



Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit



Untersuchung von Stromsammlerschichten
zur Maximierung der Leistungsfähigkeit
von Hochtemperaturelektrolysezellen

Phillip Georg Geiersberger, BSc

April 2024



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

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

Datum 23.04.2024

Unterschrift Verfasser/in
Phillip Georg Geiersberger

KURZFASSUNG

Bei Forschungsaktivitäten im Bereich erneuerbarer Energien rückt zunehmend die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger der Zukunft in den Fokus. Dabei gibt es verschiedene Ansätze, um die im Wasserstoff gebundene chemische Energie nutzbar zu machen. Eine vielversprechende Technologie ist die Festoxidzelle, die je nach Stromrichtung sowohl als Brennstoffzelle als auch als Elektrolysezelle betrieben werden kann.

In dieser Masterarbeit werden Festoxidzellen mit keramischen Kompositen als Aktivschicht in Lufterlektroden untersucht. Dazu wurden sowohl symmetrische Zellen als auch anodengestützte Vollzellen hergestellt und bei 800°C getestet. Die Charakterisierung der Elektrodenperformance erfolgte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Strom-Spannungsanalysen. Zur Charakterisierung der Elektrodenmikrostruktur und der Qualität der Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht wurden von allen getesteten Zellen Querschnitte angefertigt und anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Die Ergebnisse zeigen klar, dass Lufterlektroden mit einer Stromsammler-Schicht eine deutlich bessere Leistung erbringen als ohne. Es wurde auch geprüft, ob verschiedene Vorgehensweisen zur Aufbringung und Sintern der Schichten einen Einfluss auf die Elektrodenleistung haben. Dabei wurde festgestellt, dass ein gemeinsames Sintern der Aktiv- und der Stromsammler-Schicht das beste Ergebnis liefert.

Die Erkenntnisse aus den Tests an symmetrischen Zellen wurden auf anodengestützte Vollzellen übertragen und das angestrebte Ziel einer Stromdichte von mindestens 1 A/cm² bei 800°C im Elektrolysebetrieb erreicht. Zukünftig sollen Stromsammler mit einer größeren Mikrostruktur hergestellt und getestet werden, z.B. durch Verwendung von größerem Pulver bzw. Einsatz von Porenbildnern.

ABSTRACT

Research activities in the field of renewable energies are increasingly focusing on the use of hydrogen as the energy source of the future. There are various approaches to harnessing the chemical energy bound in hydrogen. One promising technology is the solid oxide cell, which can be operated both as a fuel cell and as an electrolysis cell, depending on the direction of the current.

In this master's thesis, solid oxide cells with ceramic composites as an active layer in air electrodes were investigated. For this purpose, both symmetrical cells and anode-supported full cells were prepared and tested at 800°C. Electrode performance was characterized by means of electrochemical impedance spectroscopy and current-voltage analyses. To characterize the electrode microstructure and the quality of the electrode-electrolyte interface, cross-sections were made of all tested cells and then examined under a scanning electron microscope.

The results clearly show that air electrodes with a current collector layer perform significantly better than those without. It was also tested whether different procedures for applying and sintering the layers have an influence on the electrode performance. It was found that co-sintering of the active layer and the current collector layer yields the best results.

The findings from tests on symmetrical cells were transferred to anode-supported full cells and the objective of a current density of at least 1 A/cm² at 800°C in electrolysis mode was achieved. In future activities, current collectors with a more porous microstructure are to be produced and tested, e.g. by using coarser powder or pore-forming agents.

DANKSAGUNG

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit, sei es durch ihre fachliche oder persönliche Unterstützung, beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Edith Bucher dafür danken, mir dieses durchaus fordernde, aber interessante Thema anvertraut zu haben. Dabei freut es mich, dass ich dadurch die Möglichkeit hatte, neue Erkenntnisse zu dieser Thematik liefern zu können. Weiters möchte ich mich hiermit auch für das rege Interesse am Fortschritt der Arbeit bedanken.

Für die inspirierenden Diskussionen, fachkundigen Inputs und die insgesamt hervorragende Betreuung möchte ich mich beim gesamten Team des Lehrstuhls für Physikalische Chemie bedanken, insbesondere bei Barbara Buxbaum und Andreas Egger. Ohne Eure Unterstützung wäre es mir sicherlich viel schwerer gefallen, die gestellten Aufgaben zu bewältigen.

Vor allem gilt aber mein Dank meiner Familie, die mich bisher auf meiner akademischen Laufbahn, aber auch bei allen anderen Entscheidungen, vollends unterstützt haben.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen bedanken, die sich die Mühe gemacht haben, diese Arbeit Korrektur zu lesen. Auch für jegliche Form von Kritik, sei sie von inhaltlicher oder stilistischer Natur, die in diesem Zusammenhang an mich herangetragen wurde, bin ich dankbar. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht in dieser Fassung zustande gekommen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Grundlagen von Festoxidzellen	4
2.1.1	Festoxid-Brennstoffzelle	5
2.1.1.1	Aktivierungspolarisation	8
2.1.1.2	Ohm'sche Polarisation	9
2.1.1.3	Konzentrationspolarisation	10
2.1.2	Festoxid-Elektrolysezelle	10
2.2	Materialien von Festoxidzellen	12
2.2.1	Elektrolyt	12
2.2.2	Brennstoffelektrode	13
2.2.3	Luftelektrode	14
2.2.3.1	Perowskite	15
2.2.3.2	Seltenerdnickelate	15
2.3	Strom-Spannungs-Kennlinie	16
2.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	16
3	Experimentelles	19
3.1	Herstellung der Elektrolytsubstrate	19
3.2	Synthese von $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	20
3.3	Herstellung der Siebdruckpasten	22
3.3.1	Mahlen der Pulver	23
3.3.2	Herstellung des Pastenvehikels	23
3.3.3	Siebdruckpaste des Aktivmaterials GDC10/LSCF6428 (50:50 m%)	24
3.3.4	Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF64	25
3.4	Bedrucken der Elektrolyte	25
3.5	EIS-Analysen von symmetrischen Zellen	28

3.5.1	ProboStat für Tests an symmetrischen Zellen.....	28
3.5.2	Versuchsaufbau	29
3.5.3	Durchführung der EIS-Messung	30
3.6	Messungen der Vollzellen.....	31
3.6.1	ProboStat für Tests an Vollzellen	31
3.6.2	Versuchsaufbau	32
3.6.3	Versuchsdurchführung.....	33
3.7	Probenvorbereitung für die REM-Analyse.....	34
3.7.1	Einbettung	34
3.7.2	Schleifen und Polieren	35
3.7.3	Elektrische Kontaktierung.....	36
4	Ergebnisse und Diskussion	37
4.1	Dichtebestimmung der Elektrolyten.....	37
4.2	Korngrößenverteilung der Pulver.....	40
4.2.1	GDC10	40
4.2.2	LSCF6428.....	41
4.2.3	LNF64	42
4.2.3.1	Korngrößenverteilung.....	42
4.2.3.2	REM-Aufnahmen.....	43
4.2.3.3	XRD-Analyse	44
4.3	Symmetrische Zellen.....	45
4.3.1	Symmetrische Zelle ohne Stromsammler (S029)	45
4.3.1.1	REM-Aufnahmen.....	46
4.3.2	Symmetrische Zelle mit Stromsammler – co-gesintert (S030)	48
4.3.2.1	REM-Aufnahmen.....	49
4.3.3	Symmetrische Zelle mit Stromsammler – separat gesintert (S031)	50
4.3.3.1	REM-Aufnahmen.....	51
4.3.4	Symmetrische Zelle mit Stromsammler – teil-gesintert (S032)	53

4.3.4.1	REM-Aufnahmen.....	54
4.3.5	Vergleich der symmetrischen Zellen.....	56
4.4	Vollzellen.....	57
4.4.1	Vollzelle mit Stromsammler – co-gesintert (C093).....	57
4.4.1.1	XRD-Analyse.....	60
4.4.1.2	REM-Aufnahmen.....	61
4.4.2	Vollzelle mit Stromsammler – separat gesintert (C094).....	61
4.4.2.1	REM-Aufnahmen.....	65
4.4.3	Vergleich der Vollzellen.....	65
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	67
6	Literaturverzeichnis.....	68
7	Anhang.....	72

NOMENKLATUR

Abkürzungen und Chemische Formeln

Ar	Argon
CA	Zitronensäure (citric acid)
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Erneuerbare Energieträger
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
EU	Europäische Union
fl	functional layer (Funktionsschicht)
Gd	Gadolinium
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
MIEC	Mischleiter (mixed ionic and electronic conductor)
Ni	Nickel
NiO	Nickeloxid
NPA	Natriumpolyacrylat
O ₂	Sauerstoff
O ²⁻	Oxidion
PEM	Proton Exchange Membrane
PtG	Power-to-Gas
PtX	Power-to-X
PVB	Polyvinylbutyral

Nomenklatur

PV	Photovoltaik
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiC	Siliziumcarbid
SOC	Festoxidzelle
SOEC	Festoxid-Elektrolysezelle
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle
SrZrO ₃	Strontiumzirkonat
sup	support layer (Stützschiicht)
THG	Treibhausgas
TPB	Dreiphasengrenze (triple phase boundary)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction)
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid
ZrO ₂	Zirkonoxid

Formelzeichen und Einheiten

A	Fläche [m ²]
ASR	Flächenspezifischer Widerstand [Ωcm^2]
C	Kapazität [F]
e ⁻	Elektron
F	Faraday-Konstante [C/mol]
f	Frequenz [Hz]
h	Höhe [m]
I	Strom [A]
i	Stromdichte [mA/cm ²]
L	Dicke [m]
L	Induktivität [H]

Nomenklatur

m	Masse [kg]
m%	Massenanteil [%]
N_A	Avogadro-Konstante [1/mol]
OCV	Leerlaufspannung, open circuit voltage [V]
p	Druck [bar]
R	Widerstand [Ω]
T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
t	Zeit [h]
U	Spannung [V]
vol%	Volumenanteil [%]
Z	Impedanz [Ω]
ΔG_r	Freie Enthalpie, Gibbs-Energie [J/mol]
θ	Phasenverschiebung [$^{\circ}$]
ω	Kreisfrequenz [s^{-1}]
ρ	Dichte [kg/dm^3]
π	Pi [-]
σ	Leitfähigkeit [S/cm]

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2-1: Skizze des SOC-Prinzips, das in den Betriebsarten SOFC und SOEC verwendet wird (nach [13]).	4
Abbildung 2-2: Aufbau einer SOFC (in Anlehnung an [18]).	6
Abbildung 2-3: Strom-Spannungskennlinie idealer-(grau) und realer (schwarz)-SOFCs (in Anlehnung an [14]).	8
Abbildung 2-4: Aufbau einer SOEC (in Anlehnung an [23]).	11
Abbildung 2-5: Theoretische I/U-Kennlinie im SOFC- und SOEC-Betrieb (nach [35]).	16
Abbildung 2-6: Ersatzschaltbild (oben) und zugehöriges Nyquist-Diagramm(unten) (nach [39]).	18
Abbildung 3-1: Chemikalien für LNF64: (1) Zitronensäure, (2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (5) Becherglas mit Rührfisch, (6) EDTA.	21
Abbildung 3-2: Synthese von LNF64 mittels Sol-Gel-Verfahren.	22
Abbildung 3-3: Rollbank mit PE-Behälter.	23
Abbildung 3-4: Terpeneol und PVB-Pulver im Glasgefäß mit Rührfisch.	24
Abbildung 3-5: Siebdruckmaschine: (1) Sieb mit Stahlgewebe, (2) Karton, (3) Elektrolyt, (4) Zentrierschablone, (5) Rakel, (6) Siebdruckpaste.	26
Abbildung 3-6: Sieb nach dem Druck mit (a) guter Auslösung, (b) unvollständiger Auslösung.	26
Abbildung 3-7: Probenhalterung zum Sintern der symmetrischen Zellen.	27
Abbildung 3-8: ProboStat für symmetrische Zellen: (1) Grundkörper, (2) Thermoelement Typ S, (3) Pt-Kontaktleitung mit Goldgitter, (4) dreieckförmiges Spannelement, (5) Gassteigleitung aus Quarzglas, (6) Keramikrohr, (7) symmetrische Zelle, (8) Vierlochkapillare, (9) Goldgitter.	29
Abbildung 3-9: Laborversuchsanlage: (1) Temperaturregler für Elektroofen, (2) Durchflussregler (Rotameter), (3) ProboStat in Elektroofen (oben) (4) Impedanzspektrometer mit Messrechner.	30
Abbildung 3-10: Konfiguration des Frequency Response Analyzers.	31
Abbildung 3-11: ProboStat für Vollzellen: (1) Stützrohr, (2) Grundkörper, (3) Golddichtung, (4) Sekundenkleber, (5) Viton-Dichtung, (6) Schraubverschluss, (7) Gassteigleitung aus Quarzglas (8) Gold-Netz, (9) Thermoelement S-Typ, (10) dreieckförmiges Spannelement, (11) Außenrohr, (12) Vierlochkapillare als Gassteigleitung, (13) Nickel-Netz, (14) aufgeklebte Vollzelle, (15) thermische Isolierung.	32

Abbildung 3-12: Laborversuchsanlage: (1) Impedanzspektrometer mit Messrechner, (2) ProboStat mit thermischer Isolierung im Elektroofen (oben), (3) Rotameter, (4) Netzgerät, (5) Heizschlauch, (6) Gasleitung (7) HumiStat.	33
Abbildung 3-13: Eingebettete Zelle (a) und ausgehärtete Zelle (b).	34
Abbildung 3-14: (a) Probenpräparat mit Diamantdrahtsäge, (b) Poliermaschine mit Probe, (c) Reinigung im Ultraschallbad.	36
Abbildung 3-15: Fertiges Zellpräparat für die REM-Analyse: (1) Goldschicht, (2) Silberpaste, (3) Probenteller mit Stift, (4) Deckel des Probenbehälters.	36
Abbildung 4-1: Korngrößenverteilung des GDC10-Pulvers nach unterschiedlichen Mahldauern.	41
Abbildung 4-2: Korngrößenverteilung des LSCF6428-Pulvers nach unterschiedlichen Mahldauern. Die pinke Kurve wurde nach Zugabe des Dispergiermittels NPA2100 erhalten.	42
Abbildung 4-3: Korngrößenverteilung des kalzinierten und ungemahlten LNF64-Pulvers. .	43
Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlten LNF64-Pulvers.	44
Abbildung 4-5: XRD-Analyse des synthetisierten LNF64-Pulvers.	45
Abbildung 4-6: EIS-Messungen von Zelle S029 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	46
Abbildung 4-7: Zelle S029: (a) Oberseite, (b) Unterseite.	47
Abbildung 4-8: (a, b) Oberseite, (c, d) Unterseite der Zelle S029.	47
Abbildung 4-9: EIS-Messungen von Zelle S030 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	48
Abbildung 4-10: Zelle S030 mit (a) Oberseite, (b) Unterseite.	49
Abbildung 4-11: (a, b) Oberseite, (c, d) Unterseite der Zelle S030.	50
Abbildung 4-12: LNF64-Stromsammlerschicht von Zelle S030 in der Aufsicht.	50
Abbildung 4-13: EIS-Messungen von Zelle S031 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	51
Abbildung 4-14: Zelle S031: (a) Oberseite, (b) Unterseite.	52
Abbildung 4-15: (a) Querschnitt, (b) Oberseite, (c) Unterseite der Zelle S031.	52
Abbildung 4-16: LNF64-Stromsammlerschicht von Zelle S031 in der Aufsicht.	53
Abbildung 4-17: EIS-Messungen von Zelle S031 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	54
Abbildung 4-18: Zelle S032: (a) Oberseite, (b) Unterseite.	54
Abbildung 4-19: Querschnitt, Oberseite und Unterseite der Zelle S032.	55
Abbildung 4-20: Ungesinterte LNF64-Stromsammlerschicht von Zelle S032 in der Aufsicht.	55

Abbildung 4-21: (a) GDC-Elektrolyt, (b) LNF-Schicht von Zelle S032.....	56
Abbildung 4-22: I/U-Kennlinie von Zelle C093 bei 800°C; Volumenströme SOFC 62 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 60 ml/min H ₂ O:H ₂ bzw. H ₂ O:CO ₂ :H ₂ = 50:25:25 und 55ml/min H ₂ O:CO ₂ :H ₂ = 45:45:10 auf der Brennstoffelektroden-Seite.....	58
Abbildung 4-23: I/U-Kennlinie von Zelle C093 bei 800°C; Volumenströme SOFC 400 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 100 ml/min H ₂ O:H ₂ bzw. H ₂ O:H ₂ :CO ₂ auf der Brennstoffelektroden-Seite.....	59
Abbildung 4-24: Zelle C093 nach EIS-Messungen: (a) Luftelektroden-Seite, (b) Brennstoffelektroden-Seite.....	60
Abbildung 4-25: XRD-Analyse der Luftelektroden-Seite von Zelle C093.....	60
Abbildung 4-26: REM-Aufnahmen von Zelle C093.....	61
Abbildung 4-27: Zelle C094 (a) vor und (b) nach dem Sintern.....	62
Abbildung 4-28: I/U-Kennlinie von Zelle C094 bei 800°C; Volumenströme SOFC 62 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 60 ml/min H ₂ O:H ₂ bzw. H ₂ O:CO ₂ :H ₂ = 50:25:25 und 55ml/min H ₂ O:CO ₂ :H ₂ = 45:45:10 auf der Brennstoffelektroden-Seite.....	63
Abbildung 4-29: I/U-Kennlinie von Zelle C094 bei 800°C; Volumenströme SOFC 400 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O ₂ /Ar auf der Luftelektroden-Seite und 60 ml/min H ₂ O:H ₂ bzw. H ₂ O:CO ₂ :H ₂ = 50:25:25 und 55ml/min H ₂ O:CO ₂ :H ₂ = 45:45:10 auf der Brennstoffelektroden-Seite.....	64
Abbildung 4-30: Zelle C094 nach EIS-Messungen: (a) Luftelektroden-Seite, (b) Brennstoffelektroden-Seite.....	65
Abbildung 4-31: REM-Aufnahmen von Zelle C094.....	65

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3-1: Sinterprogramm der GDC10 Elektrolytsubstrate.	19
Tabelle 3-2: Einwaagen für LNF64.	20
Tabelle 3-3: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LNF64.	22
Tabelle 3-4: Einwaagen der Substanzen für Paste GDC10/LSCF6428 (50:50 m%) mit 60 m% Pulverbeladung.	24
Tabelle 3-5: Einwaagen der Substanzen für Paste GDC10/LSCF6428 (50:50 m%) mit 50 m% Pulverbeladung.	25
Tabelle 3-6: Einwaage Siebdruckpaste mit 66m% LNF64.	25
Tabelle 3-7: Sinterprogramm der Siebdruckschichten.	27
Tabelle 3-8: Schleifschritte bei der Schliffpräparation.	35
Tabelle 4-1: Gründichte der uniaxial und isostatisch gepressten GDC10-Elektrolyte vor dem Sintern.	37
Tabelle 4-2: Geometrische Dichte der uniaxial und isostatisch gepressten GDC10-Elektrolyte nach dem Sintern.	38
Tabelle 4-3: Dichte der uniaxial und isostatisch gepressten GDC10-Elektrolyte nach dem Sintern bestimmt mit der Archimedes-Methode.	38
Tabelle 4-4: Gründichte der uniaxial gepressten GDC10-Elektrolyte vor dem Sintern.	39
Tabelle 4-5: Geometrische Dichte nach dem Sintern der uniaxial gepressten GDC10-Tabletten.	39
Tabelle 4-6: Dichten der uniaxial gepressten GDC10-Tabletten nach dem Sintern bestimmt mit der Archimedes-Methode.	40
Tabelle 4-7: Aus den REM-Bildern bestimmte Schichtdicken. Die hochgestellten Ziffern bei den Dickenangaben geben die Reihenfolge der Bedruckung an.	56
Tabelle 4-8: Schichtdicken der Lufterktroden der Vollzellen, bestimmt aus REM-Aufnahmen.	66

1 EINLEITUNG

Die Welt-Klimakonferenz in Paris im Dezember 2015 markierte einen bedeutenden Meilenstein in der globalen Klimapolitik, als sich 197 Staaten auf ein umfassendes Klimaschutzabkommen einigten. [1] Dieses Abkommen sieht vor, dass die globale Erderwärmung auf maximal zwei Grad Celsius im Vergleich zu vorindustriellen Werten begrenzt wird, wobei Anstrengungen unternommen werden, um den Anstieg auf 1,5 Grad Celsius zu begrenzen. Zusätzlich sollen die globalen Treibhausgasemissionen (THG-Emissionen) so schnell wie möglich ihr Maximum erreichen und bis Mitte des 21. Jahrhunderts auf null gesenkt werden. Um diese Ziele zu erreichen, verpflichten sich alle teilnehmenden Staaten, alle fünf Jahre nationale Beiträge zur Reduzierung der Emissionen vorzulegen und umzusetzen. Das Abkommen wurde von 180 Staaten unterzeichnet, darunter die Europäische Union (EU).[2]

Für die Zeit bis zum Jahr 2030 hat sich die EU auf weitere Zielvorgaben geeinigt. [2] Das europäische Klimagesetz legt ein EU-weites Ziel zur Reduzierung der THG-Emissionen um mindestens 40 Prozent gegenüber dem Stand von 1990 fest. Um den Reduktionserfordernissen des Pariser Abkommens zu entsprechen, wurde im Rahmen des Green Deals der EU dieses Gesetz festgelegt. Das europäische Klimagesetz ist Ende Juni 2021 in Kraft getreten, damit wurde das Ziel einer klimaneutralen EU bis 2050, rechtlich verankert. [3]

Um dieses Ziel zu erreichen, setzt man auf erneuerbare Energieträger (EE), wie Sonnenenergie, Wasserkraft, Windkraft, Geothermie, Bioenergie und Meeresenergie. [3] In der EU wird besonders auf Photovoltaikanlagen (PV) und Windkraft gesetzt. Diese Energieträger tragen dazu bei, dass die Stromversorgung flexibler, dezentraler, vernetzter und partizipativer wird. Allerdings speisen Sonne und Wind aufgrund ihrer tages-, witterungs- und jahreszeitlichen Schwankungen unregelmäßig Strom in die Netze ein. Daher steht nur eine fluktuierende Energieversorgung zur Verfügung. [4] Die zunehmende Verbreitung von Verbrauchern wie Elektroautos und Wärmepumpen führt zu einem höheren Bedarf an Strom, was zusätzliche Anforderungen an die bestehenden Infrastrukturen und den gesamten Strommarkt stellt. [5, 6]

Um weiterhin eine hohe Versorgungssicherheit zu gewährleisten und die Kosten möglichst niedrig zu halten, sind grundlegende Anpassungen im Stromsystem erforderlich. Angesichts des wachsenden Anteils an erneuerbaren Energietechnologien, die bis 2050 einen größeren Anteil an der Stromerzeugung ausmachen werden, wird die Steigerung der Flexibilität im zukünftigen Energieversorgungssystem eine zentrale Rolle spielen. [7] Die steigenden Flexibilitätsanforderungen in der Stromproduktion erfordern zusätzliche

Speichermöglichkeiten, um Spitzenlasten auszugleichen. Darüber hinaus wird aufgrund des wachsenden Energiebedarfs verstärkt an der Speicherung verschiedener Energieträger gearbeitet, wobei der maximale Wirkungsgrad der vorhandenen Medien angestrebt wird. Derzeit stehen verschiedene Technologien zur Speicherung elektrischer Energie zur Verfügung. Diese lassen sich in mechanische, chemische und elektrische Energiespeicher unterteilen und werden je nach Energiesystem und Anwendungsfall eingesetzt, da sie unterschiedliche Eignungen für verschiedene Speicheranforderungen aufweisen. [4, 8]

Wasserstoff (H_2) spielt eine entscheidende Rolle als Energieträger und Rohstoff für eine klimaneutrale Wirtschaft. Er kann durch die elektrolytische Zerlegung von Wasser mit erneuerbarem Strom erzeugt werden, wodurch elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt wird. Die energetische Effizienz dieses Prozesses liegt typischerweise im Bereich von 60 % bis 70 %. Obwohl damit ein gewisser Verlust an Primärenergie verbunden ist, ermöglicht die Speicherbarkeit von Wasserstoff eine flexible und jederzeit verfügbare Energiequelle. Ein weiterer Vorteil von Wasserstoff ist seine nachhaltige und fossilfreie Herstellung. Ein entscheidender Faktor dabei ist der Einsatz von erneuerbarem Strom für die Elektrolyse. [4]

In einem erneuerbaren Energiesystem können Wasserstoff-Kraftwerke und Brennstoffzellen dazu beitragen, Dunkelflauten zu überbrücken und Schwankungen im Energieangebot auszugleichen. Eine bedeutende Eigenschaft von Wasserstoff ist seine Fähigkeit, als Energieträger importiert zu werden. Im Gegensatz zu Strom können die energiereichen Derivate von Wasserstoff gespeichert und mit Schiffen transportiert werden. Dadurch bietet Wasserstoff die Möglichkeit, Wind- und Solarenergie aus Regionen mit höherer Ertragseffizienz als in Mitteleuropa zu nutzen. Erneuerbare Energieträger, die auf grünem Wasserstoff basieren, könnten fossile Brennstoffe wie Öl und Gas in der Energieversorgung ersetzen und importiert werden. In Zukunft wird Wasserstoff entlang der gesamten Wertschöpfungskette eingesetzt werden, was die Entstehung einer Wasserstoffwirtschaft anstelle der alten Strukturen der fossilen Energiewirtschaft bedeutet. [4]

Eine vielversprechende Methode zur Speicherung erneuerbarer Energien bieten die „Power-to-X“-Technologien (PtX). Intensive Forschungen und innovative Lösungen werden bereits für die Energiespeicher der Zukunft in diesem Bereich betrieben. „Power“ steht hierbei für die kontinuierliche Erzeugung von Stromüberschüssen, während das „X“ als Platzhalter für verschiedene Energieformen und Anwendungszwecke dient. Eine dieser PtX-Technologien ist Power-to-Gas (PtG), welche die Möglichkeit bietet, elektrische Energie in großem Maßstab zu speichern und somit einen bedeutenden Beitrag zum Übergang auf erneuerbare Energieträger zu leisten. [9] Das Power-to-Gas-Speicherkonzept lässt sich grundsätzlich in zwei verschiedene Ansätze unterteilen, die auf den Eigenschaften der Energieträger Methan (CH_4) und

Wasserstoff basieren. Die Unterschiede liegen dabei hauptsächlich in den angewandten Speicher- und Ausspeichertechnologien. [10] Für die zukünftige Speicherung großer Energiemengen über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis Monaten sind bestimmte Beurteilungsparameter der Speichertechnologien besonders relevant. Dazu gehören flexible standortspezifische Modifizierbarkeit, hohe volumetrische Energiedichten, große Speicherkapazitäten, lange Speicherdauer und dezentrale Anwendungsmöglichkeiten. Chemische Speichertechnologien wie die PtG-Technologie sind besonders gut geeignet, um diese Kriterien zu erfüllen. [11]

Der Power-to-Gas-Prozess zielt darauf ab, elektrische Energie chemisch in Gase wie Erdgas oder Wasserstoff umzuwandeln und ermöglicht auch die Umkehrung dieses Prozesses. Neben zahlreichen anderen Verfahrensschritten können dabei sowohl Elektrolysetechnologien zur direkten Umwandlung von Strom in Wasserstoff oder Synthesegas als auch Brennstoffzellentechnologien zur Umwandlung von Wasserstoff oder Synthesegas in Strom eingesetzt werden. Eine dieser Varianten ist die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC), die auch im Elektrolysemodus (SOEC) betrieben werden kann. [10, 12]

Der Lehrstuhl für Physikalische Chemie konzentriert sich derzeit auf die Entwicklung neuer Funktionskeramiken für Hochtemperaturelektrolysezellen (SOECs). Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Weiterentwicklung von Zellen, insbesondere leistungsfähiger Luftelektroden für die Elektrolyse bei hohen Stromdichten. Frühere Arbeiten am Lehrstuhl haben gezeigt, dass die zusätzliche Anwendung von keramischen Stromsammel-Schichten die Leistungsfähigkeit von Elektroden mit geringerer Leitfähigkeit signifikant verbessern kann. Dabei spielen verschiedene Einflussfaktoren wie Materialzusammensetzung, Schichtdicke und Mikrostruktur (Korngröße, Porosität) eine wichtige Rolle.

Das Hauptziel dieser Masterarbeit ist die Untersuchung verschiedener Zellen, deren Luftelektroden mit Stromsammel-Schichten versehen sind. Dabei sollen die elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert und interpretiert werden, um zu verstehen, wie diese Schichten die Leistung der Zellen beeinflussen können. Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Experimente sollen optimierte Parameter für die Anwendung von Stromsammel-Schichten entwickelt werden.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlagen, die Funktionsweise und die Materialien der Festoxidzelle (englisch: solid oxide cell - SOC) vorgestellt.

2.1 Grundlagen von Festoxidzellen

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, handelt es sich bei SOC's um reversible elektrochemische Zellen. Das bedeutet, sie können je nach Zellenspannung/Stromrichtung und Zufuhr der Reaktanten entweder als Festoxid-Brennstoffzellen (englisch: solid oxide fuel cell - SOFC) oder als Festoxid-Elektrolysezellen (englisch: solid oxide electrolyzer cell - SOEC) betrieben werden. [13]

Das Prinzip der SOEC/SOFC ist in Abbildung 2-1 skizziert. Die obere, blaue Schicht repräsentiert die poröse Sauerstoffelektrode, die weiße Schicht steht für den dichten oxidionenleitenden Elektrolyten und die grüne Schicht stellt sowohl die Funktionsschicht und die tragende Schicht der porösen Brennstoffelektrode dar. Die Gesamtdicke einer Zelle kann je nach Zelldesign weniger als 0,5 mm betragen. Die Betriebstemperatur liegt typischerweise zwischen 750°C und 850°C. Die Leerlaufspannung (englisch: open circuit voltage - OCV) einer SOC mit 50 % H₂O + 50 % H₂ an der Brennstoffelektrode und reinem Sauerstoff an der Luftelektrode liegt bei 1 bar und 750°C nahe bei 1 V. [13] Um hohe Spannungen zu erreichen, müssen viele Zellen in Stapeln oder Bündeln in Reihe geschaltet werden (Stacks).

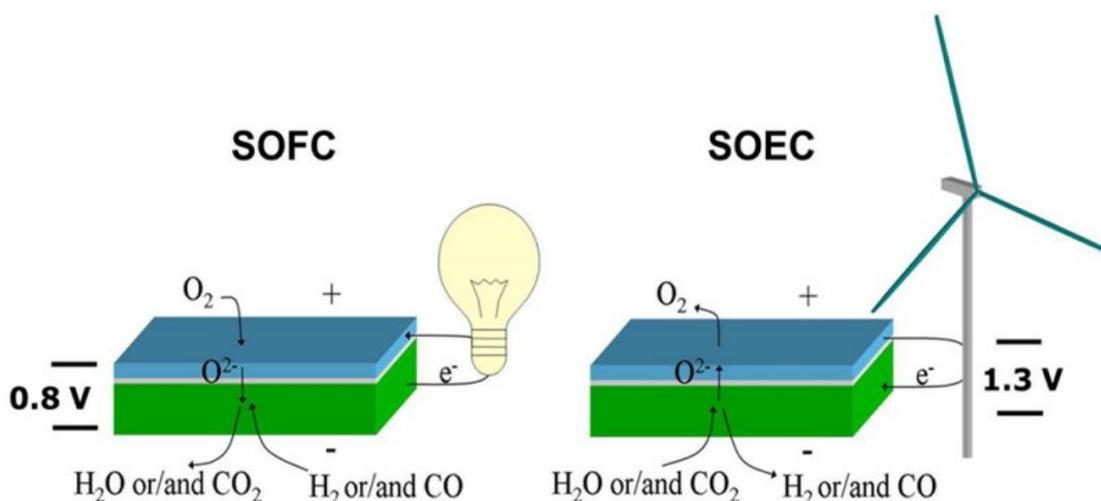


Abbildung 2-1: Skizze des SOC-Prinzips, das in den Betriebsarten SOFC und SOEC verwendet wird (nach [13]).

In den nächsten Kapiteln werden die beiden Betriebszustände genauer erläutert.

2.1.1 Festoxid-Brennstoffzelle

SOFCs sind Festkörper-Brennstoffzellen, was bedeutet, dass alle Komponenten wie der Elektrolyt und die Elektroden im festen Zustand vorliegen. Dadurch wird die Problematik korrosiver oder abdampfender Stoffe reduziert. Indem SOFCs bei Temperaturen zwischen 600°C bis 1000°C betrieben werden, können trotz Verzicht auf teure Katalysatormaterialien hohe Umwandlungsraten und eine ausreichend schnelle Reaktionskinetik erreicht werden. Die hohen Betriebstemperaturen machen SOFCs besonders vorteilhaft für Prozesse mit Abwärmenutzung oder Wärmeauskopplung. Die eingesetzten Brennstoffe können vielfältig sein. Neben Wasserstoff und Kohlenmonoxid (CO) werden auch Kohlenwasserstoffe wie Erdgas oder Rohöldestillate verwendet, die in der Zelle durch Reformierungsreaktionen wiederum zu Wasserstoff und/oder Synthesegas umgewandelt werden. [14, 15]

Obwohl die hohen Arbeitstemperaturen von SOFCs verschiedene Vorteile bieten, bringen sie auch viele Herausforderungen mit sich. Dichtungs- und Dichtheitsprobleme erfordern eine sorgfältige Materialauswahl. Darüber hinaus können unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Komponenten zu Zellbrüchen oder Leckagen führen. Der elektrische Widerstand des Festelektrolyten ist relativ hoch, was dazu führt, dass seine Dicke sehr gering gehalten werden muss. Dies kann sich jedoch negativ auf die mechanische Stabilität des Elektrolyten auswirken. Diese Vor- und Nachteile verdeutlichen die Bedeutung weiterer Forschungsbemühungen zur Hochtemperatur-Brennstoffzelle. [14, 15]

Die Hauptinnovation einer SOFC liegt in den Keramikmaterialien. Einige der Anforderungen sind: Kathode und Anode müssen gasdurchlässig sein und eine gute elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Die Schichtdicke des ionenleitenden Elektrolyten sollte gering sein, um einen möglichst verlustfreien Transport der Sauerstoffionen zu ermöglichen. Die elektronische Leitfähigkeit des Elektrolyten hingegen muss möglichst gering sein und er darf keine offene Porosität besitzen, durch die Gasmoleküle hindurchtreten können. [16]

Eine typische SOFC besteht aus drei Hauptkomponenten: der Anode auf der Brennstoffseite, der Kathode auf der Luftseite und dem dichten Elektrolyten. Wie in Abbildung 2-2 zu sehen ist, werden Luft- und Brennstoffströme jeweils kontinuierlich über die beiden Elektroden des Elektrolyten geleitet. Sauerstoffmoleküle diffundieren durch die poröse Kathode in den gasdichten Elektrolyten und reagieren dort mit Elektronen, die über einen externen Stromkreis von der Anode geleitet werden, zu Oxidionen (O^{2-}). Da der Elektrolyt für diese Oxidionen durchlässig ist, können sie durch ihn hindurch zur Anodenseite passieren, wo der Brennstoff, der durch die Anodenschicht diffundiert, an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Anode oxidiert wird. Die Reaktionsprodukte sind Wasserdampf und Elektronen (e^-), wenn Wasserstoff als Brennstoff verwendet wird, und zusätzlich Kohlendioxid (CO_2), wenn

Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlenwasserstoffe der Zelle zugeführt werden. Die freiwerdenden Elektronen treten an der Anode aus und erzeugen einen elektrischen Strom. [17]

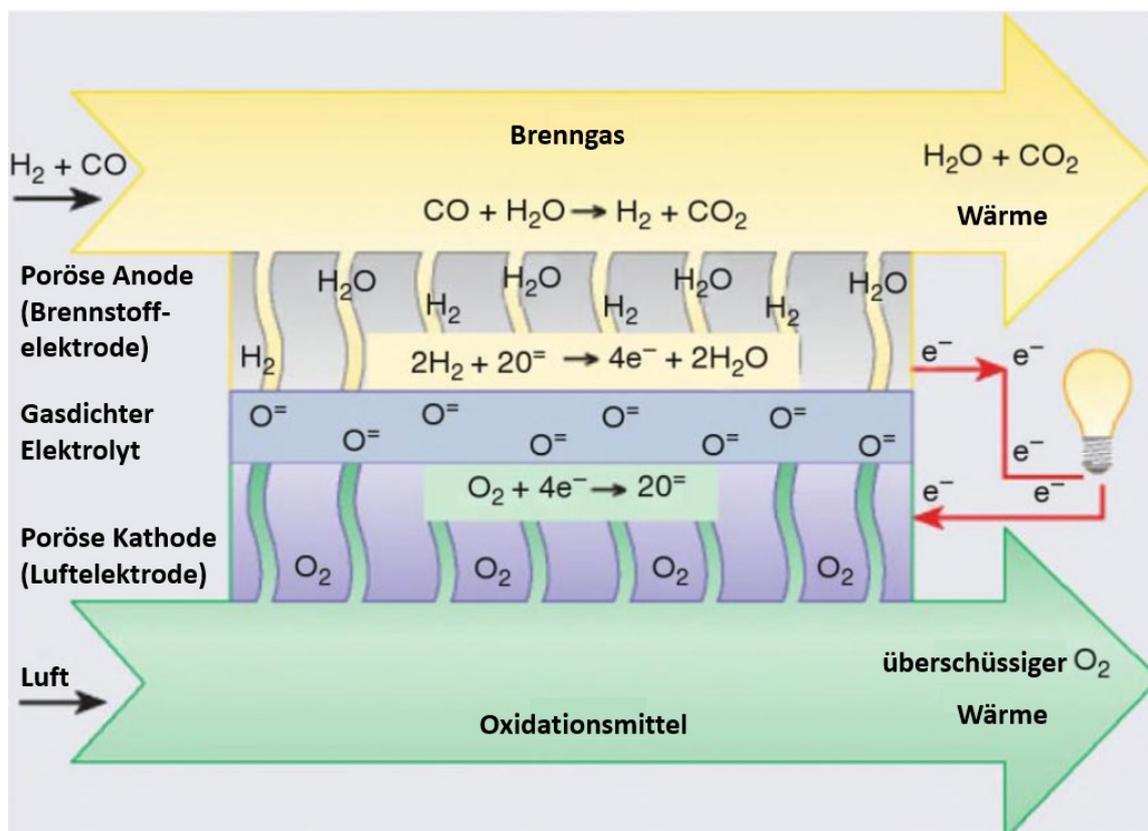


Abbildung 2-2: Aufbau einer SOFC (in Anlehnung an [18]).

Bei Verwendung von reinem Wasserstoff ergeben sich folgende Halbzellen- und Gesamtreaktionsgleichungen. An der Kathode findet die Reduktion statt



und an der Anode findet die Oxidation statt.



Die gesamte Reaktion der Brennstoffzelle lautet



Wie aus den chemischen Gleichungen hervorgeht, werden für die Umwandlung eines Mols Wasserstoffs $2N_A$ Elektronen in den äußeren Stromkreis abgegeben, wobei N_A die Avogadro-

Konstante darstellt. Unter der Annahme, dass die Ladung eines Elektrons, $-e$ beträgt, ergibt sich der Gesamtladungsfluss wie folgt

$$-2N_A e \rightarrow -2F \quad (2-4)$$

Die Faraday-Konstante (F) stellt den absoluten Wert der elektrischen Ladung von einem Mol Elektronen dar. Die geleistete elektrische Arbeit erhält man durch Multiplikation dieser Ladung mit der Spannung (U) der Brennstoffzelle. Unter der Annahme, dass das System keine Verluste aufweist (reversibles System), ist die geleistete elektrische Arbeit gleich der freien Enthalpie (Gibbs-Energie) ΔG_r .

$$\Delta G_r = -2FU \quad (2-5)$$

Dividiert man durch $-2F$, erhält man die Gleichung für die elektromotorische Kraft (EMK) der SOFC

$$E = \frac{-\Delta G_r}{2F} \quad (2-6)$$

Die freie Enthalpie der Reaktion variiert mit der Temperatur und dem Aggregatzustand des Wassers. Zudem haben Druck und Gaskonzentration einen Einfluss auf die freie Enthalpie. Da SOFCs bei hohen Temperaturen arbeiten, wird angenommen, dass das Wasser als Dampf vorliegt und sich alle Reaktionspartner wie ideale Gase verhalten. Gleichung 2-6 kann in zwei Terme aufgespalten werden, von denen einer die Abhängigkeit der Zellspannung von den Partialdrücken der Reaktanten und Produkte beschreibt

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2-7)$$

Der Wert des Standardpotentials E^0 beträgt bei 25°C 1,23 V (Wasser flüssig) bzw. 1,18 V (Wasser gasförmig), bei 800°C gilt $E^0 = 0,98$ V. Gleichung 2-7 stellt eine Form der Nernst-Gleichung dar, wobei E die elektromotorische Kraft (EMK) und R die universelle Gaskonstante ist. Es ist offensichtlich, dass die Zellspannung mit steigenden Partialdrücken von Wasserstoff und Sauerstoff zunimmt. [19]

In Abbildung 2-3 wird das reale Verhalten der Zellspannung mit dem idealen Verlauf verglichen. Unter idealen Bedingungen würde die Spannung bei zunehmender Stromdichte konstant bleiben, wenn alle Verluste vernachlässigt werden. Jedoch ist in der Praxis die

Spannung aufgrund irreversibler Verluste im System niedriger als der Wert, der sich aus Gleichung 2-7 ergibt. Zusätzlich beeinflusst die Temperatur die Kurvenform, wobei die Zelle bei höheren Temperaturen ein lineareres Verhalten zeigt. Drei Hauptfaktoren beeinflussen die Abnahme der Spannung mit zunehmender Stromdichte: Aktivierungspolarisation, Ohm'sche Verluste und Konzentrationspolarisation. Der Gesamtspannungsabfall ergibt sich aus der Summe dieser drei Verluste. [14]

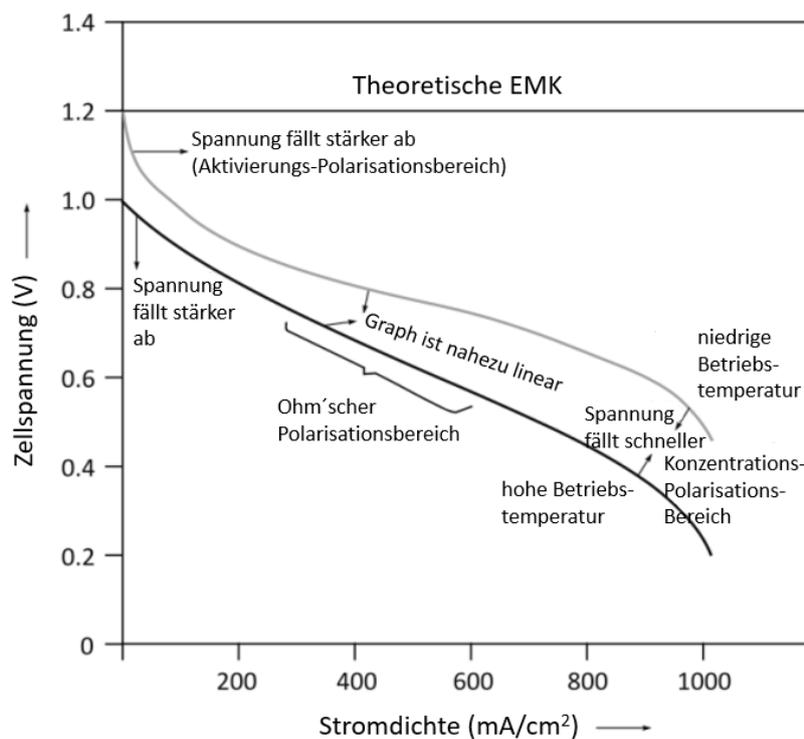


Abbildung 2-3: Strom-Spannungskennlinie idealer-(grau) und realer (schwarz)-SOFCs (in Anlehnung an [14]).

Der Brennstoff-Cross-Over-Effekt beschreibt das Phänomen, bei dem der Elektrolyt nicht vollständig undurchlässig für die Brennstoffmoleküle ist, sodass eine geringe Menge Brennstoff von der Anode zur Kathode diffundiert. Dadurch kann eine direkte Reaktion mit Sauerstoff stattfinden, ohne dass Elektronen erzeugt werden, die über den externen Stromkreislauf übertragen werden können. [19] Bei SOFCs ist dieser Effekt allerdings von eher geringer Bedeutung.

2.1.1.1 Aktivierungspolarisation

Bei niedrigen Stromdichten dominieren die Aktivierungsverluste und sind hauptsächlich an der Kathode für den Spannungsabfall verantwortlich. Dies resultiert aus der langsamen Elektrodenkinetik, die Prozesse wie die Adsorption von Sauerstoffmolekülen, Dissoziation, Diffusion der Sauerstoffatome zur Dreiphasengrenze und die Reduktion zur Bildung von Oxidionen umfasst. Diese Schritte limitieren die Geschwindigkeit der elektrochemischen

Reaktion. Die Tafel-Gleichung oder die präzisere Butler-Volmer-Gleichung werden verwendet, um diesen Prozess zu beschreiben und die exponentielle Beziehung zwischen Stromdichte und Überspannung auszudrücken. Der deutliche nichtlineare Einfluss auf die Arbeitsspannung ist auf die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Stromdichten zurückzuführen. Es stehen nicht ausreichend Ladungsträger zur Verfügung, um die Stromdichte aufrechtzuerhalten, was zu einem starken Abfall der Zellspannung führt. Die Aktivierungspolarisation ist insbesondere in Nieder- und Mitteltemperatur-Brennstoffzellen von Bedeutung. [14, 19]

2.1.1.2 Ohm'sche Polarisation

Die Widerstände des Elektrolyten, der Elektroden und der Kontakte sind hauptsächlich für die Ohm'schen Verluste in einer Brennstoffzelle verantwortlich. Diese Verluste entstehen aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit dieser Komponenten und ihrer geometrischen Eigenschaften. Das Ohm'sche Gesetz beschreibt eine lineare Beziehung zwischen dem Spannungsabfall und der Stromdichte, wobei der Widerstand von der Leitfähigkeit und den geometrischen Daten abhängt

$$\Delta U_{Ohm} = (\rho_{Elektrolyt} L_{Elektrolyt} + \rho_{Kathode} L_{Kathode} + \rho_{Anode} L_{Anode} + R_{Kontakt}) i \quad (2-8)$$

Der spezifische Widerstand (ρ) und die Dicke (L) der jeweiligen Komponenten bestimmen den Widerstand. Der Widerstand des Elektrolyten (d.h. des Ionenleiters) ist bei weitem größer als jener der Elektroden, weshalb die Widerstandsverluste hauptsächlich durch den Elektrolyten verursacht werden. Deshalb hat der Elektrolyt bei elektrolytgestützten Zelltypen den größten Einfluss auf die Zelleistung. [20] Wenn an den Elektroden eine Degradation auftritt, können sich die Ohm'schen Verluste aufgrund der Bildung sekundärer Verbindungen als Ergebnis der Reaktion zwischen benachbarten Zellkomponenten verändern. [13]

Ein wichtiger Parameter im Zusammenhang mit Brennstoffzellen ist der flächenspezifische Widerstand (englisch: area specific resistance - ASR), der den flächenbezogenen Widerstand der Brennstoffzelle (oder einer ihrer Komponenten) darstellt. Er wird typischerweise in Ωcm^2 angegeben, da der elektrische Widerstand umgekehrt proportional zum Zellquerschnitt ist, was einen Vergleich mit dem ASR anderer Zellen oder Zellentypen ermöglicht. Eine einfache Methode zur Bestimmung des ASR einer Brennstoffzelle besteht darin, das Verhältnis zwischen Überspannung und Stromdichte im Arbeitspunkt zu ermitteln.

$$ASR = \frac{EMK - U}{i} \quad (2-9)$$

Hierbei bezeichnet EMK die reversible Zellspannung im stromlosen Zustand und U die tatsächliche Spannung bei einer bestimmten Stromdichte (i). Da das erhaltene Ergebnis für den ASR im Allgemeinen von der Stromdichte abhängt, ist es wichtig, den Betriebspunkt mit anzugeben. [13]

2.1.1.3 Konzentrationspolarisation

Die Wanderung der Edukte (O_2 und H_2) durch die porösen Elektroden zur Dreiphasengrenze (englisch: triple phase boundary - TPB) kann nicht mit unendlicher Geschwindigkeit erfolgen. Ebenso benötigt der Abtransport des Wasserdampfs auf der Anodenseite Zeit. Dieser Transport ist proportional zu dem in der Zelle fließenden Strom. Mit zunehmender Stromdichte steigt der Bedarf an Edukten, der nicht mehr befriedigt werden kann. Dadurch sinkt der Partialdruck an der TPB und führt zu einer Verarmung an Edukten bzw. zu einer Anreicherung von Produkten. Gemäß der Nernst-Gleichung kann eine Veränderung der Partialdrücke der beteiligten chemischen Spezies zu niedrigeren Spannungen führen, wodurch die Leistung der Zelle abnimmt. Diese Art von Verlust wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet und hängt hauptsächlich von der Diffusionsfähigkeit der Gase, der Elektrodenmikrostruktur, den Partialdrücken und der Stromdichte ab. Wenn die Elektrode aus einem Material mit sehr kleinen Porengrößen besteht, können außerdem Oberflächendiffusion sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse eine Rolle spielen. Im Allgemeinen gehen die Konzentrationsverluste hauptsächlich von der Kathode aus. Aufgrund des geringen Molekulargewichts von Wasserstoff ist die binäre Diffusivität von Wasserstoff in Wasser mehr als viermal so hoch wie jene von Sauerstoff in Stickstoff (Luft). Außerdem übersteigt der Partialdruck von Wasserstoff in einem Brennstoff auf der Anodenseite üblicherweise den Partialdruck von Sauerstoff im Oxidationsmittel auf der Kathodenseite. [20]

Aus diesem Grund kann eine nicht optimierte Mikrostruktur der Kathode die Gesamtleistung der Zelle begrenzen. Wenn reiner Wasserstoff als Brennstoff verwendet wird, können anodengestützte Zellen mit relativ dicken tragenden Schichten hergestellt werden, ohne die Konzentrationspolarisation zu verstärken, was einer der Hauptvorteile dieser Zellkonfiguration ist. [20]

2.1.2 Festoxid-Elektrolysezelle

Eine bedeutende Eigenschaft von SOCs ist ihre Reversibilität. Durch die Umkehrung des gesamten Prozesses der Brennstoffzelle kann die Elektrolyse von Wasser und/oder Kohlendioxid erreicht werden. SOECs sind eine Technologie zur Durchführung der

Wasserelektrolyse mit höherem Wirkungsgrad als die bereits kommerzialisierten Niedertemperatur-Elektrolyseure, wie alkalische und PEM-Systeme. Der Aufbau von SOECs ähnelt jenem von SOFCs, aber sie arbeiten im umgekehrten Betrieb. Das bedeutet, dass der Brennstoffelektrode (SOEC-Kathode) Wasserdampf zugeführt wird, der von einer externen Stromquelle Elektronen aufnimmt und Wasserstoff und Oxidionen bildet. Diese Oxidionen können durch den Elektrolyten zur Lufterlektrode (SOEC-Anode) gelangen, wo sie zu Sauerstoffmolekülen (O_2) reagieren und Elektronen freisetzen. [21] Abbildung 2-4 veranschaulicht die grundlegenden Betriebsabläufe einer SOEC, die mit reinem Wasserdampf und/oder Kohlendioxid versorgt wird. Die Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Dies ist auf die hohe Effizienz der Umwandlung und die reversible Speicherung von Wasserstoff bzw. Strom zurückzuführen, was eine flexiblere Speicherung der fluktuierenden erneuerbaren Energiequellen ermöglicht. [22]



Abbildung 2-4: Aufbau einer SOEC (in Anlehnung an [23]).

Bei Verwendung von reinem Wasserdampf ergeben sich folgende Halbzellen- und Gesamtreaktionsgleichungen. An der Anode findet eine Oxidation statt,



an der Kathode findet die Reduktion statt.



Die Gesamtreaktion der Elektrolysezelle lautet damit



Die Leistung und das Verhalten einer SOEC können ähnlich wie bei einer SOFC anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien beschrieben werden. In diesen Diagrammen wird der Strom oder die Stromdichte in negativer x-Richtung aufgetragen, da der Zelle bei der Elektrolyse Strom zugeführt wird. Eine verbesserte Performance einer SOEC kann durch Erhöhung der Stromdichte und Senkung des Zellpotenzials erreicht werden. Höhere Stromdichten ermöglichen eine kompaktere Bauweise der SOECs, da der benötigte Zellquerschnitt für die Produktion derselben Menge an Wasserstoff bei höheren Stromdichten abnimmt. Ein niedrigeres Zellpotenzial steigert die Effizienz des Elektrolyseprozesses, dessen Energiebedarf in kWh/Nm³ Wasserstoff angegeben wird.

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 für die SOFC beschrieben, kann auch für den Betrieb einer SOEC die OCV mithilfe der Nernst-Gleichung berechnet werden. Wenn einer SOEC Strom zugeführt wird, treten ähnlich wie bei der SOFC- Polarisierungseffekte oder Überspannungen (η) auf, die zur OCV hinzugefügt werden. Die Polarisierungseffekte, die im Kapitel 2.1.1 für die SOFC beschrieben wurden, sind auch bei Festoxidzellen im SOEC-Modus vorhanden. [24]

Im Elektrolyse-Modus ist die Degradation von Zellen im Allgemeinen schneller als im Brennstoffzellen-Modus, wobei vor allem die Anode betroffen ist. Im weiteren Verlauf werden die verwendeten Materialien für die wichtigsten Komponenten von SOCs näher beschrieben. [25]

2.2 Materialien von Festoxidzellen

Die Materialauswahl für SOECs in allen Betriebsarten und SOFCs, sowie das Potenzial für einen reversiblen Betrieb beruhen darauf, dass die Materialanforderungen für beide Betriebsarten ähnlich, bzw. sogar identisch, sind. Die Festoxid-Elektrolyse umfasst eine breite Palette von Betriebsarten, die jedoch alle durch die Wahl des Elektrolytmaterials miteinander verbunden sind. Diese Anforderung wird im Folgenden näher erläutert. [13]

2.2.1 Elektrolyt

Die Hauptanforderung an den verwendeten Elektrolyten besteht darin, den Transport der Sauerstoffionen zwischen den Elektroden zu ermöglichen und gleichzeitig eine vernachlässigbare kleine Elektronenleitfähigkeit sicherzustellen, um die Elektronen den externen Weg über den Verbraucher nehmen zu lassen. Es ist auch wichtig, dass das Material den Betriebsbedingungen und einer gewissen mechanischen Beanspruchung standhält. Die

Ohm'schen Verluste im Elektrolyten können durch höhere Betriebstemperaturen, die Verwendung von Materialien mit höherer ionischer Leitfähigkeit und eine Verringerung der Elektrolytdicke reduziert werden. [26]

Das am häufigsten verwendete Elektrolytmaterial ist Yttriumoxid (Y_2O_3)-stabilisiertes Zirkonoxid (ZrO_2), bekannt als YSZ. Dieses Material besitzt eine Fluoritstruktur und wurde erstmals in den 1890er Jahren von Walther Nernst auf seine Sauerstoffionenleitfähigkeit getestet. 1937 wurde YSZ von Baur und Preis in einer SOFC verwendet. Die Dotierung mit Yttriumoxid erzeugt Leerstellen im Sauerstoffuntergitter des ZrO_2 , was das Material sowohl leitfähig für Sauerstoffionen macht als auch die kubische Kristallstruktur stabilisiert. [26]

Für den Betrieb bei Temperaturen bis zu $800^\circ C$ wurden auch dotierte Ceroxide untersucht, welche die gleiche Kristallstruktur wie YSZ besitzen. Durch das Ersetzen von Ce^{4+} durch dreiwertige Ionen wie beispielsweise Gadolinium (Gd^{3+}) kann auch hier eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit erreicht werden. Selbst bei YSZ-basierten Zellen werden dotierte Ceroxide häufig als Barrierschicht (Diffusionsbarriere) verwendet, um eine Reaktion der Lufterlektrode mit YSZ zu verhindern. [20, 26]

2.2.2 Brennstoffelektrode

SOC-Brennstoffelektrodenmaterialien müssen bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, um die Oxidation von Brennstoffen im SOFC-Betrieb oder die Spaltung von H_2O oder CO_2 im SOEC-Betrieb zu ermöglichen. Dazu gehören die Leitfähigkeit von Sauerstoffionen, um eine dreidimensionale Reaktionszone auszubilden, sowie eine ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit, um Elektronen für die Brennstoffelektrodenreaktion abzugeben oder aufzunehmen. Durch Optimierung der Mikrostruktur, insbesondere der Porosität, wird die Zuführung bzw. der Abtransport der gasförmigen Reaktanten und Produkte zu bzw. von den elektrochemisch aktiven Bereichen ermöglicht.

Die elektrochemische Reaktion in den Brennstoffelektroden von SOCs findet an den Stellen statt, an denen Elektronen, Sauerstoffionen und die Gasphase direkt zueinanderstehen. In Materialien wie Nickel/YSZ-Cermetelektroden wird dieser Kontaktbereich aller drei genannten Reaktionsspezies als Dreiphasengrenze (englisch: triple phase boundary – TPB) bezeichnet. Die Lage der TPB hängt von den Eigenschaften des Elektrodenmaterials ab und kann an der Grenzfläche zwischen Brennstoffelektrode und Festelektrolyt, innerhalb der porösen Brennstoffelektrode oder an der Oberfläche der Brennstoffelektroden liegen. Eine größtmögliche Ausbreitung der TPB ist für die elektrochemische Reaktion von Vorteil. [27]

Zu den weiteren Anforderungen an SOC-Brennstoffelektroden-Materialien umfassen die physikalische und chemische Stabilität bei der Betriebstemperatur und während Aufheiz- und

Abkühlvorgängen, Unempfindlichkeit gegenüber wechselnden Konzentrationen an gasförmigen Reaktanten und Produkten (z.B. Redox-Stabilität bei kurzfristig hohen Sauerstoffkonzentrationen als Folge einer Unterversorgung mit Brenngas), physikalische und chemische Kompatibilität mit angrenzenden Komponenten wie Interkonnektoren und dem Elektrolyten (Übereinstimmung thermo-mechanischer Eigenschaften wie dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und keine unerwünschten Festkörperreaktionen) und eine signifikante elektrokatalytische Aktivität, um hohe Reaktionsraten zu gewährleisten. [28]

2.2.3 Lufterlektrode

An der SOC-Lufterlektrode findet der Austausch von Sauerstoff im Oxidationsgas, normalerweise Umgebungsluft, statt. Bei diesem Austausch sind neben den O₂-Molekülen noch Sauerstoffleerstellen in der Lufterlektrode und Elektronen beteiligt. Im SOFC-Modus wird an der Lufterlektrode Sauerstoff zu Oxidionen reduziert, die dann vom ionenleitenden Elektrolyten aufgenommen werden. Im SOEC-Modus hingegen findet der umgekehrte Prozess statt, es wird an der Lufterlektrode Sauerstoff freigesetzt. [27]

Für eine rasche Kinetik der Reaktionen und Prozesse in SOC-Lufterlektroden müssen die Materialien spezielle Eigenschaften aufweisen. Da die Sauerstoffreduktion in SOCs langsamer abläuft als die Oxidation des Brennstoffs an der Brennstoffelektrode und somit stärker zu Polarisierungseffekten beiträgt, ist die Optimierung von SOC-Lufterlektroden von großer Bedeutung. Je nach den elektrischen Eigenschaften der Lufterlektrodenmaterialien gibt es verschiedene Ansätze zur Optimierung, um eine hohe Sauerstoffaustauschrates und eine hohe Leistungsfähigkeit der Lufterlektrode zu gewährleisten. [27]

Die Sauerstoffelektrode erfordert, ähnlich wie die Brennstoffelektrode, eine effektive elektronische und ionische Leitfähigkeit sowie eine hohe strukturelle Stabilität. Darüber hinaus muss sie ausreichend porös sein, um eine effiziente Durchlässigkeit für Gase zu gewährleisten. Die Leistungsfähigkeit dieser Elektrode hängt von verschiedenen Materialeigenschaften ab, darunter die Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff. Es ist wichtig, dass das Elektrodenmaterial einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie die anderen Zellkomponenten aufweist, um interne mechanische Spannungen während der Aufheiz- und Abkühlungsprozesse zu minimieren. Eine zu große Diskrepanz zwischen den Ausdehnungskoeffizienten könnte zu Delamination der Schichten führen, was die Leistung der Zelle beeinträchtigen oder sogar zum Versagen führen könnte. [29–32]

Wie bereits erwähnt, erfolgt im SOEC-Betrieb eine schnellere Degradation der Zellen im Vergleich zum SOFC-Betrieb. Dabei spielt insbesondere die Sauerstoffelektrode eine zentrale Rolle, da sie am stärksten von Degradationserscheinungen betroffen ist. Mögliche

Degradationsmechanismen umfassen Chrom- oder Silizium-Vergiftung, Kationensegregation sowie Passivierung. Darüber hinaus kann aufgrund der hohen Sauerstoffpartialdrücke im SOEC-Betrieb eine Delamination der Sauerstoffelektrode an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode auftreten. [20, 25, 31]

Die Sauerstoffelektrode wird gegenwärtig hauptsächlich aus zwei Arten von MIEC-Materialien (mixed ionic and electronic conductors) hergestellt, nämlich Oxidkeramiken aus der Perowskit- und Seltenerdnickelat-Klasse. [33, 34]

2.2.3.1 Perowskite

Materialien mit der Perowskit-Struktur ABO_3 werden häufig als Sauerstoffelektroden eingesetzt. Dabei repräsentieren die Buchstaben A bzw. B Kationen aus der Reihe der Seltenen Erden und Erdalkalimetallen bzw. den 3d-Übergangselementen. Es gibt verschiedene Zusammensetzungen wie $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM), $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) und auch $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF), [34] die aufgrund ihrer hohen elektronischen und ionischen Leitfähigkeit geschätzt werden. Trotz ihrer Vorteile weisen strontiumhaltige Materialien einige Nachteile auf, wie die Segregation von Strontium an die Oberfläche der Elektrode oder Reaktionen von Strontium mit YSZ unter Bildung von elektrisch isolierendem Strontiumzirkonat ($SrZrO_3$). Im Vergleich zu den verwendeten Elektrolyten haben cobaltreiche Verbindungen relativ hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten, was zu Delamination führen kann. [33, 34]

2.2.3.2 Seltenerdnickelate

Seltenerdnickelate mit K_2NiF_4 -Struktur sind beispielsweise Verbindungen aus der Reihe $Ln_2NiO_{4+\delta}$, wobei Ln für die Elemente Lanthan, Praseodym und Neodym steht. Die Sauerstoffionenleitfähigkeit dieser Materialien beruht auf interstitiellem Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen. Je höher der Gehalt an interstitiellem Sauerstoff (δ) ist, desto größer sind die ionische und elektronische Leitfähigkeit sowie die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff. Außerdem zeigen sie eine bessere Oberflächen Reaktivität für Sauerstoff und weisen kompatiblere Ausdehnungseigenschaften mit Elektrolytmaterialien auf. Durch Cobalt-Dotierung kann der Anteil an interstitiellem Sauerstoff weiter erhöht werden, was zu einer Zusammensetzung von $Ln_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ führt. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine 10–20%-ige Co-Dotierung am B-Platz den Oberflächenaustauschkoeffizienten erheblich erhöhen kann. Co-dotierte Nickelate weisen auch eine geringere Degradation und eine stabilere Zellleistung im Elektrolyse-Betrieb im Vergleich zum Brennstoffzellen-Betrieb auf, was sie besonders für die Elektrolyse geeignet macht. Allerdings sind praseodymhaltige Nickelate trotz ihrer besseren elektrochemischen Eigenschaften weniger stabil und anfälliger für Delamination. [33, 34]

2.3 Strom-Spannungs-Kennlinie

Die Abbildung 2-5 zeigt eine Strom-Spannungs (I/U)-Kennlinie, in der die Zellspannung über der Stromdichte aufgetragen ist. Ziel dieser Messung ist es, die Strom-Spannungscharakteristik einer SOC zu erfassen, um Informationen über Leistung und Stabilität der Zellen zu erhalten. Negative Stromstärken entsprechen einem Betrieb im Elektrolysemodus (SOEC), während positive Stromstärken einen Betrieb im Brennstoffzellenmodus (SOFC) darstellen.

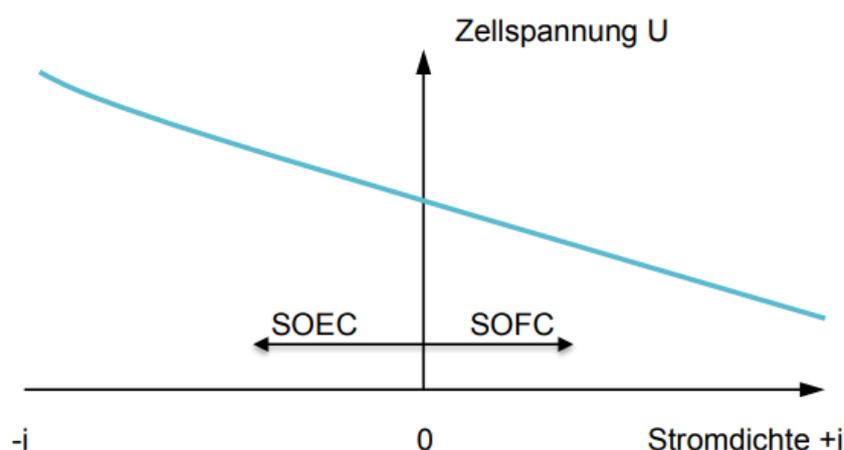


Abbildung 2-5: Theoretische I/U -Kennlinie im SOFC- und SOEC-Betrieb (nach [35]).

Während des Elektrolyseprozesses wird der Brennstoffseite ein Gemisch aus Wasserdampf und Wasserstoff zugeführt. Durch Anlegen eines elektrischen Potentials an die Zelle wird der Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff dissoziiert. Die Leistungsfähigkeit der SOEC-Zelle hängt davon ab, wie niedrig die benötigte Zellspannung bei einem bestimmten angelegten Strom ist. Im Gegensatz dazu wird die Leistungsfähigkeit der SOFC-Zelle durch die Höhe der Spannung bei einem bestimmten Strom bestimmt. Kurz gesagt, je flacher die Kennlinie ist, desto besser ist die Performance der Zelle. [36]

2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine äußerst informative und nicht-invasive Analysetechnik, deren Anwendungsfelder kontinuierlich zunehmen. Sie findet in einer Vielzahl von Forschungsbereichen Anwendung, darunter Sensortechnologie, Batterien, Brennstoffzellen, Korrosionsstudien, Beschichtungen sowie elektro-organische und bioelektrochemische Systeme. EIS ermöglicht die Untersuchung elektrochemischer Systeme anhand von Wechselstromphänomenen und beruht auf der Frequenzabhängigkeit des elektrischen Widerstands, der Impedanz. Durch die Variation der Frequenz können die Eigenschaften von Phasen und Phasengrenzen innerhalb dieser Systeme detailliert untersucht

werden, da die einzelnen Polarisierungseffekte eine starke Frequenzabhängigkeit besitzen. Typischerweise werden Frequenzen im Bereich von MHz bis mHz verwendet. [37, 38]

Das Ohm'sche Gesetz definiert den Widerstand (R) als Verhältnis zwischen der Spannung (U) und dem Strom (I). Seine Anwendung ist auf den idealen Widerstand für ein Gleichstromsystem beschränkt, der unabhängig von der Frequenz ist. Die Beziehung zwischen dem Widerstand, dem Strom und der Spannung kann dabei wie folgt ausgedrückt werden [39]

$$R = \frac{U}{I} \quad (2-13)$$

Echte elektrochemische Systeme weisen jedoch ein viel komplexeres Verhalten auf. Sie sind nicht nur durch einen reellen Widerstand charakterisierbar. Beispielsweise fügt bei Elektroden die elektrochemische Doppelschicht eine kapazitive Komponente hinzu. Auch andere Elektrodenprozesse, wie z.B. Diffusionsvorgänge, sind zeit- und damit frequenzabhängig. Daher wird für ein tatsächliches elektrochemisches System die Impedanz anstelle des Widerstands verwendet. Die Impedanz (Z) eines elektrochemischen Systems ist die Wechselstromantwort des untersuchten Systems auf ein Wechselnungssignal, das dem System aufgeprägt wird. Wenn an ein lineares System eine sinusförmige Spannung mit einer vorgegebenen Amplitude E_0 und einer bestimmten Frequenz f (oder Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$) angelegt wird, wird ein sinusförmiger Strom mit der gleichen Frequenz, einer Amplitude I_0 und einer Phasenverschiebung θ gemessen. Analog zum Ohm'schen Gesetz für den Gleichstromfall lässt sich nun die Impedanz definieren. [37, 39]

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \theta)} \quad (2-14)$$

Die Amplitude E_0/I_0 wird zu Z_0 zusammengefasst. Um eine einfachere Darstellung zu erreichen, wird üblicherweise in der Wechselstromtechnik die komplexe Schreibweise verwendet.

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (2-15)$$

entspricht einer sinusförmigen Spannung und

$$I = I_0 e^{j(\omega t - \theta)} \quad (2-16)$$

entspricht einem sinusförmigen Strom mit der Phasenverschiebung θ . Damit wird die Impedanz zu der komplexen Größe

$$Z(\omega) = Z_0 e^{j\theta} = Z_0 (\cos(\theta) + j \sin(\theta)) \quad (2-17)$$

mit dem Realteil

$$Z' = Z_0 \cos(\theta) \quad (2-18)$$

und dem Imaginärteil

$$Z'' = Z_0 \sin(\theta) \quad (2-19)$$

Der Betrag von Z wird somit zu.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = Z_0 \quad (2-20)$$

Oft wird das Impedanzspektrum eines elektrochemischen Systems in der Gaußschen Zahlenebene dargestellt, was als Nyquist-Diagramm bezeichnet wird. Bei jedem nicht rein Ohm'schen System liefert die Messung für verschiedene Frequenzen unterschiedliche Impedanzwerte, wodurch ein Impedanzspektrum erzeugt wird. Abbildung 2-6 zeigt als Beispiel das Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems mit zwei parallelen RC-Gliedern (und damit zwei Zeitkonstanten) sowie das entsprechende Nyquist-Diagramm, berechnet über den Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,01 Hz mit $R_0 = 10 \Omega$, $R_1 = 20 \Omega$, $C_1 = 0,0001 \text{ F}$, $R_2 = 10 \Omega$ und $C_2 = 0,1 \text{ F}$. [39]

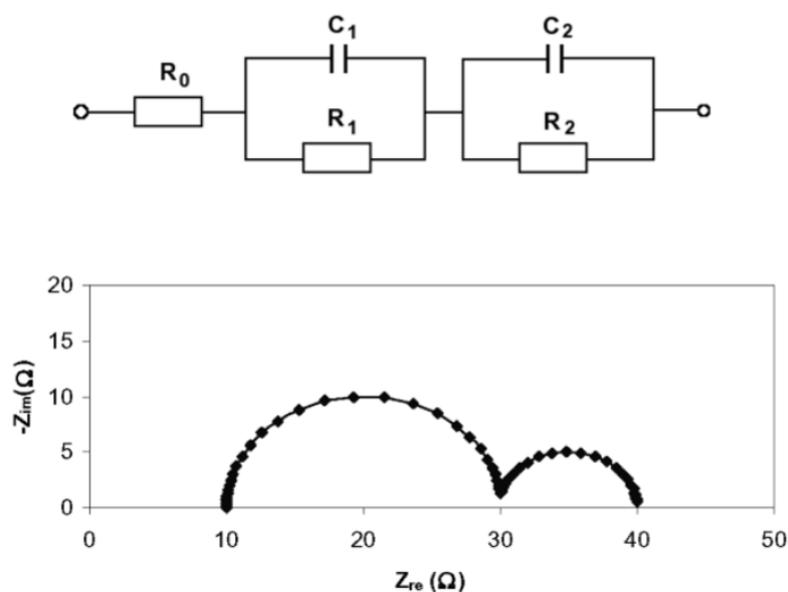


Abbildung 2-6: Ersatzschaltbild (oben) und zugehöriges Nyquist-Diagramm(unten) (nach [39]).

3 EXPERIMENTELLES

Dieser Abschnitt behandelt die Versuchsdurchführung und beginnt mit einer Beschreibung der Herstellung der Elektrolytsubstrate.

3.1 Herstellung der Elektrolytsubstrate

Für die Herstellung der Elektrolytsubstrate wurde Gadolinium-dotiertes Ceroxid $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10 oder auch CGO10) der Firma Cerpotech (Lot180227A) verwendet. Dazu wurden 3,5 g des GDC10-Pulvers eingewogen, in eine Pressform mit einem Durchmesser von 25 mm gefüllt und anschließend in einer Uniaxialpresse (Specac) bei einem Druck von 2 Tonnen (46 MPa) verpresst.

Die ersten vier Presslinge wurden danach jeweils in zwei Plastikbeuteln verpackt, um sie beim isostatischen Nachpressen vor Beschädigungen zu schützen. Dieser Schritt wurde durchgeführt, um eine bessere Verdichtung der scheibenförmigen Proben in radialer Richtung zu erreichen. Die Presslinge wurden dazu in einer mit einer Druckflüssigkeit (Rotorol, 3:100 mit Wasser verdünnt) gefüllten Presskammer bei 300 MPa nachverpresst. Abschließend wurden die Presslinge mit dem in Tabelle 3-1 dargestellten Temperaturprofil an Luft gesintert.

Tabelle 3-1: Sinterprogramm der GDC10 Elektrolytsubstrate.

Programm	Anfangstemperatur in °C	Endtemperatur in °C	Heiz-/ Abkühlrate in K/min	Haltedauer in h
Aufheizen	Raumtemperatur	1450	2	-
Haltedauer	1450	1450	-	10
Abkühlen	1450	Raumtemperatur	1	-

Die fertig gesinterten Substrate wurden mit P320 Siliziumcarbid (SiC)-Papier geschliffen, um die unmittelbare Sinteroberfläche abzutragen und eine plane Oberfläche zu erreichen. Nach dem Schleifen wurden die Proben gewogen und mit einer Schiebelehre vermessen, um ihr Volumen zu bestimmen. Dadurch konnte die geometrische Dichte berechnet werden.

Die relative Dichte der gesinterten Presslinge wurde aus dem Verhältnis von geometrischer Dichte zu Pulverdichte ermittelt. Die Dichte wurde zuvor mittels He-Pyknometer auf $7,221 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Für die Berechnung der geometrischen Dichte (ρ_{geom}) wurde eine ideale

Zylindergeometrie der Elektrolytsubstrate angenommen und mit der Masse m , d dem Durchmesser und h der Dicke des Substrats berechnet.

$$\rho_{geom} = \frac{m}{\frac{d^2\pi}{4}h} \quad (3-1)$$

Des Weiteren wurde für die Auswertung der Widerstand (R) der Elektrolyten abgezogen. Die Berechnung des Elektrolytwiderstands erfolgte mit der Formel

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (3-2)$$

wobei σ die Leitfähigkeit, L die Dicke und A die Fläche des Elektrolytsubstrats ist. Die Leitfähigkeit von GDC10 bei 800°C wurde basierend auf Vorversuchen des Instituts für Physikalische Chemie zu 0,07 S/cm bestimmt.

3.2 Synthese von $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$

Die Synthese des Stromsammlermaterials $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF64) erfolgt über einen Sol-Gel-Prozess (nach [40]) mittels CA/EDTA-Methode. Die Einwaagen der Chemikalien $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Zitronensäure (englisch: citric acid - CA) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wurden für 30 g LNF64-Pulver berechnet und sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Einwaagen für LNF64.

Chemikalien	Theoretische Einwaage in g	Tatsächliche Einwaage in g	Differenz in mg
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53,1383	53,1372	1,1201
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21,4115	21,4178	6,2514
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,8313	19,8392	7,8970
Zitronensäure	117,8834	117,8806	2,7520
EDTA	89,6581	89,6578	0,3064

Die Chemikalien (Abbildung 3-1) werden in einem Becherglas in etwa 200-300 ml destilliertem Wasser unter Rühren auf dem Magnetrührer bei ca. 100°C gelöst. Die Lösung nimmt nach

vollständiger Auflösung aller Chemikalien eine bräunliche Färbung an (Abbildung 3-2a), wobei die Zugabe von EDTA zu einer leichten Trübung führt. Anschließend wird der pH-Wert der Lösung mit 25%iger Ammoniaklösung auf 8 eingestellt. Dabei wird während der Zugabe der Ammoniaklösung der pH-Wert mittels pH-Indikatorpapier laufend kontrolliert. Die im Basischen aufklarende Lösung wird in einen Kochtopf überführt und auf einer Herdplatte stufenweise erwärmt, um das Wasser zu verdampfen. Der Rührfisch wird davor entfernt.

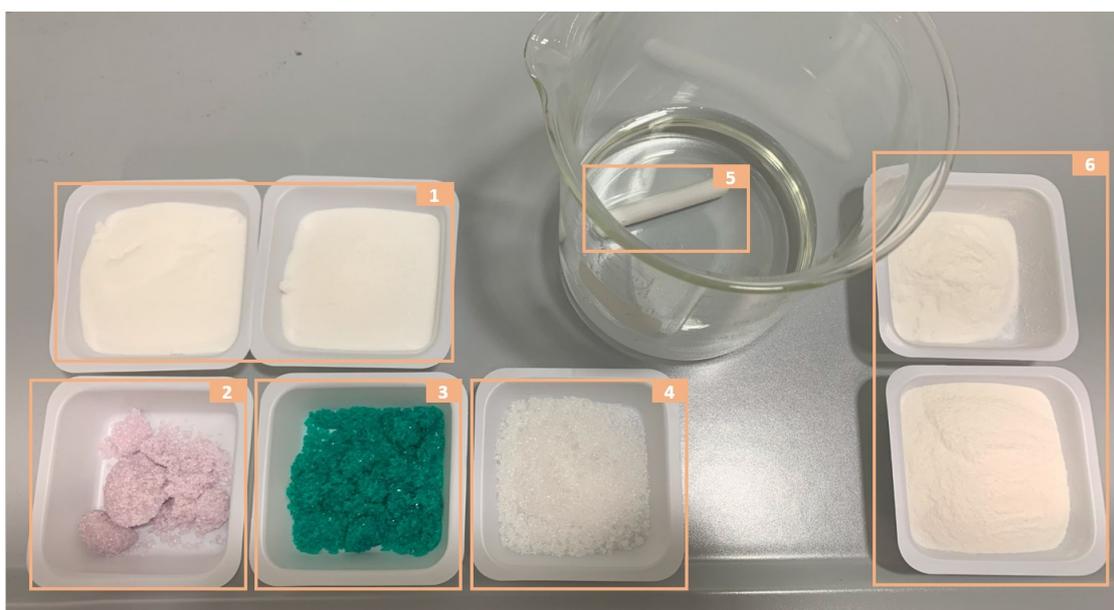


Abbildung 3-1: Chemikalien für LNF64: (1) Zitronensäure, (2) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (4) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (5) Becherglas mit Rührfisch, (6) EDTA.

Beim Verdampfen des Wassers entsteht eine gelartige, zähe Substanz (Abbildung 3-2b-c). Nachdem das Wasser vollständig verdampft ist, beginnt der Rückstand zu verbrennen (Abbildung 3-2d). Durch kontinuierliches Rühren und Stochern mit einem Spatel kann eine möglichst vollständige Oxidation des Gels erreicht werden. Nachdem alle Glutnester erloschen sind, wird die Asche in einen Porzellantiegel überführt und mit einem Stößel zerkleinert (Abbildung 3-2e).



Abbildung 3-2: Synthese von LNF64 mittels Sol-Gel-Verfahren.

Danach wird das Pulver in mehrere Platintiegel gefüllt und mit dem in Tabelle 3-3 dargestellten Temperaturprogramm kalziniert.

Tabelle 3-3: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LNF64.

Programm	Anfangstemperatur in °C	Endtemperatur in °C	Heiz-/ Abkühlrate in K/min	Haltedauer in h
Aufheizen	Raumtemperatur	1000	5	-
Haltedauer	1000	1000	-	4
Abkühlen	1000	Raumtemperatur	5	-

Die Ausbeute des kalzinierten LNF64-Pulvers betrug 91%, was einer Masse von 27,36 g entspricht. Anschließend wird das Pulver auf seine Partikelgröße und Phasenreinheit überprüft. Die Ergebnisse dazu werden in Kapitel 4 präsentiert.

3.3 Herstellung der Siebdruckpasten

Für die Herstellung der Siebdruckpasten wurden Pulver von GDC10 und $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) gemahlen.

3.3.1 Mahlen der Pulver

Von beiden Pulvern wurden 15 g in separate PE-Behälter eingewogen und ca. 1/3 des Behältervolumens mit Zirkonoxid-Kugeln ($\varnothing 3$ mm) bzw. ca. 4/5 des Behältervolumens mit unvergälltem Ethanol aufgefüllt. Danach wurden die zwei Behälter verschlossen und die Deckel mit Parafilm gesichert, um ein Ausrinnen des Inhaltes zu verhindern. Die Pulver wurden bei Stufe 5 für mehrere Stunden auf der Rollbank (Labinco) gemahlen (Abbildung 3-3).



Abbildung 3-3: Rollbank mit PE-Behälter.

Die angestrebten Partikelgrößen waren für GDC10 ein d_{50} von $0,13 \mu\text{m}$ und für LSCF6428 ein d_{50} von $0,23 \mu\text{m}$. Zu verschiedenen Zeiten während des Mahlvorgangs wurden die Korngrößenverteilungen beider Pulver mittels eines Partikelgrößenmessgeräts (CILAS 1064) in Wasser gemessen. Jede Messung wurde dabei mindestens dreimal durchgeführt, um die Stabilität der wässrigen Dispersion beurteilen zu können. Die Ergebnisse der einzelnen Mahlschritte werden in Kapitel 4 angeführt. Im nächsten Schritt wurde ein Pastenvehikel hergestellt.

3.3.2 Herstellung des Pastenvehikels

Für die Herstellung des Vehikels werden 20 g Terpeneol in ein Glasgefäß eingewogen und 3 g (entspricht 15 m%) Polyvinylbutyral (PVB) als Bindemittel hinzugegeben. Das Gemisch wird auf einer Heizplatte bei ca. 30°C bis 40°C bis zur vollständigen Lösung des PVB-Pulvers gerührt (Abbildung 3-4). Das dabei entstehende Pastenvehikel ist eine zähe Flüssigkeit, aus der durch Zugabe und Feindispersierung des Pulvers die Siebdruckpaste hergestellt wird.



Abbildung 3-4: Terpeneol und PVB-Pulver im Glasgefäß mit Rührfisch.

3.3.3 Siebdruckpaste des Aktivmaterials GDC10/LSCF6428 (50:50 m%)

Insgesamt wurden zwei Pasten zu je 5 g hergestellt. Die eine Siebdruckpaste hat eine Pulverbeladung von 60 m% GDC10/LSCF6428 (Rest Vehikel), die andere eine Pulverbeladung von 50 m% GDC10/LSCF6428. Die berechneten und tatsächlichen Einwaagen der Substanzen sind in Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5 aufgelistet.

Tabelle 3-4: Einwaagen der Substanzen für Paste GDC10/LSCF6428 (50:50 m%) mit 60 m% Pulverbeladung.

Substanz	Soll in g	Einwaage in g	Differenz in mg
GDC10	1,5	1,5017	1,7
LSCF6428	1,5	1,5011	1,1
Vehikel	2	2,0003	0,3

Durch eine falsche Einwaage des Vehikels wurden die Massen von GDC10 und LSCF6428 angepasst, um die gewünschte Pulverbeladung von 50 m% zu erreichen. Aus diesem Grund weichen die Einwaagen in Tabelle 3-5 deutlich von den Sollwerten ab.

Tabelle 3-5: Einwaagen der Substanzen für Paste GDC10/LSCF6428 (50:50 m%) mit 50 m% Pulverbeladung.

Substanz	Soll in g	Einwaage in g	Differenz in mg
GDC10	1,25	1,4120	161,2
LSCF6428	1,25	1,4121	161,21
Vehikel	2,5	2,8235	323,5

3.3.4 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF64

Für den Stromsammler wurden 5 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 66 m% LNF64 hergestellt. Die theoretischen und tatsächlichen Einwaagen der Substanzen werden in Tabelle 3-6 aufgelistet.

Tabelle 3-6: Einwaage Siebdruckpaste mit 66m% LNF64.

Substanz	Soll in g	Einwaage in g	Differenz in mg
LNF64	3,3	3,3044	4,4
Vehikel	1,7	1,7028	2,8

Die Siebdruckpasten wurden mit einer halbautomatischen Siebdruckmaschine (Modell S40, Mechatronic Systems) auf die Elektrolytsubstrate aufgedruckt.

3.4 Bedrucken der Elektrolyte

Für den Siebdruck wurde ein Sieb mit Stahlgewebe (Maschenweite 50 μm) und einer kreisförmigen Druckmaske ($\varnothing 13 \text{ mm}$) verwendet. Das Elektrolytsubstrat wird wie in Abbildung 3-5 dargestellt, auf einem einzelnen Saugnapf des Vakuumschisches positioniert und durch Ansaugen mit einer Drehschieberpumpe fixiert. Die restlichen Saugnäpfe werden durch Auflegen eines Kartons mit entsprechend kreisförmigem Ausschnitt abgedeckt. Durch die Dicke des Kartons wird die relativ hohe Kante des Elektrolytsubstrats etwas ausgeglichen, was sonst beim Druck zu einer Verschiebung der Probe oder einer Beschädigung des Siebes durch die Rakel führen könnte. Anschließend wird eine Zentrierschablone aus Papier auf das Elektrolytsubstrat geklebt, um die Sieböffnung mittels dreier Justierschrauben mittig am Elektrolytsubstrat positionieren zu können. Nach Entfernen der Zentrierschablone wird der gewünschte Bewegungsablauf der Rakel für den Druckprozess in der Siebdruckmaschine

programmiert. Abschließend wird die Paste mit einem Spatel auf das Sieb knapp vor der Sieböffnung aufgetragen und der Druck durchgeführt.

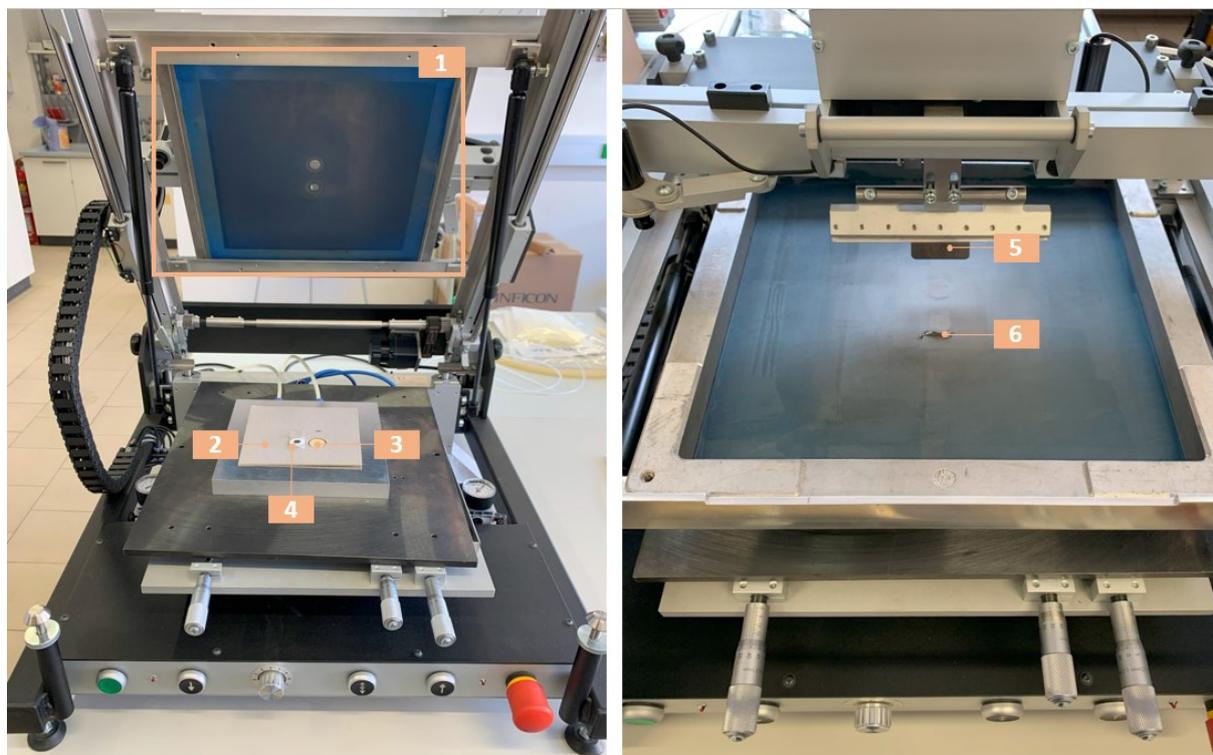


Abbildung 3-5: Siebdruckmaschine: (1) Sieb mit Stahlgewebe, (2) Karton, (3) Elektrolyt, (4) Zentrierschablone, (5) Rakel, (6) Siebdruckpaste.

Nach dem Druck wird die Auslösung der Siebdruckpaste aus dem Siebgewebe überprüft. Dabei wird kontrolliert, wie vollständig die Paste beim Druck auf das Substrat übertragen wird. In Abbildung 3-6 ist das Sieb nach erfolgtem Siebdruck mit sehr guter Auslösung und nach einem Druck mit unvollständiger Auslösung dargestellt.

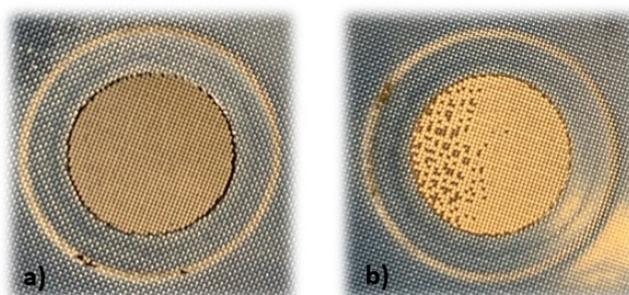


Abbildung 3-6: Sieb nach dem Druck mit (a) guter Auslösung, (b) unvollständiger Auslösung.

Die Qualität der Auslösung ist wichtig, da eine fehlerhafte Auslösung zu Defekten in der Siebdruckschicht und eine stark unvollständige Auslösung auch zu einer geringeren Schichtdicke führen können. Nach dem Druck wird die Zelle für ca. 30 min bei

Raumtemperatur liegen gelassen, um der Siebdruckschicht Zeit zum Nivellieren (Leveln) zu geben und anschließend im Trockenschrank bei 60-70°C getrocknet (Abdampfen des Terpeneols). Eine komplett durchgetrocknete Schicht erkennt man daran, dass die Schicht eine homogene Farbe hat. Nach dem Trockenschritt wird die zweite Seite der Zelle analog zur ersten bedruckt und getrocknet. Abschließend werden die Zellen in einem Kammerofen gesintert. Das verwendete Sinterprogramm ist in Tabelle 3-7 beschrieben.

Tabelle 3-7: Sinterprogramm der Siebdruckschichten.

Programm	Anfangstemperatur in °C	Endtemperatur in °C	Heiz-/ Abkühlrate in K/min	Haltedauer in h
Aufheizen	Raumtemperatur	1060	5	-
Haltedauer	1060	1060	-	2
Abkühlen	1060	Raumtemperatur	2	-

Für die Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen der bedruckten Schicht und der Sinterunterlage wird die Probe auf kleinen Korundzylindern aufgebockt. Zur Gewährleistung einer möglichst homogenen Temperaturverteilung werden die Zellen mit einem Korundtiegel abgedeckt (Abbildung 3-7).

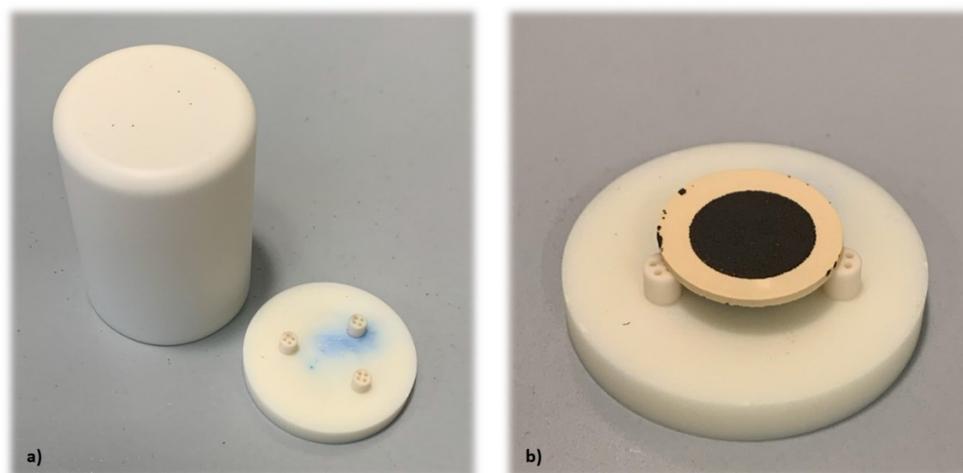


Abbildung 3-7: Probenhalterung zum Sintern der symmetrischen Zellen.

Weitere Details zur Zellpräparation sind in Kapitel 4 zu finden. Nachfolgend werden der Aufbau der Messapparatur sowie die Durchführung der Impedanzspektroskopie beschrieben.

3.5 EIS-Analysen von symmetrischen Zellen

Zur Beurteilung der Performance der hergestellten symmetrischen Zellen wurden elektrochemische Impedanzanalysen durchgeführt. In den folgenden Abschnitten wird dieses Verfahren näher erläutert.

3.5.1 ProboStat für Tests an symmetrischen Zellen

Der Grundkörper des ProboStat (S/N PBA18308) wird auf einem Stativ positioniert und die flexiblen Elemente (Thermoelement, Elektroden etc.) mit einer Ringhalterung gegen Kippen und Umknicken gesichert. Anschließend wird die zu testende Zelle auf das Stützrohr gelegt und mit Goldgittern an beiden Seiten kontaktiert. Die Goldgitter werden über Platindrähte mit den entsprechenden Pins am Sockel verbunden.

Im nächsten Schritt wird ein dreieckförmiges Spannelement auf das obere Goldnetz gelegt. Dieses Element verfügt über drei stabförmige Verlängerungen, an denen Spannfedern befestigt sind. Diese Federn werden am unteren Ende des Stützrohrs an einem Bördelrand eingehakt. Nachdem die Zelle fixiert ist, wird ein Thermoelement vom S-Typ so nah wie möglich an der Zelle positioniert. Über dieses Thermoelement kann die Proben temperatur laufend überwacht und aufgezeichnet werden.

Für die Gasversorgung der Zelle im äußeren Gasraum wird eine Steigleitung aus Quarzglas eingebaut. Am Gaseinlass des inneren Gasraums ist eine Vierlochkapillare als Gaszuleitung montiert. Als abschließender Montageschritt wird ein Außenrohr über das Stützrohr geschoben. Dabei ist darauf zu achten, dass das Außenrohr möglichst senkrecht eingeführt wird, um Beschädigungen an den Einbauten wie den Kontaktgittern oder dem Thermoelement zu vermeiden. Die Abbildung 3-8 zeigt den ProboStat mit den zuvor beschriebenen Komponenten.

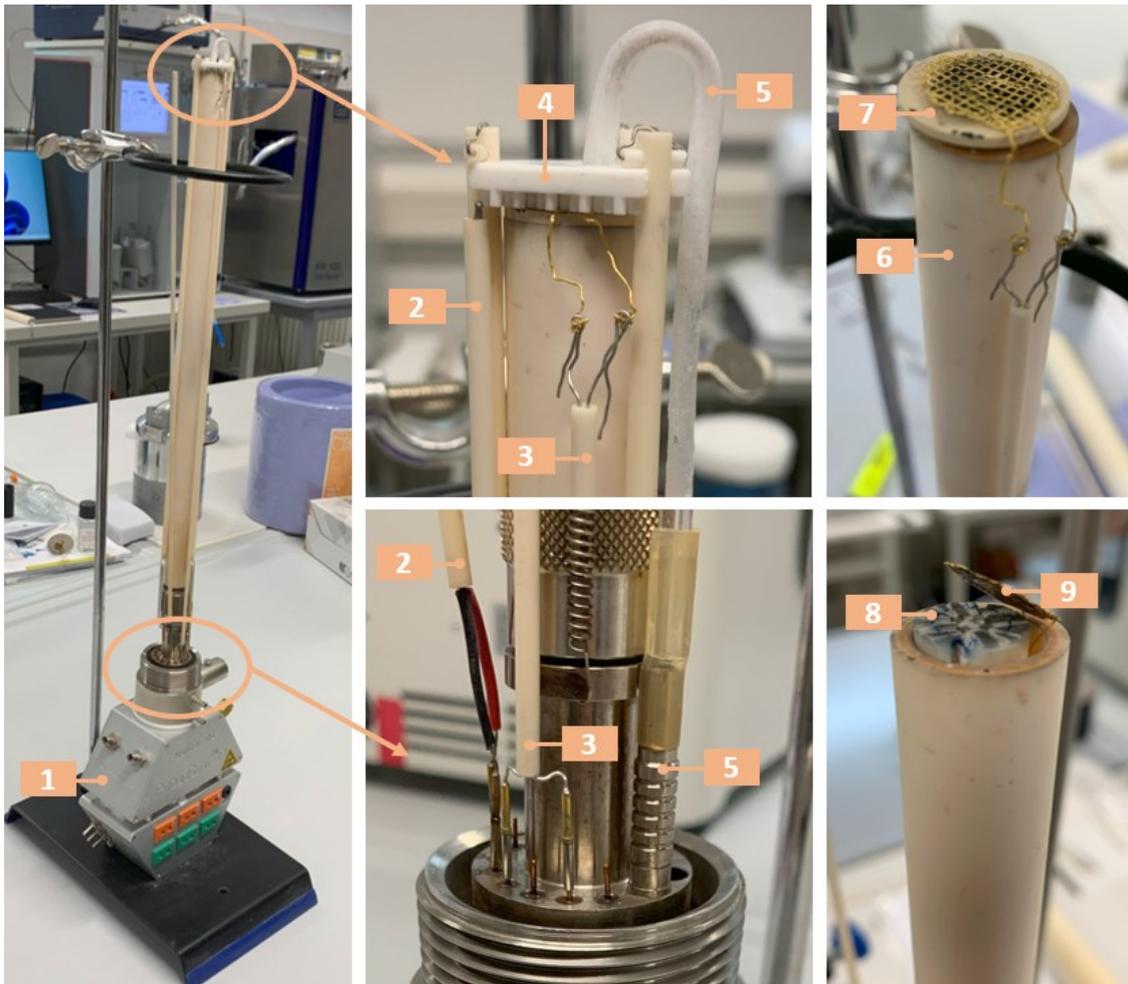


Abbildung 3-8: ProboStat für symmetrische Zellen: (1) Grundkörper, (2) Thermoelement Typ S, (3) Pt-Kontaktleitung mit Goldgitter, (4) dreieckförmiges Spannelement, (5) Gasteigleitung aus Quarzglas, (6) Keramikrohr, (7) symmetrische Zelle, (8) Vierlochkapillare, (9) Goldgitter.

Nachdem der ProboStat vollständig montiert ist, wird er in den Prüfstand für die Impedanzspektroskopie eingebaut und mit den entsprechenden Messgeräten verbunden. Im Folgenden wird dieser Prozess näher erläutert.

3.5.2 Versuchsaufbau

Der ProboStat wird unter dem Vertikalofen auf einer Laborhebebühne platziert. Die Höhe der Hebebühne wird so eingestellt, dass das Proben-Thermoelement ungefähr auf gleicher Höhe wie das Regelthermoelement des Ofens positioniert ist, um eine möglichst geringe Temperaturdifferenz zu erreichen. Nach dem Verschließen des Ofens wird der ProboStat an die Gasversorgung angeschlossen. Hierfür wird eine Kupferleitung mit einem vorgeschalteten Schwebekörperdurchflussmesser (Rotameter) verwendet. Durch Änderungen des Gasflusses können Transportlimitierungen in der Zelle untersucht werden. Die Gase werden über zwei Kunststoffschläuche aus den Gasräumen in zwei Bechergläser mit Wasser geleitet.

Für die Impedanzanalysen wird ein Frequency Response Analyzer (Alpha-A, Novocontrol) mit einem Electrochemical Interface (Pot/Gal 15V/10A, Novocontrol) verwendet. Nachdem die Gasversorgung und die Messverbindungen erfolgreich hergestellt wurden, wird der Elektroofen auf die gewünschte Temperatur von 800°C mit 2 K/min aufgeheizt. Um am Probenthermoelement eine Temperatur von 800°C zu erhalten, muss am Regler des Elektroofens eine Temperatur von 810°C eingestellt werden. Die Temperatur wird während des Aufheizens, der EIS-Messungen und des Abkühlens des Prüfstands mithilfe des LabView-Programms „Thermocouple-Logger“ kontinuierlich aufgezeichnet. Nachdem alle beschriebenen Einbau- und Einstellungsmaßnahmen abgeschlossen sind, ist der Prüfstand bereit für die Messungen (Abbildung 3-9).

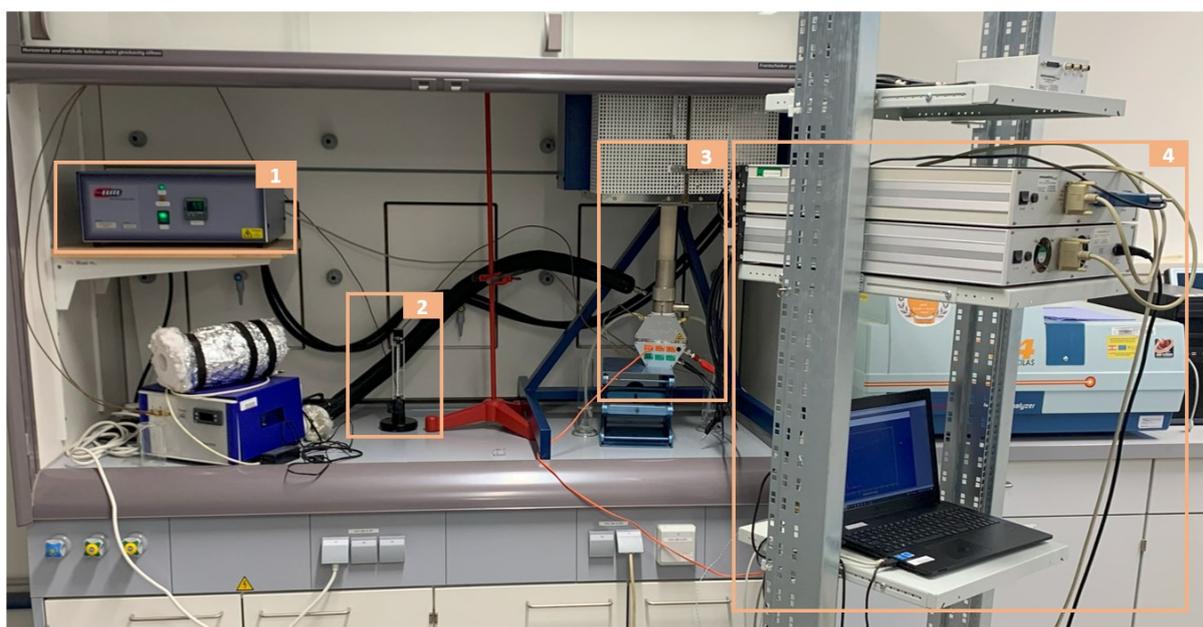


Abbildung 3-9: Laborversuchsanlage: (1) Temperaturregler für Elektroofen, (2) Durchflussregler (Rotameter), (3) ProboStat in Elektroofen (oben) (4) Impedanzspektrometer mit Messrechner.

Nachdem der Ofen die Temperatur von 800°C erreicht hat, kann mit den EIS-Analysen begonnen werden.

3.5.3 Durchführung der EIS-Messung

Alle EIS-Messungen werden unter Verwendung der Software WinData (Novocontrol) in einer Vierdrahtkonfiguration durchgeführt. Dabei wird ein Frequenzbereich von maximal 1 MHz bis minimal 10 mHz mit zehn Messpunkten pro Dekade festgelegt. Als Eingangssignal wird eine Sinusspannung bei 50 mV(rms) im „Direct Voltage“-Modus verwendet. Vor Beginn der Messungen wird eine vordefinierte Konfigurationsdatei (PreSet) in das Programm geladen. Diese Datei stellt sicher, dass die gewünschten Messparameter vorab in das Programm übertragen werden. Die gewählten Parameter sind in Abbildung 3-10 dargestellt.

Alpha + Pot/Gal Online Configuration

Abbildung 3-10: Konfiguration des Frequency Response Analyzers.

Für jede symmetrische Zelle wurden EIS-Messungen über einen Zeitraum von mehreren Tagen hinweg durchgeführt, um auch Degradationseffekte erkennen zu können. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 4 präsentiert und diskutiert. Nach Abschluss der Messungen wurden die Zellen aus dem Prüfstand ausgebaut und im Rasterelektronenmikroskop (EVO MA15, Zeiss) untersucht.

3.6 Messungen der Vollzellen

Aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchungen der symmetrischen Zellen werden die Lufterlektroden-Schichten auf Vollzellen aufgebracht und getestet.

3.6.1 ProboStat für Tests an Vollzellen

Bei der Messung der Vollzellen wurde ein ProboStat mit beheizbarer Basiseinheit (S/N PBA16303) verwendet. Der wesentliche Unterschied, zu dem für symmetrische Zellen verwendeten Aufbau bestehen darin, dass der Grundkörper beheizbar ist, um ein Auskondensieren des Wasserdampfes im SOEC-Betrieb zu verhindern. Als brennstoffelektrodenseitige (innere) Kontaktierung wird ein Nickelnetz verwendet. Da hier die beiden Gasräume voneinander getrennt werden müssen, wird ein Goldring als Dichtungsmaterial eingebaut. Um Wasserstoff-Leckagen entlang von Unebenheiten des Goldrings zu vermeiden, wurde dieser zunächst mithilfe einer uniaxialen Presse bei einer Belastung von zwei Tonnen flachgedrückt. Um den Einbau zu erleichtern, wird mit

Sekundenkleber sowohl der Goldring auf das Stützrohr als auch die Vollzelle mit der Lufterhodenseite auf die Goldelektrode geklebt. Der Sekundenkleber brennt beim Aufheizen auf Betriebstemperatur aus. In Abbildung 3-11 sind die beschriebenen Schritte dargestellt.

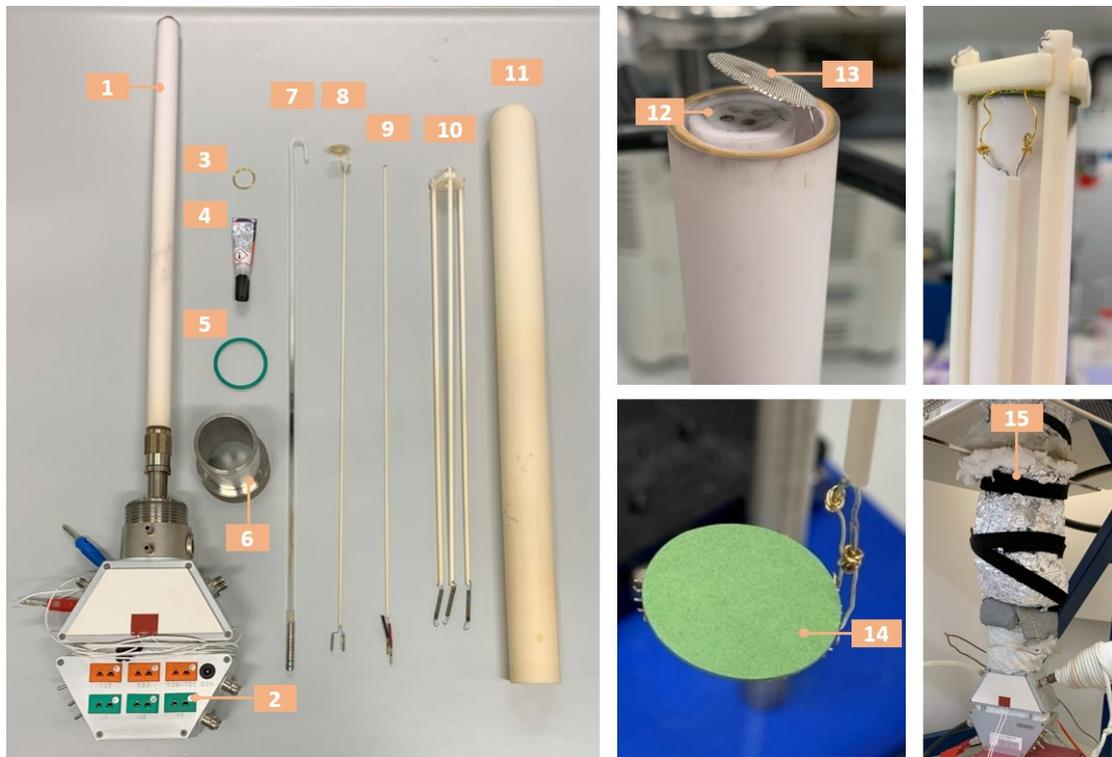


Abbildung 3-11: ProboStat für Vollzellen: (1) Stützrohr, (2) Grundkörper, (3) Golddichtung, (4) Sekundenkleber, (5) Viton-Dichtung, (6) Schraubverschluss, (7) Gassteigleitung aus Quarzglas (8) Gold-Netz, (9) Thermoelement S-Typ, (10) dreieckförmiges Spannelement, (11) Außenrohr, (12) Vierlochkapillare als Gassteigleitung, (13) Nickel-Netz, (14) aufgeklebte Vollzelle, (15) thermische Isolierung.

Bevor der ProboStat in den Vertikalofen eingebaut wird, muss über das Außenrohr eine thermische Isolierung aus Isolierschnur, Glaswolle und Aluminiumfolie angebracht werden. Die Isolierung dient dazu, im SOEC-Betrieb die Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden.

3.6.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für Tests an Vollzellen unterscheidet sich in einigen Punkten von dem für symmetrische Zellen. Da bei der Elektrolyse Wasserdampf zugeführt werden muss, kommt ein Befeuchtungsmodul (HumiStat, NorECs) zum Einsatz. Dieses Gerät ermöglicht die Herstellung von Gas-Flüssigkeitsgemischen mittels zweier Massendurchflussregler (englisch: mass flow controller – MFC) und einer Spritzenpumpe. Die Dampferzeugung findet durch Zutropfen des Wassers in einen beheizbaren Schlauch statt. Für die Versuchsdurchführung wurden

brenngasseitig Argon, Kohlendioxid, Wasserstoff und Wasser als Medien verwendet, die Luftseite wird mit 20 vol% O₂/Ar versorgt.

Das Gasgemisch verlässt den HumiStat über einen beheizten Schlauch, der zum ProboStat führt. In diesem verdampft das zugeführte Wasser bei einer voreingestellten Temperatur von 150°C. Durch die Länge des Heizschlauchs dauert es einige Zeit, bis ein neu eingestelltes Gasgemisch die Zelle erreicht. Eine ausführlichere Beschreibung zur elektrochemischen Vermessung von Vollzellen sowie zum Aufbau und zur Funktionsweise der Laborgeräte findet sich in den Masterarbeiten von Klaus Klamminger [41] und von Paul Josef Binderbauer [35].



Abbildung 3-12: Laborversuchsanlage: (1) Impedanzspektrometer mit Messrechner, (2) ProboStat mit thermischer Isolierung im Elektroofen (oben), (3) Rotameter, (4) Netzgerät, (5) Heizschlauch, (6) Gasleitung (7) HumiStat.

Nachdem alle Geräte angeschlossen wurden, wird der Elektroofen mit einer Heizrate von 2 K/min auf 800°C aufgeheizt. Während des Aufheizvorgangs wird die Brenngasseite mit Argon und die Luftseite mit 20 vol% O₂/Ar gespült, um die Umgebungsluft aus den Gasräumen zu verdrängen.

3.6.3 Versuchsdurchführung

Nach Erreichen der Betriebstemperatur wird mit der Reduktion des Nickeloxids in der Brennstoffelektrode begonnen. Hierfür wird der Brenngasseite ein Gemisch aus Ar und H₂ zugeführt, wobei der H₂-Anteil schrittweise erhöht wird. Die schrittweise Reduktion ist notwendig, da eine zu rasche Reduktion bei brenngasgestützten Zellen zu einem Zellbruch führen kann. Dieser Zellbruch ist auf die Schrumpfung der Zelle zurückzuführen, die während der Reduktion von NiO zu Ni auftritt. [41] Nach jeder Änderung des H₂/Ar-Verhältnisses wird

abgewartet, bis sich die Zellspannung stabilisiert hat. Sobald der H₂-Anteil 100 % erreicht, kann mit den Zellmessungen begonnen werden. Die für diese Arbeit hergestellten Vollzellen wurden im SOFC-Modus mit reinem Wasserstoff betrieben, im SOEC-Modus wurden Gasgemische der Zusammensetzung 50:50 H₂:H₂O, 25:50:25 H₂:H₂O:CO₂ und 10:45:45 H₂:H₂O:CO₂ verwendet (alle Angaben in vol%). Die Lufterlektrode wurde in allen Fällen mit 20 % O₂/Ar versorgt. Der Volumenstrom an der Lufterlektrode wurden im SOFC-Betrieb variiert, im SOEC-Modus betrug dieser bei allen Messungen 60 ml/min.

Die Ergebnisse sämtlicher Messungen werden in Kapitel 4 dargestellt und diskutiert. Als Nächstes wird auf die Schliffpräparation der Zellen für die REM-Analyse eingegangen.

3.7 Probenvorbereitung für die REM-Analyse

Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung für die REM-Analyse beschrieben.

3.7.1 Einbettung

Der erste Schritt besteht darin, die Zelle mithilfe von Fixierclips in einer senkrechten Position zu halten. Die Zelle wird mittig in eine Einbettform mit einem Durchmesser von 30 mm platziert. Als Einbettungsmaterial dient ein transparentes Epoxidharzsystem (Technovit EPOX, Kulzer), bestehend aus einer Harz- und einer Härterkomponente. Nach dem gründlichen Mischen von 12 g Harz und 6 g Härter wird die Einbettmasse vorsichtig in die innen eingefettete Einbettform mit der Zelle gegossen. Die Zelle wird dabei nur bis ca. zur Hälfte vergossen, um eine freistehende Probenhälfte für weitere Untersuchungen zur Verfügung zu haben. Nach einer Haltezeit von 18 Stunden bei Raumtemperatur ist das Epoxidharz ausgehärtet. Die eingebettete Probe wird mithilfe einer Uniaxialpresse aus der Einbettform gedrückt und ist damit bereit für die weitere Verarbeitung. Abbildung 3-13 zeigt die vergossene Probe in der Einbettform und nach Entfernen aus der Form.

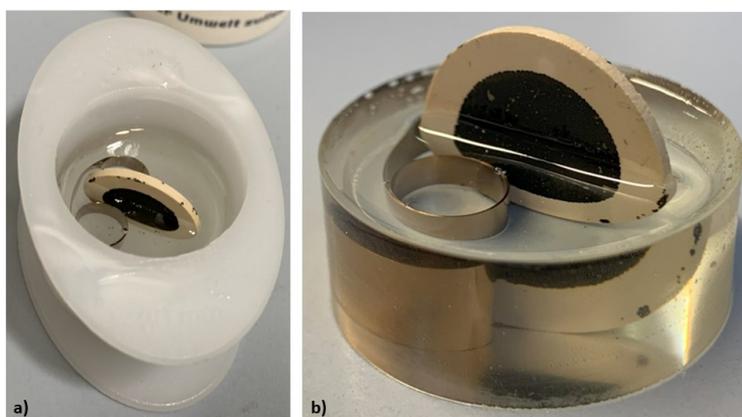


Abbildung 3-13: Eingebettete Zelle (a) und ausgehärtete Zelle (b).

Die eingebettete Probe wurde nun mithilfe einer Diamantdrahtsäge in zwei Hälften geschnitten (Abbildung 3-14a). Zur weiteren Präparation wird die Schnittfläche der eingebetteten Probenhälfte geschliffen und poliert. Die Probennummer wird mit einem Dremel in eine Fläche des Epoxids graviert, um später Verwechslungen zu vermeiden.

3.7.2 Schleifen und Polieren

Für die weitere Präparation der eingebetteten Zelle wird diese mit einer Poliermaschine (Grinder-Polisher BETA 1, Buehler) geschliffen. Zunächst wird Siliziumkarbid (SiC)-Schleifpapier mit einer Körnung von P240 verwendet. Danach wird die Feinheit der Schleifpapiere schrittweise erhöht, um eine zunehmend glatte Oberfläche zu erzielen. Die einzelnen Schleifschritte sind in Tabelle 3-8 aufgeführt.

Tabelle 3-8: Schleifschritte bei der Schliffpräparation.

Schritte	FEPA-Papier ¹	SiC-Größe in μm
1	P240	58,5
2	P600	25,8
3	P1200	15,3
4	P2500	8,4

Nach diesen Schleifschritten wurde die Schnittfläche der Probe mit einer Poliermaschine (Minimet Polisher, Buehler) poliert. Dazu wurden Diamantsuspensionen mit polykristallinen Diamantpartikeln von 9 μm , 3 μm und 1 μm Korngröße verwendet und die Probe jeweils für 90 Minuten poliert. Zwischen den Polierschritten wurde das Zellpräparat für 10 Minuten im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt, um sicherzustellen, dass keine Diamantpartikel und kein Abrieb in den nächsten Polierschritt übertragen werden.

¹ FEPA(federation of European producers of abrasives) [42].

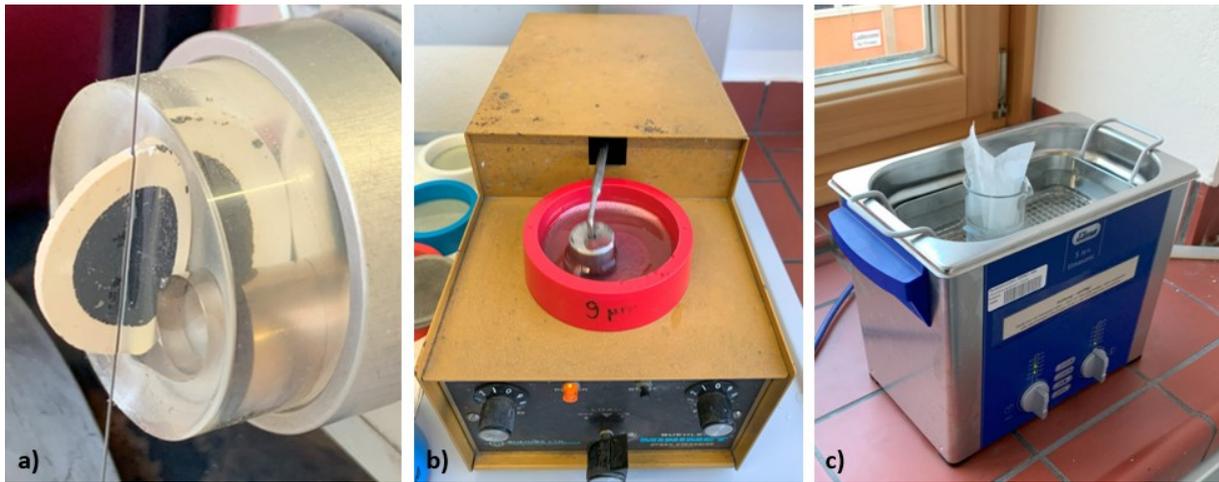


Abbildung 3-14: (a) Probenpräparat mit Diamantdrahtsäge, (b) Poliermaschine mit Probe, (c) Reinigung im Ultraschallbad.

3.7.3 Elektrische Kontaktierung

Für die REM-Analyse wurde die polierte Probe elektrisch kontaktiert. Zunächst wurde die Unterseite des Epoxidzylinders mit Silberpaste (Silver DAG 1415, Plano) bestrichen und auf einen REM-Probenteller geklebt. Zusätzlich wurde eine Linie aus Silberpaste vom freiliegenden Schliff der Zelle bis zum Probenteller gezogen, um eine Stromableitung von der Probe zu gewährleisten. Abschließend wurde die gesamte Probe mithilfe eines Magnetron-Sputtergeräts (Med 020 high vacuum coating system, Bal-Tec) mit einer ca. 1 nm dicken Goldschicht besputtert. Dadurch war die Probe nun bereit für die REM-Analyse.

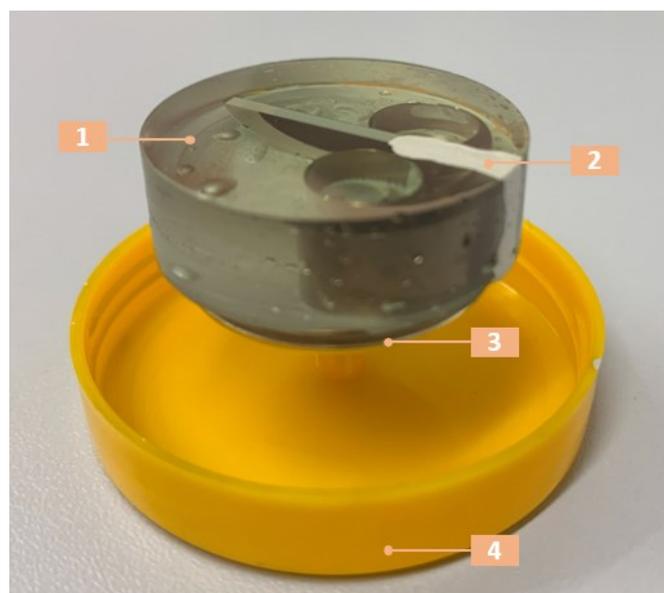


Abbildung 3-15: Fertiges Zellpräparat für die REM-Analyse: (1) Goldschicht, (2) Silberpaste, (3) Probenteller mit Stift, (4) Deckel des Probenbehälters.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente präsentiert und eingehend diskutiert.

4.1 Dichtebestimmung der Elektrolyten

Insgesamt wurden acht GDC10-Elektrolytsubstrate hergestellt, deren Pulverpresslinge auf zwei unterschiedliche Arten verdichtet wurden. Bei der einen Methode wurde das Pulver in einer $\varnothing 25$ mm-Pressform bei 2 t uniaxial verpresst. Bei der zweiten Methode wurden uniaxial gepresste Substrate isostatisch bei 300 MPa nachverpresst. Die Bestimmung der Gründichte erfolgte über die Probengeometrie, die Sinterdichte wurde sowohl über die Probengeometrie als auch mittels Archimedes-Methode [43] bestimmt. In Tabelle 4-1 sind die Ergebnisse der Gründichten der GDC10-Elektrolyte dargestellt, die uniaxial und isostatisch gepresst wurden.

Tabelle 4-1: Gründichte der uniaxial und isostatisch gepressten GDC10-Elektrolyte vor dem Sintern.

GDC10-Elektrolyt	Durchmesser in mm	Höhe in mm	Masse in g	Gründichte in g/cm ³	Relative Dichte in %
1	23,35	1,97	3,499	4,148	57,4
2	23,10	1,97	3,501	4,24	58,7
3	23,05	1,92	3,494	4,37	60,5
4	23,15	1,96	3,497	4,24	58,7

Nach dem Sintervorgang wurde erneut die Dichte der GDC10-Elektrolyten geometrisch ermittelt. Für den Einsatz in symmetrischen Zellen sollte die relative Dichte der gesinterten Elektrolyte mindestens 95 % der theoretischen Dichte entsprechen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-2: Geometrische Dichte der uniaxial und isostatisch gepressten GDC10-Elektrolyte nach dem Sintern.

GDC10-Elektrolyt	Durchmesser in mm	Höhe in mm	Masse in g	Dichte in g/cm ³	Relative Dichte in %
1	19,85	1,72	3,446	6,155	85,2
2	20,00	1,68	3,448	6,097	84,4
3	20,10	1,69	3,442	6,026	83,5
4	20,00	1,68	3,445	6,092	84,4

Um die Sinterdichten zu überprüfen, wurde die Archimedes-Methode als alternatives Verfahren zur Dichtebestimmung angewendet. Die Ergebnisse dieser Methode sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3: Dichte der uniaxial und isostatisch gepressten GDC10-Elektrolyte nach dem Sintern bestimmt mit der Archimedes-Methode.

GDC10-Elektrolyt	Masse in Luft in g	„Masse“ in H ₂ O in g	Dichte H ₂ O in g/cm ³	Dichte in g/cm ³	Relative Dichte in %
1	3,454	2,933	0,9978135	6,615	91,6
2	3,456	2,933	0,9977910	6,593	91,3
3	3,451	2,927	0,9978390	6,572	91,0
4	3,455	2,933	0,9977683	6,604	91,5

Wie aus einem Vergleich der Tabelle 4-2 mit Tabelle 4-3 ersichtlich ist, liegen die Dichten, die mithilfe der archimedischen Methode bestimmt wurden, deutlich über den geometrischen Dichten. Der Grund dafür liegt offenbar in einer Überschätzung des Volumens der Sinterkörper bei einer Bestimmung aus den Probendimensionen.

Jedoch liegen auch unter Verwendung der genaueren Archimedes-Methode die erhaltenen Elektrolytdichten immer noch unter dem gewünschten Wert. Aus diesem Grund wurden zu Versuchszwecken weitere vier Elektrolytsubstrate hergestellt. Dafür wurden je 3,5 g GDC10-

Pulver ausschließlich uniaxial gepresst. Die Gründichten der Presslinge sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Gründichte der uniaxial gepressten GDC10-Elektrolyte vor dem Sintern.

GDC10-Elektrolyt	Durchmesser in mm	Höhe in mm	Masse in g	Gründichte in g/cm³	Relative Dichte in %
5	25,1	1,98	3,488	3,560	49,0
6	25,1	2,01	3,490	3,509	48,6
7	25,1	1,95	3,482	3,623	50,1
8	25,1	2,01	3,458	3,507	48,6

Wie aus der Tabelle 4-4 ersichtlich ist, sind die Gründichten wie erwartet nach dem uniaxialen Pressen deutlich niedriger als nach dem uniaxialen und isostatischen Pressen. Die GDC10-Tabletten wurden anschließend erneut gemäß dem Temperaturprofil nach Tabelle 3-1 gesintert. Die geometrischen Dichten sind in der folgenden Tabelle 4-5 aufgeführt.

Tabelle 4-5: Geometrische Dichte nach dem Sintern der uniaxial gepressten GDC10-Tabletten.

GDC10-Elektrolyt	Durchmesser in mm	Höhe in mm	Masse in g	Dichte in g/cm³	Relative Dichte in %
5	19,85	1,62	3,441	6,864	95,1
6	19,85	1,65	3,442	6,741	93,4
7	19,9	1,60	3,430	6,893	95,5
8	19,9	1,61	3,439	6,868	95,1

Wie aus Tabelle 4-5 ersichtlich ist, weisen die uniaxial gepressten Elektrolyte nach dem Sintern eine deutlich höhere Dichte als die isostatisch nachverpressten Proben auf. Zu Vergleichszwecken wurden auch in diesem Fall Dichtebestimmungen mit der Archimedes-Methode durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4-6 aufgeführt.

Tabelle 4-6: Dichten der uniaxial gepressten GDC10-Tabletten nach dem Sintern bestimmt mit der Archimedes-Methode.

GDC10-Elektrolyt	Masse in Luft in g	„Masse“ in H ₂ O in g	Dichte H ₂ O in g/cm ³	Dichte in g/cm ³	Relative Dichte in %
5	3,449	2,965	0,9980548	7,112	98,5
6	3,450	2,966	0,9980548	7,114	98,5
7	3,439	2,956	0,9980334	7,106	98,4
8	3,447	2,962	0,9980761	7,094	98,2

Aus den Ergebnissen kann der überraschende Schluss gezogen werden, dass das uniaxiale Pressen im Vergleich zum uniaxialen und isostatischen Pressen zwar wie erwartet eine deutlich geringere Gründichte ergibt, der Sinterkörper aber nach dem Sintern eine höhere relative Dichte aufweist. Interessant ist auch, dass die mittels Archimedes-Methode bestimmten Dichten ausnahmslos über den aus der Probengeometrie abgeleiteten Dichten liegen.

4.2 Korngrößenverteilung der Pulver

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilungen der einzelnen Pulver präsentiert. In den Diagrammen werden die Volumenanteile sowohl kumulativ (Q_3) als auch als Dichtefunktion (q_3) über der effektiven Partikelgröße (x) aufgetragen. Jede Korngrößenbestimmung wurde mindestens dreimal durchgeführt, um die Stabilität der wässrigen Dispersion beurteilen zu können. In den folgenden Abbildungen wird jeweils nur eine dieser Bestimmungen dargestellt.

4.2.1 GDC10

Das GDC10-Pulver wurde insgesamt 35 Stunden auf der Rollbank gemahlen, um einen d_{50} von 0,13 μm zu erreichen. Dabei wurde beobachtet, dass nach dem ersten Mahlschritt eine starke Verringerung der Korngrößen zu beobachten ist, der Mahlfortschritt sich dann aber deutlich verlangsamt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im ersten Mahlschritt vorwiegend schwache Agglomerate aufgebrochen werden und sich nach deren Zerstörung ein wesentlich langsamerer Mahlfortschritt einstellt.

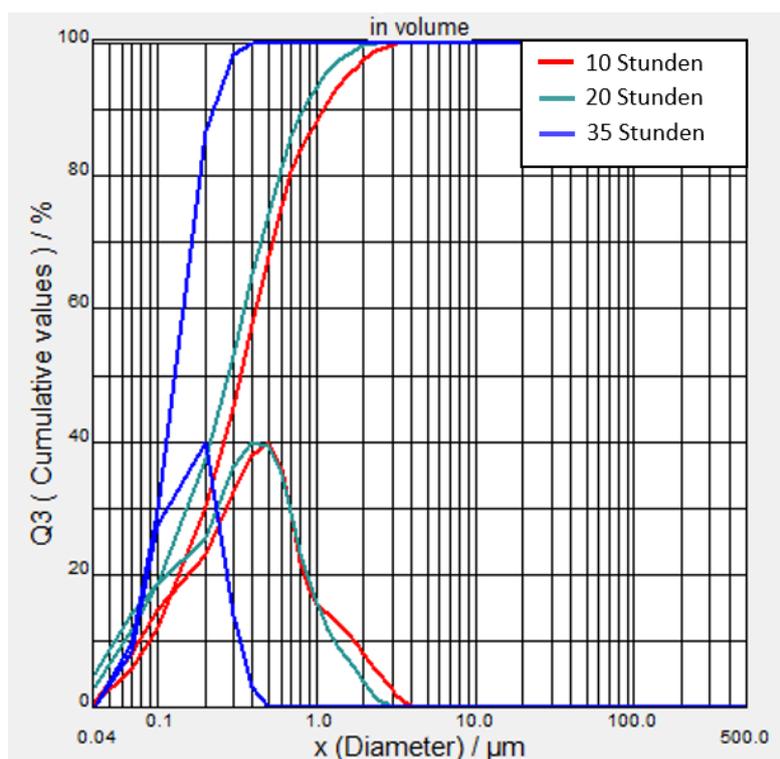


Abbildung 4-1: Korngrößenverteilung des GDC10-Pulvers nach unterschiedlichen Mahldauern.

4.2.2 LSCF6428

Beim Aufmahlen des LSCF6428-Pulvers wurde beobachtet, dass nach einer Mahldauer von 43 Stunden (schwarze Kurve in Abbildung 4-2) die Korngröße des LSCF6428-Pulvers scheinbar wieder zugenommen hatte. Daraufhin wurde eine neue Pulverprobe unter Zugabe einer Spatelspitze des Dispergiermittels NPA2100 (Natriumpolyacrylat mit einer mittleren Molekülmasse von 2100 g/mol, Sigma-Aldrich) in einem Becherglas vordispersiert. Eine erneute Partikelgrößenbestimmung (pinke Kurve in Abbildung 4-2) zeigte, dass tatsächlich bereits eine deutlich geringere Korngröße des Pulvers erreicht worden war, aufgrund schlechter Dispergierung bzw. Agglomeratbildung aber offenbar eine gröbere Korngrößenverteilung vorgetäuscht wurde. Schlussendlich betrug der d_{50} des LSCF6428-Pulvers 0,13 µm.

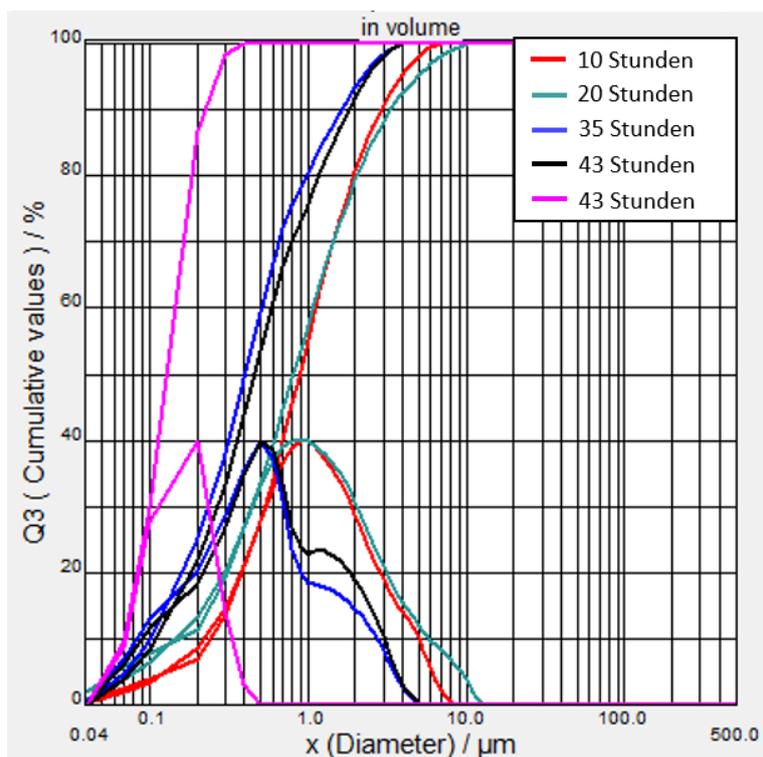


Abbildung 4-2: Korngrößenverteilung des LSCF6428-Pulvers nach unterschiedlichen Mahldauern. Die pinke Kurve wurde nach Zugabe des Dispergiermittels NPA2100 erhalten.

4.2.3 LNF64

Nach der Synthese und dem Kalzinieren von LNF64 wurde das Pulver im ungemahlene Zustand bezüglich Korngrößenverteilung und Mikrostruktur sowie auf seine Phasenreinheit untersucht.

4.2.3.1 Korngrößenverteilung

Das Ergebnis der Bestimmung der Korngrößenverteilung des ungemahlene LNF64-Pulvers ist in Abbildung 4-3 dargestellt. Der d_{50} beträgt $6,73 \mu\text{m}$. Für die Präparation der Stromsammler-Schicht wird eine große mittlere Korngröße des Pulvers angestrebt, weil dadurch eine offenporige Schicht erhalten wird. Aus diesem Grund wurde das Pulver nicht aufgemahlen.

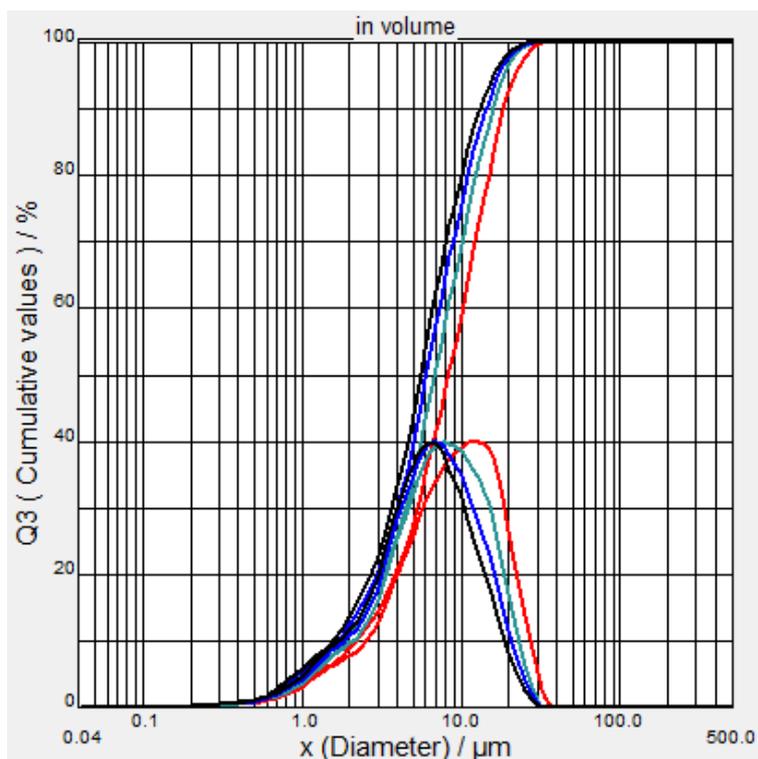


Abbildung 4-3: Korngrößenverteilung des kalzinierten und ungemahlten LNF64-Pulvers.

4.2.3.2 REM-Aufnahmen

REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlten LNF64-Pulvers sind in Abbildung 4-4 zu sehen. Die Größe der beobachteten Körner ist im Einklang mit der gemessenen Partikelgrößenverteilung. Allerdings zeigen die REM-Bilder, dass die Körner aus deutlich kleineren Primärpartikeln im Sub- μm -Bereich aufgebaut sind. Normalerweise würde man vor dem Einsatz des Pulvers die harten Agglomerate durch Mahlen zerstören. Wie oben bereits angemerkt, wurde dies aber unterlassen, um möglichst große Partikel in der Stromsammlerschicht zu erhalten.

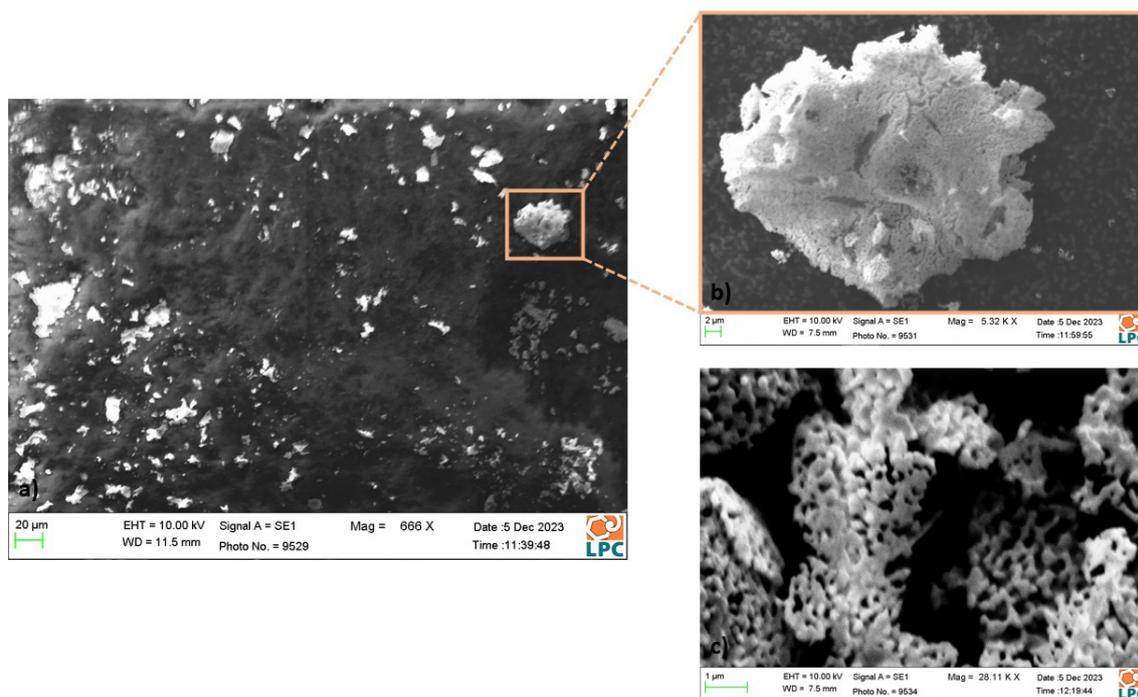


Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlten LNF64-Pulvers.

4.2.3.3 XRD-Analyse

Nach der Untersuchung des Pulvers im REM wurde seine Reinheit mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) [44] überprüft. Diese Technik nutzt Röntgenstrahlen, um Informationen über die Kristallstruktur von Materialien zu erhalten. Wenn Röntgenstrahlen auf ein kristallines Material treffen, werden sie gestreut oder gebeugt. Die entstehenden Beugungsmuster können analysiert werden, um Informationen über die Anordnung der Atome im Kristallgitter des Materials zu liefern. Dies ermöglicht unter anderem die Bestimmung von Kristallstrukturen und Phasenidentifikation, was in verschiedenen Bereichen der Materialwissenschaften und Festkörperphysik von großer Bedeutung ist. [45] Eine detaillierte Erklärung der Funktionsweise und Anwendungsmöglichkeiten erläutern Biermann und Krüger [45].

Das Diffraktogramm des kalzinierten Pulvers ist in Abbildung 4-5 zu sehen. Die beobachteten Reflexe bestätigen LNF64 als Hauptphase. Einige zusätzliche Reflexe weisen auf eine Zweitphase hin, aufgrund der geringen Intensität wird diese aber als unwesentlich angesehen.

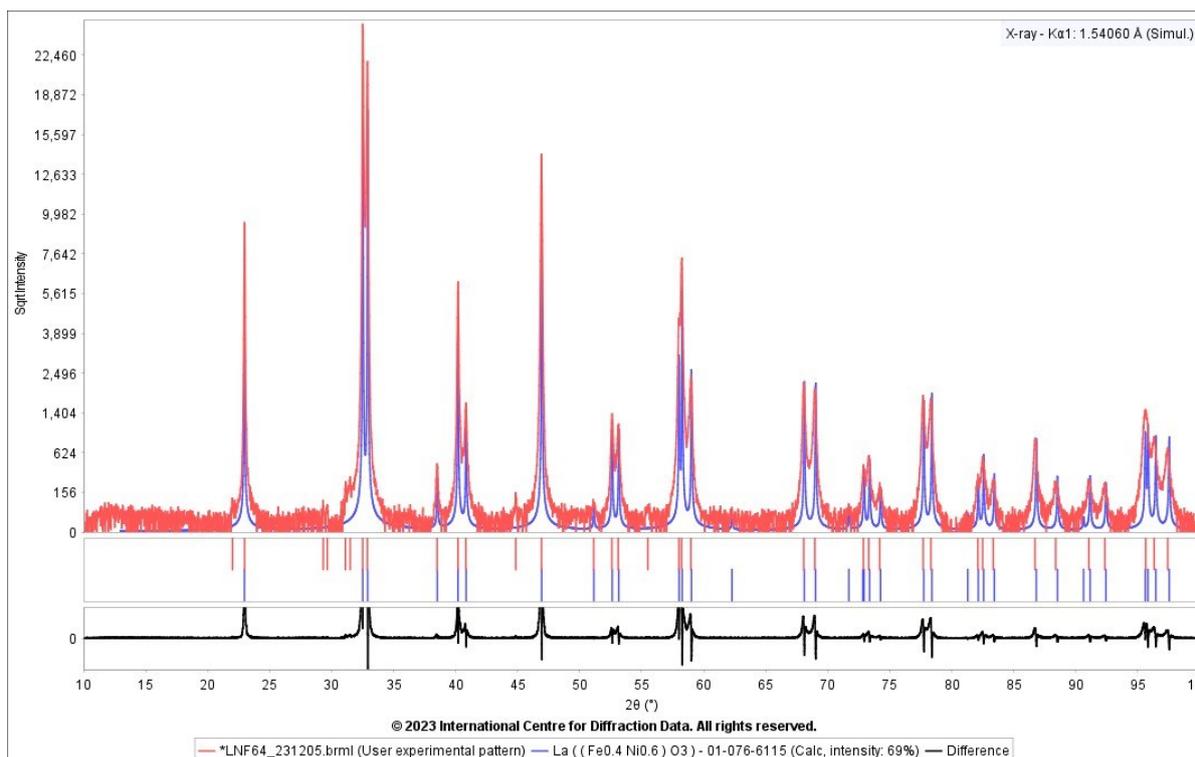


Abbildung 4-5: XRD-Analyse des synthetisierten LNF64-Pulvers.

4.3 Symmetrische Zellen

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Tests an symmetrischen Zellen präsentiert und erläutert. Die in Klammern angegebenen Kürzel sind interne Bezeichnungen des Lehrstuhls. Die Bezeichnungen „Oberseite“ und „Unterseite“ bei den symmetrischen Zellen beziehen sich auf die Orientierung, in der die Zellen in den ProboStat eingebaut wurden.

Die EIS-Messdaten der symmetrischen Zellen wurden mit dem Programm WinFit (Novocontrol) ausgewertet und im Programm Origin (OriginLab) graphisch dargestellt. Dabei wurde die Induktivität (L_0) der Messapparatur im Bereich hoher Frequenzen aus den Impedanzspektren bestimmt und von den Spektren abgezogen. Darüber hinaus wurde auch der Ohm'sche Widerstand des Elektrolyten abgezogen, das verbleibende Spektrum durch zwei geteilt und mit der Elektrodenfläche multipliziert, um den ASR einer einzelnen Elektrode zu erhalten. Zur Modellierung des Polarisationswiderstands der Elektroden wurde ein Ersatzschaltbild mit bis zu vier in Serie geschalteten RC-Gliedern (genauer R|CPE-Glieder) verwendet.

4.3.1 Symmetrische Zelle ohne Stromsammler (S029)

Für die Herstellung von Zelle S029 wurde der GDC10-Elektrolyt #1 verwendet und beidseitig mit einer Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 60 m% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-4) bedruckt. Anschließend wurde die Zelle mit dem in Tabelle 3-7 angegebenen

Temperaturprogramm gesintert und gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.5 im ProboStat vermessen. Die Zellkonfiguration lautet wie folgt:

Au-Netz|LSCF6428/GDC10-50:50|GDC10|LSCF6428/GDC10-50:50|Au-Netz

Während der Messung wurde mit 20% O₂/Ar bei einem Fluss von 23 ml/min (entspricht 20 mm Steighöhe am verwendeten Rotameter) gespült. Anschließend wurden über eine Woche hinweg mehrere Messungen durchgeführt, um mögliche Degradationseffekte der Zelle zu erfassen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4-6 aufgeführt. Dabei zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme des Ohm'schen Widerstandes der Zelle von Tag zu Tag.

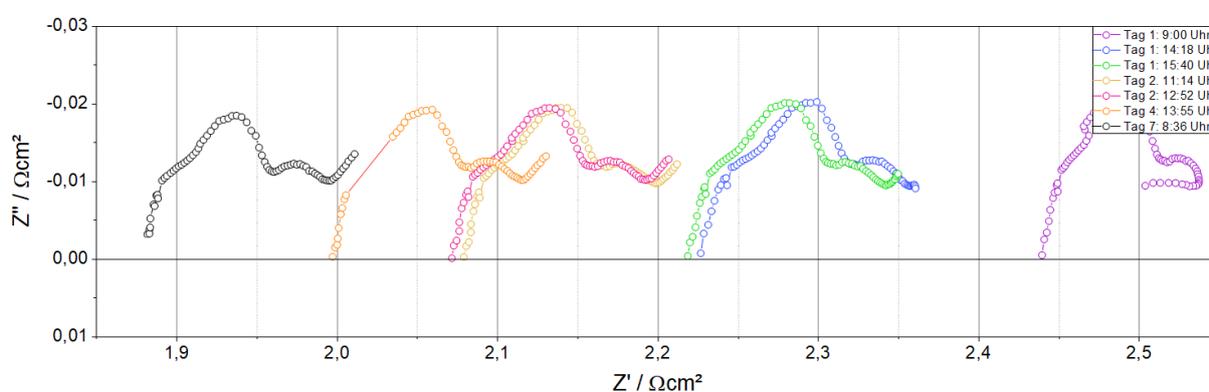


Abbildung 4-6: EIS-Messungen von Zelle S029 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

Nach Abschluss aller Messungen wurde die Zelle ausgebaut und im Lichtmikroskop untersucht. Danach wurde von der Zelle gemäß den Anweisungen in Kapitel 3.7 ein Schliff für die REM-Analyse angefertigt.

4.3.1.1 REM-Aufnahmen

Abbildung 4-7 zeigt einen Querschnitt beider Aktivschichten von Zelle S029 im REM. Der dunkelgraue Bereich oberhalb (a) bzw. unterhalb (b) der Elektrodenschicht stellt das Einbettmittel dar.

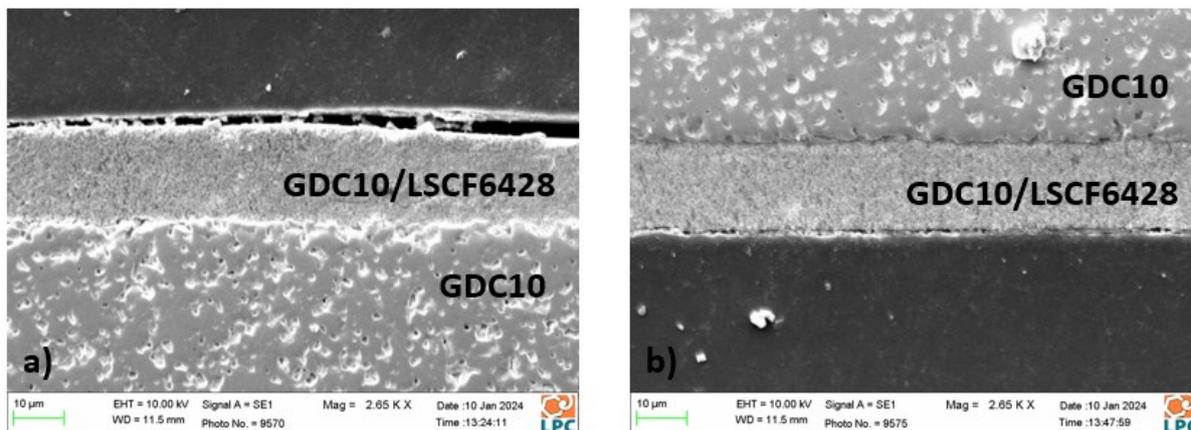


Abbildung 4-7: Zelle S029: (a) Oberseite, (b) Unterseite.

In Abbildung 4-8 sind Defekte in den Elektrodenschichten dargestellt. Auf der Oberseite der Zelle sind runde Agglomerate aus GDC10 in der Elektrodenschicht zu erkennen, während auf beiden Seiten eine Delamination sichtbar ist. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Delamination durch die Schrumpfung des Epoxidharzes beim Aushärten verursacht wurde. Dies wird durch Abbildung 4-8c und d belegt, in denen ein klaffender Spalt zwischen der delaminierten Aktivschicht und dem Elektrolyten zu sehen ist. Wäre dieser Spalt schon vor dem Einbetten vorhanden gewesen, dann wäre er von dem Einbettmittel aufgefüllt worden.

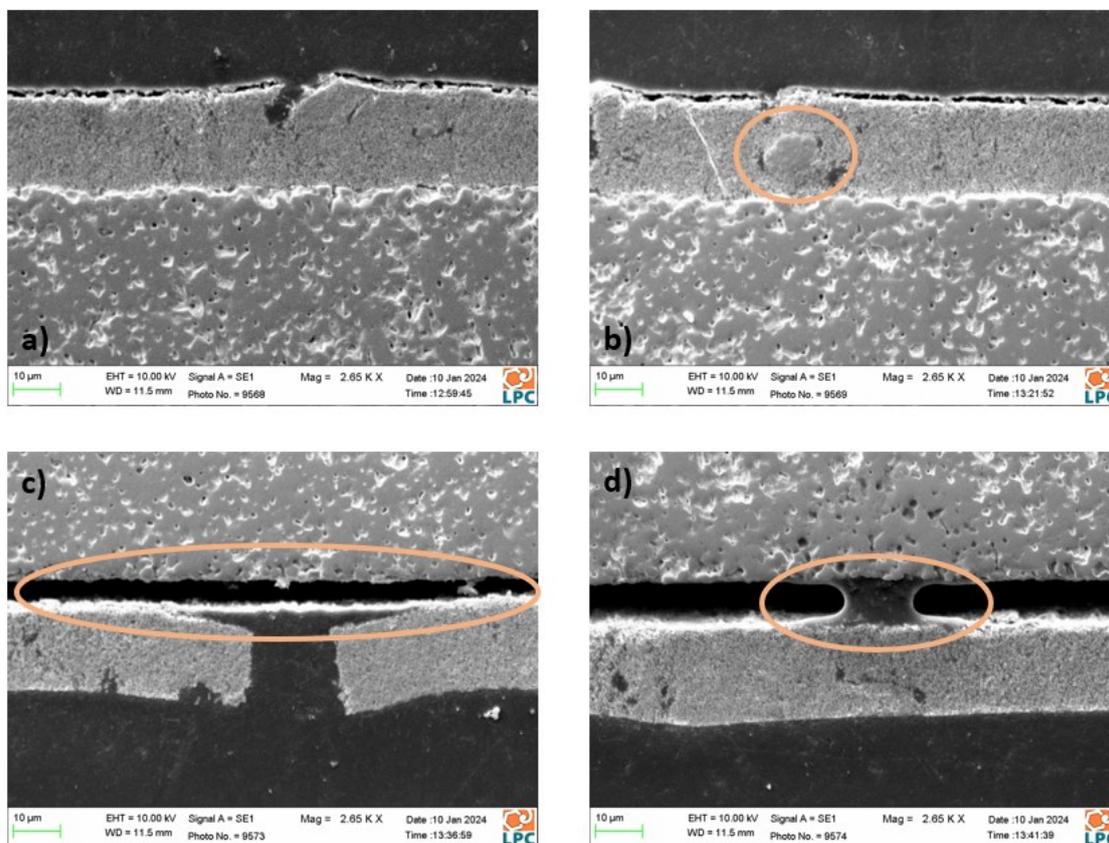


Abbildung 4-8: (a, b) Oberseite, (c, d) Unterseite der Zelle S029.

4.3.2 Symmetrische Zelle mit Stromsammler – co-gesintert (S030)

Für die Herstellung der Zelle S030 wurde der GDC10-Elektrolyt #4 verwendet und auf beiden Seiten mit einer Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 60% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-4) bedruckt. Zusätzlich werden auf beide Seiten eine Stromsammler-Schicht aus LNF64 (siehe Tabelle 3-6) aufgedruckt. Nach dem Bedrucken erfolgte das gemeinsame Sintern der Aktiv- und Stromsammler-Schichten gemäß dem in Tabelle 3-7 angegebenen Temperaturprogramm. Die resultierende Konfiguration der Zelle ist wie folgt:

Au-Netz|LNF64|LSCF6428/GDC10-50:50|GDC10|LSCF6428/GDC10-50:50|LNF64|Au-Netz

Die Zelle wurde im ProboStat bei einem Fluss von 23 ml/min 20% O₂/Ar getestet. Über einen Zeitraum von sechs Tagen wurden mehrere Messungen durchgeführt, um die Stabilität der Zelle zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Dabei zeigt sich eine kontinuierliche Verringerung des Ohm'schen Widerstands der Zelle von Tag zu Tag, wobei die Abnahme zwischen Tag 1 und Tag 6 deutlich geringer ist als bei Zelle S029 ohne Stromsammler-Schicht. Auffallend ist auch ein deutlich geringerer Betrag des Ohm'schen Widerstands der Elektrode im Vergleich zur Elektrode ohne Stromsammler (vgl. Abbildung 4-6). Dies zeigt, dass die Stromsammler-Schicht die elektrische Kontaktierung der Aktivschicht (LSCF6428/GDC10-Komposit) deutlich verbessert.

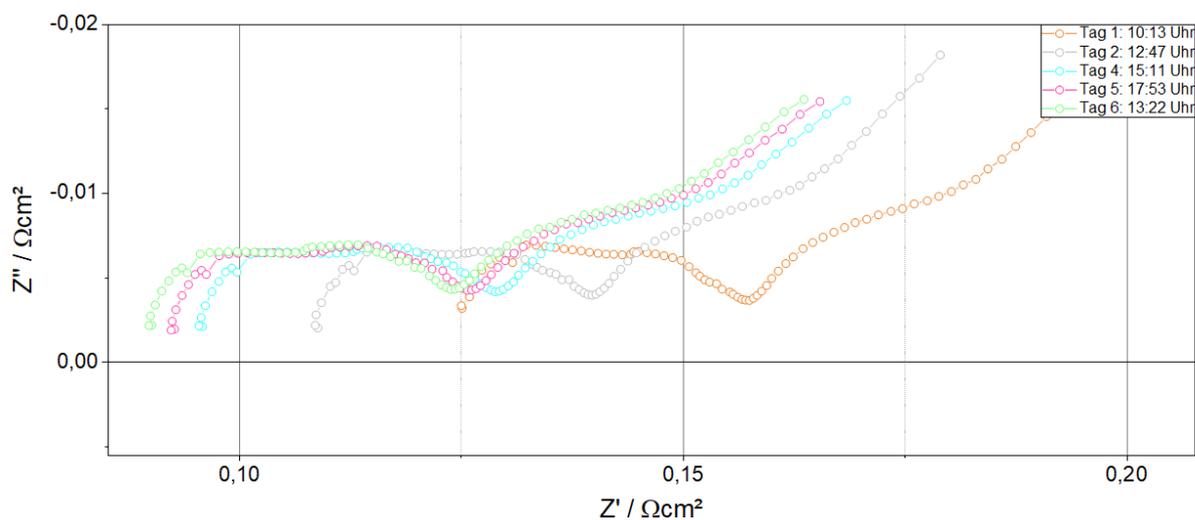


Abbildung 4-9: EIS-Messungen von Zelle S030 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

Nach Abschluss der Zelltests wurde die Zelle ausgebaut, im Lichtmikroskop untersucht und gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.7 ein REM-Schliff angefertigt.

4.3.2.1 REM-Aufnahmen

In Abbildung 4-10 ist die Zelle S030 im REM dargestellt, wobei im Vergleich zur Zelle S029 auch die Schicht des Stromsammlers zu erkennen ist. Der dunkle Bereich oberhalb (a) bzw. unterhalb (b) der LNF64-Stromsammlerschicht stellt das Epoxidharz dar.

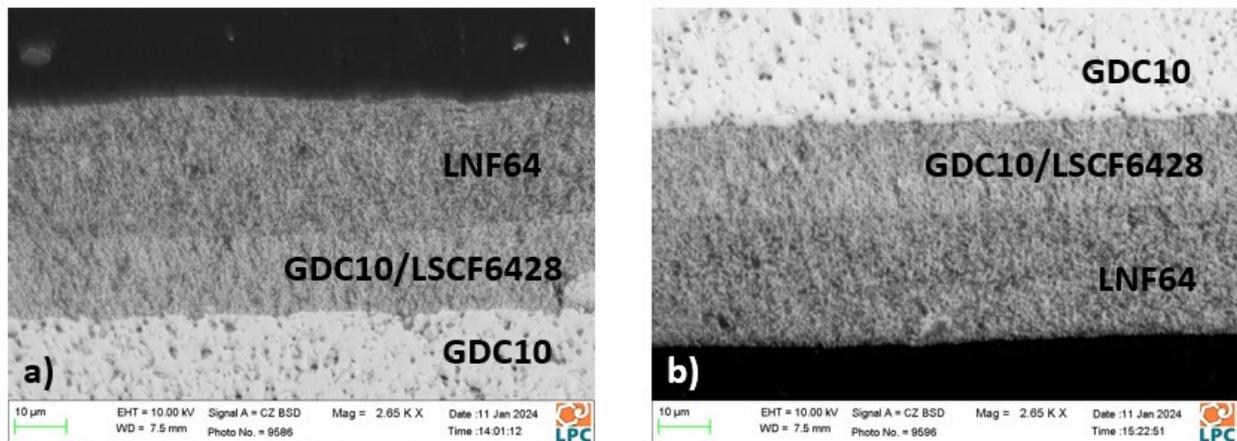


Abbildung 4-10: Zelle S030 mit (a) Oberseite, (b) Unterseite.

Wie bei Zelle S029 sind auch hier rundliche GDC10-Agglomerate zu erkennen (Abbildung 4-11a und c). Zusätzlich sind Löcher in der Aktivschicht zu sehen. Auffällig ist, dass die Stromsammel-Schicht eine sehr feine Mikrostruktur aufweist, obwohl ungemahlene LNF64-Pulver mit einem d_{50} von 6,7 µm verwendet wurde. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die LNF64-Pulverpartikel Agglomerate deutlich kleinerer Primärpartikel sind (siehe Abbildung 4-4) und diese Feinstruktur auch während dem Sintern erhalten bleibt.

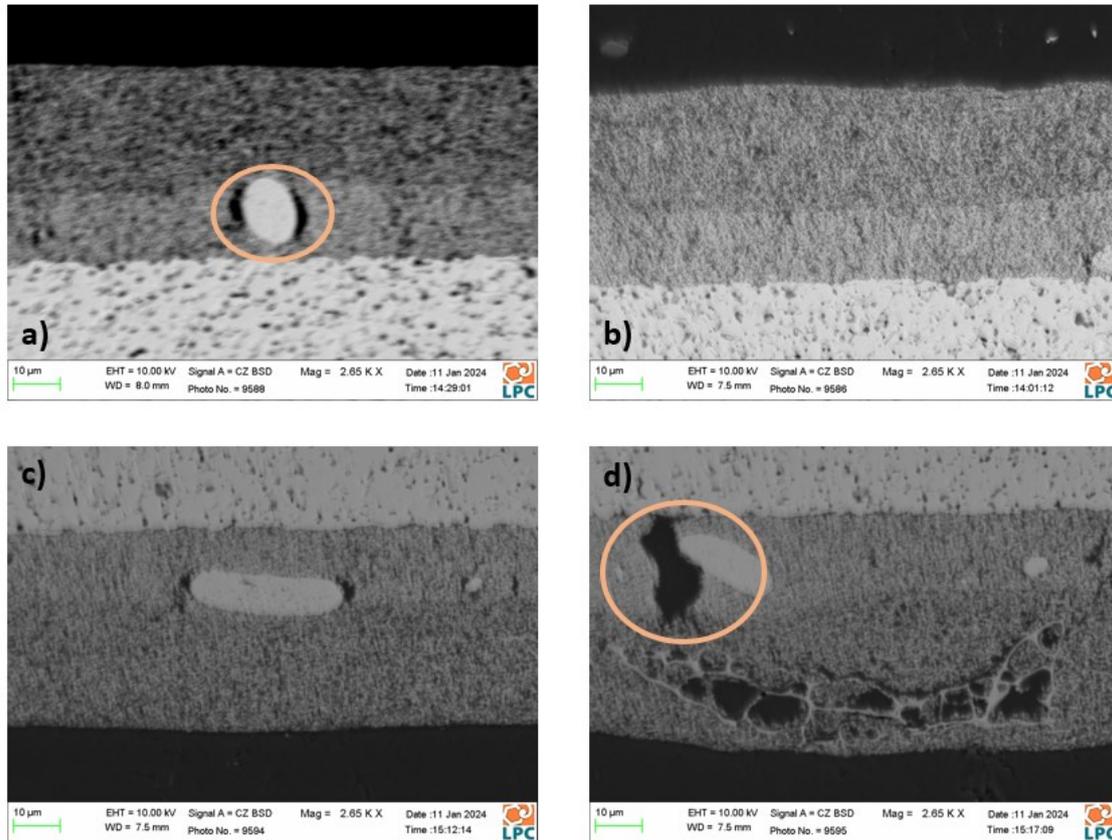


Abbildung 4-11: (a, b) Oberseite, (c, d) Unterseite der Zelle S030.

Abbildung 4-12 zeigt die Stromsammler-Schicht in der Aufsicht, auch hier ist die äußerst feine Mikrostruktur gut zu erkennen.

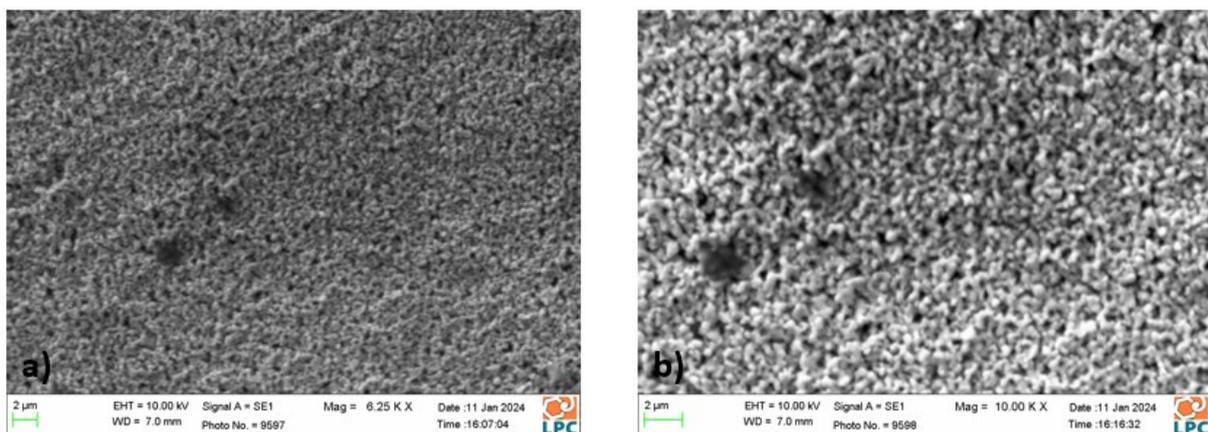


Abbildung 4-12: LNF64-Stromsammlerschicht von Zelle S030 in der Aufsicht.

4.3.3 Symmetrische Zelle mit Stromsammler – separat gesintert (S031)

Für die Herstellung von Zelle S031 wurde der GDC10-Elektrolyt #2 verwendet und beidseitig mit einer Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 60 m% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-4) bedruckt. Anschließend wurde die Zelle mit dem in Tabelle 3-7 angegebenen

Temperaturprogramm gesintert. Danach wurde auf beide Seiten eine Stromsammel-Schicht aus LNF64 (siehe Tabelle 3-6) aufgedruckt, mit dem in Tabelle 3-7 festgehaltenen Temperaturprogramm gesintert und gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.5 im ProboStat untersucht. Die Zellkonfiguration lautet wie folgt:

Au-Netz|LNF64|LSCF6428/GDC10-50:50|GDC10|LSCF6428/GDC10-50:50|LNF64|Au-Netz

Die Zelle wurde im ProboStat bei einem Fluss von 23 ml/min 20% O₂/Ar getestet. Über einen Zeitraum von einer Woche wurden mehrere Messungen durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Dabei zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme des R_s von Tag zu Tag, wobei der Unterschied zwischen Tag 1 und Tag 7 ähnlich wie bei Zelle S030 ist. Die Elektrodenperformance der Zellen S030 und S031 ist deutlich besser als bei Zelle S029 (kein Stromsammel).

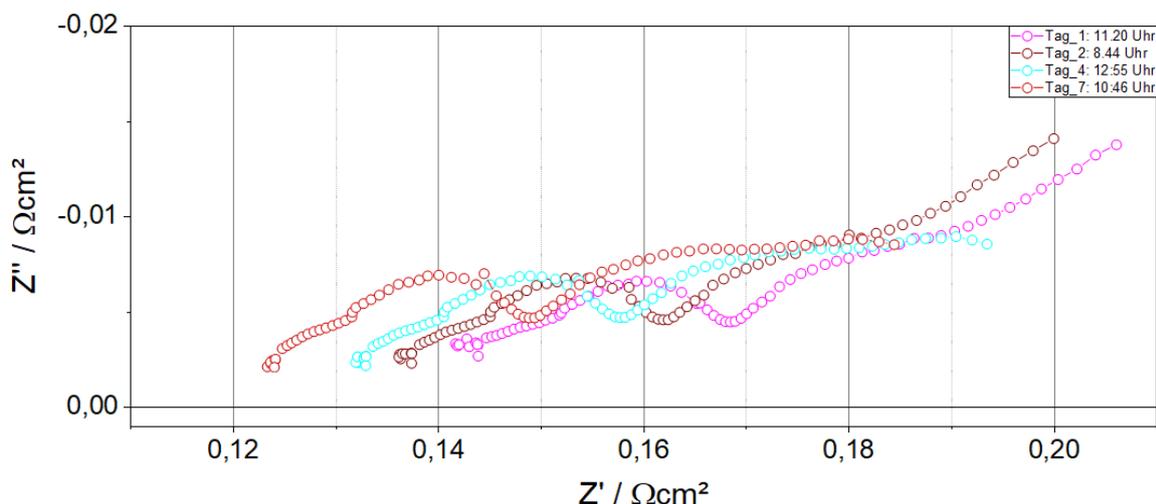


Abbildung 4-13: EIS-Messungen von Zelle S031 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

Nach Abschluss aller Messungen wurde die Zelle ausgebaut und im Lichtmikroskop untersucht. Danach wurde von der Zelle gemäß den Anweisungen in Kapitel 3.7 ein REM-Schliff präpariert.

4.3.3.1 REM-Aufnahmen

In Abbildung 4-14 ist ein Querschnitt der Zelle S031 im REM abgebildet, wobei die Aktiv- und Stromsammel-Schichten im Materialkontrast der Rückstreubilder klar unterschieden werden können. Der dunkle Bereich oberhalb (a) bzw. unterhalb (b) der Stromsammel-Schicht stellt das Epoxidharz dar. Dabei ist zu erkennen, dass durch die separate Sinterung der Aktiv- und Stromsammel-Schichten im Vergleich zu den gesinterten Stromsammel-Schichten der vorherigen Zellen kein Unterschied in der Schichtdicke zu erkennen ist.

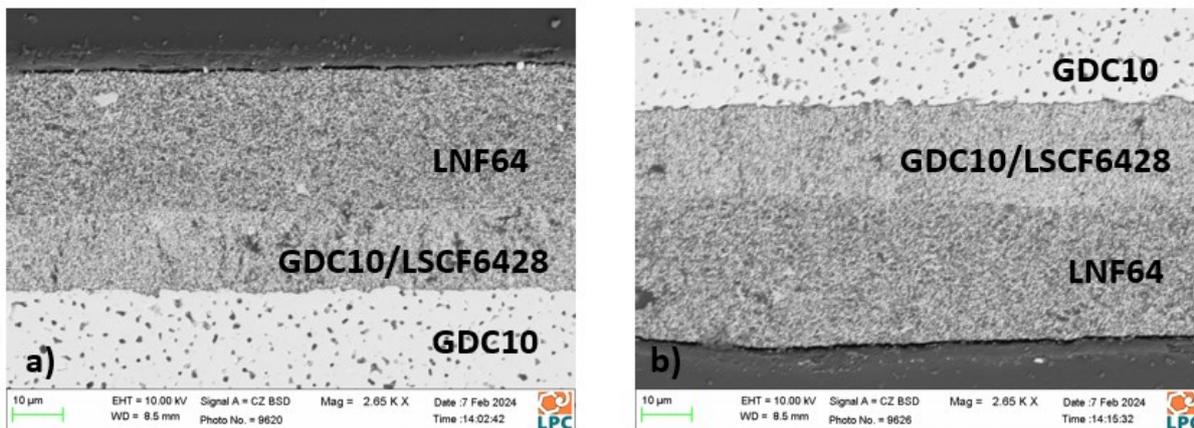


Abbildung 4-14: Zelle S031: (a) Oberseite, (b) Unterseite.

Bei Zelle S031 sind in den Aktivschichten weniger GDC10-Agglomerate zu erkennen als bei den Zellen S029 und S030.

Ein Übersichtsbild der Zelle ist in Abbildung 4-15a dargestellt. An einigen Stellen weist die Aktivschicht Lücken auf. Da die Stromsammler-Schicht nach dem Sintern der Aktivschicht aufgedruckt wurde, entstehen an diesen Stellen Vertiefungen, wie in Abbildung 4-15b gezeigt. Abbildung 4-15c zeigt den Rand der Stromsammler-Schicht auf der Unterseite der Zelle. Wie zu erkennen ist, wurde der Stromsammler nicht perfekt ausgerichtet auf die Aktivschicht aufgedruckt, der Versatz beträgt jedoch weniger als 100 µm.

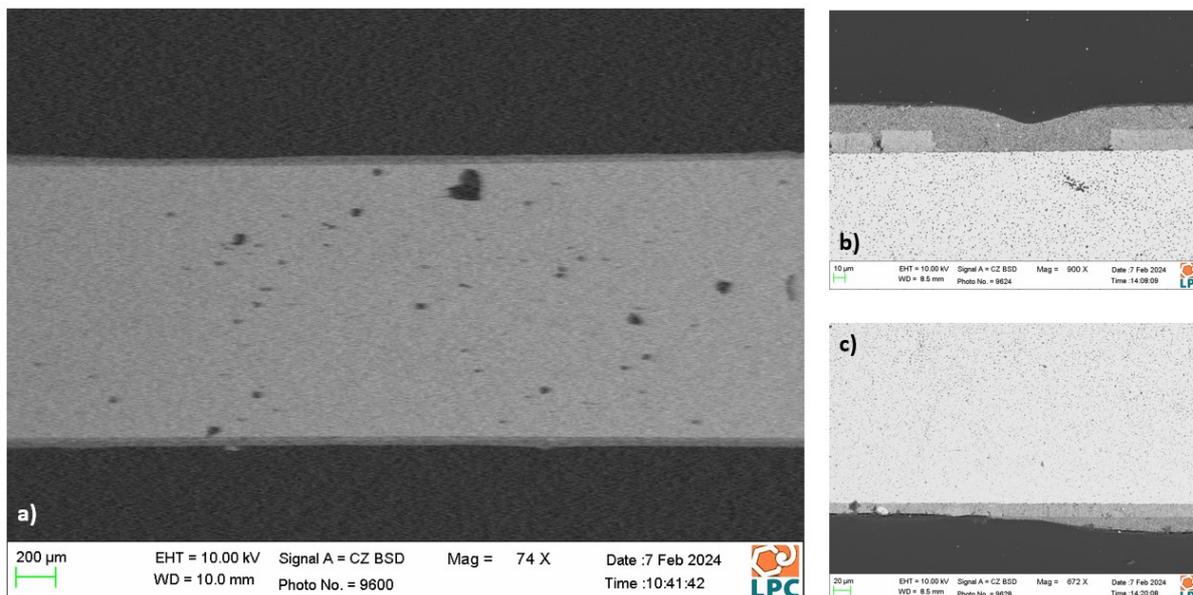


Abbildung 4-15: (a) Querschnitt, (b) Oberseite, (c) Unterseite der Zelle S031.

Abbildung 4-16 zeigt die Stromsammler-Schicht in der Aufsicht. Wie bei Zelle S030 ist auch hier die feine Mikrostruktur trotz der deutlich größeren Korngröße des verwendeten LNF64-Pulvers ($d_{50} = 6,7 \mu\text{m}$) gut zu erkennen.

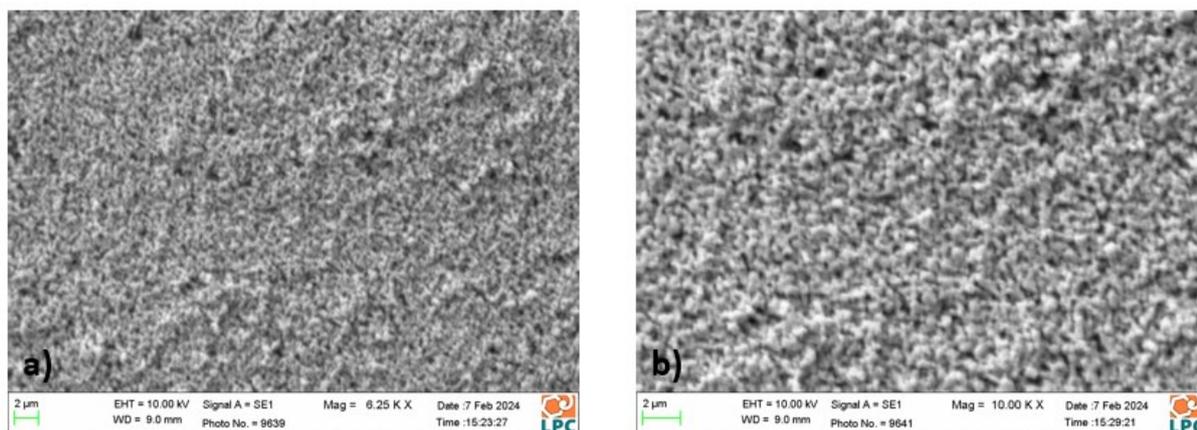


Abbildung 4-16: LNF64-Stromsammlerschicht von Zelle S031 in der Aufsicht.

4.3.4 Symmetrische Zelle mit Stromsammler – teil-gesintert (S032)

Für die Herstellung von Zelle S032 wurde der GDC10-Elektrolyt #3 verwendet, beidseitig mit einer Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 60 m% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-4) bedruckt und mit dem in Tabelle 3-7 angegebenen Temperaturprogramm gesintert. Anschließend wurde eine Stromsammler-Schicht auf beide Seiten aufgedruckt und getrocknet, aber nicht gesintert. Die Zelle wurde gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.5 im ProboStat vermessen. Die Zellkonfiguration lautet wie folgt:

Au-Netz|LNF64|LSCF6428/GDC10-50:50|GDC10|LSCF6428/GDC10-50:50|LNF64|Au-Netz

Bei den Zelltests wurde im ProboStat ein Fluss von 23 ml/min 20% O₂/Ar eingestellt. Die Messungen wurden über einen Zeitraum von mehreren Tagen hinweg durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Dabei zeigt sich eine kontinuierliche Verringerung des R_s von Tag zu Tag, wobei die Abnahme zwischen Tag 1 und Tag 6 geringer ist als bei Zelle S029 ohne Stromsammler-Schicht, jedoch größer als bei den Zellen S030 und S031.

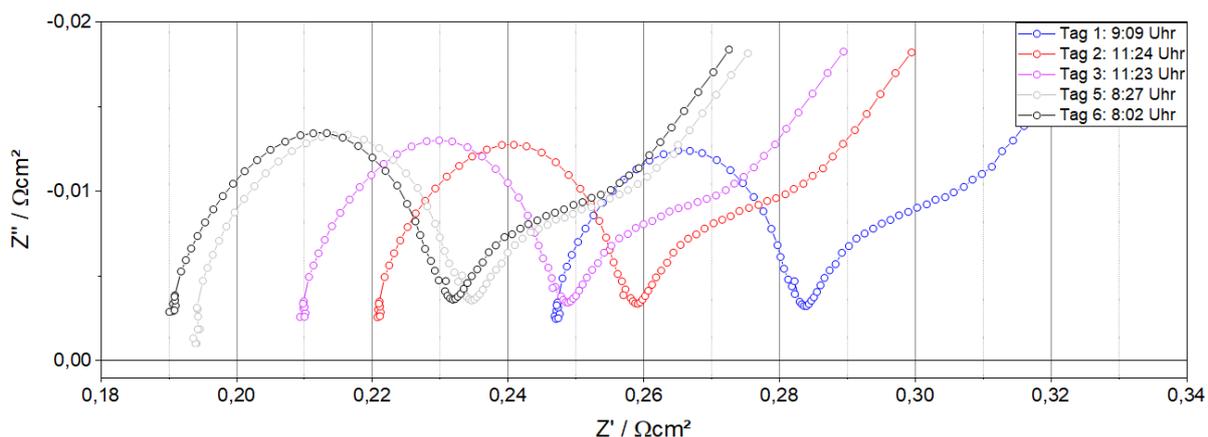


Abbildung 4-17: EIS-Messungen von Zelle S031 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

Nach Abschluss aller Messungen wurde die Zelle ausgebaut und im Lichtmikroskop untersucht. Danach wurde von der Zelle gemäß den Anweisungen in Kapitel 3.7 ein REM-Schliff präpariert.

4.3.4.1 REM-Aufnahmen

In Abbildung 4-18 ist ein Querschnitt der getesteten Zelle S032 im REM dargestellt. Der dunkle Bereich oberhalb (a) bzw. unterhalb (b) der Elektrodenschicht stellt das Epoxidharz dar. Dabei ist zu erkennen, dass die Schicht des Stromsammlers aufgrund des fehlenden Sinterprozesses eine größere Dicke aufweist.

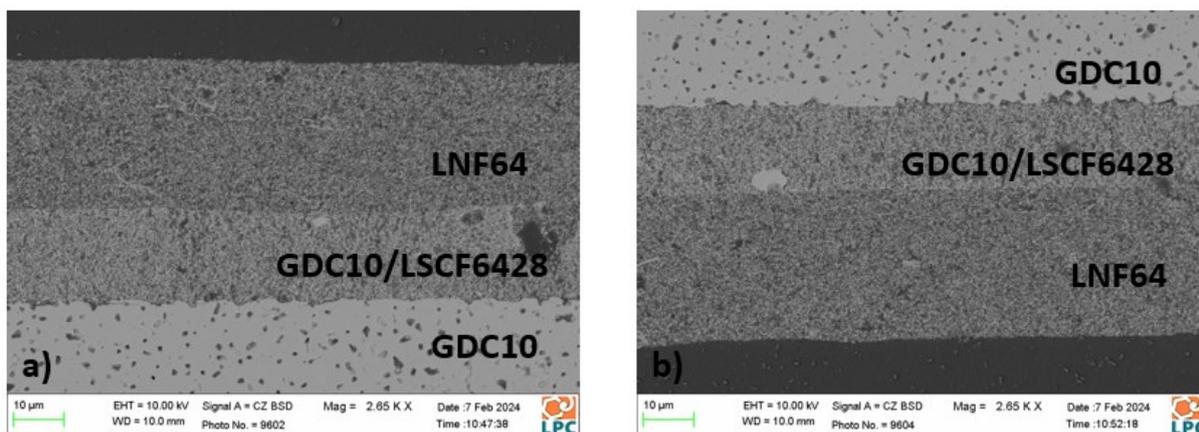


Abbildung 4-18: Zelle S032: (a) Oberseite, (b) Unterseite.

Bei Zelle S032 sind wie bei Zelle S031 weniger GDC10-Agglomerate zu erkennen als bei den anderen beiden Zellen. Ein Übersichtsbild der Zelle ist in Abbildung 4-19 dargestellt. Wie schon bei Zelle S031 sind auch hier Lücken in der Aktivschicht sichtbar, die durch die Stromsammlerschicht ausgefüllt werden.

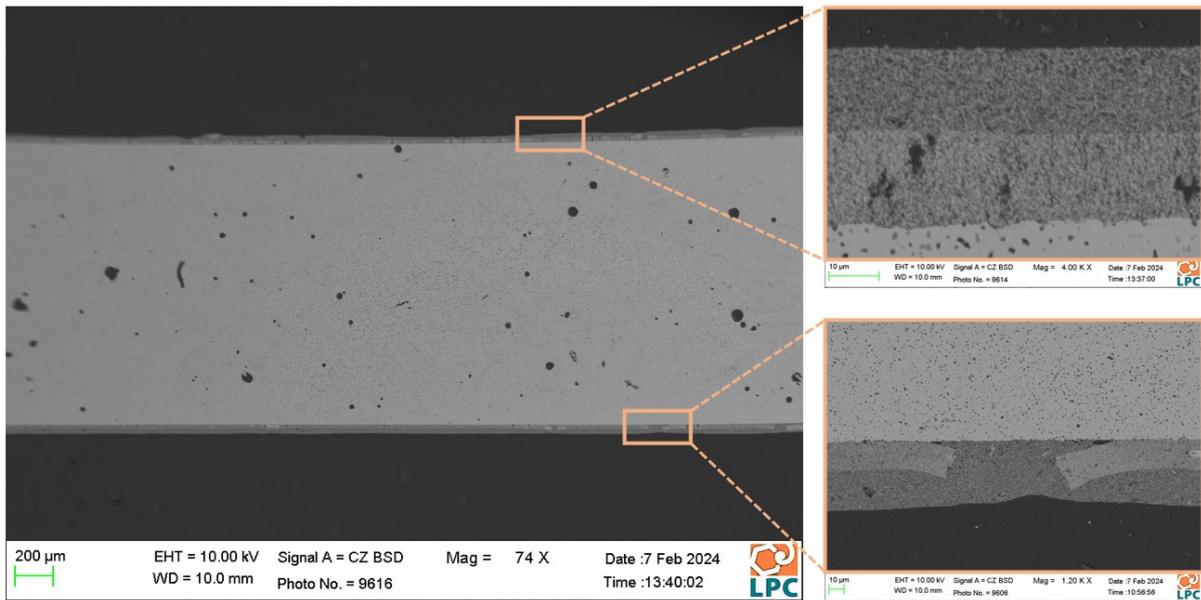


Abbildung 4-19: Querschnitt, Oberseite und Unterseite der Zelle S032.

In Abbildung 4-20 ist die Oberfläche der Stromsammler-Schicht in zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Schicht des Stromsammlers bei Zelle S032 im Vergleich zu Zelle S031 und Zelle S030 deutlich dichter aussieht.

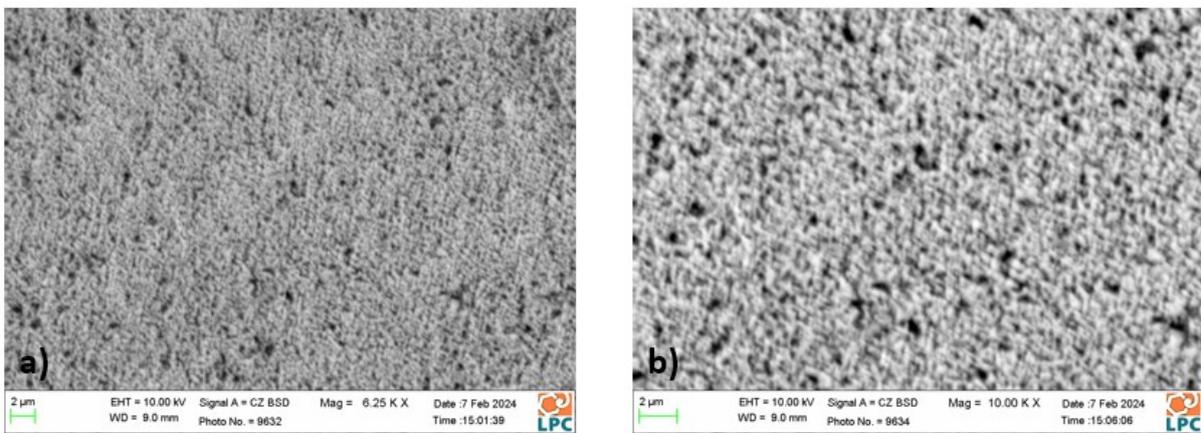


Abbildung 4-20: Ungesinterte LNF64-Stromsammlerschicht von Zelle S032 in der Aufsicht.

In Abbildung 4-21 sind der Elektrolyt und die ungesinterte Stromsammler-Schicht dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Elektrolytschicht wie erwartet gleich wie bei den anderen Zellen aussieht. Jedoch weist der Stromsammler aufgrund der fehlenden Sinterung und des damit verbundenen Nachsinterns im ProboStat einen Abdruck der Goldelektrode auf.

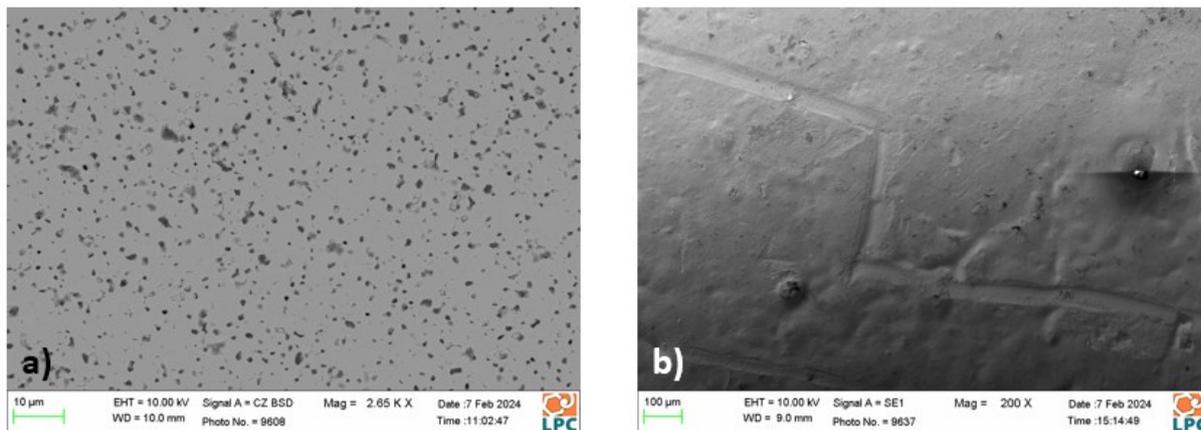


Abbildung 4-21: (a) GDC-Elektrolyt, (b) LNF-Schicht von Zelle S032.

4.3.5 Vergleich der symmetrischen Zellen

Die individuellen Schichtdicken wurden unter Verwendung der Bildanalysesoftware ImageJ [46] aus den REM-Aufnahmen bestimmt (Tabelle 4-7). Die angegebenen Werte repräsentieren Mittelwerte über den gesamten Querschnitt.

Auffällig ist, dass die zuerst gedruckten Aktivschichten etwas dünner sind. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Dicke der zuerst gedruckten Schicht beim Bedrucken der weiteren Schichten verringert wird.

Tabelle 4-7: Aus den REM-Bildern bestimmte Schichtdicken. Die hochgestellten Ziffern bei den Dickenangaben geben die Reihenfolge der Bedruckung an.

Dicken	Aktivschicht Oberseite µm	Stromsammler Oberseite µm	Aktivschicht Unterseite µm	Stromsammler Unterseite µm	Elektrolyt mm
S029	18 ²	–	17 ¹	–	1,417
S030	15 ¹	26 ⁴	17 ²	25 ³	1,685
S031	15 ¹	28 ⁴	18 ²	28 ³	1,381
S032	18 ²	29 ³	17 ¹	29 ⁴	1,329

Aus den Ergebnissen der Impedanzanalyse folgt, dass Zelle S030 (Aktivschicht mit Stromsammler – co-gesintert) die beste Elektrodenperformance besitzt. Daher wurde diese Kombination aus Aktiv- und Stromsammler-Schicht für die Herstellung von Vollzellen verwendet.

4.4 Vollzellen

Für die Herstellung der beiden Vollzellen wurden anodengestützte Zellsubstrate ohne Lufterlektrode der Firma Elcogen verwendet. Die Zellsubstrate haben einen Durchmesser von 20 mm und bestehen aus einem Ni/YSZ-Substrat, einer Ni/YSZ-Funktionsschicht, einem dünnen YSZ-Elektrolyten und einer dünnen GDC-Barrierschicht.

4.4.1 Vollzelle mit Stromsammler – co-gesintert (C093)

Die Vollzelle C093 wurde mit der Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 50 m% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-5) bedruckt. Nach dem Trocknen im Trockenschrank wurde die Stromsammler-Schicht aus Tabelle 3-6 auf die Aktivschicht aufgedruckt. Danach wurde die Zelle gemäß dem Sinterprogramm in Tabelle 3-7 für 2 h bei 1060°C gesintert, gemäß Kapitel 3.6 in den ProboStat eingebaut und getestet. Die resultierende Konfiguration der Zelle lautet:

Au-Netz|LNF64|LSCF6428/GDC10-50:50|GDC|YSZ|Ni/YSZ(fl)|Ni/YSZ(sup)|Ni-Netz

Nach dem Aufheizen auf 800°C erfolgte die Anodenreduktion unter Zuführen von Ar/H₂-Gemischen auf der Brenngasseite unter schrittweisem Erhöhen des Wasserstoffanteils. Nach Erreichen von reinem Wasserstoff wurde eine OCV von 1,08 V gemessen, was auf eine gute Dichtigkeit der Zelle und der Golddichtung hinweist.

Vor den SOEC-Messungen wurde zunächst eine SOFC-Messung durchgeführt, um eine Vorstellung von der Zellperformance zu erhalten. Zur Versorgung der Zelle wurden Volumenströme von 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Lufterlektroden-Seite und 50 ml/min Wasserstoff auf der Brennstoffelektroden-Seite verwendet. Die I/U-Kennlinien zeigten im SOFC-Betrieb eine bemerkenswerte Konstanz über mehrere Tage, wie in Abbildung 4-22 zu erkennen ist. Im Rahmen der SOEC-Messungen wurden gemäß Kapitel 3.6 die Zusatzheizungen am ProboStat aktiviert und der Heizschlauch des HumiStat auf 150°C erwärmt. Durch diese Maßnahmen wird die Kondensation von Wasserdampf bei der Brenngaszuführung vermieden. Bei den Elektrolysemessungen wurden sowohl eine reine Wasserelektrolyse als auch Co-Elektrolysen bei zwei verschiedenen H₂O:CO₂-Verhältnissen durchgeführt. Die Volumenströme bei diesen Messungen betragen 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Lufterlektroden-Seite, 60 ml/min H₂O:H₂ bzw. H₂O:CO₂:H₂ (50:25:25) und 55 ml/min H₂O:CO₂:H₂ (45:45:10) auf der Brennstoffelektroden-Seite. In allen Fällen wurde dem Elektrolysegas Wasserstoff als Schutzgas beigemischt, um eine Re-Oxidation des Nickels zu verhindern.

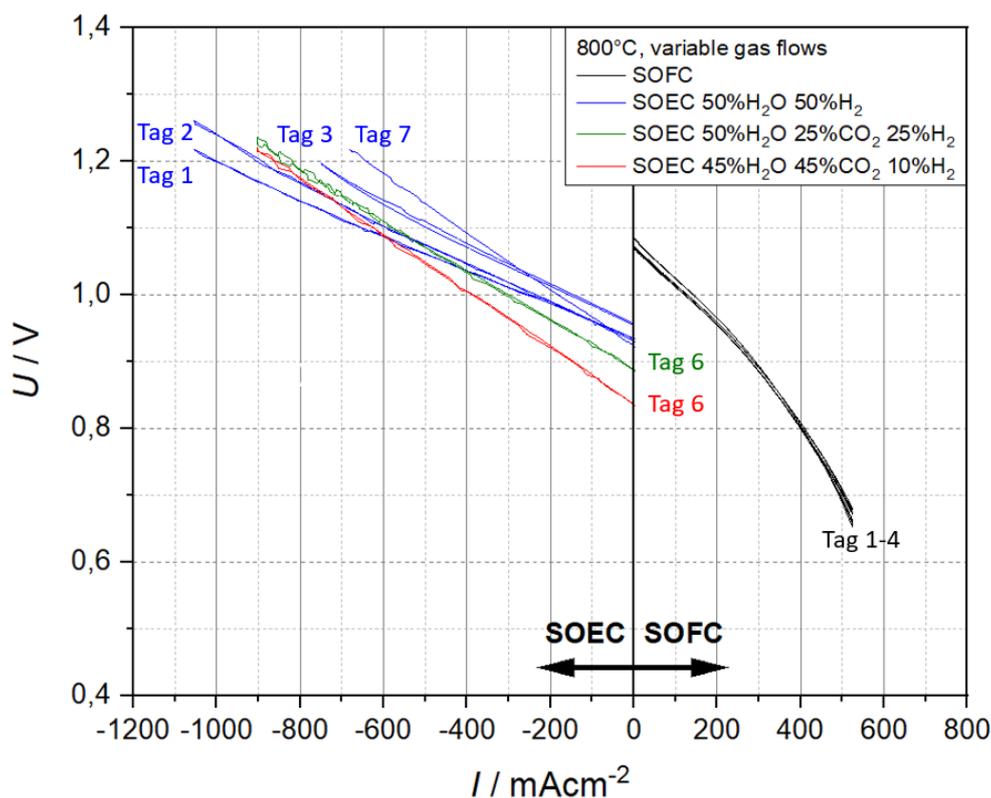


Abbildung 4-22: I/U-Kennlinie von Zelle C093 bei 800°C; Volumenströme SOFC 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 60 ml/min H₂O:H₂ bzw. H₂O:CO₂:H₂ = 50:25:25 und 55ml/min H₂O:CO₂:H₂ = 45:45:10 auf der Brennstoffelektroden-Seite.

An den folgenden Tagen wurde der Gasfluss auf der Luftelektroden-Seite bei den SOFC-Messungen auf seinen maximalen Wert erhöht. Bei vollständigem Aufdrehen des Nadelventils am Rotameter entspricht dies einem Volumenstrom von ca. 400 ml/min (gemessen mit einem ADM Flow Meter der Firma Agilent). Die entsprechenden Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abbildung 4-23 dargestellt. Diese Messungen verliefen in den ersten Tagen recht konstant, bis zum letzten Tag, an dem die OCV auf 1,05 V sank und nur noch eine Stromdichte von ca. 350 mA/cm² bei 0,7 V erreicht wurde.

Die SOEC-Messungen in Abbildung 4-23 wurden bei einem Volumenstrom von 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 100 ml/min auf der Brennstoffelektroden-Seite durchgeführt. Die Zellperformance nahm bei der reinen Wasserelektrolyse von Tag zu Tag ab, besonders am Tag 7 ist ein deutlicher Anstieg des ASR zu beobachten. Hingegen zeigten die grüne Kennlinie einen deutlich steileren Anstieg der Zellspannung als die blauen Kennlinien, ausgenommen Tag 7.

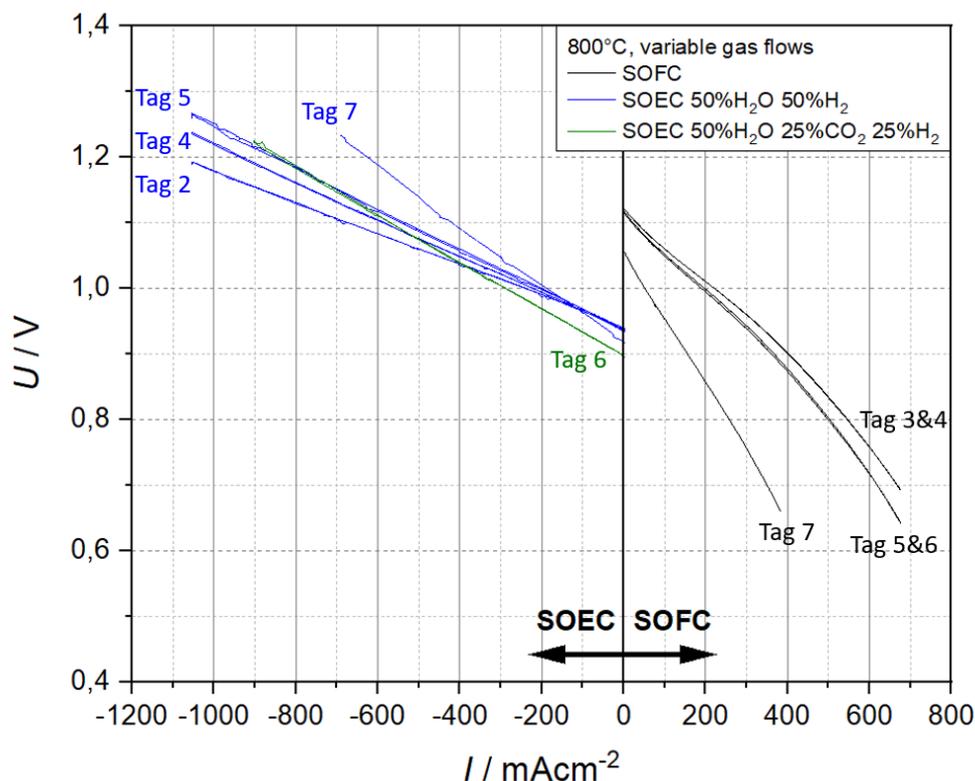


Abbildung 4-23: *I/U-Kennlinie von Zelle C093 bei 800°C; Volumenströme SOFC 400 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 100 ml/min H₂O:H₂ bzw. H₂O:H₂:CO₂ auf der Brennstoffelektroden-Seite.*

Nach Abschluss der Zelltests wurde die Zelle ausgebaut und optisch überprüft. Abbildung 4-24 zeigt die ausgebauten Zelle, bei der keine Beschädigungen oder Delamination festgestellt werden konnten. In Abbildung 4-24b ist die Brennstoffelektroden-Seite nach Entfernen der Golddichtung dargestellt. Der grün gefärbte Ring entspricht unreduziertem Nickeloxid, die durchgehend grüne Verfärbung entlang des gesamten Umfangs weist auf eine ausgezeichnete Dichtung zwischen Goldring und Zelle hin. Wäre hier eine H₂-Leckage vorhanden gewesen, würde dies durch eine Graufärbung sichtbar (Reduktion von NiO zu Ni). Eine H₂-Leckage zwischen Goldring und Stützrohr ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen (siehe Abbildung 3-11).

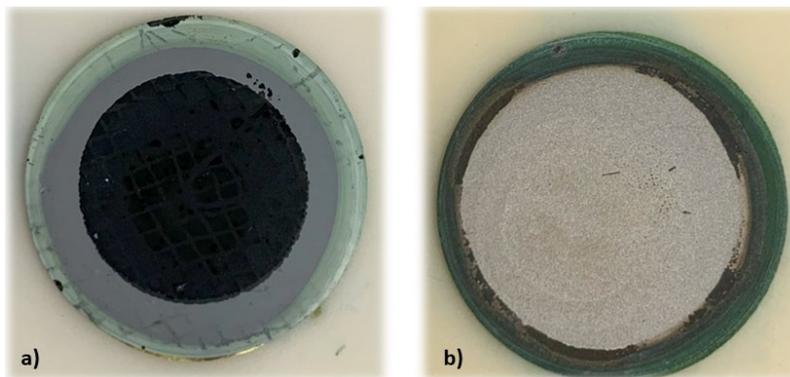


Abbildung 4-24: Zelle C093 nach EIS-Messungen: (a) Luftelektroden-Seite, (b) Brennstoffelektroden-Seite.

Bei der Lufterlektrode war vor allem im äußeren Bereich eine graue Verfärbung zu beobachten. Mögliche Gründe für diese Verfärbung wären eine Ablagerung von Platin ausgehend vom Pt-Netz oder eine Zersetzung des LNF64-Stromsammlers aufgrund einer Sauerstoff-Unterversorgung durch Blockieren der Gasversorgung durch das Pt-Netz und das darauf liegende dreieckförmige Spannelement. Zur weiteren Untersuchung wurde daher eine XRD-Analyse der Lufterlektrode durchgeführt.

4.4.1.1 XRD-Analyse

In Abbildung 4-25 ist das Diffraktogramm der Lufterlektrode der Zelle zu sehen. Es wurden dabei keine Auffälligkeiten festgestellt, insbesondere konnte kein Hinweis auf eine Zersetzung der LNF64-Stromsammlerschicht erhalten werden.

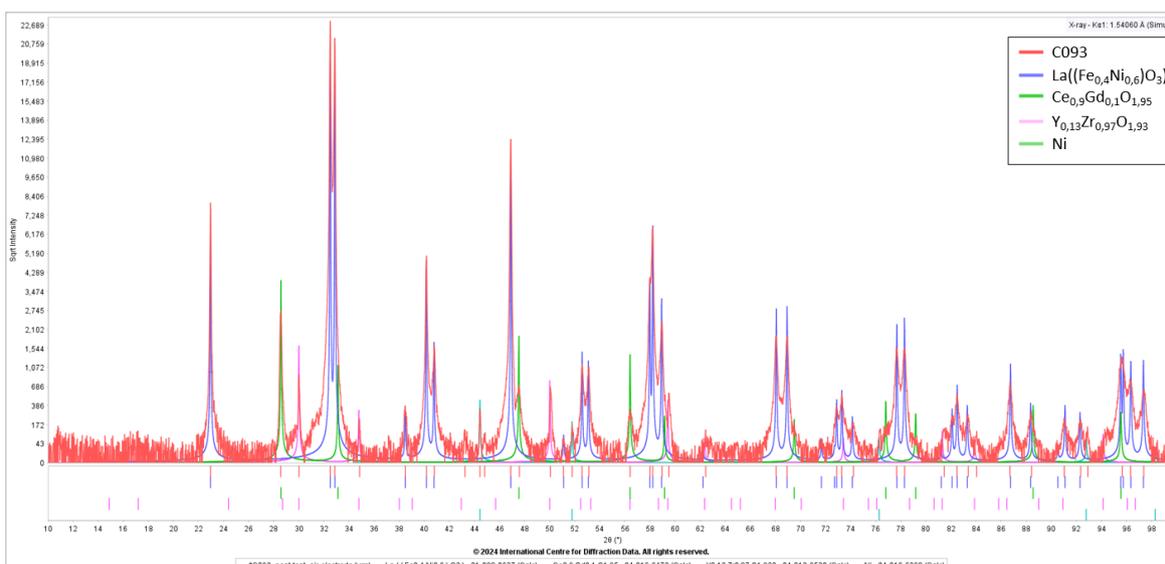


Abbildung 4-25: XRD-Analyse der Lufterlektrodenseite von Zelle C093.

4.4.1.2 REM-Aufnahmen

In Abbildung 4-26 ist ein Querschnitt der Zelle C093 im REM dargestellt. Im Unterschied zu den elektrolytgestützten symmetrischen Zellen fungiert hier die Brenngaselektrode als Stüttschicht und hat daher die größte Schichtdicke. Vor Herstellung der Siebdruckpaste wurde das LSCF6428/GDC10-Kompositpulver im Mörser verrieben, um die bei den symmetrischen Zellen beobachteten GDC10-Agglomerate zu zerstören. Jedoch erwies sich dieses Vorgehen nur als eingeschränkt erfolgreich, da auch hier Agglomerate in der Aktivschicht zu beobachten waren.

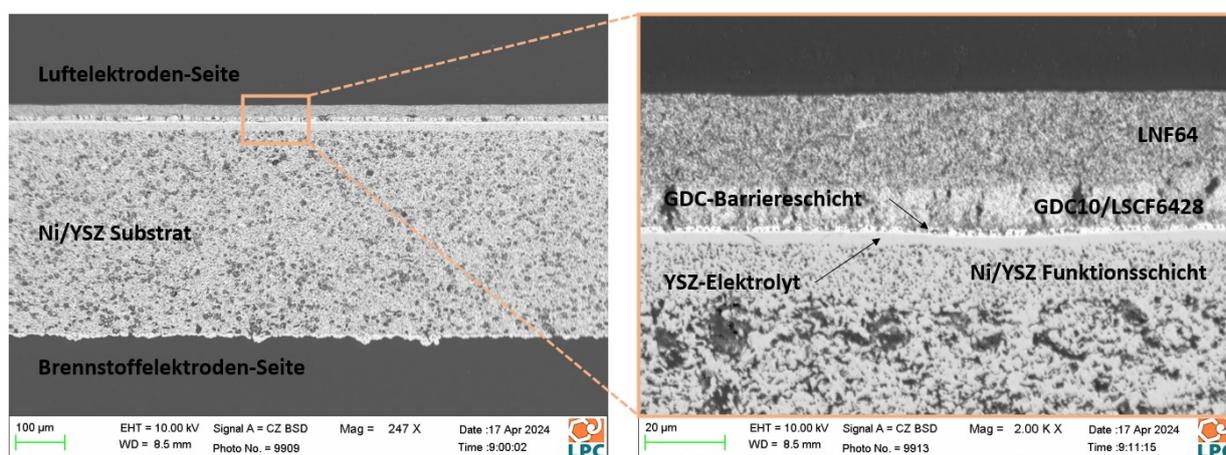


Abbildung 4-26: REM-Aufnahmen von Zelle C093.

4.4.2 Vollzelle mit Stromsammler – separat gesintert (C094)

Vollzelle C094 wurde zunächst mit einer Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 60% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-4) bedruckt und anschließend im Trockenschrank getrocknet. Danach wurde die Stromsammler-Schicht aus Tabelle 3-6 auf die Aktivschicht aufgedruckt und die Zelle gemäß dem Sinterprogramm in Tabelle 3-7 gesintert. Nach dem Sintern war die Luftelektrode allerdings stark delaminiert (Abbildung 4-27) und konnte in dieser Form nicht verwendet werden.

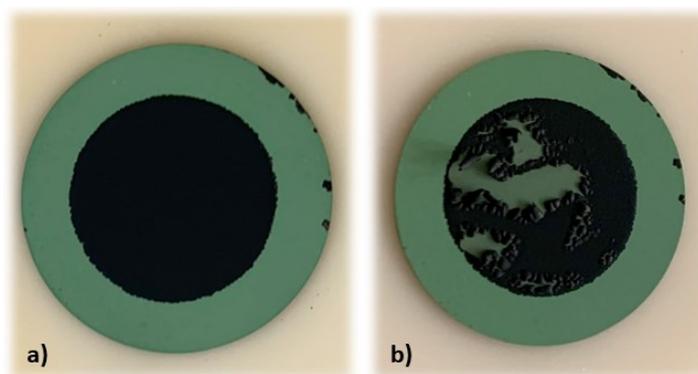


Abbildung 4-27: Zelle C094 (a) vor und (b) nach dem Sintern.

Daher wurde die Elektrode mechanisch mit einer Pinzette entfernt, ohne dabei nach Möglichkeit die GDC-Barrierschicht zu beschädigen. Im Anschluss erfolgte ein erneutes Bedrucken mit der Siebdruckpaste von LSCF6428:GDC10 50:50 m% mit 60% Pulverbeladung (siehe Tabelle 3-4). Nach Trocknung der Schicht wurde die Zelle gemäß dem Programm in Tabelle 3-7 gesintert. Da diese Schicht keine Beschädigungen aufwies, wurde die Stromsammler-Schicht gemäß Tabelle 3-6 auf die Aktivschicht gedruckt und erneut nach demselben Programm wie die Aktivschicht gesintert. Nach Abschluss des Sinterprozesses wurde die Zelle gemäß Kapitel 3.6.1 in den ProboStat eingebaut und getestet. Die resultierende Konfiguration der Zelle lautet:

Au-Netz | LNF64 | LSCF6428/GDC10-50:50 | GDC | YSZ | Ni/YSZ(fl) | Ni/YSZ(sup) | Ni-Netz

Nach der NiO-Reduktion (1 V OCV in reinem H₂) wurde mit der ersten SOFC-Messung begonnen. Die Volumenströme betragen 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Lufterlektroden-Seite und 50 ml/min Wasserstoff auf der Brennstoffelektroden-Seite. Die I/U-Analysen zeigen im SOFC-Betrieb eine deutliche Verschlechterung der Zellperformance über die einzelnen Tage hinweg (Abbildung 4-28). Auch sank die OCV bereits am zweiten Tag auf einen Wert von unter 1 V. Da in der Post-test-Analyse keine Beschädigung der Zelle festgestellt werden konnte, ist ein Problem bei der Zelldichtung die wahrscheinlichste Erklärung.

Im Rahmen der SOEC-Messungen wurde ähnlich wie bei Zelle C093 vorgegangen. Die Volumenströme betragen 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Lufterlektroden-Seite, 60 ml/min H₂O:H₂ bzw. H₂O:CO₂:H₂ (50:25:25) und 55 ml/min H₂O:CO₂:H₂ (45:45:10) auf der Brennstoffelektroden-Seite. Diese Messungen erwiesen sich als deutlich konstanter als im Vergleich zu Zelle C093. Auffällig ist jedoch, dass die roten Kennlinien bei Erhöhung der Stromdichte zunehmend stark schwanken. Dieses Verhalten wird auf die Funktionsweise des HumiStat zurückgeführt. Im Gegensatz dazu bleibt die OCV der einzelnen Tage bei der roten

Kennlinie stabiler, während bei der blauen Kennlinie eine größere Abweichung der OCV von Tag 1 bis Tag 4 festgestellt wurde.

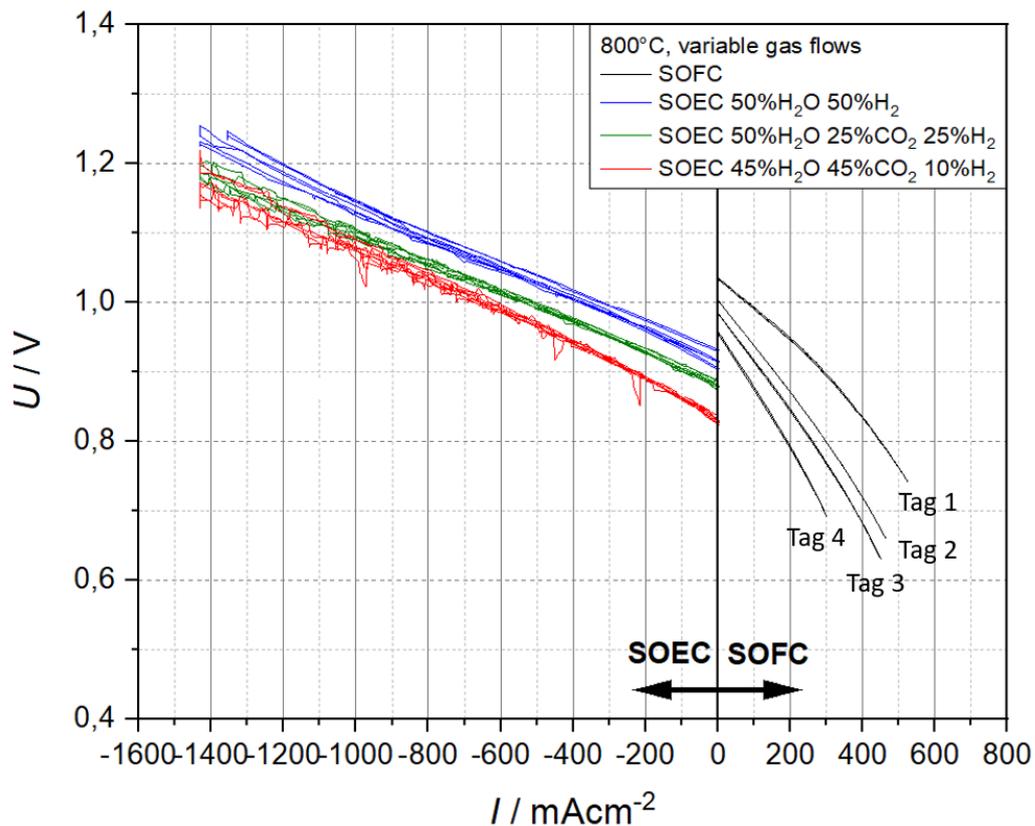


Abbildung 4-28: I/U-Kennlinie von Zelle C094 bei 800°C; Volumenströme SOFC 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 60 ml/min H₂O:H₂ bzw. H₂O:CO₂:H₂ = 50:25:25 und 55ml/min H₂O:CO₂:H₂ = 45:45:10 auf der Brennstoffelektroden-Seite.

In den folgenden Tagen wurden der Gasfluss auf der Luftelektroden-Seite für die SOFC-Messungen, analog zu Zelle C093, auf den Maximalwert gestellt (ca. 400 ml/min 20% O₂/Ar). Die Resultate in Abbildung 4-29 zeigen eine stetige Abnahme der OCV über die Tage hinweg, was auch zu einer geringeren maximalen Stromdichte führte.

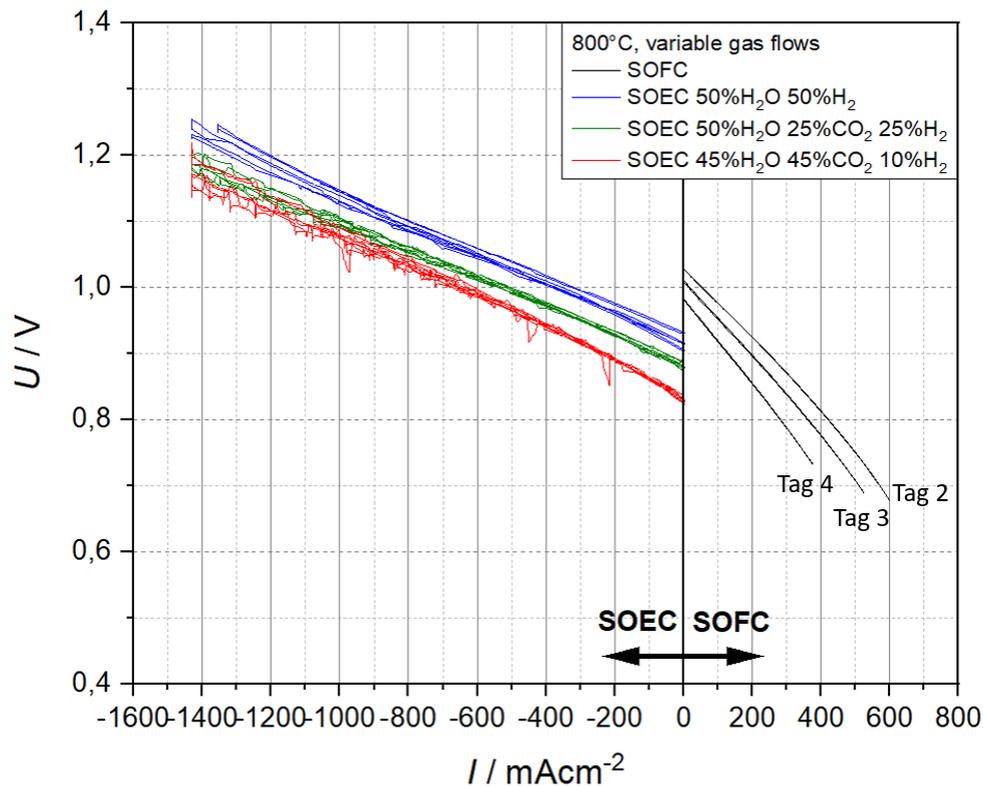


Abbildung 4-29: *I/U-Kennlinie von Zelle C094 bei 800°C; Volumenströme SOFC 400 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 50 ml/min an der Brennstoffelektroden-Seite; SOEC von 62 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 60 ml/min H₂O:H₂ bzw. H₂O:CO₂:H₂ = 50:25:25 und 55ml/min H₂O:CO₂:H₂ = 45:45:10 auf der Brennstoffelektroden-Seite.*

Nach Abschluss der Zelltests wurde die Zelle ausgebaut und optisch überprüft. Abbildung 4-30 zeigt die ausgebaute Zelle, bei der keine Beschädigungen oder Delamination festgestellt werden konnten. In Abbildung 4-30b ist die Brennstoffelektroden-Seite nach Entfernen der Golddichtung dargestellt. Der grün gefärbte Ring enthält unreduziertes Nickeloxid, der lückenlose Verlauf entlang des gesamten Umfangs weist auf eine ausgezeichnete Dichtung zwischen Goldring und Zelle hin. Wäre hier eine H₂-Leckage vorhanden gewesen, würde dies durch eine Graufärbung sichtbar (Reduktion von NiO zu Ni). Eine H₂-Leckage zwischen Goldring und Stützrohr ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen (siehe Abbildung 3-11).

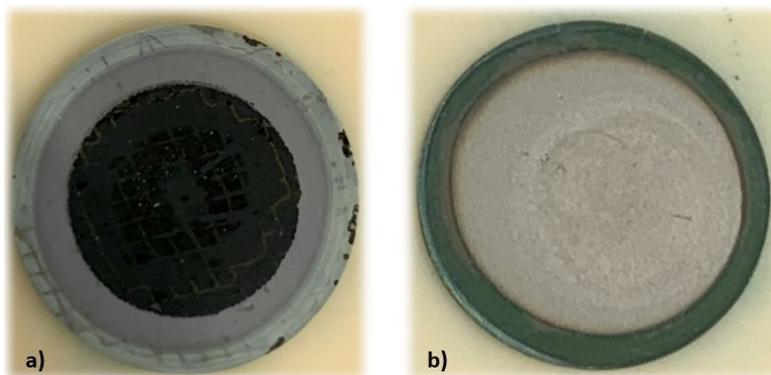


Abbildung 4-30: Zelle C094 nach EIS-Messungen: (a) Luftelektroden-Seite, (b) Brennstoffelektroden-Seite.

4.4.2.1 REM-Aufnahmen

In Abbildung 4-31 ist ein Querschnitt der Zelle C094 im REM dargestellt. Die Schichtdicken der Stromsammeler- und Aktivschicht sind relativ homogen und es sind keine Anzeichen von Delamination zu erkennen. In der Aktivschicht sind Risse, Löcher und GDC10-Agglomerate zu sehen.

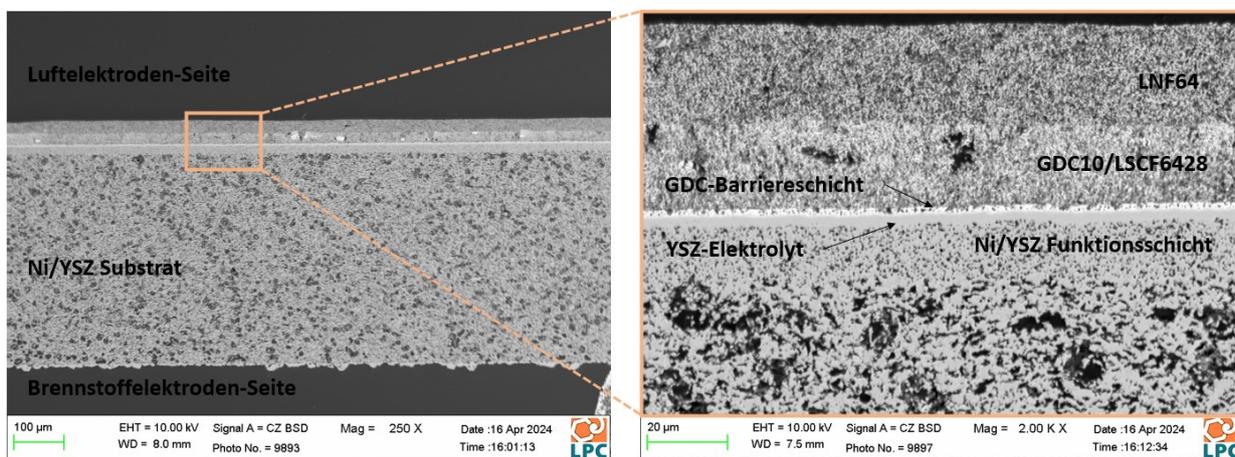


Abbildung 4-31: REM-Aufnahmen von Zelle C094.

4.4.3 Vergleich der Vollzellen

Der Unterschied zwischen beiden Vollzellen liegt in der Pulverbeladung der Paste der Aktivschicht (50 m% bzw. 60 m% LSCF6428:GDC10 50:50 m% bei Zelle C093 bzw. C094) sowie im Co-Sintern bzw. separaten Sintern der Aktivschicht und des Stromsammlers bei Zelle C093 bzw. C094. Daraus ergaben sich erhebliche Unterschiede in den Schichtdicken, wie Tabelle 4-8 zu entnehmen ist.

Tabelle 4-8: Schichtdicken der Luftelektroden der Vollzellen, bestimmt aus REM-Aufnahmen.

Zelle	LNF64 μm	LSCF6428/GDC10 μm	GDC-Barriere μm	YSZ μm	Ni/YSZ (fl) μm
C093	23	10	2	3	12
C094	24	21	2	3	14

Trotz des ähnlichen Aufbaus der beiden Vollzellen wurde vor allem im SOEC-Modus ein deutlicher Unterschied in der Zellperformance festgestellt. So lag die Stromdichte der Zelle C093 bei einer Elektrolysespannung von 1,2 V bei ca. 1000 mA, während bei Zelle C094 die Stromdichte bei 1,2 V ca. 1400 mA betrug. Eine offensichtliche Erklärung hierfür wäre die geringere Schichtdicke der Aktivschicht bei Zelle C093 aufgrund der geringeren Pulverbeladung der Siebdruckpaste (50 m%) gegenüber Zelle C094 (60 m%). Wieso diese eher moderate Verringerung der Pulverbeladung die Dicke der Aktivschicht um mehr als die Hälfte reduziert, ist allerdings unklar. Eine weitere mögliche Erklärung wären die unterschiedlichen Sinterungen der Luftelektrode bei Zelle C093 (Co-Sintern) gegenüber Zelle C094 (Aktivschicht und Stromsammler-Schicht separat gesintert). Dies wird allerdings als eher unwahrscheinlich eingestuft, da die beiden Sinterprozeduren bei den symmetrischen Zellen S030 und S031 nur einen geringen Unterschied in der Elektrodenperformance zu Folge hatten.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war es, die Leistungsunterschiede von Lufterlektroden (LSCF6428:GDC10-Komposit) mit und ohne Stromsammel-Schicht (LNF64) zu untersuchen und zu prüfen, ob durch Optimierung der Lufterlektrode eine Stromdichte von über 1 A/cm^2 bei Vollzellen im Elektrolysebetrieb erreicht werden kann. Dazu wurden zunächst symmetrische Knopfzellen mit unterschiedlichen Lufterlektroden hergestellt und bei 800°C mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Auf Basis der Ergebnisse wurden anschließend zwei Vollzellen hergestellt und im Brennstoff- sowie im Elektrolysemodus getestet, wobei der Schwerpunkt auf dem Elektrolysebetrieb lag.

Die Zelltests wurden gemäß eines standardisierten Testablaufs durchgeführt. Die Leistung der Zellen wurde anhand von Impedanzspektren und Strom-Spannungs-Kennlinien im SOFC- und SOEC-Betrieb bewertet. Anschließend wurden detaillierte Post-test-Analysen im Licht- und Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

Bei der Herstellung von dichten GDC10-Elektrolysubstraten hat sich gezeigt, dass das rein uniaxiale Pressen im Vergleich zum uniaxialen und isostatischen Pressen zwar wie erwartet eine deutlich geringere Gründichte ergibt, der Sinterkörper aber nach dem Sintern eine deutlich höhere Dichte aufweist. Daher können zukünftig Elektrolyt-Pellets mittels uniaxialen Pressen ohne isostatisches Nachverdichten hergestellt werden.

Die Ergebnisse der Tests an symmetrischen Zellen zeigen eindeutig, dass Lufterlektroden mit Stromsammel-Schicht eine bessere Performance erzielt als Elektroden ohne diese Schicht. Darüber hinaus wurde untersucht, ob verschiedene Sinterprozeduren bei Lufterlektroden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Dabei wurde festgestellt, dass ein gemeinsames Sintern (Co-Sintern) der Komposit-Schicht und der Stromsammel-Schicht das beste Ergebnis liefert.

Für beide Vollzellen wurde das angestrebte Ziel einer Stromdichte von mindestens 1 A/cm^2 bei 800°C im Elektrolysebetrieb erreicht. Vor allem im SOFC-Betrieb wurde eine starke Abhängigkeit der Zelleistung vom luftseitigen Gasfluss beobachtet. Dies könnte ein Hinweis auf eine zu geringe Porosität der Stromsammel-Schicht sein, welche den Zutritt des Oxidationsgases zur Aktivschicht der Lufterlektrode behindert. Zukünftig sollten daher Stromsammel mit einer gröberen Mikrostruktur hergestellt und getestet werden, z.B. durch Verwendung von gröberem Pulver bzw. Einsatz von Porenbildnern.

6 LITERATURVERZEICHNIS

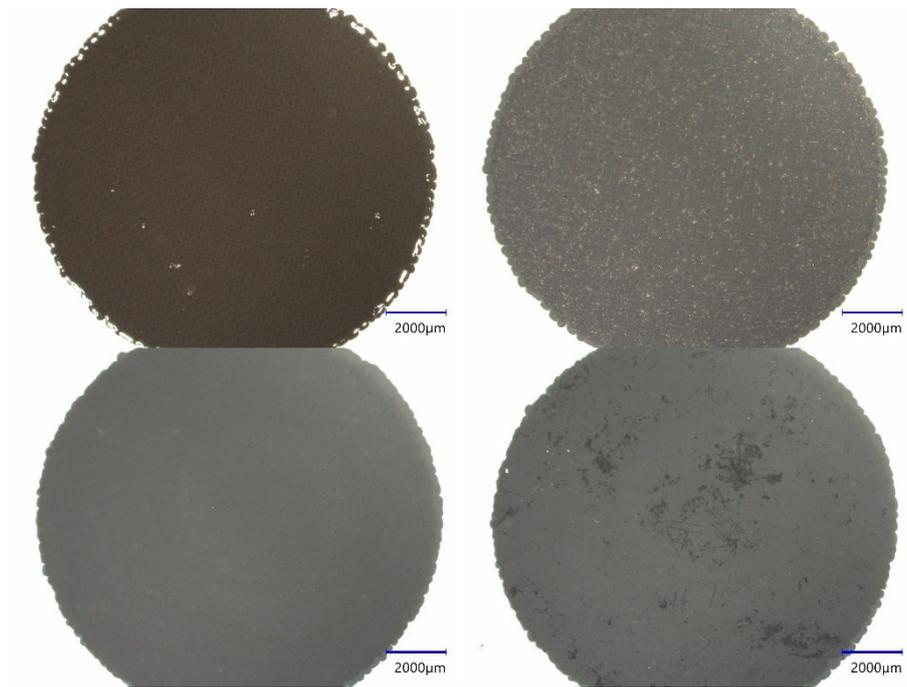
- [1] DRÖGE, Susanne: *Das Pariser Abkommen 2015: Weichenstellung für das Klimaregime*. 2015 (SWP-Studie S 19/2015)
- [2] ZECHMEISTER, Andreas ; ANDERL, Michael ; BARTEL, Andreas ; FREI, Elisabeth ; GUGELE, Bernd ; GÖSSL, Michael: *Klimaschutzbericht 2022*. Wien, 2022 (Report / Umweltbundesamt REP-0816)
- [3] *Umweltbundesamt (2022): 13. Umweltkontrollbericht. Umweltsituation in Österreich*. Umweltbundesamt, Wien. URL <https://www.umweltbundesamt.at/energie/erneuerbare-energie>. – Aktualisierungsdatum: 2024-03-22 – Überprüfungsdatum 2024-03-22
- [4] AUSFELDER, Florian ; KUNDLER, Isabel: *Wasserstoff im Energiesystem der Zukunft*. In: *CITplus* 26 (2023), Nr. 6, S. 16–19
- [5] EDWARDS, P. P. ; KUZNETSOV, V. L. ; DAVID, W.I.F. ; BRANDON, N. P.: *Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future*. In: *Energy Policy* 36 (2008), Nr. 12, S. 4356–4362
- [6] SASCHA SAMADI ; STEFAN LECHTENBÖHMER ; MAGDALENA PRANTNER, Arjuna Nebel: *Vollständig auf erneuerbaren Energien basierende Stromversorgung Deutschlands im Jahr 2050 auf Basis in Europa großtechnisch leicht erschließbarer ...*
- [7] RABIA FERROUKHI ; ARINA ANISIE ; EMANUELE BIANCO ; HERIB BLANCO ; FRANCISCO BOSHELL ; XAVIER CASALS ; JINLEI FENG ; CARLOS GUADARRAMA ; DIALA HAWILA ; SEUNGWOO KANG ; ÁLVARO LÓPEZ-PEÑA ; DIVYAM NAGPAL ; BISHAL PARAJULI ; GANDHI PRAGADA ; GAYATHRI PRAKASH ; FARAN RANA ; MICHAEL RENNER ; GONDIA SOKHNA SECK ; EMANUELE TAIBI ; AAKARSHAN VAID ; DOLF GIELEN ; UTE COLLIER ; RICARDO GORINI: *World Energy Transitions Outlook 2022: 1.5°C Pathway*. 2022
- [8] BETT, Andreas W. ; ERLACH, Berit ; GLOTZBACH, Ulrich ; HAUCAP, Justus ; HENNING, Hans-Martin ; KÜHLING, Jürgen ; LAPAC, Anja ; MATTHIES, Ellen ; PITTEL, Karen ; RAGWITZ, Mario ; RENN, Jürgen ; SAUER, Dirk Uwe ; SCHMIDT, Christoph M. ; SPIECKER GENANNT DÖHMANN, Indra ; STAIB, Frithjof ; SEILER, Annika ; STEPHANOS, Cyril ; UMBACH, Eberhard ; WEIDLICH, Anke: *Wenn nicht jetzt, wann dann—wie die Energiewende gelingt (Impuls), Akademienprojekt 'Energiesysteme der Zukunft'(ESYS), 2021*
- [9] SIMON SPATH: *Modellierung einer Power-to-Gas-(to-Power)-Anlage auf Basis einer RSOC mit Epsilon® Professional*. Montanuniversität Leoben. Masterarbeit. 2019
- [10] STERNER, Michael ; STADLER, Ingo: *Energiespeicher : Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin, Heidelberg : Springer Vieweg, 2014

- [11] LEHNER, Markus: *Power-to-Gas : Technology and business models*. Cham, Heidelberg : Springer, 2014 (SpringerLink Bücher)
- [12] GHAIB, Karim: *Das Power-to-Methane-Konzept : Von den Grundlagen zum gesamten System*. Wiesbaden, Heidelberg : Springer Vieweg, 2017 (Essentials)
- [13] SITTE, Werner (Hrsg.); MERKLE, Rotraut (Hrsg.): *High-temperature electrolysis : From fundamentals to applications*. Version: 20230101. Bristol, UK : IOP Publishing, 2023 (IOP ebooks. /2022 collection])
- [14] KAUR, Gurbinder: *Solid Oxide Fuel Cell Components : Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals*. Cham : Springer International Publishing, 2016
- [15] BRANDON, Nigel: *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability : Critical Challenges in Fuel Cells*. Saint Louis : Elsevier Science, 2017
- [16] GEITMANN, Sven: *Wasserstoff & Brennstoffzellen : Die Technik von morgen*. [Neuaufl.]. Kremmen : Hydrogeit-Verl., 2004
- [17] IRVINE, John T.S. (Hrsg.); CONNOR, Paul (Hrsg.): *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures : Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies*. 1st ed. 2013. London : Springer London; Imprint Springer, 2013 (Green Energy and Technology)
- [18] BOCARSLY, Andrew (Hrsg.): *Fuel cells and hydrogen storage*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2011 (Structure and bonding 141)
- [19] LARMINIE, James ; DICKS, Andrew: *Fuel cell systems explained*. 2. Aufl., Nachdruck. Chichester, Weinheim : Wiley, 2009
- [20] SINGHAL, Subhash C. (Hrsg.); KENDALL, Kevin (Hrsg.): *High-temperature solid oxide fuel cells : Fundamentals, design and applications*. Transferred to digital printing. Oxford : Elsevier, 2009
- [21] HANSEN, John Bøggild: *Solid oxide electrolysis--a key enabling technology for sustainable energy scenarios*. In: *Faraday discussions* 182 (2015), S. 9–48
- [22] NI, M. ; LEUNG, M. ; LEUNG, D.: *Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008), Nr. 9, S. 2337–2354
- [23] WANG, Yi ; LI, Wenyuan ; MA, Liang ; LI, Wei ; LIU, Xingbo: *Degradation of solid oxide electrolysis cells: Phenomena, mechanisms, and emerging mitigation strategies—A review*. In: *Journal of Materials Science & Technology* 55 (2020)
- [24] MOUGIN, J.: *8 - Hydrogen production by high-temperature steam electrolysis*. In: SUBRAMANI, Velu; BASILE, Angelo; VEZIROGLU, T. Nejat (Hrsg.): *Compendium of hydrogen*

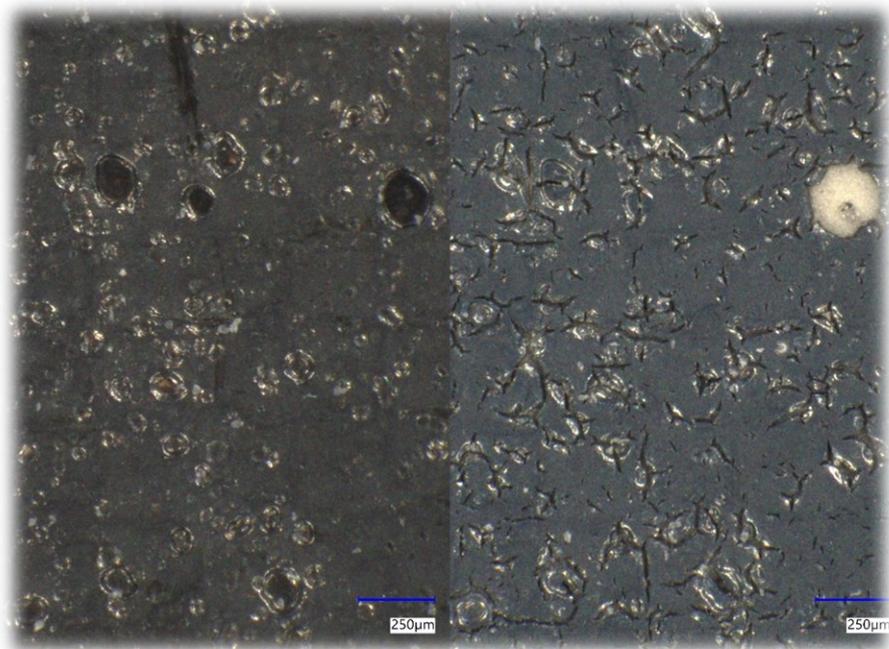
- energy : Volume 1 : hydrogen production and purification*. Amsterdam : Elsevier Science, 2015 (Woodhead Publishing Series in Energy, number 83), S. 225–253
- [25] GODULA-JOPEK, Agata (Hrsg.): *Hydrogen production : By electrolysis*. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2015
- [26] ISHIHARA, Tatsumi ; SAMMES, Nigel M. ; YAMAMOTO, Osamu: *Electrolytes*. In: *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (2003)
- [27] LENSER, Christian ; UDOMSILP, David ; MENZLER, Norbert H. ; HOLTAPPELS, Peter ; FUJISAKI, Takaya ; KWATI, Leonard ; MATSUMOTO, Hiroshige ; SABATO, Antonio Gianfranco ; SMEACETTO, Federico ; CHRYSANTHOU, Andreas ; MOLIN, Sebastian: 9 - Solid oxide fuel and electrolysis cells. In: GUILLON, Olivier (Hrsg.): *Advanced ceramics for energy conversion and storage*. Amsterdam, Kidlington, Oxford, Cambridge, MA : Elsevier, 2020 (Elsevier series on advanced ceramic materials), S. 387–547
- [28] S.C. SINGHAL, K. Kendall (Hrsg.): *High-temperature solid oxide fuel cells : Fundamentals, design, and applicatons*. New York : Elsevier Advanced Technology, 2003
- [29] SHAO, Zongping: *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Materials and Applications*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2016 (Green Chemistry and Sustainable Technology Ser)
- [30] NAKAJO, Arata ; WUILLEMIN, Zacharie ; VAN HERLE, Jan ; FAVRAT, Daniel: *Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells*. In: *Journal of Power Sources* 193 (2009), Nr. 1, S. 203–215
- [31] ZHENG, Yun ; WANG, Jianchen ; YU, Bo ; ZHANG, Wenqiang ; CHEN, Jing ; QIAO, Jinli ; ZHANG, Jiujun: *A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology*. In: *Chemical Society reviews* 46 (2017), Nr. 5
- [32] ZHANG, Xiaomin ; SONG, Yuefeng ; WANG, Guoxiong ; BAO, Xinhe: *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes*. In: *Journal of Energy Chemistry* 26 (2017), Nr. 5, S. 839–853
- [33] VIBHU, Vaibhav ; VINKE, Izaak C. ; EICHEL, Rüdiger-Albert ; BASSAT, Jean-Marc ; HAART, L.G.J. de: *Cobalt Substituted Lanthanide Nickelates (Ln₂Ni_{1-x}Co_xO_{4+δ}, Ln = La, Pr; x = 0, 0.1, 0.2) as High Performance Oxygen Electrodes for Solid Oxide Cells*. In: *ECS Transactions* 91 (2019), Nr. 1, S. 1327–1339
- [34] VIBHU, V. ; VINKE, I. C. ; EICHEL, R.-A. ; BASSAT, J.-M. ; HAART, L.G.J. de: *La₂Ni_{1-x}Co_xO_{4+δ} (x = 0.0, 0.1 and 0.2) based efficient oxygen electrode materials for solid oxide electrolysis cells*. In: *Journal of Power Sources* 444 (2019)

- [35] PAUL JOSEF BINDERBAUER: *Untersuchung von reversiblen Festoxidzellen für die elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung*. Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Physikalische Chemie. Masterarbeit. 2019
- [36] O'HAYRE, Ryan P. ; CHA, Suk-Won ; COLELLA, Whitney G. ; PRINZ, Fritz B.: *Fuel cell fundamentals*. Third edition. Hoboken, New Jersey : Wiley, 2016
- [37] LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE: *Tutorial: Impedanzspektroskopie*. Montanuniversität Leoben. 2023
- [38] NINA HARMS: *Anwendung der lokalen elektrochemischen Impedanzspektroskopie zur Untersuchung von Lithium-Ionen-Elektroden*. Technische Universität Braunschweig. Dissertation. 2020
- [39] XIAO-ZI YUAN ; CHAOJIE SONG ; HAIJIANG WANG ; JIUJUN ZHAN; YUAN, Xiao-Zi (Mitarb.): *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells : Fundamentals and applications*. New York : Springer, 2009
- [40] SCHMIDT, Helmut Karl: *Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden*. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (2001), Nr. 3, S. 176–184
- [41] KLAUS KLAMMINGER: *Installation and Optimisation of a Test Stand Installation and Optimisation of a Test Stand for Solid Oxide Fuel Cells and Solid Oxide Electrolyser Cells*. Montanuniversität Leoben. Masterthesis. 2018
- [42] ANGELA, Jotic: *Standards | FEPA - Federation of European Producers of Abrasives*. In: *FEPA - Federation of European Producers of Abrasives* (2020-04-20)
- [43] KREMER, Bruno P. ; BANNWARTH, Horst: *Einführung in die Laborpraxis : Basiskompetenzen für Laborneulinge*. 4. Aufl. 2018. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2018
- [44] RAFAJA, D.: Röntgendiffraktometrie. In: BIERMANN, Horst; KRÜGER, Lutz (Hrsg.): *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2015, S. 255–298
- [45] BIERMANN, Horst (Hrsg.); KRÜGER, Lutz (Hrsg.): *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Weinheim : Wiley-VCH, 2015
- [46] SCHNEIDER, Caroline A. ; RASBAND, Wayne S. ; ELICEIRI, Kevin W.: *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis*. In: *Nature methods* 9 (2012), Nr. 7

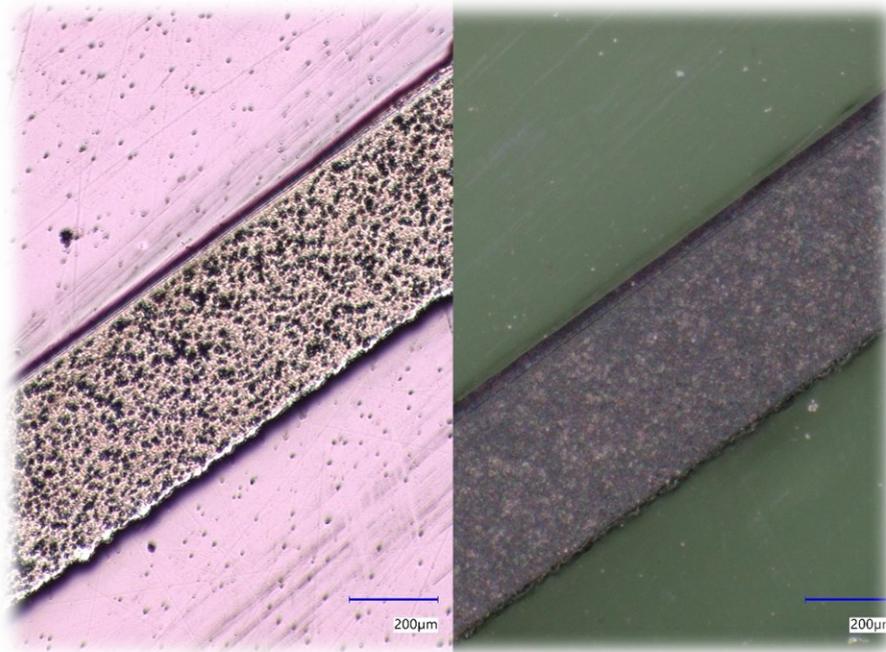
7 ANHANG



Oberseite der symmetrischen Zelle S030 im Lichtmikroskop.



Oberseite der Aktivschicht nach dem Trocknen (links) bzw. nach dem Sintern (rechts) der symmetrischen Zelle S031 im Lichtmikroskop.



REM-Schliff der anodengestützten Vollzelle C094 im Lichtmikroskop.