO20) kann unter Annahme eines idealen Punktdefektmodells mittels Thermogravimetrie bestimmt werden. Im Bereich hoher Sauerstoffpartialdrücke wird die Konzentration an Sauerstoffleerstellen in GDC durch die Konzentration der Akzeptor-Ionen wie Gd^{3+} bestimmt und entspricht $y/2$ in $Gd_yCe_{1-y}O_{2-y/2}$. Die Mobilität der Sauerstoffleerstellen ergibt sich aus der gesamten Leitfähigkeit ($\sigma_{ion} + \sigma_{eon}$). Betrachtet man ein doppeltlogarithmisches Diagramm, in welchem die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie über den Sauerstoffpartialdruck aufgetragen wird, ist in Bereichen kleiner Sauerstoff-Nichtstöchiometrien eine Steigung von $-1/4$ gegeben. Die sich aus diesen Annahmen ergebende Konzentration an Sauerstoffleerstellen kann über Formel 30 berechnet werden, wobei k eine Konstante ist. [25]

Formel 30: Zusammenhang für die Berechnung der Konzentration von Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\cdot\cdot}]$ in $Gd_yCe_{1-y}O_{2-(y/2+x)}$ in Abhängigkeit von p_{O_2} .

$$[V_O^{\cdot\cdot}] = \frac{y}{2} + x = \frac{y}{2} + k p_{O_2}^{-1/4}$$

Durch Einsetzen von Formel 30 in Formel 26 ergibt sich für die ionische Leitfähigkeit der Zusammenhang in Formel 31. Auch im Fall der Leitfähigkeit ergibt sich im doppeltlogarithmischen Diagramm gegen den Sauerstoffpartialdruck bei niedrigem p_{O_2} eine Steigung von $-1/4$. Abbildung 20 gibt einen Überblick über die ionischen Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen für CGO10 und CGO20. [25] Unterschiedliche Dotierungsgrade mit Gd^{3+} -Kationen bedeuten nach Abbildung 20 unterschiedliche ionische Leitfähigkeiten.

Formel 31: Ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Mobilität, der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie und des Sauerstoffpartialdruckes.

$$\sigma_{ion} = 2 \mu_V e \left(\frac{y}{2} + k p_{O_2}^{-1/4} \right)$$

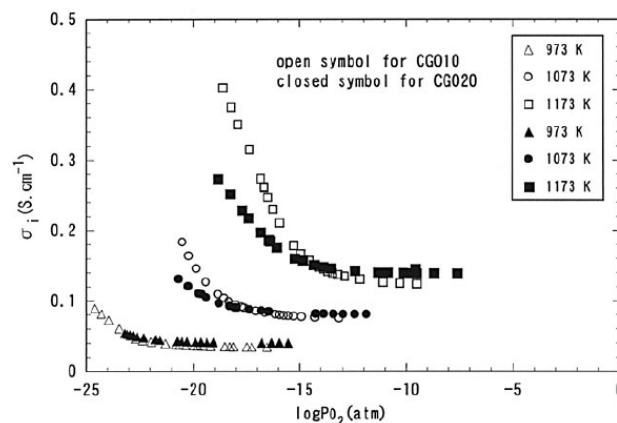
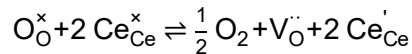


Abbildung 20: Ionische Leitfähigkeit von CGO10/CGO20 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur [25].

Ein Nachteil von GDC-Elektrolyten ist, dass in reduzierenden Atmosphären Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} -Ionen reduziert werden (Formel 32).

Formel 32: Kröger-Vink-Notation der Bildung elektronischer Defekte durch die Reduktion von Ce^{4+} - zu Ce^{3+} -Ionen.



Diese Reduktionsreaktion führt einerseits dazu, dass GDC zu einem teilweisen Elektronenleiter wird, und andererseits dazu, dass das Kristallgitter expandiert, wodurch Mikro-Risse im Elektrolyten auftreten können. Die elektronischen Ladungsträger besitzen eine niedrigere Enthalpie, um durch das Kristallgitter zu wandern als Sauerstoffionen, wodurch die Überföhrungszahl τ_{ion} deutlich sinkt und von 0,99 bzw. 1 abweicht. Durch die zusätzliche elektronische Leitfähigkeit, welche der beschriebene Reduktionsprozess von Ce^{4+} -Ionen nach sich zieht, kommt es zu teilweisen Kurzschlussströmen durch den Elektrolyten. Dadurch sinkt die OCV und die Effizienz der Zelle wird negativ beeinflusst. Aufgrund der auftretenden Kurzschlussströme durch den Elektrolyten ist die Stromdichte i nicht Null wie dies normalerweise unter OCV-Bedingungen für einen reinen Ionenleiter der Fall ist. Besonders begünstigt wird die Reduktion von Ce bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, hohen Temperaturen und hohen Spannungen. Da eine hohe Betriebsspannung und damit ein verringerter Sauerstoffpartialdruck am Interface zwischen Brennstoffelektrode und Elektrolyt ein Charakteristikum von SOECs ist, gilt GDC nach Chen und Jiang als ein weniger gut geeignetes Elektrolytmaterial für Festoxidzellen im Elektrolysemodus. [13, 23, 28]

Ein wesentlicher Vorteil von GDC gegenüber YSZ als Elektrolytmaterial ist seine Kompatibilität mit Sr-haltigen Lufterlektrodenmaterialien. Werden Sr-haltige Lufterlektroden auf GDC-Elektrolyte gesintert, bilden sich keine unerwünschten Zweitphasen. Aus diesem Grund wird GDC als Diffusionsbarriere in mehrschichtigen Elektrolyten in Kombination mit Sr-haltigen Lufterlektrodenmaterialien verwendet. [13]

Abbildung 21 zeigt eine GDC-Reaktionsbarriere (hier CGO) in einer SOC.

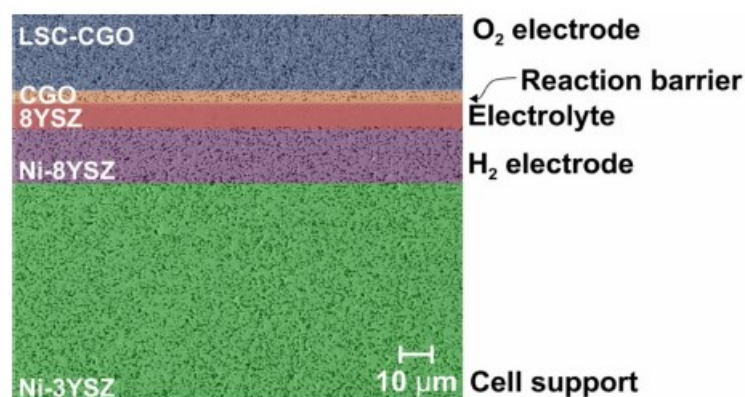
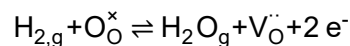


Abbildung 21: Querschnitt einer SOFC mit GDC-Reaktionsbarriere [1].

2.4.2 Brennstoffelektrode

An der Brennstoffelektrode einer SOC wird der Brennstoff (z.B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffe) im Brennstoffzellenmodus oxidiert bzw. im Elektrolysebetrieb aus Wasser oder Kohlendioxid Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid produziert. Die an der Brennstoffelektrode ablaufende Reaktion ist abhängig vom zugeführten Brennstoff oder den zugeführten Reaktanten. Im SOFC-Betrieb werden Sauerstoffionen zur Brennstoffelektrode transportiert, wo sie Brennstoffe wie Wasserstoff oxidieren. Die Möglichkeit des reversiblen Betriebes erlaubt auch die umgekehrte Richtung des Sauerstoffionen-Transportes im Elektrolysemodus. Im SOEC-Modus werden Sauerstoffionen aus dem der Brennstoffelektrode zugeführten Wasser generiert. Für Wasserstoff/Wasser kann die Brennstoffelektroden-Reaktion wie in Formel 33 dargestellt werden. Die Reaktion für den SOFC-Betrieb läuft von links nach rechts und jene für den SOEC-Betrieb von rechts nach links ab. $H_{2,g}$ und H_2O_g stehen in Formel 33 für gasförmigen Wasserstoff bzw. Wasserdampf. O_O^x repräsentiert ein Sauerstoffion auf einem Sauerstoffplatz und $V_O^{\cdot\cdot}$ ist eine Sauerstoffleerstelle im Kristallgitter des Festoxid-Elektrolyten. [13, 29]

Formel 33: SOC-Brennstoffelektroden-Reaktion für H_2/H_2O in Kröger-Vink-Notation.



Für die elektrochemische Reaktion bei Zufuhr eines CO/CO_2 -Gemisches an der SOC-Brennstoffelektrode kann die in Formel 34 dargestellte Reaktionsgleichung formuliert werden. [13]

Formel 34: SOC-Brennstoffelektroden-Reaktion für CO/CO_2 in Kröger-Vink-Notation.



SOC-Brennstoffelektrodenmaterialien müssen für die Oxidation von Brennstoffen im SOFC- bzw. die Spaltung von H_2O oder CO_2 im SOEC-Betrieb bestimmte chemische, physikalische Eigenschaften und Mikrostrukturmerkmale aufweisen. Dazu zählen eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit, um die in die Brennstoffelektroden-Reaktion involvierten Elektronen abzugeben/zuzuführen, ein ausreichender Grad an Porosität, um den Transport bzw. Abtransport der gasförmigen Reaktanten und Produkte zu bzw. von den elektrochemisch aktiven Bereichen zu ermöglichen, sowie die Leitfähigkeit von Sauerstoffionen, um eine dreidimensionale Reaktionszone ausbilden zu können. Die elektrochemische Reaktion in SOC-Brennstoffelektroden findet an jenen Stellen statt, an welchen Sauerstoffionen, Elektronen und die Gasphase in direktem Kontakt zueinander stehen. In Brennstoffelektrodenmaterialien wie Nickel-YSZ Cermetelektroden wird die Kontaktzone aller drei genannten Reaktionsspezies als Dreiphasengrenze (eng. triple-phase boundary line; TPL) bezeichnet. Je nach Eigenschaften des Elektrodenmaterials liegt die TPL an der Brennstoffelektroden/Festoxid-Elektrolyt-Grenzfläche, verteilt in der porösen Brennstoffelektrode, oder an der Oberfläche der Brennstoffelektroden. Eine möglichst große Ausbreitung der TPL ist hinsichtlich der stattfindenden elektrochemischen Reaktion vorteilhaft. [13]

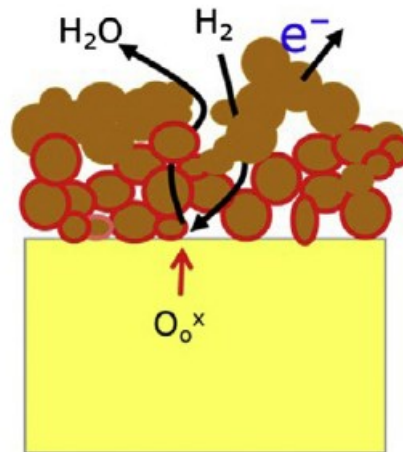


Abbildung 22: Schema der ablaufenden Reaktion in einer Ni-YSZ Cermetelektrode [13].

Weitere Anforderungen an SOC-Brennstoffelektrodenmaterialien sind:

- Chemische und physikalische Stabilität bei variablen Betriebstemperaturen, sowie unterschiedlicher Konzentration an gasförmigen Reaktanten und Produkten (z.B. Redox-Stabilität bei kurzfristig hohen Sauerstoffkonzentrationen)
- Physikalische und chemische Kompatibilität mit an die Brennstoffelektrode anschließenden Komponenten wie Interkonnektoren und Festoxid-Elektrolyten (Übereinstimmung thermo-mechanischer Eigenschaften wie dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und keine unerwünschten Reaktionen mit benachbarten Komponenten)
- Katalytische Aktivität, um einen raschen Ladungsaustausch zu gewährleisten [30]

Als State-of-the-Art Brennstoffelektrodenmaterial werden Nickel-YSZ Cermetelektroden eingesetzt. Diese Elektroden sind Kompositmaterialien, welche aus NiO und einem Elektrolytmaterial (z.B. YSZ oder seltener ScZr) hergestellt werden. Nach der Reduktion bzw. der ersten Anwendung von NiO-YSZ Kompositen als SOC-Brennstoffelektrode wird NiO zu Ni reduziert und eine sogenannte Ni-YSZ Cermetelektrode entsteht. Reines Ni ist zwar chemisch stabil unter reduzierenden Bedingungen und besitzt nach Murphy et al. [31] bei Temperaturen von 800-1000 °C eine hohe Oberflächenaktivität, jedoch neigt reines Ni durch Versintern zu Agglomeration und zur Ausbildung grober Strukturen. Dieser Vorgang führt nur zu einer limitierten Ausbildung der gewünschten Dreiphasengrenze (engl. triple phase boundary; TPB) für die elektrochemischen Reaktionen. Ni-YSZ Cermetelektroden hingegen besitzen eine gut versinterte aber ausreichend poröse Mikrostruktur, welche sowohl den Transport von Elektronen als auch den Gastransport durch die Brennstoffelektrode ermöglichen. Des Weiteren kann die mechanische Stabilität durch Ni-YSZ Cermetelektroden wesentlich verbessert werden. Reines NiO besitzt mit $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einen zu hohen *TEC*, um es mit YSZ-Elektrolyten zu kombinieren. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ liegt zwischen $10,6 \cdot 10^{-6}$ und $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Für Ni-YSZ Cermetelektroden mit einem NiO-Gehalt von 40 Vol. % liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient sehr nahe an jenem von reinem YSZ. Das Zusammenspiel der *TECs* von Brennstoffelektrode und Elektrolyt

nimmt vor allem beim Sintern der beiden Komponenten eine wesentliche Rolle ein. Ni-YSZ Cermetelektroden nach dem Stand der Technik sind aus zwei Schichten aufgebaut. Zum einen aus einer Funktionsschicht mit feiner Mikrostruktur, welche direkt an den Elektrolyten anschließt, und zum anderen aus einer Stützschiicht mit größerer Mikrostruktur in den elektrolytferneren Bereichen der Elektrode (siehe Abbildung 23). [13, 31]

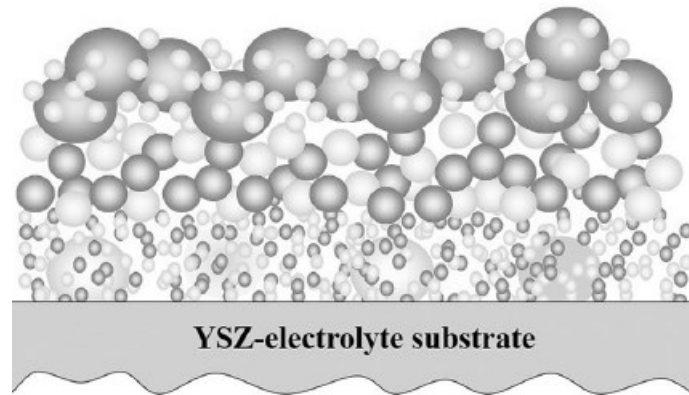


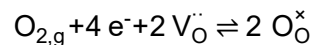
Abbildung 23: Schematischer Aufbau von mehrschichtigen Ni-YSZ Cermetelektroden [13].

Die Verwendung von Ni-YSZ Cermetelektroden auf der Brennstoffseite von SOCs ist mit zahlreichen Herausforderungen und Problemen verbunden. Dazu zählen beispielsweise die Schwefelvergiftung und dadurch die Deaktivierung der katalytischen Aktivität, die Re-Oxidation von Ni zu NiO im Fall einer Brennstoffverarmung, sowie die Verkokung der Brennstoffelektrode im Fall des Betriebs mit kohlenstoffbasierten Brennstoffen unter ungünstigen Betriebsbedingungen. Alternative Brennstoffelektroden-Materialien, welche hinsichtlich der genannten Problematiken ein besseres Verhalten zeigen, sind Oxid-Keramiken mit Fluorit- oder Perowskitstruktur. Konkret eignen sich die Materialklassen der modifizierten Zirkonoxide, Strontiumtitanate sowie Lanthanchromite. [13]

2.4.3 Lufterlektrode

An der SOC-Lufterlektrode findet der Austausch von Sauerstoff, üblicherweise mit der Umgebungsluft, statt. In den Sauerstoffaustausch sind Sauerstoffleerstellen im Elektrolyten und Elektronen involviert. Im SOFC-Modus wird an der Lufterlektrode Sauerstoff $O_{2,g}$ zu Oxidionen reduziert, welche vom ionenleitenden Elektrolyten aufgenommen werden. Im SOEC-Modus hingegen findet der umgekehrte Prozess statt, d.h. an der Lufterlektrode wird Sauerstoff freigesetzt. Formel 35 zeigt von links nach rechts die Lufterlektroden-Halbreaktion im SOFC-Modus und von rechts nach links die Halbreaktion an einer Lufterlektrode im SOEC-Modus. [13]

Formel 35: SOC-Lufterlektroden-Reaktion in Kröger-Vink-Notation.



Die Atmosphären an SOC-Lufterlektroden wirken stark oxidierend. Dieser Umstand macht die Verwendung von unedlen Metallen als SOC-Lufterlektrodenmaterialien unmöglich. Der Einsatz von Edelmetallen wie Platin oder Gold wäre zwar prinzipiell denkbar, jedoch auf Grund der hohen Kosten wirtschaftlich nicht darstellbar. Üblicherweise werden als SOC-Lufterlektrodenmaterialien Kompositmaterialien aus einem elektronenleitenden und einem ionenleitenden Material oder gemischt elektronisch-ionisch leitende Materialien (engl. mixed ionic and electronic conductors, *MIEC*) verwendet. [13, 15]

Für die in SOC-Lufterlektroden ablaufenden Reaktionen und Prozesse benötigen Lufterlektrodenmaterialien spezielle Eigenschaften. Da die Sauerstoffreduktion in SOCs langsamer abläuft als die Oxidation des Brennstoffes an der Brennstoffelektrode und damit stärker zu Polarisierungseffekten beiträgt, spielt die Optimierung von SOC-Lufterlektroden eine wichtige Rolle. Abhängig von den elektrischen Eigenschaften der Lufterlektrodenmaterialien gibt es verschiedene Ansätze zur Optimierung, um die hohe Sauerstoffaustauschraten und eine hohe Leistungsfähigkeit der Lufterlektrode zu gewährleisten. [13]

Wichtige Eigenschaften, welche potenzielle SOC-Lufterlektrodenmaterialien erfüllen müssen, sind eine hohe elektronische und auch ionische Leitfähigkeit. Um die physikalische Kompatibilität der Lufterlektrode mit angrenzenden keramischen und metallischen Komponenten wie dem Elektrolyten und den Interkonnektoren bei Herstellungs- und Betriebs-Temperatur zu gewährleisten, müssen SOC-Lufterlektrodenmaterialien und die benachbarten Komponenten möglichst ähnliche *TECs* besitzen. Neben der physikalischen Kompatibilität um Risse und Delamination am Elektroden/Elektrolyt-Interface zu verhindern, spielt auch die chemische Kompatibilität von SOC-Lufterlektrodenmaterialien mit den benachbarten Komponenten sowie deren Stabilität eine wesentliche Rolle. Da das Interface zwischen Lufterlektrode und Elektrolyt eine zentrale Stelle für die elektrochemische Reaktion darstellt, müssen die Interdiffusion von Elementen, sowie chemische Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode, während des SOC-Herstellungsprozesses und dem Betrieb so weit wie möglich vermieden werden. Für die Bereitstellung des gasförmigen Sauerstoffes für die elektrochemische Reaktion am Elektroden/Elektrolyt-Interface müssen Lufterlektroden

ein ausreichendes Maß an Porosität aufweisen. Weiters müssen die Materialien eine hohe katalytische Aktivität für die elektrochemische Reaktion besitzen. [13, 32, 33]

Die elektrochemische Reaktion in SOC-Luftelektroden kann ausschließlich an den Dreiphasengrenzen stattfinden, wobei die TPB jene Bereiche in SOC-Luftelektroden darstellt, an welchen der Ionenleiter, der elektrische Leiter und die Gasphase in direktem Kontakt zueinander stehen. Es gilt dabei der gleiche Zusammenhang wie in Kapitel 2.4.2. Kommt es beispielsweise zu einer Unterversorgung mit Sauerstoff, z.B. durch unzureichende Porosität der Elektrode oder zu geringer elektronischer/ionischer Leitfähigkeit, kann sich keine Dreiphasengrenze ausbilden. Die Mikrostruktur sowie die Zusammensetzung der Luftelektrode haben einen starken Einfluss auf die Verteilung und Größe der Dreiphasengrenze. [33]

Abbildung 24 zeigt die Lage bzw. die Verteilung der Dreiphasengrenze und der elektrochemisch aktiven Zone innerhalb einer SOC-Luftelektrode (hier LSM) in Rot.

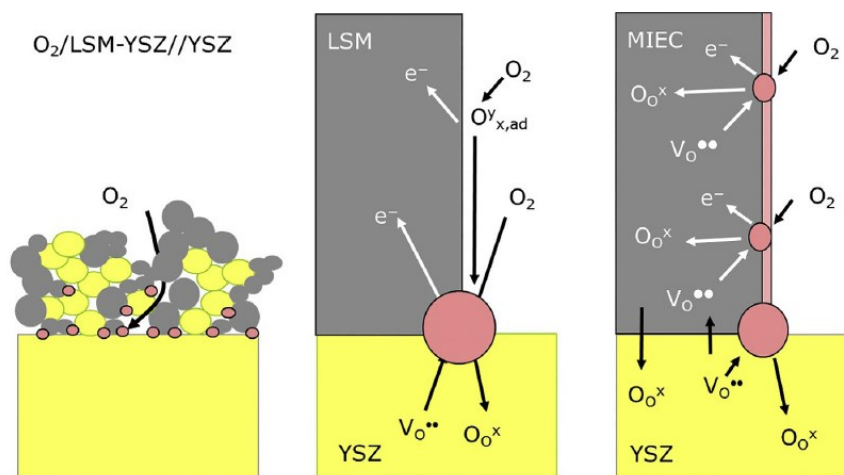


Abbildung 24: Verteilung der Dreiphasengrenze in Kompositen (links), reinen elektronischen Leitern (Mitte) sowie MIEC (rechts) [13].

Die mittlere Darstellung in Abbildung 24 zeigt, dass sich die elektrochemisch aktive Zone in elektronischen Leitern in nächster Nähe zur Dreiphasengrenze befindet, welche sich an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten (hier YSZ) ausbildet. Wird wie in der linken Darstellung in Abbildung 24 Elektrolytmaterial zusätzlich zum elektronisch leitenden Material in die Elektrode eingearbeitet, kann die elektrochemische Reaktionszone auf die gesamte Länge der TPB der porösen Elektrode erweitert werden. In diesem Fall spricht man von einem Komposit. Die rechte Grafik in Abbildung 24 zeigt einen gemischt ionisch-elektronischen Leiter (MIEC) bei welchem Oxidionen innerhalb des Festkörpers der Elektrode transportiert werden können und sich die elektrochemische Reaktionszone auf die gesamte Elektrodenoberfläche erweitert. LSM ist ein State-of-the-Art Luftelektrodenmaterial und gehört zur Materialklasse der Perowskite, welche sich neben Seltenerdnicelaten (Ruddlesden-Popper-Phasen) gut als SOC-Luftelektrodenmaterialien eignen. [13, 32]

Auf die beiden Materialklassen, im Speziellen auf Nickelate wird in diesem Abschnitt (2.4.3) weiter unten näher eingegangen.

Der elektrochemische Prozess an der Oberfläche und im Festkörper der Lufterlektrode besteht aus mehreren Teilprozessen. Dabei wird der molekulare Luftsauerstoff an der TPB in elektrochemisch aktive Zwischenprodukte umgewandelt. [33]

Die elektrochemische Gesamtreaktion an reversiblen SOC-Lufterlektroden für den SOFC-Betrieb kann in folgende Teilschritte zerlegt werden:

1. Stofftransport von $O_{2,g}$ an die Elektrodenoberfläche und Adsorption: $O_{2,g} \rightleftharpoons O_{2,ads}$
2. Dissoziation der adsorbierten O_2 -Moleküle: $O_{2,ads} \rightleftharpoons 2 O_{ads}$
3. Einbau der adsorbierten O-Spezies $O_{2,ads}$ in den Festkörper: $O_{2,ads} + V_{O}^{\bullet} + 2 e^{-} \rightleftharpoons O_{O}^{\times}$
4. Stofftransport von Sauerstoffionen in den Festkörper der Elektrode und Transfer in den Elektrolyten: $V_{O}^{\bullet}(\text{Elektrode}) \rightleftharpoons V_{O}^{\bullet}(\text{Elektrolyt})$ [34]

In der gesamten Prozesskette, welche an SOC-Lufterlektroden abläuft, gibt es einige Teilschritte, welche die Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses von Sauerstoff limitieren können. Die Reduktion von Sauerstoff leistet einen Beitrag zum gesamten Zellwiderstand, wodurch Verbesserungen hinsichtlich der katalytischen Aktivität Einfluss auf die Zellperformance haben. [33]

Laut Literatur kann die elektrochemische Reaktion und die damit verbundenen Teilschritte in SOC-Lufterlektroden über drei verschiedene Reaktionspfade ablaufen: Über die Elektrodenoberfläche, über das Festkörper-Innere (Bulk) und über die Elektrolytoberfläche. Abbildung 25 zeigt die drei möglichen Reaktionspfade, wobei die unterschiedlichen Mechanismen auch simultan ablaufen können. Für jeden Reaktionspfad gibt es einen limitierenden Teilschritt, welcher stark von lokalen Bedingungen wie z.B. der Temperatur, dem Sauerstoffpartialdruck oder der Mikrostruktur abhängig ist. [33, 35]

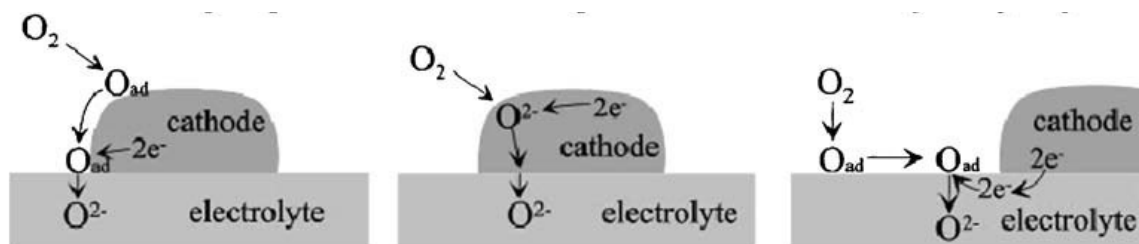


Abbildung 25: Drei mögliche Reaktionspfade an SOC-Lufterlektroden; links: Reaktionspfad über die Elektrodenoberfläche, Mitte: Reaktionspfad über das Festkörper-Innere (Bulk), rechts: Reaktionspfad über die Elektrolytoberfläche [35].

Eine wichtige Rolle für die Funktionsweise von SOC-Lufterlektroden spielt der Einbau von Sauerstoff in die Lufterlektrode, da sich während des Betriebes von Lufterlektroden und im Zuge von Temperaturwechseln die Sauerstoffstöchiometrie der verwendeten Materialien verändern kann. Der Sauerstoffeinbau sowie der Sauerstofffluss in der Lufterlektrode kann über zwei Parameter charakterisiert werden: Zum einen über den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten D und zum anderen über den Oberflächenaustauschkoeffizienten k von Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche. [36]

2.4.3.1 Perowskite als SOC-Luftelektrodenmaterialien

Perowskite mit der Formel ABO_3 besitzen die in Abbildung 26 dargestellte Kristallstruktur. Diese Oxide bestehen aus drei Elementen: den großen $A^{(n+)}$ -Kationen, den kleineren $B^{(m+)}$ -Kationen und den O^{2-} -Sauerstoffanionen. Die A- und B-Kationen müssen in Summe die Ladung $n+m = 6$ aufweisen. Das B-Kation ist umgeben von 6 Sauerstoffionen und die A-Kationen werden von 12 Sauerstoffionen koordiniert. [33, 36]

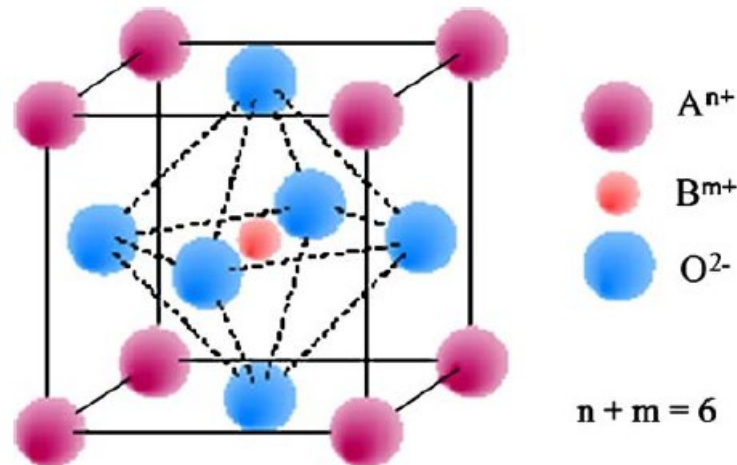


Abbildung 26: Einheitszelle eines Perowskites (ABO_3) [33].

Die größeren A-Kationen (z.B. La, Sr, Ca oder Ba) besitzen typischerweise eine kleinere Ladung ($3+/2+$) als die kleineren B-Kationen (z.B. Ti, Cr, Ni, Fe, Co oder Zr) ($4+/3+$). Es besteht die Möglichkeit A- und B-Kationen mit Kationen anderer Valenz zu substituieren. Ergibt die Elektroneutralitätsbedingung für die Kationen am A- und B-Platz ($n+m$) eine Summe kleiner als sechs, werden die Ladungen über die Bildung von Sauerstoffleerstellen kompensiert. [33]

Die ideale Kristallstruktur von Perowskiten kann durch ein kubisches Kristallgitter wie in Abbildung 26 beschrieben werden. Aufgrund der fehlenden Freiheitsgrade der Atompositionen in idealen kubischen Kristallstrukturen, führen zu kleine oder zu große Atome zu einer Verzerrung des Kristallgitters und es bilden sich die in Abbildung 27 dargestellten orthorhombischen, tetragonalen oder hexagonalen Kristallstrukturen aus. [32]

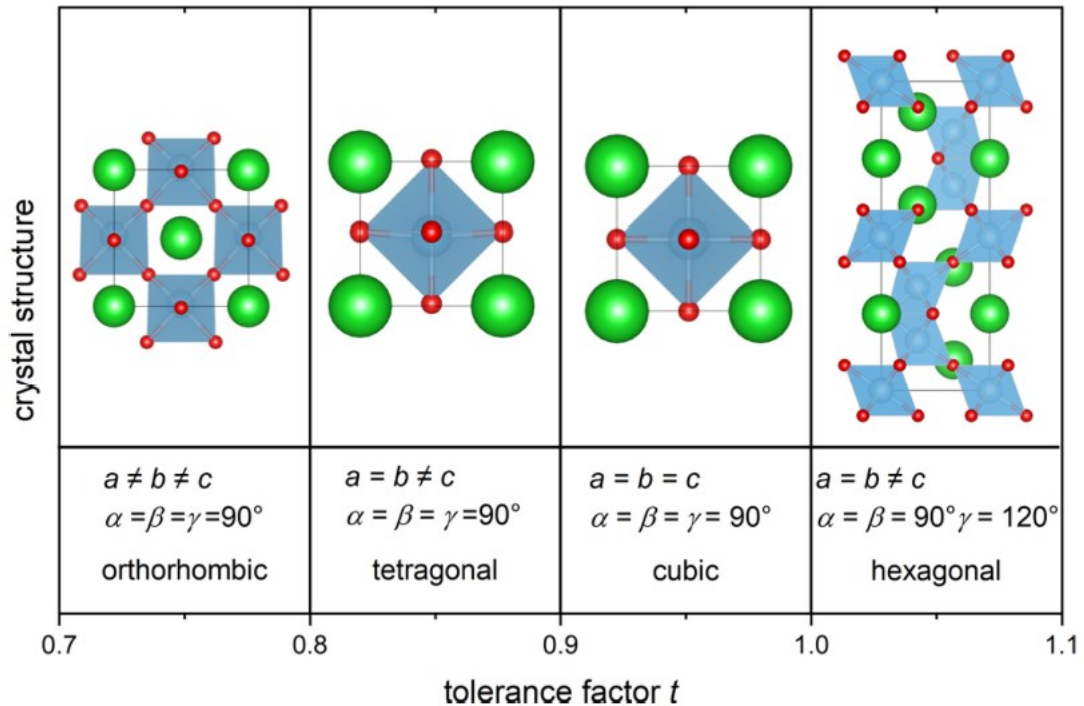


Abbildung 27: Mögliche Kristallstrukturen für Perowskite [32].

Um die Verzerrung in ABO_3 -Strukturen zu berechnen, wird der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor t verwendet. Er kann über Formel 36 berechnet werden, wobei r_A , r_B und r_O die effektiven Ionenradien der Ionen am A- bzw. B-Platz und der Sauerstoffionen sind. [33]

Formel 36: Zusammenhang für die Berechnung des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t .

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Für die kubische Kristallstruktur besitzen die Längen a , b und c der Einheitszelle in alle drei Raumrichtungen den gleichen Wert und die drei Winkel α , β und γ sind gleich 90° . Eine ideale kubische Kristallstruktur liegt dann vor, wenn t einen Wert nahe 1 annimmt. Hexagonale Kristallstrukturen treten bei Toleranzfaktoren $t > 1$ auf und zeichnen sich durch eine größere Zellenlänge in c -Richtung sowie einem Winkel $\gamma = 120^\circ$ aus. Bei Toleranzfaktoren etwas unter $t = 1$ treten tetragonale Kristallstrukturen auf, wobei sich die tetragonale Struktur von der kubischen Struktur nur durch einen Längenunterschied in c -Richtung der Einheitszelle unterscheidet. Nimmt t weiter ab, kommt es zur Ausbildung einer orthorhombischen Kristallstruktur, bei welcher die Zelllängen a , b und c allesamt unterschiedliche Werte besitzen. [32]

Innerhalb gewisser Grenzen kann die Zusammensetzung von Perowskiten ohne Veränderung der Kristallstruktur von der idealen Stöchiometrie ABO_3 abweichen, wobei nichtstöchiometrische Verbindungen wie $ABO_{3-\delta}$, $A_{1-\delta}BO_3$ oder $AB_{1-\delta}O_3$ entstehen. Der Parameter δ beschreibt dabei die Nichtstöchiometrie durch fehlende Ionen am A-, B- oder O-Platz. Im ersten Fall ($ABO_{3-\delta}$) bilden sich Sauerstoffleerstellen aus, während in den beiden anderen Fällen ($A_{1-\delta}BO_3$ oder $AB_{1-\delta}O_3$) Kationendefekte am A- und B-Platz

entstehen. Eine weitere Möglichkeit die Struktur von Perowskiten zu beeinflussen, ist die Substitution von A- und/oder B-Platz Ionen mit anderen Kationenspezies „M“. Dadurch bilden sich Mischoxide wie $A_{1-x}M_xBO_{3-\delta}$ oder $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$. Ist der Substituent M anderswertig geladen als das A- oder B-Ion, bilden sich im Kristallgitter Defekte aus, um die Ladungsneutralität des Kristalls zu gewährleisten. Die durch elektronische Ladungskompensation gebildeten Elektronen bzw. Elektronenlöcher, führen zu *n*- bzw. *p*-Typ Leitfähigkeit von Perowskiten, sofern die Aktivierungsenergie für diese Prozesse überwunden wird. Sind ionische Defekte (Sauerstoffleerstellen) und elektronische Defekte vorhanden, bildet sich ein gemischt ionisch-elektronischer Leiter. Meist besitzen Perowskite mit Übergangsmetallen am B-Platz eine hohe elektronische Leitfähigkeit. Die Konzentration von Defekten in Perowskiten und damit die elektrische Leitfähigkeit ist von der Sauerstoffstöchiometrie, der Zusammensetzung am A- und B-Platz, mögliche Verunreinigungen, der umgebenden Atmosphäre, sowie von der Temperatur abhängig. [37]

Bei höheren Temperaturen, d.h. wenn keine kinetische Limitierung vorliegt, wird die elektronische Leitfähigkeit von ionenleitenden Oxiden vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} der umgebenden Atmosphäre beeinflusst. Die *n*-Typ Leitfähigkeit von Elektronen σ_n steigt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck, wohingegen die *p*-Typ Leitfähigkeit von Elektronenlöchern σ_p mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ansteigt. σ_n und σ_p in Abhängigkeit von p_{O_2} können über Formel 37 bzw. Formel 38 ausgedrückt werden. *m* ist eine natürliche Zahl und σ_n^0 bzw. σ_p^0 sind Konstanten, welche als p_{O_2} -unabhängig angenommen werden. [37, 38]

Formel 37: σ_n in Abhängigkeit vom p_{O_2} .

$$\sigma_n = \sigma_n^0 e^{\left(p_{O_2}^{-\frac{1}{m}}\right)}$$

Formel 38: σ_p in Abhängigkeit von p_{O_2} .

$$\sigma_p = \sigma_p^0 e^{\left(p_{O_2}^{+\frac{1}{m}}\right)}$$

Die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} ist vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Über Formel 39 kann die Gesamtleitfähigkeit σ von gemischt ionisch-elektronisch leitenden Oxiden berechnet werden. [37]

Formel 39: Gesamtleitfähigkeit von ionenleitenden Oxiden.

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_n^0 e^{\left(p_{O_2}^{-\frac{1}{m}}\right)} + \sigma_p^0 e^{\left(p_{O_2}^{+\frac{1}{m}}\right)}$$

In Abbildung 28 ist die logarithmierte Leitfähigkeit σ gegen den logarithmierten Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} dargestellt. Die gemischt elektronisch-ionisch leitenden Bereiche liegen bei hohen bzw. niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Dazwischen liegt der Bereich, in welchem die Gesamtleitfähigkeit durch die ionische Leitfähigkeit dominiert wird, und in welchem die Leitfähigkeit von Elektronen (-löchern) vernachlässigbar ist. [37]

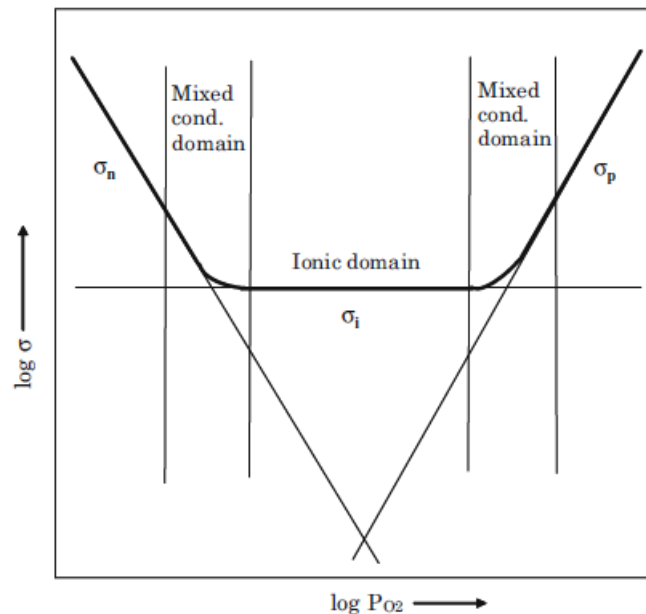
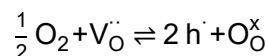


Abbildung 28: Logarithmierte Leitfähigkeit in Abhängigkeit des logarithmierten Sauerstoffpartialdruckes für gemischt elektronisch-ionisch leitende Oxide [37].

Über Abbildung 28 kann auf eine wesentliche Eigenschaft von Perowskiten eingegangen werden: In oxidierenden Atmosphären, also bei hohem Sauerstoffpartialdruck, zeigen Perowskite elektronische *p*-Typ-Leitfähigkeit, während in reduzierenden Atmosphären, also bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken die *n*-Typ-Leitfähigkeit vorherrschend ist. Für gemischte Leitfähigkeiten liegt ein Gleichgewicht zwischen ionischen und elektronischen Defekten vor, welches für oxidierende Atmosphären durch Formel 40 beschrieben wird. [32, 37]

Formel 40: Kröger-Vink-Notation für gemischt elektronisch-ionische Leiter in oxidierenden Atmosphären.



Für Formel 40 kann die Gleichgewichtskonstante K_o wie in Formel 41 angeschrieben werden. Der Index „o“ weist auf eine oxidierende Atmosphäre hin. [32]

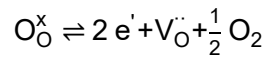
Formel 41: Gleichgewichtskonstante K_o für oxidierende Atmosphären an gemischt elektronisch-ionischen Leitern.

$$K_o = \frac{[\text{h}^{\cdot}]^2}{[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \sqrt{p\text{O}_2}}$$

Die Leitfähigkeit durch Elektronenlöcher h^{\cdot} entsteht durch das Defektgleichgewicht mit Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre. In vielen ionenleitenden Perowskiten ist die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion so groß, dass die Elektronenlöcherleitfähigkeit bereits bei moderat oxidierenden Atmosphären einsetzt. Bei Oxiden mit Fluorit-Struktur ist die Gleichgewichtskonstante bei höheren Temperaturen hingegen zu klein, um *p*-Typ-Leitfähigkeit von Elektronen zu ermöglichen. [37]

Für reduzierende Atmosphären, d.h. bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, kann die Gleichgewichtskonstante K_r wie in Formel 43 angeschrieben werden. Die zugehörige Defektreaktion kann über die Kröger-Vink-Notation in Formel 42 beschrieben werden. [32]

Formel 42: Kröger-Vink-Notation für gemischt elektronisch-ionische Leiter in reduzierenden Atmosphären.



Formel 43: Gleichgewichtskonstante K_r für reduzierende Atmosphären an gemischt elektronisch-ionischen Leitern.

$$K_r = [e']^2 [V_O^{\bullet\bullet}] \sqrt{pO_2}$$

Die Änderung der Konzentrationen verschiedener Defekte im Kristallgitter mit variablen Sauerstoffpartialdrücken kann Abbildung 29 (Brouwer-Diagramm) entnommen werden. X steht in diesem Diagramm für Sauerstoff (X=O). [32]

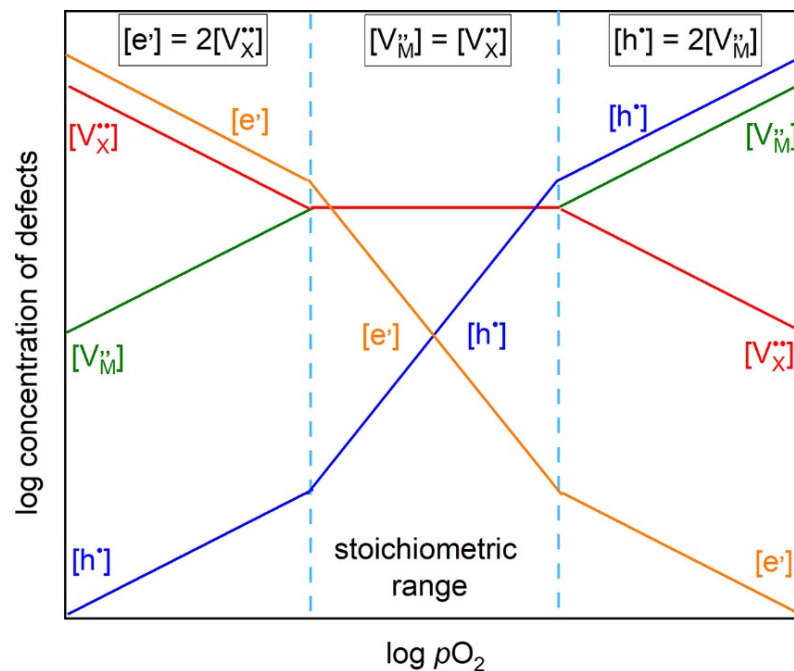


Abbildung 29: Veränderung der Konzentrationen unterschiedlicher Defekte im Perowskit-Kristallgitter als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks [32].

Der Transport von Medien wie z.B. Sauerstoff in Festkörpern wie SOC-Luftelektroden erfolgt über mobile Defekte im Kristallgitter. Für die SOC-Luftelektroden Materialklassen der Perowskite und verwandte Oxide wie Nickelate sind Sauerstoffleerstellen und -zwischengitterplätze die wichtigsten Defektarten, welche den Transport ermöglichen. Abbildung 30 zeigt die beiden Diffusionsmechanismen für Leerstellen bzw. Zwischengitterplätze, wobei „a“ für eine Leerstelle im Kristallgitter und „b“ für einen Zwischengitterplatz steht. [32]

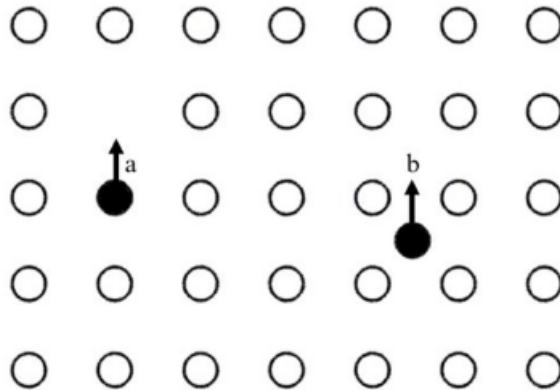


Abbildung 30: Unterschiedliche Transportmechanismen im Kristallgitter von Perowskiten und verwandten Kristallstrukturen; links: Leerstelle, rechts: Zwischengitterplatz [32].

Tritt in diesen Festkörpern ein Gradient in der Sauerstoffkonzentration c_O auf, wird ein Sauerstofffluss J_O induziert. Dieser Zusammenhang kann über das erste Fick'sche Gesetz beschrieben werden (Formel 44). D wird in diesem Zusammenhang als Selbstdiffusionskoeffizient von Sauerstoff bezeichnet. [39]

Formel 44: 1. Fick'sches Gesetz.

$$\vec{J}_O = -D \cdot \vec{\nabla} c_O$$

Über die Anwendung der Kontinuitätsgleichung auf ein kleines Festkörperelement ergibt sich wie in Formel 45 das zweite Fick'sche Gesetz, wobei die Driftgeschwindigkeit v über ein chemisches oder elektrische Potentialfeld zustande kommt. [39]

Formel 45: 2. Fick'sches Gesetz.

$$\frac{dc_O}{dt} = \nabla \cdot \vec{J}_O = -D \cdot \nabla^2 c_O - v \cdot c_O$$

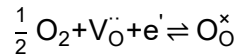
Die treibende Kraft hinter dem Sauerstofffluss in einem Festkörper ist ein Gradient im chemischen Potential μ . Dieser Zusammenhang kann über Formel 46 beschrieben werden in welcher λ für einen Transportparameter steht. [32]

Formel 46: Zusammenhang zwischen dem Sauerstofffluss und dem Gradienten des chemischen Potentials in einem Festkörper.

$$\vec{J}_O = -\lambda \nabla \mu$$

Neben dem Selbstdiffusionskoeffizienten ist auch der Sauerstoffaustauschkoeffizient an der Elektrodenoberfläche k eine wichtige kinetische Größe, um den Sauerstofffluss in Oxiden zu charakterisieren. k ist eine Geschwindigkeitskonstante, welche den Sauerstofffluss durch Reduktion von neutralen O_2 -Molekülen und deren Einbau in die Elektrodenoberfläche beschreibt. Das Gleichgewicht für den Sauerstoffaustausch an SOC-Luftelektroden kann über Formel 47 beschrieben werden. [39]

Formel 47: Gleichgewichtsreaktion für Luftelektroden-Oberflächen.

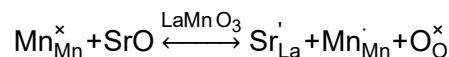


Der Sauerstofffluss durch die Elektrodenoberfläche ist abhängig von der Konzentration an Sauerstoffleerstellen, der Elektronenkonzentration sowie der Dissoziationsrate von O_2 -Molekülen an der Elektrodenoberfläche. [39]

Bei Perowskiten, welche als SOC-Luftelektrodenmaterialien eingesetzt werden, befinden sich am A-Platz Kationen von Seltenerd- bzw. Alkalimetallen wie z.B. La, Sr, Ca oder Ba. Der B-Platz wird mit Kationen reduzierbarer Übergangsmetalle wie z.B. Mn, Fe, Co oder Ni besetzt. Eine entsprechende Auswahl der Kationen am A- und B-Platz sorgt für genügend Sauerstoff-Leerstellen sowie deren Transport unter typischen SOC-Betriebsbedingungen. Außerdem kann über die Auswahl der Kationen am A- und B-Platz die elektronische und ionische Leitfähigkeit der Materialien maßgeblich beeinflusst werden. [33, 40, 41]

Die am häufigsten verwendeten State-of-the-Art SOC-Luftelektrodenmaterialien sind Lanthanmanganite wie z.B. $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM), bei welchen das dreiwertige La mit dem zweiwertigen Sr substituiert wird. Diese Perowskite sind p -Typ Elektronenleiter, wobei die Leitfähigkeitseigenschaften über das Verhältnis La/Sr bestimmt werden. LSM besitzt bei einer Temperatur von 900 °C eine elektrische Leitfähigkeit von $\sim 200 \text{ S cm}^{-1}$ für einen Sr-Gehalt von 15 %. Perowskite basierend auf $LaMnO_3$ zeigen entweder eine Sauerstoff-Nichtstöchiometrie aufgrund eines Sauerstoffüberschusses im Kristallgitter ($+\delta$) oder eines Sauerstoffdefizits im Kristallgitter ($-\delta$). Sr ist aufgrund der gut übereinstimmenden Ionengrößen von La- und Sr-Kationen das am häufigsten verwendete zweiwertige Dotierungselement. Sr in $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ führt zu keiner Erhöhung der Sauerstoffleerstellen-Konzentration und zur Oxidation des Mn-Ions, wie in Formel 48 dargestellt. [13, 33, 42, 43]

Formel 48: Oxidation des Mn-Ions durch Substitution von $LaMnO_3$ mit SrO in Kröger-Vink-Notation.



Die Reaktion wie in Formel 48 dargestellt, erhöht die Konzentration von Elektronenlöchern und verbessert damit die elektrische Leitfähigkeit von $LaMnO_3$. Bei hohen Temperaturen kommt es zwischen $LaMnO_3$ und YSZ am Interface zwischen der Luftelektrode und dem Elektrolyten zur Bildung von $La_2Zr_2O_7$, welches bezüglich der Luftelektroden-Performance deaktivierend wirkt. Durch den Einbau von Sr in $LaMnO_3$ kann dieser Reaktion zwischen den beiden festen Phasen entgegengewirkt werden. Jedoch kommt es bei Sr-Konzentrationen über 30 mol% zur Bildung der stark isolierend wirkenden Phase $SrZrO_3$. [13, 33, 44]

Um die Aktivität von LSM-Luftelektroden zu verbessern, wird häufig eine LSM-YSZ Kompositelektrode verwendet. Das ionenleitende YSZ vergrößert die elektrochemisch aktive Zone in den porösen Elektroden. [13, 45]

Ein weiteres State-of-the-Art SOC-Luftelektrodenmaterial ist $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). LSCF zeigt Gesamtleitfähigkeiten von 200-400 S cm^{-1} im Temperaturbereich zwischen 200-900 °C, womit es leitfähiger als LSM ist. Betrachtet man den *TEC* von LSCF, welcher bei $14,5\text{-}20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt, zeigt sich aber, dass LSCF mit dem State-of-the-Art Elektrolyten YSZ, welcher einen *TEC* von $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (8YSZ) besitzt, weniger gut kompatibel ist, da sich während der SOC-Fertigung und dem Betrieb mechanische Instabilitäten zwischen den beiden Materialien ergeben können. LSCF kann jedoch in Kombination mit Cer-basierten Elektrolyten wie CGO als Luftelektrodenmaterial in SOCs verwendet werden, da die Übereinstimmung der *TECs* mit $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für CGO bei dieser Kombination deutlich besser ist. [13, 29, 46, 47]

Um von der hohen gemischt elektronisch-ionischen Leitfähigkeit von LSCF als SOC-Luftelektrodenmaterial zu profitieren, wird zwischen LSCF-Elektroden und YSZ-Elektrolyten häufig eine CGO-Barriere mit einer Schichtdicke von 1-5 μm eingebaut. Dadurch wird der chemischen Interaktion zwischen LSCF und YSZ entgegengewirkt. [13, 33]

Die Liste von potenziell als SOC-Luftelektroden geeigneten Perowskitmaterialien inklusive ihrer Eigenschaften ließe sich noch weiter fortführen. Es besteht etwa die Möglichkeit auch Lanthankobaltite oder Lanthanferrite als SOC-Luftelektroden einzusetzen. Da der Fokus dieser Arbeit auf der Weiterentwicklung und Charakterisierung von Seltenerdnickeleaten liegt, wird mit der Beschreibung von Seltenerdnickeleaten mit Ruddlesden-Popper-Struktur fortgefahren.

2.4.3.2 Seltenerdnickelate als SOC-Luftelektrodenmaterialien

Schichtartig aufgebaute Seltenerdnickelate mit Ruddlesden-Popper (RP)-Struktur sind eine weitere interessante und vielversprechende Materialklasse für SOC-Luftelektroden. Seltenerdnickelate zeigen als SOC-Luftelektroden eine ähnlich gute Leistungsfähigkeit wie State-of-the-Art-Perowskitverbindungen. Sie sind gemischt elektronisch-ionische Leiter mit elektronischen Leitfähigkeiten von bis zu 100 S cm^{-1} bei 800 °C . Außerdem zeigen Seltenerdnickelate eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation bzw. Reduktion von Sauerstoff sowie eine hohe Sauerstoffdiffusivität. Diese Eigenschaften sind vor allem für den Transport von Oxidionen zu und vom Elektrolyten unter Stromfluss wichtig. Seltenerdnickelate besitzen mit $13\text{-}15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ TECs}$ im Bereich der gängigen Elektrolytmaterialien YSZ und GDC. Wie bei Perowskiten besteht die Möglichkeit Seltenerdnickelate zu dotieren und damit ihre Materialeigenschaften z.B. durch die Substitution der seltenen Erden oder Nickel zu beeinflussen. Viele Seltenerdnickelate sind Verbindungen mit Sauerstoffüberschuss, bei welchen der Sauerstofftransport über Zwischengitterplätze stattfindet. Luftelektrodenmaterialien sind generell anfällig für zahlreiche Degradationsprozesse wie z.B. begrenzte Phasenstabilität des Luftelektrodenmaterials oder unerwünschten Reaktionen der Elektrode mit dem Elektrolyten bzw. bestimmten Gasspezies im Oxidationsmittel. Häufig werden Degradationsprozesse bei SOC-Luftelektroden durch die Präsenz von Erdalkalimetallen in den Verbindungen ausgelöst bzw. verstärkt. Bekannte Degradationsprozesse sind die Sr-Segregation, die Bildung von Sr-Zirkonaten am Elektroden-Elektrolyt Interface, die Bildung von Hydroxiden oder Karbonaten an der Elektrodenoberfläche, die Bildung von Sulfaten durch SO_2 in der Luft oder die Chromvergiftung durch die Verwendung von rostfreiem Stahl in den Interkonnektoren von SOCs. Aus diesem Grund ist die Verwendung von nicht-dotierten Nickelaten wie $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ vielversprechend. Vergleicht man die Anwendung von Nickelat-Verbindungen als SOFC- und SOEC-Luftelektrodenmaterial, so sind diese aufgrund ihres Sauerstofftransportmechanismus vor allem in SOEC-Anwendungen vorteilhaft. In gemischt elektronisch-ionisch leitenden Perowskiten beruht der Sauerstofftransport durch die Elektrode auf Sauerstoffleerstellen, welche durch Dotierung der Verbindungen mit Kationen geringerer Ladung erzeugt werden. In erster Näherung kann die ionische Leitfähigkeit als direkt proportional zur Konzentration von Sauerstoffleerstellen angenommen werden. Im SOEC-Modus, bei welchem in SOCs Oxidionen von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode wandern, reduziert sich die Anzahl an verfügbaren Sauerstoffleerstellen. Bei Nickelat-Verbindungen mit Sauerstoffüberschuss hingegen erfolgt der Transport von Oxidionen über Zwischengitterplätze. Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im SOEC-Modus führt also zu einem verbesserten Transport von Oxidionen über die Erhöhung der Konzentration von ionischen Ladungsträgern wie z.B. Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen im Kristallgitter. Tatsächlich liefert die Literatur zahlreiche Beobachtungen, in welchen Seltenerdnickelate im SOEC-Modus eine bessere Performance zeigen als im SOFC-Modus. [32, 48]

Der kommerzielle Einsatz von Seltenerdnickeleaten als SOC-Luftelektrodenmaterial wird u.a. durch eine unzureichende thermodynamische Stabilität, v.a. Pr-reicher Nickelatverbindungen, und durch teilweise schlechte Haftung auf dem Elektrolyten limitiert. Auch zeigen selbst jene Verbindungen, welche keine Erdalkalimetalle enthalten, zeigen eine gewisse Reaktivität mit Cr, Si, SO₂ oder bestimmten Elektrolytmaterialien. [32]

Neben Ni können auch andere 3d-Übergangsmetalle wie Co, Fe, Cu oder Mn Verbindungen mit RP-Struktur bilden. Undotierte Nickelatverbindungen zeigen gewisse Nachteile in der Anwendung als SOC-Luftelektrodenmaterial, wie beispielsweise unzureichende Phasenstabilität oder zu geringe elektronische Leitfähigkeiten. Durch die partielle Substitution von Ni mit anderen 3d-Übergangsmetallen, können gewisse Materialeigenschaften angepasst werden. [32]

Auf die Dotierung von Seltenerdnickeleaten mit Übergangsmetallen wird an anderer Stelle der Arbeit noch näher eingegangen.

Kristallstruktur von Seltenerdnickeleaten

Seltenerdnickeleate besitzen eine K₂NiF₄-Kristallstruktur. Diese Struktur, welche auch als RP-Phase erster Ordnung bezeichnet werden kann, ist mit der Kristallstruktur von Perowskiten verwandt, da sich K₂NiF₄-Strukturen kristallographisch aus Perowskitschichten mit dazwischenliegenden Kochsalzschichten zusammensetzen. Die Perowskitschichten in der Kristallstruktur von Seltenerdnickeleaten sind in vertikaler Richtung in einer gewissen Entfernung voneinander angeordnet. Um die elektrostatische Abstoßung zwischen Kationen mit gleicher Ladung zu verhindern, sind die Perowskit-Schichten in der Ebene verschoben. Dadurch stehen sich die Kationen und Anionen zweier benachbarter Schichten gegenüber. Die Anordnung der Ionen zwischen zwei gegenüberliegenden Perowskitschichten entspricht der Kochsalzstruktur. Während sich die Perowskitstruktur durch ihre dichte Packung auszeichnet und damit relativ wenig Platz für z.B. Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen bietet, sind Kochsalz-Schichten weniger dicht gepackt und können leichter Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen einbauen. [32]

Eine allgemeinere Beschreibung der Kristallstruktur von RP-Phasen erster bzw. höhere Ordnung kann durch die Summenformel A_{n+1}B_nO_{3n+1} erfolgen, wobei *n* aufeinanderfolgende Perowskitschichten (ABO₃)_n von einer Kochsalzschicht (AO) entlang der kristallographischen *c*-Achse unterbrochen werden. Somit können RP-Phasen mit der Formel (AO)(ABO₃)_n beschrieben werden, wobei *n* für die Anzahl an verbundenen BO₆-Oktaedern steht, welche sich einen Eckpunkt im Kristallgitter teilen. In stöchiometrischen Ln₂³⁺Ni²⁺O₄²⁻-Verbindungen befinden sich die großen A-Platz-Kationen an der Grenze zwischen zwei verschiedenartigen Schichten und werden von neun Oxidionen koordiniert. Die kleineren B-Platz-Kationen befinden sich im Zentrum eines von sechs Oxidionen aufgespannten Oktaeders. Die NiO₆-Oktaeder teilen sich ihre Ecken in der kristallografischen *a-b*-Ebene und bilden ein zweidimensionales Netzwerk. [32, 49 bis 51]

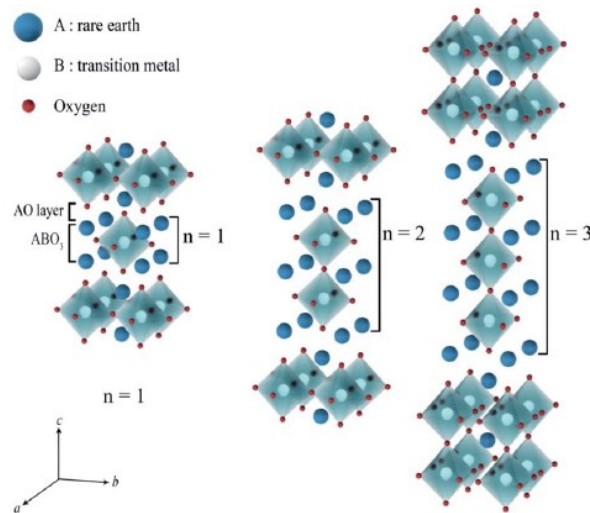


Abbildung 31: Darstellung von RP-Phasen mit der Formel $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ [49].

Die in Abbildung 31 dargestellten Kristallstrukturen werden für $n = 1$ als RP-Phasen erster Ordnung, für $n = 2$ als RP-Phasen zweiter Ordnung und für $n = 3$ als RP-Phasen dritter Ordnung usw. bezeichnet. [32, 52]

Nickelate können innerhalb gewisser Grenzen von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweichende Sauerstoffgehalte im Kristallgitter tolerieren. Diese Sauerstoff-Nichtstöchiometrie wird in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ über δ beschrieben. Das Vorzeichen und der Absolutwert von δ sind von der Ordnung der RP-Phase und ihrer chemischen Zusammensetzung, sowie der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängig. Undotierte Seltenerdnickelate wie z.B. $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ sind überstöchiometrische Verbindungen, bei welchen δ Werte im Bereich von $0 \leq \delta \leq 0.25-0.30$ annimmt. Dieser Sauerstoffüberschuss wird durch Sauerstoffeinbau auf den Zwischengitterplätzen der lose gepackten Kochsalzschichten erreicht. [32, 49]

Die Stabilität von A_2BO_4 -Phasen wird über die Bindungslängen zwischen den Perowskit- und Kochsalzschichten bestimmt und kann über die Berechnung des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t wie in Formel 49 unter Berücksichtigung der entsprechenden Ionenradien der Kationen r_{Ln} , r_{Ni} und des Oxidions r_{O} berechnet werden. [49]

Formel 49: Zusammenhang für die Berechnung des Goldschmidt'schen Toleranzfaktors t von $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

$$t = \frac{r_{\text{Ln}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{Ni}} + r_{\text{O}})}$$

Tetragonale A_2BO_4 -Kristallstrukturen sind im Bereich $0.85 < t < 1$ stabil und eine ideale A_2BO_4 -Struktur tritt bei $t = 1$ auf. Ergibt sich für die stöchiometrische Zusammensetzung $La_2NiO_{4+\delta}$ der Toleranzfaktor beispielsweise zu $t = 0.885$, befinden sich die Bindungen La-O im Molekül unter Zugspannung und die Bindungen Ni-O unter Druckspannung. [49] Aufgrund geometrischer Beschränkungen können nur die Kationen der Seltenerdelemente La, Pr und Nd RP-Phasen bilden. Bei höheren Temperaturen besitzt $La_2NiO_{4+\delta}$ wie in Abbildung 32 eine tetragonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $I4/mmm$. In der a - c -Kristallebene sind die Sauerstoffionen auf den Zwischengitterplätzen des Kristallgitters dargestellt (links in Abbildung 32). [49]

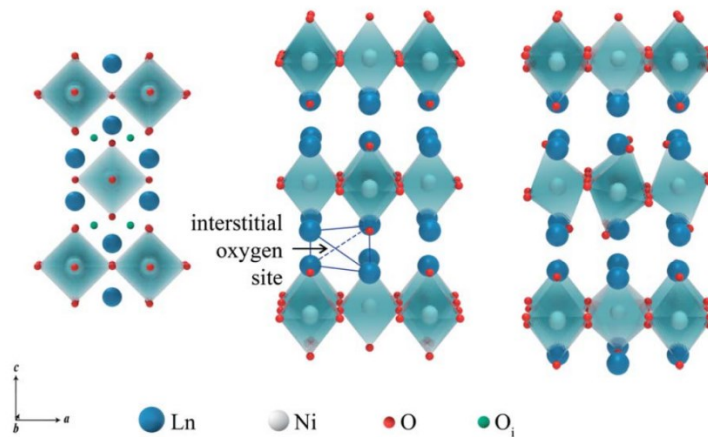
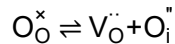


Abbildung 32: Kristallstruktur von A_2BO_4 -Phasen (A=Ln/B=Ni) mit tetragonaler (Mitte) und orthorhombischer Gittersymmetrie (rechts) inklusive Projektion der tetragonalen Symmetrie in die a - c -Ebene (links) [49].

Der Sauerstoffüberschuss δ in $Ln_2NiO_{4+\delta}$ -Verbindungen verringert sich mit steigender Temperatur und sinkendem Sauerstoffpartialdruck, da es zum Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter und zur Reduktion von Ni-Kationen kommt. Spannungen im Kristallgitter treten aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Ln-O- und Ni-O-Bindungen auf. Unterschiede in den Bindungslängen in den Perowskit- und Kochsalzschichten werden durch Verkippen der NiO_6 -Oktaeder ausgelöst und eine Reduktion der Symmetrie zu orthorhombischen oder monoklinen Symmetrien erfolgt. [49, 53, 54]

Der Ionenradius von Ln^{3+} -Kationen nimmt von La über Pr bis hin zu Nd ab ($La > Pr > Nd$). Dieser Größenunterschied in den möglichen A-Platz-Kationen für Nickelate führt zu einer Zunahme des notwendigen Sauerstoffüberschusses, um Spannungen in den Strukturen auszugleichen und hat eine Verschiebung des möglichen Übergangs von einer orthorhombischen zu einer tetragonalen Struktur hin zu höheren Temperaturen zur Folge. Zusätzlich zu Oxidionen auf Zwischengitterplätzen haben auch Sauerstoffleerstellen in den Perowskitschichten von RP-Phasen Einfluss auf die katalytische Aktivität sowie den Sauerstofftransport. Sauerstoffleerstellen bilden sich in Form von Frenkel-Defekten wie in Formel 50 gezeigt oder aufgrund von Modifikationen in der Zusammensetzung der Kationen in RP-Phasen. [49]

Formel 50: Bildung von Sauerstoffleerstellen in RP-Phasen bei Auftreten eines Frenkel-Defekts.



$Pr_2NiO_{4+\delta}$ (PNO) zeigt eine sehr gute Leistungsfähigkeit als SOC-Luftelektrodenmaterial. Es besitzt im Vergleich mit $La_2NiO_{4+\delta}$ und $Nd_2NiO_{4+\delta}$ den kleinsten Polarisationswiderstand während der Sauerstoffreduktion und hat den höchsten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch den Festkörper sowie die beste Sauerstoffaustauschrate an der Elektrodenoberfläche im Temperaturbereich von 600-800 °C. Der Einsatz als SOC-Luftelektrodenmaterial wird jedoch durch die unzureichende RP-Phasenstabilität unter oxidierenden Bedingungen begrenzt. [55 bis 57]

PNO kann durch Dotierung mit Seltenerd- und Erdalkalimetallen stabilisiert werden. Konkret wird dabei Pr durch La oder Nd ersetzt, wobei und die guten Elektrodeneigenschaften von PNO möglichst erhalten bleiben sollen. Untersuchungen der Reihe $La_{2-x}Pr_xNiO_{4+\delta}$ mit $x = 2, 1.5, 1, 0.5$ und 0 zeigen eine Abnahme der Elektrodenperformance mit zunehmendem La-Gehalt. Die Stabilisierung des Pr-Nickelates wird ab einem La-Gehalt von $La_{1.5}Pr_{0.5}NiO_{4+\delta}$ erreicht. [32]

Analog zu ABO_3 -Perowskiten können $Ln_2NiO_{4+\delta}$ -Verbindungen eine gewisse Konzentration von Kationen-Leerstellen im Ln-Untergitter ($Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$) tolerieren. Ein Anstieg der Konzentration an Ln-Leerstellen führt zu einer Abnahme der Sauerstoff-Hyperstöchiometrie ($\delta > 0$ in Luft) im Kristallgitter. Für $Pr_{2-x}NiO_{4+\delta}$ wurde bestätigt, dass mit steigendem Pr-Defizit die Konzentration der Sauerstoffleerstellen in den Perowskitschichten ansteigt und die Konzentration an Sauerstoff-Zwischengitterplätzen weitgehend unbeeinflusst bleibt. Die Ladungskompensation von Kationen-Leerstellen in $Ln_2NiO_{4+\delta}$ erfolgt über die Bildung von Sauerstoffleerstellen. Diese Ladungskompensation kann über den Kröger-Vink-Zusammenhang in Formel 51 beschrieben werden. [49, 58]

Formel 51: Elektroneutralitätsbedingung bei Ln-Kationen-Defizit in RP-Phasen.

$$3 [V_{Ln}^{\cdot\cdot\cdot}] + 2 [O_i^{\cdot\cdot}] = [Ni_{Ni}^{\cdot\cdot}] + 2 [V_O^{\cdot\cdot}]$$

Die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ kann über die Differenz aus der Konzentration von Oxidionen auf Zwischengitterplätzen $[O_i^{\cdot\cdot}]$ und der Konzentration von Sauerstoffleerstellen $[V_O^{\cdot\cdot}]$ wie in Formel 52 beschrieben werden. [49]

Formel 52: Zusammenhang für die Berechnung der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie δ bei einem Defizit an A-Platz-Kationen.

$$\delta = [O_i^{\cdot\cdot}] - [V_O^{\cdot\cdot}]$$

Nickelate mit RP-Struktur sind in der Lage bei der Substitution des A-Platz-Kations Ln mit niederwertigeren Ionen der Erdalkalimetalle wie z.B. A = Ca, Sr oder Ba Mischkristalle $Ln_{2-x}A_xNiO_{4+\delta}$ zu bilden. Mit der Zunahme des Gehaltes eines Erdalkalimetalls, also bei steigendem x, ändert sich der Sauerstoffgehalt von Sauerstoffüberschuss ($x \leq 0.3-0.4$) hin zu stöchiometrischem Sauerstoffgehalt $\delta \approx 0$ (x in mittleren Bereichen) oder sogar zu Sauerstoffdefizit ($x \geq 1$). Die Dotierung des A-

Platzes mit Ionen kleinerer Ladung führt weiters zu einem Anstieg der elektronischen Leitfähigkeit von Nickelaten, und stellt somit eine Möglichkeit dar um die Zersetzung von Verbindungen wie PNO zu verhindern bzw. diese zu stabilisieren. Undotierte Seltenerdnickelate sind unter oxidierenden Bedingungen p -Typ-Leiter, bei welchen die elektronische Leitfähigkeit durch Elektronenlöcher zustande kommt, deren Konzentration über moderate Dotierung des A-Platzes mit zweiwertigen Ionen erhöht werden kann. Um die Ladungsneutralität nach der Dotierung des A-Platzes mit Erdalkalitionen zu gewährleisten, erfolgt der Ladungsausgleich wie in Formel 53 dargestellt über eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration auf den Zwischengitterplätzen bzw. durch Bildung von Elektronenlöchern oder Sauerstoffleerstellen. [32, 49, 59, 60]

Formel 53: Elektroneutralitätsbedingung bei Substitution der A-Platz-Kationen mit zweiwertigen Ionen der Erdalkalimetalle in RP-Phasen.



Der Dotierungsgrad der Ln-Kationen am A-Platz und damit der Sauerstoffgehalt der Seltenerdnickelate haben direkten Einfluss auf deren Sauerstoff-Nichtstöchiometrie bei unterschiedlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken. Für Temperaturen über ~ 400 °C lassen sich die folgenden drei stöchiometrischen Zustände für $Ln_{2-x}A_xNiO_{4+\delta}$ -Verbindungen definieren: [49]

1. Sauerstoff-überstöchiometrische Phasen ($\delta > 0$ in Luft):

Diese Verbindungen verhalten sich annähernd wie undotierte Nickelate. Der Sauerstoffgehalt nimmt bei steigenden Temperaturen und sinkenden Sauerstoffpartialdrücken ab, wobei die Materialien immer Sauerstoffüberschuss zeigen.

2. Sauerstoff-stöchiometrische und annähernd Sauerstoff-stöchiometrische Phasen ($\delta \sim 0$ in Luft):

Diese Verbindungen weisen vernachlässigbare Variationen von δ bei veränderlichen Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken unter oxidierenden Bedingungen auf, zeigen aber eine Neigung zur Ausbildung eines moderaten temperaturabhängigen Sauerstoffmangels unter verringerten Sauerstoffpartialdrücken.

3. Sauerstoff-unterstöchiometrische Phasen ($\delta < 0$ in Luft):

Bei diesen Verbindungen erhöht sich das Sauerstoffdefizit mit steigenden Temperaturen und sinkenden Sauerstoffpartialdrücken. Die Verbindungen tendieren zu einer Phasenumwandlung zu orthorhombischen Strukturen unter moderat reduzierend wirkenden Atmosphären. [49]

Neben der beschriebenen Dotierung der A-Platz-Kationen von Seltenerdnickelaten gibt es ebenfalls die Möglichkeit die Kationen am B-Platz teilweise zu substituieren. Untersuchungen zur Substitution mit Kationen der 3d-Übergangsmetalle Co, Cu, Fe, Mn und anderen liegen vor. Im Fall der Perowskite wird durch die Dotierung mit Co eine höhere elektronische Leitfähigkeit, höhere katalytischer Aktivität und verbesserte Sinteraktivität erreicht. Nachteilig ist jedoch die mit der Co-Dotierung einhergehende Erhöhung des TEC der Materialien. Im Fall der Seltenerdnickelate werden bei partieller Substitution von Ni mit Co jedoch teilweise gegenteilige Effekte beobachtet. So sinkt etwa bei Co-Substitution die elektronische Leitfähigkeit, obwohl sich die Sauerstoff-Überstöchiometrie erhöht. Bei höheren Temperaturen wird in einigen Publikationen für Co-dotierte Nickelate allerdings auch von einer erhöhten elektronischen Leitfähigkeit berichtet. [32, 61, 62]

Vermutlich kommt es durch Co-Dotierung von Nickelaten zu einer Abnahme der Mobilität der Elektronenlöcher bei gleichzeitiger Erhöhung von deren Konzentration hin zu höheren Sauerstoff-Überstöchiometrien. Da sowohl die Beweglichkeit der Ladungsträger als auch der Sauerstoffgehalt temperaturabhängig sind, könnte dies zu wesentlichen Unterschieden im Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Temperatur führen. [32]

Die Sinteraktivität von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ nimmt mit steigendem Co-Gehalt ab. Die katalytische Aktivität für die Reduktion/Oxidation von Sauerstoff hingegen nimmt mit steigendem Co-Gehalt zu. Kilner et al. beobachteten z.B. einen Anstieg des Sauerstoff-Oberflächenaustauschkoeffizienten um ein bis zwei Größenordnungen bei der Dotierung von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ mit Co. [32, 61, 63]

Übergangsmetall-Kationen bilden in Oxidverbindungen unter oxidierenden Bedingungen häufig höhere Oxidationszustände aus, wodurch sie im Nickelat-Gitter in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ eine begrenzte Löslichkeit zeigen. Für Co in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4+\delta}$ wurde beispielsweise ein maximal möglicher Co-Gehalt von $y = 0.2$ festgestellt. Die Elektroneutralitätsbedingung für die Substitution von Ni mit Übergangsmetallkationen wie Co kann über die in Formel 54 angegebene Kröger-Vink-Notation beschrieben werden. Die Substitution führt neben einer Erhöhung der Elektronenloch-Konzentration auch zu einem Anstieg der Konzentration der Sauerstoff-Zwischengitterplätze. [49]

Formel 54: Elektroneutralitätsbedingung bei Substitution der Ni-Kationen mit Kationen der Übergangsmetalle (M) in RP-Phasen.



Chemische bzw. mechanische Stabilität von RP-Phasen

Seltenerdnickeleate müssen nicht zwangsläufig mit Erdalkalimetallen dotiert werden, um gemischt elektronisch-ionische Leitfähigkeiten zu erreichen. Wenn keine Elemente wie z.B. Sr in den Verbindungen vorkommen, wird die Bildung von elektrisch isolierenden Phasen wie SrZrO_3 mit YSZ-Elektrolyten verhindert. Jedoch können erdalkalifreie Seltenerdnickeleate mit YSZ-Elektrolyten $(\text{La,Pr,Nd})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Verbindungen bilden, welche eine nur sehr geringe ionische Leitfähigkeit besitzen. Um die Bildung dieser Pyrochlore zu unterbinden, wird häufig eine Ce-basierte Barriere wie GDC zwischen Seltenerdnickeleat-Luftelektroden und YSZ-Elektrolyten platziert. Über die Kompatibilität von Seltenerdnickeleaten mit GDC-Elektrolyten in SOCs ist bekannt, dass sich bei Temperaturen von 900 °C Zersetzungsprodukte von Nickeleaten bilden, sich diese aber häufig keiner klaren Reaktionsphase zuordnen lassen. Deshalb ist davon auszugehen, dass die Reaktionsmechanismen zwischen den Seltenerdnickeleaten wie $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ und GDC keinem speziellen Schema, sondern eher einem kontinuierlichen Diffusionsprozess der Nickeleate in den GDC-Elektrolyten folgen, wobei Ni aufgrund von Unlöslichkeit in der Ceratstruktur in der Elektrode verbleibt. [32]

Für die mechanische Stabilität von Seltenerdnickeleaten in Kontakt mit dem Elektrolyten spielen übereinstimmende thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen den beiden SOC-Komponenten eine entscheidende Rolle. Typische *TEC*-Werte für LNO zwischen Raumtemperatur und 1000 °C liegen je nach Sauerstoffpartialdruck zwischen $12,1\text{-}14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck zeigen Seltenerdnickeleate einen geringeren TEC, wobei sich der Unterschied für LNO über 450 °C stärker ausprägt ($13,0\text{-}12,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Bei hohen Temperaturen sind RP-Phasen hinsichtlich ihres thermischen Ausdehnungskoeffizienten kompatibel mit den Elektrolytmaterialien YSZ und CGO10. [55, 64]

Sauerstoffaustauschkinetik

Seltenerdnickele, welche in RP-Phasen kristallisieren, zeigen rasche ionische und elektronische Transporteigenschaften mit flexibler Sauerstoffstöchiometrie. RP-Nickele sind in der Lage bei hohen Sauerstoffpartialdrücken Sauerstoff in die kristallographischen Zwischengitterplätze aufzunehmen und unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken interstitiellen Sauerstoff aus den Zwischengitterplätzen abzugeben. Um die Masse- und Ladungs-Transporteigenschaften von Sauerstoff in SOC-Luftelektroden zu beschreiben, werden die folgenden Parameter verwendet:

- Elektronische Leitfähigkeit
- Ionische Leitfähigkeit
- Sauerstoffdiffusionskoeffizient (D_{chem})
- Sauerstoffaustauschrate an der Luftelektrodenoberfläche (k_{ex}) [55, 65 bis 67]

D_{chem} steht für den chemischen Diffusionskoeffizienten, wobei laut Philibert Formel 45 in einem chemischen Potentialfeld zu Formel 55 vereinfacht werden kann. Der chemische Diffusionskoeffizient D_{chem} ist mit dem Selbstdiffusionskoeffizient D über den thermodynamischen Faktor verbunden. [39, 68]

Formel 55: Vereinfachtes 2. Fick'sches Gesetz für ein chemisches Potentialfeld.

$$\frac{dc_0}{dt} = -D_{\text{chem}} \cdot \nabla^2 c_0$$

Die höchsten D_{chem} - und k_{ex} -Werte unter den Seltenerdnickele bei 700 °C besitzt PNO mit $D_{\text{chem}}=10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $k_{\text{ex}}=10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Der Diffusionskoeffizient D_{chem} steht in keinem wesentlichen Zusammenhang zur Mikrostruktur und Morphologie eines SOC-Luftelektrodenmaterials, während k_{ex} vom Zustand der Luftelektrodenoberfläche abhängt. Ein direkter Zusammenhang kann zwischen der ionischen Leitfähigkeit eines Materials und D_{chem} hergestellt werden, wodurch PNO aufgrund des hohen D_{chem} -Wertes auch eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{ion}} = 0,026 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (bei 700 °C)) besitzt. Ein hoher k_{ex} -Wert steht in direktem Zusammenhang mit einer hohen katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion. LNO besitzt bei 700 °C eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}}=0,013\text{-}0,015 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Im Vergleich mit State-of-the-Art-Perowskiten wie z.B. LSCF besitzen LNO und PNO um den Faktor 10 geringere ionische Leitfähigkeiten. [55, 57, 69 bis 72]

Die Sauerstoffaustauschkinetik von $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ kann über Methoden wie die Isotopenaustausch-Sekundärionen-Massenspektroskopie, die Gasphasengleichgewichts-Isotopenaustausch-Methode oder über die elektrische Leitfähigkeitsrelaxation bestimmt werden. In Einkristallen ist die Diffusion von Sauerstoff in den schichtartig aufgebauten Nickelen (stark) anisotrop, d.h. richtungsabhängig. Für LNO liegt die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Sauerstoff in der *a-b*-Kristallebene bei 0,29 eV und in der kristallographischen *c*-Ebene bei 2,90 eV. [55, 73, 74]

Die Aktivierungsenergien für den Sauerstoffdiffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten für LNO LNO-Strukturen liegt in den für die Einkristalle genannten Bereichen, da sie einen Mittelwert der Ausbreitung von Sauerstoff in den unterschiedlichen Kristallebenen berücksichtigen. Für LNO liegen der Tracer-Sauerstoffdiffusionskoeffizient und der Oberflächenaustauschkoeffizient in der kristallografischen *a-b*-Ebene um rund zwei Größenordnungen über jenen entlang der kristallografischen *c*-Richtung. Der Sauerstoffselbstdiffusionskoeffizient D wird üblicherweise aus dem Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* bestimmt. D^* wird experimentell ermittelt, wobei der Transport von radioaktiv markierten Ionen/Isotopen durch einen Festkörper ohne chemischen Konzentrationsgradienten bestimmt wird. [32, 55, 75]

Die Bandbreite der Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff k_{ex} für Nickelate ist größer als bei den Perowskiten. Perowskite zeigen k_{ex} -Werte im Bereich von 10^{-8} - 10^{-6} $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei 700 °C, während Seltenerdnicelate k_{ex} -Werte im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-7} $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ aufweisen. [55]

Für LNO können basierend auf verschiedenen Messtechniken wie Tiefenprofilierung durch Isotopenaustausch gekoppelt mit Sekundärionen-Massentransport (IEDP-SIMS), Messung des Sauerstoffisotopenaustausches im Gasphasengleichgewicht (IE-GPE), Bestimmung des Massentransportes über elektrische Leitfähigkeitsrelaxation (ECR) bzw. elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) die in Tabelle 2 angeführten D^*/D_{chem} - bzw. k^*/k_{chem} -Werte bei 700 °C angegeben werden. [55]

Tabelle 2: D^*/D_{chem} - und k^*/k_{chem} -Daten für LNO bei 700 °C [55, 57, 76 bis 78].

Methode	D^*/D_{chem}	k^*/k_{chem}
[-]	[$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	[cm s^{-1}]
IEDP-SIMS	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
IE-GPE	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
ECR	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
EIS	-	$8,6 \cdot 10^{-7}$

Für eine detaillierte Übersicht von D^*/D_{chem} - und k^*/k_{chem} -Werten inklusive zugehöriger Aktivierungsenergien bei verschiedenen Temperaturen wird auf die Arbeit von Tarutin et al. [49] verwiesen.

Zusammenfassend kann über die Sauerstoffaustauschkinetik festgehalten werden, dass RP-Phasen mit K_2NiF_4 -Struktur Diffusivitäten im Bereich jener der Perowskite oder sogar höher besitzen. [32]

Elektronische Leitfähigkeit

Seltenerdnickele mit RP-Struktur sind Halbleitermaterialien, wodurch ihre elektronische Leitfähigkeit begrenzt ist. LNO besitzt bei 650 °C eine elektronische Leitfähigkeit von $\sim 90 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Seltenerdnickele als Ergebnis einer höheren Sauerstoffüberstöchiometrie zu. [55, 79]

RP-Phasen höherer Ordnung zeigen metallisches Leitfähigkeitsverhalten mit dementsprechend hohen elektronischen Leitfähigkeiten. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ beispielsweise, besitzt bei 650 °C eine elektronische Leitfähigkeit von $450 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. [55, 80]

Eine Verringerung des Sauerstoffgehalts in $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ durch die Reduktion des Sauerstoffpartialdruckes wird für moderate Substitution ($x = 0.3$) sowie großzügige Substitution der Kationen am A-Platz ($x = 1$) erwartet. Verbindungen mit niedrigen Dotierungen zeigen jedoch eine vom Sauerstoffpartialdruck unabhängige Sauerstoff-Nichtstöchiometrie sowie eine ebenfalls nahezu unabhängige elektronische Leitfähigkeit zwischen 600-900 °C im Sauerstoffpartialdruckbereich von $10^{-5} - 1 \text{ atm}$. Für Verbindungen mit $x = 0-0.15$ sinkt die elektronische Leitfähigkeit von LNO mit steigendem Kationen-Defizit am A-Platz, da die Ladungskompensation über die Abnahme des Sauerstoffgehaltes und der Elektronenlochkonzentration erfolgt. Die elektrischen Leitfähigkeiten von am A-Platz dotiertem LNO steigt in der Reihenfolge $\text{A}=\text{Sr}<\text{Ba}<\text{Ca}$. [55]

Seltenerdnickele, welche am B-Platz beispielsweise mit Cu dotiert sind ($\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$) zeigen einen Metall-Isolator-Übergang bei steigenden Temperaturen an Luft, wobei sie bei hohen Temperaturen metallische Eigenschaften ausbilden. So ist die Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit von Cu-dotiertem LNO auf eine Abnahme der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie und Elektronenlochkonzentration zurückzuführen. Bei 500 °C kann durch Cu-dotiertes LNO ($\sigma_{\text{eon}} = 90 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) eine Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit gegenüber LNO ($\sigma_{\text{eon}} = 75 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) erreicht werden. [55, 81, 82]

Ionische Leitfähigkeit

Um die Sauerstoffionen-Leitfähigkeit zu verbessern, kann das Ln^{3+} -Ion am A-Platz durch Kationen mit niedrigerer Wertigkeit (z.B. Sr^{2+} oder Ca^{2+}) substituiert werden. Diese Ionen führen zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, um die Ladungsneutralität zu wahren. Ein Kationendefizit am A-Platz führt zu einem Absinken der ionischen Leitfähigkeit. Für einen Sr-Gehalt von 10 % in LNO am A-Platz ($\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$) ergibt sich bei 700 °C eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}}=0,012 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 700 °C, während bei Kationendefizit und 700 °C eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}}=0,0087 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu beobachten ist. Eine weitere Möglichkeit die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen, ist die Dotierung des B-Platzes mit Übergangsmetallionen, wie z.B. Fe. Auch die Dotierung des B-Platzes der Seltenerdnickele mit Al wirkt sich positiv auf die ionische Leitfähigkeit aus. Wird der B-Platz mit geeigneten Cu- bzw. Co-Konzentrationen (50 vol.% bzw. 40 vol.%) dotiert, steigt die ionische Leitfähigkeit wie z.B. bei $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ ebenfalls an. [55, 83 bis 87]

2.4.4 Eigenschaften und Charakterisierung von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$

Untersuchungen bezüglich der Reaktivität und Ausbildung von unerwünschten Zweitphasen von LNO und LNCO mit den Elektrolytmaterialien YSZ und GDC beruhen auf XRD-Messungen von Mischungen zwischen LNO, LNCO, YSZ und GDC in unterschiedlichen Verhältnissen. Diese Mischungen wurden vor den XRD-Untersuchungen einer Temperatur von 900 °C/1050 °C für unterschiedliche Zeiten ausgesetzt. In der LNO-GDC Mischung konnten nach 5 h bei 900 °C und verkürzter Zeit bei 1050 °C keine Zweitphasen festgestellt werden. Bei der Mischung $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$:GDC bildeten sich bei 1050 °C Phasen wie La_2ZrO_7 und kleinere Mengen von $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Bei 900 °C konnte lediglich $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ in der $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$:GDC-Mischung nachgewiesen werden. Für eine LNO:YSZ-Mischung bildeten sich bei einer Temperatur von 900 °C, welche für 2 h gehalten wurde, La_2ZrO_7 und $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Bei LNO:GDC-Mischungen konnten bei 900 °C keine Interaktion zwischen LNO und GDC festgestellt werden. Bezüglich der chemischen Reaktivität von Seltenerdnickeleaten mit GDC, wurde auf Basis von Untersuchungen von LNO:GDC und $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$:GDC abgeleitet, dass ein erhöhter Anteil von Co in den Verbindungen zu einer erhöhten chemischen Interaktion zwischen den beiden führt. Für Mischungen aus Co-dotiertem LNO und YSZ wird durch das Vorhandensein von Co in der Verbindung keine Abnahme der chemischen Reaktivität abgeleitet. Die Gründe hierfür sind weitgehend unklar und bedürfen weiterer Forschung. [61, 83, 88 bis 90]

Um das Sinterverhalten von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ beurteilen zu können, liefern temperaturabhängige Messungen der Längenänderung von LNCO-Proben wichtige Aussagen. Dimensionsänderungen und thermische Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur, optimale Sintertemperaturen und weitere thermische Größen von Materialien können mit der Methode der Dilatometrie bestimmt werden, wobei die Dimensionsänderung einer Probe als Funktion der Temperatur über mechanische Kontaktierung mit einer Schubstange aufgezeichnet wird. Die Ergebnisse der linearen Längenänderung von verschiedenen $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ -Proben sind in Abbildung 33 abgebildet. LN steht in der Arbeit von Kuterbekov et al. für $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, LNC-10 für $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$, LNC-20 für $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ und LNC-30 für $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$.

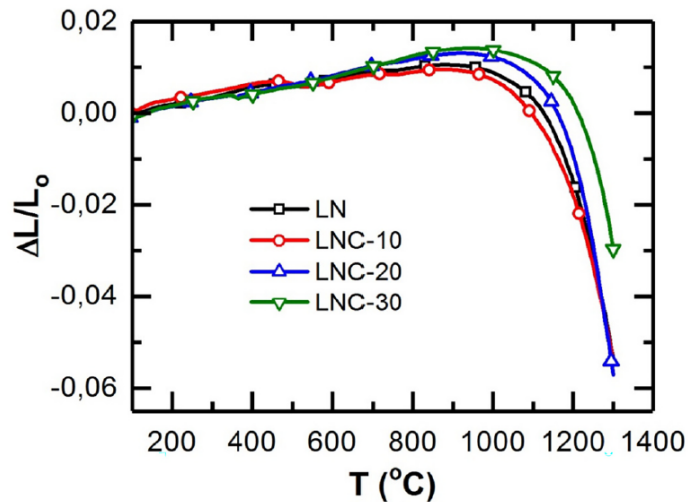


Abbildung 33: Lineare Längenänderung von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ -Proben in Abhängigkeit der Temperatur [61].

Um den Sinterprozess quantitativ charakterisieren zu können, sind vor allem zwei Parameter von Bedeutung: Zum einen die Temperatur, an welcher die Sinteraktivität des jeweiligen Materials einsetzt (T_b) und zum anderen die Schrumpfrate bei konstanter Temperatur, z.B. 1300 °C ($V_{1300\text{ °C}}$), welche durch die Differenzierung der Sinterkurven nach der Zeit ($d(\Delta L/L_0)/dt$) ermittelt werden kann. T_b kann als jene Temperatur verstanden werden, ab welcher die Längenkontraktion gegenüber der Längenausdehnung dominiert, und ist die zugehörige Temperatur T zum auftretenden Maximum in der Sinterkurve. L_0 ist die Probenlänge zu Beginn der Sinterstudie und ΔL die Änderung der Länge. Die Sinteraktivitäten von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ und $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ sind wie in Abbildung 33 ersichtlich nahezu gleich. Ein Anstieg des Co-Gehaltes führt zu einer Verschiebung von T_b hin zu höheren Temperaturen und einer Erhöhung der Sinterrate. Für $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ wurde von Kuterbekov et al. die Temperatur T_b mit 914 °C ermittelt und die Schrumpfrate $V_{1300\text{ °C}}$ liegt bei $3,01 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. [61, 91]

In der Arbeit von Kienzer wurden für zwei unterschiedliche Chargen $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ maximale, relative Schrumpfraten von -0,402 %/min bei 1263 °C bzw. -0,396 %/min bei 1275 °C ermittelt. Die Messwerte wurden mit $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver unterschiedlicher Korngrößenverteilungen aus Kalziniervorgängen bei 1400 °C bzw. 1200 °C ermittelt. Ein Einfluss der Kalziniertemperatur und der Korngrößenverteilung auf das Sinterverhalten von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ konnte nicht festgestellt werden. [92]

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ besitzt thermische Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bis $14,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Mit steigendem Co-Gehalt in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ wurde eine Zunahme des TEC sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen beobachtet, wobei sich der Effekt der Co-Dotierung auf den TEC bei geringeren Temperaturen stärker auswirkt. Diese Beobachtung kann über eine Änderung der Sauerstoff-Hyperstöchiometrie bei Co-Dotierung erklärt werden. Bei 20 % Co-dotiertem $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$) ist δ mit 0,20 deutlich größer als bei $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ mit $\delta = 0,16$. Die TECs von YSZ ($10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und GDC ($12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) weisen mit $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ eine bessere Übereinstimmung auf als beispielsweise mit $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ ($15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Die Co-Dotierung ist also hinsichtlich der mechanischen Kompatibilität zwischen LNO-Luftelektroden und den State-of-the-Art Elektrolytmaterialien ungünstig. [61, 62, 93]

Die Leitfähigkeit für LNO und LNCO wurde hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit in der Arbeit von Kuterbekov et al. untersucht. Dabei wurde wie in Abbildung 34 ersichtlich ein Maximum der Gesamtleitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen festgestellt. [61]

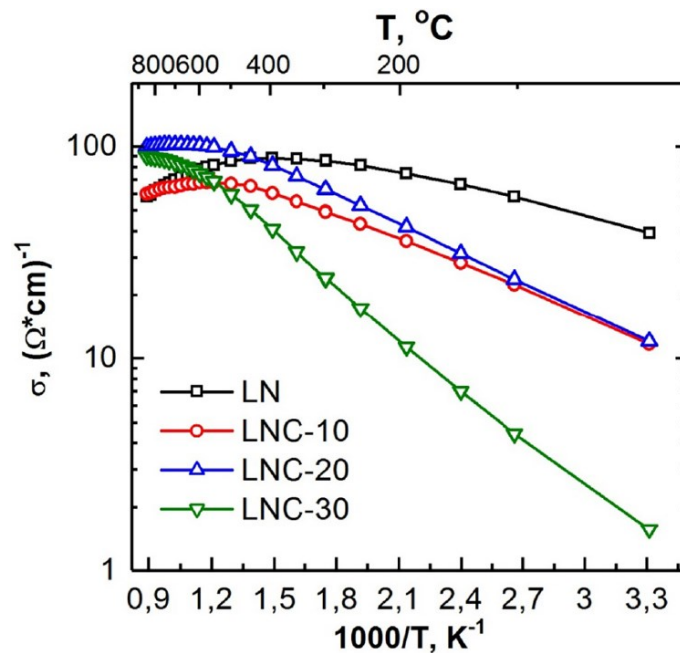


Abbildung 34: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0-0.3$) [61].

Dieses Maximum wird mit der Änderung des Halbleiterverhaltens von LNO/LNCO hin zu einem Metallverhalten erklärt. Die p -Typ-Leitfähigkeit entsteht durch Elektronenlöcher, die auf Ni^{3+} -Ionen lokalisiert sind. Verbindungen basierend auf $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ geben bei Temperaturerhöhung Sauerstoff ab, wodurch es zu einer Abnahme der elektronischen Ladungsträgerkonzentration (Löcher) aufgrund der Reduktion von Ni^{3+} zu Ni^{2+} kommt. Aus der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration lässt sich wiederum eine verminderte Leitfähigkeit ableiten. Die Substitution von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ mit Co führt zu einer Abnahme der p -Typ-Leitfähigkeit, da in Perowskit/Steinsalz-Schichten mit K_2NiF_4 -Strukturen hauptsächlich die B-O-B-Bindung für die elektrischen Eigenschaften wie die Leitfähigkeit verantwortlich sind. Austauschwechselwirkungen entlang der kristallographischen c -Achse sind in Perowskit/Steinsalz-Schichten mit K_2NiF_4 -Strukturen schwächer ausgeprägt und treten durch Oxidionen auf. Die Dotierung mit Co führt zu einem Anstieg der Ni(Co)-O Bindungslängen, wodurch die kovalente B-O Wechselwirkung und damit auch die Leitfähigkeit abnimmt. Aus diesen Gründen ist die Leitfähigkeit von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ bei niedrigeren Temperaturen größer als jene von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$. Für $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ wird als T_{max} , bei welcher sich das Verhalten des Materials von halbleitendem auf metallisches Verhalten ändert, mit 700 °C angegeben und die zugehörige maximale Leitfähigkeit liegt bei $\sigma_{\text{max}} = 102 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Bei Zugabe von Co zu $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ wurde eine Erhöhung der Aktivierungsenergie sowie eine Verschiebung von T_{max} zu höheren Temperaturen beobachtet. Trotz einer Abnahme der Leitfähigkeit bei auf $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ basierenden, kobalthaltigen Verbindungen im niedrigen Temperaturbereich, besitzen $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ und $\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ bei höheren

Temperaturen höhere Leitfähigkeiten als $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Dies ist mit einer Erweiterung des Temperaturbereiches, in welchem sie Halbleitereigenschaften besitzen und einer Änderung der Aktivierungsenergie erklärbar. Höhere Co-Dotierungen ($x = 0.5-1$) bewirken eine Abnahme der Leitfähigkeit, sodass $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ -Verbindungen mit $x = 0.5-1$ eine kleinere Leitfähigkeit als $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ im für SOFC/SOEC interessanten Temperaturbereich besitzen. Es kann zusammenfassend für die Leitfähigkeit von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ festgehalten werden, dass eine Dotierung mit Co zwischen 20-30 mol% durchaus sinnvoll erscheint, da es zu interessanten Verbesserungen bei Temperaturen über $600\text{ }^\circ\text{C}$ kommt und dieser Temperaturbereich mit SOFC/SOEC-Betriebstemperaturen übereinstimmt. [61, 62, 94 bis 99]

Durch die Dotierung von $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ mit Co können zwei für die Zellperformance entscheidende Parameter verbessert werden. Wird $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ mit 10-20 mol% Co dotiert, folgt eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten D sowie des Oberflächenaustauschkoeffizienten k um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zur undotierten Verbindung $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. [62, 63, 100, 101]

3 Experimentelle Arbeiten

3.1 Herstellung und Analyse von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver

3.1.1 Synthese von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver mittels CA/EDTA-Methode

Die Herstellung des Pulvers von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LNCO282) erfolgte über einen Sol-Gel-Prozess, welcher mit der CA/EDTA-Methode durchgeführt wurde. CA steht in diesem Zusammenhang für Zitronensäure (citric acid) und EDTA wird als Abkürzung für Ethylendiamintetraessigsäure verwendet. Die Herstellung des Sols erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst werden 200-400 ml deionisiertes Wasser in ein Becherglas gefüllt, welches im Anschluss unter Rühren auf einer Heizplatte auf ca. 100 °C erwärmt wird. Die Metallionen werden anschließend entsprechend der molaren Zusammensetzung der Zielverbindung nach einem Syntheseplan in Form von Nitratsalzen eingewogen und in das Becherglas überführt. Besonders wichtig ist hierbei die genaue Einwaage der Salze und entsprechendes Auswaschen der Wägeschalen mit deionisiertem Wasser, um Rückstände in den Schalen zu verhindern. Durch die ständige Rotationsbewegung des Rührfisches, welche über ein Magnetfeld in der Heizplatte herbeigeführt wird, kann eine rasche und vollständige Auflösung der einzelnen Salze gewährleistet werden. Nach Zugabe der Nitratsalze werden die vorgesehenen Mengen an CA und EDTA eingewogen und ebenfalls in das Becherglas überführt. Die Lösung sieht nach der Einwaage sämtlicher Substanzen wie in Abbildung 35 aus, wobei die Beimengung von EDTA eine Eintrübung sowie Flockenbildung in der Suspension zur Folge hat.

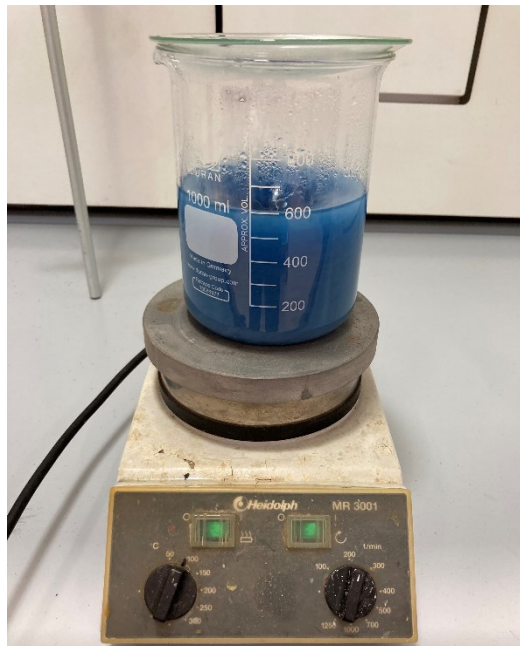


Abbildung 35: Lösung nach der Vermengung sämtlicher notwendiger Substanzen für die CA/EDTA-Synthese von LNCO282.

Über die Zugabe von NH_3 -Lösung mit einer Konzentration von 25 m% wird anschließend der pH-Wert der Lösung auf einen Wert ~ 8 eingestellt, wodurch die blaue Lösung aufklart. Im Laufe der Zugabe der Ammoniaklösung wird der pH-Wert über die Verwendung von pH-Papier kontrolliert. Nach der Einstellung des pH-Wertes erfolgt die Überführung der Lösung in einen handelsüblichen Kochtopf auf einer Herdplatte. Die Lösung wird erhitzt, wobei bei der verwendeten Herdplatte die Temperaturstufe 8-9 eingestellt wird, welche eine Temperatur von ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ im Kochtopf zur Folge hat. Zuerst verdampft das Wasser kontinuierlich und es bildet sich eine gelartige, zähe Substanz wie in Abbildung 36 dargestellt.



Abbildung 36: Bildung einer gelartigen Substanz nach dem Verdampfen des Großteiles von Wasser bei der Synthese von LNCO282 .

Nach der vollständigen Verdampfung des Wassers kommt es zur Bildung von Glutnestern im Kochtopf und schließlich kann, wie in Abbildung 37 dargestellt, eine starke Flammenbildung im Kochtopf beobachtet werden. Durch ständiges Rühren und Stochern mit einem Spatel kann eine möglichst vollständige Oxidation der Substanz erzielt werden.

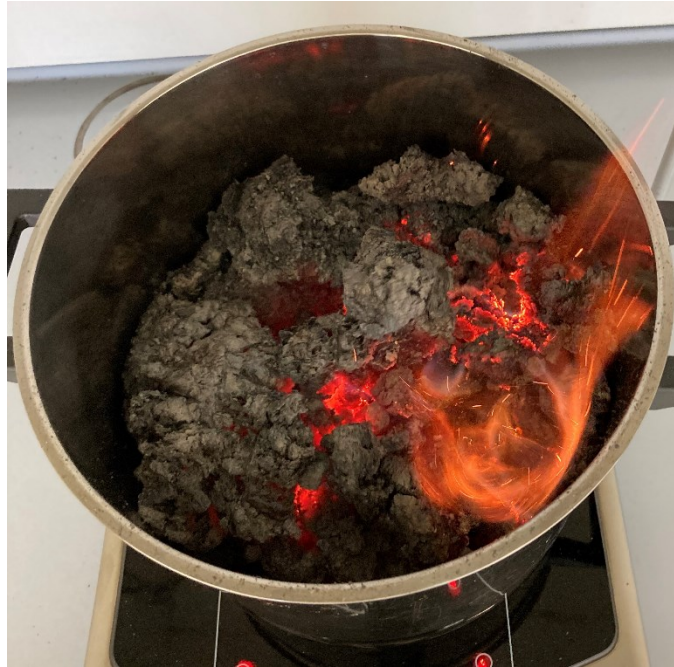


Abbildung 37: Entflammen des getrockneten Gels bei der Synthese von LNCO282.

Nach Erlöschen der Flammen und Glutnester in der Substanz wird das Pulver in einen Porzellantiegel überführt und mit Hilfe eines Stößels grob aufgemahlen. Für die anschließende Kalzinierung wird das vermahlene Pulver in Platin- bzw. Aluminiumoxidtiegel gefüllt. Das Pulver erfährt während der Erhitzung bzw. Oxidation im Kochtopf eine enorme Volumenzunahme, weshalb eine große Anzahl an Tiegeln für die Kalzinierung notwendig ist bzw. das Pulver in den Tiegeln manuell verdichtet werden muss.

Für die Synthese von 32 g LNCO282 wurden die in Tabelle 3 dargestellten Einwaagen für die verschiedenen Nitratsalze sowie EDTA und CA vorgenommen. Sämtliche Chemikalien wurden vom Hersteller „Sigma Aldrich“ bezogen.

Tabelle 3: Theoretische und experimentelle Einwaagen der Chemikalien für die Synthese von LNCO282.

Chemikalie	Theoretische Einwaage nach Synthesepan	Experimentelle Einwaage	Differenz
[-]	[g]	[g]	[mg]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	69,1865	69,1862	0,3
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	18,9646	18,9654	0,8
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	4,7451	4,7455	0,4
Zitronensäure	46,0455	46,0459	0,4
EDTA	35,0219	35,0222	0,3

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass für die theoretischen Einwaagen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ im vorgegebenen Synthesepan ein Korrekturfaktor von 100/98 verwendet wurde um der herstellerseitigen Reinheitsangabe von 98% Rechnung zu tragen. Die verwendeten Mengen an $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ sind unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors also höher als ohne Korrekturfaktor. Weiters wird angemerkt, dass der in Excel implementierte Synthesepan die Einwaagen auf drei Nachkommastellen (bezogen auf Gramm) berechnete, während eine klassische Analysenwaage auch Zehntel mg auflösen kann.

Die bereits angesprochene Kalzinierung des LNCO282-Pulvers in den Platin- und Aluminiumoxidtiegeln erfolgte in einem Hochtemperaturofen (Nabertherm). Das Temperaturprogramm der Kalzinierung kann Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Temperaturprogramm für die Kalzinierung des LNCO282-Pulvers.

Prozessschritt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Heiz- bzw. Abkühlrate	Haltedauer
[-]	[°C]	[°C]	[K/min]	[h]
Aufheizen	25 bzw. RT	1200	5	-
Halten (Isotherme)	1200	1200	-	8
Abkühlen	1200	25 bzw. RT	5	-

Nach dem Kalzinieren wurde das leicht zusammenbackende Pulver in einem Achatmörser mit einem Stößel wieder zerkleinert. Die Masse des kalzinierten LNCO282-Pulvers betrug 29,4532 g, was einer Ausbeute von 92 % entspricht.

3.1.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der Kristallstruktur bzw. zur Überprüfung der Phasenreinheit des synthetisierten Pulvers wurde eine Untersuchung mit einem Röntgendiffraktometer (D8 Advance ECO, Bruker) durchgeführt.

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode zur Untersuchung der Kristallstruktur von Festkörpern, welche auf konstruktiver Interferenz von monochromatischer Röntgenstrahlung bei Wechselwirkung mit einem kristallinen Festkörper basiert. Die Röntgenstrahlung wird mit einer Kathodenstrahlröhre generiert und anschließend gefiltert, um monochromatische Strahlung zu erzeugen. Bei der Bestrahlung einer Festkörperprobe mit monochromatischer Röntgenstrahlung kommt es zu konstruktiver Interferenz und damit zu Beugungsphänomenen. Die Interferenz kann über das Bragg'sche Gesetz wie in Formel 56 beschrieben werden [102].

Formel 56: Bragg'sches Gesetz.

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta)$$

In Formel 56 steht n für eine ganze Zahl, λ für die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d für den Abstand der Gitterebenen und θ für den Winkel zwischen der Röntgenstrahlung

und der jeweiligen Gitterebene. θ wird häufig auch als Bragg-Winkel bezeichnet. Dieses Gesetz stellt eine Beziehung zwischen der Wellenlänge der auf den Festkörper auftreffenden Röntgenstrahlung, dem Beugungswinkel sowie dem Gitterebenenabstand im Kristallgitter der Probe her. Die am Kristallgitter der Probe gebeugten Röntgenstrahlen werden detektiert, verarbeitet und als Peaks gezählt. Durch Bestrahlung einer Festkörperprobe mit Röntgenstrahlung in einem Bereich von beispielsweise $2\theta = 10\text{-}100^\circ$ können Beugungsphänomene zwischen dem Kristallgitter und der Röntgenstrahlung beobachtet werden. Betrachtet man die aufgezeichneten Beugungspeaks nach einer durchgeführten XRD-Messung und schließt aus den Peaks auf die Abstände d zwischen den Gitterebenen des Kristallgitters, kann über Standardreferenzmuster auf die vorliegende Kristallstruktur und Zusammensetzung der untersuchten Festkörperprobe geschlossen werden [102].

Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge zwischen Röntgenstrahlung und den Gitterebenen im Kristallgitter von Festkörpern wird auf Abbildung 38 verwiesen.

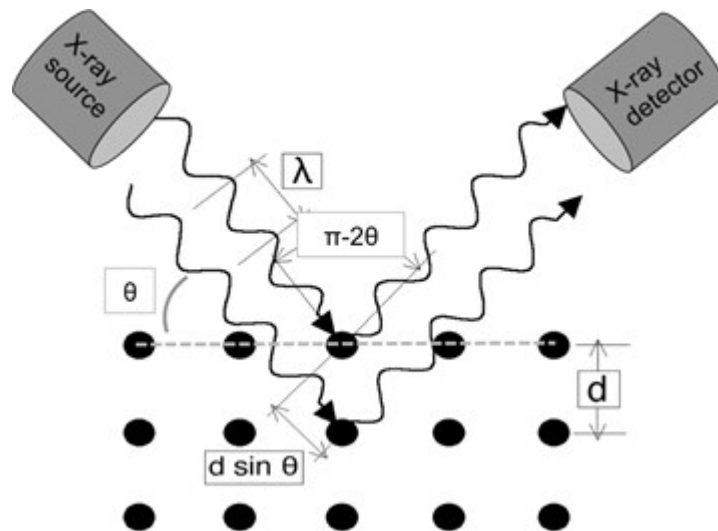


Abbildung 38: Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an den Ebenen von Kristallgittern (Quelle: <https://www.jove.com/de/t/10446>).

Röntgendiffraktometer bestehen aus drei wesentlichen Elementen: einer Röntgenstrahlenquelle, einem Probenhalter und einem Röntgenstrahldetektor. Röntgenstrahlung wird in einer Kathodenstrahlröhre über die Erhitzung eines Filaments und folgender Freisetzung von Elektronen erzeugt. Über eine angelegte Spannung werden die freigesetzten Elektronen auf eine metallische Anode hin beschleunigt. Durch Aufprall der Elektronen auf die Anode entsteht eine Mischung aus Bremsstrahlung und einer für das Anodenmaterial charakteristischen Strahlung. Letztere entsteht, wenn der Elektronenstrahl Sekundärelektronen aus den inneren Schalen des Anodenmaterials herauszuschlägt. Die von der Festkörperprobe gebeugte Röntgenstrahlung bzw. deren Intensität wird als Funktion des Beugungswinkels detektiert. Kommt es aufgrund der Geometrie zwischen der Röntgenstrahlung und der Festkörperprobe zur Erfüllung der Bragg'schen Bedingung und damit zu konstruktiver Interferenz, kann bei der entsprechenden Winkelposition ein Peak im Beugungsspektrum auftreten. Bezüglich der geometrischen Zusammenhänge bei Röntgendiffraktometern kann festgehalten werden,

dass zwischen der Strahlenquelle und der Probe der Winkel θ bzw. zwischen dem Strahlendetektor und der Probe der Winkel 2θ anliegt [102].

Abbildung 39 verdeutlicht die beschriebenen Winkelzusammenhänge zwischen Strahlenquelle, Festkörperprobe und Strahlendetektor.

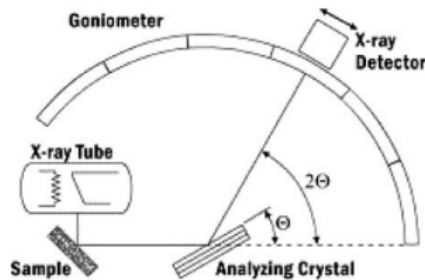


Abbildung 39: Schema eines Röntgendiffraktometers [102].

Im Folgenden wird die Durchführung einer XRD-Messung des synthetisierten LNCO282-Pulvers beschrieben.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur von keramischen Pulvern wie LNCO282 wird eine Teilmenge des Pulvers mit einem Spatel in die Ausnehmung eines Kunststoffprobenträgers überführt. Dieser Probenträger wird anschließend in einem Probenhalter mit Bajonettverschluss befestigt. Abbildung 40 zeigt den verwendeten Probenträger sowie den Probenhalter, welcher als Einbauvorrichtung in das Röntgendiffraktometer fungiert, und über Haltemagneten im Gerät befestigt wird.



Abbildung 40: XRD-Probenhalter und Kunststoffprobenträger aus Kunststoff mit LNCO282-Pulver.

Nach erfolgtem Einbau der Probe in das Röntgendiffraktometer werden am Steuerrechner die Parameter in den „Commander-Einstellungen“ der Messsoftware festgelegt. Diese lauten:

- Winkel $2\theta = 10-100^\circ$
- Schrittweite $0,02^\circ$; 2 s Messzeit pro Schritt
- Scan-Type: Coupled Two Theta/Theta
- Scanmodus: Continuous PSDfast
- Air Scatter: Konstanter Probenabstand 20 mm
- Probenrotation 15 U/min
- Spannung $U=40$ kV, Strom $I=25$ mA
- Strahlung: Ein

Die Messung wird nach dem Start vollautomatisch durchgeführt. Danach kann das analysierte Pulver wieder mit Rest des synthetisierten Pulvers vereinigt werden, da XRD-Messungen bei Keramiken im Allgemeinen zu keiner Veränderung der Materialstruktur führen. Abschließend wird der Probenträger mit Ethanol gereinigt.

Die Ergebnisse der an LNCO282 durchgeführten XRD-Messung bzw. der zugehörigen Rietveld-Verfeinerung werden in Kapitel 4.1 behandelt.

3.1.3 Bestimmung der Korngrößenverteilung und Mahlen von $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ -Pulver

Nach der Synthese von LNCO282 wurde zur ersten Beurteilung des Pulvers eine Bestimmung der Korngrößenverteilung mit einem Particle Size Analyzer (PSA; CILAS 1064L) durchgeführt.

Bei diesem Gerät wird zur Bestimmung der Korngrößenverteilung von Pulvern Laserlicht mit einer bestimmten Wellenlänge λ verwendet. Wird ein als ideale Kugel angenommenes Partikel mit Durchmesser d und Brechungsindex n von einer Laserlichtwelle erfasst, ändert ein Teil der Lichtwelle seine Richtung bzw. wird gestreut. Der Grund für die Streuung des Laserlichtes liegt in den optischen Phänomenen der Reflexion, Brechung und Beugung an den Pulverpartikeln. In Abhängigkeit des Streuwinkels θ , des Polarisationswinkels ϕ , des Brechungsindex n , der Wellenlänge λ sowie der Partikelgröße d verändert sich die Intensität des gestreuten Lichtes I zu jener des einfallenden Laserlichtstrahles I_0 . Der Streuwinkel θ beschreibt jenen Winkel, unter welchem das gestreute Licht am beleuchteten Partikel betrachtet wird. Der Polarisationswinkel tritt in der Ebene senkrecht zur Einfallrichtung des Lichtes auf. Über die Beziehung in Formel 57 wird der Einfluss von Wellenlänge λ und Kugeldurchmesser d bzw. Kugelumfang $\pi \cdot d$ beschrieben [103].

Formel 57: Zusammenhang zur Beschreibung des Einflusses von Partikeldurchmesser d und der Wellenlänge λ auf die Intensität I .

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}$$

Damit kann das Verhältnis zwischen den beiden Intensitäten I und I_0 als Funktion von θ , ϕ , n , α wie in Formel 58 beschrieben werden [103]. Die konkrete Form des funktionellen Zusammenhangs hängt dabei vom verwendeten Beugungsmodell (Fraunhofer, Mie etc.) ab.

Formel 58: Beschreibung der Abhängigkeit der Intensitäten I und I_0 .

$$\frac{I}{I_0} = f(\theta, \phi, n, \alpha)$$

Beim Auftreffen von gebündelten, parallelen Laserlichtstrahlen auf ein einzelnes kugelförmiges Partikel der Größe x entsteht eine Intensitätsverteilung. Unter kleinen Streuwinkeln θ kann, wie in Abbildung 41 ersichtlich, in der Brennebene einer nachgelagerten Linse die Intensitätsverteilung als Beugungsspektrum in Form konzentrischer Ringe unterschiedlicher Intensitäten dargestellt werden. Über die mathematische Auswertung dieses Beugungsspektrums kann auf die Partikelgrößenverteilung rückgeschlossen werden [103].

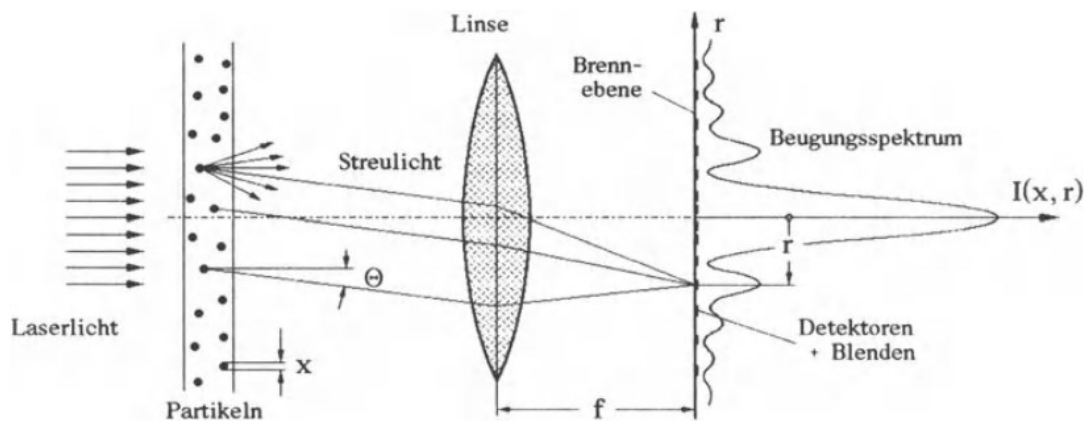


Abbildung 41: Laserbeugung an Partikeln und daraus resultierendes Beugungsspektrum [103].

Die Messung der Partikelgrößenverteilung am verwendeten PSA läuft in der folgenden Reihenfolge ab: Nach dem Einschalten des Gerätes und dem Hochfahren des verknüpften Rechners werden drei Spülvorgänge mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Im Anschluss daran wird eine Background-Messung gestartet, damit eventuell im Wasser enthaltene Partikel (Staub etc.) oder Verunreinigungen der Messapparatur bei der folgenden Korngrößenmessung des Pulvers unberücksichtigt bleiben und daraus resultierende Verfälschungen möglichst ausgeschlossen werden. Nach Durchführung der Hintergrundmessung kann das Pulver mit einem Spatel in die Apparatur aufgegeben werden. Während der Aufgabe des Pulvers wird der Obscuration-Wert am Rechner ständig beobachtet. Der Obscuration-Wert (Anteil des durch die Probe blockierten Laserstrahls) gibt Aufschluss darüber, ob genügend Pulver aufgegeben wurde, um dessen Korngröße bestimmen zu können. Ein Obscuration-Wert im Bereich von 15% gilt als optimal. Bereits gemahlene Pulver, welche sich aufgrund des Setups beim verwendeten Mahlprozesses in einer Suspension mit absolutem Ethanol befinden, werden mit Hilfe einer Pipette in die Apparatur aufgegeben. Vor dem Start der eigentlichen Messung werden die Pumpe, das Rührwerk in der Kammer für die Probenaufgabe sowie die Ultraschallfunktion des PSA aktiviert. Die Pumpe sorgt dafür, dass das dispergierte Pulver zur eigentlichen Messstelle gelangt. Rührwerk und Ultraschall wirken einer möglichen Sedimentation und Agglomeration des Pulvers während des Messvorgangs entgegen. Es werden immer mehrere Messkurven hintereinander aufgenommen, um Effekte wie Sedimentation, Agglomeration etc. durch Vergleich der Verteilungskurven erkennen zu können.

Im Zuge dieser Arbeit wurden gereiht nach den unterschiedlichen Mahlstadien folgende Partikelgrößenmessungen mit dem synthetisierten LNCO282-Pulver durchgeführt.

- LNCO282 ungemahlen
- LNCO282 0,5 h gemahlen
- LNCO282 1 h gemahlen
- LNCO282 1,5 h gemahlen
- LNCO282 3 h gemahlen

Die Ergebnisse der Korngrößenmessungen nach den angeführten Schritten werden in Kapitel 4.2 behandelt.

Für das Mahlen des Pulvers wird eine Rollbank wie in Abbildung 42 verwendet. Das Pulver wird für den Mahlprozess in eine Plastikflasche überführt, welche bis ca. zur Hälfte mit Kugeln aus Zirkonoxid ($d = 3 \text{ mm}$) befüllt ist. Anschließend wird die Flasche mit absolutem Ethanol (enthält keine potentiell störenden Vergällungsmittel) aufgefüllt, bis der Ethanolspiegel in der Flasche etwas über den Mahlkugeln liegt.



Abbildung 42: Rollbank für das Mahlen von Pulvern.

Die Flasche wird gut verschlossen horizontal zwischen die Rollen der Rollbank gelegt. Vor dem Start des Mahlprozesses wird die gewünschte Mahldauer sowie Rotationsgeschwindigkeit (Drehstufe 4-5) eingestellt. Für einen zufriedenstellenden Mahlfortschritt spielt die richtige Drehstufe sowie das Volumen von Kugeln und absolutem Ethanol eine wesentliche Rolle. Drehen sich die Rollen zu schnell oder befinden sich zu viele Kugeln bzw. Ethanol in der Flasche, kann das Pulver nur langsam auf die gewünschte Partikelgröße gemahlen werden und die notwendige Mahldauer wird dadurch unnötig verlängert.

Nach einer Mahldauer von insgesamt 3 h wurde die Suspension aus LNCO282-Pulver und absolutem Ethanol aus der Flasche über ein Sieb in eine Kristallisierschale gegossen und die Mahlkugeln im Sieb mit absolutem Ethanol gespült. Durch Verdampfen des Ethanols unter leichter Erwärmung auf einer Heizplatte kann das pulverförmige LNCO282 zurückgewonnen werden. Abschließend wurden die Trocknungsagglomerate in einem Achatmörser leicht aufgemahlen und das Pulver in eine Glasflasche überführt.

3.2 Herstellung von GDC-Elektrolytsubstraten

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von GDC-Elektrolytsubstraten für die weitere Präparation von symmetrischen Festoxid-Zellen wurde Gadolinium-dotiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$; GDC) des Herstellers Cerpotech mit einer Partikelgröße $d_{50} = 0,64 \mu\text{m}$ verwendet (siehe Abbildung 43). Die Definition des Durchmessers d_{50} erfolgt in Kapitel 4.2.



Abbildung 43: Gadolinium-dotiertes Ceroxid der Firma Cerpotech.

3.2.1 Pressen und Sintern von GDC-Elektrolytsubstraten

Für die Herstellung von GDC-Elektrolytsubstraten werden ca. 4,5 g des genannten GDC-Pulvers in einer Wägeschale aus Kunststoff eingewogen und in eine Pressform mit einem Durchmesser von 2,5 cm gegeben. Das Presswerkzeug wird anschließend in eine hydraulische uniaxiale Presse des Herstellers Specac (Abbildung 44) gestellt. Über die Bewegung des Pumphebels wird das Pulver verpresst, wobei die über die Presse aufgebrachte Kraft als äquivalente Masse auf der Anzeige abgelesen werden kann.



Abbildung 44: Uniaxiale Presse des Herstellers Specac.

Nach der Aufbringung der Kraft in der Presse wird einige Minuten abgewartet und im Falle des Absinkens der Kraft durch erneute Betätigung des Pumpehebels nachjustiert. Das Presswerkzeug wird nach weiterem Abwarten für einige Minuten aus der uniaxialen Presse ausgebaut. Durch Entfernen der Bodenplatte des Presswerkzeuges kann nach erneutem Einspannen in die Presse das verpresste GDC-Elektrolytsubstrat aus der Form herausgedrückt werden. Abbildung 45 zeigt ein uniaxial verpresstes GDC-Elektrolytsubstrat mit der dafür verwendeten Pressform aus Stahl.



Abbildung 45: Uniaxial verpresstes GDC-Elektrolytsubstrat mit verwendeter Pressform.

In dieser Arbeit wurde über die Variation des aufgebrachtten Drucks der uniaxialen Presse und zusätzlich an das uniaxiale Pressen anschließendes isostatisches Pressen der GDC-Elektrolytsubstrate versucht, Aussagen über den Einfluss auf die Gründichte und Formstabilität der GDC-Elektrolytsubstrate zu erhalten. Dafür wurden GDC-Substrate mit 2 t und 3 t (entspricht 40 bzw. 60 MPa) gepresst. Für jene GDC-Elektrolytsubstrate, welche zusätzlich mit der isostatischen Presse nachverdichtet

wurden, wurde ein Pressdruck von 240 MPa in der Presse aufgebracht. Auf der Anzeige der uniaxialen Presse wird die durch die Hebelbewegung aufgebrachte Masse angezeigt. Die Massen von $m = 2 \text{ t}$ und $m = 3 \text{ t}$ können in Drücke umgerechnet. Für die Berechnung der Drücke über die Druckformel in Formel 60 und Formel 61 wird zuerst die Kreisfläche des Pressstempels $A_{\text{Pressstempel}}$ mit einem Durchmesser von $d = 25 \text{ mm}$ wie in Formel 59 berechnet. Die Erdbeschleunigung g beträgt $9,81 \text{ m/s}^2$.

Formel 59: Berechnung der Kreisfläche des Pressstempels.

$$A_{\text{Pressstempel}} = \frac{d^2 \pi}{4} = 490,87 \text{ mm}^2$$

Formel 60: Uniaxialer Pressdruck bei einer aufgebrachten Masse von 2 t.

$$p_{2t} = \frac{F}{A} = \frac{m g}{A_{\text{Pressstempel}}} = 40 \text{ MPa}$$

Formel 61: Uniaxialer Pressdruck bei einer aufgebrachten Masse von 3 t.

$$p_{3t} = \frac{F}{A} = \frac{m g}{A_{\text{Pressstempel}}} = 60 \text{ MPa}$$

Während die uniaxiale Presse hauptsächlich zur vertikalen Verdichtung des GDC-Pulvers führt, liegt der Zweck des Pressens mit der isostatischen Presse hauptsächlich darin, das bereits verdichtete GDC mit einem Maximaldruck von $p = 240 \text{ MPa}$ vor allem radial weiter verdichten. Die Richtung der Kräfte, welche während dem uniaxialen und isostatischen Pressen aufgebracht werden, sind schematisch in Abbildung 46 dargestellt.

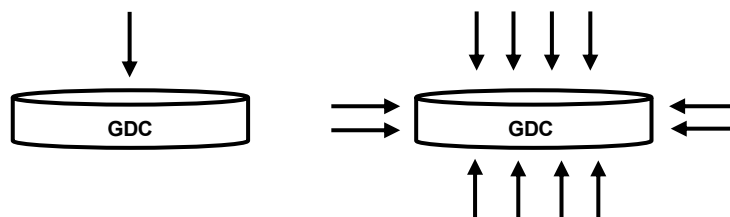


Abbildung 46: Unterschiede in der Krafrichtung zwischen uniaxialem (links) und isostatischem Pressen (rechts).

Für das isostatische Pressen wird das uniaxial verpresste GDC in ein Kondom gegeben, welches mit einem Knoten verschlossen wird (Abbildung 47). Dabei ist darauf zu achten, dass sich nicht zu viel Luft im Inneren des Kondoms befindet, um ein Aufplatzen während des Pressvorgangs zu vermeiden.



Abbildung 47: Uniaxial verpresstes GDC-Elektrolytsubstrat in einem Kondom.

Im Anschluss daran wird das Kondom mit dem GDC-Elektrolytsubstrat in eine mit Druckflüssigkeit (Rotorol, 3:100 mit Wasser verdünnt) gefüllte Pressform gelegt (Abbildung 48). Die notwendige Mindestmenge an Druckflüssigkeit in der Pressform kann durch Messen des Pegelstandes mit einem Glasstab kontrolliert und bei Bedarf durch Nachfüllen angepasst werden. Die Pressform wird in der isostatischen Presse (Fa. Weber, Abbildung 49) positioniert und über Betätigen des Pumphebels kann ein Druck von 240 MPa aufgebracht werden. Nach einigen Minuten wird der Druck in der Presse über ein Ventil entspannt, die Pressform ausgebaut und das GDC-Elektrolytsubstrat aus dem Kondom entfernt.



Abbildung 48: Pressform und Druckflüssigkeit für die isostatische Presse (Fa. Weber).



Abbildung 49: Isostatische Presse des Herstellers Weber.

Nach den uniaxialen bzw. isostatischen Pressschritten wurden die GDC-Elektrolytsubstrate in einem Kammerofen (Nabertherm) gesintert. Die zylindrischen Elektrolytsubstrate werden dafür auf eine feuerfeste Aluminiumoxid-Scheibe gelegt und zur Erzeugung einer homogenen Temperaturverteilung um das Sintergut mit einem Aluminiumoxidtiegel abgedeckt. Tabelle 5 zeigt das verwendete Temperaturprogramm für den Sinterprozess.

Tabelle 5: Temperaturprogramm zum Sintern der GDC-Elektrolytsubstrate.

Prozessschritt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Heiz- bzw. Abkühlrate	Haltedauer
[-]	[°C]	[°C]	[K/min]	[h]
Aufheizen	25 bzw. RT	1450	2	-
Halten (Isotherme)	1450	1450	-	10
Abkühlen	1450	25 bzw. RT	1	-

3.2.2 Schleifen und Polieren von GDC-Elektrolytsubstraten

Zur Vorbereitung für das Bedrucken mit der hergestellten LNCO282-Siebdruckpaste (siehe Kapitel 3.3) wird die Oberfläche der GDC-Elektrolytsubstrate über Schleifen und Polieren bearbeitet. Das Schleifen und Polieren dient dazu, eine möglichst gleichmäßige und starke Haftung zwischen dem GDC und dem mittels Siebdruckmaschine

aufgebrachten LNCO282 zu gewährleisten sowie Grate und Unebenheiten auf der Oberfläche des gesinterten GDCs zu entfernen.

Für das Schleifen sämtlicher in dieser Arbeit hergestellten GDC-Elektrolytsubstrate wurde die Schleifmaschine „Beta Grinder Polisher“ des Herstellers Buehler verwendet (siehe Abbildung 50).



Abbildung 50: Schleifmaschine „Beta Grinder Polisher“ der Fa. Buehler.

Das GDC-Elektrolytsubstrat wird für den Schleifprozess auf einem Glasplättchen mit Fixierwachs befestigt. Das Glasplättchen wird im Anschluss daran in den in Abbildung 51 dargestellten Handprobenhalter eingelegt. Unter dem Glasplättchen wird ein Wasserfilm aufgetragen, der durch Kapillarkräfte ein Herunterfallen des Glasplättchens verhindert. Durch Drehen der Schraubvorrichtung am Probenhalter kann die Höhe der Probe und damit die Dicke der durch Schleifen abgetragenen Schicht kontrolliert werden.

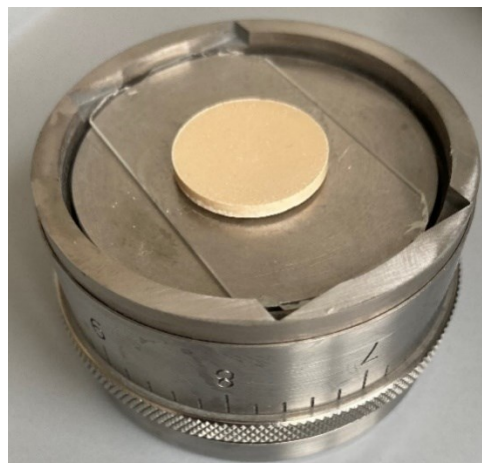


Abbildung 51: Handprobenhalter mit eingelegtem GDC-Elektrolytsubstrat.

Nach Aufkleben des jeweiligen SiC-Schleifpapiers auf der Trägerscheibe der Schleifmaschine kann das GDC-Elektrolytsubstrat durch manuelles Anpressen des Probenhalters auf die rotierende Scheibe abgeschliffen werden. Die Drehzahl der

Scheibe kann über einen Regler an der Schleifmaschine eingestellt werden und beträgt in der Regel 100-200 U/min. Die GDC-Elektrolytsubstrate wurden mit den in Tabelle 6 genannten Schleifpapieren in aufsteigender Reihenfolge abgeschliffen. Schleifschritt 4 wurde nur für GDC-Elektrolytsubstrate angewendet, für welche anschließend eine weitere Bearbeitung der Oberfläche mittels Politur vorgesehen waren.

Tabelle 6: Abfolge der Schleifschritte sowie Kornnummer und -größe der verwendeten SiC-Schleifpapiere.

Schleifschritt	Kornnummer	SiC-Korngröße
[-]	[-]	[μm]
1	P320	46,2
2	P600	25,8
3	P1200	15,3
4	P2500	8,4

Zwischen den einzelnen Schleifschritten wurde die Oberfläche der jeweiligen GDC-Substrate im Lichtmikroskop (VHX 970F Digital Microscope, Keyence) untersucht (siehe Abbildung 52).



Abbildung 52: Digitales Lichtmikroskop VHX 970F Digital Microscope der Firma Keyence.

Ziel dieser Untersuchung ist die Beurteilung der Oberflächenqualität und des Schleiffortschrittes. Beispielsweise kann beurteilt werden, ob der Schleifprozess abgeschlossen ist und alle Bereiche der GDC-Oberfläche erfasst wurden. Abgeschlossen ist der Schleifprozess, wenn die GDC-Oberfläche im Lichtmikroskop

eine homogene und gleichmäßige Struktur aufweist. Abbildung 53 zeigt eine Oberflächenaufnahme eines GDC-Elektrolytsubstrates mit homogener Struktur nach vier abgeschlossenen Schleifschritten bis zum SiC-Schleifpapier mit einer Korngröße von $8,4\ \mu\text{m}$ (P2500).



Abbildung 53: Aufnahme der Oberfläche eines GDC-Elektrolytsubstrates mit dem Lichtmikroskop.

Zeigt die Analyse der GDC-Oberfläche ein zufriedenstellendes Ergebnis nach dem jeweiligen Schleifschritt im Sinne einer möglichst homogenen Struktur, kann auf den nächsten Schritt übergegangen werden bzw. das GDC-Elektrolytsubstrat mit Aceton vom Glasplättchen gelöst werden.

Einige GDC-Elektrolytsubstrate wurden nach dem Schleifen poliert um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Haftung der LNCO282-Elektrodenschicht sowie die Zellperformance zu dokumentieren. Jene symmetrischen Festoxid-Zellen, welche mit polierten GDC-Elektrolytsubstraten angefertigt wurden, sind im weiteren Verlauf der Arbeit gekennzeichnet. Die Politur wurden mit der Poliermaschine „Minimet Polisher“ der Firma Bühler durchgeführt. Analog zum Schleifen wird für das Polieren ein GDC-Elektrolytsubstrat in einem höhenverstellbaren Probenhalter mit Fixierwachs befestigt. Der Probenhalter wird anschließend auf einer Führungsstange der Poliermaschine befestigt. Diese Stange folgt bei Polieren einer kreisförmigen Bewegung auf einer in einem Kunststoffnapf befindlichen Polierruch (Texmet C). Auf das Polierruch wird eine für das Polieren notwendige polykristalline Diamantsuspension gesprüht. Abbildung 54 zeigt das beschriebene Polieren von GDC-Elektrolytsubstraten.

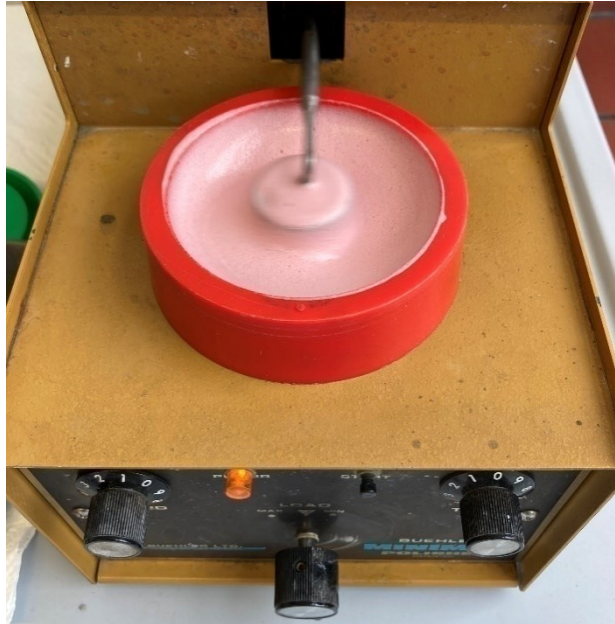


Abbildung 54: Polieren eines GDC-Elektrolytsubstrats mittels „Minimet Polisher“ der Firma Buehler.

Die Rotationsgeschwindigkeit sowie die Kraft, mit welcher der Probenhalter auf das Poliertuch gepresst wird, kann für das Erzielen optimaler Polierergebnisse variiert werden. Um das GDC-Elektrolytsubstrat gleichmäßig zu polieren, ist eine möglichst genaue Einstellung der Höhe des äußeren Ringes des Probenhalters über die in Abbildung 55 markierte Schraubverbindung notwendig. Das GDC-Elektrolytsubstrat und der äußere Ring des Probenhalters müssen für gute Polierresultate bündig ausgerichtet sein. Steht der Ring über wird die Probe nicht poliert, steht die Probe über kann der Probenhalter verkippen und die Oberfläche wird unregelmäßig poliert.



Abbildung 55: Probenhalter für das Polieren von GDC-Elektrolytsubstraten

Die durchgeführten Polierschritte sowie die verwendeten Diamantsuspensionen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Polierschritte und verwendete Diamantsuspensionen.

Polierschritt	Diamantsuspension inkl. Färbung	Korngröße	Polierdauer
[-]	[-]	[μm]	[min]
1	MetaDi Supreme Polycrystalline Diamond Suspension (Buehler)/Rot	9	90
2	MetaDi Supreme Polycrystalline Diamond Suspension (Buehler)/Grün	3	90
3	MetaDi Supreme Polycrystalline Diamond Suspension (Buehler)/Blau	1	90

Für jeden Polierschritt wird ein eigener, farblich gekennzeichnete Kunststoffnapf verwendet. Die GDC-Elektrolytsubstrate werden zwischen den einzelnen Polierschritten mit deionisiertem Wasser abgespült und 10 min in Ethanol im Ultraschallbad beschallt, um eine Verschleppung von Diamantpartikeln in den nachfolgenden Polierschritt zu verhindern. Nach dem letzten Polierschritt wird das GDC-Elektrolytsubstrat mit Aceton vom Probenhalter getrennt. Abbildung 56 zeigt ein fertig poliertes GDC-Elektrolytsubstrat inkl. Probenhalter.

**Abbildung 56: GDC-Elektrolytsubstrat, geschliffen und poliert.**

3.2.3 Dichtebestimmung von GDC-Elektrolytsubstraten

Elektrolytsubstrate müssen für eine optimale Funktionsweise während der Zelltests eine möglichst hohe Dichte besitzen und sollen außerdem möglichst frei von Rissen und anderen mechanischen Beschädigungen sein.

Daher wurde von einigen uniaxial und uniaxial/isostatisch gepressten GDC-Elektrolytsubstraten die Gründichte sowie die Dichte nach dem Sintern bestimmt. Als Dichtebestimmungsmethoden wurden eine geometrische Methode und die Archimedes-Methode herangezogen. Unter der Gründichte versteht man die Dichte der Elektrolytsubstrate im ungesinterten Zustand direkt nach dem Pressen.

3.2.3.1 Geometrische Dichtebestimmung

Bei der geometrischen Dichtebestimmung wird das gepresste GDC-Elektrolytsubstrat, wie in Abbildung 57 dargestellt, als idealer Zylinder mit dem Durchmesser d und der Höhe h angenommen.

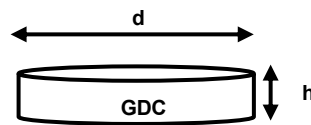


Abbildung 57: Idealisierte Zylinderform von GDC-Elektrolytsubstraten.

Der Durchmesser d und die Höhe h werden mittels Schublehre bzw. Mikrometerschraube bestimmt. Bei der Bestimmung der Gründichte ist darauf zu achten, besonders vorsichtig mit den Messgeräten umzugehen, um keine Beschädigungen an den Substraten herbeizuführen. d und h werden in Formel 62 eingesetzt, um das Volumen V des Zylinders zu berechnen.

Formel 62: Volumen eines idealen Zylinders.

$$V = \frac{d^2 \pi h}{4}$$

Neben den beiden Abmessungen muss bei der geometrischen Dichtebestimmung auch die Masse m des zylindrischen Elektrolytsubstrates durch Wiegen bestimmt werden. Über Formel 63 kann anschließend durch Einsetzen von m und V die Dichte des GDC-Zylinders ρ_{GDC} berechnet werden.

Formel 63: Dichteformel.

$$\rho_{\text{GDC}} = \frac{m}{V}$$

Die geometrische Dichtebestimmung ist zwar mit relativ wenig Aufwand verbunden, jedoch muss beachtet werden, dass die GDC-Elektrolytsubstrate teilweise eine keilförmige Geometrie aufweisen und daher die Annahme der idealen Zylinderform zu Fehlern bei der Berechnung der Dichte führt.

3.2.3.2 Dichtebestimmung mittels Archimedes-Methode

Diese Methode beruht darauf auf dem Archimedischen Prinzip, welches besagt, dass das Gewicht eines in ein Fluid eingetauchten Körpers um das Gewicht der von ihm verdrängten Fluidmenge geringer ist als in Luft (genauer: im Vakuum). Der Körper erfährt nach Formel 64 eine Auftriebskraft F_A , wobei ρ_K die Dichte des Körpers, ρ_F die Dichte des Fluids, g die Erdbeschleunigung und V das Volumen des Körpers sind [104].

Formel 64: Auftriebskraft nach dem Archimedischen Prinzip.

$$F_A = (\rho_K - \rho_F) g V$$

Für die Dichtebestimmung von GDC-Elektrolytsubstraten wird das Gewicht einmal an Luft und einmal in Wasser bestimmt. Die Gewichtsbestimmung in Wasser erfolgt dadurch, dass das GDC-Elektrolytsubstrat an einem Nylonfaden festgebunden und in ein Becherglas mit Wasser der Dichte ρ_W getaucht wird. Der Faden ist an einer Waage befestigt, wodurch das Gewicht des GDC-Elektrolytsubstrates in dem verwendeten Fluid (hier Wasser) bestimmt werden kann. Über Formel 65 kann die Dichte des GDC-Elektrolytsubstrates ρ_{GDC} berechnet werden, wobei m_L die Masse in Luft und m_W die Masse in Wasser ist (mit m_L und m_W sind hier Anzeigewerte der Waage gemeint, die tatsächliche Masse eines Körpers ändert sich natürlich nicht durch Eintauchen in ein Medium). Die Dichte des Wassers ist temperaturabhängig und wurde deshalb nach Bestimmung der Wassertemperatur einem Tabellenwerk¹ entnommen.

Formel 65: Zusammenhang zur Dichteberechnung von GDC-Elektrolytsubstraten nach dem Archimedischen Prinzip.

$$\rho_{GDC} = \rho_W \frac{m_L}{m_L - m_W}$$

Nach erfolgter Dichtebestimmung über eine der beiden beschriebenen Methoden kann die Dichte ρ_{GDC} ins Verhältnis mit der röntgendiffraktometrisch oder pyknomtrisch bestimmten theoretischen Dichte ρ_{th} gesetzt und die relative Dichte ρ_{rel} nach Formel 66 bestimmt werden.

Formel 66: Relative Dichte von GDC-Elektrolytsubstraten.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{GDC}}{\rho_{th}}$$

Die Ergebnisse einiger GDC-Dichtebestimmungen werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

¹ Tabellenwerk für die LV „Übungen zu Physikalischer Chemie“ am Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben

3.3 Pastenherstellung

Für die Herstellung mehrerer symmetrischer Festoxid-Zellen und einer Festoxid-Vollzelle wurden zwei Siebdruckpasten hergestellt, von denen nur eine für die Elektrodenpräparation verwendet wurde. Die Herstellung sowie die Zusammensetzung der Pasten werden im Folgenden erläutert.

Die notwendigen Komponenten der Pasten werden auf einer Waage eingewogen. Für Siebdruckpasten wird das synthetisierte und gemahlene LNCO282-Luftelektrodenmaterial sowie ein Pastenvehikel benötigt. Getestet wurden zwei Pastenvehikel, welche aus Terpeneol (Roth) und dem Polymer Polyvinylbutyral (PVB; Pioloform BM18, Wacker) bestehen und im Rahmen einer vorausgegangenen Arbeit² hergestellt wurden. In der genannten Arbeit wird der genaue Herstellungsprozess der beiden Pastenvehikel beschrieben.

Vor der Einwaage werden die benötigten Massen an LNCO282-Pulver und Pastenvehikel wie in Formel 67 berechnet. Für die Pasten dieser Arbeit war eine Pulverbeladung von 66 m% vorgesehen.

Formel 67: Berechnung der Pulverbeladung von LNCO282-Siebdruckpasten.

$$\frac{m_{\text{LNCO282}}}{m_{\text{LNCO282}} + m_{\text{Pastenvehikel}}} = 0,66$$

Nach der Einwaage der Pastenkomponenten werden diese mit einem Spatel in der Wägeschale sorgfältig vermengt und zur Homogenisierung auf einem Dreiwalzenstuhl (50I, Exakt) weiterverarbeitet. Dazu werden die Pasten mit einer Kartonkarte auf die Aluminiumoxidwalzen des Dreiwalzenstuhls aufgetragen und bei der Geschwindigkeitsstufe 3 durchgelassen. Während sich die Walzen kontinuierlich drehen, wird der Abstand zwischen Ihnen stufenweise verringert. Der Abstand zwischen den Walzen wird durch Drehen am entsprechenden Rad des Dreiwalzenstuhles wie folgt verändert: 15-7, 7-3, 3-1 sowie 1-1. Hat die Paste einmal den Dreiwalzenstuhl in allen genannten Walzenabständen passiert, kann davon ausgegangen werden, dass die Paste ausreichend homogenisiert und für den Siebdruckprozess aufbereitet ist.



Abbildung 58: Dreiwalzenstuhl mit Aluminiumoxidwalzen der Firma Exakt.

² Projekt Energietechnik „Optimierung der Mikrostruktur einer SOEC Luftelektrode“ von Jakob Plattner, Januar 2023, Lehrstuhl für Physikalische Chemie/ Montanuniversität Leoben

3.3.1 LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel

Um 10 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 66 m% und 34 m% Pastenvehikel zu erhalten, wurde für die korrekte Einwaage der Komponenten Formel 68 berücksichtigt.

Formel 68: Berechnung der LNCO282-Pulverbeladung einer Siebdruckpaste mit 16 m%-PVB-Vehikel.

$$\frac{m_{\text{LNCO282}}}{m_{\text{LNCO282}} + m_{\text{Pastenvehikel}}} = \frac{6,6000}{6,6000 + 3,4000} = 0,66$$

Tabelle 8 beinhaltet die theoretisch berechneten und tatsächlichen Einwaagen der Komponenten sowie deren Differenz bei der Herstellung der Siebdruckpaste.

Tabelle 8: Berechnete Massenangaben, experimentelle Einwaagen und Massendifferenzen der LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel.

Komponente	$m_{\text{theoretisch}}$	m_{Einwaage}	Δm
[-]	[g]	[g]	[mg]
LNCO282	6,6000	6,6068	6,8
Pastenvehikel (16 m% PVB)	3,4000	3,4022	2,2

Abbildung 59 zeigt die hergestellte Paste bei einer optischen Viskositätsprüfung.



Abbildung 59: LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel

Die qualitative Viskositätsprüfung beruht auf der Beobachtung, welches Verhalten die auf einem Spatel aufgenommene Paste zeigt und dient zur ersten Einschätzung wie gut die Paste mit der Siebdruckmaschine auf GDC-Elektrolytsubstrate gedruckt werden kann bzw. wie gut die Paste auf den GDC-Elektrolytsubstraten zerfließt. Bei zu viskosen Pasten kann beobachtet werden, dass die Paste zwar hervorragend aus dem Sieb auslöst, aber nur teilweise ineinanderfließt und die gedruckte Schicht auf den Substraten unregelmäßig ist. Auf den Einfluss verschiedener Pulverfeinheiten und Pastenvehikel auf die Pastenviskosität wird in der Masterarbeit von Kathrin Sampl eingegangen [105].

3.3.2 LNCO282-Paste mit 15 m% PVB-Vehikel

Da es bei der Einwaage für 10 g dieser Siebdruckpaste zu einem unabsichtlichen Fehler kam, wurden im Endeffekt die eingewogenen Massen an Pulver und Pastenvehikel angepasst um eine Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 66 m% und 34 m% Pastenvehikel zu erhalten. Dieser Umstand führte dazu, dass statt der geplanten 10 g Siebdruckpaste 12,9459 g hergestellt wurden. Für die korrekte Einwaage der Komponenten wurde Formel 69 verwendet.

Formel 69: Berechnung der LNCO282-Pulverbeladung einer Siebdruckpaste mit 15 m%-PVB-Vehikel.

$$\frac{m_{\text{LNCO282}}}{m_{\text{LNCO282}} + m_{\text{Pastenvehikel}}} = \frac{8,5443}{8,5443 + 4,4016} = 0,66$$

Tabelle 9 beinhaltet die theoretisch berechneten und tatsächlichen Einwaagen der Komponenten sowie deren Differenz zur Herstellung der Siebdruckpaste.

Tabelle 9: Berechnete Massenangaben, experimentelle Einwaagen und Massendifferenzen der LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel.

Komponente	$m_{\text{theoretisch}}$	m_{Einwaage}	Δm
[-]	[g]	[g]	[mg]
LNCO282	8,5443	8,5450	0,7
Pastenvehikel (15 % PVB)	4,4016	4,4019	0,3

Zwischen den beiden Pasten konnte optisch kein gravierender Unterschied in der Viskosität wahrgenommen werden. Bei Vorversuchen ließen sich beide Pasten gut auf GDC-Elektrolytsubstrate drucken. Für diese Arbeit wurde aus Gründen der Interpretierbarkeit der Ergebnisse entschieden ausschließlich Festoxid-Zellen mit der LNCO282-Siebdruckpaste mit 16 m% PVB-Vehikel herzustellen und keine weiteren Änderungen in der Zusammensetzung der Pasten vorzunehmen. Die Herstellung der LNCO282-Siebdruckpaste mit 15 m% PVB-Vehikel diente nur zur vergleichenden Beurteilung des Viskositätsverhaltens.

3.4 Herstellung von symmetrischen Festoxid-Zellen

Die hergestellte LNCO282-Paste mit 16 m% PVB-Vehikel wurde mit einer Siebdruckmaschine (Abbildung 60) auf die GDC-Elektrolytsubstrate aufgetragen.



Abbildung 60: Siebdruckmaschine für die Herstellung symmetrischer Festoxid-Zellen.

Die Maschenweite des verwendeten Siebs mit zwei kreisförmigen Druckmasken ($d_1 = 1$ cm, $d_2 = 1,3$ cm) liegt bei $50 \mu\text{m}$. Für sämtliche Zellen wurde die Druckmaske mit einem Durchmesser von 1,3 cm verwendet.

Für die Bedruckung mit der Paste wird das GDC-Elektrolytsubstrat auf einem Vakuumtisch mittels Unterdruck durch einen einzelnen Saugnapf fixiert. Um ein möglichst starkes Vakuum zu gewährleisten und Leckagen entgegenzuwirken, werden die restlichen Saugnäpfe mit Papier abgedeckt. Anschließend wird auf das Elektrolytsubstrat eine Zentrierschablone geklebt, über die das Sieb mittels Justierschrauben relativ genau positioniert werden kann. Ist die Justierung des Siebes abgeschlossen, wird die Schablone wieder entfernt. Um das befestigte Elektrolytsubstrat wird ein Karton mit entsprechendem Ausschnitt gelegt, da ansonsten die Rakel wegen der relativ großen Dicke des Substrats von 1-2 mm beim Druckprozess das Sieb beschädigen würde. Für den eigentlichen Druckprozess wird der gewünschte Bewegungsablauf der Rakel an der Siebdruckmaschine programmiert und nach Abschluss dieser Einstellungen die Paste mit einem Spatel vor der Probe auf das Sieb aufgetragen. Nach Betätigung des Start-Knopfes zieht die Rakel mit definiertem Anpressdruck die Paste über die Druckmaske und das Elektrolytsubstrat wird mit Paste beaufschlagt.

Nach dem einseitigen Bedrucken des Elektrolytsubstrates wird es für ca. 20-25 min auf einer Aluminiumoxidscheibe, bedeckt mit einem Becherglas liegen gelassen um der Paste die Möglichkeit zum teilweisen Verrinnen (Nivellieren) am GDC zu geben. Im nächsten Schritt erfolgt die Trocknung im Trockenschrank bei 66,6 °C, wodurch das in der Paste enthaltene Terpeneol verdampft wird. Die Bedruckung der zweiten Seite des Elektrolyten erfolgt nach dem Trocknen und läuft analog zur Bedruckung der ersten Seite ab, wobei anschließend wiederum ein Trocknungsprozess folgt. Das Ergebnis des Druck- und Trocknungsprozesses ist in Abbildung 61 dargestellt.



Abbildung 61: Ungesinterte symmetrische Festoxid-Zelle nach dem Druck- und Trocknungsprozess.

Besonderes Augenmerk wird beim Siebdruck auf die sogenannte Auslösung der Siebdruckpaste aus dem Siebgewebe gelegt. Darunter versteht man wie vollständig die Paste beim Druck auf das Elektrolytsubstrat übertragen wird.

Abbildung 62 zeigt links die Druckmaske nach erfolgtem Siebdruck mit sehr guter bis ausgezeichneter Auslösung und rechts die Druckmaske nach einem Druck mit weniger guter Auslösung.

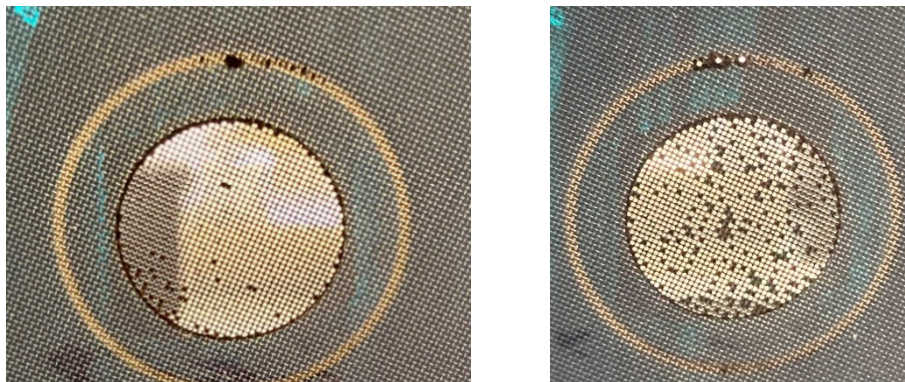


Abbildung 62: Unterschiedliche Auslösungen der Siebdruckpaste aus dem Sieb.

Die Auslösung spielt beim Siebdruck eine große Rolle, da eine möglichst homogene Elektrodenschicht auf die Elektrolytsubstrate aufgetragen werden soll um nach dem Sintern Zellen mit möglichst konstanter Schichtdicke der Elektrode zu erhalten.

Nach der beidseitigen Bedruckung und dem Trockenprozess werden die Zellen in einem Kammerofen (Nabertherm) gesintert. Zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen der Elektrodenschicht und der Sinterunterlage sowie zur Gewährleistung einer möglichst homogenen Temperaturverteilung wird die symmetrische Zelle leicht gekippt und mit einem Aluminiumoxidtiegel bedeckt in den Ofen eingebracht.

Im Folgenden werden alle für diese Arbeit angefertigten symmetrischen Festoxid-Zellen angeführt, wobei auf die verwendeten GDC-Elektrolytsubstrate, das Sinterprogramm und im Fall einer Zelle auf eine Methode zur Aktivierung des Luftelektrodenmaterials eingegangen wird.

Für alle elektrolytgestützten symmetrischen Festoxidzellen gilt das in Formel 70 angeführte Zellschema.

Formel 70: Zellschema für symmetrische Festoxid-Zellen mit zwei LNCO282-Luftelektroden.

LNCO282 | GDC | LNCO282

Bei allen durchgeführten Siebdruckprozessen war die Auslösung der Paste aus dem Sieb ausreichend um homogene Elektrodenschichten ohne Leerstellen zu erzielen.

Zelle 01

Für diese Zelle wurde ein Sinterprogramm verwendet, welches aus einem Vorversuch dieser Arbeit abgeleitet wurde. Der Vorversuch bestand darin, eine symmetrische Zelle in-situ in der Messapparatur (ProboStat) zu sintern. Das Temperaturprofil wurde im Kammerofen (Nabertherm) einprogrammiert und kann Tabelle 10 entnommen werden. Bei diesem Sinterprogramm handelt es sich um ein stufenweises Temperaturprofil, bei welchem die Temperatur von 1000 – 1200 °C in 50 °C-Schritten mit 2 K/min erhöht und jeweils 3 h gehalten wird.

Tabelle 10: Stufen-Sinterprogramm der Zellen 01, 07, 08.

Prozessschritt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Heiz- bzw. Abkühlrate	Haltedauer
[-]	[°C]	[°C]	[K/min]	[h]
Aufheizen	25 bzw. RT	1000	2	-
Halten (Isotherme)	1000	1000	-	3
Aufheizen	1000	1050	2	-
Halten (Isotherme)	1050	1050	-	3
Aufheizen	1050	1100	2	-
Halten (Isotherme)	1100	1100	-	3
Aufheizen	1100	1150	2	-
Halten (Isotherme)	1150	1150	-	3
Aufheizen	1150	1200	2	-
Halten (Isotherme)	1200	1200	-	3
Abkühlen	1200	25 bzw. RT	2	-

Das für Zelle 01 verwendete GDC-Elektrolytsubstrat wurde bis zum Schleifschritt 3 (P1200 SiC) bearbeitet. Zelle 01 wurde in den ProboStat mit Platinnetzen eingebaut und elektrochemisch über die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert. Des Weiteren wurden nach der EIS und dem Ausbau der Zelle sowohl vom Elektrodenquerschnitt als auch der Elektrodenoberfläche Aufnahmen im REM angefertigt.

Zelle 02

Diese Zelle wurde mit dem in Tabelle 11 dargestellten Sinterprogramm gesintert. Es handelt sich dabei um das am Lehrstuhl für Physikalische Chemie verwendete „Standardsinterprogramm“ für Seltenerdnickeleat-Luftelektroden.

Tabelle 11: Sinterprogramm für die Zellen 02, 03, 04.

Prozessschritt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Heiz- bzw. Abkühlrate	Haltedauer
[-]	[°C]	[°C]	[K/min]	[h]
Aufheizen	25 bzw. RT	1150	5	-
Halten (Isotherme)	1150	1150	-	2
Abkühlen	1200	25 bzw. RT	2	-

Das für Zelle 02 verwendete GDC-Elektrolytsubstrat wurde bis zum Schleifschritt 4 (P2500 SiC) geschliffen und anschließend bis zum Polierschritt 3 (1 µm Diamantsuspension) poliert. Zelle 02 wurde in den ProboStat mit Platinnetzen eingebaut und elektrochemisch mittels EIS charakterisiert. Nach dem Ausbau der Zelle wurde mit dem Lichtmikroskop Aufnahmen der Elektrodenoberflächen und REM-Aufnahmen vom Elektrodenquerschnitt angefertigt.

Zelle 03

Diese Zelle wurde gleich wie Zelle 02 gesintert. Das verwendete Sinterprogramm kann Tabelle 11 entnommen werden. Das für Zelle 2 verwendete GDC-Elektrolytsubstrat wurde bis zum Schleifschritt 4 (P2500 SiC) geschliffen und anschließend bis zum Polierschritt 3 (1 µm Diamantsuspension) poliert. Zelle 03 wurde in den ProboStat mit Goldnetzen eingebaut und elektrochemisch mittels EIS charakterisiert. Nach dem Ausbau der Zelle wurde von einer Bruchkante der Zelle Aufnahmen im REM angefertigt. Mit dem Lichtmikroskop wurden Aufnahmen der Elektrodenoberflächen angefertigt.

Zelle 04

Diese Zelle wurde gleich wie Zelle 02 und Zelle 03 gesintert. Das verwendete Sinterprogramm kann Tabelle 11 entnommen werden. Das für Zelle 2 verwendete GDC-Elektrolytsubstrat wurde bis zum Schleifschritt 3 (P1200 SiC) geschliffen. Zelle 03 wurde in den ProboStat mit Goldnetzen unter zusätzlicher Verwendung von Goldkontaktpaste eingebaut und elektrochemisch mittels EIS charakterisiert. Die verwendete Goldkontaktpaste ist in Abbildung 63 dargestellt und in Reinform für die Auftragung auf die LNCO282-Elektrodenschicht zu viskos. Aus diesem Grund wurde die Paste mit einigen Tropfen Terpeneol verdünnt.



Abbildung 63: Goldkontaktpaste der Fa. MaTeck und Terpeneol zur Verdünnung.

Nach der Verdünnung wurde die Kontaktpaste mit einem Pinsel möglichst gleichmäßig beidseitig auf die symmetrische Festoxid-Zelle aufgetragen. Ziel dieser Modifikation ist es, Erkenntnisse über den Einfluss der Zellkontaktierung auf die EIS-Ergebnisse zu erhalten. Nach der EIS und dem Ausbau der Zelle wurden von der Elektrodenoberfläche Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop angefertigt. Auf die Untersuchung des Elektrodenquerschnittes wurde an dieser Stelle verzichtet, da die Zellen 02 und 03 mit dem gleichen Sinterprogramm gesintert wurden und die Mikrostruktur dieser Zellen bereits im REM charakterisiert wurde.

Zelle 05

Diese Zelle wurde mit dem in Tabelle 12 dargestellten Temperaturprofil gesintert. Das Sinterprogramm basiert auf einer Publikation von Vibhu et al. [106], wobei die Heiz- bzw. Abkühlrate von den bereits beschriebenen Sinterprogrammen übernommen wurden, da von Vibhu et al. keine Angaben dazu gemacht wurden.

Tabelle 12: Sinterprogramm für die Zelle 05.

Prozessschritt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Heiz- bzw. Abkühlrate	Haltedauer
[-]	[°C]	[°C]	[K/min]	[h]
Aufheizen	25 bzw. RT	1200	5	-
Halten (Isotherme)	1200	1200	-	1
Abkühlen	1200	25 bzw. RT	2	-

Das für Zelle 05 verwendete GDC-Elektrolytsubstrat wurde bis zum Schleifschritt 3 (P1200 SiC) präpariert. Zelle 05 wurde in den ProboStat mit Goldnetzen eingebaut und elektrochemisch mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Auf die Verwendung von Goldkontaktpaste wurde bei der elektrochemischen Charakterisierung von Zelle 05 sowie bei allen weiteren angeführten Zellen verzichtet. Der Grund für diese

Entscheidung wird in den Ergebnissen und den Auswertungen der Impedanzspektren von Zelle 04 näher diskutiert. Nach der EIS und dem Ausbau der Zelle wurden vom Elektrodenquerschnitt Aufnahmen im REM angefertigt. Mit dem Lichtmikroskop wurden Aufnahmen der Elektrodenoberflächen sowie des Goldnetzes aufgenommen.

Zelle 06

Zelle 06 ist die einzige Zelle dieser Arbeit, bei welcher die LNCO282-Elektroden nicht gesintert wurden. Der Einbau der Zelle in den ProboStat erfolgte direkt nach dem Siebdruck und dem Trocknungsprozess im Trockenschrank. Das für Zelle 06 verwendete GDC-Elektrolytsubstrat wurde bis zum Schleifschritt 3 (P1200 SiC) geschliffen. Zelle 06 wurde in den ProboStat mit Goldnetzen eingebaut und elektrochemisch über die Methode der EIS charakterisiert. Nach der EIS und dem Ausbau der Zelle wurden vom Elektrodenquerschnitt Aufnahmen im REM angefertigt. Mit dem Lichtmikroskop wurden Aufnahmen der Elektrodenoberflächen sowie der Goldnetze aufgenommen.

Zelle 07

Zelle 07 wurde mit dem in Tabelle 10 beschriebenen Sinterprogramm gesintert. Es wurde ein GDC-Elektrolytsubstrat verwendet, welches bis zum Schleifschritt 4 (P2500 SiC) geschliffen und anschließend bis zum Polierschritt 3 (1 µm Diamantsuspension) poliert. Zelle 07 wurde in den ProboStat mit Goldnetzen eingebaut und elektrochemisch über die Methode der EIS charakterisiert. Von Zelle 07 wurden nach dem Ausbau aus dem ProboStat Aufnahmen der Elektrodenoberfläche mit einem Lichtmikroskop angefertigt.

Zelle 08

Zelle 07 wurde mit dem in Tabelle 10 beschriebenen Sinterprogramm gesintert. Als GDC-Elektrolytsubstrat wurde jenes von Zelle 07 genommen, wobei die Reste der gesinterten Elektrodenschichten nach dem Ausbau und der optischen Begutachtung mit HNO₃ (1 mol/l) abgelöst wurden. Nach der erneuten Bedruckung des Elektrolytsubstrates wurde die Zelle gesintert. Vor der elektrochemischen Charakterisierung dieser Zelle fand ein Versuch zur Aktivierung der Sauerstoffoberflächenaustauschkinetik des LNCO282-Elektrodenmaterials statt. Dazu wurde die gesinterte Zelle in ein Becherglas mit HNO₃ (0,1 mol/l) für 10 min eingelegt und geätzt. Abbildung 64 zeigt das Ätzen der Zelle in einem Becherglas. Die Zelle wurde in einem Probenträger aus Kunststoff in das Becherglas gesetzt. Während dem Ätzen konnte beobachtet werden, wie stetig kleine Gasbläschen von der Elektrodenoberfläche aufsteigen, was ein Zeichen dafür ist, dass das Material durch die Säure angegriffen wird.

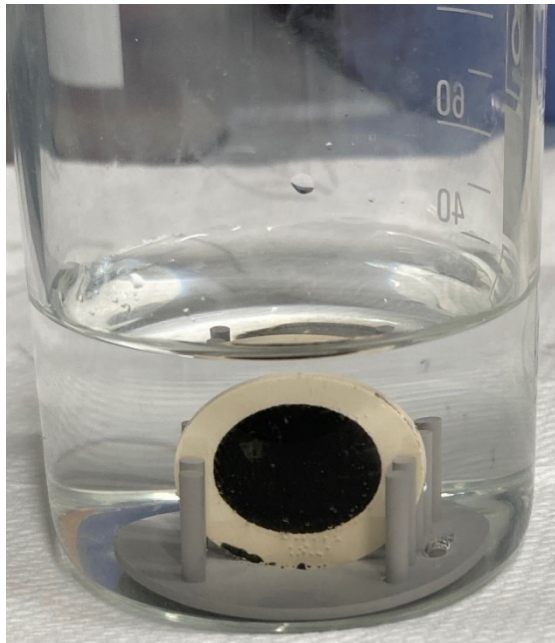


Abbildung 64: Ätzen der Zelle 08 in HNO_3 (0,1 M).

Vor und nach dem Ätzvorgang wurde die Masse der Zelle durch Wiegen bestimmt. Damit sollte der Einfluss der Säure auf das Elektrodenmaterial überprüft und dokumentiert werden. Da GDC durch HNO_3 nicht angegriffen wird, kann die Massenabnahme vollständig auf das Ätzen des Elektrodenmaterials zurückgeführt werden. Die geätzte Zelle wurde vor dem erneuten Wiegen zur Bestimmung der Masse $m_{\text{zelle,geätzt}}$ mit deionisiertem Wasser gespült und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Tabelle 13 beinhaltet die Massen der ungeätzten und geätzten Zelle 08 sowie die berechnete Massendifferenz.

Tabelle 13: Massen der ungeätzten und geätzten Zelle 08 sowie die daraus resultierende Massendifferenz.

$m_{\text{zelle,ungeätzt}}$	$m_{\text{zelle,geätzt}}$	Δm
[g]	[g]	[mg]
3,6267	3,6128	13,9

Aus der beobachteten Massenabnahme kann geschlossen werden, dass die verwendete 0,1-molare HNO_3 die gesinterte Elektrode angreift und dadurch möglicherweise die Oberflächenaustauschraten von Sauerstoff erhöht. Der Grund für den durchgeführten Ätzversuch mit Zelle 08 wird im Ergebnisteil dieser Arbeit auf Basis von REM-Aufnahmen der gleich gesinterten Zelle 01 diskutiert.

Sämtliche im Zuge dieser Arbeit angefertigten symmetrischen, elektrolytgestützten Festoxid-Zellen konnten erfolgreich und ohne Beschädigungen (z.B. Risse in der LNCO282-Elektrodenschicht nach dem Sintern etc.) hergestellt werden. Die Auslösung der LNCO282-Paste erwies sich bei allen Druckprozessen als ausreichend hoch, um homogene LNCO282-Elektrodenschichten hervorzubringen.

3.5 Herstellung einer Festoxid-Vollzelle

Die Basis für die im Zuge dieser Arbeit angefertigte Festoxid-Vollzelle mit LNCO282-Luftelektrode ist ein zugekauftes anodengestütztes Zellsubstrat des Herstellers Elcogen mit einem Durchmesser von 2 cm (Part. No. 70003/004). Diese Halbzelle besteht aus einer Ni-YSZ Stützschiicht, einer Ni-YSZ Funktionsschiicht, einem YSZ-Elektrolyten sowie einer GDC-Diffusionsbarriere. Die LNCO282-Luftelektrode wurde mittels Siebdruck auf die GDC-Diffusionsbarriere aufgebracht. Das einseitige Bedrucken des Zellsubstrats wurde dabei analog zu dem der symmetrischen Zellen durchgeführt. Im Anschluss an den Siebdruck erfolgten die Trocknung und das Sintern der Zelle. Das verwendete Sinterprogramm ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Sinterprogramm für die Vollzelle.

Prozessschritt	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Heiz- bzw. Abkühlrate	Haltedauer
[-]	[°C]	[°C]	[K/min]	[h]
Aufheizen	25 bzw. RT	1200	5	-
Halten (Isotherme)	1200	1200	-	1
Abkühlen	1200	25 bzw. RT	2	-

Die Auswahl des Sinterprogrammes erfolgte auf Basis der Auswertungen der EIS-Daten bzw. der Impedanzspektren der symmetrischen Festoxid-Zellen. Die Diskussion der Ergebnisse der EIS-Messungen von Zellen 01-08 erfolgt in Kapitel 4.4.

Abbildung 65 zeigt das mit LNCO282-Paste bedruckte Zellsubstrat. Die Paste am Rand der Zelle wurde durch eine Beschädigung der Beschichtung des verwendeten Siebes verursacht.

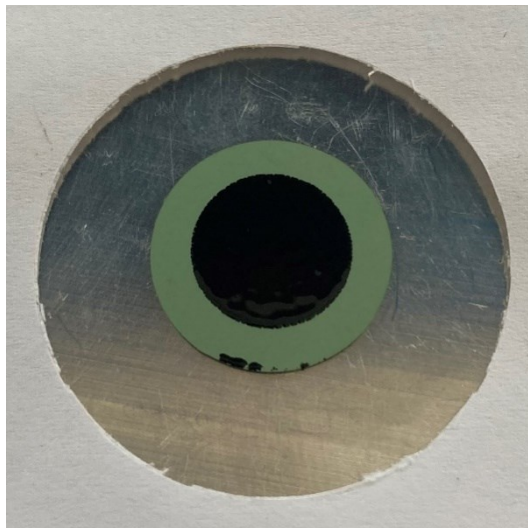


Abbildung 65: Bedrucktes Zellsubstrat der Firma Elcogen.

Durch Sintern der Elektrodenschicht wurde eine anodengestützte Festoxid-Vollzelle entsprechend dem in Formel 71 angeführten Zellschema hergestellt.

Formel 71: Zellschema für die hergestellte Festoxid-Vollzelle mit aufgedruckter LNCO282-Luftelektrode.

LNCO282 | GDC | YSZ | Ni-YSZ (Funktionsschicht) | Ni-YSZ (Stützschrift)

Analog zu den symmetrischen Zellen konnte die Vollzelle mit dem gewählten Sinterprogramm ohne Beschädigungen und Risse gefertigt werden.

3.6 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen der EIS sowie den verwendeten Versuchsaufbau und die praktische Vorgehensweise für die elektrochemische Charakterisierung von symmetrischen Festoxid-Zellen eingegangen.

3.6.1 Grundlagen der EIS

Die EIS ist eine Analysemethode zur Untersuchung von elektrochemischen Systemen. Unter anderem wird diese Methode für die Untersuchung von ionischen und elektronisch-ionischen Transportvorgängen wie dem Ladungstransport in Elektroden und Elektrolyten eingesetzt. Wie bei anderen spektroskopischen Analysemethoden werden bei der EIS Antwortsignale ausgewertet, welche aufgrund einer definierten Störfunktion zustande kommen. Die Störfunktion, welche bei der EIS eingesetzt wird, ist eine Wechselstrom- bzw. Wechselspannungs-Signal, welches ein durch die untersuchte symmetrische Zelle verändertes, charakteristisches Antwortsignal liefert [107].

Wird eine Störfunktion $A(t)$ auf ein elektrochemisches System ausgeübt, sendet dieses eine Antwortfunktion $B(t)$ aus. Ist das System linear (bzw. ist die Störung so klein, dass das System als praktisch linear angesehen werden kann), so sind im Frequenzbereich die beiden fouriertransformierten Funktionen $A(\omega)$ und $B(\omega)$ über die Transferfunktion (auch Übertragungsfunktion) $H(\omega)$ entsprechend Formel 72 miteinander verbunden [108].

Formel 72: Zusammenhang zwischen Stör-, Antwort- und Transferfunktion bei EIS-Messungen.

$$B(\omega) = A(\omega) \cdot H(\omega)$$

Die an ein lineares System angelegte sinusförmige Spannung mit der Amplitude E_0 und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ führt zu einem Strom mit der Amplitude I_0 , der gleichen Kreisfrequenz und einer Phasenverschiebung θ . Die Impedanz Z kann durch das Ohm'sche Gesetz wie in Formel 73 definiert werden [107], wobei die Sinus-Funktionen durch Exponentialfunktionen mit komplexen Exponenten (entsprechend der Euler'schen Formel) „verallgemeinert“ werden.

Formel 73: Impedanz Z im Wechselstromfall.

$$Z = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \theta)}}$$

Die Amplitude E_0/I_0 wird zu Z_0 zusammengefasst und es kann wie in Formel 74 die komplexe Impedanz angeschrieben werden [107].

Formel 74: Impedanz Z in komplexer Schreibweise.

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\theta} = Z_0 (\cos \theta + j \sin \theta)$$

Die komplexe Impedanz Z lässt sich in den Realteil $Z' = Z_0 \cos \theta$ und den Imaginärteil $Z'' = Z_0 \sin \theta$ aufteilen. Der Betrag von Z kann entsprechend Formel 75 berechnet werden [107].

Formel 75: Betrag der Impedanz Z.

$$|Z| = \sqrt{Z'{}^2 + Z''{}^2}$$

Die Impedanz als komplexe Größe kann in der komplexen Zahlenebene als Ortsvektor dargestellt werden. Zeigt ein elektrochemisches System frequenzabhängiges Verhalten, so liegen während der Messung für unterschiedliche Frequenzen unterschiedliche Impedanzwerte vor und es entsteht ein Impedanzspektrum, welches häufig als Nyquist-Diagramm bezeichnet wird. In Abbildung 66 ist ein solches dargestellt [107].

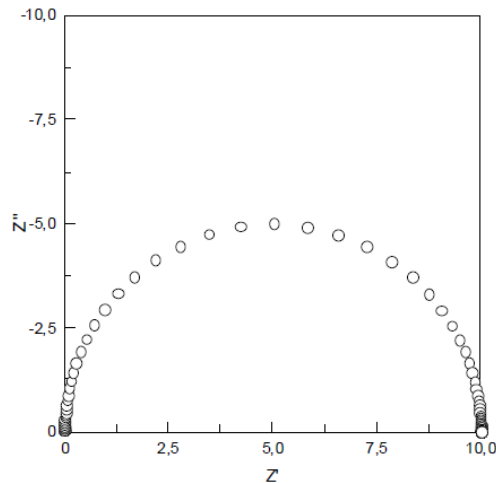


Abbildung 66: Nyquist-Diagramm für eine RC-Parallelschaltung [107].

Die EIS wird meistens in einem breiten Frequenzbereich von mHz bis kHz durchgeführt. Die Interpretation der Impedanzspektren ist herausfordernd, weshalb elektrische Ersatzschaltbilder (ESB) zur Interpretation angefertigt werden. In der Elektrochemie bestehen Ersatzschaltbilder aus idealen (klassischen) und nicht-idealen elektrischen Elementen wie z.B. Widerständen, Kapazitäten, Induktivitäten oder Constant-Phase-Elements (CPEs), welche seriell und parallel miteinander verknüpft werden [108]. Ein wichtiges Kriterium für die Gültigkeit des ESB zur Beschreibung eines elektrochemischen Systems ist, dass durch Anpassung der freien Parameter der elektrischen Elemente (Fitten) eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Frequenzverlauf erreicht werden kann.

Für die elektrochemische Charakterisierung von Festoxid-Zellen wird üblicherweise das in Abbildung 67 dargestellte ESB verwendet [108]. Dieses ESB ist die Basis für die Auswertung der EIS-Messungen dieser Arbeit.

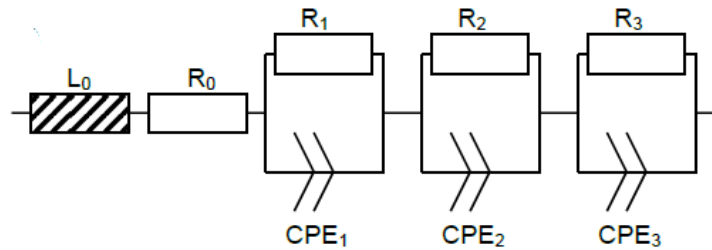


Abbildung 67: Ersatzschaltbild zur Interpretation von EIS-Messungen symmetrischer Festoxid-Zellen [109].

Die Impedanzspektren sämtlicher symmetrischer Festoxid-Zellen wurden mit dem Programm WinFit (Fa. Novocontrol) gefittet. Dazu wurde das in Abbildung 67 abgebildete ESB verwendet und wie in Abbildung 68 in der Software implementiert.

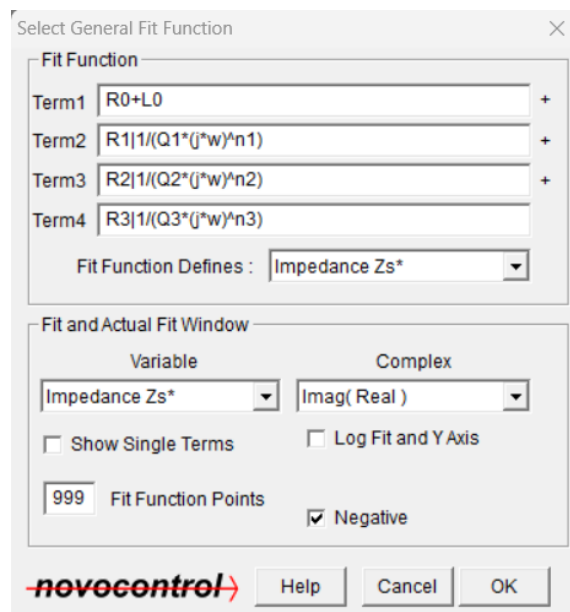


Abbildung 68: Eingabemaske in WinFit zur Nachbildung des ESB aus Abbildung 67.

Über die Induktivität L_0 wird vorrangig die Induktivität der Messkabel berücksichtigt. Der Einfluss der Induktivität L_0 ist im hochfrequenten Messbereich der Impedanzspektren als schwanzähnlicher Abschnitt parallel zur imaginären Achse erkennbar. Der horizontale Abstand des Spektrums vom Diagrammsprung wird über den Widerstand R_0 beschrieben. R_0 besteht im Wesentlichen aus Beiträgen des Elektrolyten und den Kontaktierungen, eventuell auch der Messleitungen. Der Polarisationswiderstand (R_{pol}) der Elektroden der symmetrischen Festoxid-Zelle wird über drei in Serie geschaltete RC-Glieder beschrieben. Ein RC-Glied besteht dabei aus einem Widerstand R , welcher einem Kondensator C (meist ersetzt durch ein CPE) parallel geschaltet ist. Um R_{pol} vernünftig ermitteln zu können, muss der erste Term der Fit-Funktion (R_0+L_0) ausgeblendet bzw. subtrahiert werden. R_{pol} kann nach dem Abzug des genannten Terms im jeweiligen Impedanzspektrum in zwei bis drei Halbkreise unterteilt werden, welche durch die drei parallelen $R||CPE$ -Elemente charakterisiert werden [110, 111].

CPEs werden in der Impedanzspektroskopie dazu verwendet, um nichtideale Kapazitäten zu beschreiben. Der Name „Constant Phase Element“ bedeutet, dass der Phasenwinkel des CPEs frequenzunabhängig ist. Die Impedanz eines CPE ist in Formel 76 angegeben [107, 108].

Formel 76: Impedanz eines CPE.

$$Z = \frac{1}{Q (j\omega)^n}$$

Für $n = 1$ beschreibt ein CPE einen idealen Kondensator mit der Kapazität $C = Q$. Oft soll auch für $n < 1$ das CPE durch einen idealen Kondensator charakterisiert werden, welcher dem Verhalten des CPE möglichst nahe kommt. Dazu wird das $R || CPE$ -Glied durch ein $R || C$ -Glied ersetzt, das die gleiche Zeitkonstante besitzt. Die sich daraus ergebende „äquivalente“ Kapazität (C_{eq}) kann nachträglich aus den gefitteten Parametern Q , R und n mit Formel 77 berechnet werden [107].

Formel 77: Zusammenhang für die Berechnung der äquivalenten Kapazität eines CPE parallel zu einem Widerstand R .

$$C_{eq} = (Q R^{(1-n)})^{\frac{1}{n}}$$

Nach Lvovich [112] können abhängig von n sowie dem vorliegenden elektrochemischen System über ein CPE-Element folgende Eigenschaften von Elektrodenmaterialien beurteilt werden:

- Homogenität/Inhomogenität sowie Oberflächenrauheit und -beschaffenheit von Luftpolektroden
- Elektrodenporosität
- Schichtdicke und Leitfähigkeit
- Langsame, unregelmäßige Gas-Adsorptionsprozesse
- Ungleichmäßige Potential- und Stromverteilung an der Elektrodenoberfläche [112]

In der Literatur (Sharma et al. [110]) erfolgt die Interpretation der Halbkreise, welche R_{pol} und damit die elektrochemischen Prozesse in Seltenerdnickelat-Luftpolektroden beschreiben, auf folgende Art und Weise:

Die Prozesse $P1$ im hochfrequenten Teil des Impedanzspektrums können auf den Ladungstransfer am Elektroden/Elektrolyt-Interface zurückgeführt werden. Beschrieben wird der hochfrequente Halbkreis über das ESB-Element $R_1 || CPE_1$. Der Halbkreis, welcher im mittleren Frequenzbereich auftritt, wird über das ESB-Element $R_2 || CPE_2$ beschrieben und charakterisiert Elektrodenprozesse $P2$ wie z.B. die Adsorption von gasförmigem Sauerstoff O_2 , dessen Dissoziation sowie die Diffusion von Ladungsträgern (O^{2-}). Die Prozesse $P3$ im niederfrequenten Bereich korrespondieren mit dem durch das ESB-Element $R_3 || CPE_3$ beschriebenen Halbkreis und können auf diverse Gasphasenprozesse wie z.B. dem Gasaustausch an bzw. in der untersuchten Elektrode oder am Setup zurückgeführt werden [110, 111, 113 bis 116].

Zur Veranschaulichung der Auftrennung von R_0 und R_{pol} in einem fiktiven Impedanzspektrum, bestehend aus einem ohmschen Widerstand und zwei $R || CPE$ -Gliedern in Serie, dient Abbildung 69.

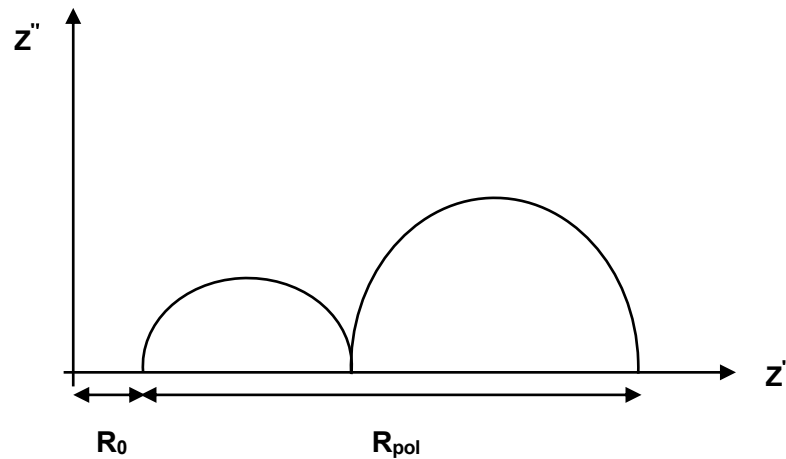


Abbildung 69: Nyquist-Darstellung eines Impedanzspektrums mit Auftrennung in R_0 und R_{pol} .

3.6.2 Experimentelles Setup und Vorgehensweise bei EIS-Messungen

Zur elektrochemischen Charakterisierung der symmetrischen Zellen wurde als Messapparatur ein ProboStat des Herstellers „NorECs-Norwegian ElectroCeramics AS“ verwendet. Mit dem ProboStat können elektrische Eigenschaften, ionische Transportvorgänge, elektrochemische Kinetik sowie das Verhalten zwischen Feststoff- und Gasgrenzflächen von u.a. Lufterlektrodenmaterialien charakterisiert werden [117].

Im folgenden Teil der Arbeit wird vorwiegend auf die Vorgehensweise beim Ein- und Ausbau von Zellen in den ProboStat sowie auf die Messparameter eingegangen. Für eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus sowie der Funktionsweise des ProboStat wird auf die Arbeit von Thomas Herbst [117] verwiesen. Einige allgemeine Informationen zum Aufbau des ProboStat finden sich in Kapitel 3.8.

Abbildung 70 zeigt das Grundgehäuse des verwendeten ProboStat. Abbildung 71 zeigt den ProboStat inkl. aller Komponenten.

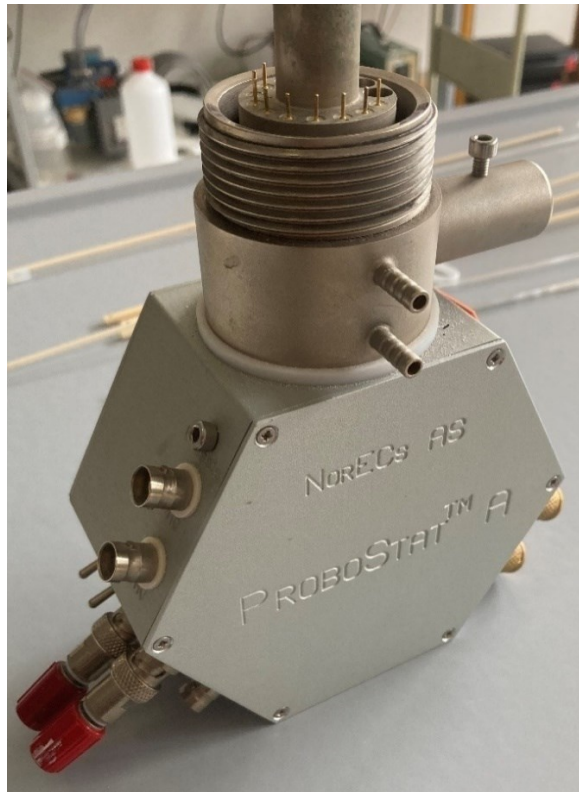


Abbildung 70: Grundgehäuse des ProboStat.



Abbildung 71: ProboStat mit montiertem Stützrohr und weiteren Komponenten.

Die Vorgehensweise beim Einbau einer Zelle in den ProboStat läuft in mehreren Schritten ab. Jeder einzelne Schritt ist aufgrund des beweglichen Systems aus Federn, Halterungen etc. mit besonderer Konzentration und Sorgfalt auszuführen. Nur damit kann ein optimaler Einbau der Zelle bzw. Zusammenbau des ProboStat gewährleistet werden, um aussagekräftige Messergebnisse zu erzielen.

Die zu messende Zelle wird zentral auf dem Stützrohr aus Aluminiumoxid platziert und auf beiden Seiten mit den Kontaktierungselektroden aus Platin oder Gold kontaktiert, welche am Grundgehäuse des ProboStat an die richtigen Pins angeschlossen werden. Dem in Draufsicht dargestellten Anschlussschema des ProboStat in Abbildung 72 sind die Anschlüsse für die beiden Kontaktierungselektroden wie folgt zu entnehmen:

- Anschlüsse der Kontaktierungselektroden auf der Unterseite der Zelle: Pt 3 und Pt 4 (blau)
- Anschlüsse der Kontaktierungselektroden auf der Oberseite der Zelle: Pt 6 und Pt 8 (rot)

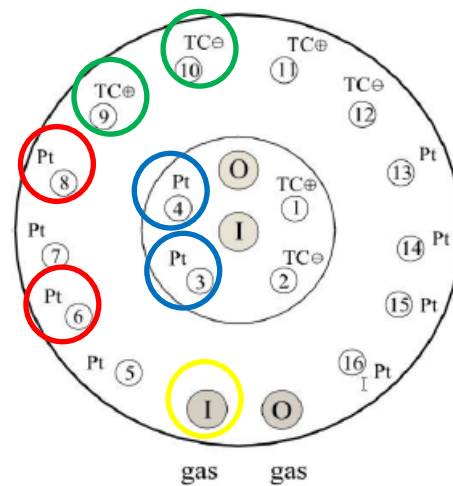


Abbildung 72: Anschlussschema für den ProboStat [118].

Eine Zelle mit Pt-Netz im ProboStat ist in Abbildung 73 dargestellt.



Abbildung 73: Kontaktierte Zelle auf einem Stützrohr aus Aluminiumoxid.

Im nächsten Schritt wird auf das obere Pt- bzw. Au-Netz ein dreieckförmiges Spannelement aus Aluminiumoxid aufgelegt und in einer Montagevorrichtung fixiert. Die Montagevorrichtung sichert die Komponenten gegen Verrutschen und erleichtert damit den Einbau. An jede der drei stabförmigen Verlängerungen des Spannelementes wird sodann eine Spannfeder angebracht, welche am unteren Ende des Stützrohres mit einer Flachzange in einen Bördelrand eingehängt wird (Abbildung 74). Abbildung 75 zeigt die verspannte und beidseitig kontaktierte Zelle am oberen Ende des Stützrohres.

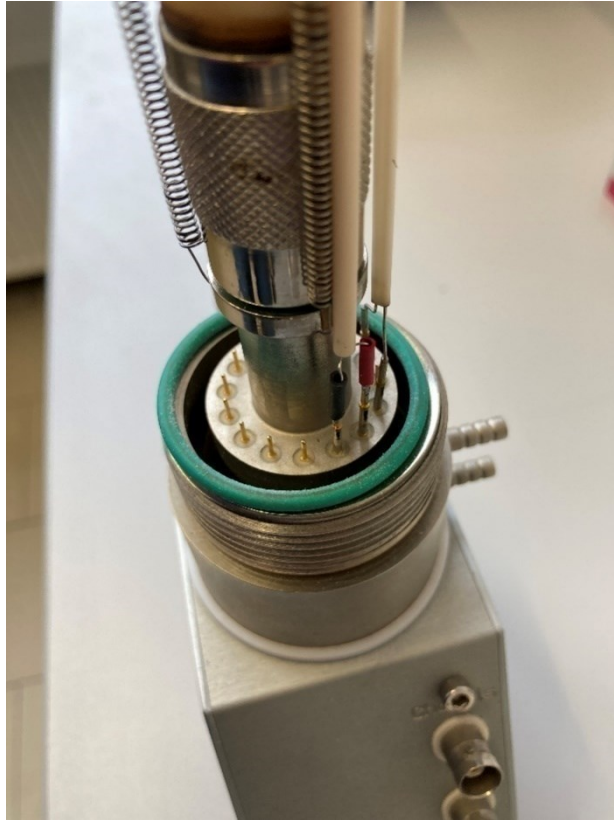


Abbildung 74: Gespannte Federn zur Fixierung des Spannelementes.



Abbildung 75: Fixierte und kontaktierte Zelle am oberen Ende des Stützrohres.

Nach der Verspannung sowie Kontaktierung der Zelle wird im nächsten Schritt ein Thermoelement verbaut. Das Thermoelement (Typ-S, Pt10Rh-Pt) wird mit den in Abbildung 72 grün markierten Anschlüssen TC 9 und TC 10 verbunden. Zweck des Thermoelementes ist es, die Temperatur im ProboStat während der gesamten elektrochemischen Charakterisierung messen, beobachten und aufzeichnen zu können. Das Thermoelement wird möglichst nahe an der Zelle positioniert. Der beschriebene Thermoelement-Typ S wurde deshalb ausgewählt, da es unter oxidierenden Atmosphären bis 1600 °C eingesetzt werden kann. Die Gasversorgung der Zelle mit der gewünschten Atmosphäre im äußeren Gasraum des ProboStat während der elektrochemischen Charakterisierung der Zelle wird über den Einbau einer Gassteigleitung aus Quarzglas realisiert. Diese wird an den in Abbildung 72 gelb markierten Anschluss mit einer Flachzange eingeführt. Auch am Gaseinlass des inneren Gasraumes ist eine Gassteigleitung (Vierlochkapillare aus Korund) montiert. Der über eine Druckflasche erzeugte Gasfluss, auf dessen Zusammensetzung im Laufe des Kapitels noch eingegangen wird, wird über ein in der Gasleitung implementiertes T-Stück in den inneren und äußeren Gasraum des ProboStat aufgeteilt. Als letzter Montageschritt wird ein Hüllrohr aus Aluminiumoxid über das Stützrohr geschoben. Dabei ist auf eine möglichst vertikale Führung des Rohrs zu achten um einerseits nicht an den Einbauten hängen zu bleiben bzw. Teile wie die Kontaktelektroden oder das Thermoelement zu beschädigen.

Der vollständig zusammengebaute ProboStat wird dann in den für die Impedanzspektroskopie verwendeten Prüfstand eingebaut und an die Messgeräte angeschlossen. Die beiden verwendeten Novocontrol-Messgeräte besitzen folgende Bezeichnungen:

- Novocontrol Alpha-A Frequency Analyzer
- Novocontrol Electrochemical Interface Pot/Gal 15 V/10 A

Die beiden Novocontrol-Messgeräte sowie der verknüpfte Rechner sind in Abbildung 76 dargestellt.



Abbildung 76: Verwendete Messgeräte (oben: Novocontrol Alpha-A Frequency Analyzer; unten: Novocontrol Electrochemical Interface Pot/Gal 15 V/10 A) mit Steuerrechner.

Für Positionierung des ProboStat im Vertikalofen wird dieser auf eine Laborhebebühne („Laborboy“) gestellt, dessen Höhe auf 17 cm eingestellt wird. Dadurch ist eine gute Übereinstimmung des Regelthermoelements des Ofens mit dem Proben thermoelement des ProboStat gewährleistet. Nun wird das Rohr des ProboStat in die dafür vorgesehene Öffnung eines Elektroofens geschoben und verschlossen. Die Kontaktierung der Anschlüsse am ProboStat-Grundgehäuse mit jenen der Messgeräte kann Tabelle 15 entnommen werden.

Tabelle 15: Anschlussplan für den ProboStat zur Verbindung mit den Messgeräten; Luftseite im äußeren Gasraum.

Anschluss am ProboStat	Kabelanschluss Messgerät
13-HV	-
15-HC	-
4-ILV	RE+
3-ILC	RE-
8-LV	CE
6-LC	WE

Der Anschluss des ProboStat an eine Gasflasche mit der gewünschten Atmosphäre (80% Ar/20% O₂) für die EIS-Messungen erfolgt über eine Kupferleitung mit eingebautem T-Stück. Dadurch strömt jeweils die Hälfte des Gases über den inneren bzw. äußeren Gasraum in den ProboStat. Die Gase werden über zwei Kunststoffschläuche aus den Gasräumen in zwei Bechergläser mit Wasser ausgeleitet. Über die Einstellung des Wasserpegels in den Gläsern kann der Gegendruck und damit die Aufteilung der Volumenströme eingestellt werden. Die Höhe des Schwebekörpers im Durchflussregler (Rotameter „Vögtlin V-100“) betrug für sämtliche Messungen 40 mm, was einem Gasfluss von 30 ml/min entspricht. Abbildung 77 zeigt den in den Elektroofen eingebauten ProboStat inkl. der Gasversorgung.

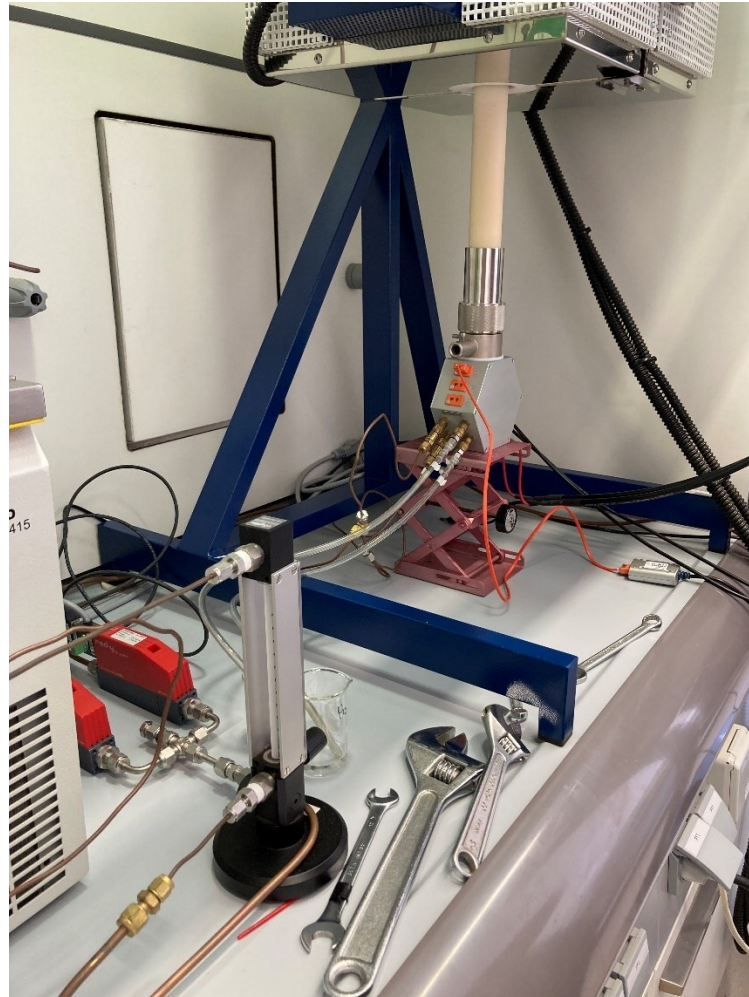


Abbildung 77: EIS-Prüfstand mit ProboStat, Elektroofen und Gasversorgung.

Nach Anbringen der Gasversorgung und den elektrischen Anschlüssen wird der Elektroofen auf 800 °C aufgeheizt. Damit die Temperatur mit der eingestellten Höhe der Laborhebebühne in Höhe der Zelle 800 °C beträgt, wird am Regler des Elektroofens eine Temperatur von 807 °C eingestellt, um den Temperatur-Offset zu berücksichtigen. Über das LabView-Programm „Thermocouple-Logger“ wird die Temperatur während dem Aufheizen, der EIS-Messungen und später beim Abkühlen des Prüfstandes aufgezeichnet. Impedanzmessungen werden mit der Software WinDeta (Fa. Novocontrol) durchgeführt. Vor Beginn der Messungen wird eine Konfigurationsdatei (PreSet) in das Programm eingespielt. Die Datei sorgt dafür, dass die gewünschten

Messparameter in das Programm übernommen werden. Abbildung 78 zeigt die Konfigurationsparameter für sämtliche EIS-Messungen dieser Arbeit. Der Frequenzbereich wurde mit 1 MHz-10 mHz ebenfalls über die „PreSet-Datei“ vorgegeben.

Alpha + Pot/Gal Online Configuration

RE-Terminals
 Differential Mode
 2 Wire
 3 Wire
 4 Wire
 Drive Shield(s)
 RE+
 RE-
 DC Level Compensation

WE-Terminal
 Auto Range Modes
 In Ac Mes. Other
 Pre/Fix Range
 AC Measurement Settings
 Reference Measurement
 DC Level Compensation

CE-Terminal
 Control Mode
 Potentiostat
 Galvanostat
 Direct Voltage
 Current Limit A
 Voltage Limit V
 Rout 1k Ohm
 Connect Mode
 Adjust VCE
 From V
 DC Volt V

General
 Time Constant
 DC Measurement Rate 1/s
 AC Integration Time: Maximum of
 s or Periods
 Use Low Capacity Open Calibration
 0.0000Vce -1.5979e-03Awe -0.0001dV 0.0001Vh 0.0001Vl
 Connected: None

CE Disconnect Limits
 Vhigh [V] >
 Vlow [V] <
 Ihigh [A] >
 Ilow [A] <
 Disconnect CE after exceeded cycles

Buttons: Set + Connect Ce + We, V Open Cell, Disconnect, Get Alpha, Ok, Help, Cancel

Abbildung 78: Parameter für die EIS-Messungen mit WinData.

Nach Abschluss aller beschriebenen Einbau- und Einstellungsmaßnahmen ist der Prüfstand bereit für die Messungen. Mit sämtlichen symmetrischen Festoxid-Zellen wurden mindestens 5 EIS-Messungen durchgeführt. Die Messungen fanden in einem Abstand von ca. 24 h über mehrere Tage statt, um auch Degradationseffekte im Kurzzeitbereich erkennen zu können.

Zelle 01 und Zelle 02 wurden unter Verwendung von Kontaktelektroden aus Pt vermessen. Nach dem Ausbau der Zelle 02 wurden die Pt-Kontaktnetze durch Au-Netze ersetzt. Für die Herstellung der zwei Goldnetze wurde mithilfe von Papierschablonen kreisförmige Stücke aus einem Goldgitter ausgeschnitten, unter leichter Krafteinwirkung mit der uniaxialen Presse verpresst und ein Golddraht mit Hilfe einer Pinzette durch das Gitter gefädelt. Eine nach diesem Schema hergestelltes Goldnetz für die Kontaktierung der Zellen-Oberseite ist in Abbildung 79 dargestellt.



Abbildung 79: Goldnetz für die Kontaktierung der Zellen-Oberseite.

Nach dem gleichen Schema wurde die Elektrode für die Kontaktierung der Zellen-Unterseite hergestellt. Diese Elektroden wurden mit einer Pinzette durch Umwickeln an die Pt-Zuleitungen des ProboStat angeschlossen. Abbildung 80 zeigt die eingebaute Kontaktelektrode aus Gold für die Unterseite der Zelle. Der Einfluss der Platin- bzw. Goldnetze auf die Impedanzspektren wird im Ergebnisteil dieser Arbeit diskutiert.



Abbildung 80: Eingebautes Goldnetz für die Kontaktierung der Zellunterseite.

Nach Abschluss der Zellcharakterisierung wurde der Prüfstand abgekühlt und die vermessene Zelle ausgebaut. Dieser Vorgang wurde für jede Zelle dokumentiert.

3.7 Untersuchung der Mikrostruktur von symmetrischen Festoxid-Zellen im Rasterelektronenmikroskop (REM)

Nach der elektrochemischen Charakterisierung der symmetrischen Festoxid-Zellen und deren Ausbau aus dem ProboStat erfolgte die Untersuchung ihrer Mikrostruktur im Rasterelektronenmikroskop EVO MA15 (Fa. Zeiss) mit EDX-Detektor INCA Energy DryCool 350 (Fa. Oxford). Im folgenden Teil der Arbeit wird auf die Funktionsweise eines REM sowie die Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung eingegangen.

3.7.1 Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops

In einem REM werden von einer Elektronenquelle (Kathode) Elektronen emittiert. Über ein elektrisches Feld mit einem Potential von bis zu 30 kV werden die emittierten Elektronen beschleunigt und über elektromagnetische Linsen ein gebündelter Elektronenstrahl erzeugt, mit welchem die zu untersuchende Probe abgerastert wird [119]. Abbildung 81 zeigt den schematischen Aufbau eines REM.

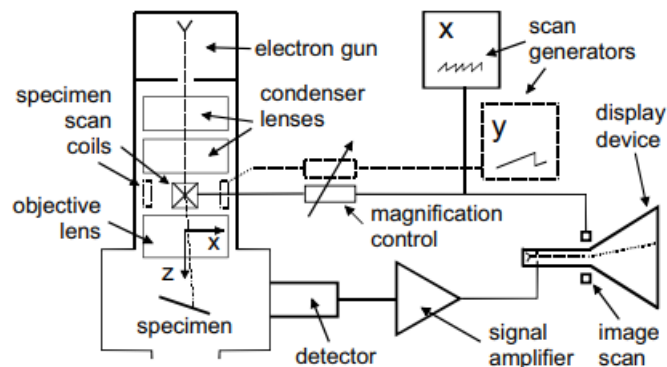


Abbildung 81: Schematischer Aufbau eines REM [119].

Als Elektronenquelle wird beim REM häufig ein glühender Wolframdraht verwendet. Die auf die Probe auftreffenden Elektronen können zum einen im Bereich der Probenoberfläche rückgestreut werden und zum anderen Elektronen aus den Probenatomen heraus schlagen. Sowohl rückgestreute Elektronen als auch herausgeschlagene Elektronen können detektiert werden und erzeugen Bilder der untersuchten Probe (Rückstreubilder bzw. Sekundärelektrodenbilder) [119].

3.7.2 Probenvorbereitung für REM-Untersuchungen

Für die Untersuchung der Mikrostruktur und Morphologie der symmetrischen Festoxid-Zellen im REM (Post-Test-Analysen) müssen die Zellen präpariert werden. Dazu wird die Zelle zunächst, vertikal fixiert in einem Probenhalter in eine Einbettform ($d = 30 \text{ mm}$) gestellt. Einbettform und Probenhalter sind in Abbildung 82 dargestellt.



Abbildung 82: Links: Einbettform ($d = 30 \text{ mm}$); Rechts: Probenhalter.

Danach erfolgt das Anmischen des epoxidbasierten Einbettmittels, welches aus zwei Komponenten besteht:

1. Harzkomponente („Technovit EPOX RESIN“)
2. Härterkomponente („Technovit EPOX HARDENER FAST“)

Die Verpackungen der beiden Komponenten des verwendeten Einbettmittels sind in Abbildung 83 dargestellt.

Harz- und Härterkomponente werden im Massenverhältnis 2:1 in einem Pappbecher mittels Holzspatel angerührt. Für die verwendete Einbettform mit einem Durchmesser von 30 mm sind dafür 12 g Harz und 6 g Härter notwendig.

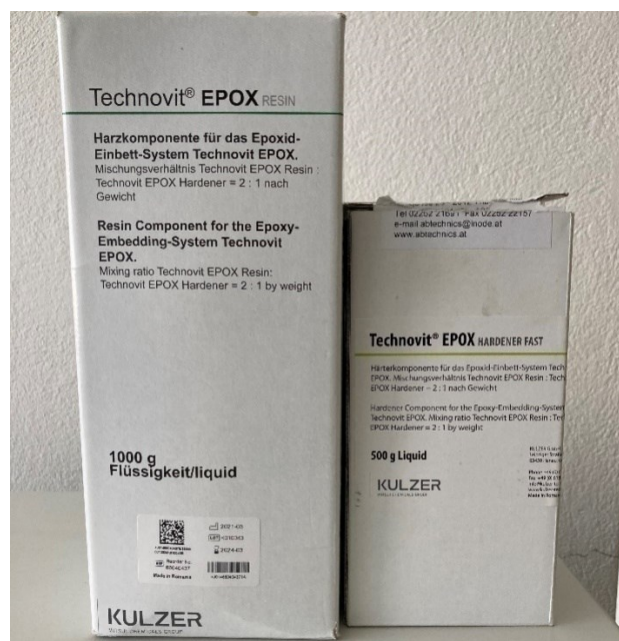


Abbildung 83: Komponenten des Einbettmittels Technovit EPOX.

Anschließend wird das Einbettmittel in die Form mit der zu präparierenden Zelle gegossen und zum Aushärten des Epoxidharzes 24 h auf einer festen, ebenen Unterlage stehen gelassen. Abbildung 84 zeigt eine in ausgehärtetem Epoxidharz eingebettete Zelle.

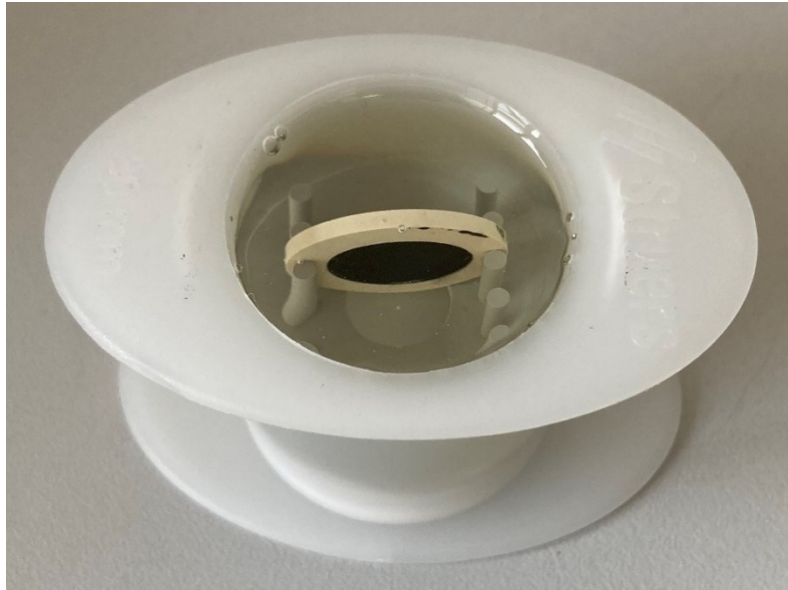


Abbildung 84: Eingebettete Zelle.

Nach dem vollständigen Aushärten des Epoxidharzes kann das Zellpräparat mit der uniaxialen Presse (Abbildung 44) aus der Einbettform gedrückt und mit der Säge ISOMET 1000 (Fa. Buehler) (Abbildung 85) unter Verwendung eines Diamantsägeblattes zerschnitten werden. Der Schneidprozess ist in Abbildung 86 dargestellt.



Abbildung 85: Säge „ISOMET 1000“ von Buehler.



Abbildung 86: Schneiden der eingebetteten Zelle.

Beim Durchschneiden des Präparates muss auf die richtige Schneidgeschwindigkeit geachtet werden. Bei zu kleinen Drehzahlen des Diamantsägeblattes bleibt dieses häufig im Präparat stecken. Abbildung 87 zeigt ein durch ein Diamantsägeblatt geteiltes Zellpräparat in unpoliertem Zustand.

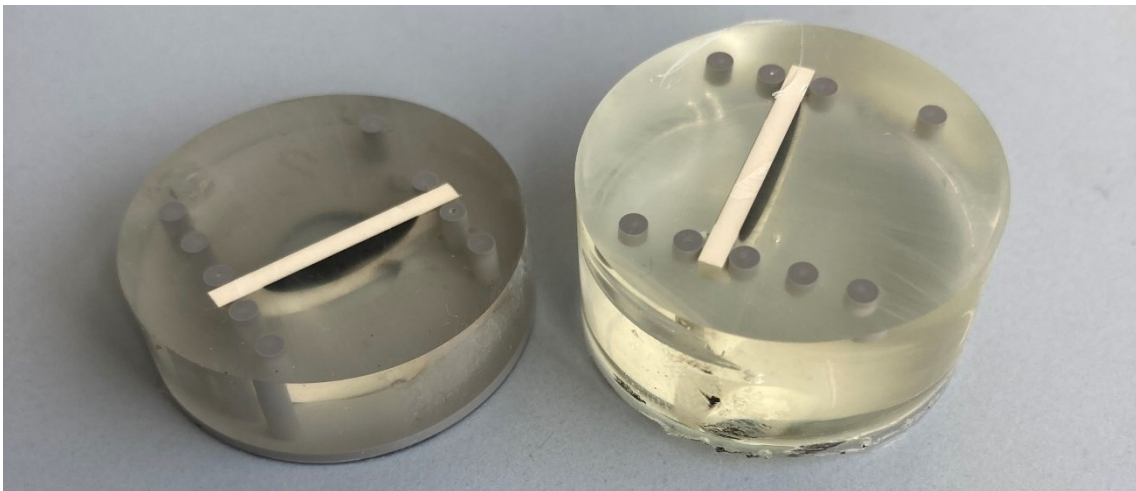


Abbildung 87: Durch Schneiden geteiltes Zellpräparat.

Für die weitere Präparation der eingebetteten Zelle wird eine Hälfte des Zellpräparates mit dem Schleifpapier P1200 auf der Schleifmaschine „Beta Grinder Polisher“ (Abbildung 50) plan geschliffen und auf der Poliermaschine „Minimet Polisher“, (Abbildung 54) mit Diamantsuspensionen in der Korngrößenreihenfolge 9 μm , 3 μm und 1 μm für jeweils 90 min poliert. Nach dem erfolgten Schleifen wird die Präparathälfte mit einer Bohrmaschine (Fa. Dremel) zentral gebohrt, um es auf der Poliermaschine befestigen zu können. Zwischen den Polierschritten wird das Zellpräparat zur Reinigung in einem Ultraschallbad für 10 min in Ethanol beschallt, um Diamantpartikel und Abrieb nicht in den nächsten Polierschritt zu übertragen. Die Politur des Zellpräparates mit der 9 μm Diamantsuspension ist in Abbildung 88 festgehalten. Abbildung 88 gibt außerdem Aufschluss darüber, wo sich die Bohrung im Zellpräparat für optimale Polierergebnisse befinden sollte und wie der Einbau mit der Führungsstange der Poliermaschine funktioniert.

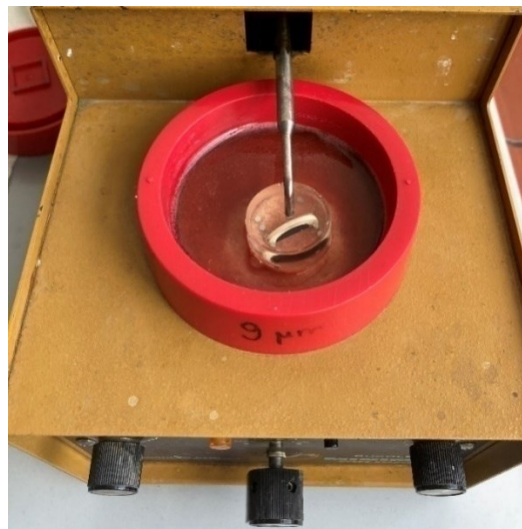


Abbildung 88: Polieren eines Zellpräparates mit Diamantsuspension (9 μm).

Zur elektrischen Kontaktierung des Präparates wird die Rückseite (gebohrte Seite) mit Silberpaste bestrichen und auf einem REM-Stiftprobenteller fixiert. Ausgehend von dem

Probenteller wird eine Spur aus Silberpaste zum freiliegenden Schliff gezogen. Um die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen, wird mit einem Sputtergerät (MED 020, Fa. Bal-Tec) eine Goldschicht mit einer Schichtdicke von ca. 1 nm auf dem Präparat abgeschieden. Für das Sputtern wird das Präparat auf einem Probenhalter in das Sputtergerät gestellt und die Sputterkammer bis zu einem Unterdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Anschließend wird die Kammer mit Argon bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar gefüllt und ein Ar-Plasma gezündet, welches Au-Atome aus einem Au-Target (Platte aus hochreinem Gold) schlägt. Die Goldatome lagern sich am Präparat ab und bauen eine Goldschicht bis zu der gewünschten Schichtdicke auf. Abbildung 89 zeigt eine für weitere REM-Untersuchungen fertig präparierte symmetrische Festoxid-Zelle.

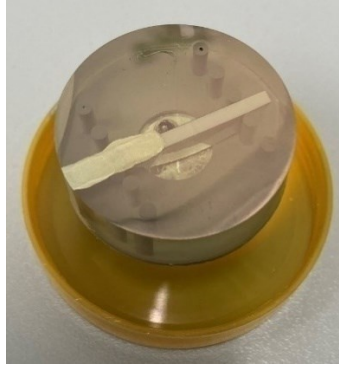


Abbildung 89: Fertiges Zellpräparat zur Untersuchung im REM.

Nach den genannten Präparationsschritten ist die Probe bereit für Mikrostruktur- und Morphologieuntersuchungen im REM.

3.8 Aufnahme von I/U-Kennlinien einer Vollzelle

Wie bei der Aufnahme von Impedanzspektren symmetrischer Festoxid-Zellen wird bei Strom-/Spannungsmessungen mit Vollzellen ProboStat verwendet. Als Messprogramm fungiert „WinDeta“ auf einem Rechner, welcher über zwei Messgeräte (Alpha-A Frequency Analyzer und Electrochemical Interface Pot/Gal 15 V/10 A, Fa. Novocontrol) an den ProboStat angeschlossen ist. Über frei definierbare Stromprofile können von der in den ProboStat eingebauten SOC I/U-Kennlinien sowohl im SOFC- als auch im SOEC-Betrieb aufgenommen werden. Im folgenden Abschnitt wird auf den Zusammenbau des ProboStat, den verwendeten Prüfstand und die Vorgehensweise bei den Messungen eingegangen.

3.8.1 Zusammenbau des ProboStat

Für die Performancemessungen der in dieser Masterarbeit angefertigten Vollzelle wurde ein ProboStat mit einem Grundkörper wie in Abbildung 90 verwendet („heated base unit“).



Abbildung 90: Grundkörper des verwendeten ProboStat zur Aufnahme von I/U-Kennlinien [109, 120].

Der obere Teil des ProboStat („Top Box“) verfügt über Gasein- und -auslässe mit Klemmringverschraubungen zur Versorgung des ProboStat mit gasförmigen Reaktanten bzw. zur Abfuhr gasförmiger Reaktionsprodukte aus dem ProboStat. Dieser Teil des ProboStat kann beheizt werden, wobei der Spalt zwischen der „Top Box“ und der „Bottom Box“ den Wärmeübergang zwischen den beiden Grundkörperteilen reduziert. In die „Bottom Box“ sind temperaturempfindliche Bauteile wie z.B. Stecker für Thermoelemente und elektrische Anschlüsse integriert. Verwendet werden für die nachfolgend beschriebenen Messungen drei Diagnose-Thermoelemente (K-Typ, grün) zur Überwachung der Temperatur in der „Top-Box“ sowie das Proben-Thermoelement (S-Typ, orange). Die Temperaturen werden über das LabView-Programm „Thermocouple-Logger“ über die gesamte Messdauer aufgezeichnet. Für die interne Heizung der „Top Box“ dient ein DVC-Anschluss, welcher mit einem Netzteil verbunden wird. Der in

Abbildung 90 markierte Halsbereich des ProboStat teilt sich in einen inneren und äußeren Gasraum auf (Abbildung 91). Die beiden Gasräume dienen zur Zu- und Ableitung der Reaktanten und Reaktionsprodukte. Die beiden Gasräume sollten möglichst gut gegeneinander abgedichtet sein, damit keine Vermischung der zu- und abgeführten Gase zustande kommt [109, 120, 121]. Im Gegensatz zum ProboStat, welcher bei der Vermessung von Vollzellen zum Einsatz kommt ist beim verwendeten Setup für die Charakterisierung von symmetrischen Festoxid-Zellen keine Trennung der Gasräume erforderlich, da die Atmosphäre auf beiden Seiten gleich ist.

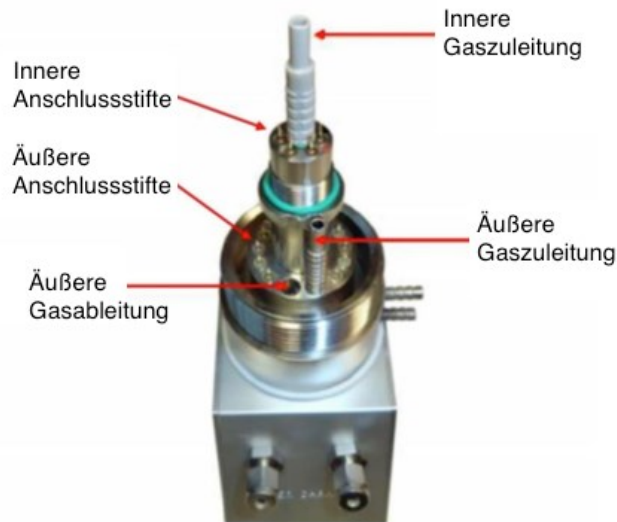


Abbildung 91: Sockelbereich des ProboStat [109, 120].

In den beiden Gasräumen befinden sich außerdem die Anschlüsse für die Elektroden und Thermoelemente. Bei der Vermessung einer Vollzelle kann im inneren Raum an die Kontakte 1 und 2 ein Thermoelement für die Messung der Temperatur im Gasinnenraum angeschlossen werden. Die Anschlüsse 3 und 4 werden für die Kontaktierung der Zelle im Gasinnenraum über eine Nickelelektrode verwendet [109]. Die Nickelelektrode ist mit der Ni-Cermetelektrode (SOFC-Anode bzw. SOEC-Kathode) der eingebauten SOC kontaktiert.

Im äußeren Gasraum wird an die Anschlüsse 6 und 8 ein Goldnetz zur Kontaktierung der LNCO282-Luftelektrode (SOFC-Kathode bzw. SOEC-Anode) angeschlossen. Für die Aufzeichnung der Temperatur in nächster Nähe zur eingebauten SOC ein Thermoelement an die Anschlüsse 11 und 12 angeschlossen. Die Nummerierung der Anschlüsse im inneren und äußeren Gasraum kann dem Anschlussschema in Abbildung 72 entnommen werden.

Der Einbau einer SOC-Vollzelle in den ProboStat läuft in großen Teilen ähnlich wie der bereits beschriebene Einbau einer symmetrischen Zelle ab. Der innere Gasraum des ProboStat mit integrierter Gasversorgung und der Nickel-Kontaktelektrode war für die Vermessung der für diese Arbeit vorgesehenen Vollzelle bereits vollständig zusammengebaut. Zur Abdichtung der beiden Gasräume wird eine Golddichtung verwendet, welche auf das Stützrohr gelegt und mit Superkleber gegen Verrutschen gesichert wird. Abbildung 92 zeigt das innere Stützrohr mit Innenelektrode und fixierter Golddichtung.

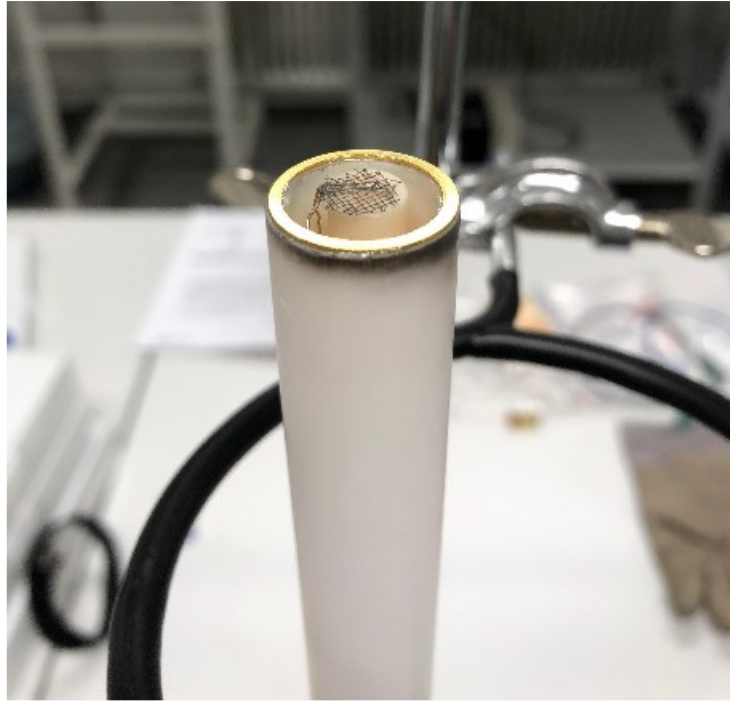


Abbildung 92: Inneres Stützrohr mit Golddichtung [109].

Im Anschluss wird die Vollzelle mit Superkleber auf das Au-Netz des äußeren Gasraumes geklebt. Nach dem vollständigen Trocknen des Klebers wird das Goldnetz inklusive der darauf klebenden Vollzelle mit der Nickel-Cermet-Seite auf die Nickelelektrode des inneren Gasraumes gelegt und mit den Anschlüssen verbunden. Abbildung 93 zeigt die auf dem Au-Netz klebende Vollzelle.

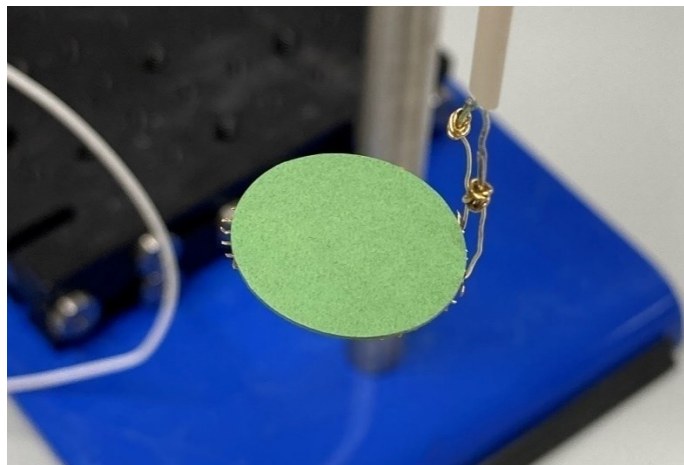


Abbildung 93: Au-Netz mit darauf klebender Vollzelle.

Im Anschluss daran wird die Zelle mit den Elektroden mit einem Spanndreieck und den vorgesehenen Federn verspannt. Danach werden das Thermoelement und die Gassteigleitung für die Versorgung des äußeren Gasraumes installiert und das Hüllrohr über den Aufbau gestülpt. Damit ist der ProboStat bereit für den Einbau in den Prüfstand. Damit es im SOEC-Betrieb, bei welchem der Zelle im ProboStat ein $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ -Gemisch zugeführt wird, zu keiner Kondensation des Wasserdampfes kommt, muss um das Hüllrohr sowie am Halsbereich des ProboStat eine passive thermische Isolierung angebracht werden. Die Isolierung des Hüllrohres erfolgt mit einer Isoliermanschette aus

Glaswolle und Aluminiumfolie. Der Halsbereich wird zur Eindämmung von Wärmeverlusten mit einer Isolierschnur umwickelt (Abbildung 94).



Abbildung 94: Thermisch isolierter ProboStat.

3.8.2 Einbau des ProboStat in den Prüfstand und Messablauf

Der ProboStat wird auf eine Laborhebebühne gestellt und der obere, unisolierte Teil der Apparatur wird in die Öffnung des Elektroofens geschoben. Die Ofenkammer kann anschließend geschlossen werden. Die Öffnung auf Oberseite des Elektroofens wird mit einem Verschlusspfropfen verschlossen. Die Laborhebebühne wird auf eine Höhe von 175 mm eingestellt, um die Abweichung zwischen Proben- und Regelthermoelement gering zu halten. Im Anschluss daran werden die Gasleitungen angeschlossen. Die Ableitung der Reaktionsprodukte erfolgt über Kunststoffschläuche, welche in Messzylinder mit Wasser eintauchen. Auf die richtige Verkabelung mit den Novocontrol-Messgeräten ist zu achten. Befindet sich die Luftseite im äußeren Gasraum (wie in dieser Arbeit) erfolgt die Kontaktierung der Novocontrol-Messgeräte nach dem Schema für die Vermessung von symmetrischen Festoxid-Zellen wie in Tabelle 15. Liegt die Luftseite im inneren Gasraum wird nach dem vorliegenden Schema in Tabelle 16 kontaktiert [109].

Tabelle 16: Tabelle 15: Anschlussplan für den ProboStat zur Verbindung mit den Messgeräten; Luftseite im inneren Gasraum.

Anschluss am ProboStat	Kabelanschluss Messgerät
13-HV	-
15-HC	-
4-ILV	RE-
3-ILC	RE+
8-LV	WE
6-LC	CE

Zur Einstellung der Gasgemische auf der Brenngasseite wurde ein HumiStat verwendet, welcher über einen Heizschlauch mit dem ProboStat verbunden ist. In Abbildung 95 ist der Prüfstand dargestellt.



Abbildung 95: Prüfstand für die Aufnahme von I/U-Kennlinien.

Schließlich wird der Elektroofen auf 1000 °C mit einer Heizrate von 2 K/min erwärmt, um die Golddichtung am inneren Stützrohr zu erweichen und eine ausreichende Abdichtung der beiden Gasräume zu erreichen. Die Brenngasseite wird während des Aufheizvorganges mit Ar gespült, um darin befindliche Restluft auszutreiben. Bei Erreichen einer Ofentemperatur von 1000 °C erfolgt eine optische Dichteüberprüfung

der beiden Gasräume. Dabei werden die in die Messzylinder ragenden Kunststoffschläuche jeweils gleich weit in Wasser getaucht. Der zuvor aufgedrehte luftseitige Gasstrom wird gestoppt. Bei vollständiger Dichtheit zwischen den beiden Gasräumen sollten demnach nur noch Gasblasen bei der auslassseitigen Öffnung der Brennstoffseite erkennbar sein. Nach der Überprüfung der Dichtheit des einen Gasraumes wird der Prozess analog für den zweiten Gasraum wiederholt [109]. Ist die Dichtigkeit zufriedenstellend, kann mit der Reduktion der Ni-Cermetelektrode begonnen werden.

Nach der Einstellung der gewünschten Messtemperatur von 800 °C im Elektroofen wird für die Reduktion der Ni-Cermetelektrode brennstoffseitig ein Ar/H₂-Gemisch zugeführt, wobei der H₂-Anteil schrittweise erhöht wurde. Eine sofortige Reduktion mit einem 100 vol% H₂-Gas kann vor allem bei brenngasgestützten Zellen zu einem Zellbruch führen, da die Reduktion von NiO zu Ni mit einer starken Schrumpfung verbunden ist. Die Zusammensetzungen der verwendeten Gasgemische unter schrittweiser Erhöhung des H₂-Anteiles können der Arbeit von Paul Binderbauer [109] entnommen werden. Sobald die Brenngaselektrode leitfähig wird, kann einen Anstieg der Zellspannung beobachtet werden. Der H₂-Anteil im zugeführten Gasgemisch wird dann erhöht, wenn die Zellspannung über einige Zeit stabil ist. Insgesamt nimmt der Reduktionsprozess eine Dauer von 2-3 h in Anspruch [109]. Nach der Zellreduktion kann mit den I/U-Messungen im SOFC-Betrieb begonnen werden.

Die für diese Arbeit hergestellte Vollzelle wurde im SOEC-Betrieb kathodenseitig (d.h. brenngasseitig) mit Gasgemischen der Zusammensetzung 50 vol% H₂/50 vol% H₂O und 30 vol% H₂/70 vol% H₂O beaufschlagt. Der Volumenstrom der H₂/H₂O-Gasgemische betrug für alle Messungen 60 ml/min. Sämtliche Messungen im SOFC-Betrieb wurden mit einem Brenngas aus 100 vol% H₂ unter einem Volumenstrom von 20-80 ml/min durchgeführt. Das an der Lufterlektrode zugeführte Gasgemisch hatte sowohl im SOFC- als auch im SOEC-Modus bei allen Messungen die Zusammensetzung 20 vol% O₂/80 vol% Ar. Die Volumenströme betragen 40 ml/min bzw. 90 ml/min.

Eine detailliertere Beschreibung zur elektrochemischen Vermessung von Vollzellen bzw. zum Aufbau und der Funktionsweise des Laborprüfstandes findet sich in der Arbeit von Paul Binderbauer [109].

4 Ergebnisse

4.1 XRD-Analyse des synthetisierten Pulvers

Um die Phasenreinheit des synthetisierten LNCO282-Pulvers zu analysieren, wurde mit den XRD-Daten eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt.³ Abbildung 96 zeigt das Beugungsbild des Pulvers, wobei die gemessenen Intensitäten gegen den Winkel 2θ aufgetragen wurde. Die hellroten Kreuze repräsentieren die Daten aus der XRD-Analyse, die dunkelrote Linie beschreibt die Fitkurve unter Annahme der Raumgruppe *Fmmm*. Die Differenzkurve ist als schwarze Linie im unteren Bereich des XRD-Diagrammes dargestellt.

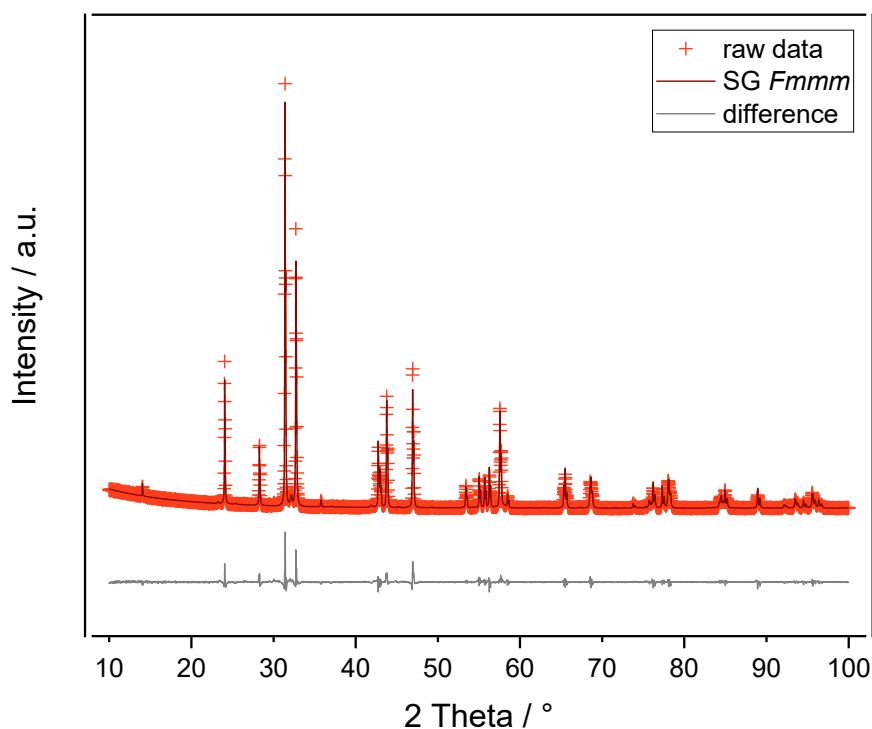


Abbildung 96: Beugungsbild des synthetisierten LNCO282-Pulvers.

Vor allem im Bereich von $2\theta \approx 30^\circ$ zeigt sich ein deutlicher Peak in der Differenzlinie, welcher darauf hinweist, dass das synthetisierte Pulver neben LNCO282 noch mindestens eine weitere Phase enthält.

Die weitere Auswertung zeigt, dass das untersuchte Pulver aus 94,5 m% $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ und 5,5 m% $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, eine RP-Phase höherer Ordnung, besteht. In Abbildung 97 sind die XRD-Daten des synthetisierten Pulvers mit jenen von reinem $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ sowie reinem $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ gegenübergestellt.

³ Rietveld-Verfeinerung wurde von Dipl. Ing. Sarah Eisbacher-Lubensky am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

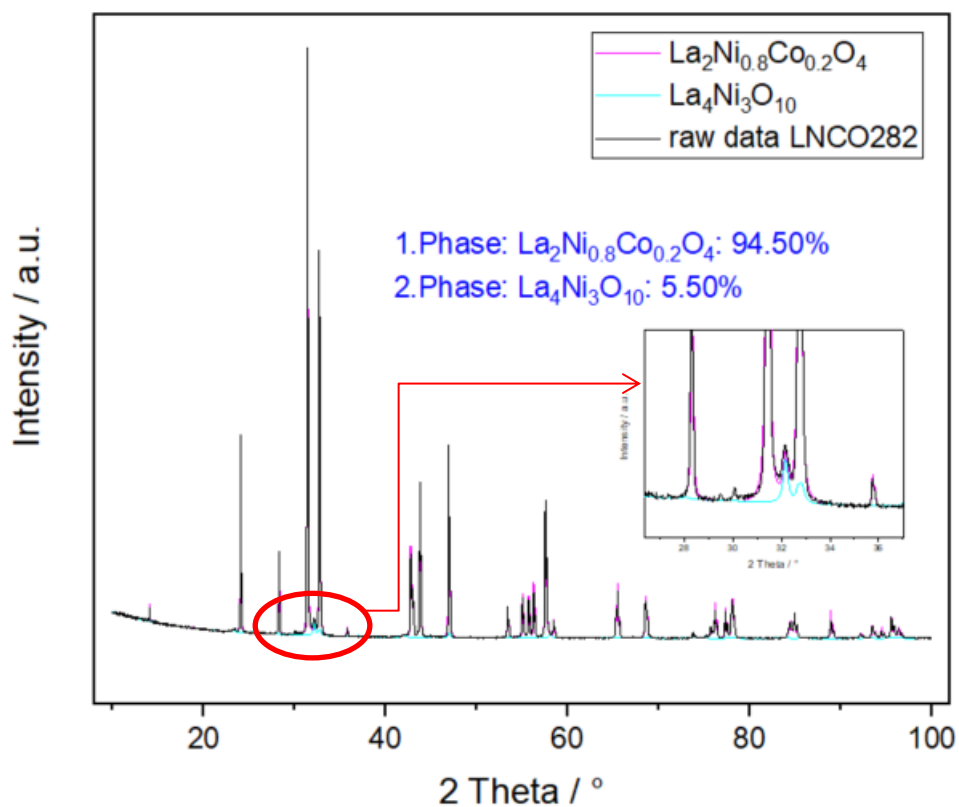


Abbildung 97: Gegenüberstellung der XRD-Daten des synthetisierten Pulvers mit XRD-Daten von reinem $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ / $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Für die Identifizierung der Phasen wurden die Software „Sleve+“ sowie die kristallografische Datenbank „PDF-4+“ (ICDD) verwendet. Die in Abbildung 98 dargestellte Kristallstruktur wurde mit der Software TOPAS („Bruker AXS“) im Zuge der Rietveld-Verfeinerung ermittelt und mit Vesta gezeichnet. La-Atome sind grün, O-Atome blau und Ni- bzw. Co-Atome rot dargestellt. Die Oktaeder stellen die Ni/Co-O Koordinationspolyeder dar.

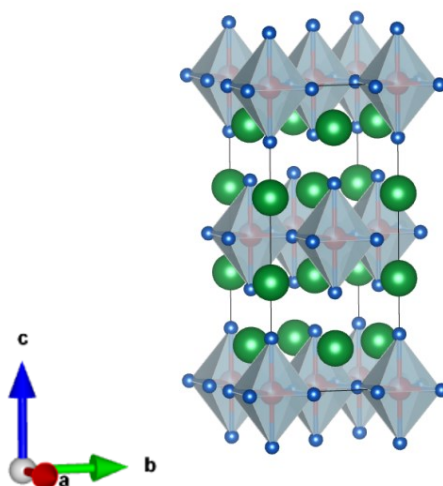


Abbildung 98: 3D-Modell der K_2NiF_4 -Kristallstruktur von LNC0282.

Die verwendeten XRD-Messparameter werden in Kapitel 3.1.2 behandelt. Obwohl es sich beim synthetisierten Pulver nicht um einphasiges LNCO282 handelt, wird aufgrund des geringen Anteils an Zweitphase ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) das Gemisch im weiteren Verlauf als LNCO282-Pulver bezeichnet.

4.2 Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilung

Die mittels Laserbeugung bestimmte Korngrößenverteilung wird im Folgenden durch die 10 %, 50 % und 90 %-Quantile (d_{10} , d_{50} bzw. d_{90}) sowie deren Standardabweichung σ charakterisiert. Der Wert d_x sagt aus, dass x vol% der Pulverpartikel kleiner als der angegebene Durchmesser d sind.

Die Korngrößenverteilung des LNCO282-Pulvers wurde im Zuge des Aufmahlens zu verschiedenen Zeiten bestimmt:

- (1) ungemahlen (PSA-Messungen #5114-#5118)
- (2) 0,5 h gemahlen (PSA-Messungen #5119-#5122)
- (3) 1 h gemahlen (PSA-Messungen #5123-#5127)
- (4) 1,5 h gemahlen (PSA-Messungen #5128-#5132)
- (5) 3 h gemahlen (PSA-Messungen #5133-#5137)

Mit der Messsoftware können die Ergebnisse grafisch dargestellt werden. Bei den Diagrammen werden sowohl die Dichtekurven als auch die kumulativen Werte in vol% (q_3 bzw. Q_3) gegen den Partikelgrößendurchmesser in μm aufgetragen. Abbildung 99 zeigt die Ergebnisse sämtlicher Messungen, wobei die eingetragenen Messnummern 1-5 den oben angeführten Mahldauern entsprechen. Messung #5138 wurde in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt. Die Korngrößenverteilungen des Pulvers waren durchgehend monomodal, da in den Dichtekurven jeweils nur ein Peak auftritt.

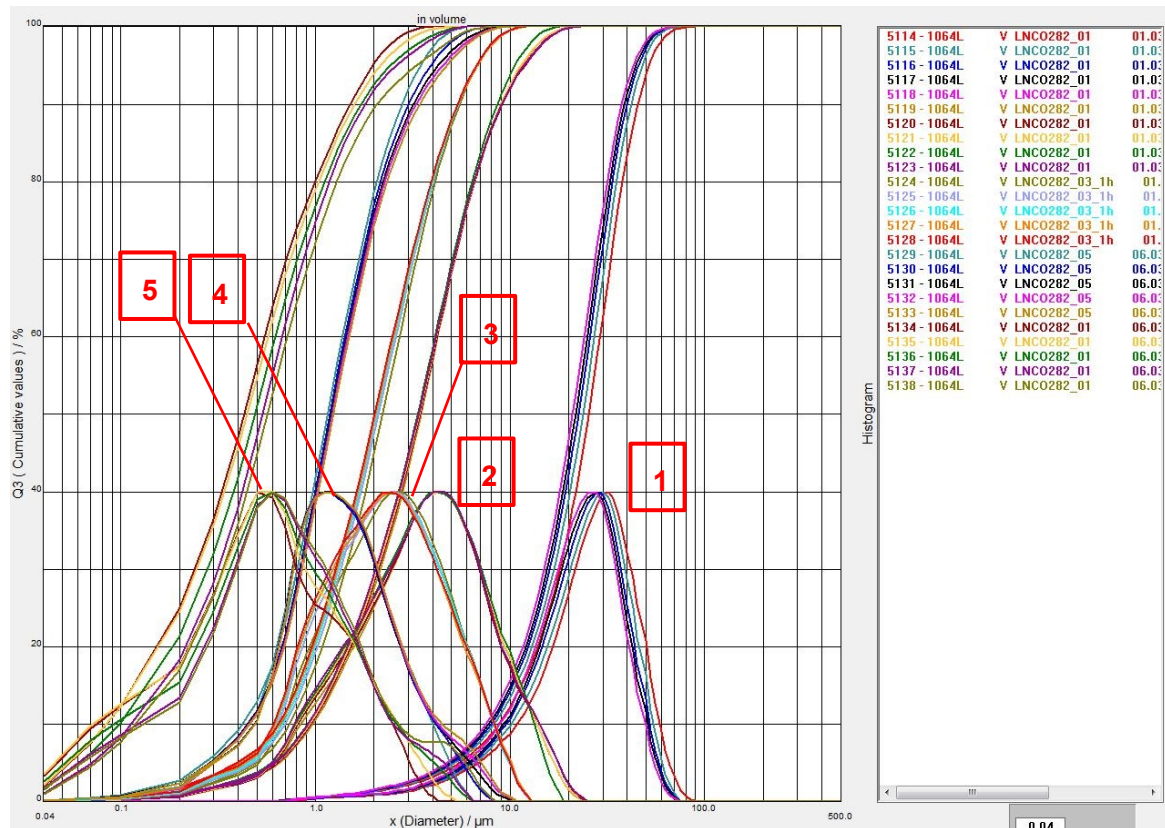


Abbildung 99: Kumulative Werte in % gegen den Partikelgrößendurchmesser d in μm .

Bi- oder multimodale Korngrößenverteilungen können bei Pulvern direkt nach der Synthese auftreten, werden aber beim Mahlen in aller Regel monomodal. Multimodale Verteilungen bei gemahlten Pulvern können durch Agglomeration der Primärpartikel verursacht werden, eine externe Ultraschallbehandlung der Suspension direkt vor der Messung kann durch Zertrümmerung der Agglomerate eine Verbesserung bringen.

LNCO282-ungemahlen

Für das ungemahlene Pulver direkt nach der Synthese konnten die in Tabelle 17 angegebenen mittleren Partikeldurchmesser d_x ($x = 10, 50, 90$) mit den zugehörigen Standardabweichungen σ bestimmt werden. In Abbildung 100 sind die in Tabelle 17 angegebenen Werte grafisch aufbereitet.

Tabelle 17: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den ungemahlten Zustand.

LNCO282-ungemahlen			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
	[μm]	[μm]	[μm]
Mittelwert des Durchmessers d_x	8,038	22,858	40,860
Standardabweichung σ	0,477	1,699	3,073

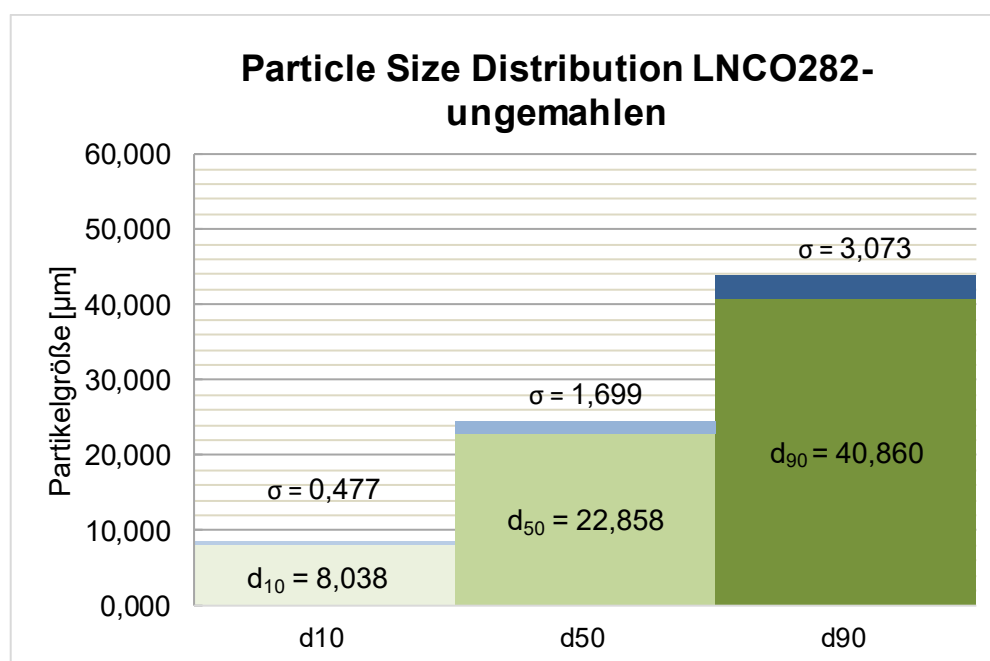


Abbildung 100: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ für den ungemahlten Zustand.

LNCO282-0,5 h gemahlen

Für das auf der Rollbank für eine halbe Stunde gemahlene Pulver konnten die in Tabelle 18 angegebenen mittleren Partikeldurchmesser d_x ($x = 10, 50, 90$) mit den zugehörigen Standardabweichungen σ bestimmt werden. In Abbildung 101 sind die in Tabelle 18 angegebenen Werte grafisch aufbereitet.

Tabelle 18: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 0,5 h Mahlen.

LNCO282-0,5 h gemahlen			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
	[μm]	[μm]	[μm]
Mittelwert des Durchmessers d_x	0,937	3,415	8,906
Standardabweichung σ	0,019	0,049	0,201

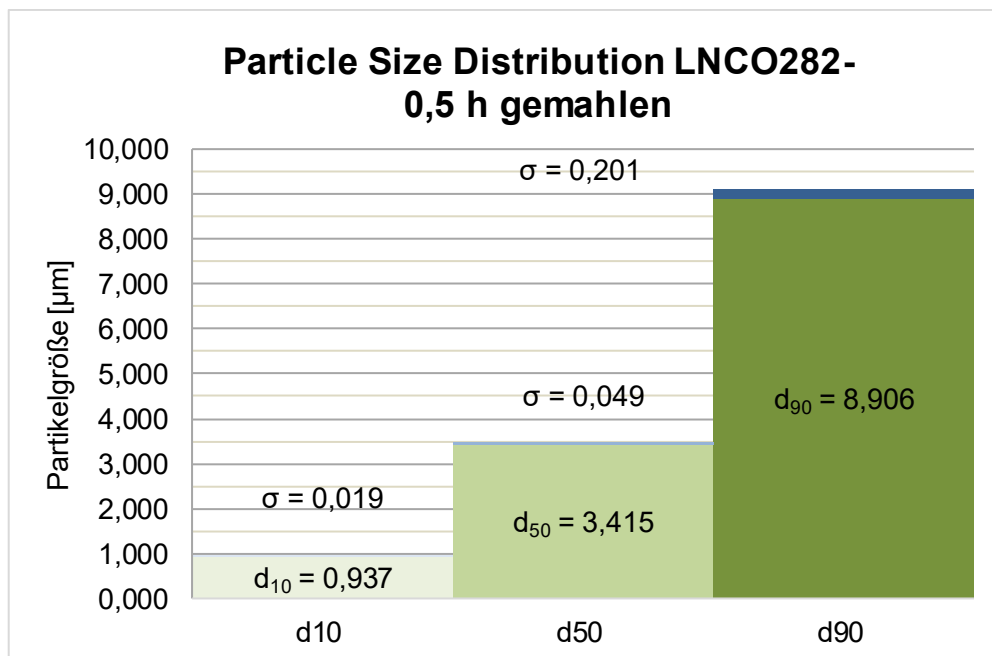


Abbildung 101: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 0,5 h Mahlen.

LNCO282-1 h gemahlen

Für das auf der Rollbank für insgesamt eine Stunde gemahlene Pulver konnten die in Tabelle 19 angegebenen mittleren Partikeldurchmesser d_x ($x = 10, 50, 90$) mit den zugehörigen Standardabweichungen σ bestimmt werden. In Abbildung 102 sind die in Tabelle 19 angegebenen Werte grafisch aufbereitet.

Tabelle 19: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 1 h Mahlen.

LNCO282-1 h gemahlen			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
	[μm]	[μm]	[μm]
Mittelwert des Durchmessers d_x	0,689	2,109	5,427
Standardabweichung σ	0,030	0,066	0,046

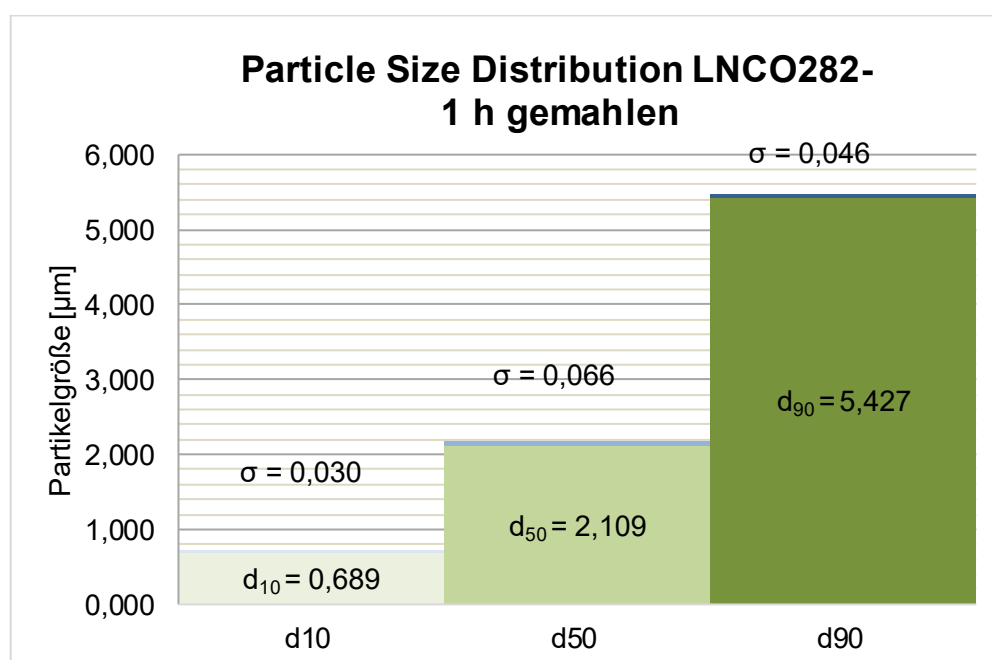


Abbildung 102: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 1 h Mahlen.

LNCO282-1,5 gemahlen

Nach einer Gesamtmahldauer von 1,5 h konnten die in Tabelle 20 angegebenen mittleren Partikeldurchmesser d_x ($x = 10, 50, 90$) mit den zugehörigen Standardabweichungen σ bestimmt werden. In Abbildung 103 sind die in Tabelle 20 angegebenen Werte grafisch aufbereitet.

Tabelle 20: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 1,5 h Mahlen.

LNCO282-1,5 h gemahlen			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
	[μm]	[μm]	[μm]
Mittelwert des Durchmessers d_x	0,441	1,191	3,062
Standardabweichung σ	0,014	0,025	0,191

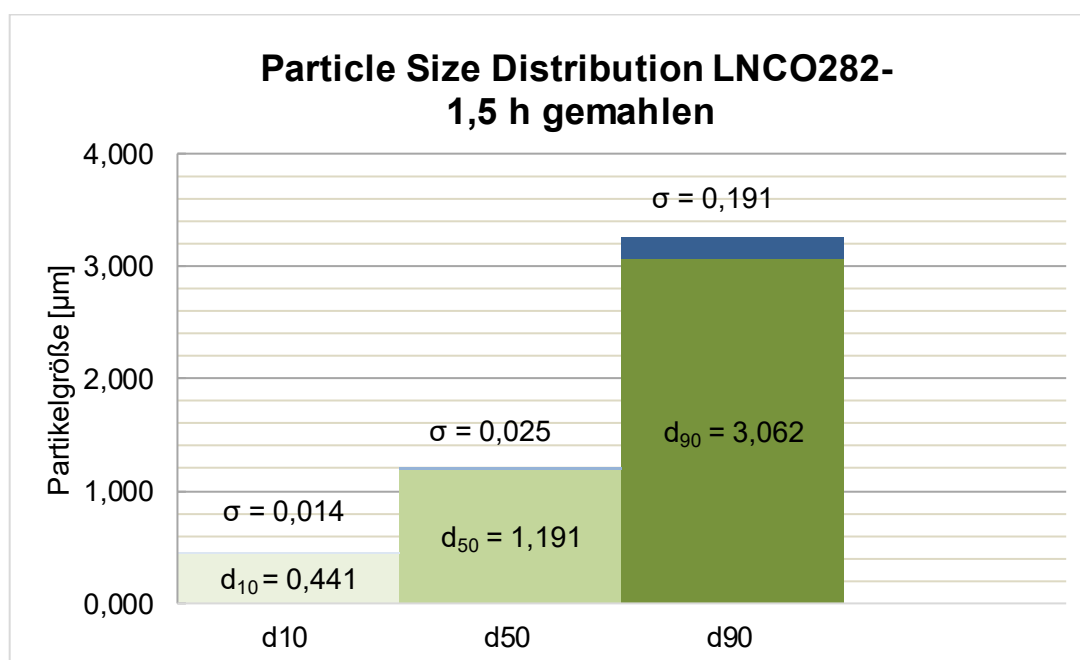


Abbildung 103: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 1,5 h Mahlen.

LNCO282-3 h gemahlen

Nach weiteren 1,5 h auf der Rollbank, also einer Gesamtmahldauer von 3 h, war der Mahlprozess des Pulvers abgeschlossen. In Tabelle 21 werden die mittleren Partikeldurchmesser d_x ($x = 10, 50, 90$) mit den zugehörigen Standardabweichungen σ für das für 3 h gemahlene Pulver präsentiert. In Abbildung 104 sind die Ergebnisse grafisch aufbereitet.

Tabelle 21: Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} , d_{90} und zugehörige Standardabweichungen σ für den Zustand nach 3 h Mahlen.

LNCO282-3 h gemahlen			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
	[μm]	[μm]	[μm]
Mittelwert des Durchmessers d_x	0,095	0,474	1,648
Standardabweichung σ	0,012	0,040	0,108

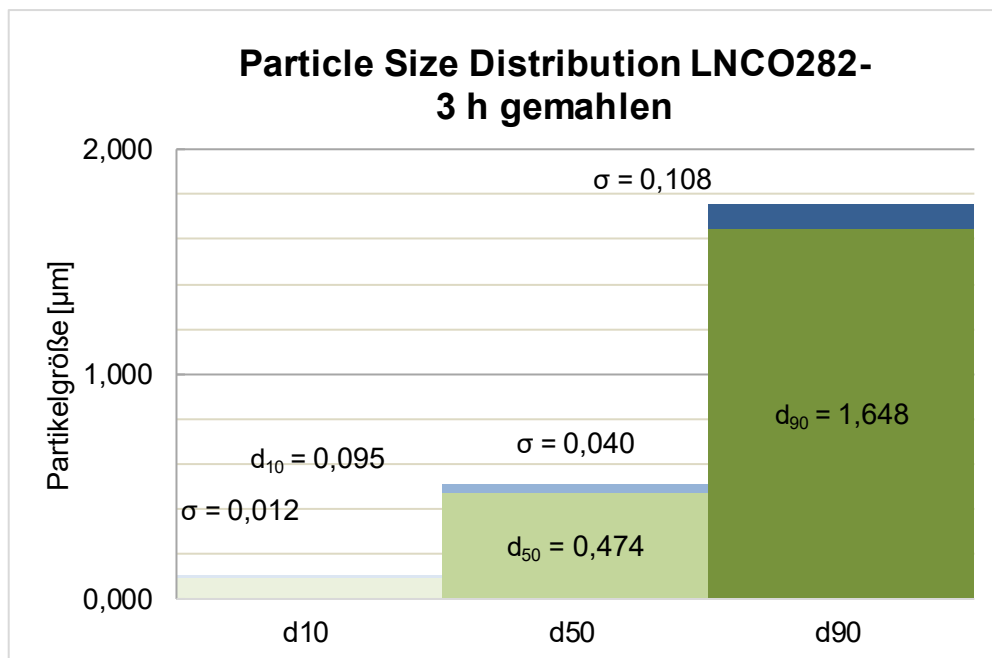


Abbildung 104: Grafische Darstellung der Partikeldurchmesser d_{10} , d_{50} und d_{90} sowie der Standardabweichungen σ nach 3 h Mahlen.

Abbildung 105 stellt den gemessenen Partikeldurchmesser d_{50} über die Mahldauer dar. Bei dieser Gegenüberstellung kann beobachtet werden, dass der gemessene d_{50} -Wert nach ersten Mahlschritt (0,5 h) eine sehr starke Abnahme erfährt. Dieser Umstand kann darauf zurückgeführt werden, dass im ersten Mahlschritt vermutlich schwache Pulveragglomerate zerstört werden, wodurch das erstmalige Mahlen mehr der Homogenisierung des Pulvers bzw. der Zerstörung von Agglomeraten als dem eigentlichen Zerkleinern des Pulvers dient.

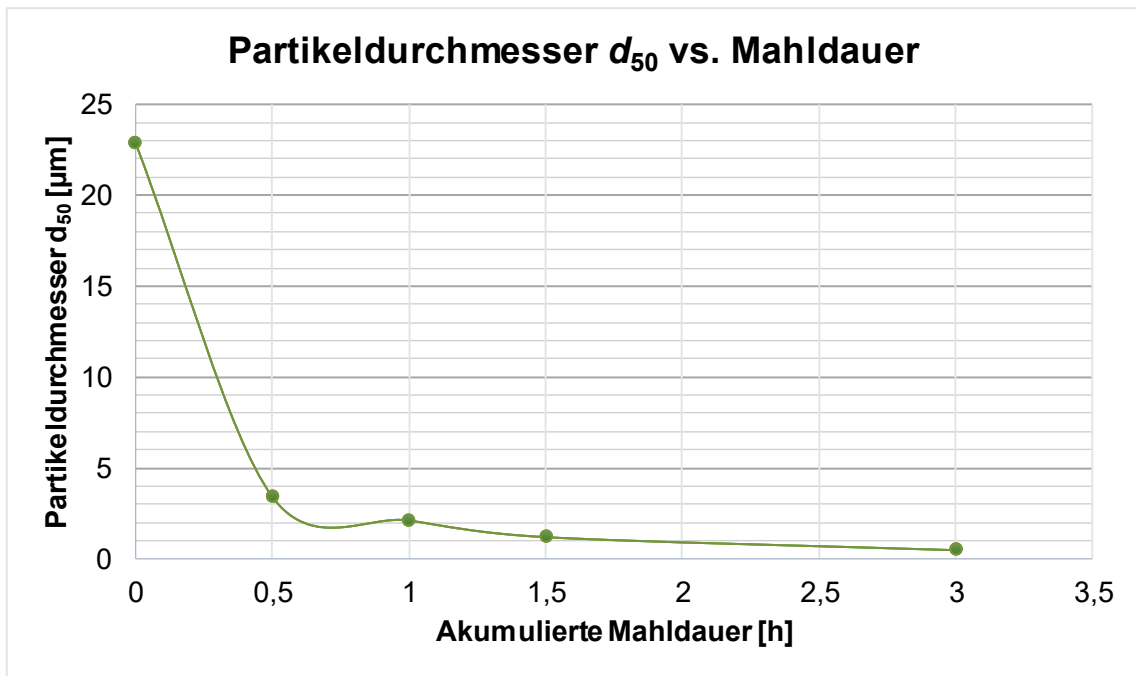


Abbildung 105: Partikeldurchmesser d_{50} über die Mahldauer.

Es ist aufgrund des dargestellten Zusammenhanges in Abbildung 105 also davon auszugehen, dass die eigentliche Zerkleinerung des Pulvers und die damit verbundene Abnahme des Durchmessers d_{50} erst ab dem zweiten Mahlschritt (0,5 h) erfolgt. Abbildung 106 gibt die logarithmierten d_{50} -Werte nach dem ersten Mahlschritt über die akkumulierte Mahldauer in Stunden wieder. Durch das Einfügen der Trendlinie konnte festgestellt werden, dass der eigentliche Mahlprozess in guter Näherung dem abgebildeten exponentiellen Zusammenhang in Abbildung 106 folgt.

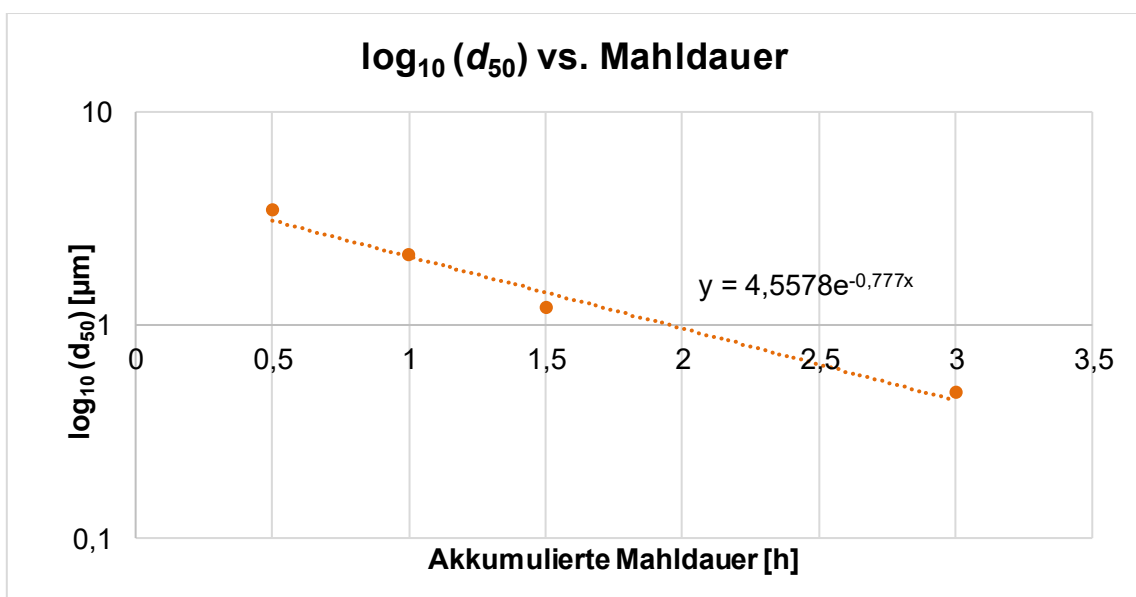


Abbildung 106: $\log_{10}(d_{50})$ aufgetragen über die akkumulierte Mahldauer.

Mahlprozesse können sich je nach Verfahren und Mahlgut voneinander unterscheiden. Es soll angemerkt werden, dass der beschriebene Zusammenhang ausschließlich für den in dieser Arbeit verwendeten Mahlprozess (d.h. langsamdrehende Kugelmühle) Gültigkeit hat.

4.3 Ergebnisse der Dichtebestimmung von GDC-Elektrolytsubstraten

Von sechs für diese Masterarbeit hergestellten GDC-Substraten, welche auf zwei unterschiedliche Arten verdichtet wurden, erfolgte die Bestimmung der Gründichte und der Dichte im gesinterten Zustand über die beschriebenen geometrische bzw. über die Archimedes-Methode. In Tabelle 22 sind die geometrischen Abmessungen von drei ausschließlich uniaxial gepressten GDC-Substraten sowie ihre Gründichte/relative Gründichte angegeben. Für die Berechnung der Gründichte wurde eine theoretische Dichte von $6,8291 \text{ g/cm}^3$ ⁴ angenommen.

Tabelle 22: Geometrisch bestimmte Gründichten für uniaxial gepresste ($2 \text{ t} \pm 40 \text{ MPa}$) GDC-Substrate.

Uniaxial gepresste GDC-Substrate ($2 \text{ t} \pm 40 \text{ MPa}$), ungesintert							
Substrat Nr.	d	h	A	V	m	Gründichte ρ_{GDC}	Relative Dichte ρ_{rel}
[-]	[cm]	[cm]	[cm ²]	[cm ³]	[g]	[g/cm ³]	[%]
1	2,5000	0,2645	4,9087	1,2984	4,4872	3,4526	50,56
2	2,5000	0,2535	4,9087	1,2763	4,4983	3,5246	51,61
3	2,5000	0,2600	4,9087	1,2763	4,4876	3,5162	51,49

Nach dem Sintern wurde die Dichte der Substrate erneut geometrisch bestimmt. Die Ergebnisse der Dichtebestimmung für die gesinterten GDC-Substrate Nr. 1-3 sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Geometrisch bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial gepresste ($2 \text{ t} \pm 40 \text{ MPa}$) und gesinterte GDC-Substrate.

Uniaxial gepresste GDC-Substrate ($2 \text{ t} \pm 40 \text{ MPa}$), gesintert							
Substrat Nr.	d	h	A	V	m	Sinterdichte ρ_{GDC}	Relative Dichte ρ_{rel}
[-]	[cm]	[cm]	[cm ²]	[cm ³]	[g]	[g/cm ³]	[%]
1	1,9400	0,2143	2,9559	0,6335	4,4280	6,9902	102,36
2	1,9500	0,2122	2,9865	0,6336	4,4252	6,9841	102,27
3	1,9900	0,2085	3,1103	0,6485	4,4395	6,8419	100,19

⁴ Analysereport GDC vom 13.04.2022-Ultrapyknometer 1000 Version 2.4

Für alle mit 2 t (40 MPa) uniaxial gepressten GDC-Substrate konnte eine relative Gründichte $> 50 \%$ geometrisch nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Berechnung der relativen Dichte nach dem Sintern weisen auf eine Schwäche der geometrischen Dichtebestimmung hin. Alle drei GDC-Substrate würden demnach nach dem Sintern eine relative Dichte von $>100 \%$ aufweisen. Dieser Umstand ist physikalisch nicht möglich und ist vermutlich auf Fehler bei der Bestimmung von d und h zurückzuführen. Nichtsdestotrotz weist die relative Dichte im Bereich von 100% nach dem Sintern darauf hin, dass uniaxiales Pressen bei 2 t ausreichend ist, um dichte und rissfreie GDC-Substrate herzustellen.

In Tabelle 24 sind die Gründichte sowie relative Gründichte eines GDC-Substrates angegeben, welches uniaxial mit 2 t und isostatisch mit 240 MPa gepresst wurde.

Tabelle 24: Geometrisch bestimmte Gründichte und relative Gründichte für uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes GDC-Substrat.

Uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes GDC-Substrat, ungesintert							
Substrat Nr.	d	h	A	V	m	Gründichte ρ_{GDC}	Relative Dichte ρ_{rel}
[-]	[cm]	[cm]	[cm ²]	[cm ³]	[g]	[g/cm ³]	[%]
4	2,2900	0,2550	4,1187	1,0503	4,5016	4,8261	62,76

Das isostatische Nachpressen führt zu einer deutlichen Abnahme des Durchmessers d im Vergleich zu ausschließlich uniaxial verpressten Substraten. Das isostatische Pressen dient vorrangig dazu, radial auftretende Spannungen im Substrat zu minimieren und damit Radialrissen beim Sintern vorzubeugen. Die relative Gründichte liegt mit $62,76 \%$ deutlich über den relativen Gründichten der rein uniaxial gepressten Substrate. Trotz der höheren Gründichte konnte wie in Tabelle 25 angegeben, nach dem Sintern erstaunlicherweise eine mit $92,17 \%$ deutlich kleinere Dichte als bei rein uniaxial gepressten Substraten ermittelt werden.

Tabelle 25: Geometrisch bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes und gesintertes GDC-Substrat.

Uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes GDC-Substrat, gesintert							
Substrat Nr.	d	h	A	V	m	Sinterdichte ρ_{GDC}	Relative Dichte ρ_{rel}
[-]	[cm]	[cm]	[cm ²]	[cm ³]	[g]	[g/cm ³]	[%]
4	2,0000	0,2245	3,1416	0,7053	4,4395	6,2946	92,17

Da die geometrische Dichtebestimmung Messunsicherheiten durch Annahme idealer Zylindergeometrie der Substrate aufweist, wurde von zwei Substraten die Dichte im

gesinterten Zustand mit der Archimedes-Methode bestimmt. Die Gründichte ungesinteter Proben kann mit der Archimedes-Methode nicht bestimmt werden, da der Pressling beim Eintauchen in Wasser zerfallen würde. Tabelle 26 zeigt die Ergebnisse der Archimedes-Dichtebestimmung für ein GDC-Substrat, welches uniaxial und isostatisch gepresst wurde.

Tabelle 26: Mittels Archimedes-Methode bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes und gesintertes GDC-Substrat.

Uniaxial (2 t) und isostatisch (240 MPa) gepresstes GDC-Substrat, gesintert						
Substrat Nr.	m_L	m_w	T	ρ_w	ρ_{GDC}	Relative Dichte ρ_{rel}
[-]	[g]	[g]	[°C]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]
5	4,4470	3,7820	20,9	0,9980119	6,6739	97,73

Auch für ein rein mit 2 t uniaxial gepresstes GDC-Substrat wurde die Dichte über die Archimedes-Methode bestimmt. Die Ergebnisse dieser Dichtebestimmung sind in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Mittels Archimedes-Methode bestimmte Dichte und relative Dichte für uniaxial gepresstes (2 t) und gesintertes GDC-Substrat.

Uniaxial gepresstes GDC-Substrat (2 t), gesintert						
Substrat Nr.	m_L	m_w	T	ρ_w	ρ_{GDC}	Relative Dichte ρ_{rel}
[-]	[g]	[g]	[°C]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]
6	4,4480	3,8200	20,9	0,9980119	7,0672	103,51

Erstaunlicherweise liegt die relative Dichte für gesinterte GDC-Substrate sowohl bei der geometrischen Dichtebestimmung als auch bei der Dichtebestimmung über die Archimedes-Methode der rein uniaxial gepressten Substrate über der relativen Dichte der uniaxial/isostatisch verpressten Substrate. Aufgrund der größeren Gründichte von isostatisch nachgepressten Proben war ein umgekehrter Trend zu erwarten.

Auf Basis dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Einwaage von 4,5 g GDC-Pulver und der Verwendung eines Presswerkzeuges mit einem Durchmesser von $d = 2,5$ cm rissfreie Substrate mit ausreichender Dichte durch rein uniaxiales Pressen bei einem Druck von 40 MPa (2 t) hergestellt werden können. Zusätzliches isostatisches Pressen scheint keine Verbesserung bezüglich einer höheren Dichte sowie einer höheren mechanischen Stabilität der Substrate zu bringen.

4.4 Auswertung und Ergebnisse der Zelltests mit symmetrischen Festoxid-Zellen

In diesem Teil der Arbeit erfolgt die Darstellung und Diskussion der EIS-Ergebnisse der Zellen 01-08. Neben der elektrochemischen Charakterisierung wird außerdem auf den Ausbau der Zellen aus dem ProboStat sowie bei einigen Exemplaren auf ihre Mikrostruktur und Morphologie eingegangen. Dafür werden die angefertigten Post-Test-Aufnahmen der Zellen gezeigt, welche mit der Kamera, dem Lichtmikroskop sowie dem REM erstellt wurden.

Bevor die Ergebnisse der Zelltests im Detail diskutiert werden, wird die Auswertung der EIS-Daten beschrieben.

4.4.1 Auswertung der EIS-Daten

Die mit dem Programm „WinDETA“ aufgenommenen Impedanzspektren wurden in das Programm „WinFit“ eingespielt und gefittet. Als Basis für die Fits diente das in Abbildung 67 dargestellte ESB, wobei dieses je nach vorliegendem Spektrum aus 2-4 in Serie geschalteten $R||CPE$ -Gliedern sowie einem vorgeschaltetem Widerstand R_0 und der Induktivität L_0 besteht. Nach dem Einlesen der Daten in das Fitprogramm sowie der Festlegung des für die Fits notwendigen ESB wurden für alle Widerstände, die Induktivität sowie die CPE s Startwerte festgelegt. Für das CPE sind zwei Startwerte notwendig. Zum einen ein Wert für Q und zum anderen der Exponent n . Die theoretischen Details dazu wurden bereits in Kapitel 3.6.1 ausgeführt. Liegen Startwerte für die einzelnen Elemente vor kann mit dem eigentlichen Fit-Prozess gestartet werden. Das Programm versucht dabei die Werte von R_0 , L_0 , R_{1-4} , Q_{1-4} sowie n_{1-4} iterativ zu verändern, um die Fit-Funktion möglichst gut an die Messpunkte anzunähern. Der Fit-Prozess wird so lange wiederholt, bis sich die Werte der einzelnen Fit-Parameter nicht mehr ändern. Abbildung 107 zeigt die Eingabemaske für die genannten Fit-Parameter im Programm „WinFit“. Die Reihenfolge, in der die einzelnen Parameter gefittet werden (über Anhaken der Parameter in der Eingabemaske steuerbar) ist dabei sehr wichtig und kann sich je nach Spektrum unterscheiden. Eine gängige Methode ist, zuerst die Q -Parameter zu fitten. Im Anschluss daran folgen die Widerstände R_{0-4} sowie die Induktivität L_0 . Die Koeffizienten n werden für gewöhnlich zum Schluss gefittet.

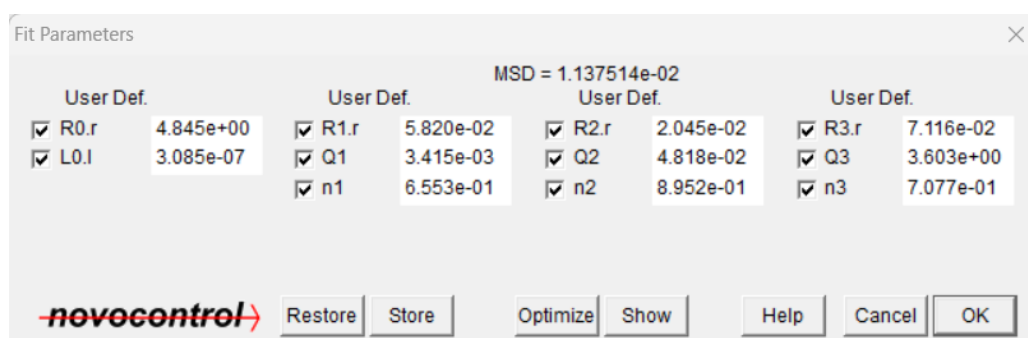


Abbildung 107: Eingabemaske für die Fit-Parameter in WinFit.

Da sich das Programm „WinFit“ nur zum Fitten der Impedanzspektren eignet und die Möglichkeiten zur grafischen Darstellung nicht zufriedenstellend sind, werden die generierten Fit-Parameter sowie Fit-Funktionen exportiert und mit dem Programm „Origin“ grafisch aufbereitet. Abbildung 108 zeigt an einem Beispiel gefittete Impedanzspektren in Nyquist-Darstellung im Programm „WinFit“.

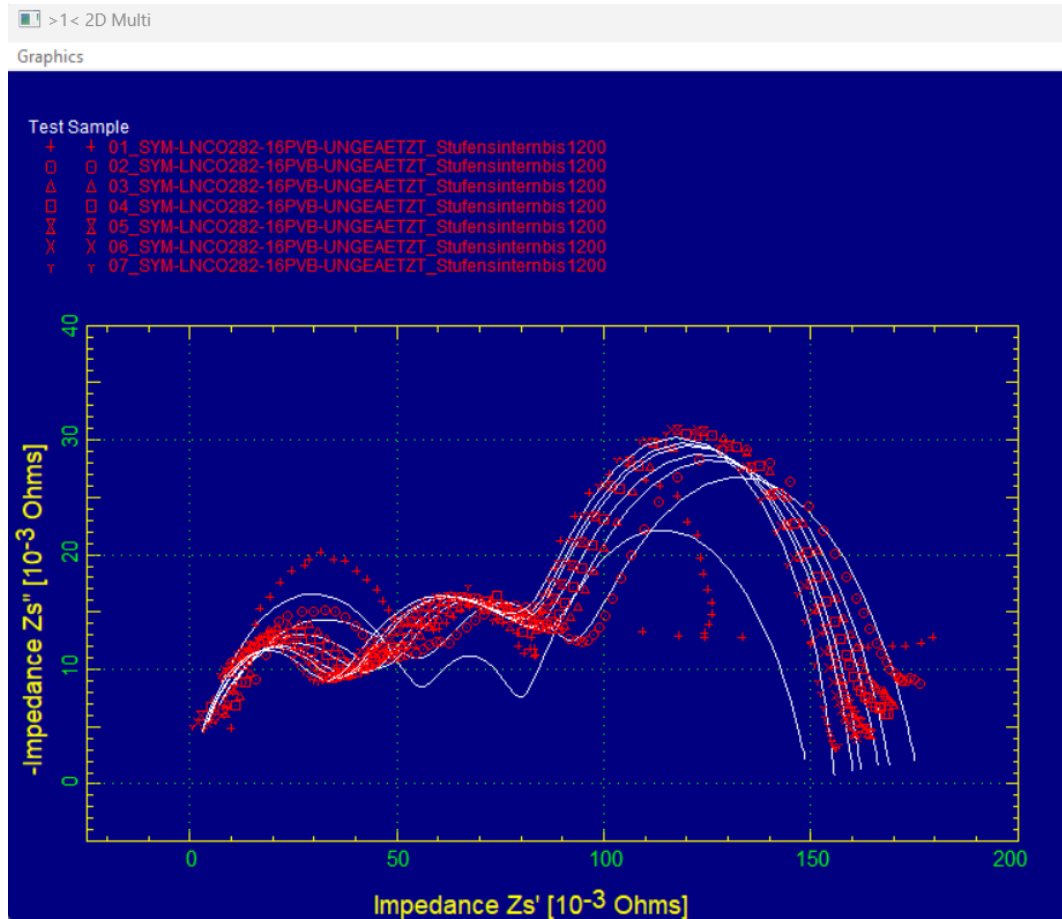


Abbildung 108: Gefittete Impedanzspektren in der Software WinFit.

Beim Export der Fit-Funktionen müssen die Eingaben im Fenster „Select General Fit Function“ aus Gründen der korrekten Datendarstellung modifiziert werden (Abbildung 109). Für den Export der Fit-Funktionen muss unter der Auswahlfunktion „Complex“ der Wert „Imag(Real)“ ausgewählt werden. Wichtig ist dabei die logarithmische Skalierung der x-Achse (Frequenzachse).

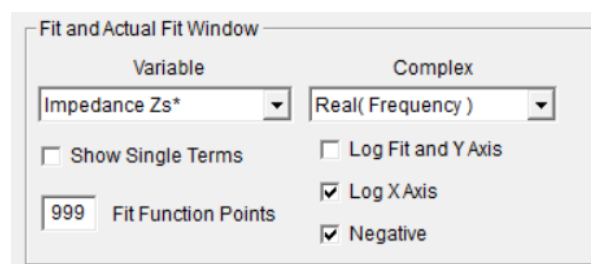


Abbildung 109: Modifikationen im Reiter „Select General Fit Function“ für den Export der Fit-Funktionen.

Liegen die exportierten Fit-Parameter und Fit-Funktionen vor, können die Daten im Programm „Origin“ grafisch dargestellt werden. Damit die Impedanzspektren möglichst aussagekräftig sind, werden die Impedanzen normiert. Für die Normierung der Z' -Werte wird der Zusammenhang in Formel 78 verwendet, über Formel 79 können die Z'' -Werte für die weitere Darstellung aufbereitet werden.

Formel 78: Normierung von Z' .

$$Z'_{ASR} = \frac{1}{2} (Z' - R_0) \left(\frac{d^2 \pi}{4} \right)$$

Formel 79: Normierung von Z'' .

$$Z''_{ASR} = \frac{1}{2} (Z'' - 2 \pi f L_0) \left(\frac{d^2 \pi}{4} \right)$$

Durch die Flächennormierung erhält man flächenbezogene Widerstände (engl. area specific resistance, ASR), die bei SOCs üblicherweise in der Einheit Ωcm^2 angegeben werden. Vom Realanteil Z' wird der Widerstand R_0 abgezogen, mit der Elektrodenfläche der symmetrischen Zelle multipliziert und durch 2 geteilt. Die Division mit dem Faktor 2 ist notwendig, da sich auf der Zelle zwei Lufterlektrodenflächen in Serie befinden. Für alle symmetrischen Festoxid-Zellen dieser Arbeit beträgt der Durchmesser der Lufterlektroden 1,3 cm. Vom Imaginärteil Z'' wird der Impedanzbeitrag der Induktivität abgezogen. Die Flächennormierung erfolgt gleich wie beim Realteil Z' .

Aus den Fit-Parametern R_x ($x = 1-4$) wurde der flächennormierte Polarisationswiderstand R_{pol} einer Elektrode wie in Formel 80 berechnet.

Formel 80: Normierter Polarisationswiderstand R_{pol} .

$$R_{\text{pol, ASR}} = \frac{1}{2} (R_1 + R_2 + \dots + R_x) \left(\frac{d^2 \pi}{4} \right)$$

Die mittleren, normierten Polarisationswiderstände \overline{R}_x der einzelnen Halbkreise $x = 1, 2, 3, 4$ für die Messreihe mit n Messungen wurden über den Zusammenhang in Formel 81 berechnet.

Formel 81: Mittlerer Widerstand \overline{R}_x für die Halbkreise $x = 1, 2, 3, 4$.

$$\overline{R}_x = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{R_n}{n} \left(\frac{d^2 \pi}{4} \right)$$

Die Kapazitäten C_x können über die Fit-Parameter R_x , Q_x sowie n_x ($x = 1, 2, 3, 4$) berechnet werden. Dazu wird Formel 82 verwendet.

Formel 82: Kapazität C_x aus den Fit-Parametern R_x , Q_x sowie n_x .

$$C_x = (Q_x R_x^{(1-n_x)})^{1/n_x}$$

Die Normierung der Kapazität erfolgt durch Division mit der kreisförmigen Fläche der Elektrode und der Multiplikation mit dem Faktor 2. Die normierten Kapazitäten werden meist in der Einheit F/cm^2 angegeben.

Die Zellen 03 und 04 wurden mit der Subtraktionsmethode in „WinFit“ gefittet. Der Fit der Daten erfolgt dabei in zwei Schritten. Zu Beginn wird der Datensatz der jeweiligen EIS-Messung in das Programm geladen und im Frequenzbereich beschnitten. Die Eingrenzung der Frequenz erfolgt in einer Art und Weise, dass nur noch jene Messpunkte im Frequenzbereich von 10^5 - 10^6 Hz erscheinen. Anschließend erfolgt das Fitten der verbliebenen Messpunkte mit einem ESB, welches nur aus einer Induktivität L_0 besteht. Die EIS-Datenpunkte werden anschließend nach erfolgter Subtraktion des Fit-Terms L_0 exportiert. Diese Daten werden im Fitprogramm wieder eingelesen und weiter ausgewertet. Dabei wird ein ESB wie in Abbildung 67, jedoch ohne L_0 , verwendet. Die Subtraktionsmethode kann angewendet werden, wenn das Spektrum eindeutig identifizierbare und isolierbare Elemente enthält. Sofern diese zuverlässig gefittet werden können, wird durch ihre Subtraktion das verbleibende Impedanzspektrum vereinfacht. Eventuell kommen dadurch auch vorher verdeckte Strukturen zum Vorschein, die bei der Erstellung des korrekten ESBs hilfreich sein können. [122]

4.4.2 Zelle 01 (Stufensintern 1000 - 1200 °C, Pt-Netze)

4.4.2.1 EIS-Resultate

Abbildung 110 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 01. Die Messreihe besteht aus 8 Messungen, welche sich über 4 Tage erstrecken. Optisch können zwei Halbkreise voneinander unterschieden werden. Während des Fits stellte sich jedoch heraus, dass es in den Spektren einen weiteren Halbkreis geben muss, weshalb die Impedanzspektren mit einem ESB wie in Abbildung 67 gefittet wurden.

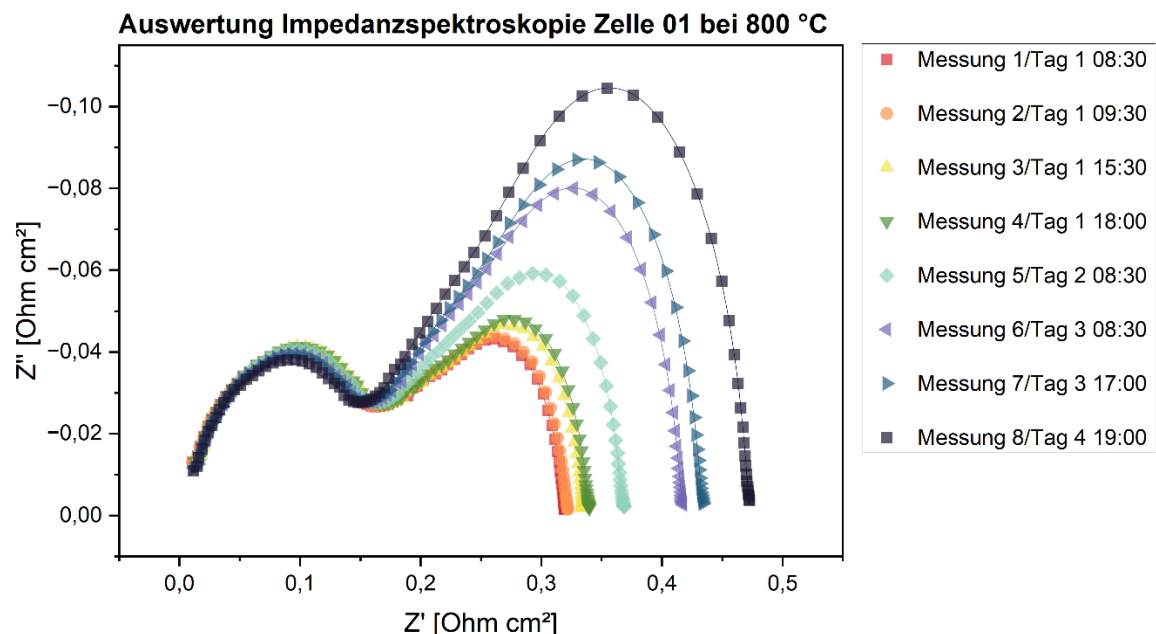


Abbildung 110: Impedanzspektren der Zelle 01, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 28 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen eingetragen. Die

Widerstände sowie Kapazitäten werden bei dieser und allen weiteren Zellen in normierter Form dargestellt.

Tabelle 28: R_0 , $R_{0,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 01.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{3,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	5,0230	6,6671	0,1739	0,0659	0,0797	0,3196
Messung 2	5,0130	6,6539	0,1742	0,0669	0,0809	0,3220
Messung 3	4,8670	6,4601	0,1832	0,0634	0,0881	0,3346
Messung 4	4,8350	6,4176	0,1814	0,0729	0,0857	0,3401
Messung 5	4,7370	6,2875	0,1756	0,1121	0,0810	0,3687
Messung 6	4,6040	6,1110	0,1710	0,1288	0,1179	0,4176
Messung 7	4,5625	6,0559	0,1683	0,1385	0,1279	0,4347
Messung 8	4,4530	5,9106	0,1637	0,1469	0,1627	0,4733
Mittelwerte	4,7618	6,3205	0,1739	0,0994	0,1030	0,3763

Der Polarisationswiderstand nimmt zwischen Messung 1 bis 8 kontinuierlich von 0,3196 Ωcm^2 bis 0,4733 Ωcm^2 zu, wobei der mittlere R_{pol} bei 0,3763 Ωcm^2 liegt. Bei den Messungen 1-4 liegt R_{pol} in einer sehr engen Bandbreite, ab Messung 5 ist ein größerer Anstieg zu erkennen. Der Widerstand R_0 , welcher normalerweise vorwiegend den Elektrolytwiderstand repräsentiert, nimmt im Zuge der Messreihe kontinuierlich ab. Dieser Umstand könnte von einer zunehmend besseren Versinterung der Platinnetze mit den LNCO282-Elektroden herrühren und würde darauf hindeuten, dass R_0 auch Kontaktwiderstände als Beitrag enthält. Die Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ ist in Abbildung 111 dargestellt. Den größten Beitrag zu $R_{pol,ASR}$ liefert im Mittel $R_{1,ASR}$, wobei $R_{1,ASR}$ über den gesamten Messverlauf hinweg relativ konstant bleibt. $R_{2,ASR}$ sowie $R_{3,ASR}$ sind stark überlagert und bilden zusammen den zweiten, sichtbaren Halbkreis im Impedanzspektrum. Die Summe der beiden Widerstände wächst im Verlauf der Messung deutlich an. Dies kann durch eine immer weitere Vergrößerung des zweiten Halbkreises im Impedanzspektrum in Abbildung 110 beobachtet werden.

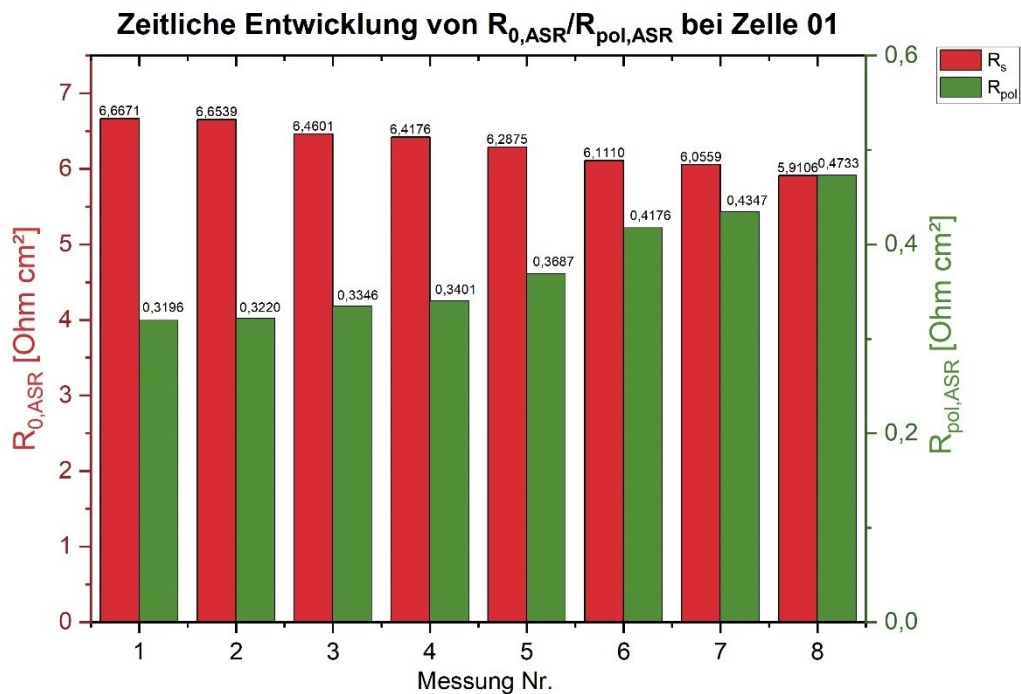


Abbildung 111: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 01.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-3} können Tabelle 29 entnommen werden. Eine Zuordnung der Kapazitäten zu den Teilprozessen, welche in einer Lufolektrode ablaufen ist im Allgemeinen schwierig. Das Zustandekommen der kapazitiven Beiträge bei symmetrischen Festoxid-Zellen kann damit erklärt werden, dass jeder Prozess neben einer resistiven Komponente auch gleichzeitig eine kapazitive Komponente enthält. Beispielsweise kann die symmetrische Zelle als Plattenkondensator angesehen werden, welcher aus zwei Elektroden und einem Dielektrikum besteht. Das Dielektrikum wird in diesem vereinfachten Modell durch den (verlustbehafteten, da ionisch leitenden) Elektrolyten gebildet. Der daraus resultierende Halbkreis kann allerdings bei 800°C nicht im Spektrum beobachtet werden, da er bei Frequenzen auftritt, die deutlich über der maximalen Frequenz der verwendeten Messgeräte von 1 MHz liegen.

Tabelle 29: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 01.

	C_1	C_2	C_3
	F/cm ²	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	5,5283E-05	5,3639E-02	5,6489E-01
Messung 2	5,7033E-05	5,4653E-02	5,6438E-01
Messung 3	5,6315E-05	6,2459E-02	5,5943E-01
Messung 4	5,6555E-05	6,3136E-02	6,1412E-01
Messung 5	6,2683E-05	7,8459E-02	8,8836E-01
Messung 6	6,7727E-05	8,4383E-02	8,1028E-01
Messung 7	6,8895E-05	8,6644E-02	8,0412E-01
Messung 8	7,3119E-05	8,7567E-02	7,2822E-01
Mittelwerte	6,2201E-05	7,1368E-02	6,9173E-01

Folgt man dem Klassifikationsschema für Kapazitäten bei EIS-Messungen von Boukamp bzw. Holtappels [123], kann davon ausgegangen werden, dass Kapazitäten im Bereich von $0,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ - $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ auf die Bildung einer Doppelschichtkapazität im Bereich des Elektroden/Elektrolyt-Interfaces zurückzuführen sind. C_1 liegt bei dieser im Bereich von $50\text{-}70 \mu\text{F}$, wodurch diese Kapazität auf die Bildung einer Ladungsschicht am Interface zurückgeführt werden könnte. C_2 und C_3 liegen in Bereichen, welche keine eindeutige Zuordnung nach dem genannten Klassifikationsschema erlauben.

Die im Gegensatz zu C_1 relativ hohen Kapazitäten C_2 und C_3 bilden den mittel- und niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums ab. Der mittelfrequente Bereich wird bei Nickelatelektroden üblicherweise der eigentlichen Elektrodenreaktion mit ihren diversen Teilprozessen wie Adsorption und Dissoziation von O_2 oder dem O^{2-} -Ionen-transport in der Lufterlektrode zugerechnet. Der niederfrequente Teil des Spektrums wird über C_3 beschrieben. Dieser Frequenzbereich beschreibt Gasphasenprozesse in den Poren der Elektrode oder dem Setup. C_3 ist jedoch zu anderen Kapazitäten, welche für EIS-Messungen anderer Zellen dieser Arbeit im niederfrequenten Bereich erhalten wurden, sehr klein [110].

4.4.2.2 Ausbau der Zelle

Beim Ausbau der Zelle 01 aus dem ProboStat konnte bis auf kleine Bereiche am Elektrodenrand keine offensichtliche Delamination der LNCO282-Elektrodenschicht festgestellt werden. Abbildung 112 zeigt die Oberseite der Zelle 01 nach dem Ausbau. In Abbildung 113 ist die Unterseite der Zelle abgebildet. Ein Kratztest mit einer Laborpinzette zeigte, dass sich die LNCO282-Elektrodenschicht bei mechanischer Belastung vom GDC-Elektrolyten löst. Jedoch musste eine gewisse mechanische Belastung mit der Pinzette aufgebracht werden, damit eine Ablösung vom GDC

stattfindet. Die Ablösung der Elektrodenschicht erfolgte dabei aber keineswegs sprunghaft im Sinne eines großflächigen, sofortigen Abblätterns der Elektrodenschicht.

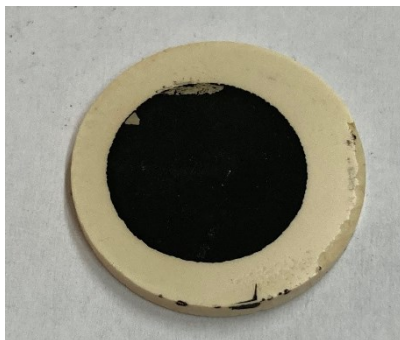


Abbildung 112: Oberseite der Zelle 01 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

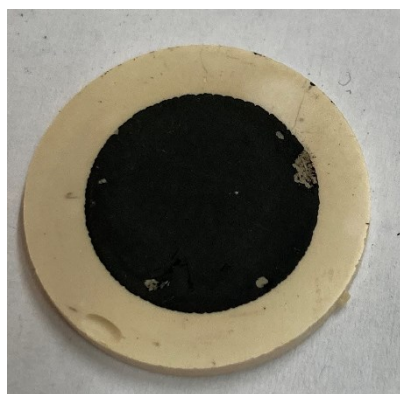


Abbildung 113: Unterseite der Zelle 01 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

4.4.2.3 Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)

Abbildung 114 zeigt den Querschnitt von Zelle 01 im REM, wobei die obere LNCO282-Elektrodenschicht sowie der GDC-Elektrolyt in der Aufnahme gekennzeichnet sind. Der dunkle Bereich oberhalb der LNCO282-Elektrode ist das Einbettmittel.

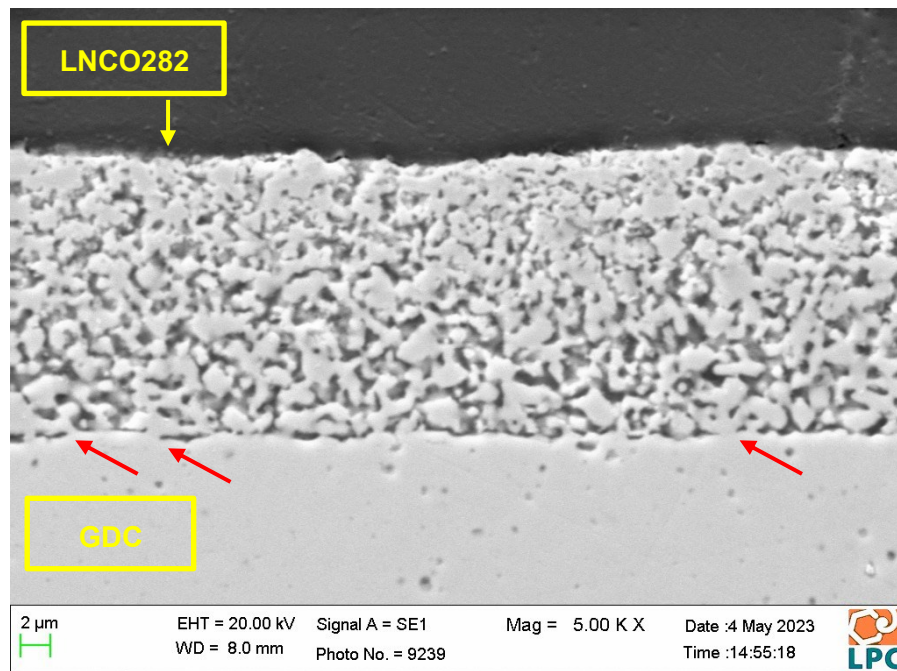


Abbildung 114: REM-Aufnahme des Zellenquerschnitts (Zelloberseite) von Zelle 01.

Abbildung 114 zeigt im oberen Bereich der Elektrodenschicht eine wesentlich dichtere Mikrostruktur mit weniger Poren als im Bereich, welcher zum GDC-Elektrolyten anschließt. Am Elektroden/Elektrolyt-Interface sind nur wenige Kontaktpunkte erkennbar. Einige dieser Kontaktpunkte sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Bezüglich der Zellperformance sind möglichst viele Kontaktstellen am Interface als vorteilhaft anzusehen, da damit eine optimale Übertragung der Sauerstoffionen zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten gewährleistet werden kann. Obwohl das für Zelle 01 verwendete Elektrolytsubstrat lediglich bis zu Schleifschritt 3 geschliffen wurde, zeigen sich entgegen den Erwartungen keine großen Riefen in der Grenzfläche zur Luftpolektrode. Erwartet wurden deutlich größere Vertiefungen, da das SiC-Schleifpapier P1200 eine Korngröße von 15,3 µm besitzt.

Abbildung 115 zeigt die Unterseite der Zelle 01, wobei sich ein ähnliches Bild wie für die Oberseite der Zelle ergibt. Im äußeren Bereich der LNCO282-Elektrodenschicht zeigt sich eine sehr dichte Mikrostruktur mit wenigen Poren. Die Porosität in der Elektrodenschicht nimmt zum Elektrolyten hin deutlich zu. Auch bei diesem Elektroden/Elektrolyt-Interface zeigen sich nur sehr wenige Kontaktpunkte, durch welche das Elektrodenmaterial mit dem GDC-Elektrolyten in direkter Verbindung steht.

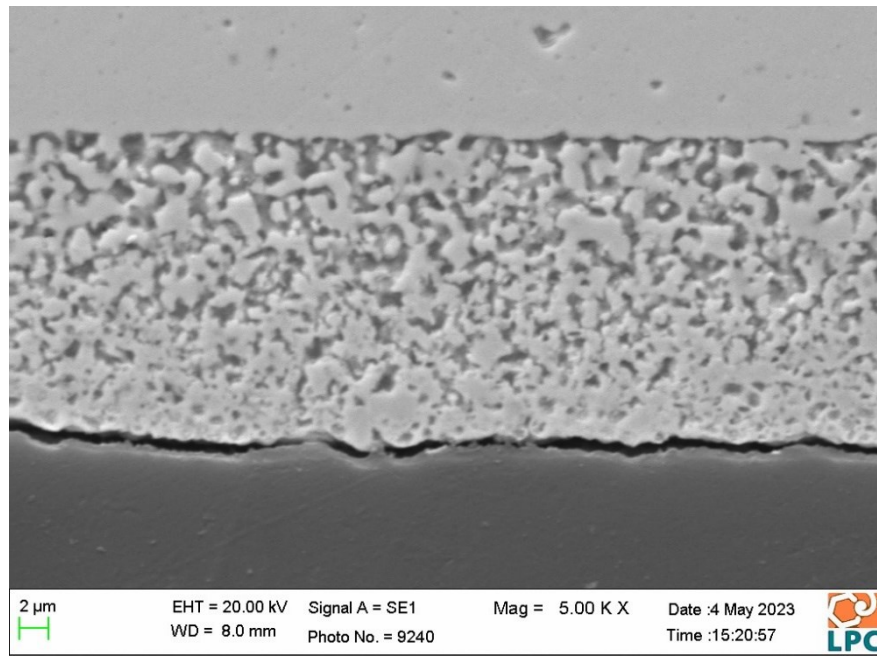


Abbildung 115: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zellunterseite) von Zelle 01.

Abbildung 116 zeigt eine REM-Aufnahme der LNCO282-Elektrodenoberfläche. Diese Aufnahme bestätigt den Eindruck, dass der äußere Elektrodenbereich sehr dicht ist und wenig Porosität bzw. Durchlässigkeit besitzt.

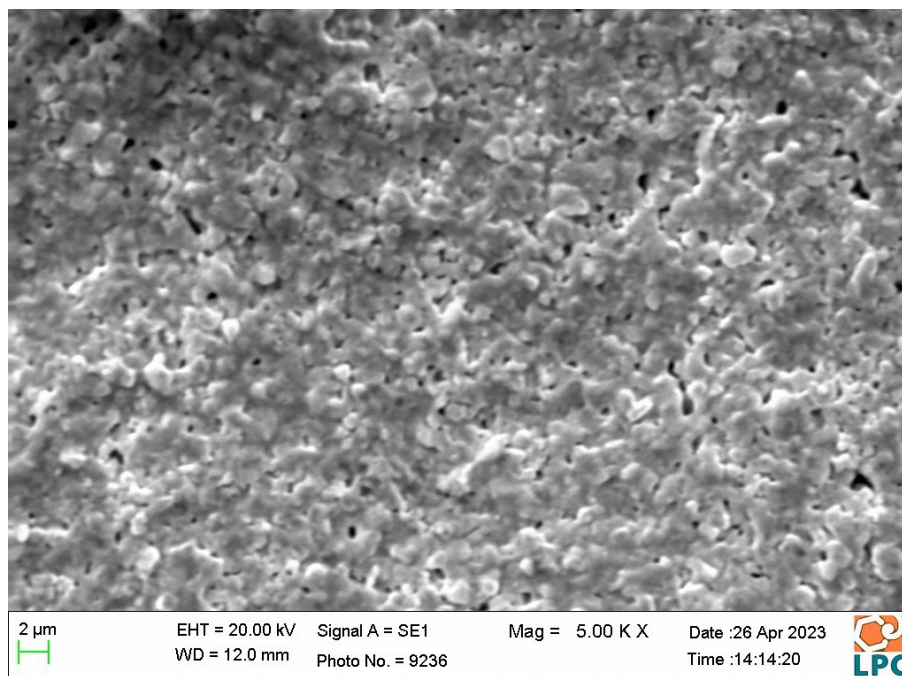


Abbildung 116: Elektrodenoberfläche der Zelle 01.

4.4.3 Zelle 02 (Sintern 2h@1150 °C, Pt-Netze)

4.4.3.1 EIS-Resultate

Abbildung 117 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 02. Die Messreihe besteht aus 5 Messungen, welche sich über 4 Tage erstrecken. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB mit zwei $R||CPE$ -Gliedern in Serie zu einer Induktivität L_0 und einem Widerstand R_0 gefittet.

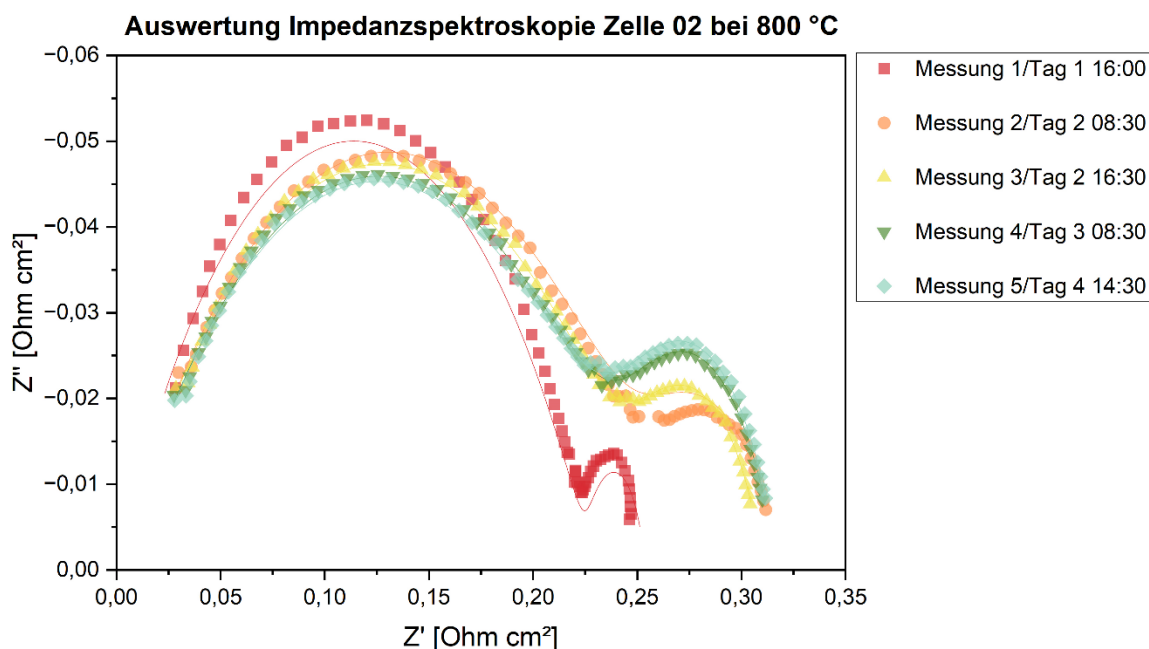


Abbildung 117: Impedanzspektren Zelle 02, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 30 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen eingetragen.

Tabelle 30: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 02.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	7,1600	9,5036	0,2278	0,0259	0,2537
Messung 2	6,1950	8,2228	0,2574	0,0613	0,3187
Messung 3	6,1030	8,1007	0,2529	0,0582	0,3111
Messung 4	5,9460	7,8923	0,2493	0,0679	0,3172
Messung 5	5,8920	7,8206	0,2472	0,0711	0,3183
Mittelwerte	6,2592	8,3080	0,2469	0,0569	0,3038

Der Polarisationswiderstand steigt zwischen Messung 1 bis 5 von $0,2537 \Omega\text{cm}^2$ auf $0,3183 \Omega\text{cm}^2$ an, wobei der mittlere $R_{\text{pol,ASR}}$ bei $0,3038 \Omega\text{cm}^2$ liegt. Der größte Anstieg von $R_{\text{pol,ASR}}$ findet zwischen Messung 1 und Messung 2 statt, während er zwischen Messung 2-5 relativ konstant bleibt. Der Widerstand R_0 bzw. $R_{0,\text{ASR}}$ nimmt im Zuge der Messreihe kontinuierlich ab. Dieser Umstand könnte durch ein zunehmend besseres Versintern der Platinnetze mit den LNCO282-Elektroden zustande kommen. Die stärkste Abnahme erfährt $R_{0,\text{ASR}}$ zwischen Messung 1 und 2. Die Entwicklung der Widerstände $R_{0,\text{ASR}}$ sowie $R_{\text{pol,ASR}}$ ist für Zelle 02 in Abbildung 118 dargestellt. Den größten Beitrag zu $R_{\text{pol,ASR}}$ liefert im Mittel $R_{1,\text{ASR}}$, dessen Wert über den gesamten Messverlauf hinweg relativ konstant bleibt. Der größte Anstieg von $R_{2,\text{ASR}}$ kann zwischen Messung 1 und 2 beobachtet werden. Im Bereich der Messungen 2-5 bleibt $R_{2,\text{ASR}}$ in einem ähnlichen Wertebereich.

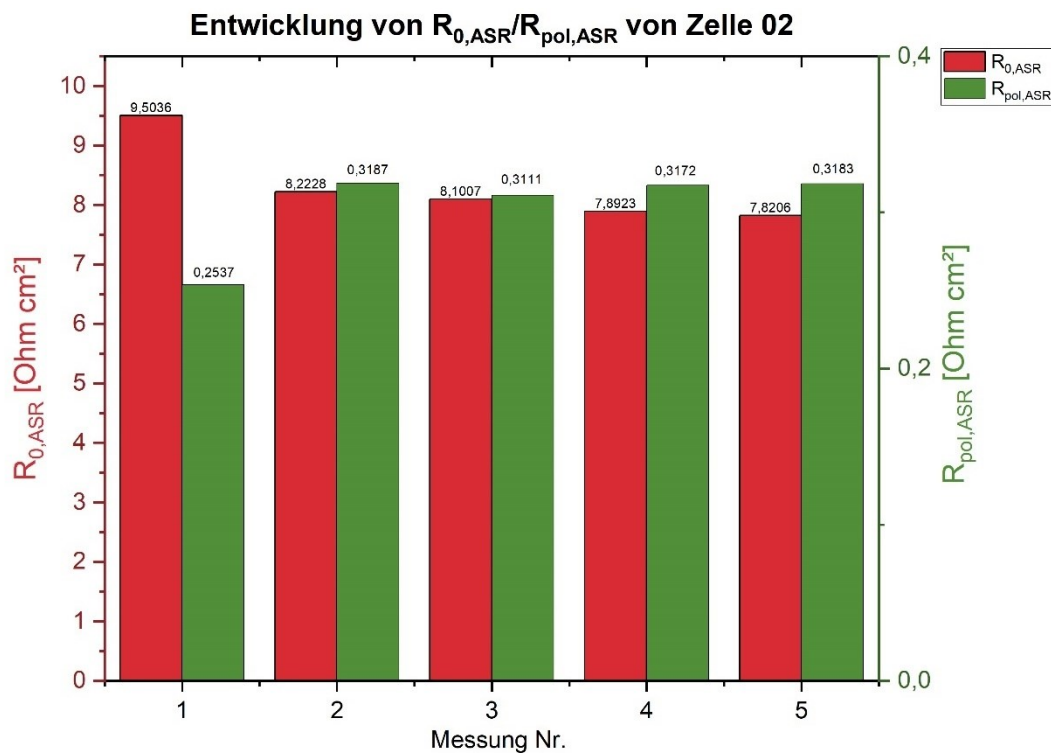


Abbildung 118: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,\text{ASR}}$ sowie $R_{\text{pol,ASR}}$ bei Zelle 02.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 02 können Tabelle 31 entnommen werden. Die Werte von C_1 liegen mit $\approx 30-50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ in einem Kapazitätsbereich, aufgrund welchem C_1 der Entwicklung einer Ladungsschicht am Elektroden/Elektrolyt-Interface zugeordnet werden könnte. Außerdem kann im Laufe der Messreihe ein kontinuierlicher Anstieg von C_1 festgestellt werden. C_2 für Messung 1 liegt mit $\approx 3 \text{ F}/\text{cm}^2$ in einem Bereich, welcher auf geschlossene bzw. aufgeladene Gasräume schließen lässt. Dabei muss jedoch angemerkt werden, dass in der Arbeit von Boukamp die Kapazitäten für geschlossene Gasräume („closed pores“) auf das Volumen ($1-100 \text{ F}/\text{cm}^3$) und nicht auf die Fläche (F/cm^2) bezogen werden [123].

Tabelle 31: Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 02.

	C_1	C_2
	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	2,9173E-05	3,3171E+00
Messung 2	3,7839E-05	4,4705E-01
Messung 3	4,3449E-05	5,6749E-01
Messung 4	4,9761E-05	4,3877E-01
Messung 5	5,2371E-05	4,0358E-01
Mittelwerte	4,2519E-05	1,0348E+00

4.4.3.2 Ausbau der Zelle

Beim Ausbau der Zelle 02 aus dem ProboStat keine offensichtliche Delamination der LNCO282-Elektrodenschicht festgestellt werden. Abbildung 119 zeigt die Oberseite der Zelle 02 nach dem Ausbau. Auf der Oberseite der Zelle 02 ist ein deutlicher Abdruck des verwendeten Platinnetzes auf der LNCO282- Elektrodenschicht erkennbar. In Abbildung 120 ist die Unterseite der Zelle abgebildet. Auch auf der zweiten Zellseite ist ein deutlicher Abdruck des Platinnetzes sichtbar. Die einzige Stelle, an welcher sich Elektrodenschicht vom GDC löste, liegt an jener Stelle, an welcher die Drähte des unteren Platinnetzes abgeführt werden. Des Weiteren können auf der unteren Elektrodenschicht einzelne Risse beobachtet werden. Ein Kratztest mit einer Laborpinzette zeigte, dass sich die LNCO282-Elektrodenschicht bei geringster mechanischer Belastung vom GDC-Elektrolyten, teils sprunghaft, löst.

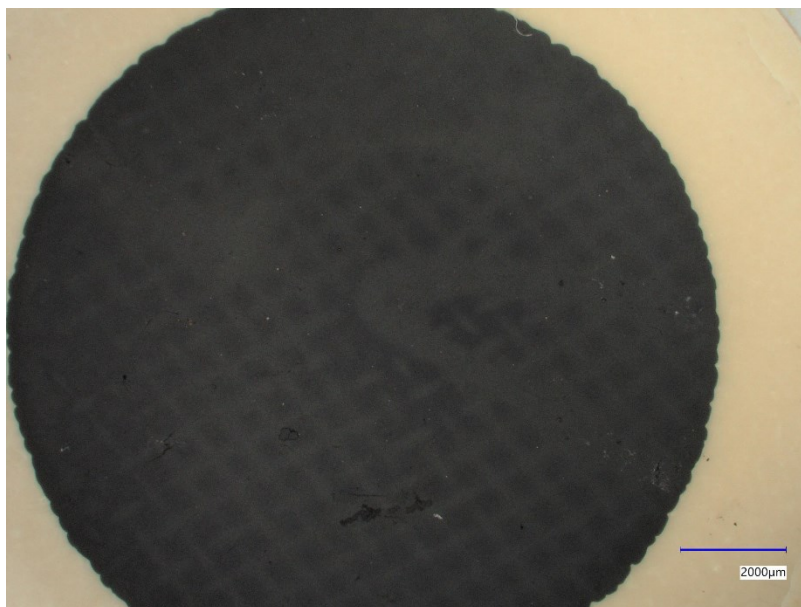


Abbildung 119: Oberseite der Zelle 02 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

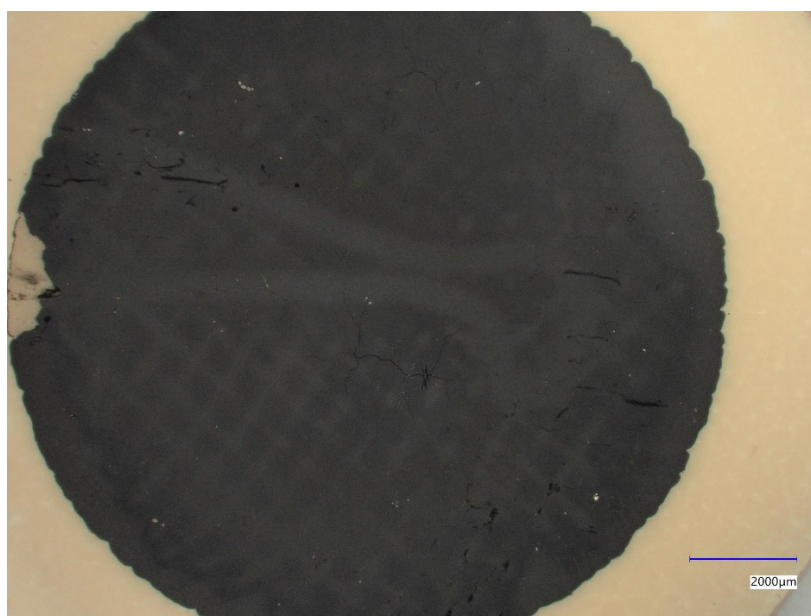


Abbildung 120: Unterseite der Zelle 02 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

4.4.3.3 Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)

Abbildung 121 zeigt den Querschnitt der Oberseite von Zelle 02. Die LNCO282-Elektrodenschicht sowie der GDC-Elektrolyt sind markiert.

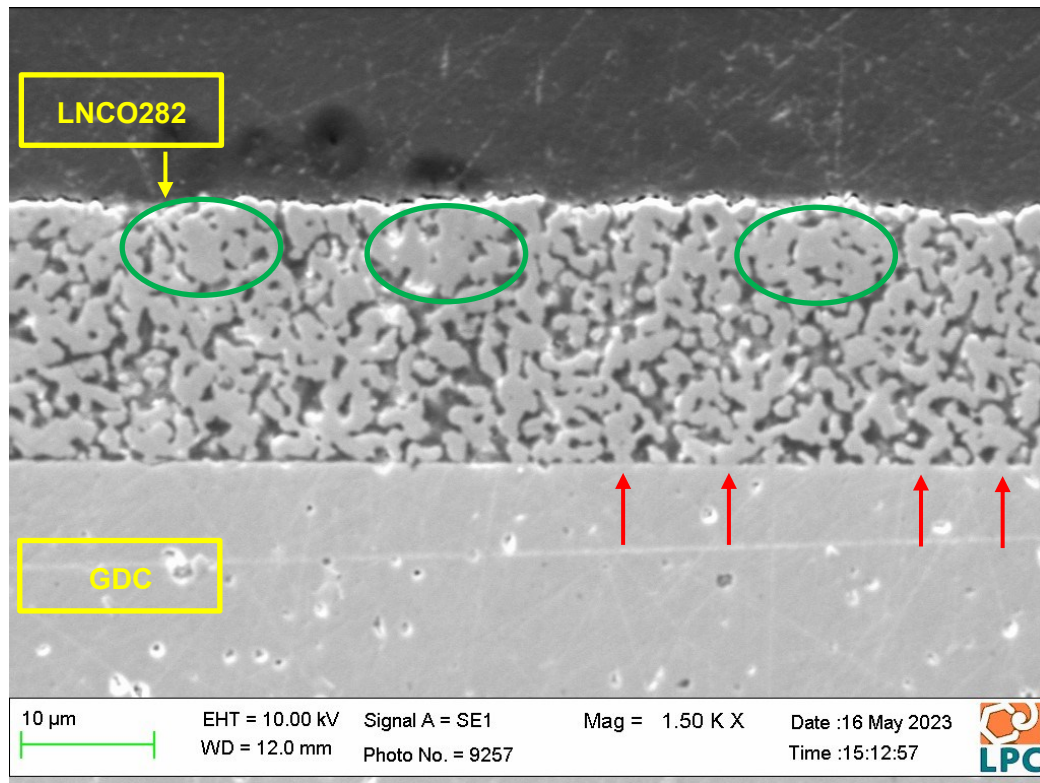


Abbildung 121: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zelloberseite) von Zelle 02.

Im Gegensatz zu Zelle 01 besitzt die LNCO282-Elektrodenschicht von Zelle 02 eine homogenere Mikrostruktur. Die Aufnahme deutet darauf hin, dass sich während des Sinterns dichte LNCO282-Agglomerate in der gesamten Elektrodenschicht durch Verwachsung von LNCO282-Partikeln bildeten. Derartige Agglomerate, aufgrund welcher die Porosität der Elektrode verringert wird, sind in Abbildung 121 grün gekennzeichnet. Am Elektroden/Elektrolyt-Interface können nur wenige Kontaktpunkte zwischen LNCO282 und GDC beobachtet werden. Einige Kontaktpunkte sind in Abbildung 121 mit roten Pfeilen markiert. Abbildung 122 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Grenzfläche der Zelloberseite. Die beschriebenen Beobachtungen werden durch diese Aufnahme bestätigt. Blickt man auf den abgebildeten Maßstab in Abbildung 122 fällt auf, dass die überwiegende Mehrheit der LNCO282-Partikel deutlich über dem gemessenen Partikeldurchmesser $d_{50} = 0,475 \mu\text{m}$ liegt und einzelne LNCO282-Partikel während des Sinterns augenscheinlich zu Agglomeraten zusammensinterten. Der GDC-Elektrolyt wurde bei dieser Zelle mit einer Diamantsuspension bis $1 \mu\text{m}$ poliert. Im Vergleich zu Zelle 01 zeigt sich daher wie erwartet eine wesentlich ebenere und geradlinige Grenzfläche zur Luftporenelektrode.

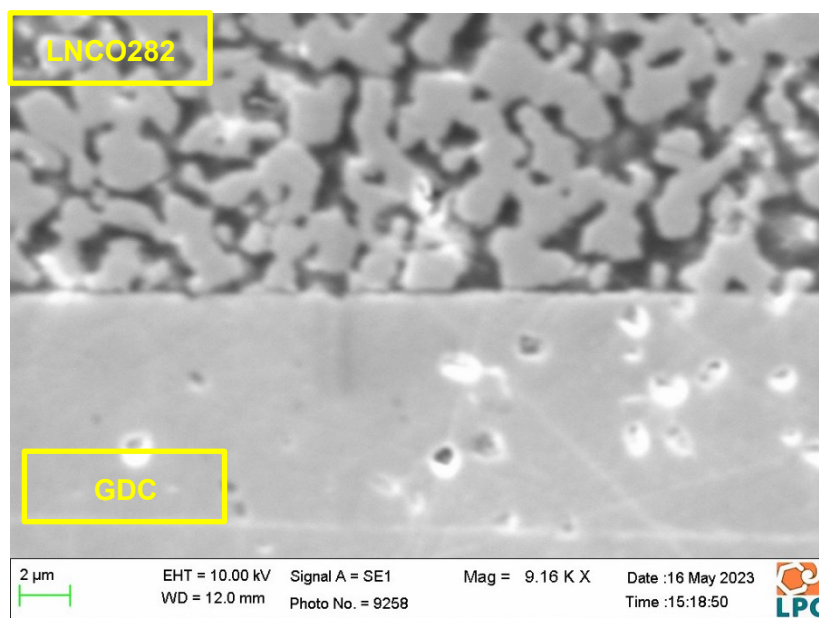


Abbildung 122: REM-Aufnahme des Zellenquerschnittes (Zelloberseite) von Zelle 02 unter stärkerer Vergrößerung.

4.4.4 Zelle 03 (Sintern 2h@1150 °C, Au-Netze)

4.4.4.1 EIS-Resultate

Abbildung 123 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 03. Die Messreihe besteht aus 7 Messungen, welche sich über 6 Tage erstrecken. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB mit vier $R||CPE$ -Gliedern in Serie zu einem Widerstand R_0 gefittet. Die Verwendung von vier $R||CPE$ -Gliedern beruhte auf dem augenscheinlichen Vorhandensein von vier Halbkreisen in den Spektren. Während des Fits zeigte sich jedoch, dass der Fit-Parameter R_4 für das vierte $R||CPE$ -Glied in einem Größenbereich von 10^{-15} lag und damit nicht berücksichtigt werden muss. Der hochfrequente Teil der Spektren wurde in einem gesonderten Fit mit einer Induktivität L_0 gefittet.

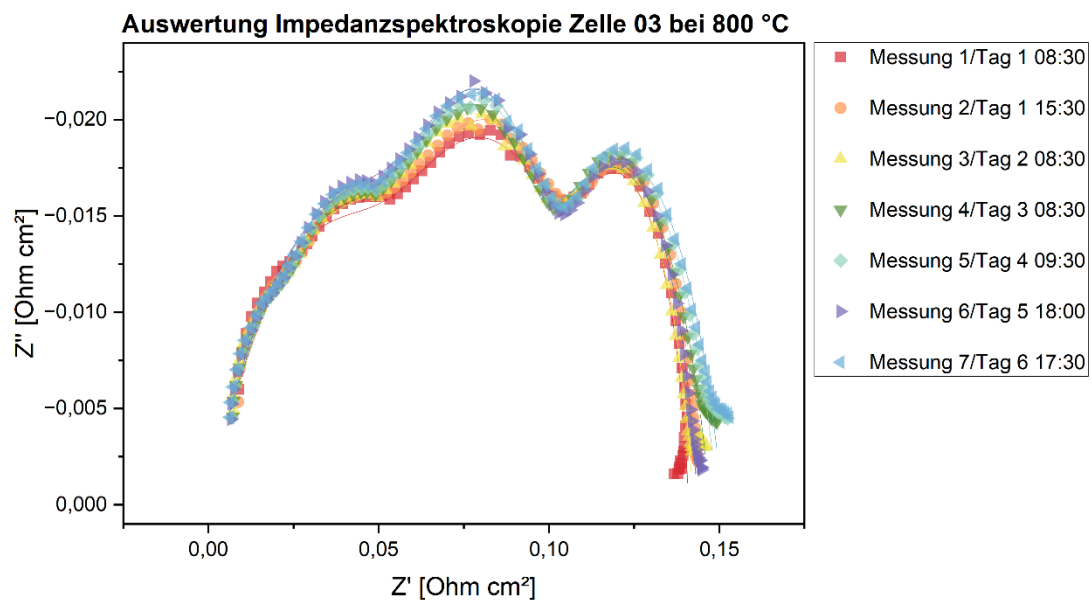


Abbildung 123: Impedanzspektren Zelle 03, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 32 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen aufgelistet.

Tabelle 32: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 03.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{3,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	3,5550	4,7186	0,0625	0,0494	0,0292	0,1411
Messung 2	3,4080	4,5235	0,0783	0,0307	0,0359	0,1448
Messung 3	3,3000	4,3802	0,0721	0,0324	0,0380	0,1425
Messung 4	3,2100	4,2607	0,0785	0,0228	0,0461	0,1474
Messung 5	3,1880	4,2315	0,0782	0,0239	0,0475	0,1496
Messung 6	3,1790	4,2196	0,0793	0,0234	0,0483	0,1510
Messung 7	3,1560	4,1890	0,0784	0,0280	0,0374	0,1438
Mittelwerte	3,2851	4,3604	0,0753	0,0301	0,0403	0,1458

Der Polarisationswiderstand von Zelle 03 bleibt während der aufgenommenen Messreihe konstant und liegt im Mittel bei $0,1458 \Omega\text{cm}^2$. Die Entwicklung des Polarisationswiderstandes $R_{pol,ASR}$ sowie des Widerstandes $R_{0,ASR}$ kann Abbildung 124 entnommen werden. Auch $R_{0,ASR}$ ist für alle Messungen relativ konstant und konnte im Vergleich zu den Messungen mit Pt-Netzen deutlich gesenkt werden. Den größten Beitrag zu $R_{pol,ASR}$ liefert im Mittel der Widerstand $R_{1,ASR}$. Bemerkenswert ist des Weiteren, dass $R_{pol,ASR}$ bei Messung 7 kleiner ist als bei Messung 6. Insgesamt deuten die Messergebnisse aufgrund des konstanten Verlaufes von $R_{pol,ASR}$ darauf hin, dass die LNCO282-Elektrode über die angelegte Messdauer keine Degradation erfährt.

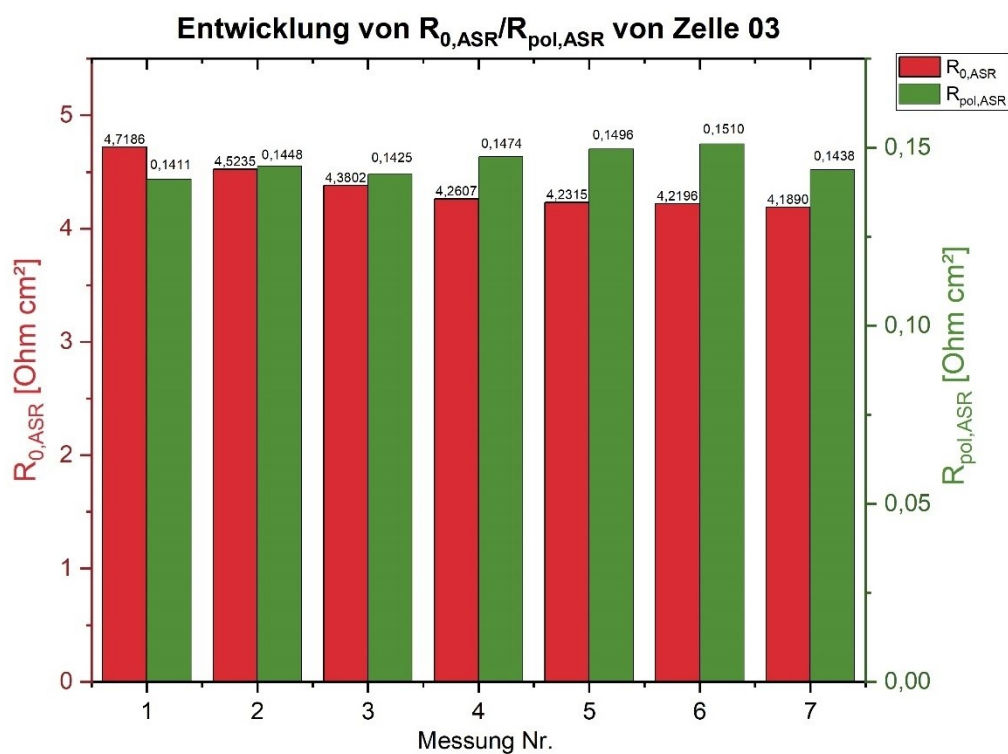


Abbildung 124: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 03.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 03 können Tabelle 33 entnommen werden.

Tabelle 33: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 03.

	C_1	C_2	C_3
	F/cm ²	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	3,0174E-04	4,0595E-02	2,7624E+00
Messung 2	5,7217E-04	6,8916E-02	2,1479E+00
Messung 3	5,9188E-04	6,0268E-02	2,0576E+00
Messung 4	7,9274E-04	8,2769E-02	1,9270E+00
Messung 5	7,8123E-04	7,8493E-02	1,9209E+00
Messung 6	8,4218E-04	7,9488E-02	1,9266E+00
Messung 7	8,6601E-04	7,1598E-02	2,2303E+00
Mittelwerte	6,7828E-04	6,8875E-02	2,1390E+00

Die Werte von C_3 liegen im Bereich von einigen F/cm² in einem Kapazitätsbereich, der auch geschlossene Gasräume schließen lässt. Die beiden Kapazitäten C_1 und C_2 lassen sich nicht eindeutig einem bestimmten Prozess in der Lufilektrode nach dem Klassifikationsschema von Boukamp zuordnen. Zu vermuten ist, dass C_1 den Ladungstransfer am Elektroden/Elektrolyt-Interface beschreibt und C_2 der eigentlichen Elektrodenreaktion (Adsorption, Dissoziation und Diffusion von Sauerstoff) zugeordnet werden kann [110, 123].

4.4.4.2 Ausbau der Zelle

Beim Ausbau der Zelle 03 aus dem ProboStat zeigte sich folgendes Bild: Auf der Zellenoberseite haftete ein Teil der LNCO282-Elektrodenschicht derart stark am Goldnetz, dass die beiden Zelle mit einem Stanleymesser vom Goldgitter gelöst werden mussten. Die Zellenoberseite von Zelle 03 nach dem Ausbau ist in Abbildung 125 dargestellt. Des Weiteren können am GDC-Elektrolyten an jenen Stellen, an welchen sich die Elektrodenschicht vom GDC trennte, Abdrücke des Goldgitters beobachtet werden. Die Elektrodenschicht, welche am GDC verblieb, zeigt keine derartigen Abdrücke. Der Riss entstand durch versehentliches Fallenlassen der Zelle beim Ausbau.

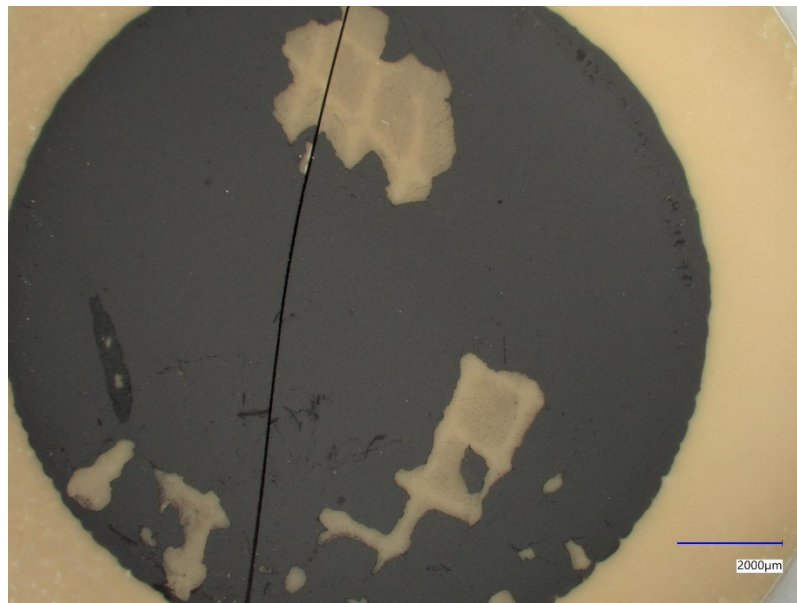


Abbildung 125: Oberseite der Zelle 03 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

Abbildung 126 zeigt die Unterseite der Zelle 03 nach dem Ausbau. Lediglich an der Stelle der Kontaktleitungen des unteren Goldnetzes können leicht delaminierte Stellen festgestellt werden.

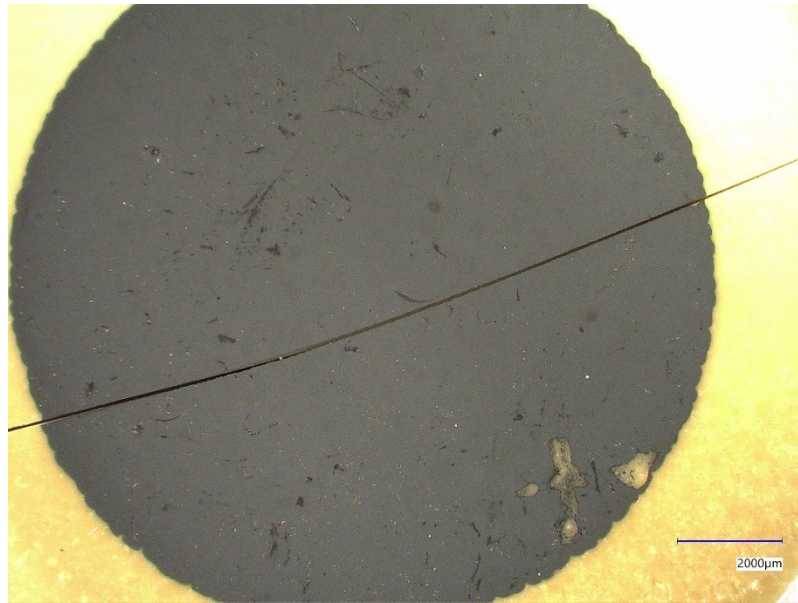


Abbildung 126: Unterseite der Zelle 03 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

Das obere Goldnetz war mit einer festgesinterten LNCO282-Schicht behaftet, weshalb die Elektrode mit HNO_3 (10 m%) gereinigt wurde. Gold ist im Handling wesentlich weicher als Platin. Aufgrund dessen verformte sich die Elektrode während dem Ausbau der Zelle, konnte jedoch mit der uniaxialen Presse wieder in Form gebracht werden, sodass beim Einbau der nächsten Zelle in den ProboStat eine optimale Kontaktierung der Elektrodenschicht gewährleistet war.

4.4.4.3 Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)

Der versehentliche Zellbruch wurde dazu genutzt, um im REM Bruchbilder ohne vorherige Schliffpräparation zu erstellen. Abbildung 127 zeigt die Mikrostruktur der LNCO282-Elektrode entlang der Bruchkante der Zelle. Vergleicht man die Abbildung mit den bisher präsentierten REM-Aufnahmen ergibt sich ein anderer Einblick in die Mikrostruktur als bei klassischen Schliffbildern. Durch die Untersuchung der Bruchkante können räumliche Zusammenhänge in den Poren besser wahrgenommen werden. Die LNCO282-Elektrodenschicht dieser Zelle zeigt ebenfalls Partikelagglomerate.

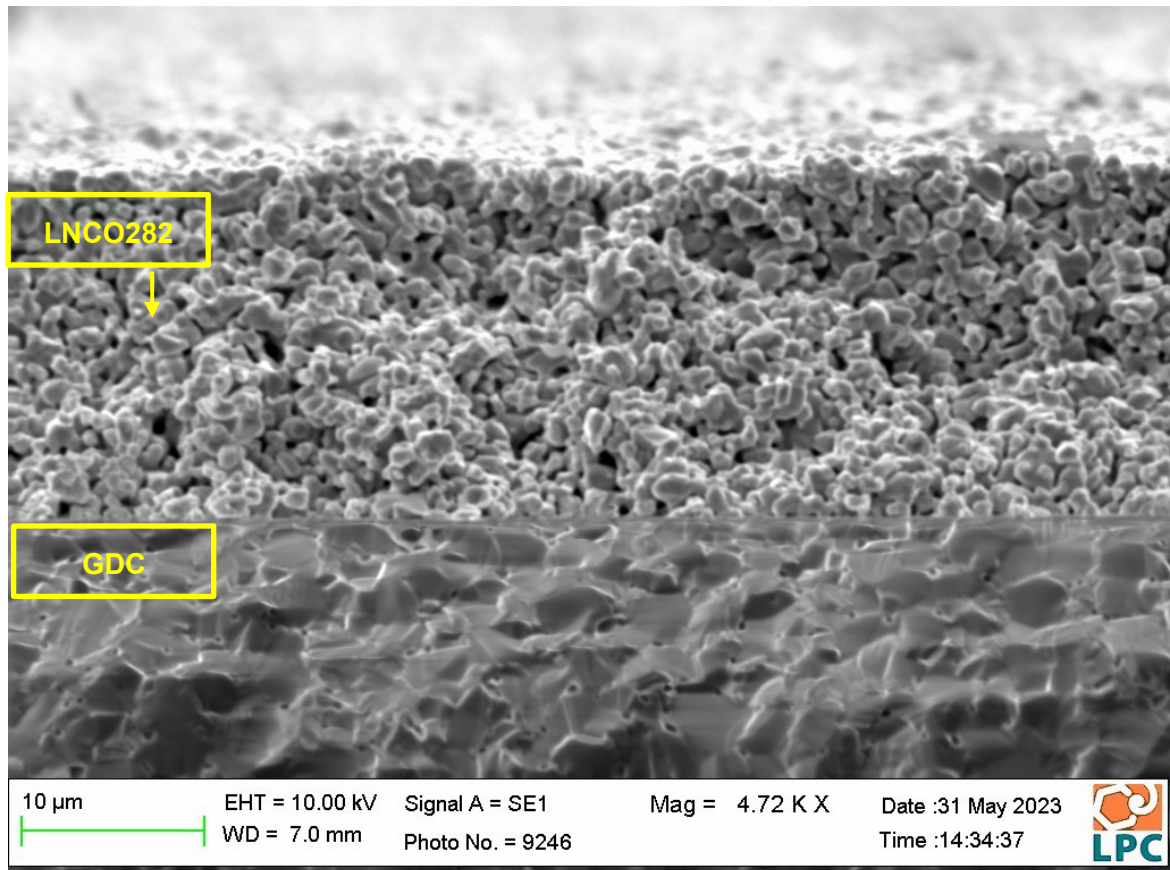


Abbildung 127: REM-Aufnahme entlang der Bruchkante der Zelle 03.

Abbildung 128 zeigt eine Aufnahme der LNCO282-Elektrodenschicht nach Verkippen im REM. Dabei zeigen sich nur wenige Kontaktpunkte zwischen dem GDC und dem LNCO282. Einige Kontaktpunkte am Elektroden/Elektrolyt-Interface sind mit roten Pfeilen markiert.

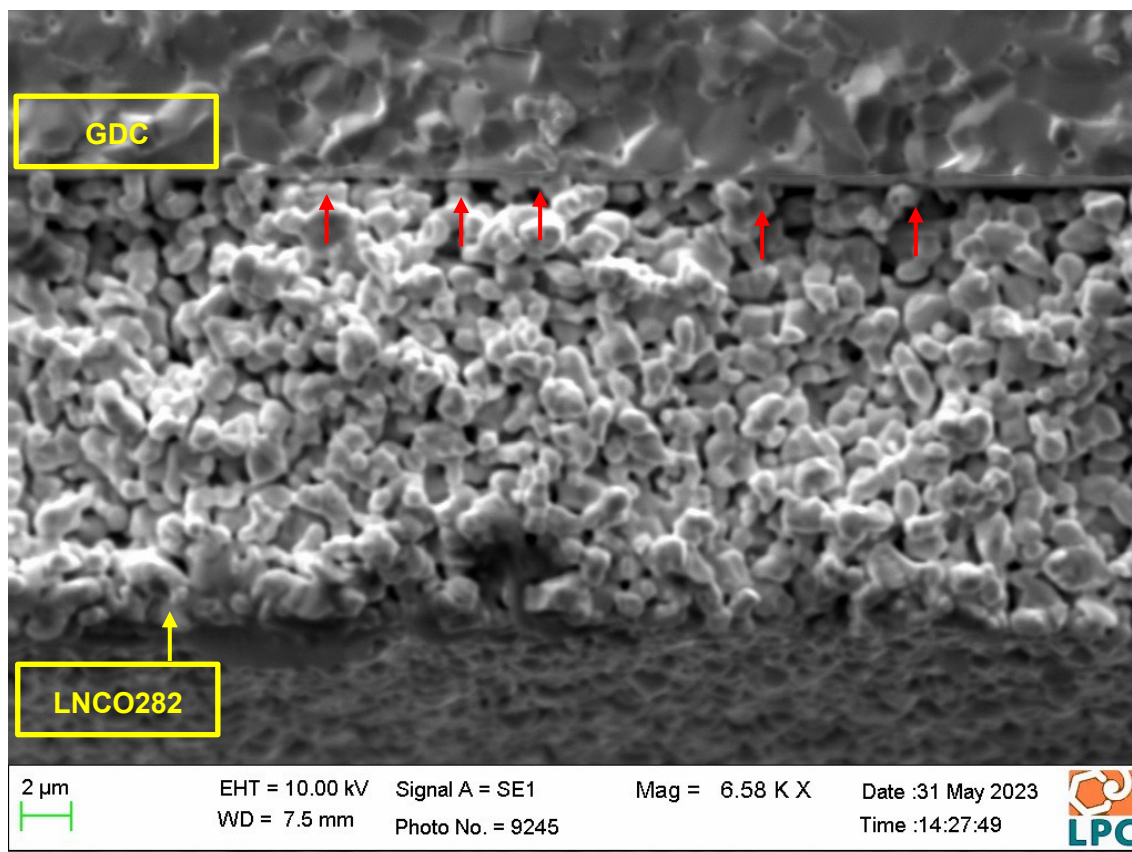


Abbildung 128: REM-Aufnahme entlang der Bruchkante der Zelle 03, gekippte Darstellung.

4.4.5 Zelle 04 (Sintern 2h@1150 °C, Au-Netze, Au-Paste)

4.4.5.1 EIS-Resultate

Zelle 04 wurde als einzige Zelle dieser Arbeit unter Verwendung von Goldpaste vermessen. Die Messreihe besteht aus 5 Messungen, welche sich über 4 Tage erstrecken. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB aus vier $R||CPE$ -Gliedern in Serie und einem Widerstand R_0 gefittet. Die Induktivität L_0 wurde aufgrund der Anwendung der Subtraktionsmethode beim Auswerten dieser EIS-Daten im Vorfeld im Zuge eines separaten Fits entfernt. Aufgrund der Entwicklung des vierten Halbkreises sowie der zugehörigen Kapazität, wurde angenommen, dass jener Prozess welcher über das Glied $R_4||CPE_4$ beschrieben wird, durch die Goldpaste zustande kommt. $R_{4,ASR}$ wurde deshalb nicht bei der Berechnung des Polarisationswiderstandes berücksichtigt. Im Falle einer Berücksichtigung von $R_{4,ASR}$ bei der Angabe von $R_{pol,ASR}$ zeigt sich eine deutliche Abweichung von jenem Wert für $R_{pol,ASR}$, welcher aus dem Spektrum abgelesen werden kann. Besonders stark konnte der Einfluss von $R_{4,ASR}$ bei Messung 1 beobachtet werden. Abbildung 129 zeigt die Impedanzspektren für Zelle 04. Gut erkennbar ist, dass der schwanzähnliche Fortsatz im niederfrequenten Bereich der Spektren im Laufe der Messreihe immer kleiner wird.

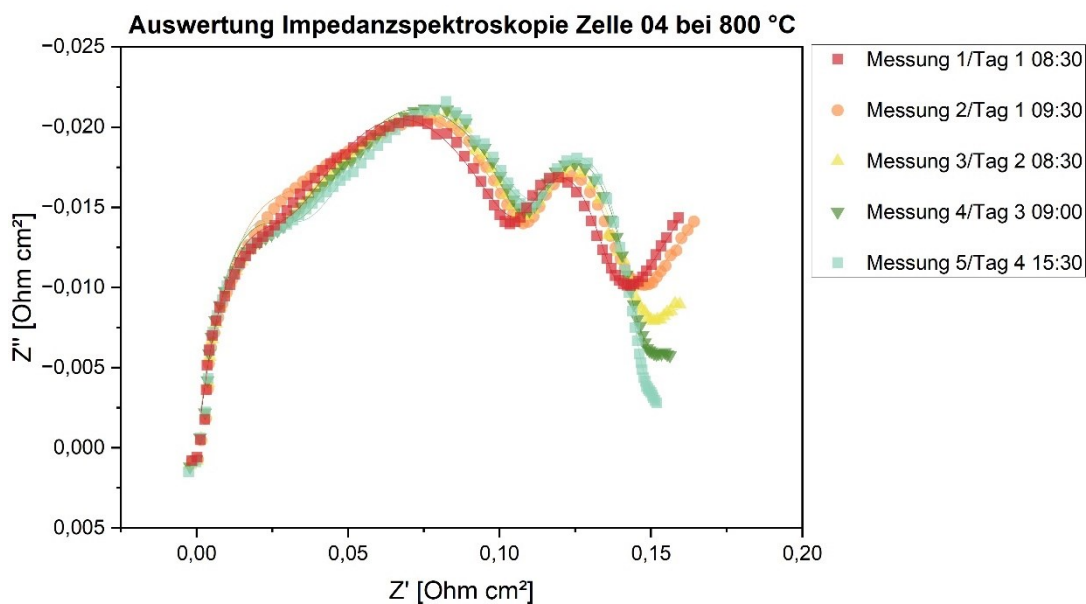


Abbildung 129: Impedanzspektren Zelle 04, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 34 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-4,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen eingetragen.

Tabelle 34: R_0 , $R_{0,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 04.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{3,ASR}$	$R_{4,ASR}$	$R_{pol,ASR}^5$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	2,1000	2,7874	0,0200	0,0922	0,0168	0,1690	0,1376
Messung 2	2,0950	2,7807	0,0312	0,0836	0,0182	0,1218	0,1421
Messung 3	2,1200	2,8139	0,0238	0,0939	0,0179	0,0610	0,1447
Messung 4	2,1340	2,8325	0,0239	0,0976	0,0200	0,0307	0,1515
Messung 5	2,1390	2,8391	0,0271	0,0969	0,0201	0,0127	0,1543
Mittelwerte	2,1176	2,8107	0,0252	0,0928	0,0186	0,0790	0,1460

Abbildung 130 zeigt die zeitliche Entwicklung von $R_{0,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$. Zelle 04 zeigt unter allen Zellen die geringsten R_0 - bzw. $R_{0,ASR}$ -Werte. Zurückzuführen sind die niedrigen Widerstandswerte vermutlich auf den Einsatz von Au-Paste bei der Kontaktierung. Die Au-Paste sorgt für einen verbesserten Ladungsübergang zwischen dem Goldnetz und der LNCO282-Elektrode. Somit ist davon auszugehen, dass bei Zelle 04 R_0 dem Widerstand des GDC-Elektrolyten am nächsten kommt. Über die Rechnung in Formel 83 kann kontrolliert werden, welchen Widerstand ein GDC-Elektrolyt mit einer Dicke von $h = 0,22$ cm besitzt und einem Durchmesser von $d = 1,3$ cm aufweist. Die ionische Leitfähigkeit $\sigma_{ion} \approx 0,1$ S/cm bei 800 °C für GDC wurde [25] entnommen.

Formel 83: Berechnung des Widerstandes eines GDC-Elektrolytsubstrates ($h = 0,22$ cm, $d = 1,3$ cm).

$$R = \frac{h}{\sigma_{ion} A} = \frac{0,22}{0,1 \cdot 1,3273} = 1,66 \Omega \text{ bzw. } 2,2 \Omega\text{cm}^2$$

Diese Rechnung zeigt, dass unter Verwendung von Goldpaste bei EIS-Messungen für R_0 Werte in der Nähe des realen Widerstandes des betrachteten GDC-Substrats erreicht werden können.

$R_{0,ASR}$ ist über den gesamten Messverlauf von Zelle 04 hinweg konstant und nimmt nicht ab, wie dies bei anderen Zellen in Arbeit beobachtet wurde. Der Polarisationswiderstand von Zelle 04 steigt über den zeitlichen Verlauf der Messreihe, wenn auch nur leicht, an. Der mittlere Polarisationswiderstand liegt bei 0,1460 Ωcm^2 . Den größten mittleren Beitrag zu $R_{pol,ASR}$ liefert $R_{2,ASR}$.

⁵ $R_{pol,ASR}$ wurde für diese Messreihe ohne $R_{4,ASR}$ berechnet.

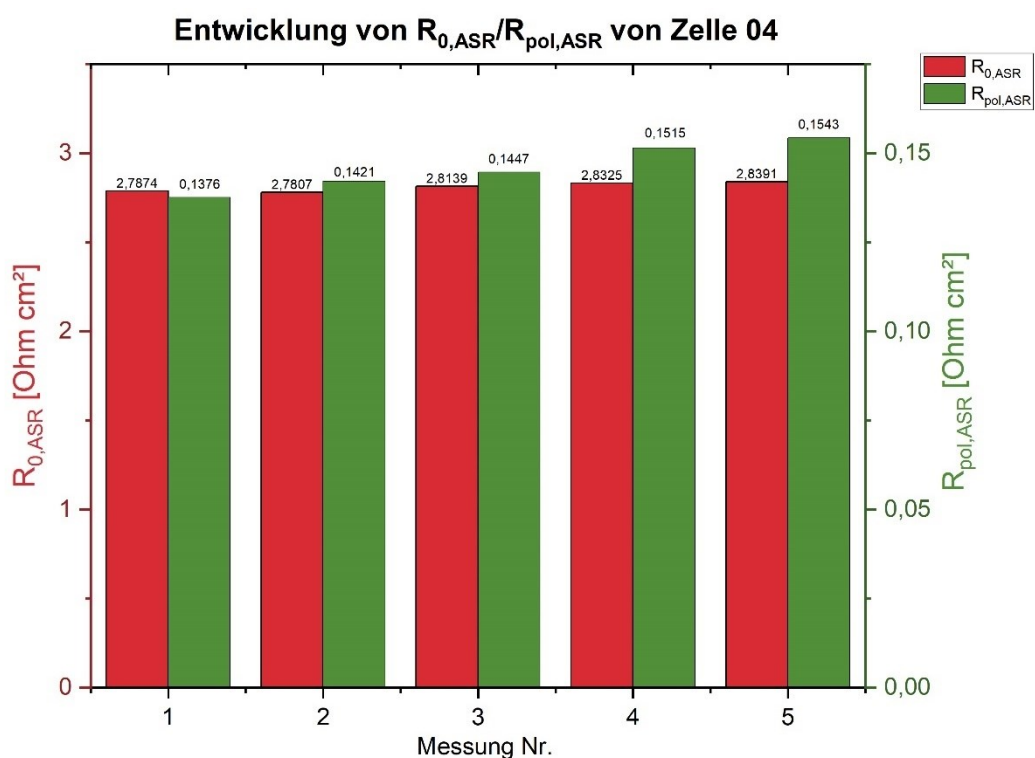


Abbildung 130: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 04.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-4} für Zelle 04 können Tabelle 35 entnommen werden.

Tabelle 35: Kapazitäten C_{1-4} für Zelle 04.

	C_1	C_2	C_3	C_4
	F/cm ²	F/cm ²	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	2,5645E-04	6,7523E-03	5,7277E+00	6,7974E+03
Messung 2	2,5313E-04	9,0582E-03	5,2032E+00	2,1371E+03
Messung 3	1,8861E-04	7,7587E-03	5,6248E+00	7,9912E+02
Messung 4	1,8300E-04	8,2798E-03	5,1588E+00	5,1045E+02
Messung 5	1,6521E-04	1,0089E-02	5,0548E+00	3,1228E+02
Mittelwerte	2,0928E-04	8,3876E-03	5,3539E+00	2,1113E+03

Die sehr hohen Kapazitäten C_4 deuten nach Boukamp auf verschlossene Poren sowie auf chemische bzw. stöchiometrische Kapazitäten hin, welche den niederfrequenten Teil des Spektrums beschreiben [110, 123]. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten von C_4 könnte die Verwendung von Au-Paste liefern. Durch das Auftragen der Paste auf die LNCO282-Elektrodenoberfläche könnten unter Umständen Poren der LNCO282-Schicht verschlossen und damit der Gasaustausch der Elektroden mit der Umgebung behindert werden. In diesem Fall wäre C_4 mehr dem Setup und weniger der Elektrode zuzuordnen.

4.4.5.2 Ausbau der Zelle

Zelle 04 war beim Ausbau aus dem ProboStat stark mit dem Goldnetz und der Goldpaste versintert. Dadurch lösten sich beim Ausbau der Zelle Teile der LNCO282-Elektrodenschicht vom GDC. Die obere Seite des Goldnetzes haftete zudem sehr stark am Stützdreieck aus Aluminiumoxid. Abbildung 131 zeigt die Oberseite der Zelle 04 nach dem Ausbau aus dem ProboStat. Auf der Oberseite der Zelle sind deutliche Spuren der Au-Paste in Form eines gitterförmigen Abdrucks erkennbar. Auch auf dem freigelegten GDC ist ein Abdruck des Goldgitters erkennbar.

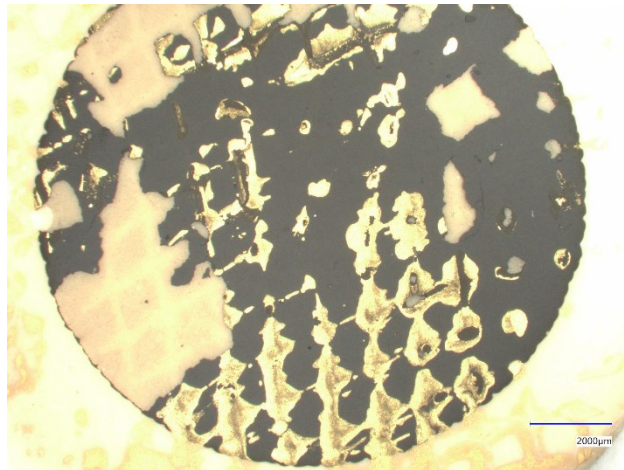


Abbildung 131: Oberseite der Zelle 04 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

Abbildung 132 zeigt die Unterseite der Zelle 04 nach dem Ausbau aus dem ProboStat. Auf der LNCO282-Elektrodenschicht befindet sich lediglich an den Rändern Au-Paste obwohl diese mit einem Pinsel ganzflächig auf das untere Goldnetz aufgetragen wurde. Ein Grund dafür könnte sein, dass der über das Stützdreieck aufgebrachte Druck ungleichmäßig auf die Ränder verteilt ist und nicht zentral aufgebracht wird.

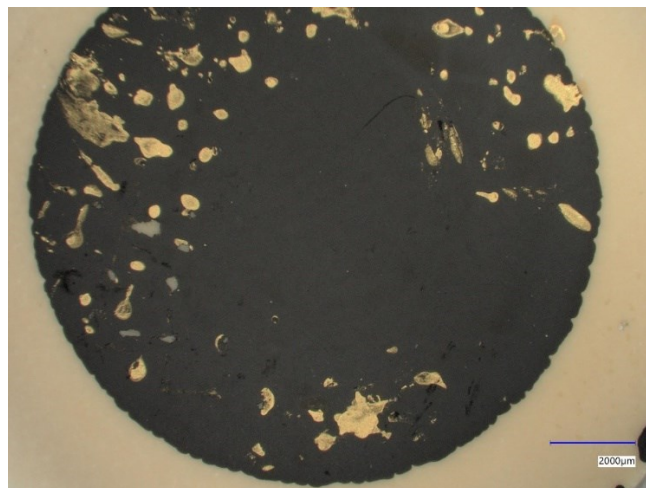


Abbildung 132: Unterseite der Zelle 04 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

4.4.6 Zelle 05 (Sintern 1h@1200 °C, Au-Netze)

4.4.6.1 EIS-Resultate

Abbildung 133 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 05. Die Messreihe besteht aus 8 Messungen, welche sich über 7 Tage verteilen. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB mit drei $R||CPE$ -Gliedern in Serie zu einer Induktivität L_0 und einem Widerstand R_0 gefittet. Die Verwendung von drei $R||CPE$ -Gliedern beruhte auf der Annahme, dass sich die Spektren aus drei Halbkreisen zusammensetzen. Während des Fits zeigte sich jedoch, dass der Fit-Parameter R_3 für das dritte $R||CPE$ -Glied in einem Größenbereich von 10^{-15} lag und damit nicht berücksichtigt werden muss.

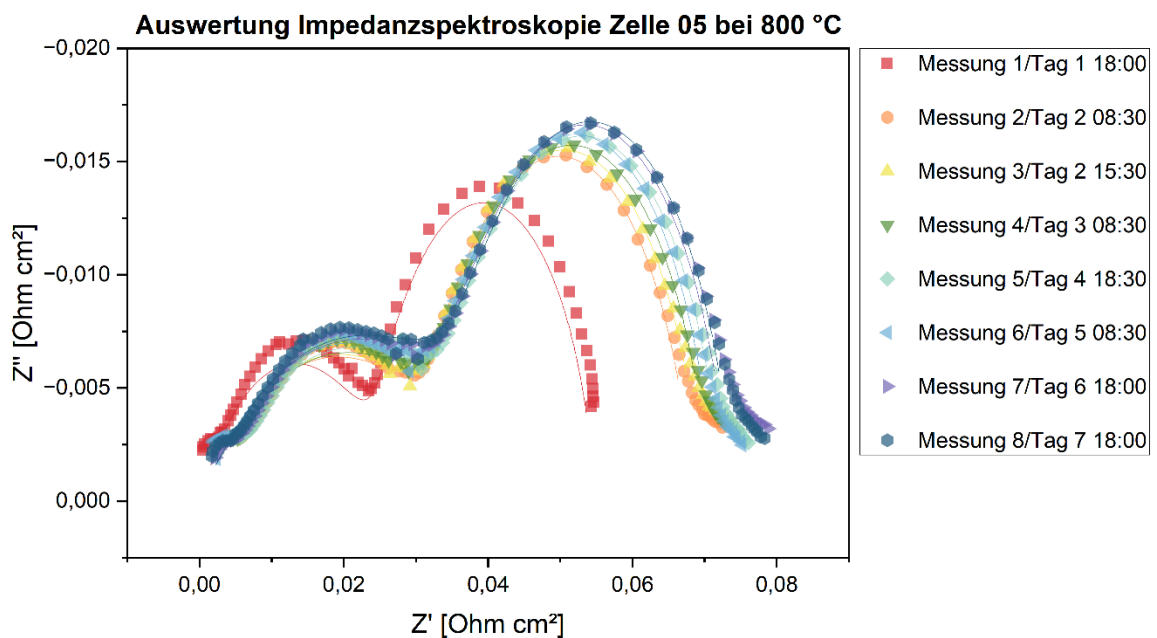


Abbildung 133: Impedanzspektren Zelle 05, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 36 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte eingetragen.

Tabelle 36: R_0 , $R_{0,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 05.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	2,5960	3,4457	0,0259	0,0289	0,0548
Messung 2	2,3960	3,1803	0,0365	0,0322	0,0687
Messung 3	2,3610	3,1338	0,0369	0,0331	0,0700
Messung 4	2,3200	3,0794	0,0389	0,0324	0,0713
Messung 5	2,2780	3,0236	0,0413	0,0319	0,0732
Messung 6	2,2700	3,0130	0,0395	0,0325	0,0720
Messung 7	2,2530	2,9905	0,0414	0,0327	0,0741
Messung 8	2,2480	2,9838	0,0424	0,0323	0,0747
Mittelwerte	2,3403	3,1063	0,0379	0,0320	0,0699

Die größte Zunahme erfährt der Polarisationswiderstand von Zelle 05 zwischen Messung 1 und 2. Zwischen den Messungen 2-8 ist die Zunahme des Polarisationswiderstandes deutlich geringer. Die Entwicklung des Polarisationswiderstandes $R_{pol,ASR}$ sowie des Widerstandes $R_{0,ASR}$ kann Abbildung 134 entnommen werden. Bemerkenswert bei der Messung dieser Zelle ist außerdem, dass $R_{0,ASR}$ über die Messreihe hinweg keiner großen Abnahme unterliegt. Die Widerstände $R_{1,ASR}$ und $R_{2,ASR}$ liefern beide einen ähnlich großen Beitrag zum gesamten Polarisationswiderstand. Bemerkenswert ist des Weiteren, dass $R_{pol,ASR}$ bei Messung 7 kleiner ist als bei Messung 6. Die kleine Zunahme des Polarisationszustandes zwischen den Messungen 2-8 deutet auf eine stabile LNCO282-Luftelektrodenschicht hin. Diese Zelle ist von allen in dieser Arbeit untersuchten Zellen jene mit dem kleinsten Polarisationswiderstand, welcher im Mittel $0,0699 \Omega\text{cm}^2$ beträgt. Ein Vergleich der Polarisationswiderstände und weiterer Merkmale der untersuchten Zellen erfolgt am Ende dieses Kapitels.

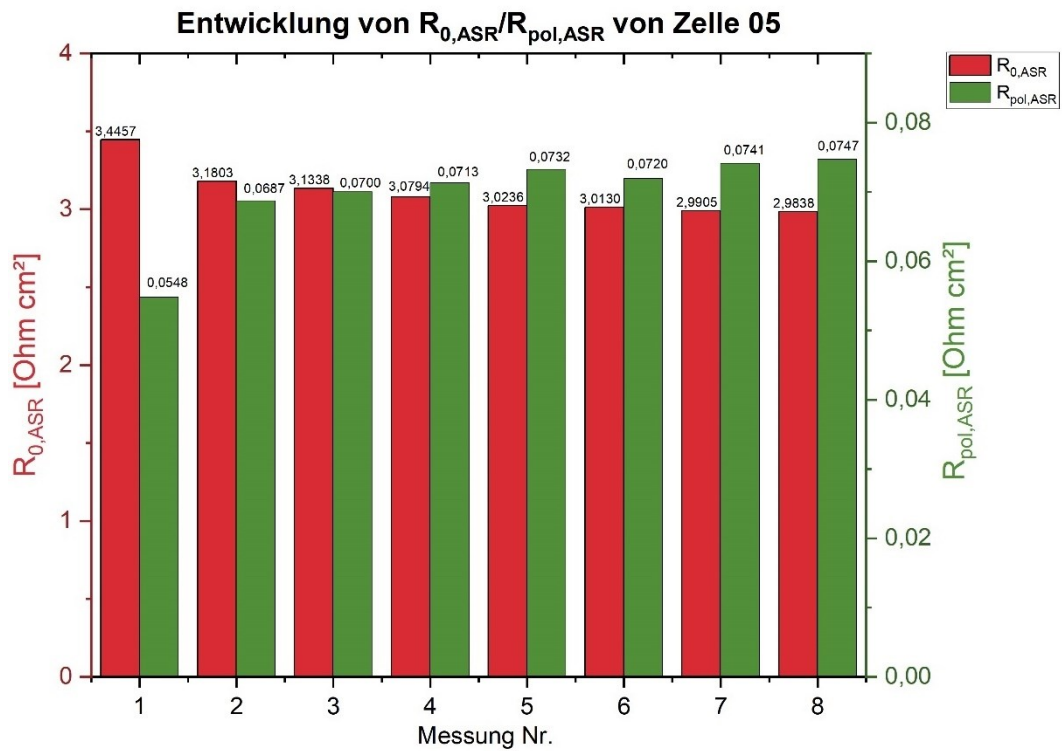


Abbildung 134: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 05.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 05 können Tabelle 37 entnommen werden.

Tabelle 37: Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 05.

	C_1	C_2
	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	6,9749E-03	3,0560E+00
Messung 2	5,6420E-03	3,1987E+00
Messung 3	5,8226E-03	3,1640E+00
Messung 4	6,6798E-03	3,2386E+00
Messung 5	7,8537E-03	3,3058E+00
Messung 6	8,6866E-03	3,1539E+00
Messung 7	9,7485E-03	3,2153E+00
Messung 8	1,0405E-02	3,2915E+00
Mittelwerte	7,7266E-03	3,2030E+00

Die Werte von C_2 liegen mit einigen wenigen F/cm^2 in einem Kapazitätsbereich, der auf geschlossene Gasräume schließen lässt. Keine der beiden Kapazitäten liegt im Bereich von $0,1-10 \mu F$. Da dieser Bereich der Doppelschichtkapazität am Elektroden/Elektrolyt-Interface entspricht, ist von einer ausgezeichneten Qualität des Interfaces auszugehen, was auch die exzellente Zellperformance erklären würde [123].

4.4.6.2 Ausbau der Zelle

Beim Ausbau der Zelle 05 aus dem ProboStat war das Au-Netz sowohl mit dem aufliegenden Stützdreieck aus Aluminiumoxid als auch mit der LNCO282-Elektrodenschicht stark versintert. Beim Ausbau löste sich deshalb ein Teil der Elektrodenschicht von der GDC-Oberfläche. Abbildung 135 zeigt die Oberseite der Zelle nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

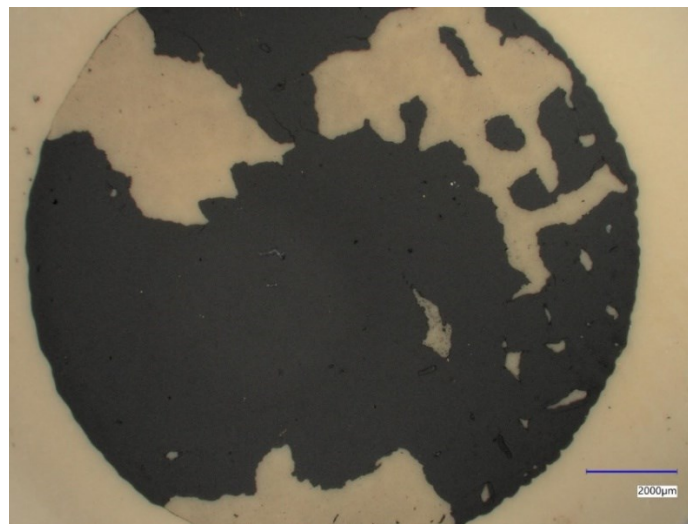


Abbildung 135: Oberseite der Zelle 05 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

Abbildung 136 zeigt das Au-Gitter der oberen Elektrode mit angesintertem LNCO282. Am Goldnetz sind noch Reste der Au-Paste der vorangegangenen Zelltests von Zelle 04 zu erkennen.

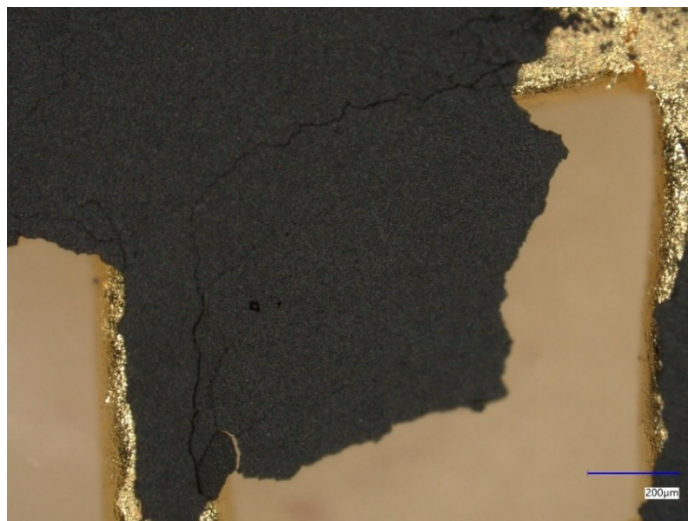


Abbildung 136: Am Goldnetz festgesintertes LNCO282.

Es ist generell davon auszugehen, dass ein Gitter mit engeren Maschen für die EIS vorteilhaft ist, da die Kontaktfläche zwischen der Elektrodenschicht und dem Goldnetz maßgeblich erhöht werden kann.

Abbildung 137 zeigt die Unterseite der Zelle 05 nach dem Ausbau aus dem ProboStat. Die untere Elektrodenschicht blieb vollständig erhalten und zeigte keine Versinterung mit dem Au-Netz. Beim Kratztest mit einer Laborpinzette löste sich die LNCO282-Elektrodenschicht auf beiden Zellseiten sprunghaft in Form von großen LNCO282-Stücken ab.

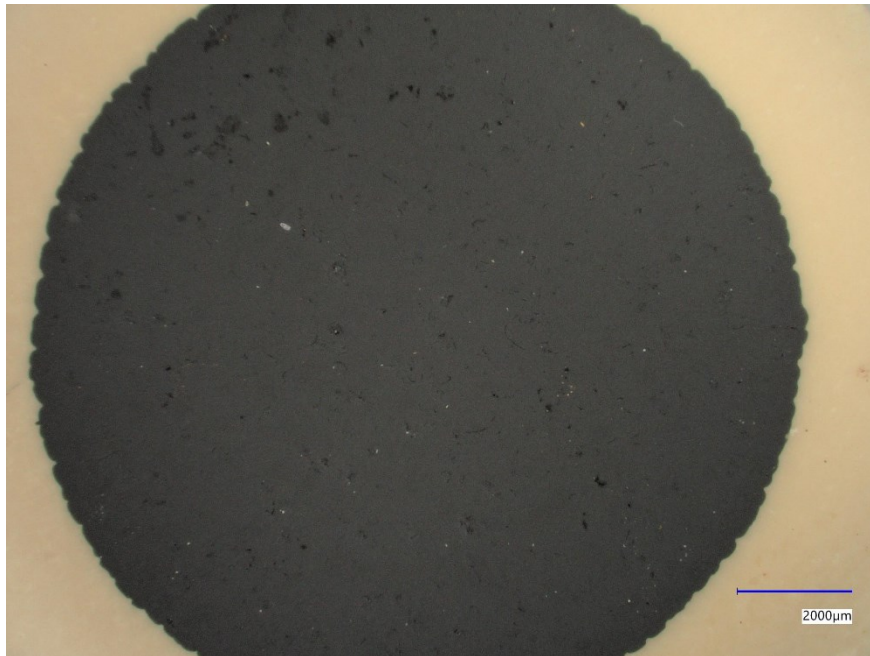


Abbildung 137: Unterseite der Zelle 05 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

4.4.6.3 Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)

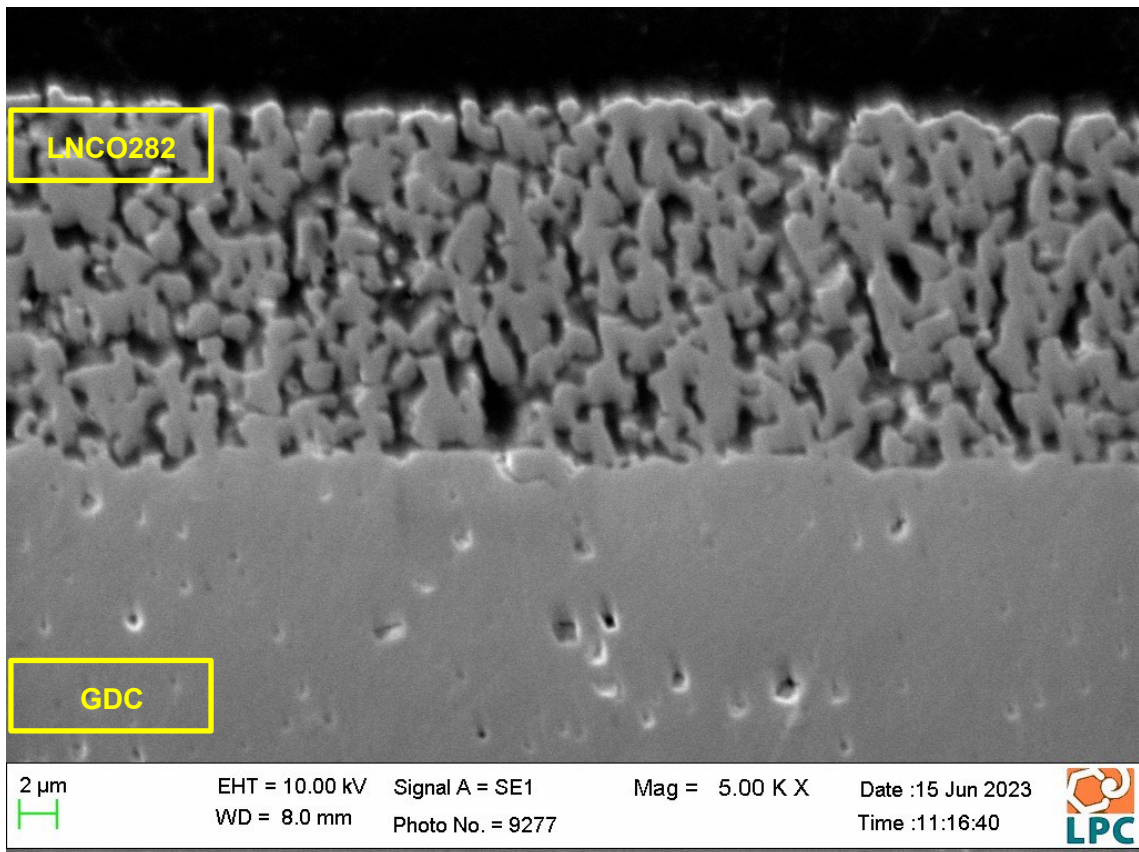


Abbildung 138: REM-Aufnahme des Querschnittes der Zelle 05.

Abbildung 138 zeigt den Querschnitt der eingebetteten Zelle 05 im REM. Die Porosität der LNCO282-Elektrodenschicht scheint über den Querschnitt hinweg homogen zu sein. Jedoch zeigen sich auch bei dieser Zelle dichtgepackte, zusammengesinterte Partikelagglomerate und nur sehr wenige Partikel in der Elektrode weisen einen Durchmesser von $\sim 0,5 \mu\text{m}$ (entspricht ca. d_{50}) auf.

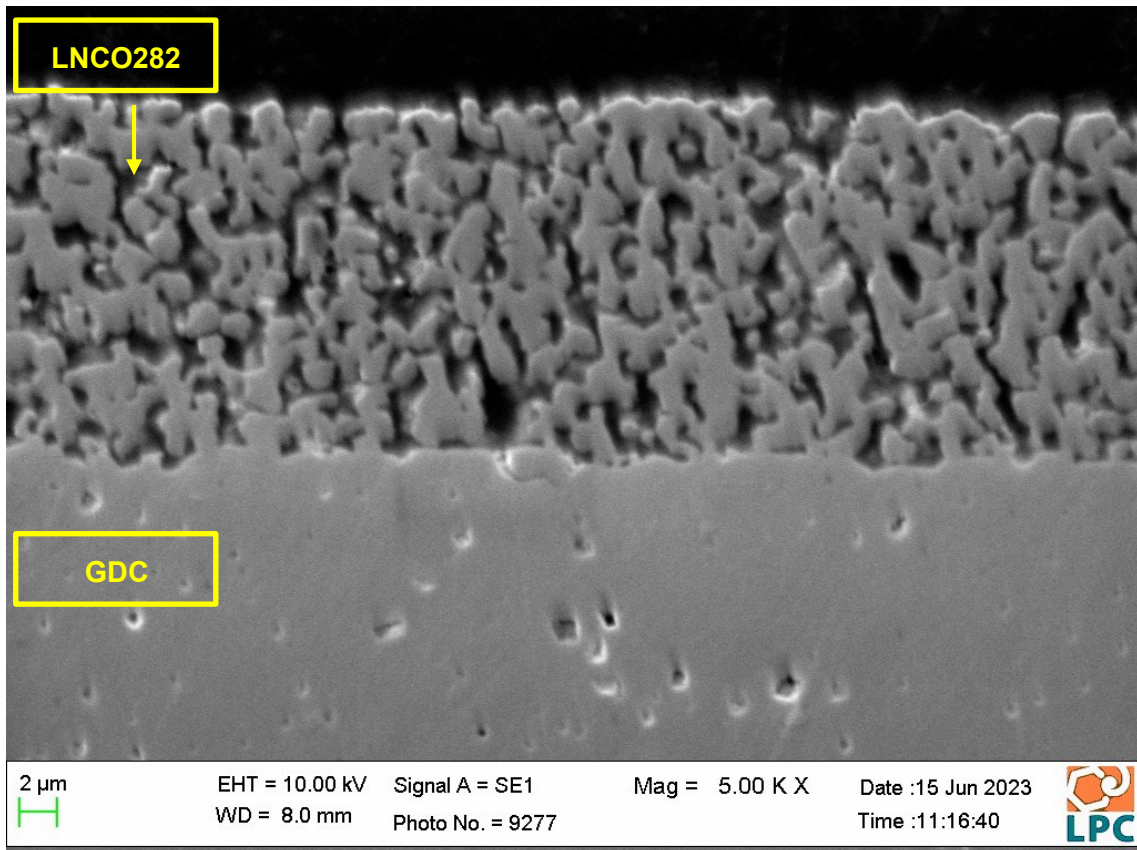


Abbildung 138: REM-Aufnahme des Querschnitts der Zelle 05.

Abbildung 138 sowie Abbildung 139 zeigen eine erhöhte Dichte von Kontaktpunkten am Elektroden/Elektrolyt-Interface. Abbildung 139 zeigt eine weitere Querschnittsaufnahme in der Nähe der Silberpastenkontaktierung des Zellschliffs. Die erwähnten Kontaktpunkte sind mit roten Pfeilen markiert. Die breitflächigere Kontaktierung am Interface könnte mitunter ein Grund für die ausgezeichnete Elektrodenperformance bzw. den kleinen Polarisationswiderstand sein.

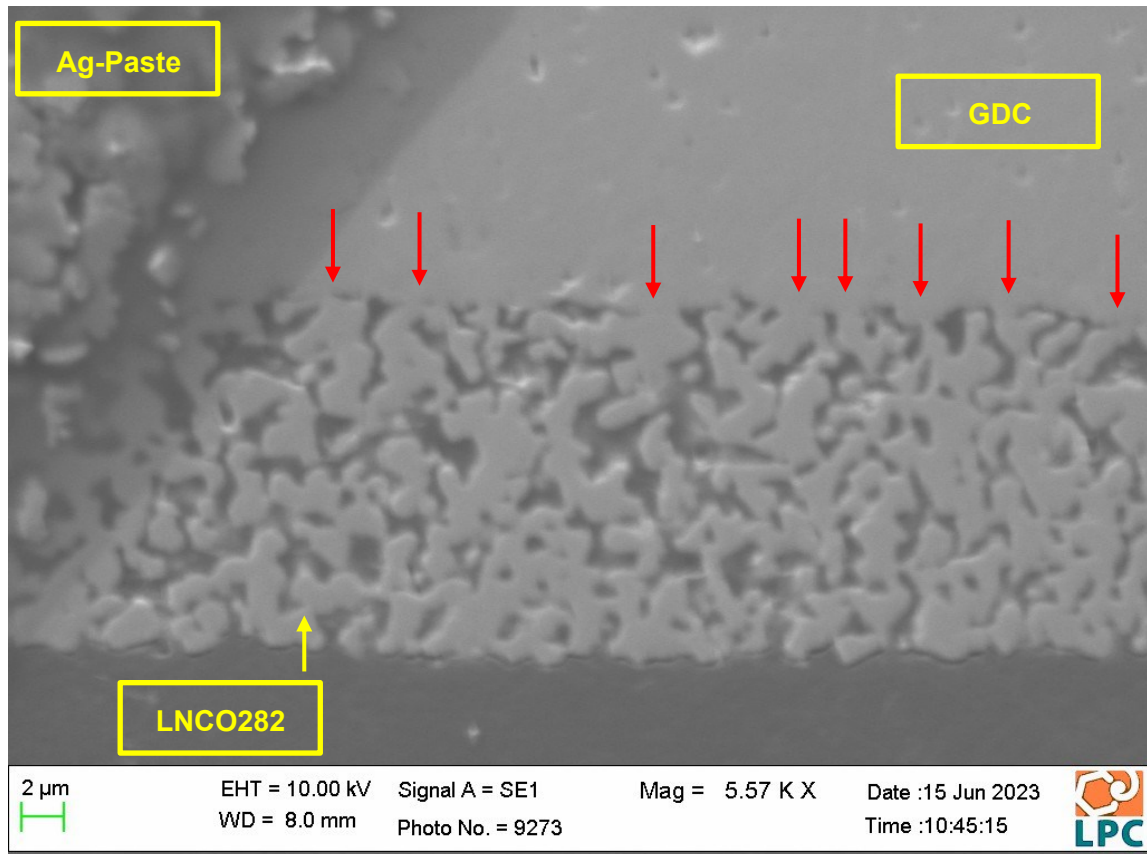


Abbildung 139: REM-Aufnahme des Querschnitts von Zelle 05 in der Nähe der Silberkontaktierung.

Abbildung 140 zeigt eine weitere REM-Aufnahme von Zelle 05 bei welcher die Dicke der LNCO282-Elektrodenschicht zu 18-20 μm bestimmt wurde.

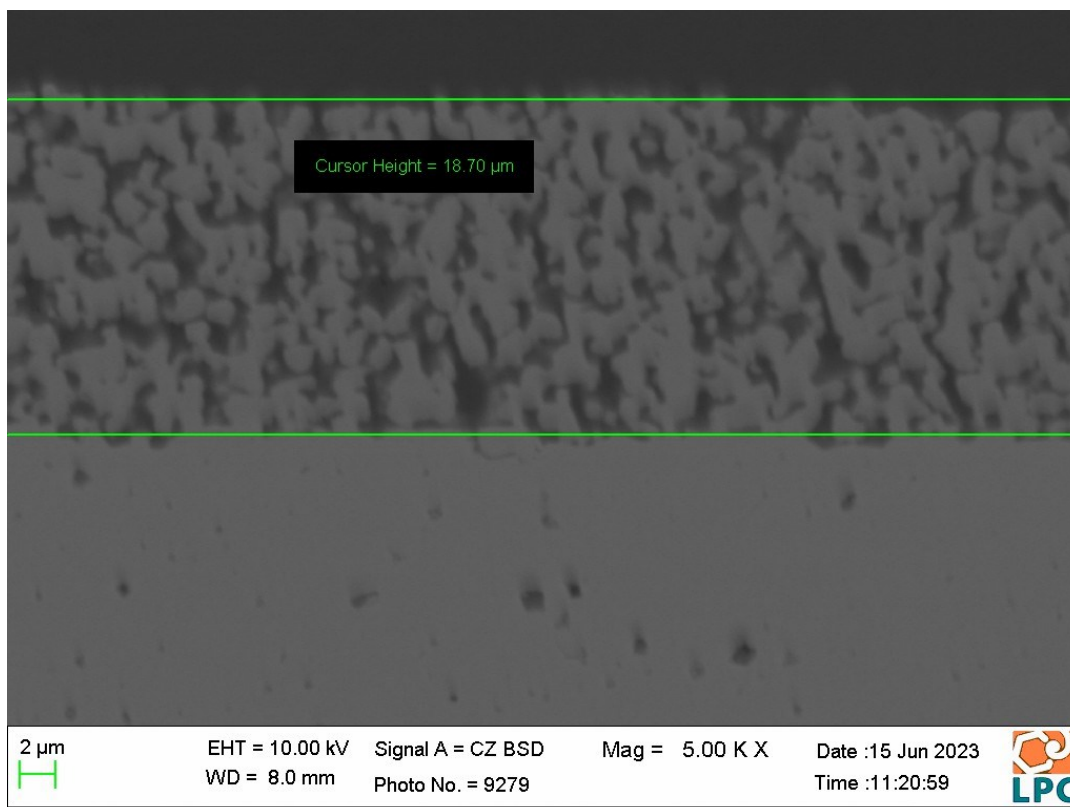


Abbildung 140: REM-Aufnahme des Querschnitts von Zelle 05 mit Schichtdickenbestimmung der LNCO282-Elektrode.

4.4.7 Zelle 06 (ungesintert, Au-Netze)

4.4.7.1 EIS-Resultate

Abbildung 141 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 06. Die Messreihe besteht aus 7 Messungen, welche sich auf 7 Tage verteilen. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB aus zwei $R||CPE$ -Gliedern in Serie zu einer Induktivität L_0 und einem Widerstand R_0 gefittet.

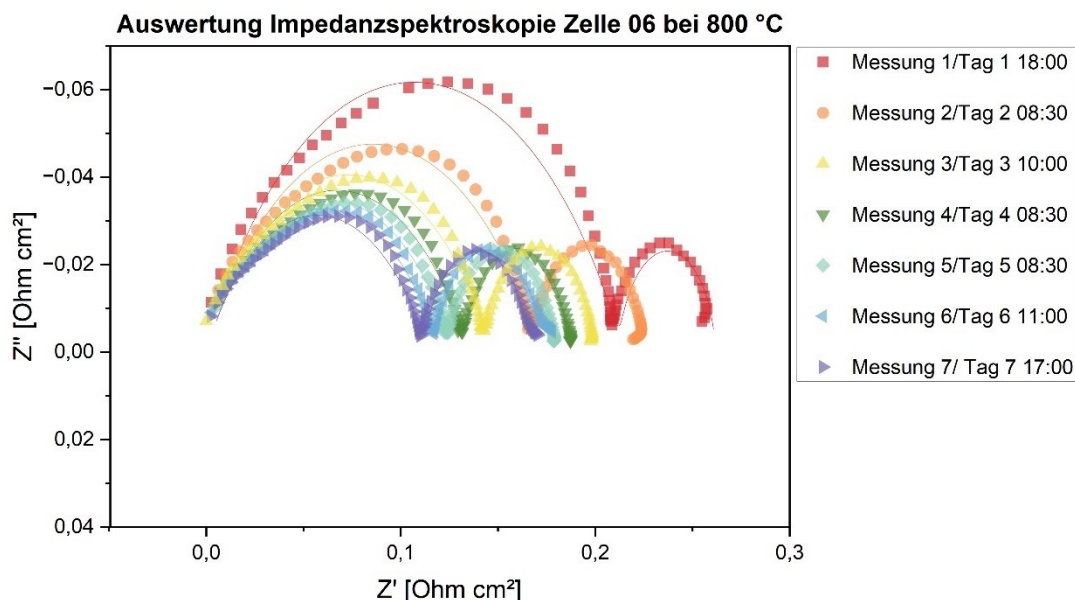


Abbildung 141: Impedanzspektren Zelle 06, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 38 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen eingetragen.

Tabelle 38: R_0 , $R_{0-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 06.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	8,0710	10,7128	0,2139	0,0478	0,2617
Messung 2	6,8870	9,1413	0,1712	0,0526	0,2238
Messung 3	6,2990	8,3608	0,1464	0,0522	0,1986
Messung 4	6,0080	7,9746	0,1344	0,0520	0,1864
Messung 5	5,7850	7,6786	0,1268	0,0512	0,1780
Messung 6	5,5690	7,3919	0,1196	0,0529	0,1725
Messung 7	5,4010	7,1689	0,1137	0,0523	0,1660
Mittelwerte	6,2886	8,3470	0,1466	0,0516	0,1981

Auffallend bei Zelle 06 ist der große Widerstand R_0 bzw. $R_{0,ASR}$, welcher über die Dauer der Messreihe kontinuierlich abnimmt. Alle anderen Zellen, welche mit Goldgitter vermessen wurden, besitzen deutlich kleinere Widerstände R_0 . Ein weiteres Charakteristikum dieser Zelle ist der über die Messdauer hinweg kontinuierlich abnehmende Polarisationswiderstand $R_{pol,ASR}$. Bei den bisher diskutierten Zellen nimmt dieser über die Messreihe stetig zu oder bleibt konstant. Den größten mittleren Beitrag zu $R_{pol,ASR}$ von Zelle 06 liefert $R_{1,ASR}$. Die Entwicklungen von $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ über die Messreihe können Abbildung 142 entnommen werden.

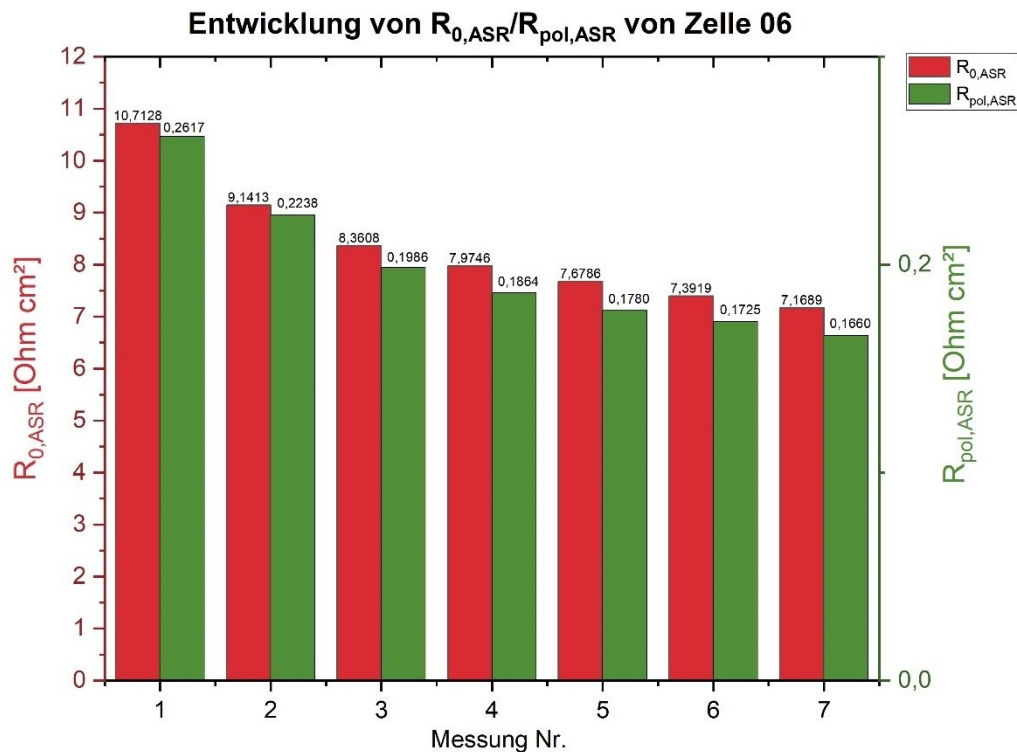


Abbildung 142: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 06.

Da diese Zelle nicht gesintert wurde, ist davon auszugehen, dass der große Widerstand R_0 vor allem am Beginn der Messreihe auf den ungesinterten Zustand der Elektroden zurückgeführt werden kann. Das Verzichten auf den Sinterprozess scheint auch Einfluss auf $R_{pol,ASR}$ bzw. dessen zeitliche Entwicklung in der Messreihe zu nehmen. Obwohl 800 °C keine sinteraktive Temperatur für Seltenerdnickele darstellt, ist zumindest davon auszugehen, dass mit zunehmender Dauer welche die Zelle 800 °C ausgesetzt ist, der Kontakt zwischen dem Au-Gitter, der LNCO282-Elektrode und dem Elektrolyten verbessert wird. Starkes Ansintern des LNCO282 am GDC kann bei 800 °C allerdings ausgeschlossen werden. Genauere Angaben zum Sinterverhalten von LNCO282 finden sich in Kapitel 2.4.4.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 06 können Tabelle 39 entnommen werden.

Tabelle 39: Kapazitäten C_{1-2} für Zelle 06.

	C_1	C_2
	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	4,7079E-05	1,6885E+00
Messung 2	6,9877E-05	1,5251E+00
Messung 3	8,6688E-05	1,5648E+00
Messung 4	9,7422E-05	1,5712E+00
Messung 5	1,0637E-04	1,5935E+00
Messung 6	1,1588E-04	1,6631E+00
Messung 7	1,2574E-04	1,6711E+00
Mittelwerte	9,2721E-05	1,6110E+00

C_1 liegt in einem Kapazitätsbereich, welcher auf die Bildung einer Doppelschichtkapazität am Elektroden/Elektrolyt-Interface hindeuten könnte. Die großen Kapazitäten C_2 deuten auf geschlossene Poren und verminderten Gasaustausch der LNCO282-Elektrode mit der Umgebung hin. Derartige Prozesse treten im niederfrequenten Teil des Impedanzspektrums auf.

Durch den Verzicht auf Sinterns kann sich in den Elektrodenschichten keine vernünftige Interkonnektivität zwischen den Pulverpartikeln („Necking“) ausbilden [110, 123].

4.4.7.2 Ausbau der Zelle

Beim Ausbau der Zelle 06 aus dem ProboStat war die LNCO282-Elektrodenschicht auf der Zellenunterseite fast vollständig vom GDC abgelöst und am Au-Netz angesintert. Abbildung 143 zeigt die Zellenunterseite der Zelle 06. An einigen wenigen Stellen ist ein Abdruck des Au-Gitters am GDC erkennbar.

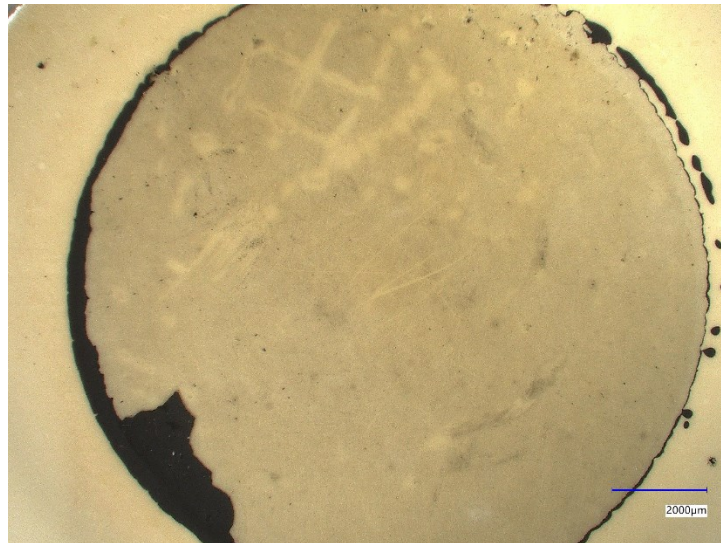


Abbildung 143: Unterseite der Zelle 06 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

Die gleichen Beobachtungen konnten an der Zellenoberseite gemacht werden. Abbildung 144 zeigt die Zellenoberseite nach dem Ausbau aus dem ProboStat. Das obere Goldnetz war zudem fest am Stützdreieck aus Aluminiumoxid festgesintert.

Es ist aufgrund der Beobachtungen davon auszugehen, dass LNCO282 besser mit Aluminiumoxid versintert als mit GDC.

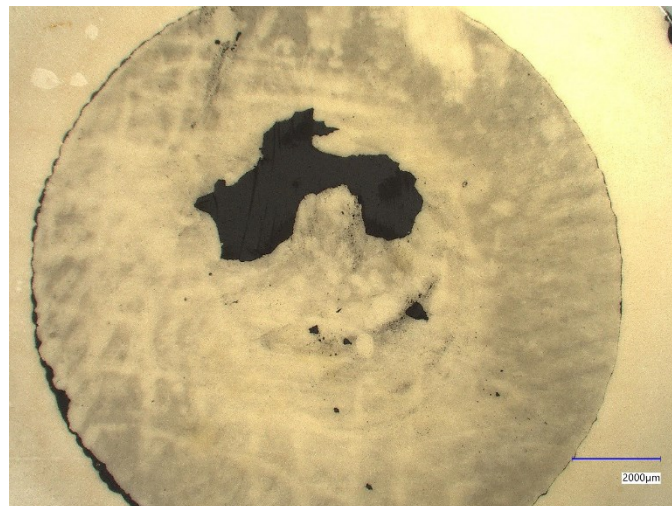


Abbildung 144: Oberseite der Zelle 06 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

4.4.7.3 Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)

Abbildung 145 zeigt eine REM-Aufnahme des Zellquerschnittes von Zelle 06. Es scheint, als ob das Einbettmittel in die Mikrostruktur der LNCO282-Elektrodenschicht eingedrungen ist und dabei die Partikel auseinandergetrieben hat. Der Anblick der Partikel betätigt die Annahme, dass sich aufgrund des Verzichtens auf das Sintern der Zelle kein stabiles Partikelnetzwerk in der Elektrode entwickeln konnte.

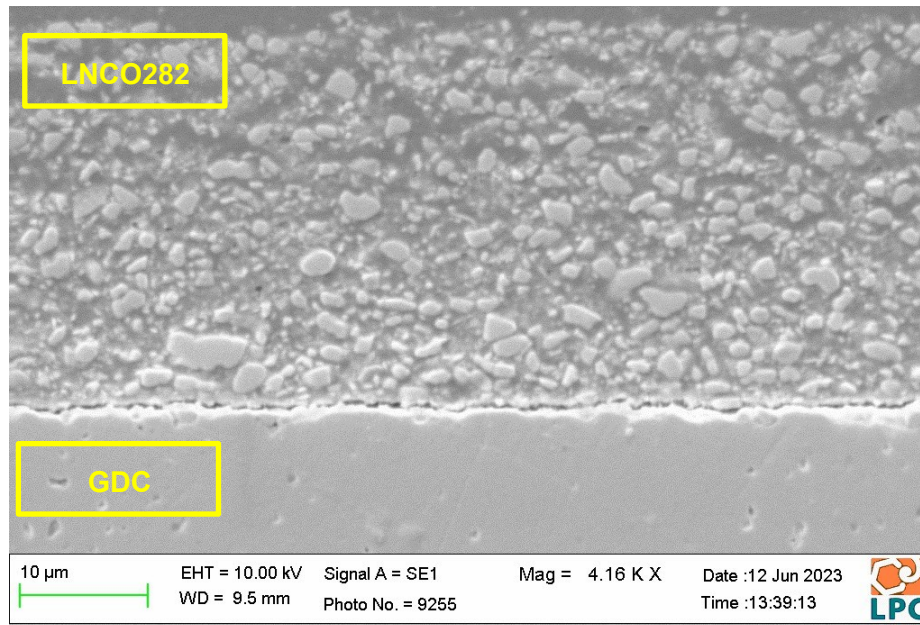


Abbildung 145: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 06.

Abbildung 146 zeigt, dass die Schichtdicke der LNCO282-Elektrodenschicht mit etwa 30 µm deutlich über der Schichtdicke von gesinterten Zell exemplaren liegt.

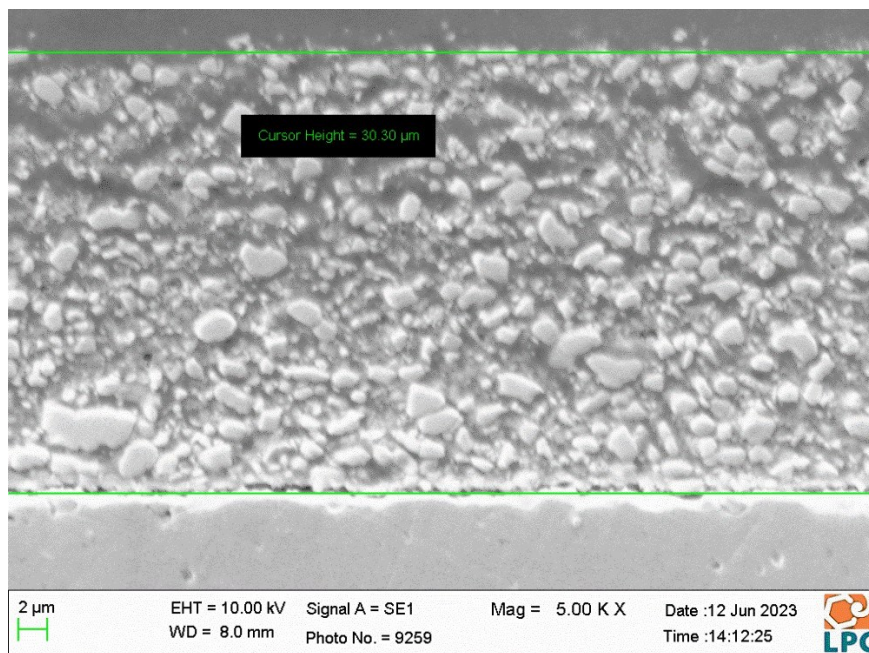


Abbildung 146: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 06 mit Schichtdickenbestimmung der LNCO282-Elektrodenschicht.

Durch das Ausbleiben eines Sinterprozesses konnten augenscheinlich keine Kontaktpunkte zwischen LNCO282 und GDC hergestellt werden, weshalb sich die Elektrodenschicht beim Ausbau fast vollständig vom GDC löste. Beim Einbetten der Zelle entstand vermutlich der erkennbare Spalt zwischen den beiden Schichten durch Eindringen des Einbettmittels.

Abbildung 147 deuten darauf hin, dass bei der Pastenherstellung am Dreiwalzenstuhl nicht alle LNCO282-Partikelagglomerate vollständig aufgelöst werden konnten. Der Bereich mit dem angesprochenen Agglomerat ist grün markiert.

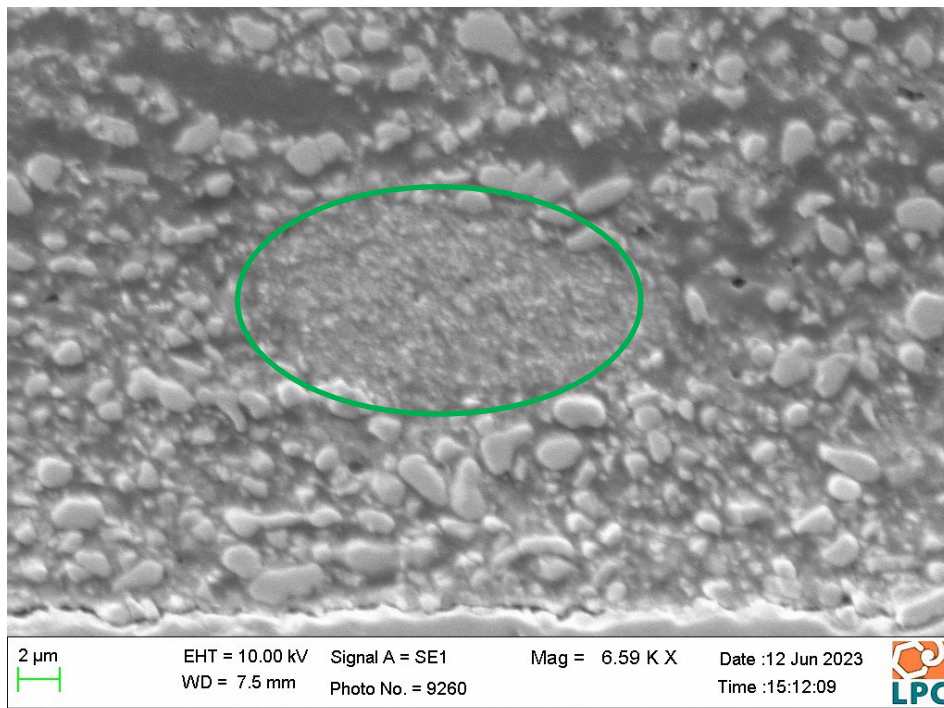


Abbildung 147: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 06 mit LNCO282-Partikelagglomeraten.

4.4.8 Zelle 07 (Stufensintern 1000 - 1200 °C, Au-Netze)

4.4.8.1 EIS-Resultate

Abbildung 148 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 07. Die Messreihe besteht aus 7 Messungen, welche sich über 7 Tage erstrecken. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB aus drei $R||CPE$ -Gliedern in Serie zu einer Induktivität L_0 und einem Widerstand R_0 gefittet. Messung 1 ist aufgrund der ausgeprägten Streuung der aufgenommenen Daten nicht repräsentativ und konnte auch nicht vernünftig ausgewertet werden.

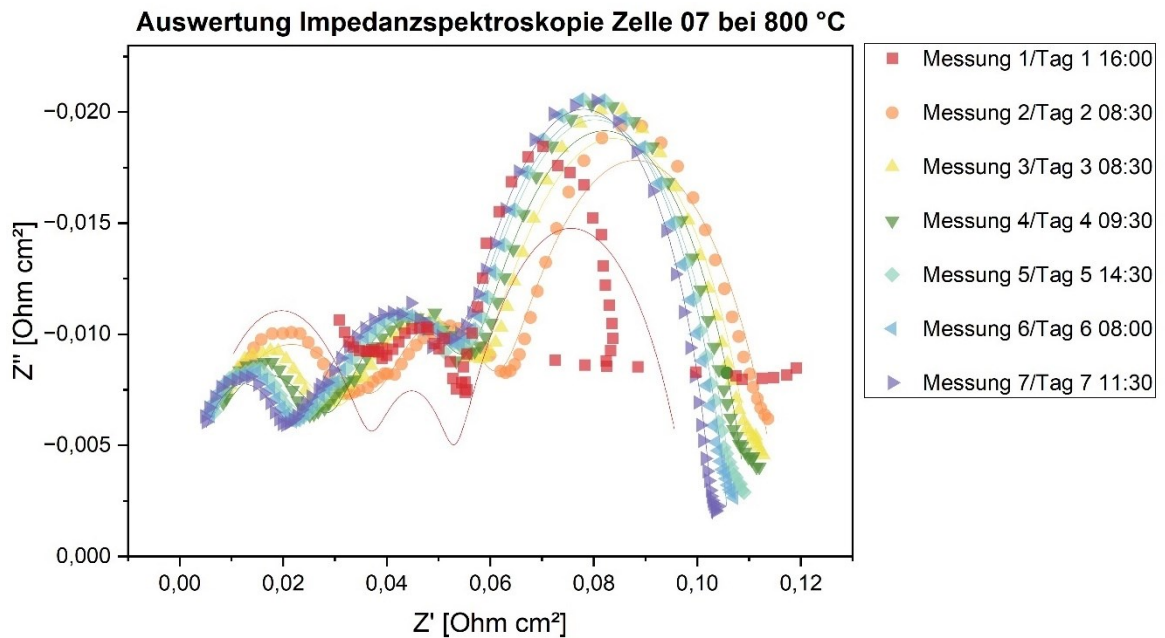


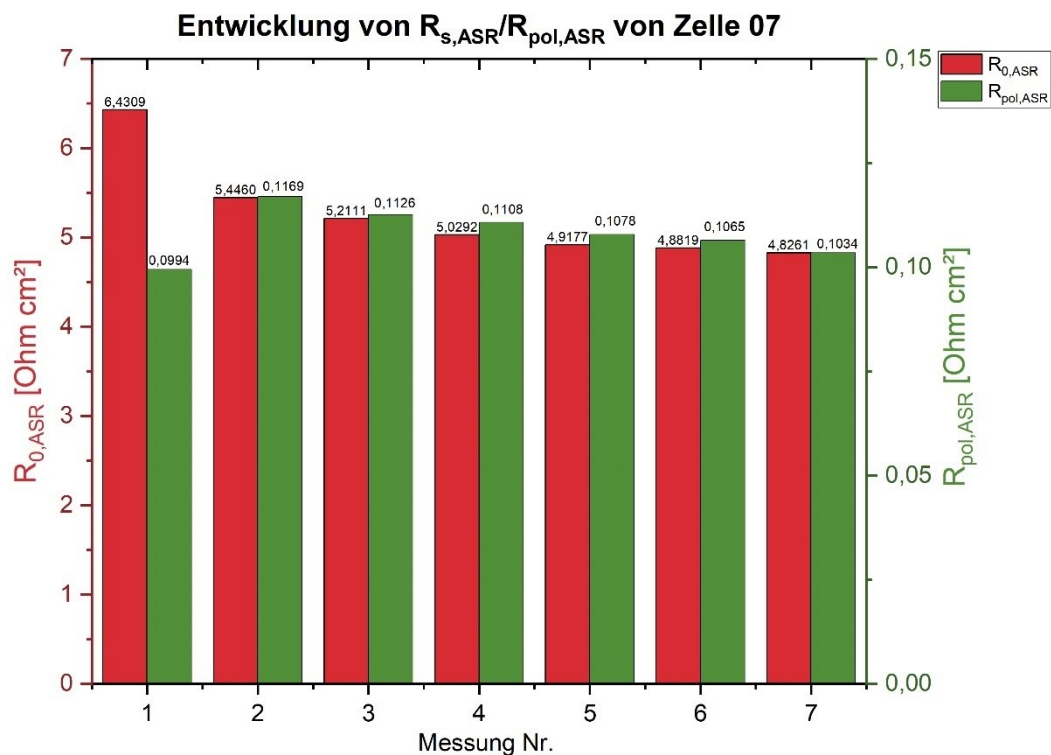
Abbildung 148: Impedanzspektren Zelle 07, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 40 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen eingetragen.

Tabelle 40: R_0 , $R_{0,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 07.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{3,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	4,8450	6,4309	0,0386	0,0136	0,0472	0,0994
Messung 2	4,1030	5,4460	0,0414	0,0192	0,0564	0,1169
Messung 3	3,9260	5,2111	0,0337	0,0230	0,0560	0,1126
Messung 4	3,7890	5,0292	0,0312	0,0240	0,0556	0,1108
Messung 5	3,7050	4,9177	0,0261	0,0292	0,0525	0,1078
Messung 6	3,6780	4,8819	0,0245	0,0312	0,0509	0,1065
Messung 7	3,6360	4,8261	0,0215	0,0353	0,0466	0,1034
Mittelwerte	3,9546	5,2490	0,0310	0,0251	0,0522	0,1082

Lässt man Messung 1 außen vor, kann zwischen Messung 2 und 7 ein relativ konstanter Polarisationswiderstand mit leicht abfallender Tendenz beobachtet werden (Abbildung 149). Auch der Widerstand $R_{0,ASR}$ zeigt das gleiche Verhalten. Zwischen Messung 1 und 2 ist die größte Abnahme von $R_{0,ASR}$ erkennbar. Den größten mittleren Beitrag zu $R_{pol,ASR}$ liefert der Widerstand $R_{3,ASR}$. Diese Zelle wurde mit einem Stufenprogramm bis zu einer Maximaltemperatur von 1200 °C gesintert. Wie bei Zelle 05, welche ebenfalls bei 1200 °C gesintert wurde, stehen die sehr kleinen und konstanten Werte für $R_{pol,ASR}$, welche im Mittel bei 0,1082 Ωcm^2 liegen, hervor.

**Abbildung 149: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 07.**

Die berechneten Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 07 können Tabelle 41 entnommen werden.

Tabelle 41: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 07.

	C_1	C_2	C_3
	F/cm ²	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	5,8115E-05	3,2282E-02	3,0944E+00
Messung 2	6,5471E-05	2,8815E-02	1,7849E+00
Messung 3	8,4842E-05	2,6668E-02	1,7639E+00
Messung 4	9,1325E-05	2,7479E-02	1,7704E+00
Messung 5	1,0418E-04	2,2673E-02	1,8375E+00
Messung 6	1,0739E-04	2,2245E-02	1,8963E+00
Messung 7	1,1779E-04	2,1527E-02	2,0293E+00
Mittelwerte	8,9873E-05	2,5956E-02	2,0252E+00

C_1 liegt in einem Kapazitätsbereich, welcher auf die Bildung einer Doppelschichtkapazität am Elektroden/Elektrolyt-Interface hindeutet. Die großen Kapazitäten C_3 deuten auf geschlossene Poren und verminderten Gasaustausch der LNCO282-Elektrode mit der Umgebung hin. C_2 beschreibt den mittelfrequenten Bereich des Impedanzspektrums, welcher durch die eigentlichen Elektrodenprozesse (Adsorption und Dissoziation von O_2 , etc.) verursacht werden könnte [110, 123].

Bei Zelle 01, welche mit dem gleichen Sinterprogramm wie Zelle 07 gesintert wurde, konnte im oberen Bereich der LNCO282-Elektrodenschicht eine sehr dichte Mikrostruktur festgestellt werden. Möglicherweise ist die Ausbildung der dichten, wenig porösen Mikrostruktur ein Grund für den hohen Wert von C_3 .

4.4.8.2 Ausbau der Zelle

Beim Ausbau der Zelle 07 aus dem ProboStat war an der Oberseite der Zelle eine teilweise Delamination der LNCO282-Elektrodenschicht erkennbar (siehe Abbildung 150). Auch bei dieser Zelle ist am GDC ein deutlicher Abdruck des Goldgitters erkennbar. An der unteren Zellseite blieb die LNCO282-Elektrodenschicht fast vollständig erhalten (siehe Abbildung 151). Das obere Goldnetz war mit dem Stützdreieck stark versintert. Ein Kratztest mit der Laborpinzette zeigte das gewohnte Bild: Die LNCO282-Schicht ließ sich leicht ablösen, wenngleich keine großflächige Delamination beobachtet werden konnte.

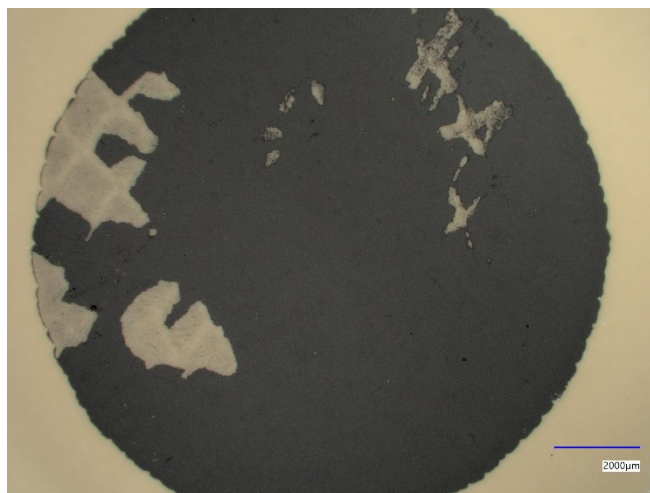


Abbildung 150: Oberseite der Zelle 07 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

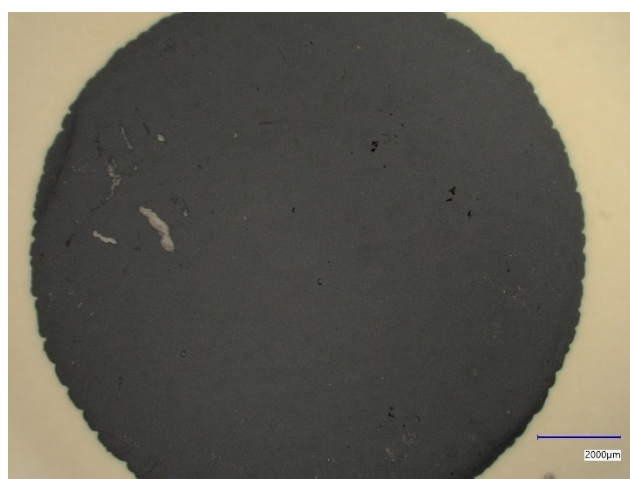


Abbildung 151: Unterseite der Zelle 07 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

4.4.9 Zelle 08 (Stufensintern 1000 - 1200 °C, Au-Netze, geätzt)

4.4.9.1 EIS-Resultate

Abbildung 152 zeigt die Impedanzspektren von Zelle 08. Die Messreihe besteht aus 8 Messungen, welche sich auf 8 Tage aufteilen. Die Impedanzspektren wurden mit einem ESB aus drei $R||CPE$ -Gliedern in Serie mit einer Induktivität L_0 und einem Widerstand R_0 gefittet. Während für die Messungen 2-8 repräsentative Fit-Funktionen für die EIS-Datenpunkte generiert werden konnten, zeigt sich bei Messung 1 eine größere Differenz zwischen den Datenpunkten und der Fit-Funktion.

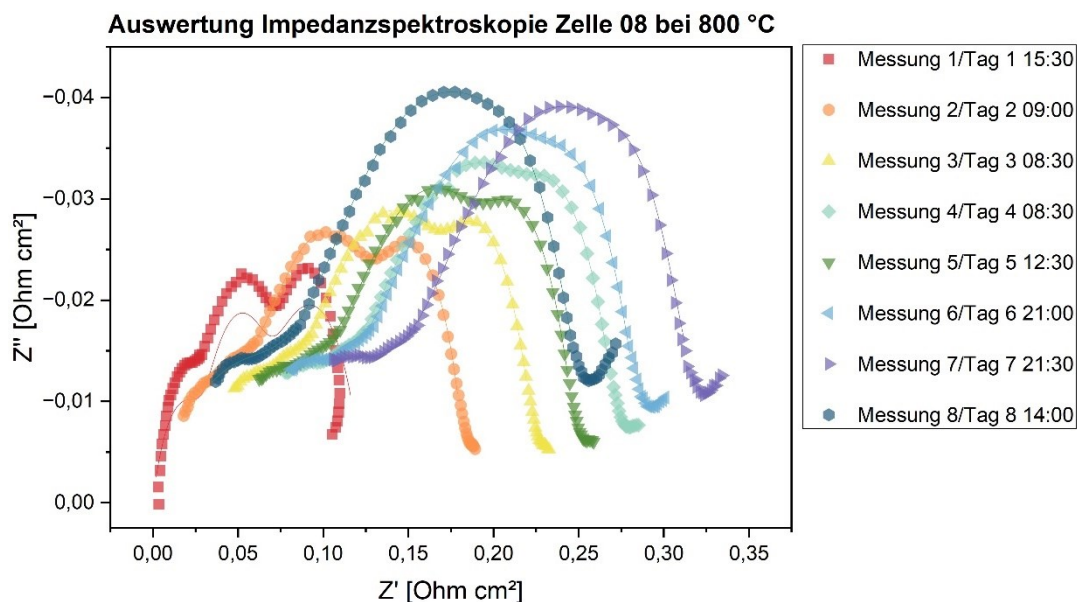


Abbildung 152: Impedanzspektren Zelle 08, R_0 und L_0 wurden abgezogen.

In Tabelle 42 sind die extrahierten bzw. berechneten Werte für R_0 , $R_{0,ASR}$, $R_{1-2,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren arithmetische Mittelwerte für alle Messungen eingetragen.

Tabelle 42: R_0 , $R_{0-3,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ sowie deren Mittelwerte für Zelle 08.

	R_0	$R_{0,ASR}$	$R_{1,ASR}$	$R_{2,ASR}$	$R_{3,ASR}$	$R_{pol,ASR}$
	[Ω]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]	[Ωcm^2]
Messung 1	4,7420	6,2942	0,0327	0,0343	0,0570	0,1240
Messung 2	3,9860	5,2907	0,0832	0,0527	0,0491	0,1850
Messung 3	3,8070	5,0531	0,1499	0,0509	0,0362	0,2369
Messung 4	3,7420	4,9668	0,1690	0,0632	0,0326	0,2647
Messung 5	3,6980	4,9084	0,1906	0,0723	0,0308	0,2937
Messung 6	3,6790	4,8832	0,1870	0,0922	0,0254	0,3046
Messung 7	3,6300	4,8182	0,2058	0,1231	0,0104	0,3393
Mittelwerte	3,8977	5,1735	0,1454	0,0698	0,0345	0,2497

In Abbildung 153 ist der zeitliche Verlauf von $R_{0,ASR}$ und $R_{pol,ASR}$ aufgetragen.

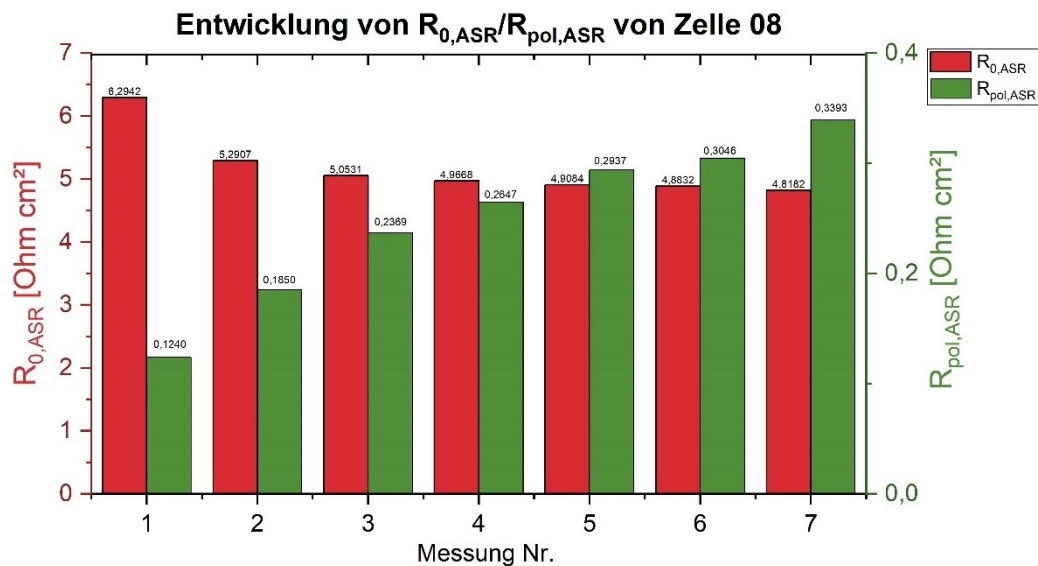


Abbildung 153: Zeitliche Entwicklung der Widerstände $R_{0,ASR}$ sowie $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 08.

Während $R_{0,ASR}$ nach einer größeren Abnahme nach Messung 1 über die restliche Messreihe hinweg relativ konstant bleibt, zeigt sich beim Polarisationswiderstand ein kontinuierlich starker Anstieg mit einem mittleren $R_{pol,ASR}$ von $0,2497 \Omega\text{cm}^2$. Den größten Beitrag zu $R_{pol,ASR}$ liefert $R_{1,ASR}$. Vergleicht man die mittleren Polarisationswiderstände von Zelle 07 und Zelle 08 kann festgestellt werden, dass durch das Ätzen von Zelle 08 in HNO_3 $R_{pol,ASR}$ erhöht wird.

Die berechneten Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 08 können Tabelle 43 entnommen werden.

Tabelle 43: Kapazitäten C_{1-3} für Zelle 08.

	C_1	C_2	C_3
	F/cm ²	F/cm ²	F/cm ²
Messung 1	6,0251E-04	3,8112E-02	1,0573E+00
Messung 2	2,0815E-04	4,2709E-02	1,2808E+00
Messung 3	1,4386E-04	5,7083E-02	1,7101E+00
Messung 4	6,1448E-05	6,0837E-02	1,9886E+00
Messung 5	3,0896E-05	6,6086E-02	2,0911E+00
Messung 6	1,7794E-05	7,5786E-02	2,6036E+00
Messung 7	2,3920E-06	8,9221E-02	6,2061E+00
Mittelwerte	1,5244E-04	6,1405E-02	2,4197E+00

C_1 deutet nach dem Klassifikationsschema für Kapazitäten nach Boukamp vor allem bei den Messungen 4-7 auf die Ausbildung einer Doppelschichtkapazität hin, deren Einfluss mit fortschreitender Messdauer abzunehmen scheint. Die großen Werte der Kapazität C_3 deutet auf verschlossene Poren hin [123].

4.4.9.2 Ausbau der Zelle

Abbildung 154 zeigt die Oberseite von Zelle 08 nach dem Ausbau aus dem ProboStat. Die Elektrode ist mit feinen Kratzspuren überzogen und zeigt deutliche Abdrücke des Goldnetzes. Die LNCO282-Elektrodenschicht blieb vollständig am GDC und es konnte weder ober- noch unterseitig eine Ablösung festgestellt werden. Die Unterseite der Zelle 08 ist in Abbildung 155 dargestellt sieht im Wesentlichen ähnlich aus wie die Oberseite.

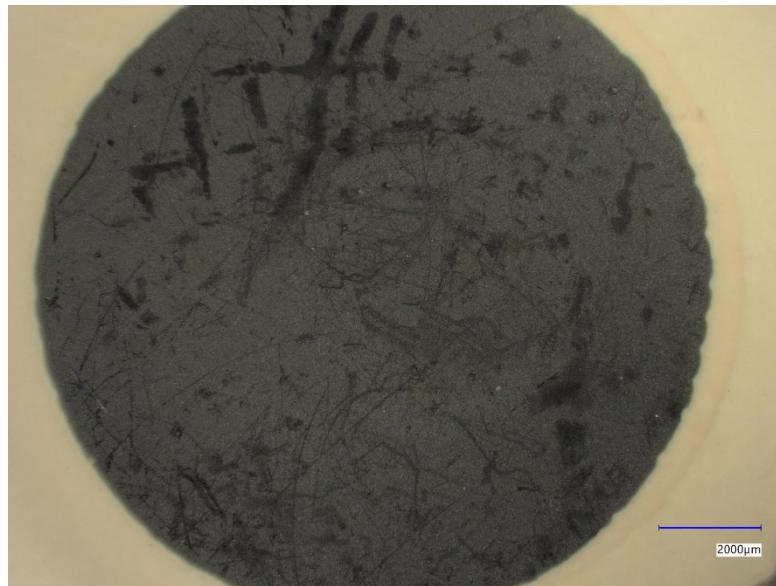


Abbildung 154: Oberseite der Zelle 08 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

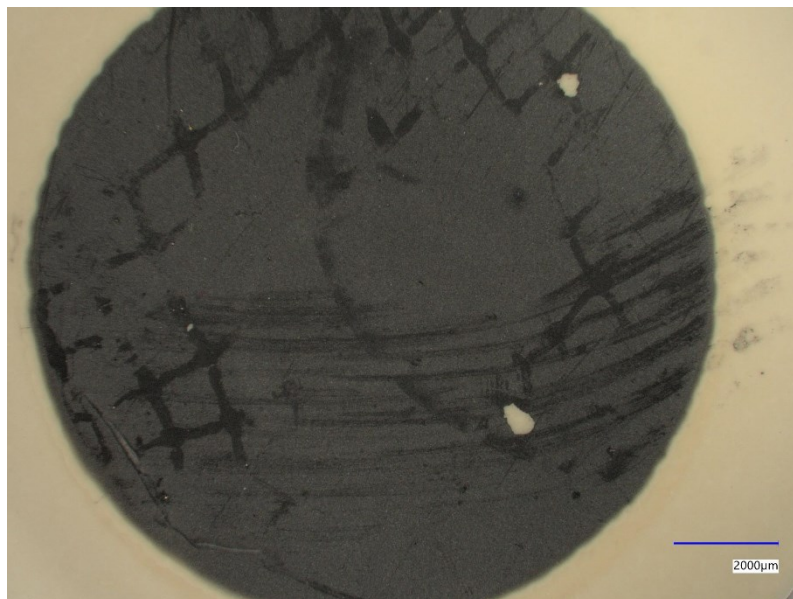


Abbildung 155: Unterseite der Zelle 08 nach dem Ausbau aus dem ProboStat.

Die erwähnten Kratzspuren in der Elektrodenschicht konnten auch bei Ätz-Vorversuchen festgestellt werden und weisen auf eine mechanische Schwächung der Elektrodenschicht durch das Ätzen hin.

Die LNCO282-Elektrodenschicht ließ sich nach dem Ausbau mit einem Pinsel vom GDC-Elektrolyten entfernen. Keine der beiden Elektroden war mit den Goldgittern versintert.

4.4.9.3 Mikrostruktur der Zelle (REM-Aufnahmen)

Abbildung 156 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 08. Die Aufnahme zeigt, dass die Elektrodenschicht der mit HNO_3 geätzten Zelle im Vergleich zur ungeätzten Zellen in etwa die halbe Schichtdicke ($\sim 10 \mu\text{m}$) aufweist. Am oberen Ende der Elektrodenschicht ist des Weiteren eine ausgefranste, durch die Säure angegriffene Elektrodenstruktur erkennbar.

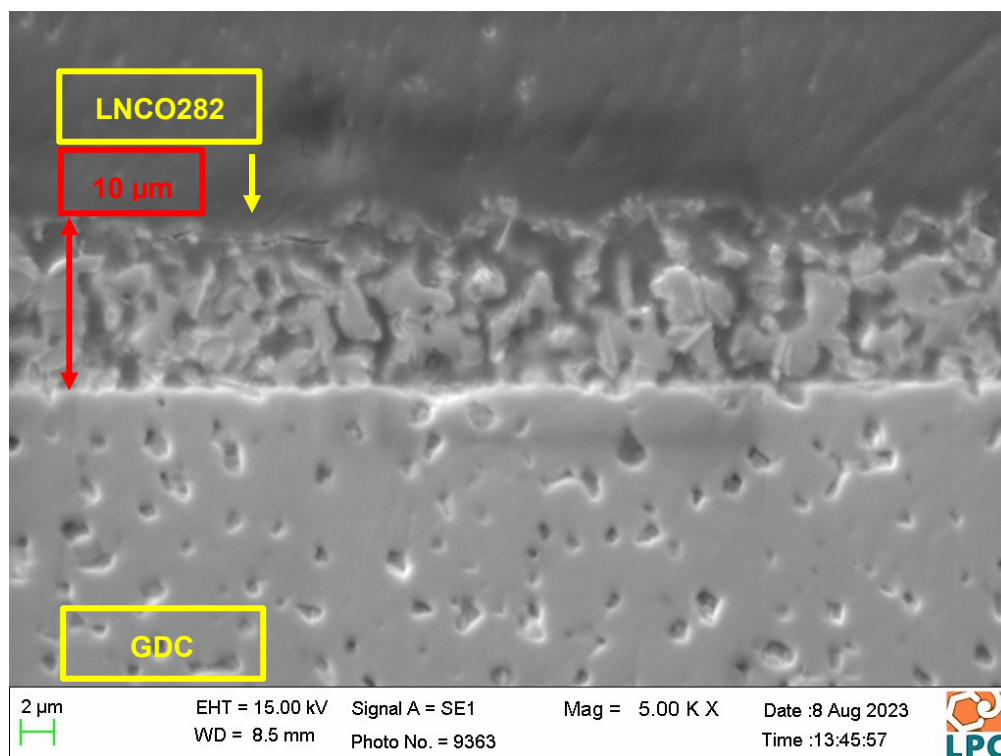


Abbildung 156: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 08.

Abbildung 157 zeigt die zweite Elektrodenschicht von Zelle 08. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie in Abbildung 156. Es scheint, als würde das Ätzen der Zelle zu einem schichtweisen Abtragen und damit zu einer Verringerung der Schichtdicke der LNCO282-Elektroden kommen. Ziel der Ätzung war jedoch ein Eindringen der Säure in die Porenstruktur und ein Anätzen der gesamten inneren Oberfläche der LNCO282-Elektrode, ohne Verringerung ihrer Schichtdicke.

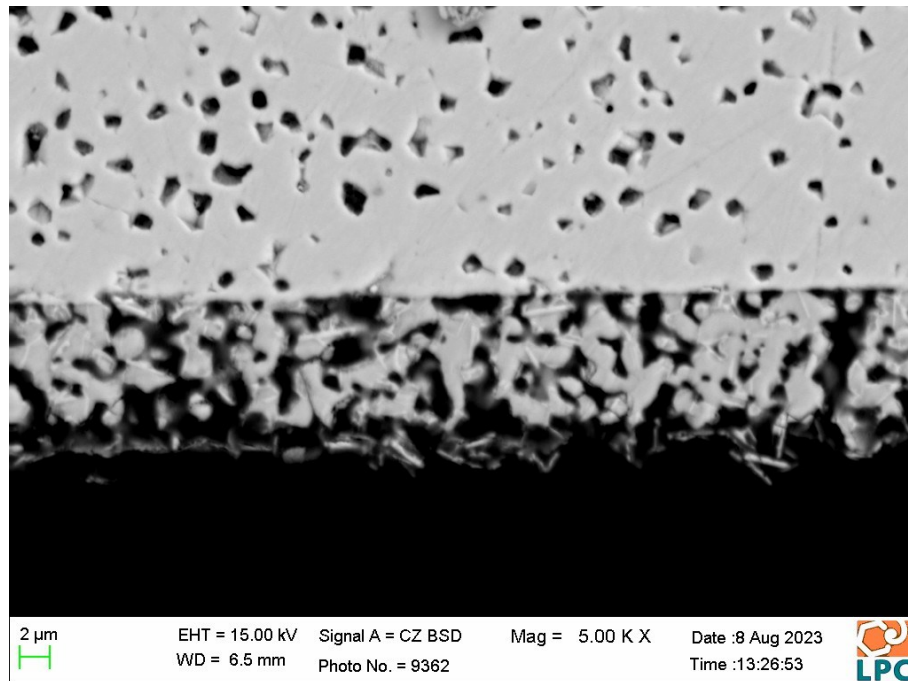


Abbildung 157: REM-Aufnahme des Querschnittes von Zelle 08 (gegenüberliegende Seite).

Abbildung 158 zeigt eine weitere Auffälligkeit, welche ausschließlich bei Zelle 08 auftritt. Der Elektrolyt dieser Zelle weist im Gegensatz zu den anderen für diese Arbeit verwendeten GDC-Elektrolytsubstraten eine deutlich erhöhte Porosität auf. Dadurch ist unter Umständen die ionische Leitfähigkeit des GDCs geringer als bei dichteren Elektrolyten. Auch die geringere ionische Leitfähigkeit könnte neben dem unzureichend effektiven Ätzprozess zu einer Vergrößerung des Polarisationswiderstandes der Zelle 08 geführt haben.

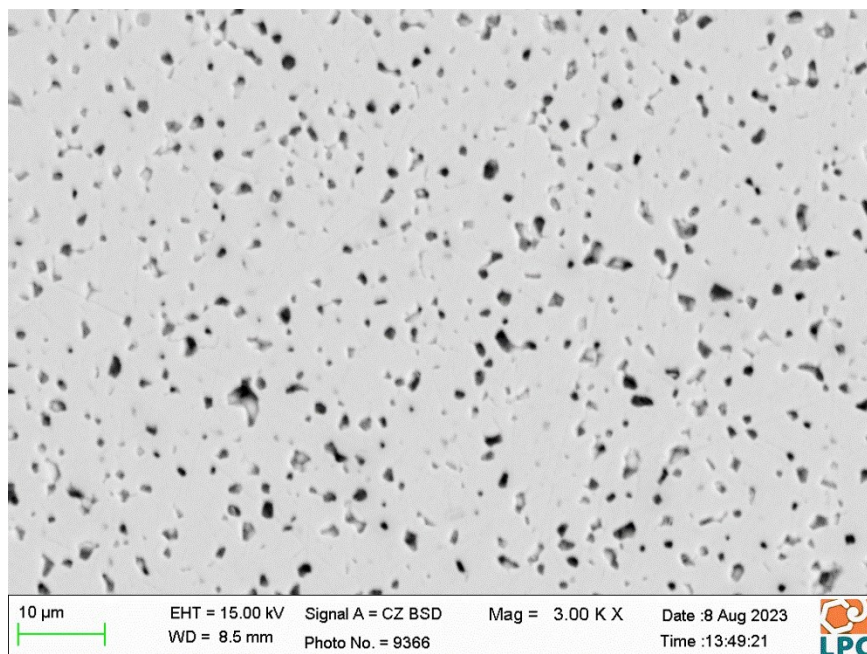


Abbildung 158: REM-Aufnahme des GDC-Querschnittes von Zelle 08.

4.5 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse von symmetrischen Zellen 01-08

In Abbildung 159 sind die mittleren Widerstände $R_{0,ASR}$ aller Messungen der Zellen 01-08 dargestellt. Der kleinste Widerstand konnte bei Zelle 04 erreicht werden. Bei der Vermessung dieser Zelle wurde Goldpaste eingesetzt und $R_{0,ASR}$ konnte damit beträchtlich gesenkt werden. Bei den auf Zelle 04 folgenden EIS-Messungen mit Zelle 05 zeigte sich ein ähnlicher Widerstand $R_{0,ASR}$. Dabei könnten unter Umständen die auf dem Goldgitter verbliebenen und gesinterten Pastenreste eine Rolle spielen. Durch das Vorhandensein der gesinterten Goldpaste am Goldgitter wird die Kontaktfläche bzw. die Kontaktqualität zwischen der LNCO282-Elektrodenschicht und den Pt- bzw. Au-Gittern erhöht. Die höchsten Werte für $R_{0,ASR}$ konnten bei den Messungen der Zellen 01 und 02 sowie bei Zelle 06 beobachtet werden. Die Zellen 01 und 02 wurden mit Platinnetzen vermessen. Bei Zelle 06 wurde auf den Sinterprozess verzichtet. Beides scheint einen negativen Einfluss auf $R_{0,ASR}$ zu haben.

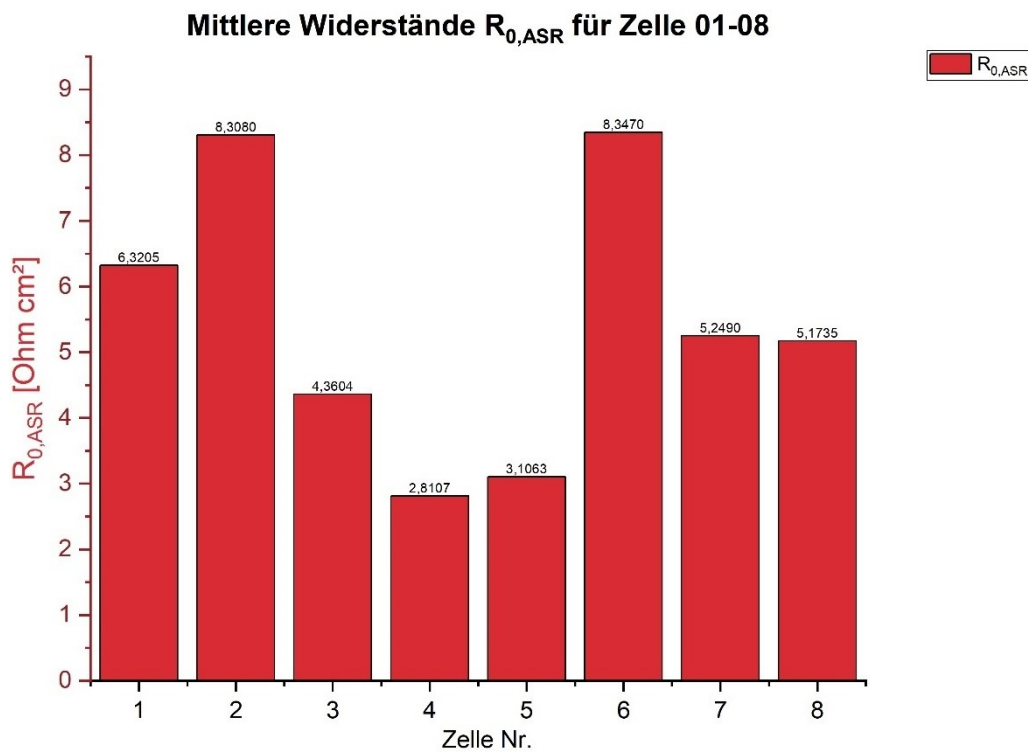


Abbildung 159: Mittlere Widerstände $R_{0,ASR}$ der Zellen 01-08.

Vergleicht man Zelle 02 mit Zelle 03, welche beide bei 1150 °C für 2 h gesintert und mit polierten GDC-Elektrolytsubstraten angefertigt wurden fällt auf, dass $R_{0,ASR}$ allein durch den Einsatz von Goldnetzen um ca. 50% gesenkt werden konnte.

In Abbildung 160 sind die mittleren Polarisationswiderstände $R_{\text{pol,ASR}}$ aller Messungen für Zelle 01-08 dargestellt. Den kleinsten mittleren $R_{\text{pol,ASR}}$ besitzt Zelle 05 welche entsprechend den Angaben von Vibhu et al. [106] bei 1200 °C für 1 h gesintert wurde. Die in Bezug auf den Polarisationswiderstand zweitbeste Zelle ist Zelle 07, welche mit einem Stufenprogramm bis zu einer Temperatur von 1200 °C gesintert wurde. Ein Vergleich der Polarisationswiderstände von Zelle 03 und Zelle 04, welche beide bei 1150 °C für 2 h gesintert wurden, zeigt, dass beide sehr ähnliche $R_{\text{pol,ASR}}$ -Werte besitzen. Daraus kann geschlossen werden, dass die bei Zelle 04 verwendete Goldpaste nur Einfluss auf $R_{0,\text{ASR}}$ hat und die Polarisationswiderstände der Elektroden dadurch nicht beeinflusst werden. Dabei sei nochmals angemerkt, dass der Fit-Parameter R_4 bei der Berechnung von $R_{\text{pol,ASR}}$ der Zelle 04 unberücksichtigt blieb. Der Versuch, $R_{\text{pol,ASR}}$ von Zelle 07 durch Ätzen der Elektroden mit Säure weiter zu senken, blieb erfolglos. $R_{\text{pol,ASR}}$ der geätzten Zelle 08 ist mehr als doppelt so hoch wie $R_{\text{pol,ASR}}$ von Zelle 07.

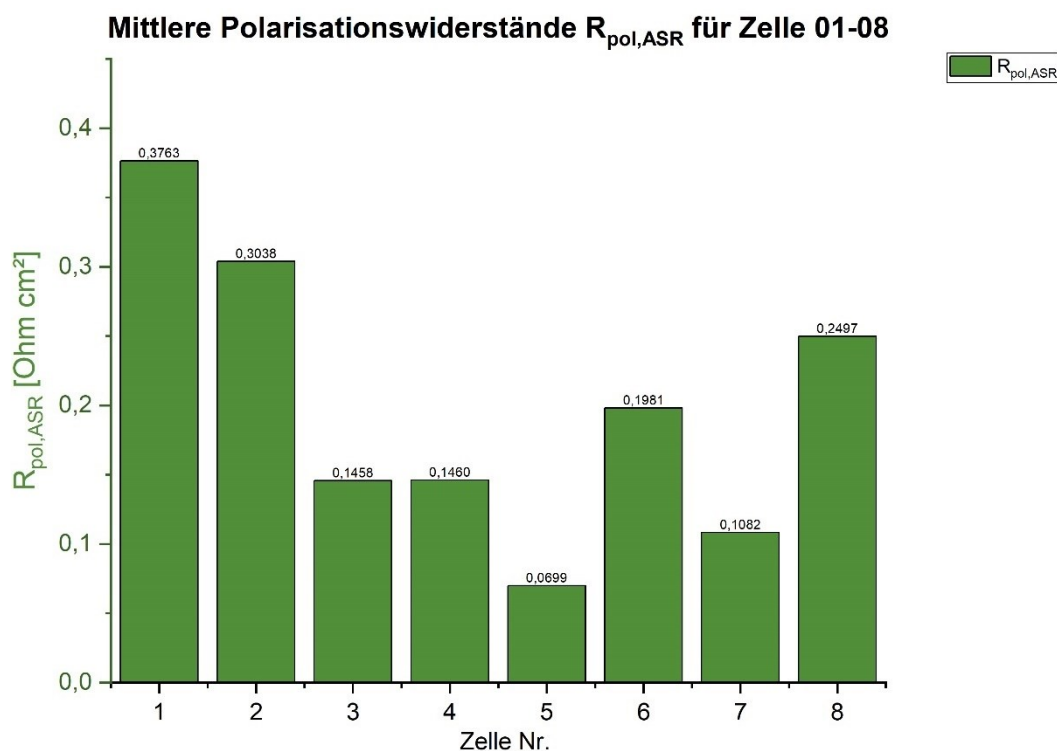


Abbildung 160: Mittlere Widerstände $R_{0,\text{ASR}}$ für Zelle 01-08.

In der Arbeit von Vibhu et al. [106] werden für symmetrische LNCO282-Zellen bei 800 °C abhängig vom Sauerstoffpartialdruck wie in Abbildung 161 ersichtlich Polarisationswiderstände zwischen ~0,54-0,66 Ωcm^2 angegeben.

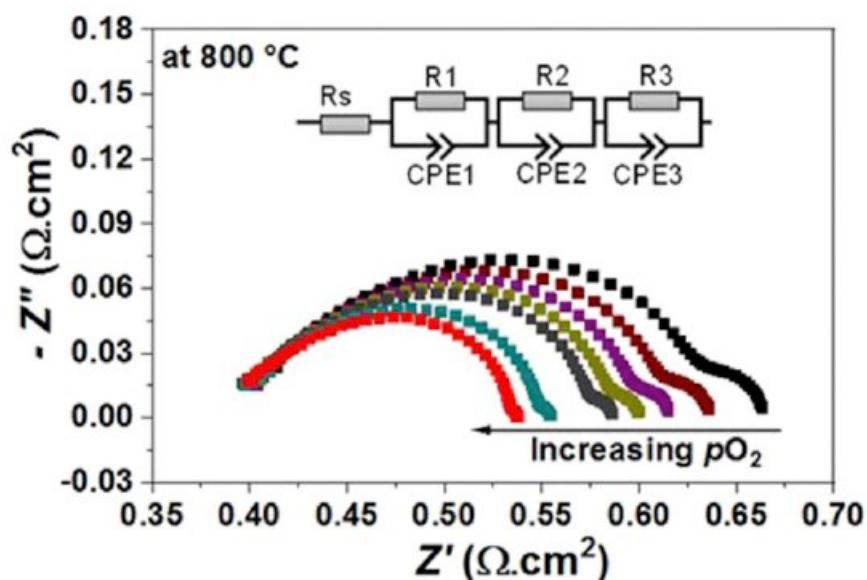


Abbildung 161: Impedanzspektren für symmetrische LNCO282-Zellen bei variablem pO_2 und 800 °C laut Vibhu et al. [106].

Für die im Rahmen dieser Arbeit mit dem von Vibhu verwendeten Sinterprogramm angefertigte Zelle 05 konnte im Rahmen der besten Messung ein $R_{pol,ASR}$ von 0,0548 Ωcm^2 erzielt werden. $R_{pol,ASR}$ bei Zelle 05 konnte also im Vergleich zu den Arbeiten von Vibhu um ca. den Faktor 10 verringert werden. Dabei sei angemerkt, dass die symmetrischen Festoxid-Zellen von Vibhu et al. nach dem in Formel 84 angegebenen Zelldiagramm aufgebaut sind.

Formel 84: Zelldiagramm der symmetrischen LNCO282-Zellen nach Vibhu et al. [106].



Navarette et al. berichteten für symmetrische LNCO282-Zellen mit GDC20 als Elektrolytmaterial bei 800 °C einen Polarisationswiderstand von 0,4 Ωcm^2 [98].

In Tabelle 44 sind von Kuterbekov et al. publizierte Polarisationswiderstände für LNO, LNCO282 und LNCO291 von EIS-Messungen symmetrischer Zellen bei 800 °C angeführt. Die Sintertemperatur betrug 1050 °C [61].

Tabelle 44: $R_{pol,ASR}$ für LNO, LNCO282 und LNCO291 bei 800 °C [61].

Luftelektrode	Elektrolyt	$R_{pol,ASR}$
[-]	[-]	[Ωcm^2]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	GDC	0,6
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	GDC	0,4
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$	GDC	1,1

4.6 Auswertung und Ergebnisse des Zelltests mit einer LNCO282-Vollzelle

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der aufgenommenen I/U-Kennlinie für die in Kapitel 3.5 beschriebene anodengestützte SOC sowie der Post-Test-Analysen diskutiert.

4.6.1 I/U-Kennlinien

Abbildung 162 zeigt die im Zuge des Zelltests der Vollzelle aufgenommenen I/U-Kennlinien sowie die Leistungsdichte der Zelle im SOFC-Betrieb.

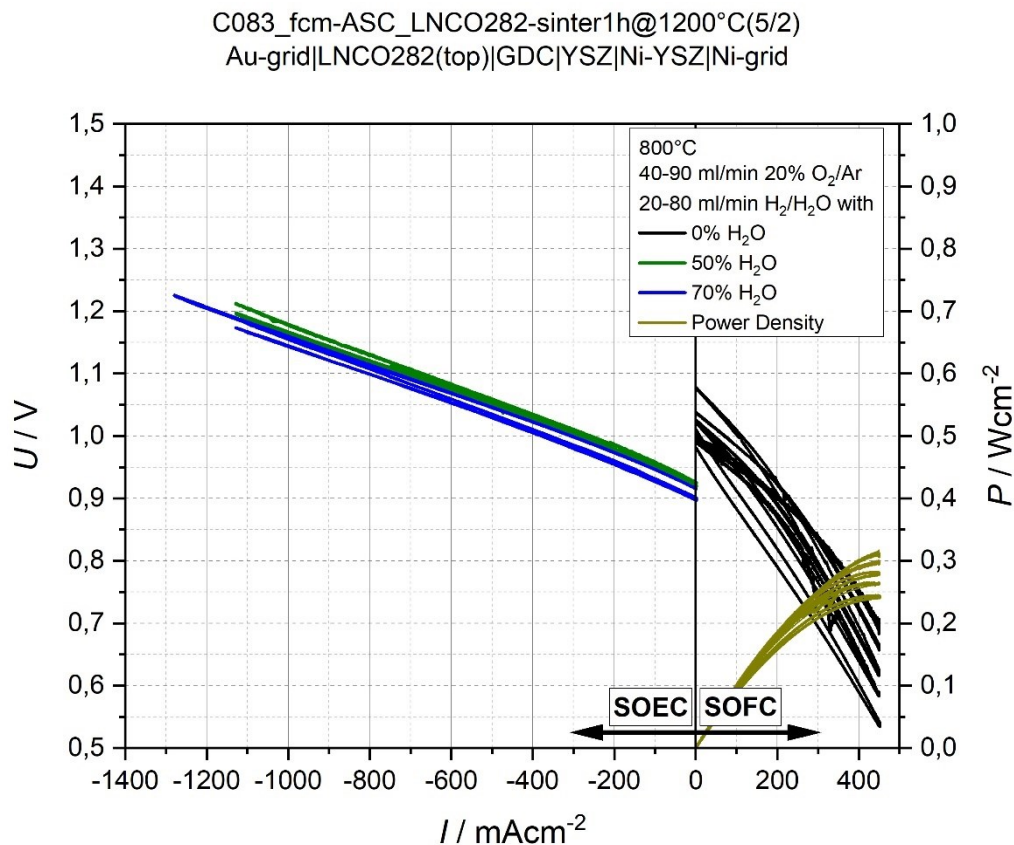


Abbildung 162: I/U-Kennlinie für Zelltests einer ASC mit LNCO282-Elektrode bei 800 °C.

Im SOFC-Betrieb konnte zwischen 0,6-0,7 V Leistungsdichten im Bereich von $\approx 0,25$ - $0,30$ W/cm² erreicht werden. Die Leistungsdichte in W/cm² kann über Multiplikation der Spannung U in V mit der gemessenen Stromdichte I in mA/cm² entsprechend Formel 85 berechnet werden.

Formel 85: Leistungsdichte (Power Density).

$$P = U \cdot I$$

In der Arbeit von Vibhu et al. [62] konnten für den SOFC-Betrieb bei LNCO282-Vollzellen deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden: Bei 0,6 V wurde eine Leistungsdichte von $0,8$ W/cm² erreicht [62].

In Abbildung 163 sind I/U-Kennlinien von LNCO282 und weiteren SOFC-Kathodenmaterialien dargestellt. Die im Zuge dieser Arbeit angefertigte Vollzelle mit LNCO282 zeigt im SOFC-Modus eine deutlich schlechtere Performance als die in Abbildung 163 diskutierten Zellen.

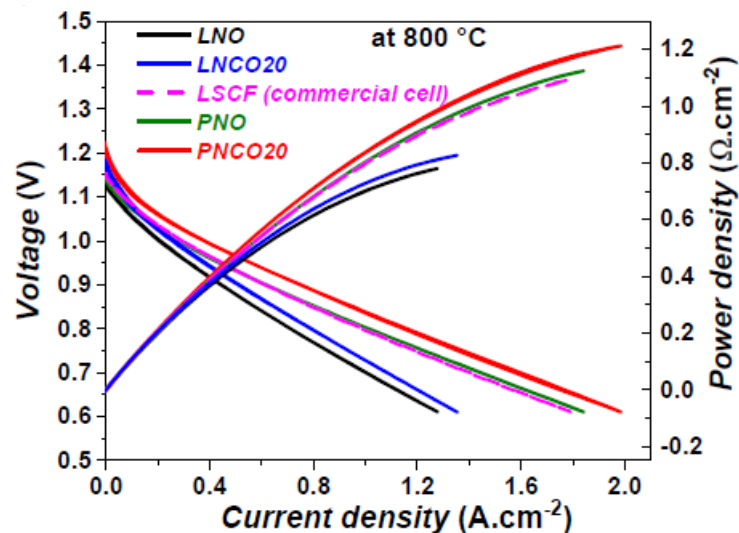


Abbildung 163: I/U-Kennlinie von LNCO282 (blau) und weiteren Kathodenmaterialien im SOFC-Modus [62].

Im SOEC-Betrieb konnte bei Zufuhr eines Gasgemisches mit der Zusammensetzung 50 vol% H_2 /50 vol% H_2O bei $\approx 1,2$ V eine Stromdichte $1100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Abbildung 164 zeigt I/U-Kennlinien von LNCO282 und anderen Lufterlektrodenmaterialien im SOEC-Modus. Vibhu et al. erreichte für LNCO282 bei 1,5 V eine Stromdichte von $1500 \text{ mA}/\text{cm}^2$, bei 1,2 V konnte eine Stromdichte von rund $750 \text{ mA}/\text{cm}^2$ erreicht werden [62]. Die LNCO282-Vollzelle dieser Arbeit besitzt somit im SOEC-Betrieb hervorragende Performance.

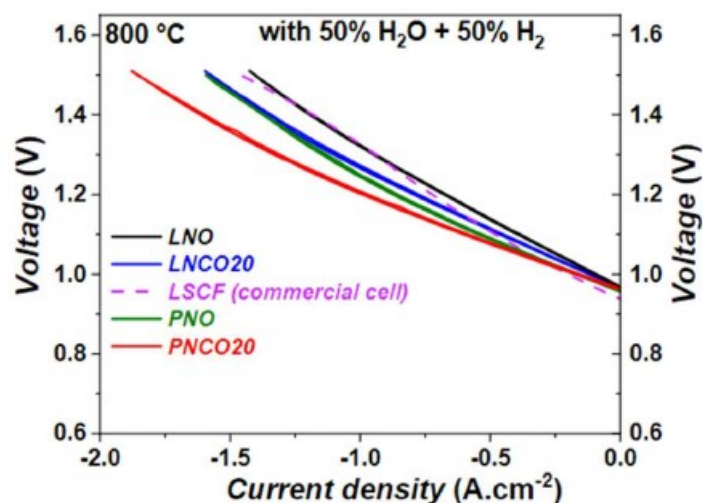


Abbildung 164: I/U-Kennlinie von LNCO282 (blau) und weiteren Anodenmaterialien im SOEC-Modus [62].

Kathrin Sampl erreichte in ihrer Arbeit mit einer Vollzelle mit LNCO282-Lufterlektrode im SOEC-Modus bei 1,35 V eine Stromdichte von $600 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [105]. Eine Stromdichte von

600 mA/cm² kann mit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zelle unter Zufuhr eines 50 vol% H₂/50 vol% H₂O-Gasgemisches mit einer Spannung von 1,1 V erreicht werden.

Bei Zufuhr eines 30 vol% H₂/70 vol% H₂O-Gasgemisches konnte im SOEC-Modus bei ~1,2 V eine Stromdichte von 1300 mA/cm² gemessen werden.

Durch das veränderte Sinterprogramm bei 1200 °C für 1 h konnten im Vergleich zu der Zelle von Kathrin Sampl, welche bei 1150 °C für 2 h gesintert wurde, eine deutliche Steigerung der Zellperformance im SOEC-Modus erreicht werden. Es sei angemerkt, dass bei den von Kathrin Sampl durchgeführten Zelltests ein Platinnetz auf der Luftpolektroden-seite verwendet wurde.

4.6.2 Ausbau der Vollzelle

Teile der LNCO282-Elektrodenschicht waren mit dem Goldnetz des ProboStat versintert. Abbildung 165 zeigt die Oberseite der Vollzelle nach dem Ausbau des Goldnetzes. Der Großteil der LNCO282-Elektrodenschicht war delaminiert und befand sich lose am Zellssubstrat. Ein Teil der Elektrodenschicht war mit dem Goldnetz versintert (Abbildung 166). Auf dem LNCO282 zeigt sich ein deutlicher Abdruck des eingesetzten Goldgitters. Die Unterseite der Zelle war mit dem Dichtungsring versintert.

Gegen Ende der Zelltests kam es aufgrund eines H₂-Alarms des Humistaten zu einer Unterbrechung der Wasserstoffversorgung und damit vermutlich zu einer teilweisen Reoxidation der Brenngaselektrode. Die Auswirkungen auf die Zelle, insbesondere auf die Luftpolektrode, ist unklar.

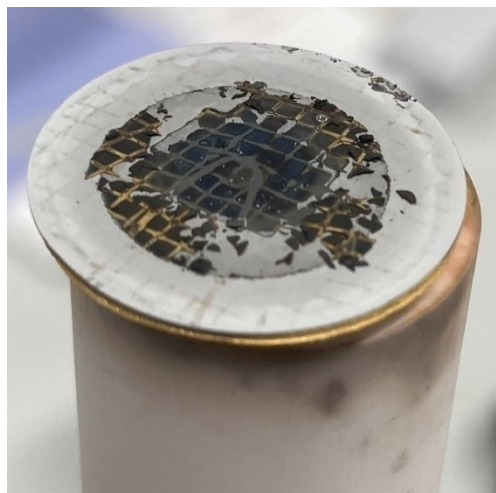


Abbildung 165: Oberseite der Vollzelle nach dem Zelltest.

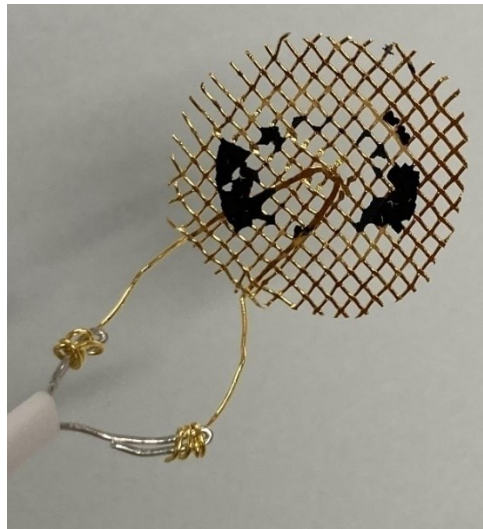


Abbildung 166: Goldnetz nach dem Zelltest und Ausbau aus dem ProboStat.

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war, das Seltenerdnickelat $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ (LNCO282) auf seine Eignung als Lufterlektrodenmaterial in Festoxid-Zellen zu untersuchen, sowie das Sinterprogramm zu optimieren. Dazu wurden insgesamt acht symmetrische Festoxid-Zellen unter Verwendung von unterschiedlichen Sinterprogrammen hergestellt und über die Methode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie charakterisiert. Das Sinterprogramm der Zelle mit dem kleinsten Polarisationswiderstand wurde für die Präparation einer Vollzelle übernommen, welche im SOFC- und SOEC-Modus auf ihre elektrochemische Leistungsfähigkeit untersucht wurde.

In den Kapiteln 1 und 2 der Arbeit wird auf die Bedeutung von Wasserstoff im Energiesystem der Zukunft sowie den grundlegenden Aufbau, die Funktionsweise sowie die Materialien von Festoxid-Zellen eingegangen. Dazu werden thermodynamische Konzepte und Reaktionsmechanismen für den SOFC- und SOEC-Betrieb sowie Charakteristika der wichtigsten Komponenten von Festoxid-Zellen bzw. deren Materialien diskutiert. In Kapitel 3 werden die experimentellen Arbeiten und die zugehörigen Methoden, Geräte sowie Messabläufe beschrieben. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten präsentiert und diskutiert. Dabei wird zuerst auf die Ergebnisse der grundlegenden Materialcharakterisierung des synthetisierten LNCO282-Pulvers mittels XRD-Messung und Korngrößenanalyse eingegangen. Außerdem beinhaltet Kapitel 4 eine Aufschlüsselung der Ergebnisse der Dichtebestimmung einiger GDC-Elektrolytsubstrate. Danach folgt eine kurze Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie und die Auswertung der Messdaten. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der elektrochemischen Zellcharakterisierungen der acht symmetrischen Festoxid-Zellen sowie der LNCO282-Vollzelle präsentiert. Die Beschreibung jeder Zelle beginnt mit einer grafischen Darstellung der Impedanzspektren und ihrer Interpretation, danach wird auf den Ausbau der Zellen aus der Messapparatur (ProboStat) eingegangen und abschließend erfolgt die Diskussion der Mikrostruktur der Zellen anhand von REM-Aufnahmen. Die Performance der LNCO282-Vollzelle wurde auf Basis von Strom/Spannungs-Kennlinien im SOFC- und SOEC-Modus untersucht. Die elektrochemischen Parameter und Charakteristika der symmetrischen Zellen und der Vollzelle werden mit Literaturwerten verglichen.

Zusammenfassend können für die symmetrischen Zellen folgende Aussagen festgehalten werden:

- Der Serienwiderstand $R_{0,ASR}$ zeigt eine starke Abhängigkeit vom Mess-Setup. Bei äquivalent gesinterten Zellen ist $R_{0,ASR}$ unter Verwendung von Au-Netzen um ca. 50% kleiner als bei der Verwendung von Pt-Netzen.
- Neben der Verwendung von Pt-Netzen zur Kontaktierung der Lufterlektroden bei der elektrochemischen Zellcharakterisierung scheint außerdem der Verzicht auf das Sintern der Zelle einen negativen Einfluss auf $R_{0,ASR}$ zu haben. Bei der elektrochemischen Charakterisierung einer ungesinterten Zelle unter Verwendung

von Au-Netzen lag $R_{0,ASR}$ in einer ähnlichen Größenordnung wie bei gesinterten Zellen, welche mit Pt-Netzen vermessen wurden. Der Widerstand $R_{0,ASR}$ nimmt bei ungesinterten Zellen mit der Dauer des Messvorganges kontinuierlich ab.

- Durch die Verwendung von Au-Netzen mit Goldpaste kann $R_{0,ASR}$ im Vergleich zur Verwendung von Au-Netzen ohne Goldpaste weiter gesenkt werden. Auffallend war das Erscheinen eines zusätzlichen Halbkreises im Niederfrequenzbereich der Spektren, was durch eine teilweise Blockierung der Porengänge der Elektroden durch die Goldpaste verursacht sein könnte. Wenn man diesen Beitrag bei der Berechnung des Polarisationswiderstands weglässt, dann ergibt sich dass $R_{pol,ASR}$ durch die Verwendung von Goldpaste nicht beeinflusst wird.
- Bezüglich des Polarisationswiderstandes $R_{pol,ASR}$ konnte festgestellt werden, dass dieser bei Zellen, welche bei 1200 °C gesintert wurden um mehr als 50% kleiner ist, als bei Zellen welche bei 1150 °C gesintert bzw. nicht gesintert wurden. Der kleinste $R_{pol,ASR}$ konnte bei jener Zelle gemessen werden, welche bei 1200 °C für 1 h gesintert wurde. Für diese Zelle (Zelle 05) liegt der kleinste gemessene $R_{pol,ASR}$ mit $0,055 \Omega \text{cm}^2$ um ca. den Faktor 10 unter den Messungen von Vibhu et al. [106]
- Der Versuch, durch Ätzen mit HNO_3 die Oberflächenaustauschraten von Sauerstoff an der LNCO282-Elektrodenschicht zu erhöhen und damit die Zellperformance weiter zu steigern, blieb erfolglos. Bei der geätzten Zelle wurden höhere Polarisationswiderstände gemessen als bei der ungeätzten Variante einer analog hergestellten Zelle.

Im Rahmen der Auswertung der Impedanzspektren konnten außerdem Erkenntnisse über die Zuordnung der gemessenen Halbkreise zu Prozessen an der Zelle gewonnen werden. Prinzipiell werden dadurch Aussagen über z.B. die Ausbildung von Doppelschichtkapazitäten am Elektroden/Elektrolyt-Interface oder chemische Kapazitäten der Elektroden ermöglicht. Anhand von REM-Aufnahmen konnte die Haftung der LNCO282-Elektrodenschichten am GDC-Elektrolyten sowie der Einfluss des Sinterprogrammes auf die Elektrodenmikrostruktur dokumentiert werden. Durch das Sintern von symmetrischen Zellen für 1 h bei 1200 °C gelang es, die Zahl der Kontaktpunkte zwischen der LNCO282-Elektrodenschicht und dem GDC-Elektrolyten zu erhöhen und damit für einen besseren Ladungsübergang der Sauerstoffionen zu sorgen. Die für 1 h bei 1200 °C gesinterte LNCO282-Luftelektrode zeigt im SOEC-Modus eine deutlich bessere Leistung im Vergleich zu Luftelektroden, welche bei 1150 °C für 2 h gesintert wurden. Im SOFC-Modus besitzt die untersuchte Vollzelle allerdings eine deutlich geringere Leistungsdichte und schlechtere Performance als Vergleichszellen.

Für zukünftige Zellmessungen wird empfohlen, luftseitig ausschließlich Au-Netze zu verwenden und auf Pt-Netze zu verzichten. Der Einsatz von Pt-Netzen und/oder Pt-Paste hat den entscheidenden Nachteil, dass Pt in sauerstoffreichen Atmosphären mobil wird (Gasphasentransport von PtO_x) und zu Pt-Vergiftungen an der Luftelektrode führt. Zur weiteren Verbesserung der Messapparatur (ProboStat) wird die Verwendung von

engmaschigeren Goldnetzen vorgeschlagen. Dadurch kann möglicherweise die Kontaktierung der Lufterlektrode ohne den Einsatz von Au-Kontaktpaste verbessert werden. Alternativ dazu könnte durch die Verwendung von zusätzlichen elektronisch gut leitenden keramischen Stromsammeler-Schichten auf der Lufterlektrode eine Verbesserung der Kontaktierung erreicht werden.

Das dreiecksförmige Stützelement im ProboStat könnte durch zusätzliche poröse Scheiben aus Aluminiumoxid ergänzt werden, um die Gasversorgung der Elektroden zu verbessern.

Da die bei 1200 °C gesinterten Lufterlektroden eine deutlich bessere Performance als ungesinterte bzw. bei 1150 °C gesinterte Elektroden aufweisen, wäre es sinnvoll, den Einfluss der Sinterdauer bei 1200 °C auf die Zellperformance und die Elektrodenmikrostruktur weiter zu untersuchen.

Die für den Ätzversuch verwendete Salpetersäure scheint mit 0,1 M zu stark zu sein, da die Schichtdicke der LNC282-Elektrodenschicht durch das Ätzen auf ca. die Hälfte reduziert wurde. Diese Verringerung der Elektrodenschichtdicke ist unerwünscht und nicht das eigentliche Ziel des Ätzprozesses. Vielmehr gilt es ein Verfahren zu entwickeln, bei welchem die Säure die poröse Elektrodenstruktur durchdringt und die innere Oberfläche leicht anätzt.

Literaturangaben

- [1] Mogensen, M. B., Mondy, F. u. Mogensen, G.: Chapter 1: High-temperature electrolysis-general overview. In: Sitte, W. u. Merkle, R. (Hrsg.): High-Temperature Electrolysis. From fundamentals to applications. Bristol: IOP Publishing 2023, S. 1–18.
- [2] International Renewable Energy Agency: World Energy Transitions Outlook 2022: 1.5°C Pathway. Abu Dhabi 2022.
- [3] Sterner, M. u. Stadler, I.: Energiespeicher. Bedarf, Technologien, Integration. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg 2014.
- [4] Lehner, M., Tichler, R. u. Steinmüller, H., et al.: Power-to-Gas: Technology and Business Models. SpringerBriefs in Energy. Cham: Springer International Publishing 2014.
- [5] Ghaib, K.: Das Power-to-Methane-Konzept. Von den Grundlagen zum gesamten System. Wiesbaden: Springer Vieweg 2017.
- [6] Varone, A. u. Ferrari, M.: Power to Liquid and Power to Gas: An option for the German Energiewende. Renewable and Sustainable Energy Reviews 45 (2015), S. 207–218.
- [7] Dhamo, D., Hess, D. u. Rubin, M., et al.: Chapter 18: SOEC-based Production of E-Fuels via the Fischer-Tropsch route. In: Sitte, W. u. Merkle, R. (Hrsg.): High-Temperature Electrolysis. From Fundamentals to Applications. Bristol: IOP Publishing 2023, S. 1–26.
- [8] Hebling, C., Ragwitz, M. u. Fleiter, T., et al.: Eine Wasserstoff-Roadmap für Deutschland. Karlsruhe, Freiburg: Fraunhofer-Institut 2019.
- [9] Hydrogen Council u. McKinsey & Company: Hydrogen for Net-Zero. A Critical Cost-Competitive Energy Vector. Brüssel 2021.
- [10] Idriss, H., Scott, M. u. Subramani, V.: Introduction to Hydrogen and its Properties. In: Subramani, V., Basile, A. u. Veziroğlu, T. N. (Hrsg.): Compendium of Hydrogen Energy. Volume 1: Hydrogen Production and Purification. Woodhead Publishing Series in Energy: Number 83. Cambridge: Woodhead Publishing 2015, S. 3–18.
- [11] Mougín, J.: Hydrogen Production by High-Temperature Steam Electrolysis. In: Subramani, V., Basile, A. u. Veziroğlu, T. N. (Hrsg.): Compendium of Hydrogen Energy. Volume 1: Hydrogen Production and Purification. Woodhead Publishing Series in Energy: Number 83. Cambridge: Woodhead Publishing 2015, S. 225–251.

- [12] Millet, P.: Fundamentals of Water Electrolysis. In: Godula-Jopek, A. (Hrsg.): Hydrogen Production by Electrolysis. Weinheim: Wiley-VCH 2015, S. 33–61.
- [13] Lenser, C., Udomsilp, D. u. Menzler, N. H., et al.: Solid Oxide Fuel and Electrolysis Cells. In: Guillon, O. (Hrsg.): Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage. Elsevier 2019, S. 387–547.
- [14] Mogensen, M. B., Chen, M. u. Frandsen, H. L., et al.: Reversible Solid-Oxide Cells for Clean and Sustainable Energy. *Clean Energy* 3 (2019) 3, S. 175–201.
- [15] Ebbesen, S. D., Jensen, S. H. u. Hauch, A., et al.: High Temperature Electrolysis in Alkaline Cells, Solid Proton Conducting Cells, and Solid Oxide Cells. *Chemical Reviews* 21 (2014) 114, S. 10697–10734.
- [16] Vøllestad, E.: Chapter 13: Tubular Protonic Ceramic Electrolysis Cells and Direct Hydrogen Compression. In: Sitte, W. u. Merkle, R. (Hrsg.): High-Temperature Electrolysis. From Fundamentals to Applications. Bristol: IOP Publishing 2023, S. 1–17.
- [17] Spektrum.de: Joulesche Wärme, Heidelberg 1998.
<https://www.spektrum.de/lexikon/physik/joulesche-waerme/7684>, abgerufen am: 14.05.2023
- [18] Sitte, W.: Elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung: Elektrochemische Beschreibung einer Brennstoffzelle, Montanuniversität Leoben. Leoben 2022.
- [19] Kaur, G.: Solid Oxide Fuel Cell Components. Chapter 2: Cell Voltages, Polarisation and Performances. Cham: Springer 2015.
- [20] Millet, P.: Unitized Regenerative Systems. In: Godula-Jopek, A. (Hrsg.): Hydrogen Production by Electrolysis. Weinheim: Wiley-VCH 2015, S. 167–190.
- [21] Bucher, E.: Ionenleitende Keramiken. Festelektrolytbrennstoffzellen und -elektrolysezellen, Montanuniversität Leoben. Leoben 2021/2022.
- [22] Zhou, X.-D. u. Singhal, S. C.: Structure and Bounding: Solid Oxide Fuel Cells. In: Bocarsly, A. u. Mingos, D. M. P. (Hrsg.): Fuel Cells and Hydrogen Storage. Berlin, Heidelberg: Springer 2011, S. 1–32.
- [23] Skinner, S. J., Tsai, C.-Y. u. Hjalmarrson, P., et al.: Chapter 2: Elektrolyte Materials for Solid Oxide Electrolysis Cells. In: Sitte, W. u. Merkle, R. (Hrsg.): High-Temperature Electrolysis. From Fundamentals to Applications. Bristol: IOP Publishing 2023, S. 1–19.
- [24] Singhal, S. C.: Solid Oxide Fuel Cells: Past, Present and Future. In: Irvine, J. T. u. Connor, P. (Hrsg.): Solid Oxide Fuel Cells: Facts and Figures. Past, Present and Future Perspectives for SOFC Technologies. London: Springer 2013, S. 1–24.
- [25] Wang, S., Kobayashi, T. u. Dokiya, M., et al.: Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria. *Journal of The Electrochemical Society* 10 (2000) 147, S. 3606–3609.

- [26] Nilsson, J. O., Leetmaa, M. u. Vekilova, Y. O., et al.: Oxygen Diffusion in Ceria Doped with Rare-Earth Elements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2017) 19, S. 13723–13730.
- [27] Zhang, C., Li, C.-J. u. Zhang, G., et al.: Ionic Conductivity and its Temperature Dependence of Atmospheric Plasma-Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Electrolyte. *Material Science and Engineering B* (2007) 136, S. 24–30.
- [28] Chen, K. u. Jiang, P. S.: Review—Materials Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 11 (2016) 163, F3070-F3083.
- [29] Holtappels, P., Irvine, J. T. S. u. Wang, S.: Chapter 4: Cathode Materials for Solid Oxide Electrolysis Cells. In: Sitte, W. u. Merkle, R. (Hrsg.): *High-Temperature Electrolysis. From fundamentals to applications*. Bristol: IOP Publishing 2023, S. 1–24.
- [30] McEvoy, A.: Anodes. In: Singhal, S. C. u. Kendall, K. (Hrsg.): *High Temperature Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, Amsterdam: Elsevier 2003, S. 149–171.
- [31] Murphy, M. M., Van Herle, J. u. McEvoy, J. A., et al.: Electroless Deposition of Electrodes in Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 8 (1994) 141, L94-L96.
- [32] Berger, C. u. Egger, A.: Chapter 3: Anode Materials for Solid Oxide Electrolysis Cells. In: Sitte, W. u. Merkle, R. (Hrsg.): *High-Temperature Electrolysis. From Fundamentals to Applications*. Bristol: IOP Publishing 2023, S. 1–35.
- [33] Sun, C., Hui, R. u. Roller, J.: Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010) 7, S. 1125–1144.
- [34] Sun, S. u. Cheng, Z.: Effects of H₂O and CO₂ on Electrochemical Behaviors of BSCF Cathode for Proton Conducting IT-SOFC. *Journal of The Electrochemical Society* 2 (2017) 164, S. 81–88.
- [35] Fleig, J.: Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance. *Annual Review of Materials Research* 33 (2003), S. 361–382.
- [36] Yokokawa, H. u. Horita, T.: Cathodes. In: Singhal, S. C. u. Kendall, K. (Hrsg.): *High Temperature Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, Amsterdam: Elsevier 2003, S. 118–147.
- [37] Iwahara, H.: Ionic Conduction in Perovskite-Type Compounds. In: Ishihara, T. (Hrsg.): *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Heidelberg, London, New York: Springer Dordrecht 2009, S. 45–63.
- [38] Kroger, F. A.: *Chemical and Physical Aspects: The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1964.

- [39] Kilner, J. A., Berenov, A. u. Rossiny, J.: Diffusivity of the Oxide Ion in Perovskite Oxides. In: Ishihara, T. (Hrsg.): Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Heidelberg, London, New York: Springer Dordrecht 2009, S. 95–116.
- [40] McEvoy, A. J.: Activation Processes, Electrocatalysis and Operating Protocols Enhance SOFC Performance. *Solid State Ionics* (2000) 135, S. 331–336.
- [41] Adler, S. B.: Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chemical Reviews* 10 (2004) 104, S. 4791–4844.
- [42] Ralph, J. M., Schoeler, A. C. u. Krumpelt, M.: Materials for Lower Temperature solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Material Science* (2001) 36, S. 1161–1172.
- [43] Minh, N. Q. u. Takahashi, T.: Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Amsterdam: Elsevier Science 2001.
- [44] McIntosh, S., Adler, S. B. u. Vohs, J. M., et al.: Effect of Polarization on and Implications for Characterization of LSM-YSZ Composite Cathodes. *The Electrochemical Society* 7 (2004) 5, A111-A114.
- [45] Juhl, M., Primdahl, S. u. Manon, C., et al.: Performance/Structure Correlation for Composite SOFC Cathodes. *Journal of Power Sources* (1996) 61, S. 173–181.
- [46] Uhlenbruck, S., Jordan, N. u. Sebold, D., et al.: Thin Film Coating Technologies of (Ce,Gd)O_{2-δ} Interlayers for Application in Ceramic High-Temperature Fuel Cells. *Thin Solid Films* (2007) 515, S. 4053–4060.
- [47] Ried, P., Holtappels, P. u. Wichser, A., et al.: Synthesis and Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}. *Journal of The Electrochemical Society* 10 (2008) 155, B1029-B1035.
- [48] Fawcett, L., Kilner, J. A. u. Skinner, S. J.: Compatibility and Electrochemical Behavior of La₂NiO_{4+δ} on La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃. 10th European SOFC Forum, Luzern/Schweiz, B0409.
- [49] Tarutin, A. P., Lyagaeva, J. G. u. Medvedev, D. A., et al.: Recent Advances in Layered Ln₂NiO_{4+δ} Nickelates: Fundamentals and Prospects of Their Applications in Protonic Ceramic Fuel and Electrolysis cells. *Journal of Materials Chemistry A* 9 (2021) 1, S. 154–195.
- [50] Ruddlesden, S. N. u. Popper, P.: The Compound Sr₃Ti₂O₇ and its Structure. *Acta Crystallographica* 11 (1958), S. 54–55.
- [51] Greenblatt, M.: Ruddlesden-Popper Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1} Nickelates: Structure and Properties. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (1997) 2, S. 174–183.
- [52] Egger, A.: Rare Earth Nickelates as Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells, Montanuniversität Leoben Dissertation. Leoben 2013.

- [53] Broux, T., Prestipino, C. u. Bahout, M., et al.: Structure and Reactivity with Oxygen of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: An In Situ Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Study. *Dalton Transactions* 45 (2016), S. 3024–3033.
- [54] Vibhu, V., Suchomel, M. R. u. Penin, N., et al.: Structural Transformations of the $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ System Probed by High-Resolution Synchrotron and Neutron Powder Diffraction. *Dalton Transactions* 48 (2018), S. 266–277.
- [55] Morales-Zapata, M. A., Larrea, A. u. Laguna-Bercero, M. A.: Lanthanide Nickelates for their Application on Solid Oxide Cells. *Electrochimica Acta* (2023) 444
- [56] Philippeau, B., Mauvy, F. u. Mazataud, C., et al.: Comparative Study of Electrochemical Properties of Mixed Conducting $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr and Nd) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC Cathodes Associated to $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$ electrolytes. *Solid State Ionics* (2013) 249-250, S. 17–25.
- [57] Boehm, E., Bassat, J. M. u. Dordor, P., et al.: Oxygen Diffusion and Transport Properties in Non-Stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ Oxides. *Solid State Ionics* (2005) 176, S. 2717–2725.
- [58] Ning, D., Baki, A. u. Scherb, T., et al.: Influence of A-site Deficiency on Structural Evolution of $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ with Temperature. *Solid State Ionics* (2019) 342
- [59] Pikalova, E., Kolchugin, A. u. Bogdanovich, N., et al.: Suitability of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ as Cathode Materials for Electrochemical Devices Based on Oxygen Ion and Proton Conducting Solid State Electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* (2020) 45, S. 13612–13624.
- [60] Bhoga, S. S., Khandale, A. P. u. Pahune, B. S.: Investigation on $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0.3–1.0$) Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell. *Solid State Ionics* (2014) 262, S. 340–344.
- [61] Kuterbekov, K. A., Bekmyrza, K. Z. u. Aidarbekov, N. K., et al.: Effect of the Cobalt Content on Properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics* (2021) 363
- [62] Vibhu, V., Vinke, I. C. u. Eichel, R.-A., et al.: Cobalt Substituted Lanthanide Nickelates ($\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$, Ln = La, Pr; $x = 0, 0.1, 0.2$) as High Performance Oxygen Electrodes for Solid Oxide Cells. *ECS Transactions* (2019) 91, S. 1327–1339.
- [63] Kilner, J. A. u. Shaw, C. K. M.: Mass Transport in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ Oxides with the K_2NiF_4 Structure. *Solid State Ionics* (2002) 154-155, S. 523–527.
- [64] Flura, A., Dru, S. u. Niccolet, C., et al.: Chemical and Structural Changes in $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln = La, Pr or Nd) Lanthanide Nickelate as a Function of Oxygen Partial Pressure at high Temperature. *Solid State Ionics* (2015) 228, S. 189–198.

- [65] Amow, G. u. Skinner, S. J.: Recent Developments in Ruddlesden-Popper Nickelate Systems for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2006) 10, S. 538–546.
- [66] Zhang, Z. u. Greenblatt, M.: Synthesis, Structure, and Properties of $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ (Ln = La, Pr, and Nd). *Journal of Solid State Chemistry* (1995) 117, S. 236–246.
- [67] Kovalevsky, A. V., Kharton, V. V. u. Yaremchenko, A. A., et al.: Oxygen Permeability, Stability and Electrochemical Behavior of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based Materials. *Journal of Electroceramics* (2007) 18, S. 205–218.
- [68] Philibert, J.: *Atom Movements Diffusion and Mass Transport in Solids*. Paris: Presses Universitaires de France 1996.
- [69] Sadykov, V. A., Muzykantov, V. S. u. Yermeev, N. F., et al.: Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Importance of Chemical Composition and Morphology. *Catalysis for Sustainable Energy* (2016) 2, S. 57–70.
- [70] Shaula, A. L., Naumovich, E. N. u. Viskup, A. P., et al.: Oxygen Transport in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$: Assessment of Surface Limitations and Multilayer Membrane Architectures. *Solid State Ionics* (2009) 180, S. 812–816.
- [71] Bassat, J. M., Odier, P. u. Villesuzanne, A., et al.: Anisotropic Ionic Transport Properties in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ Single Crystals. *Solid State Ionics* (2004) 167, S. 341–347.
- [72] Yattoo, M. A. u. Skinner, S. J.: Ruddlesden-Popper Phase Materials for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: A Short Review. *Materials Today: Proceedings* (2022) 56, S. 3747–3754.
- [73] Kleber, W., Bautsch, H.-J. u. Bohm, J.: *Einführung in die Kristallografie*. Berlin, München: Verlag Technik 1990.
- [74] Minervini, L., Grimes, R. W. u. Kilner, J. A., et al.: Oxygen Migration in $\text{La}_2\text{NiO}_{(4+\delta)}$. *Journal of Materials Chemistry* (2000) 10, S. 2349–2354.
- [75] Burriel, M., Garcia, G. u. Santiso, J., et al.: Anisotropic Oxygen Diffusion Properties in Epitaxial Thin Films of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. *Journal of Materials Chemistry* (2008) 18, S. 419–422.
- [76] Kolchugin, A. A., Pikalova, E. Y. u. Bogdanovich, N. M., et al.: Structural, electrical and Electrochemical Properties of Calcium-Doped Lanthanum Nickelate. *Solid State Ionics* 2016 288, S. 48–53.
- [77] Egger, A. u. Sitte, W.: Enhanced Oxygen Surface Exchange of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by Means of a Thin Surface Layer of Silver. *Solid State Ionics* (2014) 258, S. 30–37.
- [78] Li, W., Guan, B. u. Yan, J., et al.: Enhanced Surface Exchange Activity and Electrode Performance of $(\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{2x})(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_{4+\delta}$ Cathode for intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* (2016) 318, S. 178–183.

- [79] Lou, Z., Dai, N. u. Wang, Z., et al.: Preparation and Electrochemical Characterization of Ruddlesden-Popper Oxide $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ Cathode for IT-SOFCs by Sol-Gel Method. *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013), S. 2703–2709.
- [80] Song, J., Ning, D. u. Boukamp, B., et al.: Structure, Electrical Conductivity and Oxygen Transport Properties of Ruddlesden-Popper Phases $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$ and Nd ; $n=1, 2$ and 3). *Journal of Materials Chemistry* (2020) A8, S. 22206–22221.
- [81] Naumovich, E. N., Patraakeev, M. V. u. Kharton, V. V., et al.: Defect Formation in $\text{La}_2\text{Ni}(\text{M})\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co, Cu}$): Modelling and Coulometric Titration Study. *Material Science Forum* (2006) 514-516, S. 397–401.
- [82] Nakamura, T., Yashiro, K. u. Sato, K., et al.: Thermally-Induced and Chemically-Induced Structural Changes in Layered Perovskite-Type Oxides $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4$). *Solid State Ionics* (2010) 181, S. 402–411.
- [83] Zhao, H., Mauvy, F. u. Lalanne, C., et al.: New Cathode Materials for ITSOFC: Phase Stability, Oxygen Exchange and Cathode Properties of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics* (2008) 179, S. 2000–2005.
- [84] Li, Z., Haugrud, R. u. Smith, J. B., et al.: Transport Properties and Defect Analysis of $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics* (2009) 180, S. 1433–1441.
- [85] Zheng, K. u. Swierczek, K.: Evaluation of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ and $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ Ruddlesden-Popper-Type Layered Oxides as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Materials Research Bulletin* (2016) 84, S. 259–266.
- [86] Wang, Y., Cheng, J. u. Jiang, Q., et al.: Preparation and Electrochemical performance of $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_4$ Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources* (2011) 196, S. 3104–3108.
- [87] Mauvy, F., Boehm, E. u. Bassat, J. M., et al.: Oxygen Permeation Fluxes through $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$ Dense Ceramics: Comparison with Oxygen Diffusion Coefficients. *Solid State Ionics* (2007) 178, S. 1200–1204.
- [88] Hernandez, A. M., Mogni, L. u. Caneiro, A.: $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as Cathode for SOFC: Reactivity Study with YSZ and CGO Electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) 35, S. 3031–6036.
- [89] Mahato, N., Banerjee, A. u. Gupta, A., et al.: Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A review. *Progress in Materials Science* (2015) 72, S. 141–337.
- [90] Nikonov, A. V., Kuterbekov, K. A. u. Bekmyrza, K. Z., et al.: A Brief Review of Conductivity and Thermal Expansion of Perovskite-Related Oxides for SOFC Cathode. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* (2018) 2, S. 274–292.

- [91] TA Instruments: Dilatometer, 2022.
<https://www.tainstruments.com/produkte/dilatometers/?lang=de>, abgerufen am: 26.02.2022
- [92] Kienzer, M.: Synthese und Vergleich der SOEC-Anodenmaterialien $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ und $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ auf verbesserte Sinteraktivität mit steigendem Kobaltgehalt im Bereich von 1100-1200 °C, Montanuniversität Leoben Bachelorarbeit. Leoben 2021.
- [93] Kharton, V. V., Kovalevsky, A. V. u. Avdeev, M., et al.: Chemically Induced Expansion of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -Based Materials. *Chemistry of Materials* 19 (2007) 8, S. 2027–2033.
- [94] Takeda, Y., Kanno, R. u. Sakano, M., et al.: Crystal Chemistry and Physical Properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1.6$). *Materials Research Bulletin* (1990) 25, S. 293–306.
- [95] Boehm, E., Bassat, J.-M. u. Steil, M. C., et al.: Oxygen Transport Properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ Mixed Conducting Oxides. *Solid State Ionics* (2003) 5, S. 973–981.
- [96] Bassat, J. M., Odier, P. u. Loup, J. P.: The Semiconductor-to-Metal Transition in Question in $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta > 0$ or $\delta < 0$). *Journal of Solid State Chemistry* (1994) 110, S. 124–135.
- [97] Richter, J., Holtappels, P. u. Graule, T., et al.: Materials Design for Perovskite SOFC Cathodes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* (2009) 140, S. 985–999.
- [98] Navarrete, L., Fabuel, M. u. Yoo, C. Y., et al.: Tailoring $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{4+\delta}$ Cathode Performance by Simultaneous A and B Doping for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy* (2020) 45, S. 15589–15599.
- [99] Amow, G., Whitfield, P. S. u. Davidson, I. J., et al.: Structural and Physical Property Trends of the Hyperstoichiometric Series, $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$. *Materials Research Society-Symposium Solid State Inorganic Materials* (2003) 755, DD8.10.1-6.
- [100] Munnings, C. N., Skinner, S. J. u. Amow, G., et al.: Oxygen Transport in the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ system. *Solid State Ionics* (2005) 176, S. 1895–1901.
- [101] Berger, C., Bucher, E. u. Egger, A., et al.: Synthesis and Characterization of the Novel K_2NiF_4 -type Oxide $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics* (2018) 316, S. 93–101.
- [102] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. G. u. Aboul-Enein, H. Y.: X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (2015) 45, S. 289–299.
- [103] Stieß, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik 1*. Berlin, Heidelberg: Springer 1995.

- [104] Spektrum.de: Archimedisches Prinzip, Heidelberg 1998.
<https://www.spektrum.de/lexikon/physik/archimedisches-prinzip/740>, abgerufen am: 20.07.2023
- [105] Sampl, K.: Herstellung und Charakterisierung neuer langzeitstabiler Anodenmaterialien für die Hochtemperaturelektrolyse, Montanuniversität Leoben Masterarbeit. Leoben 2022.
- [106] Vibhu, V., Vinke, I. C. u. Eichel, R. -A., et al.: $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) Based Efficient Oxygen Electrode materials For Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of Power Sources* (2019) 444.
- [107] Lehrstuhl für Physikalische Chemie: Tutorial: Impedanzspektroskopie, Montanuniversität Leoben Laborübungen Elektrochemische Energieumwandlung. Leoben.
- [108] Nechache, A., Cassir, M. u. Ringuedé, A.: Solid Oxide Electrolysis Cell Analysis by Means of Electrochemical Impedance spectroscopy: A review. *Journal of Power Sources* (2014) 258, S. 164–181.
- [109] Binderbauer, P.: Untersuchung von reversiblen Festoxidzellen für die elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung, Montanuniversität Leoben Masterarbeit. Leoben 2019.
- [110] Sharma, R. K., Cheah, S.-K. u. Burriel, M., et al.: Design of $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ SOFC Cathodes: A Compromise between Electrochemical Performance and Thermodynamic stability. *Journal of Materials Chemistry A* 2016 5, S. 1120–1132.
- [111] Fu, Y.-P., Li, C.-H. u. Ouynag, J., et al.: Electrochemical Properties of Composite $(\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Cu}, \text{Mn}$) Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* (2012) 159, F426.
- [112] Lvovich, V. F.: Impedance Spectroscopy. Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. New Jersey: Wiley 2012.
- [113] Adler, S. B.: Limitations of Charge-Transfer Models for Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *Solid State Ionics* (2000) 135, S. 603–612.
- [114] Escudero, M. J., Aguadero, A. u. Alonso, J. A., et al.: A kinetic study of Oxygen Reduction Reaction on La_2NiO_4 Cathodes by Means of Impedance Spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2007) 611, S. 107–116.
- [115] Jacobsen, T., Hendriksen, P. V. u. Koch, S.: Diffusion and Conversion Impedance in solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* (2008) 53, S. 7500–7508.
- [116] Bessler, W. G.: Gas Concentration Impedance of Solid Oxide Fuel Cell Anodes: I. Stagnation Point Flow Geometry. *Journal of The Electrochemical Society* (2006) 153, A1492.

- [117] Herbst, T.: NorECs AS ProboStat A7. Inbetriebnahme und Durchführung diverser Versuche an Festoxidbrennstoffzellen, Montanuniversität Leoben Projekt "Industrielle Energietechnik". Leoben 2016.
- [118] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS: ProboStat Manual, Anleitung für den ProboStat Manual. Oslo 2018.
- [119] Egerton, R. F.: Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM, and AEM. New York: Springer 2005.
- [120] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS: ProboStat-Base Unit Heating Systems Manual, Anleitung. Oslo 2017.
- [121] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS: ProboStat Manual Handbuch, Anleitung. Oslo 2013.
- [122] Boukamp, B.A.: Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. Solid State Ionics (2004) 169, S. 65-73.
- [123] Boukamp, B. A.: Introduction to Impedance Spectroscopy. 18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), Tutorial. Warschau, Polen, 2011.