



Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit

Synthese und Charakterisierung neuartiger
Hochentropie-Seltenerdnickelele als
Luftelektrode für Festoxidzellen

Martin Hatzl, BSc

September 2024



MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

www.unileoben.ac.at

EIDESSTÄTTLICHE 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 05.09.2024

Martin Hatzl

Unterschrift Verfasser/in
Martin Hatzl

KURZFASSUNG

Durch umfangreiche Forschungsaktivitäten im Bereich erneuerbarer Energien sowie den Ausbau der volatilen Erzeugungskapazitäten wird zunehmend die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger der Zukunft in den Fokus gerückt. Um die im Wasserstoff chemisch gebundene Energie sinnvoll zu nutzen, gibt es verschiedene Ansätze. Eine mögliche Technologie stellt die Festoxidzelle dar, welche je nach Stromrichtung sowohl als Brennstoffzelle als auch als Elektrolysezelle betrieben werden kann, und somit den Strom zwischenspeichert.

In dieser Masterarbeit werden Festoxidzellen mit einer Seltenerdnickelatverbindung als aktive Schicht in Luftelektroden untersucht. Weiters wird ein neuer Ansatz für die Präparation der Stromsammler-Schicht mittels eines am Lehrstuhl für Physikalische Chemie zuvor noch nicht verwendeten Porenbildners zur Steigerung der Zellperformance getestet. Hierzu werden symmetrische Zellen sowie eine Vollzelle hergestellt und bei 800°C charakterisiert. Dazu wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie Rasterelektronenmikroskopie von ausgewählten Zellen verwendet. Zusätzlich wird die Röntgenbeugungsanalyse zur Charakterisierung der Kristallstruktur herangezogen.

Die Ergebnisse zeigen klar, dass das Sinterprogramm maßgeblich für die Haftung zwischen Substrat und Siebdruckschicht verantwortlich ist. Luftelektroden mit jeweils einer aktiven und einer Stromsammler-Schicht weisen die beste Zellperformance auf. Außerdem wurden verschiedene Zellkonfigurationen, unterschiedliche Sinterprogramme sowie diverse Stromsammler- und Aktivschichtkonfigurationen getestet. Hierbei wurde festgestellt, dass eine Sintertemperatur von 1200°C in Kombination mit einem geringen Anteil des Porenbildners die besten Ergebnisse in der Impedanzspektroskopie liefern.

Die Erkenntnisse aus den Versuchen mit den symmetrischen Zellen wurden auf eine anodengestützte Vollzelle übertragen, welche im Brennstoffzellenmodus getestet wurde. Zukünftig soll das verwendete Seltenerdnickelat weiter untersucht und Ursachen für seine relativ hohen Impedanzwerte gefunden werden. Erste Schritte wurden mit Leitfähigkeitsmessungen des Materials der aktiven Schicht umgesetzt, welche zeigen, dass die Performance jedenfalls nicht durch eine zu geringe Leitfähigkeit limitiert wird. Weitere Maßnahmen könnten eine Testreihe mit Variationen der Sinterparameter und detaillierte Untersuchungen der Mikrostruktur bzw. der Grenzschicht zum Elektrolyten sein.

ABSTRACT

Extensive research activities in the field of renewable energies and the expansion of volatile generation capacities are increasingly focusing on the use of hydrogen as the energy carrier of the future. There are various approaches to utilizing the chemically bound energy of hydrogen. One possible 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, thus temporarily storing the electricity.

In this master thesis, solid oxide cells with a rare earth nickelate compound as active layer in air electrodes are investigated. Furthermore, a new approach for the preparation of the current collector layer using a pore-forming agent, which has not previously been used at the Chair of Physical Chemistry, is tested to increase the cell performance. For this purpose, symmetrical cells and a full cell are prepared and characterized at 800°C. Electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy of selected cells are used for this purpose. In addition, X-ray diffraction analysis is used to characterize the crystal structure.

The results clearly show that the sintering program is largely responsible for the adhesion between the substrate and the screen printing layer. Air electrodes with one active and one current collector layer show the best cell performance. In addition, various cell configurations, different sintering programs as well as various current collector and active layer configurations were tested. It was found that a sintering temperature of 1200°C and a low proportion of the pore former delivered the best results in impedance spectroscopy.

The findings from the tests with the symmetrical cells were transferred to an anode-supported full cell, which was tested in fuel cell mode. In future, the used rare earth nickelate is investigated further and causes for its relatively high impedance values will have to be found. The first steps were implemented with conductivity measurements of the material of the active layer, which showed that the performance is not limited by too low conductivity. Further measures could include a series of tests with variations in the sintering parameters and detailed investigations of the microstructure and the interface to the electrolyte.

VORWORT

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die auf unterschiedlichste Art und Weise zur Vervollständigung und dem Erstellen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich bei meinen Betreuern Frau Assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Edith Bucher, Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Andreas Egger und Herrn Dipl.-Ing. Patrick Pretschuh für die gute Zusammenarbeit und das laufend, konstruktive Feedback bedanken. Danke an Edith, an Andreas und an Patrick.

Weiters möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Patrick Pretschuh für seine hilfreichen Anregungen im Laufe der Arbeit bedanken. Er konnte mir bei Fragen jeglicher Art immer weiterhelfen und hatte für meine Anliegen immer Zeit. Ebenfalls möchte ich mich für die raschen Korrekturen, sowie für das konstruktive Feedback und für die Verlässlichkeit von Herrn Dipl.-Ing. Pretschuh bedanken.

Besonders möchte ich mich bei meiner Familie und Patrick Schaden bedanken, die mir während meines Studiums, als auch beim Schreiben dieser Arbeit stets mit Rat und Tat zur Seite standen und mich in schwierigen Situationen motivierten und unterstützten.

Abschließend möchte ich mich beim Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben für die gute Zusammenarbeit und die reibungslose Abwicklung bedanken.

Danken möchte ich Herrn Em. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Werner Sitte und Herren Mehmet Aksoy, MSc vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben für die Leitfähigkeitsmessungen an LPNSGCN sowie bei Herrn Dr. Michael S. Elsaesser der Paris-Lodron-Universität Salzburg (PLUS, Abteilung Materialchemie) für die Bereitstellung der Polystyrol-Porenbildner.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Theoretische Hintergründe	3
2.1	Energiewende mithilfe von Energiespeichern	4
2.2	Speicherkonzepte	5
2.2.1	Power-to-Gas.....	5
2.2.2	Power-to-Liquid.....	6
2.2.3	Wasserstoff als Energiespeicher	6
2.2.4	Wasserbedarf und Wasserverfügbarkeit zur Wasserstoffherstellung.....	8
2.2.5	Rolle des Wasserstoffs	8
2.3	Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie	8
3	Grundlagen von Festoxid-Zellen	11
3.1	Geschichte der Brennstoffzelle.....	11
3.2	Funktionsweise der Brennstoffzelle	11
3.3	Übersicht verschiedener Brennstoffzellenarten	13
3.4	Festoxid-Brennstoffzelle	14
3.4.1	Anforderungen	14
3.4.2	Bauformen.....	15
3.4.3	Technische Herausforderungen	15
3.4.4	Reaktionen	16
3.4.5	Elektrolyt	17
3.4.6	Elektroden	18
3.4.7	Thermodynamische Grundlagen.....	19
3.4.8	Polarisationsarten	21
3.4.9	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	22
3.4.10	Zelldesign und wichtige Parameter.....	24
3.4.11	Porenbildner.....	25

4 Experimentelle Arbeiten	27
4.1 Herstellung der Elektrolytsubstrate.....	27
4.2 Synthese von $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{NiO}_{4+\delta}$	28
4.3 Synthese von $(\text{La}_{0.2375}\text{Pr}_{0.2375}\text{Nd}_{0.2375}\text{Sm}_{0.025}\text{Gd}_{0.025}\text{Ca}_{0.2375})_2\text{NiO}_{4+\delta}$	31
4.4 Herstellung von $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ -Pulver.....	33
4.5 Porenbildner	34
4.5.1 Aktivkohle (AK)	34
4.5.2 EH21 – Polystyrol-Kugeln	34
4.6 Herstellung der Siebdruckpasten	35
4.6.1 Mahlen des Pulvers	35
4.6.2 Herstellung des Pastenvehikels.....	35
4.6.3 Siebdruckpaste des Aktivmaterials LPNSGCN	36
4.6.4 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF	37
4.6.5 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF & Aktivkohle (80 m%:20 m%) mit 66 m% Pulverbeladung	37
4.6.6 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF & Polystyrol EH21 (80 m%:20 m%) mit 50 m% Pulverbeladung	38
4.6.7 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF & Polystyrol EH21 (95 m%:5 m%) mit 60 m% Pulverbeladung	38
4.7 Bedrucken der Elektrolytsubstrate.....	39
4.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie von symmetrischen Zellen (EIS-Analyse)...	42
4.8.1 Zelltests mit symmetrischen Zellen.....	42
4.8.2 Versuchsaufbau	44
4.8.3 Durchführung der EIS-Messungen	46
4.9 Zelltests an Vollzellen	47
4.9.1 Prüfstand für Vollzellen.....	47
4.9.2 Versuchsaufbau.....	48
4.9.3 Versuchsdurchführung.....	49
4.10 Probenvorbereitung für REM-Analysen.....	50

4.10.1	Einbetten und Schleifen der Probe	50
4.10.2	Elektrische Kontaktierung	51
4.11	Elektrische Leitfähigkeit von LPNSGCN	52
4.12	Siebdruckpaste Komposit aus LPNSGCN & GDC	53
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Korngrößenverteilung der Pulver	55
5.1.1	LPNSGCN	55
5.1.2	LNF.....	58
5.2	EH21 – Polystyrol-Kugeln.....	59
5.3	Vorversuche	60
5.3.1	Aktive Schicht aus LPNSGN	60
5.3.2	Stromsammler-Schicht aus LNF (80 m%) & AK (20 m%).....	61
5.3.3	Stromsammler-Schicht aus LNF (80 m%) & EH21 (20 m%).....	61
5.4	Symmetrische Zelle bei 1100°C gesintert	62
5.4.1	S033 (1x aktive Schicht).....	62
5.5	Symmetrische Zellen bei 1200°C gesintert.....	64
5.5.1	S034 (1x aktive Schicht & 1x Stromsammler-Schicht)	64
5.6	Symmetrische Zellen – Versuchsreihe bei 1200°C Sintertemperatur	65
5.6.1	S035 (1x aktive Schicht).....	65
5.6.2	S036 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht).....	66
5.6.3	S037 (1x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht).....	69
5.6.4	S038 (2x aktive Schicht).....	71
5.6.5	S039 (2x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht).....	72
5.6.6	S040 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht).....	73
5.6.7	S041 (2x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht).....	77
5.6.8	S042 (2x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht).....	78
5.6.9	Vergleich der symmetrischen Zellen	79
5.7	Vollzelle	80

5.7.1	C096 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht).....	80
5.8	Leitfähigkeitsbestimmung von LPNSGCN	87
5.9	Symmetrische Zelle mit LPNSGCN/GDC Komposit-Elektroden	89
5.9.1	S043 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht).....	89
5.10	Analyse der Zellvorgänge nach Peakfrequenzen	95
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
7	Literaturverzeichnis	99

NOMENKLATUR

Abkürzungen

CA	Zitronensäure (citric acid)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
IPCEI	Important Projects of Common European Interest
MIEC	Mischleiter (mixed ionic and electronic conductor)
PtG	Power-to-Gas
PtL	Power-to-Liquid
PVB	Polyvinylbutyral
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSOCs	Reversible Solide Oxide Cells
SiC	Siliziumcarbid
SOC	Festoxidzelle
SOEC	Festoxid-Elektrolysezelle
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle
TPB	Dreiphasengrenze (triple phase boundary)
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkondioxid

Formelzeichen und Einheiten

A	Fläche [m ²]
ASR	Flächenspezifischer Widerstand [Ω cm ²]
C	Kapazität [F]
E _{th}	Thermoneutrale Spannung [V]
E _{rev}	Reversible Zellspannung [V]
F	Faraday-Konstante [C/mol]
f	Frequenz [Hz]
I	Strom [A]
i	Stromdichte [mA/cm ²]
l	Dicke [m]
L	Induktivität [H]
m	Masse [kg]
m%	Massenanteil [%]
n	Anzahl [-]
OCV	Leerlaufspannung, open circuit voltage [V]
p	Druck [bar]
Q	Reaktionsquotient [-]
R	Widerstand [Ω]
T	Temperatur [°C]
t	Zeit [h]
U	Spannung [V]
Z	Impedanz [Ω]
ΔG_r	Freie Reaktionsenthalpie [J/mol]
ΔH_r	Reaktionsenthalpie [J/mol]
ΔS_r	Reaktionsentropie [J/(mol K)]

θ	Phasenverschiebung [°]
ω	Kreisfrequenz [s^{-1}]
ρ	Dichte [kg/dm^3]
\dot{V}	Volumenstrom [l/s]
π	Pi [-]
σ	Spezifische Leitfähigkeit [S/cm]

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Speicher im Energiesystem [8].	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Wertschöpfungskette [16].	9
Abbildung 3: Planare (a) und tubuläre (b) SOFC [25].	15
Abbildung 4: Schema einer Hochtemperatur-Elektrolysezelle [26].	17
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Spannungs-Stromdichtekennlinie einer SOFC [27].	21
Abbildung 6: Ersatzschaltbild (oben) und zugehöriges Nyquist-Diagramm (unten) [40].	24
Abbildung 7: Uniaxiale Presse (Fa. Specac).	27
Abbildung 8: Synthese von LPNSGN mittels Sol-Gel-Verfahren.	30
Abbildung 9: Vorbereitungen für das Kalzinieren des LPNSGN-Pulvers.	30
Abbildung 10: Verwendete Chemikalien.	32
Abbildung 11: Aktivkohle als Porenbildner.	34
Abbildung 12: Getrocknete Polystyrol-Kugeln EH21.	34
Abbildung 13: Rollbank (Firma Labinco).	35
Abbildung 14: Dreiwalzenstuhl zur Herstellung der Siebdruckpaste.	36
Abbildung 15: Halbautomatische Siebdruckmaschine.	40
Abbildung 16: Karton (a), Zentrierschablone (b), Sieb mit Stahlgewebe (c) und Rakel (d).	40
Abbildung 17: Unterschiedliche Auslösungen der Siebdruckpaste aus dem Sieb [44].	41
Abbildung 18: Probenunterlage und Tiegel zum Sintern der symmetrischen Zelle.	42
Abbildung 19: Links: ProboStat – Pins und Gaseintritt, Rechts: Beschaltungsplan des ProboStat.	43
Abbildung 20: Thermoelement (a), elektrische Leitungen mit Goldnetz (b), Steigleitung aus Quarzglas (c), dreieckförmiges Spannelement mit Spannfedern (d).	44
Abbildung 21: Vierlochkapillare mit Goldnetz.	44
Abbildung 22: Versuchsaufbau für Zelltests.	45
Abbildung 23: Links: Messrechner und Impedanzspektrometer, Rechts: Vertikal-Elektroofen.	45
Abbildung 24: Konfigurationsdialog der Messsoftware WinDeta.	46
Abbildung 25: Links: Goldring-Dichtung auf Stützrohr, Rechts: Nickel-Netz mit Ni-Paste.	47
Abbildung 26: Links: Zellfixierung und Gaszuleitung, Rechts: Sockel mit Pins und Spannfedern.	48
Abbildung 27: ProboStat mit thermischer Isolierung sowie Mess- und Betriebsanschlüssen.	49
Abbildung 28: Symmetrische Zelle nach dem Einbetten.	51

Abbildung 29: Zellpräparat ohne Einbettung für die REM-Analyse.....	52
Abbildung 30: Helium-Pyknometer zur Bestimmung der Dichte von LPNSGCN.	53
Abbildung 31: Korngrößenverteilung des LPNSGCN-Pulvers nach 1 h Mahldauer.	55
Abbildung 32: XRD-Analyse des synthetisierten LPNSGCN-Pulvers nach dem Kalzinieren bei 1200°C.	56
Abbildung 33: Rohpulver von LPNSGCN im REM.	57
Abbildung 34: EDX-Nachweis der Verunreinigungen des kalzinierten LPNSGCN-Pulvers mit Indium.	57
Abbildung 35: Korngrößenverteilung des LNF-Pulvers.	58
Abbildung 36: REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlten LNF-Pulvers (I).	59
Abbildung 37: REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlten LNF-Pulvers (II).	59
Abbildung 38: Ausbrennverhalten des Porenbildners EH21 in der Thermowaage (20% O ₂ /Ar).	60
Abbildung 39: Zellbruchstück mit Stromsammler-Schicht aus LNF & AK gesintert bei 1100°C.	61
Abbildung 40: Zellbruchstück mit Stromsammler-Schicht aus LNF & EH21 gesintert bei 1100°C.	62
Abbildung 41: Impedanzspektrum von Zelle S033 bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	63
Abbildung 42: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zelle S033 nach der Messung.	63
Abbildung 43: Impedanzspektren der Zelle S034 (Dreiecke) im Vergleich mit S033 (Quadrate) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	64
Abbildung 44: Impedanzspektrum von Zelle S035 bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	66
Abbildung 45: Zelle S035 direkt nach dem Sintern (links) und nach der Messung (rechts). ...	66
Abbildung 46: Zelle S036 vor dem Sintervorgang.	67
Abbildung 47: Impedanzspektrum von Zelle S036 (Kreise) im Vergleich mit S035 (Quadrate) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	68
Abbildung 48: Zelle S036 nach der Messung (links) und nach der REM-Analyse (rechts).....	68
Abbildung 49: REM-Aufnahme der Zelle S036.	69
Abbildung 50: Impedanzspektrum von Zelle S037 (Dreiecke) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	70
Abbildung 51: Zelle S037 nach dem Sintern.	70
Abbildung 52: Impedanzspektrum von Zelle S038 (Sterne) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	71

Abbildung 53: Zelle S038 direkt nach dem Sintern (links) und nach der Messung (rechts). ...	72
Abbildung 54: Impedanzspektrum von Zelle S039 (Fünfecke) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	73
Abbildung 55: Zelle S039 direkt nach dem Sintern.	73
Abbildung 56: Impedanzspektrum von Zelle S040 (Sterne) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	74
Abbildung 57: Aufnahmen der Zelle S040 nach der Messung (links) und nach der REM-Analyse (rechts).	74
Abbildung 58: REM-Aufnahme von Zelle S040.	75
Abbildung 59: REM-Aufnahme von Zelle S040 mit Rückstreuelektronen-Detektor.	76
Abbildung 60: Impedanzspektren der Zelle S036 normiert auf Elektrodenfläche, S036 normiert auf den Überlappungsbereich der Elektroden sowie S040 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	77
Abbildung 61: Gebrochene Zelle S041 nach dem Sintervorgang.	78
Abbildung 62: Impedanzspektrum der Zelle S042 (Sterne) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	78
Abbildung 63: Zelle S042 nach der Probenvorbereitung für die REM-Analyse.	79
Abbildung 64: REM-Analyse von Zelle S042.	79
Abbildung 65: Strom/Spannungs-Kurven der Vollzelle C096 bei verschiedenen Temperaturen und maximalen Gasflüssen.	82
Abbildung 66: Impedanzspektren der Vollzelle C096 bei 800°C und verschiedenen Gasflüssen (links Nyquist-Darstellung, rechts Bode-Diagramm des Imaginärteils Z'').	84
Abbildung 67: Impedanzspektren der Vollzelle C096 bei 800°C bei verschiedenen Temperaturen und maximalen Gasflüssen (links Nyquist-Darstellung, rechts Bode-Diagramm des Imaginärteils Z'').	84
Abbildung 68: Ausbau der zerstörten Vollzelle aus dem ProboStaten.	85
Abbildung 69: REM-Aufnahme der Luftelektrode der Vollzelle C096 nach Notabschaltung der H ₂ -Gaszufuhr (aktive Schicht).	86
Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Luftelektrode der Vollzelle C096 nach Notabschaltung der H ₂ -Gaszufuhr (Stromsampler-Schicht).	86
Abbildung 71: Sinterkörper aus LPNSGCN für die Leitfähigkeitsanalyse.	87
Abbildung 72: Elektrische Leitfähigkeit von LPNSGCN, bestimmt in zwei Messapparaturen (Setup1 & Setup2).	88
Abbildung 73: Impedanzspektrum von Zelle S043 (blaue Sterne) im Vergleich mit S040 (rote Sterne) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).	90

Abbildung 74: Zelle S043 nach dem Bedrucken(links) und nach dem Zelltest (Mitte & rechts, beide Seiten). 90

Abbildung 75: REM-Aufnahme der Lufterlektrode von Zelle S043 mit dem Sekundärelektronen-Detektor..... 91

Abbildung 76: REM Aufnahme der Lufterlektrode von Zelle S043 mit dem Rückstreuungselektronen-Detektor..... 92

Abbildung 77: Ergebnisse der EDX-Analyse der aktiven Schicht von Zelle S043. 93

Abbildung 78: Ergebnisse der EDX-Analyse der Stromsammel-Schicht von Zelle S043..... 94

Abbildung 79: Vergleich der Beugungsbilder eines Komposit-Pulvers aus 50 m% LPNSGCN und 50 m% GDC vor (schwarz) und nach (rot) dem Auslagern für 1 h bei 1200°C. .. 95

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Vor- und Nachteile von Brennstoffzellen [20, 22].....	12
Tabelle 2: Vergleich von Brennstoffzellentypen I [23].....	13
Tabelle 3: Vergleich von Brennstoffzellentypen II [23].....	14
Tabelle 4: Sinterprogramm der GDC Elektrolytsubstrate.	28
Tabelle 5: Einwaagen zur Synthese von LPNSGN.....	29
Tabelle 6: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LPNSGN.....	31
Tabelle 7: Einwaagen zur Synthese von LPNSGCN.....	32
Tabelle 8: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LPNSGCN.	33
Tabelle 9: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LNF.....	33
Tabelle 10: Einwaagen für die Herstellung der LPNSGCN-Siebdruckpaste (66 m% Pulverbeladung).....	36
Tabelle 11: Einwaagen für die Herstellung der LNF-Siebdruckpaste (66 m% Pulverbeladung).	37
Tabelle 12: Einwaagen für die Herstellung der Stromsammler-Siebdruckpaste mit LNF & AK (80 m%:20 m%) und 66 m% Pulverbeladung.....	37
Tabelle 13: Einwaagen für die Herstellung der Stromsammler-Siebdruckpaste mit LNF & EH21 (80 m%:20 m%) und 50 m% Pulverbeladung.	38
Tabelle 14: Einwaagen für die Herstellung der Stromsammler-Siebdruckpaste mit LNF & EH21 (95 m%:5 m%) und 60 m% Pulverbeladung.	38
Tabelle 15: Sinterprogramm der Siebdruckschichten bei 1100°C.	41
Tabelle 16: Sinterprogramm der Siebdruckschichten bei 1200°C.	42
Tabelle 17: Gasflüsse im SOFC-Betrieb der Vollzelle.	50
Tabelle 18: Sinterprogramm der LPNSGCN-Tabletten für die Leitfähigkeitsmessung.	52
Tabelle 19: Einwaagen für die Herstellung der Komposit-Siebdruckpaste mit LPNSGCN & GDC (50 m%:50 m%) mit einer Pulverbeladung von 60 m%	54
Tabelle 20: Versuchsreihe mit symmetrischen Zellen.	65
Tabelle 21: Aus REM-Aufnahmen bestimmte Schichtdicken der Elektroden.....	80
Tabelle 22: Betriebsparameter der Impedanzanalysen an Vollzelle C096.	83
Tabelle 23: Dimensionen und Dichte des LPNSGCN-Körpers.	87
Tabelle 24: Fittingparameter und daraus abgeleitete Größen der EIS-Analysen an symmetrischen Zellen.	96

1 EINLEITUNG

Schon im Jahr 1874 erkannte Jules Verne, dass Wasserstoff in der Industrie als Wärmelieferant dienen, in Strom umgewandelt Elektromotoren antreiben und Energie über längere Zeit speichern kann. Er sah schon damals das Wasser als Kohle der Zukunft. [1]

Bis spätestens 2040 hat sich Österreich das Ziel gesetzt klimaneutral zu werden. Um dies zu erreichen, werden Maßnahmen wie zum Beispiel mehr erneuerbare Energieerzeuger notwendig sein. [2]

Die erneuerbaren Energieträger setzen sich aus Sonnenenergie, Wasserkraft, Windkraft, Geothermie, Bioenergie und Meeresenergie zusammen. Für 2030 wird in der gesamten EU das Ziel von 32% erneuerbarer Energieproduktion angestrebt. Weiters soll bis 2030 ebenfalls die Reduktion der Treibhausgase um mehr als die Hälfte erfolgen. Grundsätzlich gilt, je weniger Energie verbraucht wird, desto weniger Energie muss durch erneuerbare Energieträger bereitgestellt werden. [3]

Strom wird aus unterschiedlichen Quellen erzeugt. Dieser wird zur Deckung der Nachfrage sowie der Transportverluste benötigt. Fluktuierende Erzeuger sind hierbei Windkraft sowie Photovoltaikanlagen. Zusätzlich wird das Erdgasnetz zur Stabilisierung des Stromnetzes genutzt. Durch das Ökostromgesetz 2012 und die Investitionsförderung für Photovoltaikanlagen gibt es in diesem Produktionsbereich eine kontinuierliche Steigerung der Einspeisemengen. [3]

Außerdem werden Förderungen durch das Erneuerbaren-Ausbau-Gesetz (EAG) und Investitionszuschüsse für die Wasserstoffherstellung aus erneuerbar gewonnenem Strom in bestimmten Bereichen angestrebt. Die EU fördert Wasserstoffelektrolyseanlagen im Rahmen der IPCEI (Important Projects of Common European Interest). [3]

Einer der größten Vorteile des Wasserstoffs liegt in seinem Potential als Energiespeicher. Nur wenige andere Energieträger können in ausreichenden Mengen über einen saisonalen Zeitraum diese Energiemenge bereithalten. Sie kann direkt genutzt oder umgewandelt werden. Alleine bis zum Jahr 2030 sollen in der EU 430 Milliarden Euro in den Start dieser grünen Zukunftstechnologie investiert werden. [1]

In Kombination mit anderen alternativen Strategien könnte Wasserstoff einen bedeutenden Anteil der neuen Energiewelt einnehmen und zusätzlich die noch vielfach getrennten Energiemärkte für Strom, Wärme und Transport zusammenführen. [1]

Am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben wird derzeit an der Entwicklung neuer Funktionskeramiken für Hochtemperaturelektrolysezellen (SOECs) geforscht. Schwerpunkte liegen hierbei auf der Entwicklung von leistungsfähigen

Luftelektroden für die Elektrolyse bei hohen Stromdichten. Erkenntnisse aus früheren Arbeiten am Lehrstuhl sind, dass eine zusätzliche Anwendung von keramischen Stromsammeler-Schichten die Leistungsfähigkeit von Elektroden mit geringerer Leitfähigkeit deutlich verbessern kann. Hierbei sind einige wichtige Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Diese sind die Materialzusammensetzung, die Schichtdicke sowie die Mikrostruktur der einzelnen Komponenten. Im Speziellen sind die Korngröße sowie die Porosität der Elektroden, welche durch die Rezeptur der verwendeten Siebdruckpasten und das Sinterprogramm bestimmt werden, entscheidend für ihre Performance.

Das Hauptziel dieser Masterarbeit ist die Präparation und Charakterisierung einer Hochentropie-Seltenerdnickelatverbindung sowie deren Kombination mit einer Stromsammeler-Schicht. Hierbei sollen die elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert und interpretiert werden. Daraus sollen Rückschlüsse auf den Einfluss der Schichtdicken sowie Zusammensetzungen auf die Impedanz und Leistung der Zellen gezogen werden. Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Experimente sollen neue Möglichkeiten der Anwendung von Hochentropie-Seltenerdnickelatverbindungen in Kombination mit Stromsammeler-Schichten entwickelt werden.

2 GRUNDLAGEN UND THEORETISCHE HINTERGRÜNDE

Die Transformation des Energiesystems stellt eine der größten sozioökonomischen Herausforderungen der Gegenwart dar. Um die Treibhausgasemissionen zu senken und die Klimaziele einzuhalten, müssen die Energie- und Ressourceneffizienz gesteigert sowie auf erneuerbare Ressourcen umgestellt und der Lebensstil der Menschen angepasst werden. [4]

Um die österreichische Stromversorgung im Jahr 2030 bilanziell zu 100% aus erneuerbaren Energieträgern bereitzustellen, soll die jährliche Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien bis 2030 um 27 TWh gegenüber 2020 gesteigert werden. Mit dem Anstieg der Treibhausgaskonzentration und der damit verbundenen Klimaerwärmung gehen zahlreiche Herausforderungen einher. Daher ist ein möglichst rascher Umbau des aktuellen Energiesystems notwendig. [5]

Diese erneuerbaren Kapazitäten schwanken stark in ihrem Tages- und Jahresverlauf. An heißen, windigen Sommertagen sind maximale Einspeiseleistungen, welche das Stromnetz überfordern, zu erwarten. Diese erneuerbaren Energieangebote werden räumliche und zeitliche Differenzen zum Verbrauch aufweisen. Um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten, sind ein forcierter Netzausbau, große Speicher sowie die Einbindung der Industrie bei der Netzreserve eine notwendige Basis. [5]

Wasserstoff, als klimaneutral erzeugtes Gas, wird ein zentraler Energieträger für die industrielle Produktion der Zukunft sein. Die Elektrifizierung vieler industrieller Prozesse ist aufgrund der Notwendigkeit des Gases als chemischer Reaktionspartner oder hoher Prozesstemperaturen nur schwierig durchzuführen. Daher ist eine verlässliche und leistbare Versorgung mit klimaneutralem Wasserstoff erforderlich, um diese Betriebe zu erhalten. [5]

Die wichtigsten Standpunkte der Industrie sind folgende [5]:

- Ausbau erneuerbarer Energien vorantreiben (Abhängigkeit vom Ausland reduzieren)
- Leistungsstarke Netze und Speicher (Spitzenlasten abfedern und Verläufe ausgleichen, nationale Resilienz der Energieversorgung sicherstellen)
- Verlässliche Energieversorgung (Industrie als Netzreserve)
- Konkrete Wasserstoffstrategie (Bedarf höher als Produktionskapazitäten, Umstellung der Industrie herausfordernd)
- Grünes Gas aus landwirtschaftlichen Quellen (Biomethanproduktion steigern)
- Leistbare Energie (Energiepolitik als Gegenspieler)

Die Notwendigkeit von Festoxid-Brennstoff- sowie –elektrolysezellen wird nachfolgend erläutert und von der Nutzung des Wasserstoffs und dessen Speicherung bis zur Umwandlung sowie der Zelltechnologie aufgerollt.

2.1 Energiewende mithilfe von Energiespeichern

Die Differenz zwischen Energieangebot und Energienachfrage wird durch Energiespeicher ausgeglichen. Diese speichern überschüssig erzeugte Energie und geben sie bei Bedarf wieder ab. Aufgrund der zunehmenden Energieversorgung durch fluktuierende erneuerbare Energieträger wird der Ausbau von Energiespeichern immer wichtiger.

Meist wird die Energie bei der Speicherung in eine andere Energieform umgewandelt. Bei der Ladung eines Akkus wird elektrische in chemische Energie umgewandelt. Bei der Entladung wird diese chemische Energie wieder in elektrische Leistung umgewandelt. Die Wandlung zwischen Energieformen ist immer mit Verlusten verbunden. Jedoch wird die Energie nicht immer dann benötigt, wenn sie produziert wird.

Wichtige Kennzahlen von Energiespeichern [6]:

- Speicherkapazität
 - Wie viel Energie bei der Aufladung maximal im Speicher gespeichert werden kann. Angabe erfolgt in Wattstunden (Wh).
- Ausspeicherdauer
 - Gibt an wie lange es dauert, bis die Energie aus dem Speicher entnommen wurde.
- Wirkungsgrad
 - Sagt aus, wie viel Prozent der dem Speicher zugeführten Energie nach der Speicherung wieder genutzt werden kann.

Hier relevant sind chemische Speicher in Form von Speichern mit Wasserstoff oder Methan.

Wasserstoff birgt durch seine erneuerbare Herstellung und gute Speicherung enormes Potential. Möglichkeiten der Speicherung sind in unterirdischen Kavernen (gasförmig) oder in Kryotanks (flüssig) sowie in festen Trägermedien wie Kohlenstoffen oder Metallen (absorbierter Wasserstoff). Weiters kann Wasserstoff auch in flüssigen Trägermedien wie Öl gespeichert werden, hier wird er adsorbiert. [6]

Die Stromspeicherung in großen Batteriesystemen ist sehr netzdienlich, da große Mengen an Strom gespeichert werden können und Verbrauchsspitzen unmittelbar geglättet werden. Außerdem ist die Ein- und Ausspeicherung extrem flexibel und schnell. [7]

Besonders große Energiemengen über lange Zeiträume (saisonal) zu speichern und in elektrische Energie rückzuverstromen kann durch Grünes Gas gewährleistet werden. Erneuerbares Gas sollte nur dort eingesetzt werden, wo es auch benötigt wird. In der nachfolgenden Abbildung ist ersichtlich, dass Gasspeicher für große Speichermengen und Speicherdauern zukünftig notwendig sind. [8]

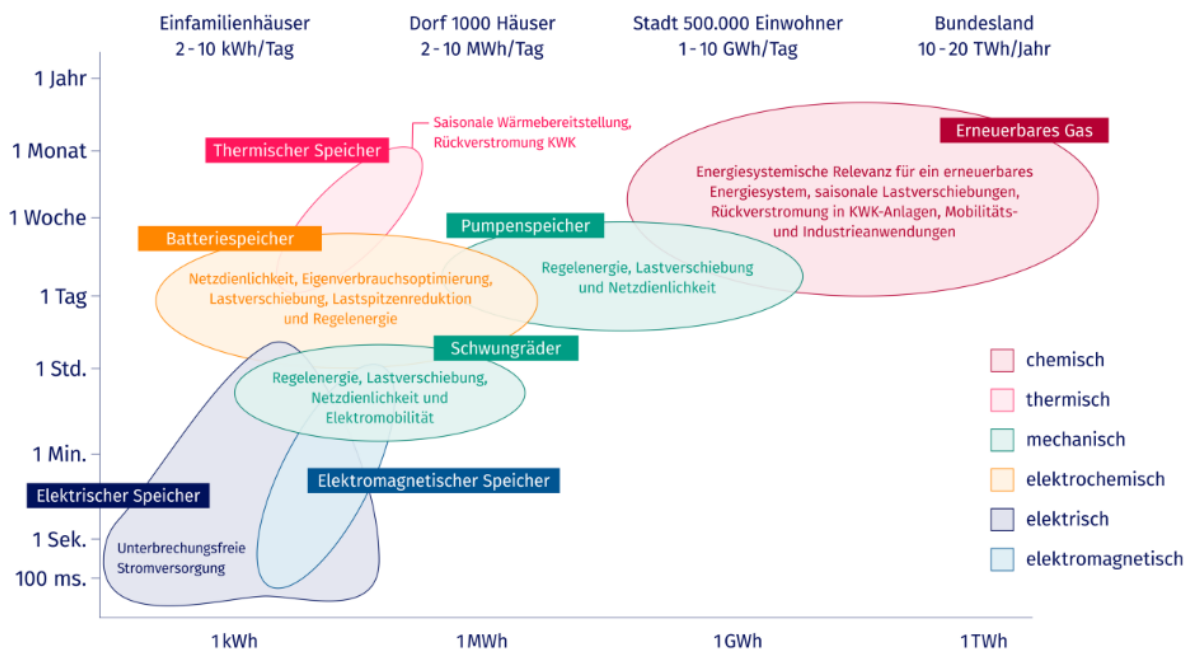


Abbildung 1: Speicher im Energiesystem [8].

2.2 Speicherkonzepte

Um erneuerbare Energien über längere Zeiträume zu speichern, gibt es technische Lösungen.

2.2.1 Power-to-Gas

Um Wasserstoff als Energiespeicher zu nutzen sind folgende Dinge notwendig:

- Elektrolyseure
 - Wasser wird in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt
- Lagerstätten
 - Großtechnisch werden mittlerweile leere Gaskavernen in tiefen Gesteinsschichten verwendet
- Strom
 - Elektrische Energie aus erneuerbarer Erzeugung als Grundlage für grünen Wasserstoff
- Infrastruktur
 - Stromnetze zur Energieverteilung
- Kraftwerke
 - Rückführung von Wasserstoff in elektrische Energie

Bei der Elektrolyse werden 53 kWh elektrische Energie zur Erzeugung von 1 kg Wasserstoff benötigt. Bei der Verbrennung des Wasserstoffs entstehen hingegen nur 39 kWh/1 kg Wasserstoff. Dies entspricht einem Umwandlungsverlust von ca. 25%. [7]

Power-to-Gas hat zusätzlich den Vorteil, dass im Erdgasnetz eine große Menge an Energie gespeichert werden kann. Dadurch wird der klassische Stromsektor entlastet und die so entstehende Flexibilität führt ebenso zu einer Kostendämpfung in den anderen Sektoren. Als Vergleich können in deutschen unterirdischen Erdgasspeichern ca. 200 TWh Energie gespeichert werden. Dies entspricht etwa 23.000 modernen Pumpspeicherkraftwerken. [9]

Zwei Lösungen sind in diesem Bereich gegeben. Zum einen mit dem Ausgangsmaterial Wasser oder mit (Bio-)Methan können mittels Methan-Elektrolyse oder Methan-Pyrolyse Wasserstoff und Kohlenstoff-basierte Materialien hergestellt werden.

Schließt man an die Elektrolyse einen weiteren Prozessschritt an, so kann mithilfe der Methanisierung der Wasserstoff mit Kohlendioxid in Methan als regenerativ erzeugtes synthetisches Gas umgewandelt werden. Der Wirkungsgrad liegt bei dieser Anwendung bei ca. 60%. [10]

2.2.2 Power-to-Liquid

Dieses Verfahren beschreibt die Umwandlung von elektrischer Energie in flüssigen Kraftstoff. Dabei wird Wasser mithilfe von elektrischer Energie in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Wenn der Strom für diese Elektrolyse aus erneuerbaren Energiequellen stammt, ist der Prozess CO₂-neutral. Mit diesem Wasserstoff und Kohlendioxid, welches aus der Luft gefiltert wird, entsteht ein Synthesegas. Mit der Fischer-Tropsch-Synthese können daraus unterschiedliche flüssige Kraftstoffe („E-Fuels“) hergestellt werden. [11]

Vorteile dieser Technologie sind die einfache Hochskalierung des Prozesses und die saubere Verbrennung dieser Kraftstoffe. Aufgrund des geringen Umwandlungswirkungsgrades ist es derzeit noch wirtschaftlicher, die E-Fuels dort herzustellen, wo erneuerbare Energien kontinuierlich und intensiv zur Verfügung stehen.

Lösungen sind noch für den effizienten Transport der Produkte notwendig. Mögliche Abhilfen sind stationäre Batterien, gasförmiger Wasserstoff sowie ein flüssiger Energieträger als Speicher. [12]

2.2.3 Wasserstoff als Energiespeicher

In der Brennstoffzellen-Technologie spielt Wasserstoff durch seine vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zukünftig eine große Rolle. Wasserstoff hat mit 33,33 kWh pro Kilogramm die höchste gravimetrische Energiedichte aller Brennstoffe. In einem Kilogramm Wasserstoff stecken ungefähr drei Mal so viel Energie wie in einem Liter Benzin. Wasserstoff

ist nicht radioaktiv oder wassergefährdend. Ebenso werden keine (direkten) CO₂-Emissionen verursacht. Wasserstoff lässt sich in gasförmigem Zustand gut speichern und zudem leicht transportieren. Diese gespeicherte Energie steht zu allen Tages- und Jahreszeiten zur Verfügung.

Der geringe Wirkungsgrad bei der Wasserstoffherstellung ist derzeit von größtem Forschungsinteresse. [13]

Die Herstellung von Wasserstoff kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, welche jeweils unterschiedliche Treibhausgas- und Schadstoffemissionen, Energie- und Ressourcenverbräuche beinhaltet. Wasserstoff aus verschiedenen Herstellungswegen werden „Farben“ zur Abgrenzung zugeordnet. [14]

- **Grüner Wasserstoff**
Dieser wird ausschließlich mit Strom aus erneuerbaren Energien erzeugt. Bei der Wasserelektrolyse wird elektrische Energie verbraucht und dabei Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff umgewandelt. Der Wirkungsgrad beträgt ca. 75%. Zusätzlich kann die Abwärme in ein Nah- oder Fernwärmenetz eingespeist werden.
- **Grauer Wasserstoff**
Der Wasserstoff wird aus fossilen Energieträgern hergestellt. Beim Reformieren werden fossile Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff umgewandelt. Der Umwandlungsverlust liegt bei ca. 20%. Nebenprodukte sind Wasserdampf, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) - welche in die Atmosphäre ausgestoßen werden.
- **Blauer Wasserstoff**
Wird wie grauer Wasserstoff aus fossilen Energieträgern hergestellt, jedoch wird das anfallende Kohlendioxid aufgefangen und unterirdisch gespeichert. Eine hundertprozentige Abscheidung des CO₂ ist technisch noch nicht möglich. Ebenfalls ist oft die unterirdische Speichermöglichkeit nicht gegeben.
- **Pinker Wasserstoff**
Der Strom für die Elektrolyse stammt aus Kernkraftwerken. Problematisch sind hierbei die hohen Umweltrisiken sowie die möglichen Schäden eines Unfalls und der Endlagerproblematik des radioaktiven Abfalls.
- **Türkiser Wasserstoff**
Basierend auf der thermischen Spaltung von Methan (Methanpyrolyse) aus Erdgas ist dieser Wasserstoff rein fossilen Ursprungs. Diese Methode dient zur Gewinnung von festem Kohlenstoff und Wasserstoff fällt als Nebenprodukt an.

- Weißer Wasserstoff

Dieser Wasserstoff fällt als Nebenprodukt in chemischen Prozessen an. Ein Beispiel hierfür ist die Chloralkali-Elektrolyse.

2.2.4 Wasserbedarf und Wasserverfügbarkeit zur Wasserstoffherstellung

Zur Gewinnung von 1 kg Wasserstoff werden rund 10 l Reinstwasser benötigt. Zusätzlich muss Kühlwasser für den Betrieb der Elektrolyseure bereitgestellt werden. Dies entspricht ca. 13 l Oberflächen- oder Grundwasser. Wird Meerwasser verwendet, sind bis zu 47 l Meerwasser notwendig.

Jedoch lässt sich nur in Regionen, in denen bereits heute Trockenheit und Wasserknappheit herrscht, eine standortbezogene Nutzungskonkurrenz um die Ressource Wasser erkennen.

2.2.5 Rolle des Wasserstoffs

Im Verkehrsbereich kann Wasserstoff als alternativer Kraftstoff genutzt werden. Die Nutzung in Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren ist hier am effizientesten.

Weiters besteht die technische Möglichkeit Wasserstoff für das Heizen von Gebäuden in Brennstoffzellen oder in Heizkesseln zu nutzen. Jedoch gibt es hierbei ökonomischere Alternativen wie Solarthermie, Geothermie und Umweltwärme.

Durch die Umstellung auf erneuerbare Energien kann es gelingen, die energiebezogenen Treibhausgasemissionen im Bereich der industriellen Produktion vollständig zu vermeiden. Dazu müssten die Industrieprozesse vollständig auf erneuerbare Energieträger umgestellt und auch die Anlagenparks auf treibhausgasarme Produktionsverfahren umgebaut werden. Für einen effizienten Einsatz von Energie und Ressourcen muss, wo es technisch möglich ist, elektrische Energie direkt genutzt werden. Wasserstoff wird vor allem in der Stahl- und chemischen Industrie als zukunftsweisende Lösung gesehen. [14]

2.3 Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie

In der Elektrolyse wandern die positiv geladenen Wasserstoffionen zum Minuspol (Kathode) und die negativ geladenen Sauerstoffionen des Wassermoleküls zum Pluspol (Anode). Insbesondere die Hochtemperatur-Elektrolyse bei rund 800 Grad Celsius und hohen Drücken hat thermodynamische Vorteile den Wirkungsgrad zu steigern, wenn als Ausgangsstoff bereits Wasserdampf vorliegt. Im Fall einer Kopplung mit einer Methanisierungsanlage reagiert der bei der Elektrolyse entstandene Wasserstoff mit Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid zu Methan. Durch die Nutzung der Prozesswärme aus diesem exothermen Prozess, kann der Wärmebedarf für die Elektrolyse gedeckt werden. Der Vorteil von Methan

gegenüber Wasserstoff ist, dass ersteres in der bestehenden Erdgasinfrastruktur ohne Begrenzungen eingespeist werden kann. Derzeit ist natürliches Erdgas deutlich billiger und noch gut verfügbar. [15]

In der nachfolgenden Abbildung ist die Umwandlung von Erneuerbaren Energien mithilfe der Wasserelektrolyse zu Methan ersichtlich. [16]

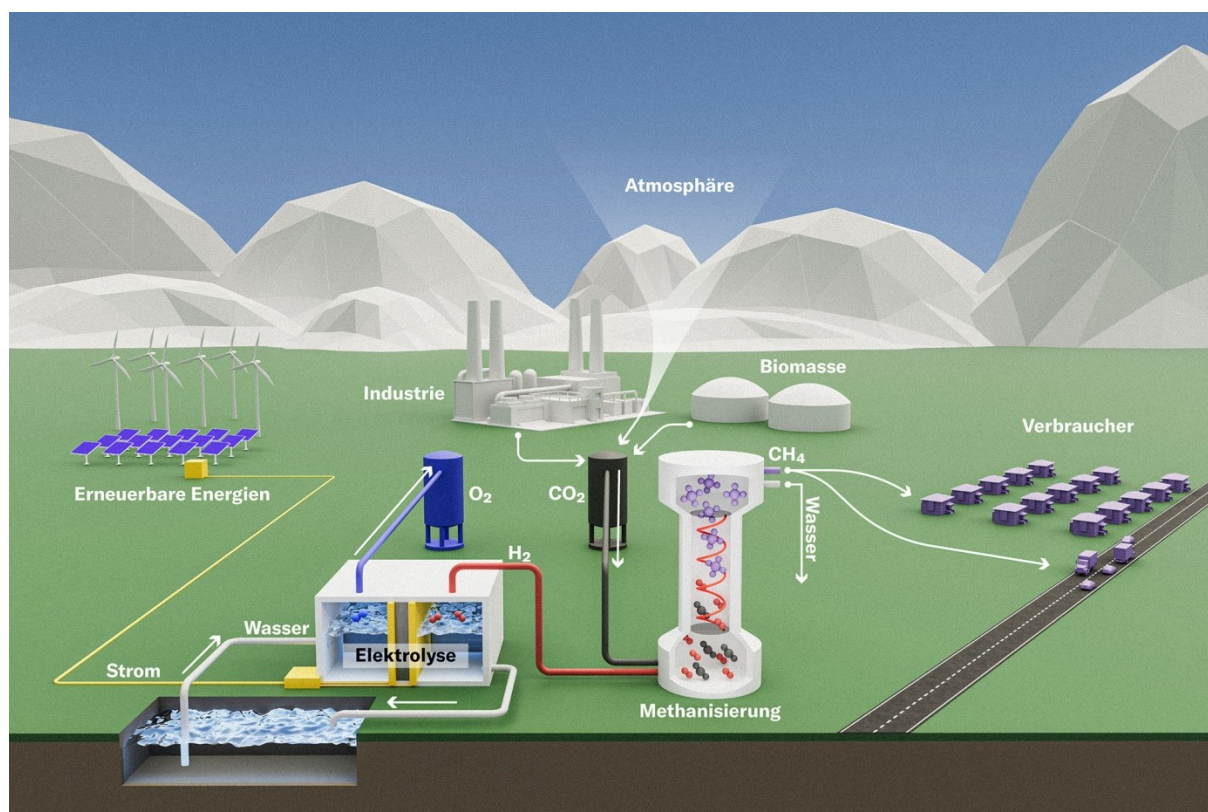


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Wertschöpfungskette [16].

Als Reaktionsbeschleuniger für die Methanisierung werden Katalysatoren verwendet. So erfolgt die Reaktion von Wasserstoff und Kohlendioxid bei Temperaturen und Drücken, deren technische Realisierung nicht übermäßig viel Energie verbraucht.

Neue Materialentwicklungen im Bereich der Katalysatoren reduzieren den Energiebedarf und verbessern die Ausbeute. Entscheidend ist, dass die Reaktionsbeschleuniger unempfindlich gegen Verunreinigungen im Kohlendioxid sind, welches aus Kraftwerksabgasen stammt. [17, 18]

Problematisch ist die hohe Wärmeentwicklung bei der Methanisierung. Steigt die Temperatur über 550°C so wird das im Katalysator verwendete Nickel deaktiviert und die Reaktion kommt zum Erliegen. Oft ist die Herstellung der Katalysatoren unwirtschaftlich. In einem entwickelten Katalysator mit aktivem Kern und inaktiver Schale ist es möglich, die Temperatur im zulässigen Bereich zu halten. Sinnvoll ist ein lastflexibler Reaktor, da hiermit die Speicherung des entstandenen Gases einfacher gestaltet werden kann. [19]

Um die Nutzung von Wasserstofftechnologien voranzutreiben und ihre Vorteile zu nutzen, ist eine effiziente Umwandlung von elektrischer in chemische Energie anzustreben. Hierzu wird speziell auf die Hochtemperaturbrennstoff sowie –elektrolysezelle eingegangen.

3 GRUNDLAGEN VON FESTOXID-ZELLEN

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlagen, die Funktionsweise und die Materialien der Festoxid-Zelle vorgestellt.

3.1 Geschichte der Brennstoffzelle

Durch Oxidation von Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie zu erzeugen ist vor mehr als 180 Jahren durch den britischen Physiker und Juristen William Grove entstanden. Der Prozess lässt sich auch umkehren und so durch Elektrolyse Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen. 1839 entwickelte Grove die galvanische Gasbatterie, welche mithilfe der kalten Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff Strom erzeugt. Spannung und Stromfluss waren jedoch deutlich geringer als bei Elektrodynamos und Verbrennungsmotoren. [20]

3.2 Funktionsweise der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen, welche zu den galvanischen Zellen gehören, wandeln elektrische in chemische Energie um. Im umgekehrten Modus betrieben, spricht man von Elektrolysezellen. Die Reduktion und die Oxidation der verwendeten Substanzen laufen räumlich getrennt in jeweils einer Halbzelle ab. Der Stromkreis ist durch einen äußeren Elektronenleiter und einen inneren Ionenleiter geschlossen. In der Brennstoffzelle wird Brennstoff (z.B. Wasserstoff) und Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff) kontinuierlich zugeführt und die Energieform gewandelt.

Bei RSOCs (Reversible Solide Oxide Cells) handelt es sich um reversible elektrochemische Zellen. Sie können je nach Zellspannung und Stromrichtung, sowie Zufuhr der Reaktanten entweder als Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) oder als Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC) betrieben werden. [21]

Der Elektrolyt trennt die Elektroden voneinander und ist zuständig für den Ionentransport zwischen Anode und Kathode. Dieser muss für Ionen durchlässig sein. Die Elektrolyte für Niedertemperaturzellen sind feste, flüssige oder gelartige Substanzen, welche Ionen leiten. Bei Festoxid-Brennstoffzellen besteht der Elektrolyt aus Zirkondioxid-basierten Keramiken, welche auch gegenüber hohen Temperaturen und Korrosion beständig sind. [20]

Nachfolgend werden einige Vor- und Nachteile von Brennstoffzellen aufgelistet.

Tabelle 1: Vor- und Nachteile von Brennstoffzellen [20, 22].

Vorteile	Nachteile
Erzeugt elektrische Energie und Wärme	Technische Anforderungen sehr hoch
Hoher Wirkungsgrad	Derzeit hohe Kosten
Arbeitet vor Ort praktisch schadstofffrei	Gesamtemission abhängig von Wasserstoff-Erzeugung
Robust, verschleiß- und wartungsarm	Begrenzte Langzeitstabilität
Teilweise ausgereifte Technologien	Begrenzte Stack-Lebensdauer
Prozesswärme auskoppelbar	Lange An- und Abfahrzeiten
CO-unempfindlich	Hohe Betriebstemperaturen
Kein Elektrolytmanagement erforderlich	Dynamische Betriebsweise schwer möglich

In der Brennstoffzellen-Reaktion (kalte Verbrennung) wird nicht nur elektrische Energie, sondern auch Wärmeenergie erzeugt. Durch diesen Vorteil werden insbesondere Hochtemperatur-Brennstoffzellen, bei denen die Wärme auf einem hohen Temperaturniveau anfällt, energieeffizient. Die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie nutzt den eingesetzten Brennstoff fast vollständig aus.

Ein weiterer Vorteil gegenüber der direkten Verbrennung von Wasserstoff ist, dass die Brennstoffzellen vor Ort praktisch schadstofffrei arbeiten und lediglich Wasserdampf produzieren. Das Beheizen des Reformers verursacht Kohlendioxid-Emissionen, da hier konventionelles Erdgas benutzt wird. Sofern Methanol oder andere kohlenstoffbasierte Brennstoffe eingesetzt werden, entstehen ebenfalls CO₂-Emissionen.

In Brennstoffzellen gibt es auch keine beweglichen Teile wie Kolben oder Getriebe, wodurch die Betriebsgeräusche minimiert werden. Durch diese Merkmale werden sie auch verschleiß- und wartungsarm.

Nachteilig sind die hohen technischen Anforderungen an die verwendeten Materialien und die bislang unzureichende Langzeitstabilität der Zellen. Vor allem in dieser Hinsicht sind weitere Forschungsbemühungen zur Hochtemperatur-Brennstoffzelle von großer Bedeutung. [20]

3.3 Übersicht verschiedener Brennstoffzellenarten

Der grundlegende Aufbau einer Brennstoffzelle besteht im Allgemeinen aus zwei porösen Elektroden und einem dichten ionenleitenden Elektrolyten. Brennstoffzellen können nach Art des Elektrolyten in verschiedene Typen unterteilt werden.

Nachfolgend werden die verschiedenen Arten aufgelistet [23]:

- PEMFC Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- AFC Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell)
- DMFC Direktmethanolbrennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell)
- PAFC Phosphorsäurebrennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell)
- MCFC Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell)
- SOFC Festoxid-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)

Die Schmelzkarbonat- und die Festoxid-Brennstoffzelle werden als Hochtemperaturzellen bezeichnet. In den folgenden Tabellen werden die wichtigsten Kennmerkmale der verschiedenen Brennstoffzellentypen aufgelistet.

Tabelle 2: Vergleich von Brennstoffzellentypen I [23].

Typ	Betriebs- temperatur	Elektrolyt	Ionenleitung	CO ₂ - Toleranz	Brennstoff
AFC	80°C	Wässrige Kalilauge	OH ⁻	<1 ppm	H ₂
DMFC	80°C	Protonenleitende Membran	H ⁺	-	CH ₃ OH
NT-PEMFC	120°C		H ⁺	<100 ppm	H ₂
HT-PEMFC	200°C		H ⁺	< 500 ppm	H ₂
PAFC	200°C	Konzentrierte Phosphorsäure	H ⁺	< 1%	H ₂
MCFC	650°C	Karbonatschmelze	CO ₃ ²⁻	verträglich	H ₂
SOFC	1000°C	Dotiertes Zirkondioxid	O ²⁻	verträglich	H ₂

Tabelle 3: Vergleich von Brennstoffzellentypen II [23].

Brennstoffzelle	Typischer Leistungsbereich / kW	max. elektrischer Wirkungsgrad Zelle / %	Anwendung
AFC	100	70	Fahrzeuge
PEMFC	500	75	Fahrzeuge
DMFC	1	30	Kleingeräte
PAFC	10.000	55	Kleinkraftwerke
MCFC	100.000	55	Kraftwerke
SOFC	100.000	65	Kraftwerke

3.4 Festoxid-Brennstoffzelle

Der Elektrolyt dieses Zelltyps besteht aus einem festen keramischen Werkstoff, welcher in der Lage ist, Sauerstoffionen zu leiten, für Elektronen jedoch isolierend wirkt. Nach dem Stand der Technik wird Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkondioxid (YSZ) verwendet. Die Kathode ist ebenfalls aus einem keramischen Werkstoff gefertigt (häufig Strontium-dotiertes Lanthanmanganat), welcher für Ionen und für Elektronen leitfähig ist. Die Anode wird in Form eines Komposits aus metallischem Nickel und Yttriumoxid-dotiertem Zirkondioxid (auch Cermet genannt) gefertigt, welcher ebenfalls Ionen und Elektronen leitet. [24]

3.4.1 Anforderungen

Die Innovation der SOFC steckt in den keramischen Funktionsmaterialien und deren Schichtaufbau. Einige Randbedingungen sind folgend aufgeführt [24]:

- Kathode und Anode müssen gasdurchlässig sein und Strom gut leiten
- Schichtdicke des sauerstoffleitenden Elektrolyten muss möglichst dünn sein
- Hohe Leitfähigkeit und geringe Aktivierungsenergie für Sauerstoffionen im Elektrolyt
- Keine Poren (Löcher, Risse) im Elektrolyt, durch die Gase durchgeleitet werden
- Hohe Temperatur macht Entwicklung der Systeme aufwändig

Die Gesamtdicke einer Zelle beträgt je nach Design weniger als 0,5 mm. Um hohe Spannungen zu erreichen, müssen viele Zellen in sogenannten Stacks (Stapeln) in Reihe geschaltet werden.

3.4.2 Bauformen

Unterschieden werden zwei grundlegende Bauformen. Die tubuläre (röhrenförmige) und die planare (flache) SOFC. Tubuläre Systeme sind aufgrund der technisch einfacheren Abdichtung der Elektroden-Gasräume vorteilhaft. Planare SOFCs eignen sich besser für Anwendungen mit hohen volumetrischen Leistungsdichten. Weiters werden sie aufgrund der tragenden Komponente nach elektrolytgestützter und anodengestützter SOFC unterschieden. [24]

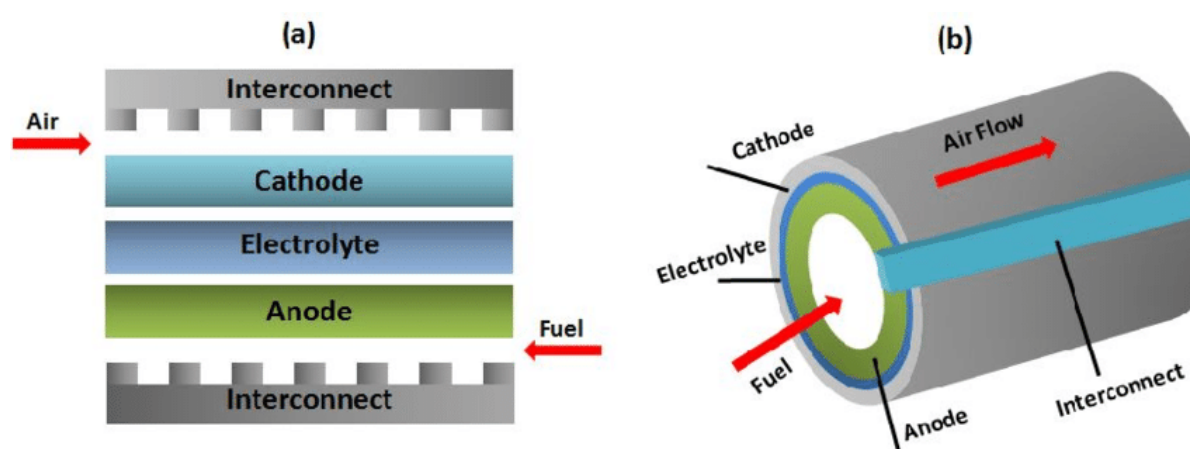


Abbildung 3: Planare (a) und tubuläre (b) SOFC [25].

3.4.3 Technische Herausforderungen

Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen können unedlere und somit kostengünstigere Materialien benutzt werden als in Niedertemperatur-Brennstoffzellen und gleichzeitig hohe Leistungsdichten erzielt werden. Diese Material-Temperaturkombination ermöglicht auch den Betrieb mit verschiedenen Reformaten.

Durch Dampfreformierung wird Synthesegas, eine Mischung aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern wie Erdgas, Leichtbenzin, Methanol, Biogas oder Biomasse hergestellt.

Durch diese Brennstoffflexibilität ist die SOFC vielseitiger einsetzbar als andere Brennstoffzellen. Daher kann eine kostengünstige Brennstoffzelle entwickelt werden und diese in die bereits vorhandene Infrastruktur integriert werden. Technisch herausfordernd ist die hohe Einsatztemperatur. Die Gasräume müssen sehr aufwändig mithilfe von Hochtemperaturdichtungen voneinander getrennt werden. Stoffschlüssige Verbindungen würden die Elektroden kurzschließen. Derzeit werden oft Glaslote als Dichtmaterial

verwendet. Die hohen Temperaturen beeinflussen die Alterung der Materialien aufgrund von Kriech- oder Oxidationsprozessen negativ. Hochtemperaturkorrosion versprödet die metallischen Bauteile und bei hohen Temperaturen nimmt die Festigkeit von Bauteilen ab.

Im Betrieb treten mechanische Spannungen auf, welche durch thermische Gradienten und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien verursacht werden. [24]

3.4.4 Reaktionen

An der Anode erfolgt die Oxidation und somit die Elektronenabgabe (Brennstoffseite). [24]



An der Kathode erfolgt die Reduktion und somit die Elektronenaufnahme (Luftseite). [24]



Daraus resultiert die Gesamtreaktion. [24]



Durch die Festkörperdiffusion von O^{2-} -Ionen erfolgt der innere Ladungstransport. Auf der Kathodenseite wird bei der SOFC Sauerstoff verbraucht und an der Anodenseite wird Wasser und/oder CO_2 produziert. [24]

Die Hochtemperatur-Elektrolysezelle, in der die Reaktionen in umgekehrter Richtung ablaufen, ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Kathode ist der rot dargestellte Bereich, der Elektrolyt das gelb dargestellte Gebiet und die Anode der blau dargestellte Bereich.

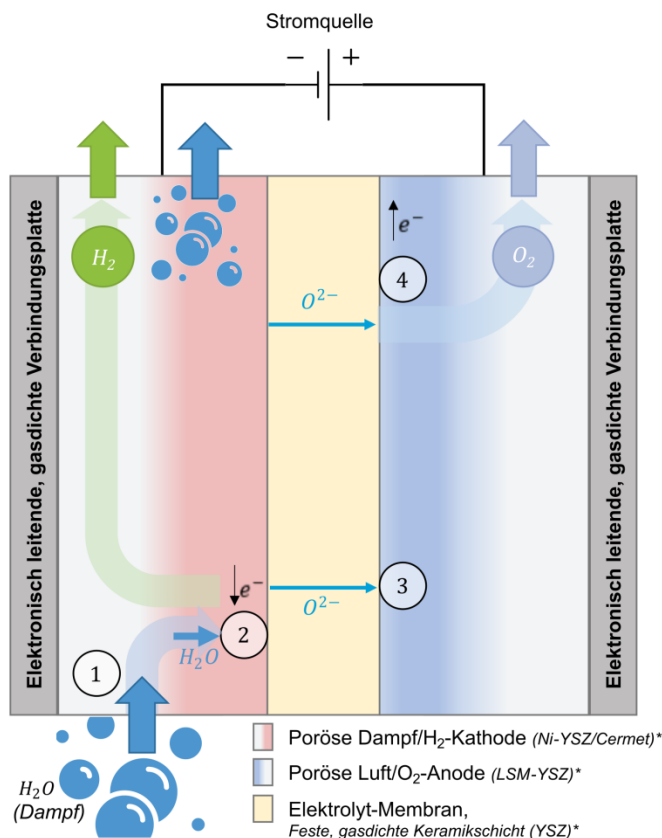


Abbildung 4: Schema einer Hochtemperatur-Elektrolysezelle [26].

Die einzelnen Prozessschritte werden nachfolgend erläutert [26]:

1. Vorgeheizter Wasserdampf (H_2O) wird in die poröse Kathode gespeist
2. Wasserstoff (H_2) wird durch Reduktion an der Kathode aus Wasserdampf erzeugt und durch die poröse Kathode mit Restdampf freigesetzt
3. Sauerstoff-Anionen (O^{2-}) aus der Kathodenreaktion wandern über den Elektrolyten in die Anodenhalbzelle, wobei das Sauerstoff-Anion als Ladungsträger wirkt
4. Sauerstoff (O_2) wird durch Oxidation an der Anode aus dem O^{2-} erzeugt und über die poröse Anode freigesetzt

3.4.5 Elektrolyt

Die wichtigsten Elektrolyte für SOECs und SOFCs sind Zirkondioxid-basierte Keramiken. Der Elektrolyt muss die Sauerstoffionen zwischen den Elektroden transportieren und gleichzeitig eine vernachlässigbare Elektronenleitfähigkeit haben, um sicherzustellen, dass die Elektronen den externen Weg über den Verbraucher wählen. Durch die Dotierung von ZrO_2 mit dreiwertigen Ionen wie Y^{3+} wird das Material leitfähig für Sauerstoffionen und die kubische Fluoritstruktur wird stabilisiert.

Auch Ceroxide eignen sich für diese Anwendung. Durch die Substitution von Ce^{4+} mit dreiwertigen Ionen, wie beispielsweise Gadolinium (Gd^{3+}), wird eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit gewährleistet. [27]

3.4.6 Elektroden

In Hochtemperatur-Elektrolysezellen wird die poröse Kathode, in welcher der Wasserdampf- bzw. Wasserstoffgasfluss erfolgt, aus einem Nickel/YSZ Komposit hergestellt. Nickel übernimmt die Aufgabe der elektronischen Leitung und jene des Katalysators zur Spaltung des Wassers. Die YSZ Phase sorgt für die erforderliche ionische Leitung. An der sogenannten Dreiphasengrenze (triple phase boundary, TPB), wo die elektrochemische Reaktion stattfindet, treffen die Elektronen, Sauerstoffionen und die Gasphase direkt aufeinander. Im Laufe der Wasserspaltung werden hier Wassermoleküle zu Sauerstoffionen und Wassermolekülen umgewandelt. [28, 29]

Die Anode wird meist aus einer Keramik mit Perowskit-Struktur (ABO_3) gefertigt. Häufige Zusammensetzungen enthalten Lanthan bzw. Strontium am A-Gitterplatz und Cobalt oder Eisen am B-Gitterplatz. Die poröse Anode ermöglicht einen guten Gastransport und gewährleistet gleichzeitig den notwendigen Elektronen- sowie Ionenfluss. Hier werden Sauerstoffionen, welche von der Kathode über den Elektrolyten an die Anode transportiert werden, zu molekularem Sauerstoff oxidiert. [28]

Zwischen der Anode und dem Elektrolyten muss eine Diffusionsbarriere eingebracht werden. Diese Schicht verhindert eine ungewollte Reaktion zwischen Strontium oder Lanthan aus der Anode mit dem Elektrolytmaterial. Ohne die Diffusionsbarriere würde bei der Zellherstellung (Sintern) einer Interdiffusion von Strontium bzw. Lanthan aus der Anode und Zirkonium aus dem Elektrolyten erfolgen. Der Wirkungsgrad der Zelle würde durch die Bildung elektrisch isolierender Strontium- bzw. Lanthanzirkonate sinken, da sie den Zellwiderstand deutlich erhöhen. [28]

Da die Lufterlektrode in SOCs üblicherweise stärker zu Polarisierungseffekten beiträgt als die Brennstoffelektrode, ist die Optimierung von Lufterlektroden sehr wichtig. Wichtige Eigenschaften dieser Elektrode sind im Hinblick auf die Kinetik die Diffusions- und Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff.

Speziell die Degradationsmechanismen von SOEC-Lufterlektroden sind entscheidend für den Betrieb. Mögliche Mechanismen sind Chrom- oder Silizium-Vergiftung, Kationensegregation sowie Passivierung. Durch die hohen Sauerstoffpartialdrücke im SOEC-Betrieb kann eine Delamination an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode auftreten. [27, 30]

Sauerstoffelektroden werden meist aus sogenannten MIEC-Materialien (mixed ionic and electronic conductors) hergestellt. Neben Oxidkeramiken mit Perowskit-Struktur kommen hierfür Seltenerdnickele in Frage. [31, 32]

Verbindungen aus der Reihe $A_2NiO_{4+\delta}$, wobei A für Elemente wie Lanthan, Praseodym oder Neodym steht, werden als Seltenerdnickele bezeichnet. Sie besitzen eine K_2NiF_4 -Struktur und die Sauerstoffionenleitfähigkeit erfolgt durch Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen (interstitiellen Sauerstoff). Die ionische und elektronische Leitfähigkeit sowie der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff steigen mit der Erhöhung der Konzentration des interstitiellen Sauerstoffs (δ). [31, 32]

3.4.7 Thermodynamische Grundlagen

Für die thermodynamischen Betrachtungen werden SOECs als ideale Zellen ohne Nebenreaktionen betrachtet. Die Betriebstemperatur von SOECs, welche den thermischen Energiebedarf der Zelle während der Elektrolyse mitbestimmt, liegt üblicherweise im Bereich um 800°C. Der gesamte Energiebedarf ΔH_r der endothermen Reaktion steigt mit steigender Temperatur und kann während der H_2O -Elektrolyse über folgenden Zusammenhang berechnet werden [33, 34]:

$$\Delta H_r = \Delta G_r + T \times \Delta S_r \quad (3-6)$$

Der elektrische Anteil der Reaktionsenthalpie wird durch die Freie Reaktionsenthalpie ΔG_r und der thermische Anteil durch den Term $T \Delta S_r$ beschrieben.

Weitere wichtige Parameter sind die thermoneutrale Spannung E_{th} sowie die reversible Zellspannung E_{rev} . Die thermoneutrale Spannung ist die minimale Spannung, welche für den Ablauf der Elektrolyse notwendig ist. Dies gilt für den Fall, dass kein Wärmeaustausch zwischen der Umgebung und dem Elektrolyseur auftritt. Diese Spannung ist von der Betriebstemperatur und vom Betriebsdruck abhängig. Die Berechnung der thermoneutralen Spannung ist nachfolgend dargestellt [33]:

$$E_{th} = \frac{\Delta H_r}{n \times F} \quad (3-7)$$

In der obigen Formel steht n für die Anzahl der Elektronen, welche an der Elektrolysereaktion teilnehmen, F für die Faraday-Konstante (96485 C/ mol) und ΔH_r für die Enthalpie der bei herrschender Temperatur und gegebenem Druck entstandenen Elektrolyseprodukte.

Die reversible Zellspannung ist jene Spannung welche für die Zerlegung von H₂O mindestens an der SOEC anliegen muss. Mithilfe der Nernst-Gleichung kann die reversible Zellspannung berechnet werden. [33]

$$E_{rev} = \frac{\Delta G_r^0}{n \times F} - \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln(Q) \quad (3-8)$$

Die Nernst-Gleichung stellt einen direkten Zusammenhang zwischen dem reversiblen Zellpotential unter Standardbedingungen E_{rev}^0 gegeben durch den Term $\Delta G_r^0 / (n \times F)$, und dem reversiblen Zellpotential E_{rev} bei variierenden Partialdrücken der Elektrolyseprodukte und -produkte bei der jeweiligen Reaktion her. [33]

Die reversible Zellspannung zeigt, dass bei steigender Temperatur der Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle ebenfalls steigt. Bei Raumtemperatur liegt die reversible Zellspannung bei 1,23 V und bei Temperaturen um 1000°C beträgt diese nur mehr bei 0,97 V. Grund ist, dass weniger Energie benötigt wird, um die Reaktion durchzuführen. [28]

Nachfolgend wird der Reaktionsquotient für die Wasserelektrolyse dargestellt.

$$Q = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \times p_{O_2}^{0,5}} \quad (3-9)$$

Die Beziehung beschreibt die Abhängigkeit vom Druck. Ein höherer Druck steigert das reversible Zellpotential, da die freie Energie der Produktgase ebenfalls steigt. [33]

Werden die obigen Formeln 3-6 bis 3-9 für die Brennstoffzellenreaktion umgeformt, so gelten diese auch für SOFCs.

Mithilfe von Spannungs-Stromdichtekennlinien besteht die Möglichkeit den Betrieb von Hochtemperatur-Brennstoffzellen zu charakterisieren. Im Leerlauf fließt ein vernachlässigbar kleiner Strom durch die Zelle und die Spannung entspricht der OCV, welche mit der Nernst-Gleichung unter Berücksichtigung des Reaktionsquotienten berechnet werden kann.

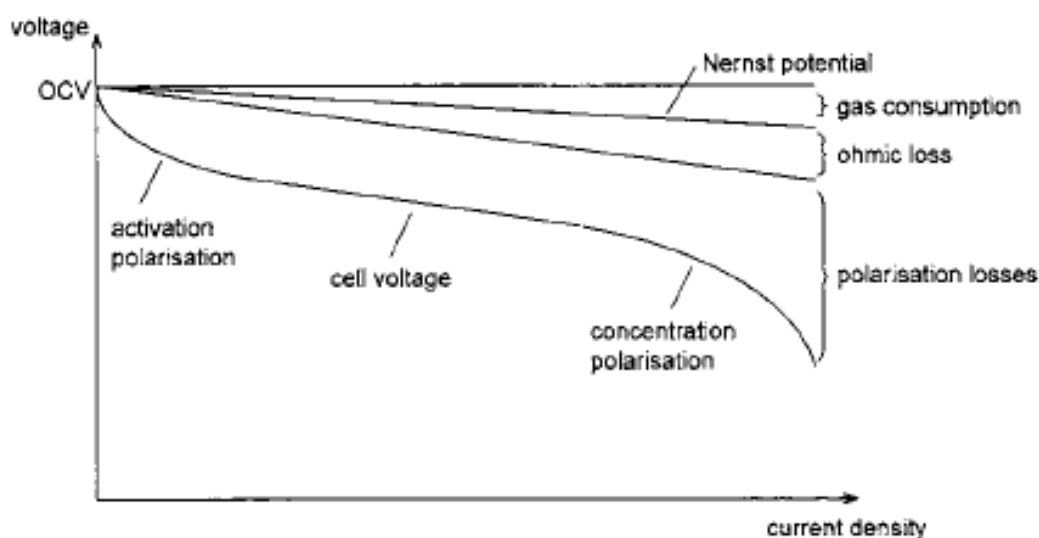


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Spannungs-Stromdichtekennlinie einer SOFC [27].

In Abbildung 5 sind die Spannungsverluste in einer SOFC ersichtlich. Die theoretische Spannung kann in der Realität durch die auftretenden Verluste nicht erreicht werden und wird auf die Zellspannung abgesenkt. [35]

Die Stromdichte bzw. der flächenspezifische Widerstand ergeben sich aus dem Strom bzw. dem Widerstand bezogen auf die effektive Zellfläche. Zur Berechnung der Spannung als Funktion der Stromdichte gilt folgende Formel [35]:

$$U(i) = OCV - R \times i \quad (3-10)$$

Wobei:

- i Stromdichte in mA cm^{-2}
- R flächenspezifischer Widerstand (Ohm'sche + Polarisationsverluste) in $\text{m}\Omega \text{cm}^2$
- OCV Nernst-Potential in mV

Im Betriebsfall bei fließendem Strom sinkt die Zellspannung durch Polarisationseffekte ab.

3.4.8 Polarisationsarten

Die U-I-Kennlinie oder auch Polarisationskurve ist eine Methode zur Charakterisierung einer Brennstoffzelle. Diese wird meist galvanostatisch, durch die Entnahme einer konstanten Stromstärke aus der Zelle, aufgenommen. Die Spannungsantwort des Systems wird aufgezeichnet. Die Leerlaufspannung ist eine wichtige Kenngröße der Polarisationskurve. Sie gibt die Zellspannung an, wenn keine Last anliegt. Aus Abbildung 5 sind folgende Erkenntnisse ersichtlich [35, 36]:

1. Die Zellspannung sinkt bei niedrigen Stromdichten durch die Aktivierungsverluste ab, welche mit den verwendeten Katalysatorschichten zusammenhängen. Die

Aktivierungsverluste entstehen durch den Ladungsdurchtritt der Elektronen und/oder Ionen. Diese Verluste entstehen hauptsächlich an der Kathode. Dies resultiert aus der langsamen Elektrodenkinetik, welche die Prozesse der Adsorption der Sauerstoffmoleküle, der Dissoziation sowie der Diffusion der Sauerstoffionen zur Dreiphasengrenze umfasst. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Stromdichten hat einen deutlich nichtlinearen Einfluss auf die Arbeitsspannung. [37, 38]

2. Bei mittleren Stromdichten sinkt die Zellspannung linear aufgrund des ohmschen Widerstands der Zelle ab. Dieser kommt durch den Widerstand des Elektrolyten und der Elektroden, der Strom-Zuleitung und -Ableitung sowie den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Komponenten, zustande. Die lineare Beziehung zwischen dem Spannungsabfall und der Stromdichte wird durch das Ohm'sche Gesetz beschrieben. Der Widerstand hängt von der Leitfähigkeit und den geometrischen Abmessungen ab. Der größte Verlust wird durch den Elektrolyten verursacht. [39]
3. Bei hohen Stromdichten tritt ein Massentransportverlust, die sogenannte Konzentrationspolarisation, auf. Die Zellspannung fällt hier, aufgrund von ungenügender Zufuhr von Gasen, sowie eines zu geringen Abflusses vom Produkt, relativ steil ab. Besteht die Elektrode aus einem Material mit sehr kleinen Porengrößen, so können Oberflächendiffusion sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse auftreten. Konzentrationsverluste gehen eher von der Kathode aus.

Eine nicht optimale Mikrostruktur der Elektroden, und speziell hier der Kathode, kann die Gesamtleistung der Zelle stark begrenzen. Bei der Verwendung von reinem Wasserstoff als Brennstoff, können anodengestützte Zellen mit relativ dicken tragenden Schichten hergestellt werden. Dies beeinträchtigt die Konzentrationspolarisation nicht und ist ein Hauptvorteil dieser Zellkonfiguration. [27]

Die Leistungsdichte lässt sich als Produkt der Stromdichte und der Spannung berechnen. Somit ist eine Vergleichbarkeit von verschiedenen Brennstoffzellen, welche bei identischen Parametern betrieben werden, möglich. Der Punkt maximaler Leistung fällt meist nicht mit dem Betriebspunkt zusammen. [35, 36]

3.4.9 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) werden die Widerstandsbeiträge in einer Brennstoffzelle untersucht. Der Elektrolyt ist meist für den größten Teil des ohmschen Widerstandes verantwortlich. Dieser entsteht durch den Widerstand der Ionenleitung

zwischen den Elektroden. Der Widerstand hängt von den Betriebsbedingungen ab. Zellwiderstände müssen daher während des Betriebs der Zelle bestimmt werden. [35]

In der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird der Zellwiderstand durch das Anlegen eines Wechselstromsignals zur elektrischen Last bestimmt. Der produzierte Gleichstrom der Zelle wird somit moduliert. Das Resultat ist die Intensität und die Phasenverschiebung der Spannungsantwort der Zelle auf das Wechselstromsignal. Mithilfe dieser Daten können Einblicke in die Beiträge verschiedener Prozesse, wie des ohmschen Widerstands, der Aktivierungsverluste sowie der Massentransportverluste gewonnen werden. [35]

Durch die Variation der Frequenz können die Eigenschaften von Phasen und Phasengrenzen innerhalb der Systeme untersucht werden. Die einzelnen Polarisierungseffekte weisen eine starke Frequenzabhängigkeit auf. Meist werden Frequenzen im MHz bis zum mHz Bereich verwendet.

Bei Elektroden fügt die elektrochemische Doppelschicht eine kapazitive Komponente hinzu. Diffusionsvorgänge sind ebenfalls zeit- und frequenzabhängig. Somit reichen einfache Widerstände zur Charakterisierung der ablaufenden Vorgänge nicht aus. Daher wird die Impedanz zur Analyse der elektrochemischen Systeme genutzt. Die Impedanz (Z) ist die Wechselstromantwort des untersuchten Systems. Wird an ein lineares System eine sinusförmige Spannung mit der vorgegebenen Amplitude E_0 und einer bestimmten Frequenz f oder der Kreisfrequenz ($\omega = 2 \times \pi \times f$) angelegt, so kann ein sinusförmiger Strom mit derselben Frequenz, einer Amplitude I_0 und der Phasenverschiebung θ gemessen werden. Somit lässt sich die Impedanz wie folgt formulieren [40, 41]:

$$Z = \frac{E_0 \times \sin(\omega \times t)}{I_0 \times \sin(\omega \times t - \theta)} \quad (3-11)$$

Die Amplitude Z_0 ergibt sich aus der E_0/I_0 . Zur einfacheren Darstellung wird in der Wechselstromtechnik die komplexe Schreibweise angewendet.

Eine sinusförmige Spannung wird wie folgt abgebildet:

$$E = E_0 \times e^{j \times \omega \times t} \quad (3-12)$$

Ein sinusförmiger Strom mit der Phasenverschiebung θ kann als komplexe Größe dargestellt werden:

$$I = I_0 \times e^{j \times (\omega \times t - \theta)} \quad (3-13)$$

Die Impedanz wird als komplexe Größe abgebildet:

$$Z(\omega) = Z_0 \times e^j = Z_0(\cos(\theta) + j \times \sin(\theta)) \quad (3-14)$$

Der Realteil wird wie folgt berechnet:

$$Z' = Z_0 \times \cos(\theta) \tag{3-15}$$

Den Imaginärteil erhält man:

$$Z'' = Z_0 \times \sin(\theta) \tag{3-16}$$

Der Betrag von Z berechnet sich:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = Z_0 \tag{3-17}$$

Im Nyquist-Diagramm wird das Impedanzspektrum eines elektrochemischen Systems in der Gauß'schen Zahlenebene dargestellt. Sofern nicht rein ohmsche Systeme vorliegen, liefert die Messung für verschiedene Frequenzen auch unterschiedliche Impedanzwerte. Damit wird ein Impedanzspektrum erzeugt. [41]

Abbildung 6 zeigt das Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Systems mit zwei parallelen RC-Gliedern (oberer Teil) sowie das entsprechende Nyquist-Diagramm (unterer Teil). Dies wird über einen 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 $C_2 = 0,1 \text{ F}$ dargestellt.

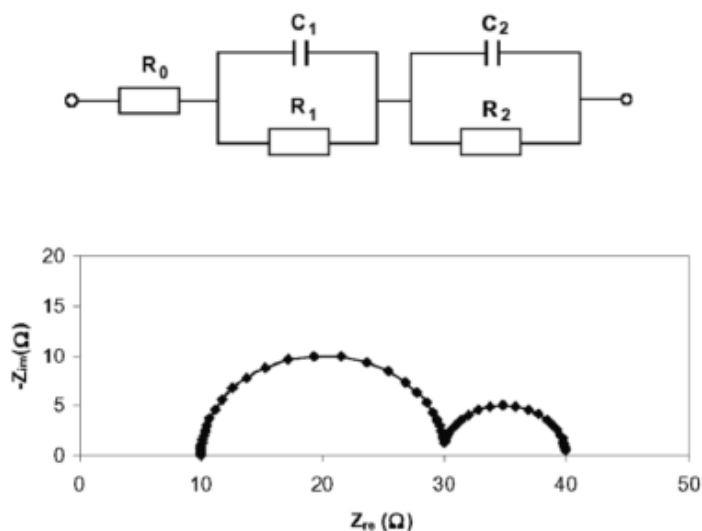


Abbildung 6: Ersatzschaltbild (oben) und zugehöriges Nyquist-Diagramm (unten) [40].

3.4.10 Zelldesign und wichtige Parameter

Beim Verbund aus Anode-Elektrolyt-Kathode muss eine der Komponenten für die nötige mechanische Stabilität sorgen. Die jeweils anderen beiden Komponenten können als dünne Schichten meist mittels Pasten aufgebracht und gesintert werden. Somit wird zwischen anodengestützter, elektrolytgestützter oder kathodengestützter Zelle unterschieden. Häufig genutzt werden anodengestützte Zellen, wobei die Anode als strukturgebendes Substrat ausgeführt ist. Dieses wird meist aus Nickeloxid und YSZ hergestellt. Das Nickeloxid wird im

Betrieb mit Wasserstoff durch die hohen Temperaturen zu metallischem Nickel reduziert. [36]

Wichtige Parameter zur Charakterisierung der Brennstoffzelle sind [36]:

- Betriebspunkt
 - Art der anoden- und kathodenseitige genutzten Gase, Druck, Volumenfluss, Wassergehalt
 - Temperatur
 - Gezogener Strom bzw. geregelte Spannung
 - Brennstoffausnutzung
- Performance
 - Strom-Spannungs-Kennlinie
 - Leistungs-Kennlinie
 - Leerlaufspannung (OCV – open circuit voltage)
 - Flächenspezifischer Widerstand (ASR – area specific resistance)
 - Wirkungsgrad (elektrisch, thermisch oder gesamt)

Der ASR gibt den flächenbezogenen Innenwiderstand der Brennstoffzelle an. Dies ist der elektrische Widerstand der Zelle bezogen auf die Fläche in $\Omega \text{ m}^2$. Es existieren zwei Verfahren zur Berechnung des ASR [36]:

- Steigung der Tangente an die U-I-Kennlinie im Betriebspunkt
- Verhältnis von Überspannung zu Stromdichte im Betriebspunkt (stark abhängig von der gewählten Stromdichte der Berechnung)

Der ASR wird nach folgender Formel berechnet:

$$ASR = \frac{OCV - U}{i} \quad (3-18)$$

Die OCV gibt die Leerlaufspannung an, U die gemessene Spannung und i die Stromdichte. [36]

3.4.11 Porenbildner

Porenbildner werden verwendet, um die Porosität und Durchlässigkeit einer Schicht zu erhöhen. Um die Form der Poren in einer Schicht kontrolliert herzustellen, wird ein fester Porenbildner zu einer Suspension für die Ausbildung einer porösen Schicht gegeben. Außerdem kann der Zwischenraum zwischen den Teilchen des Substanzpulvers, welcher dem Porendurchmesser entspricht, größer sein als der Durchmesser des Porenbildners. Dies hat zum Vorteil, dass die Poren ausreichend groß sind und sich sicher ausbilden. Die Leitfähigkeit wird geringfügig vermindert, jedoch wird die Dreiphasengrenze deutlich vergrößert. Als Porenbildner können alle Verbindungen eingesetzt werden, welche sich in

dem Lösungsmittel auflösen, als Feststoff in der Suspension vorhanden sind und beim Brennen zerstört werden. Gängige Porenbildner sind Kohlepulver, Naturfasern sowie Aktivkohle. Der Teilchendurchmesser sollte zwischen 0,5 bis 5 Mikrometern liegen. Die Brenntemperatur sollte bei ca. 1200°C und die Brenndauer bei mindestens 1 h liegen. Durch den Brennvorgang werden die Porenbildner und die Flüssigkomponente ausgebrannt und die Teilchen des Pulvers miteinander versintert, wodurch eine poröse Schicht ausgebildet wird. [42]

4 EXPERIMENTELLE ARBEITEN

In diesem Abschnitt werden die Herstellung der Elektrolytsubstrate und die Versuchsdurchführung beschrieben.

4.1 Herstellung der Elektrolytsubstrate

Zur Herstellung der Elektrolytsubstrate wurde Gadolinium-dotiertes Ceroxid $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC oder auch CGO) der Firma Cerpotech verwendet. Dazu wurden 2,5 g des GDC-Pulvers eingewogen, in eine Pressform mit einem Durchmesser von 20 mm gefüllt und anschließend in einer uniaxialen Presse (Specac) bei einem Druck von ca. 2 Tonnen verpresst (Abbildung 7). Die über die hydraulische Presse aufgebrachten Kräfte werden als äquivalente Masse auf der Anzeige abgelesen. Der Druck wurde für ca. 5 Minuten gehalten.



Abbildung 7: Uniaxiale Presse (Fa. Specac).

Die fünf erzeugten Presslinge wurden danach jeweils in zwei Plastikbeutel verpackt, um sie beim isostatischen Nachpressen vor Beschädigungen zu schützen. Die isostatische Presse wird genutzt, um eine bessere Verdichtung der scheibenförmigen Proben in radialer Richtung zu erreichen. Die Presslinge werden dazu in einer mit Druckflüssigkeit (Rotorol, 3:100 mit Wasser verdünnt) gefüllten Presskammer zwischen 200 und 250 bar (20-25 MPa) nachverpresst. Der Druck in der Presskammer wird für ca. 2 Minuten gehalten. Abschließend wurden die Presslinge mit dem in Tabelle 4 dargestellten Temperaturprofil an Luft gesintert.

Tabelle 4: Sinterprogramm der GDC Elektrolytsubstrate.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1450	2	–
Haltedauer	1450	1450	–	10
Abkühlen	1450	Raumtemp.	1	–

Die fertig gesinterten Substrate wurden mit P320 Siliziumcarbid (SiC)-Papier geschliffen, um die unmittelbare Sinteroberfläche abzutragen und eine plane Oberfläche zu gewährleisten.

Bei der Auswertung der Impedanzspektren wird der Widerstand (R) des Elektrolyten abgezogen. Die Berechnung des Elektrolytwiderstands erfolgt mit folgender Formel:

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{L}{A} \quad (4-1)$$

wobei σ die ionische Leitfähigkeit, L die Dicke und A die Fläche des Elektrolytsubstrats angibt. Die Leitfähigkeit von GDC bei 800°C wurde basierend auf Vorversuchen am Lehrstuhl als 0,07 S/cm angenommen.

4.2 Synthese von $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Die Synthese des Aktivmaterials $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LPNSGN) erfolgt über einen Sol-Gel-Prozess (nach [43]) mittels CA/EDTA-Methode. Dieser Prozess ist eine Methode zur Herstellung von Materialien aus kleinsten Molekülen. Zuerst bildet sich ein Sol, welches zu einem Gel umgewandelt wird. Die Einwaagen der in Tabelle 5 abgebildeten Chemikalien wurden für 30 g LPNSGN-Pulver berechnet. Die Abkürzung EDTA steht dabei für Ethylendiamintetraessigsäure, CA für Zitronensäure (engl. citric acid).

Tabelle 5: Einwaagen zur Synthese von LPNSGN.

Chemikalien	Theoretische Einwaage / g	Tatsächliche Einwaage / g	Differenz / mg
La(NO₃)₃ • 6 H₂O	12,5100	12,5182	8,2
Pr(NO₃)₃ • 6 H₂O	12,5678	12,5715	3,7
Nd(NO₃)₃ • 6 H₂O	12,6643	12,6672	2,9
Sm(NO₃)₃ • 6 H₂O	12,8411	12,8486	7,5
Gd(NO₃)₃ • 6 H₂O	13,0402	13,0406	0,4
Ni(NO₃)₂ • 6 H₂O	21,0030	21,0060	3
EDTA	31,6630	31,6607	-2,3
CA	41,6290	41,6228	-6,2

Die Chemikalien werden in einem Becherglas in etwa 200-300 ml destilliertem Wasser unter Rühren auf einem Magnetrührer bei ca. 100°C gelöst. Wichtig sind die genaue Einwaage der Salze und das Auswaschen der Wägeschalen mit deionisiertem Wasser, um mögliche Rückstände in den Schalen zu verhindern. Die Lösung nimmt nach vollständiger Auflösung der Chemikalien eine hellblau-türkise Färbung an (Abbildung 8a). Die Zugabe von EDTA führt zu einer leichten Trübung. Anschließend wird der pH-Wert der Lösung mit 25%-iger Ammoniaklösung auf ~8 eingestellt. Während der Zugabe der Ammoniaklösung wird der pH-Wert laufend mit einem pH-Indikatorpapier kontrolliert. Der Rührfisch kann nun entfernt werden. Um das Wasser zu verdampfen, wird die Lösung in einen Kochtopf überführt und auf einer Heizplatte erhitzt. Dieser Schritt erfolgt im eingeschalteten Abzug, um mögliche entstehende Gase und Dämpfe kontrolliert abzusaugen. Die Temperatur der Heizplatte erreicht ca. 500°C.

Beim Verdampfen des Wassers entsteht eine gelartige, zähe Substanz (Abbildung 8b). Nach der vollständigen Verdampfung des Wassers beginnt der Rückstand zu verbrennen. Durch stetiges Umrühren mit einem Spatel und unter Verwendung von Lederhandschuhen und Schutzausrüstung kann eine möglichst vollständige Oxidation der Substanz erreicht werden (Abbildung 8c).



Abbildung 8: Synthese von LPNSGN mittels Sol-Gel-Verfahren.

Nach dem Erlöschen aller Glutnester und dem Ausbleiben von Funkenflug, wird die Asche in einen Porzellantiegel überführt und mit einem Mörser zerrieben (Abbildung 9a).

Anschließend wird das Pulver in zwei Platintiegel umgefüllt (Abbildung 9b). Zum Kalzinieren werden die Platintiegel mit einem Platindeckel abgedeckt, um eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung im Tiegel zu gewährleisten (Abbildung 9c).

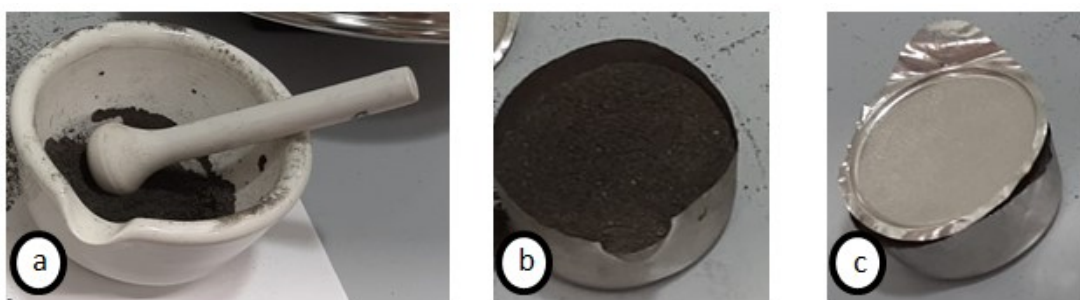


Abbildung 9: Vorbereitungen für das Kalzinieren des LPNSGN-Pulvers.

Das Pulver wird mit dem in Tabelle 6 dargestellten Temperaturprogramm kalziniert.

Tabelle 6: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LPNSGN.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1100	5	–
Haltedauer	1100	1100	–	4
Abkühlen	1100	Raumtemp.	2	–

Anschließend wird das Pulver auf seine Phasenreinheit überprüft. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 5 angeführt.

4.3 Synthese von $(\text{La}_{0.2375}\text{Pr}_{0.2375}\text{Nd}_{0.2375}\text{Sm}_{0.025}\text{Gd}_{0.025}\text{Ca}_{0.2375})_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Die Synthese des Aktivmaterials $(\text{La}_{0.2375}\text{Pr}_{0.2375}\text{Nd}_{0.2375}\text{Sm}_{0.025}\text{Gd}_{0.025}\text{Ca}_{0.2375})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LPNSGCN) erfolgt, wie bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben, mit dem Sol-Gel-Prozess (nach [43]) mittels CA/EDTA-Methode.

Die einzelnen Schritte werden wie im obigen Abschnitt beschrieben durchgeführt. Die Einwaagen wurden für 10 g LPNSGCN-Pulver berechnet und sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Einwaagen zur Synthese von LPNSGCN.

Chemikalien	Theoretische Einwaage / g	Tatsächliche Einwaage / g	Differenz / mg
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,7367	5,7298	-6,9
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,7632	5,7593	-3,9
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,8074	5,8000	-7,4
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,6198	0,6206	0,8
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,6295	0,6296	0,1
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	8,1110	8,1228	11,8
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	3,1290	3,1165	-12,5
EDTA	12,2270	12,2289	1,9
CA	16,0750	16,0754	0,4

Ein Teil der verwendeten Chemikalien ist in Abbildung 10 zu sehen.



Abbildung 10: Verwendete Chemikalien.

Das LPNSGCN-Pulver wird mit dem in Tabelle 8 dargestellten Temperaturprogramm kalziniert.

Tabelle 8: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LPNSGCN.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1100	5	–
Haltedauer	1100	1100	–	4
Abkühlen	1100	Raumtemp.	2	–

Anschließend wird das Pulver auf seine Partikelgröße und Phasenreinheit überprüft. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 5 angeführt.

4.4 Herstellung von LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃-Pulver

LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ (LNF) wird aufgrund seiner relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit für die Stromsammler-Schicht verwendet. Das LNF-Pulver wurde von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA, Schweiz) bezogen. 3 g LNF-Pulver wurden mit dem Temperaturprogramm in Tabelle 9 kalziniert, um eine Vergrößerung des Pulvers zu erreichen.

Tabelle 9: Temperaturprogramm für das Kalzinieren von LNF.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1350	5	–
Haltedauer	1350	1350	–	4
Abkühlen	1350	Raumtemp.	2	–

4.5 Porenbildner

Um die Porosität der Elektrodenschichten zu erhöhen werden verschiedene Porenbildner eingesetzt.

4.5.1 Aktivkohle (AK)

Aktivkohle (Abbildung 11) ist relativ kostengünstig zu erwerben und hat praktisch keine Verbrennungsrückstände. In dieser Arbeit wurde Aktivkohle mit einer Partikelgröße zwischen 1 und 1,5 μm als Porenbildner verwendet (Hellige Reagenz R444, Merck).



Abbildung 11: Aktivkohle als Porenbildner.

4.5.2 EH21 – Polystyrol-Kugeln

Die Polystyrol-Kugeln wurden von Dr. Michael S. Elsaesser der Paris-Lodron-Universität Salzburg (PLUS, Abteilung Materialchemie) zur Verfügung gestellt. Die Kugeln haben einen Durchmesser von 1,237 μm und werden unter anderem als Porenbildner eingesetzt. Die Teilchen werden normalerweise in einer kolloidalen Suspension stabilisiert, für den Transport wurden sie jedoch getrocknet und lagen daher grob agglomeriert vor (Abbildung 12).



Abbildung 12: Getrocknete Polystyrol-Kugeln EH21.

4.6 Herstellung der Siebdruckpasten

4.6.1 Mahlen des Pulvers

Die gesamte Menge des LPNSGCN-Pulvers wurde in einen PE-Behälter gefüllt und ca. 1/3 des Behältervolumens mit Zirkondioxid Kugeln (\varnothing 3 mm) bzw. ca. 4/5 des Behältervolumens mit unvergälltem Ethanol (enthält keine potentiell störenden Vergällungsmittel) aufgefüllt. Danach wurde der Behälter verschlossen und der Deckel mit Parafilm gesichert, um ein Auslaufen des Inhaltes zu verhindern. Das Pulver wurde bei Stufe 4-5 für 1 h auf der Rollbank gemahlen (Abbildung 13). Um einen zufriedenstellenden Mahlfortschritt zu erzielen, sind die richtige Rotationsgeschwindigkeit sowie das Volumen von Kugeln und absolutem Ethanol relevant.



Abbildung 13: Rollbank (Firma Labinco).

Die angestrebte Partikelgröße für das LPNSGCN-Pulver war ein d_{50} von 3 μm . Nach dem Mahlen wird die Suspension aus der Flasche über ein Sieb in eine Kristallisierschale gegossen. Die Reinigung der Keramikugeln erfolgt mit einer Zitronensäurelösung (ca. 10 m%), deionisiertem Wasser und absolutem Ethanol. Durch das Verdampfen des Ethanol bei ca. 80°C kann das pulverförmige LPNSGCN zurückgewonnen werden. Am Ende des Mahlvorganges wurde die Korngrößenverteilung mittels Laserbeugung in einem Partikelgrößenmessgerät (CILAS 1064) in Wasser gemessen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 behandelt.

4.6.2 Herstellung des Pastenvehikels

Zur Herstellung des Vehikels werden 24,6367 g Terpeneol in ein Becherglas eingewogen und 4,0106 g (entspricht 14 m%) Polyvinylbutyral (PVB) als Bindemittel hinzugegeben. Die beiden Substanzen werden auf einer Heizplatte bei ca. 50°C bis zur vollständigen Lösung des PVB-Pulvers mit einem Rührfisch gerührt. Dabei entsteht ein zähes Pastenvehikel. Durch Zumischen des Keramikpulvers kann eine Siebdruckpaste hergestellt werden.

4.6.3 Siebdruckpaste des Aktivmaterials LPNSGCN

Es wurden ca. 2 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 66 m% LPNSGCN (Rest Vehikel) hergestellt. Die berechneten und tatsächlichen Einwaagen der Substanzen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Einwaagen für die Herstellung der LPNSGCN-Siebdruckpaste (66 m% Pulverbeladung).

Substanz	Soll / g	Einwaage / g	Differenz / mg
LPNSGCN	1,3300	1,3356	5,6
Vehikel	0,6700	0,6771	7,1

Die Siebdruckpaste wird auf dem Dreiwalzenstuhl hergestellt. Dort wird eine grobe Mischung aus Pulver und Vehikel aufgetragen und durch die gegenläufigen Walzen feindispersiert und homogenisiert. Die drei Walzen drehen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und ihr Abstand zueinander lässt sich in gewissen Bereichen (Stufe 1–15) verstellen. Die Walzenabstände werden dabei nach vollständigem Durchlaufen der Paste schrittweise halbiert. Nachfolgend ist der Dreiwalzenstuhl abgebildet. Die Probenaufgabe erfolgt auf der ersten Walze, welche sich am langsamsten dreht (Abbildung 14a). Die dritte Walze (Abbildung 14b) dreht sich am schnellsten und am Abnehmer (Abbildung 14c) wird die Siebdruckpaste gesammelt.

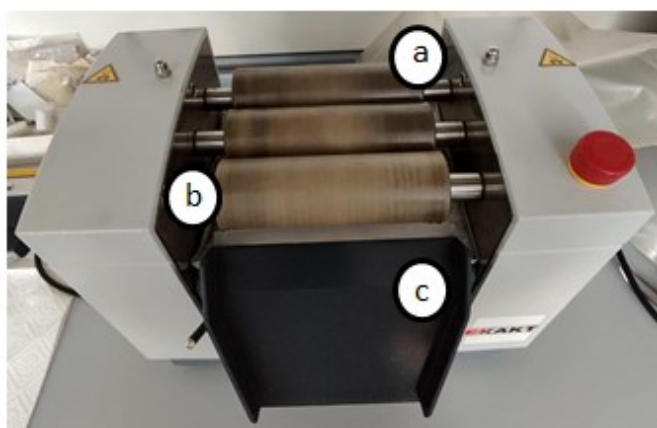


Abbildung 14: Dreiwalzenstuhl zur Herstellung der Siebdruckpaste.

4.6.4 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF

Es wurde 1 g LNF-Paste mit einer Pulverbeladung von 66 m% LNF (Rest Vehikel) hergestellt. Die berechneten und tatsächlichen Einwaagen der Substanzen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Einwaagen für die Herstellung der LNF-Siebdruckpaste (66 m% Pulverbeladung).

Substanz	Soll / g	Einwaage / g	Differenz / mg
LNF	0,6700	0,6705	0,5
Vehikel	0,3300	0,3341	4,1

Das weitere Vorgehen erfolgt wie im Abschnitt 4.6.3 beschrieben.

4.6.5 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF & Aktivkohle (80 m%:20 m%) mit 66 m% Pulverbeladung

Für den Stromsammler wurden 2 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 66 m% LNF & Aktivkohle (80 m%:20 m%) hergestellt. Die theoretischen und die tatsächlichen Einwaagen der Substanzen werden in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Einwaagen für die Herstellung der Stromsammler-Siebdruckpaste mit LNF & AK (80 m%:20 m%) und 66 m% Pulverbeladung.

Substanz	Soll / g	Einwaage / g	Differenz / mg
LNF	1,0640	1,0704	6,4
Aktivkohle	0,2660	0,2667	0,7
Vehikel	0,6700	0,6800	10,0

Das weitere Vorgehen zur Siebdruckpasten Herstellung erfolgt wie im Abschnitt 4.6.3 beschrieben.

4.6.6 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF & Polystyrol EH21 (80 m%:20 m%) mit 50 m% Pulverbeladung

Für den Stromsammler wurden 2 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 50 m% LNF & EH21 (80 m%:20 m%) hergestellt. Die theoretischen und die tatsächlichen Einwaagen der Substanzen werden in Tabelle 13 angeführt.

Tabelle 13: Einwaagen für die Herstellung der Stromsammler-Siebdruckpaste mit LNF & EH21 (80 m%:20 m%) und 50 m% Pulverbeladung.

Substanz	Soll / g	Einwaage / g	Differenz / mg
LNF	0,8000	0,8054	5,4
EH21	0,2000	0,1960	-4,0
Vehikel	1,0000	1,0126	12,6

Das weitere Vorgehen zur Herstellung der Siebdruckpaste erfolgt wie im Abschnitt 4.6.3 beschrieben.

4.6.7 Siebdruckpaste des Stromsammlers LNF & Polystyrol EH21 (95 m%:5 m%) mit 60 m% Pulverbeladung

Für den Stromsammler wurde 1 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 60 m% LNF & EH21 (95 m%:5 m%) hergestellt. Die theoretischen und die tatsächlichen Einwaagen der Substanzen sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Einwaagen für die Herstellung der Stromsammler-Siebdruckpaste mit LNF & EH21 (95 m%:5 m%) und 60 m% Pulverbeladung.

Substanz	Soll / g	Einwaage / g	Differenz / mg
LNF	0,5700	0,5723	2,3
EH21	0,0300	0,0336	3,6
Vehikel	0,4000	0,4089	8,9

Das weitere Vorgehen erfolgt wie im Abschnitt 4.6.3 beschrieben.

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

4.7 Bedrucken der Elektrolytsubstrate

Für den Siebdruck der Elektrodenpasten wurde ein Stahlgewebesieb mit einer Maschenweite von 50 μm und einer kreisförmigen Druckmaske mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet (Abbildung 16d). Das Elektrolytsubstrat wird dazu auf einem Saugnapf positioniert (Abbildung 15a) und durch Unterdruck angesaugt. Der Unterdruck wird mit einer Drehschieberpumpe erzeugt. Mithilfe eines Kartons werden die restlichen Saugnäpfe abgedeckt (Abbildung 16a). Der Karton besitzt einen kreisförmigen Ausschnitt zur Einlage des Elektrolytsubstrates. Die Dicke des Substrates sollte etwas größer als jene des Kartons sein, um ein sattes Aufliegen der Rakel auf der Probe beim Druck zu gewährleisten. Der Dickenunterschied darf dabei nicht zu groß sein, um ein Verschieben des Substrats beim Drucken zu verhindern sowie das Sieb vor einer Beschädigung durch die Rakel (Abbildung 16c) zu schützen. Nun wird vor dem Druckvorgang eine Zentrierschablone (Abbildung 16b) aus Papier auf das Elektrolytsubstrat geklebt, um die Sieböffnung mittels dreier Justierschrauben (Abbildung 15b) mittig am Elektrolytsubstrat positionieren zu können. Zwei der Justierschrauben verschieben den Tisch nach vor und zurück und die dritte Justierschraube lässt den Tisch nach links und rechts wandern. Vor dem Druckvorgang muss der Abstand zwischen dem Elektrolytsubstrat und dem Gewebe (Absprunghöhe) eingestellt werden. Dieser sollte bei Stahlgeweben ca. 1–2 mm betragen und wird über die Höhenverstellung des Tisches adaptiert. Nach dem Entfernen der Zentrierschablone wird der Bewegungsablauf der Rakel beim Druckvorgang programmiert. Abschließend wird die Paste mit einem Spatel knapp vor der Sieböffnung auf das Sieb aufgetragen und der Druckprozess gestartet.

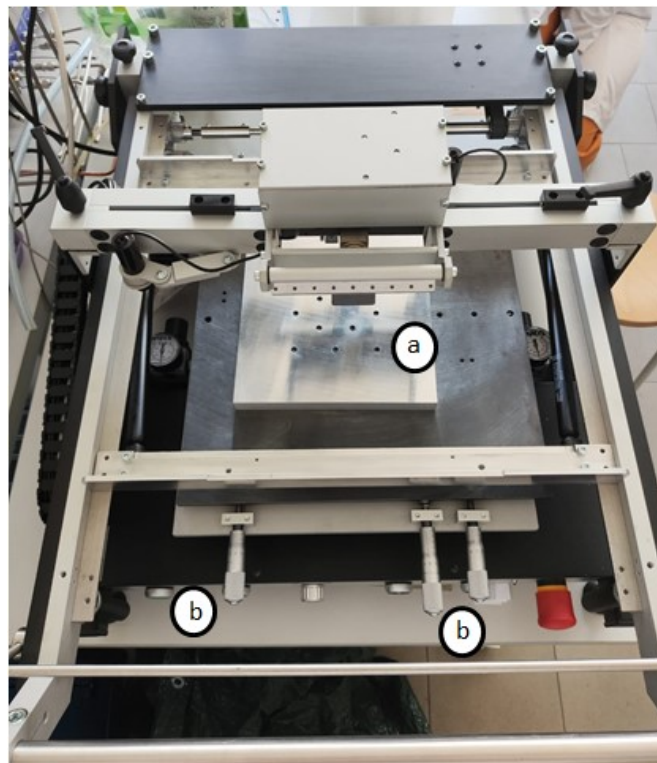


Abbildung 15: Halbautomatische Siebdruckmaschine.

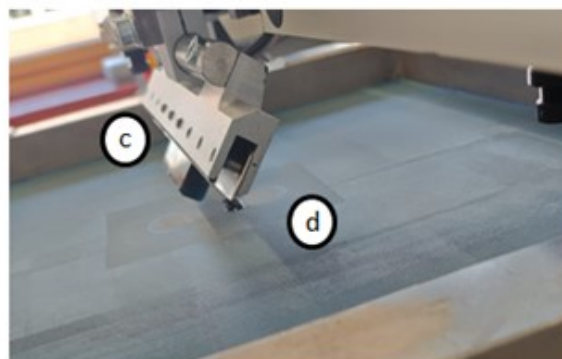
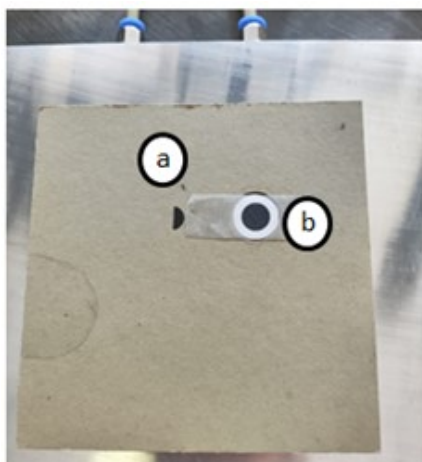


Abbildung 16: Karton (a), Zentrierschablone (b), Sieb mit Stahlgewebe (c) und Rakel (d).

Nach dem Druck wird die Auslösung der Siebdruckpaste aus dem Siebgewebe beurteilt. Dabei wird überprüft, wie viele Maschen des Stahlgewebes mit Paste verstopft sind und wie vollständig daher die Paste beim Druck auf das Substrat übertragen wurde. In Abbildung 17 ist das Sieb nach erfolgreichem Siebdruck mit guter Auslösung (Abbildung 17 – links) und nach einem Druck mit unvollständiger Auslösung (Abbildung 17 – rechts) dargestellt.

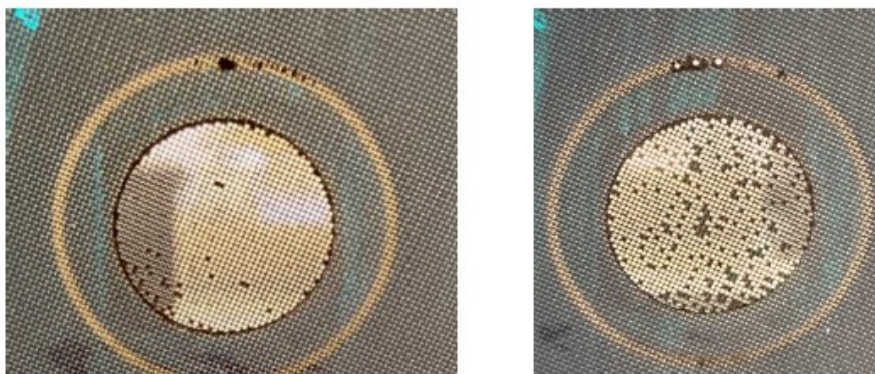


Abbildung 17: Unterschiedliche Auslösungen der Siebdruckpaste aus dem Sieb [44].

Eine mangelhafte Auslösung der Paste kann zu Defekten in der Siebdruckschicht sowie zu einer geringeren Schichtdicke führen. Dies kann die Qualität der Elektrodenschicht beeinträchtigen und damit zu einer schlechteren Zellperformance führen. Nach dem Druck wird die Zelle einige Minuten bei Raumtemperatur liegen gelassen, um die Schicht nivellieren zu lassen. Abschließend wird die bedruckte Zelle im Trockenschrank bei ca. 67°C getrocknet, was zum Abdampfen des Terpeneols führt und die Schicht fixiert und mechanisch belastbar macht. Eine komplette Durchtrocknung der Schicht ist dabei an der homogenen Farbe zu erkennen. Die Trockendauer hängt von Schichtdicke, -anzahl, -material sowie Trockentemperatur ab. Nach dem Trockenschritt wird die zweite Seite der symmetrischen Zelle analog zur ersten bedruckt und getrocknet. Anschließend werden die Zellen in einem Kammerofen gesintert. In der Arbeit wurden zwei verschiedene Sinterprogramme verwendet, welche in Tabelle 15 und Tabelle 16 dargestellt sind.

Tabelle 15: Sinterprogramm der Siebdruckschichten bei 1100°C.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1100	5	–
Haltedauer	1100	1100	–	2
Abkühlen	1100	Raumtemp.	2	–

Tabelle 16: Sinterprogramm der Siebdruckschichten bei 1200°C.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1200	5	–
Haltedauer	1200	1200	–	1
Abkühlen	1200	Raumtemp.	2	–

Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung während des Sintervorgangs zu gewährleisten werden die symmetrischen Zellen auf eine Korundscheibe gelegt und mit einem Korundtiegel abgedeckt (Abbildung 18).

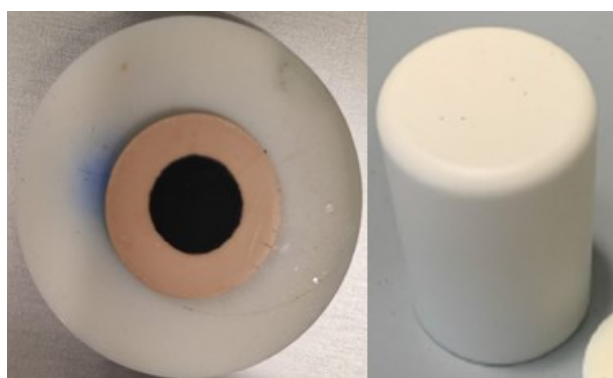


Abbildung 18: Probenunterlage und Tiegel zum Sintern der symmetrischen Zelle.

4.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie von symmetrischen Zellen (EIS-Analyse)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde zur Beurteilung der Performance von symmetrischen Zellen und Vollzellen angewendet. In den nachfolgenden Abschnitten werden der ProboStat, der Versuchsaufbau sowie die Durchführung der Messungen erläutert.

4.8.1 Zelltests mit symmetrischen Zellen

Der Grundkörper des ProboStat (NorECs-Norwegian ElectroCeramics AS) wird auf einem Stativ positioniert und die flexiblen Elemente mit einer Ringhalterung gegen Umknicken gesichert. Diese Elemente umfassen das Thermoelement (Abbildung 20a), die elektrischen

Leitungen mit Goldnetzen zur Zellkontaktierung (Abbildung 20b) sowie eine Gaszuleitung für die Außenkammer (Abbildung 20c). Die symmetrische Zelle wird auf das Stützrohr gelegt und an beiden Seiten mit einem Goldnetz (Abbildung 21) kontaktiert. Die Pins am Sockel (Abbildung 19a) werden über dünne Platindrähte mit den Goldnetzen verbunden. Die Pinbelegung ist in Abbildung 19 (rechts) dargestellt. Für den verwendeten ProboStat müssen jedoch die Gaszufuhr und der Gasabfluss vertauscht werden (Abbildung 19b).

Um die Zentrierung sowie die Fixierung des oberen Goldnetzes auf der symmetrischen Zelle zu gewährleisten wird ein dreieckförmiges Spannelement (Abbildung 20d) auf dieses Goldnetz gelegt. Die drei stabförmigen Verlängerungen dieses Elementes werden mithilfe von Spannfedern am Bördelrand des Grundkörpers befestigt. Nach der Fixierung der Zelle wird ein Typ-S Thermoelement so nah wie möglich an der symmetrischen Zelle positioniert. Das Thermoelement dient zur Überwachung und Aufzeichnung der Proben temperatur.

Die Gaszuleitung, welche zur Gasversorgung der Zelle im äußeren Gasraum dient, besteht aus Quarzglas und ist als Steigleitung ausgeführt. Im inneren des Gasraumes ist eine Vierlochkapillare als Gaszuleitung montiert (Abbildung 21). Abschließend wird ein einseitig geschlossenes Außenrohr über das Stützrohr geschoben. Dieses massive Rohr soll möglichst senkrecht aufgesetzt werden, um Beschädigungen an den Einbauteilen wie den Kontaktnetzen, den Thermoelementen sowie der Gaszuleitung zu vermeiden. Die Dichtung in Abbildung 19c stellt eine Trennung des Innenraums von der umgebenden Atmosphäre sicher.

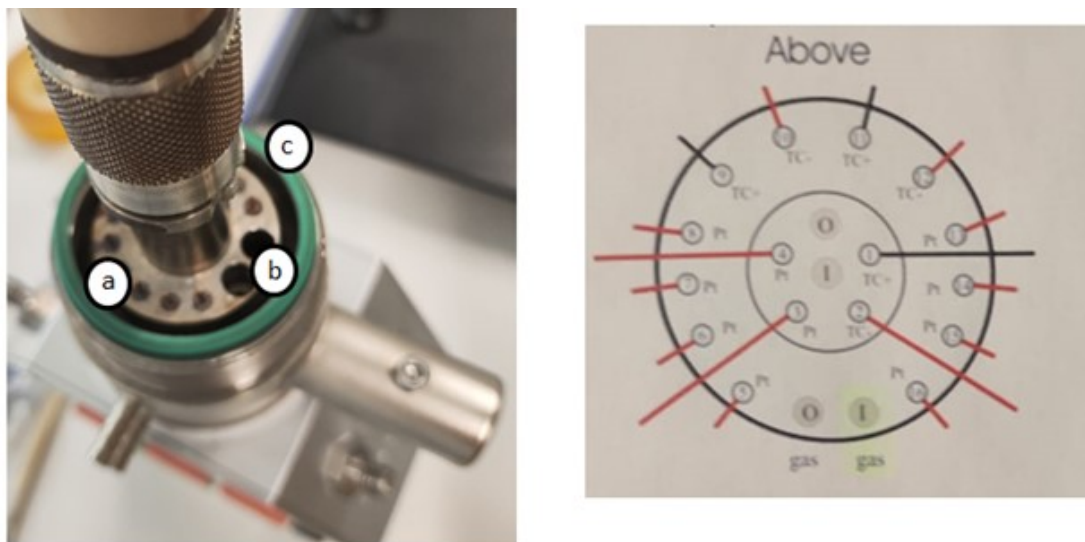


Abbildung 19: Links: ProboStat – Pins und Gaseintritt, Rechts: Beschaltungsplan des ProboStat.

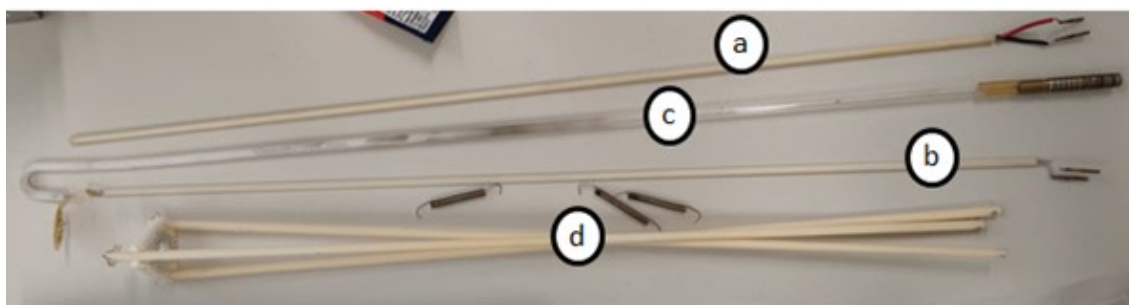


Abbildung 20: Thermoelement (a), elektrische Leitungen mit Goldnetz (b), Steigleitung aus Quarzglas (c), dreieckförmiges Spannelement mit Spannfedern (d).

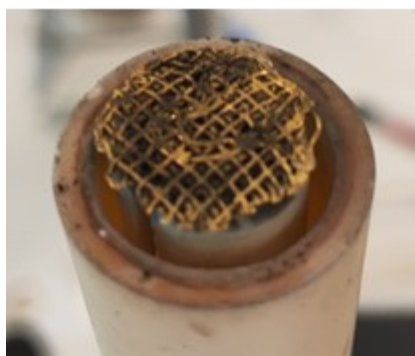


Abbildung 21: Vierlochkapillare mit Goldnetz.

Nachdem der ProboStat vollständig zusammgebaut ist, wird dieser in den Prüfstand für die Impedanzspektroskopie eingebaut und mit den entsprechenden Messgeräten verbunden.

4.8.2 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in einem Abzug positioniert. Der ProboStat wird mit seinem Oberteil in einem Vertikalofen auf einer Laborhebebühne (Abbildung 22a) platziert. Mit der Hebebühne wird die Höhe so eingestellt, dass das Proben-Thermoelement möglichst auf gleicher Höhe wie das Regel-Thermoelement des Ofens positioniert ist. Dies soll eine möglichst geringe Temperaturdifferenz gewährleisten. Der ProboStat wird von unten in den Ofen eingeführt (Abbildung 23a). Der Ofen (Abbildung 22b) wird geschlossen und an der Oberseite (Abbildung 23b) ein Verschlussstopfen eingesetzt.

Zur Impedanzanalyse wird ein Frequency Response Analyzer (Alpha-A, Novocontrol) mit einem Electrochemical Interface (Pot/Gal 15 V/10 A, Novocontrol) verwendet (Abbildung 23 – links). Nach dem vollständigen Zusammenbau des Prüfstands wird der Elektroofen auf eine Temperatur von 800°C aufgeheizt. Dies erfolgt mit einer Rampe von 2 K/min. Aus vorherigen Versuchen ist der Offset für diesen Messaufbau bekannt. Daher wird um die tatsächliche Temperatur von 800°C zu erreichen, am Regler des Elektroofens eine Temperatur von 811°C eingestellt (Abbildung 22c). Zur aktuellen sowie späteren Kontrolle wird die Temperatur

während des Versuchs mithilfe des LabView-Programms „Thermocouple-Logger“ kontinuierlich aufgezeichnet. Nun kann mit den Zelltests im Prüfstand begonnen werden.

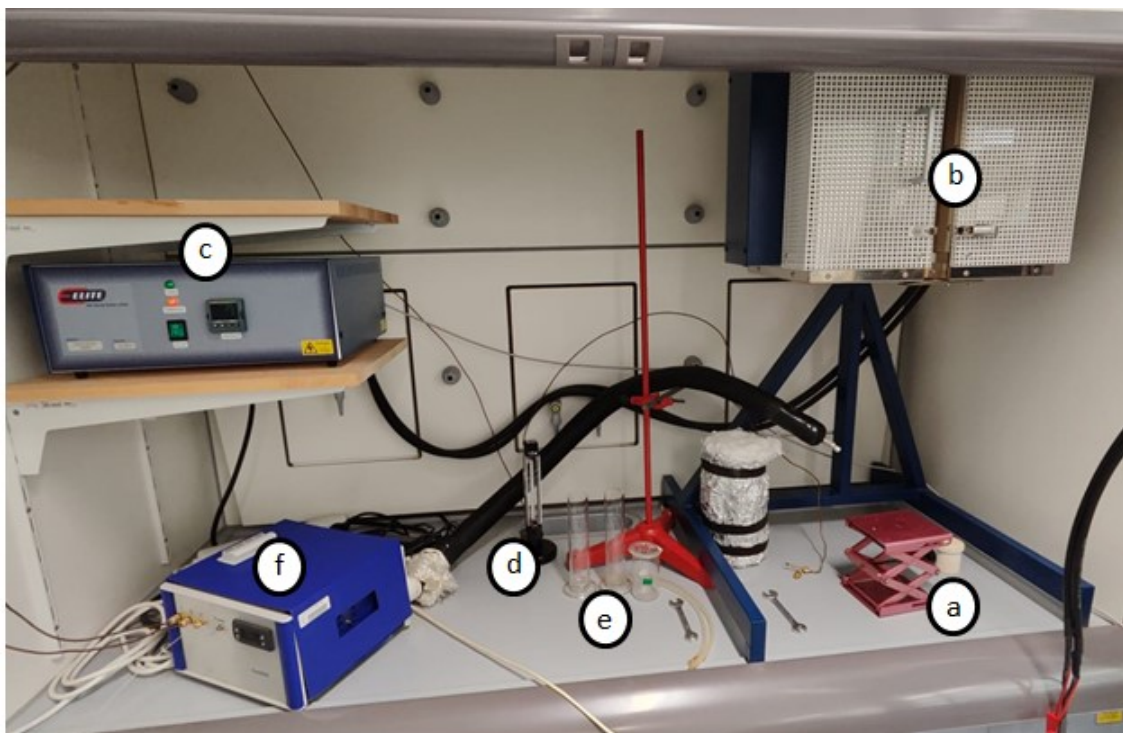


Abbildung 22: Versuchsaufbau für Zelltests.

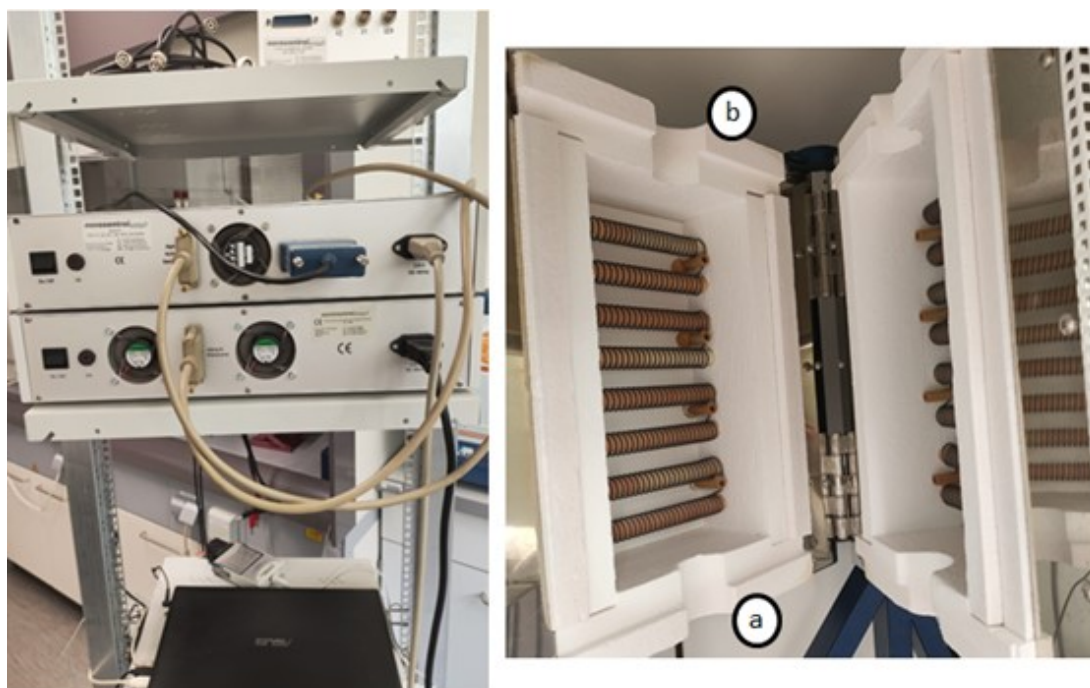


Abbildung 23: Links: Messrechner und Impedanzspektrometer, Rechts: Vertikal-Elektroofen.

Nach dem Beenden des Aufheizvorganges und dem Erreichen der Temperatur von 800°C am Proben-Thermoelement können die EIS-Analysen gestartet werden.

4.8.3 Durchführung der EIS-Messungen

Die EIS-Messungen werden mit der Software WinDeta (Novocontrol) durchgeführt. Um den Beitrag der stromführenden Leitungen herauszufiltern wird eine Vierdrahtkonfiguration verwendet. Im Versuch wird ein Frequenzbereich zwischen 10 mHz und 1 MHz mit zehn Messpunkten pro Dekade festgelegt. Die Eingangsspannung ist eine Sinusschwingung mit 50 mV Amplitude (effektiv) im Direct Voltage Modus (d.h. ohne Potentiostat-Funktion). Zur Konfiguration des Messprogramms wird vor Beginn der Messungen eine sogenannte PreSet-Datei in das Programm geladen, in der die gewünschten Messparameter hinterlegt sind. Die gewählten Parameter sind in Abbildung 24 ersichtlich.

Alpha + Pot/Gal Online Configuration

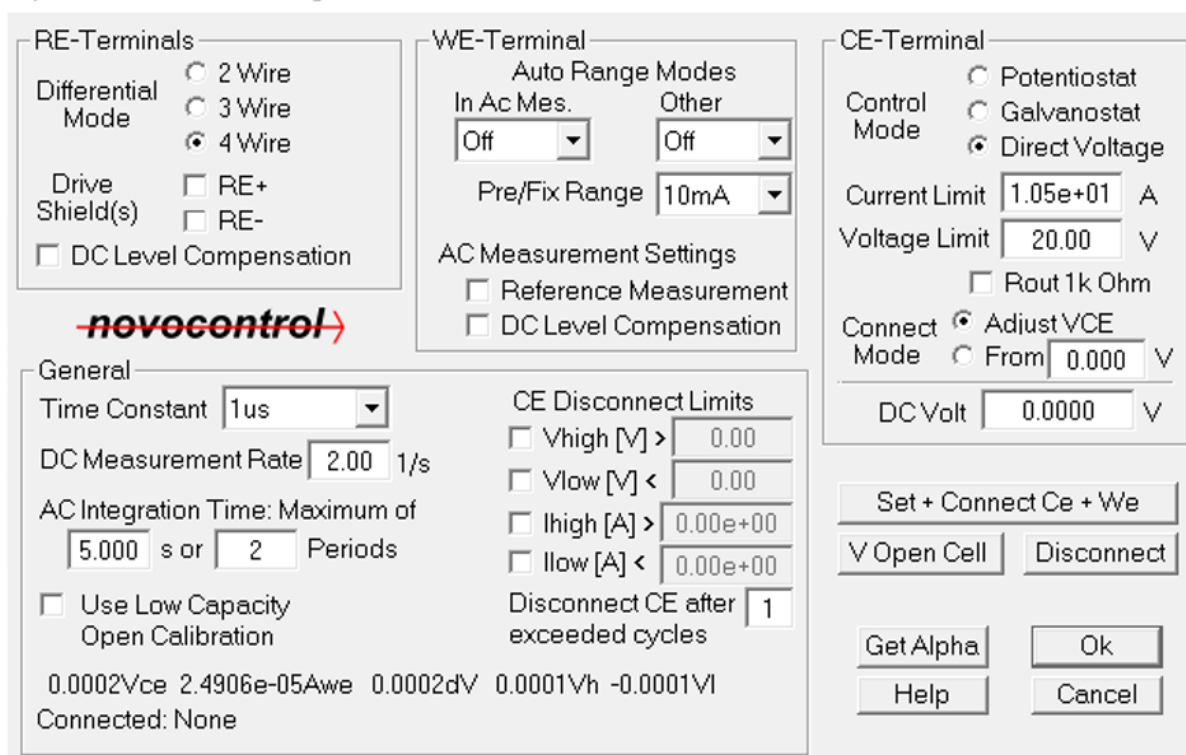


Abbildung 24: Konfigurationsdialog der Messsoftware WinDeta.

Bei den gewählten Einstellungen dauerte eine EIS-Messung ca. 30 Minuten. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5 dargestellt. Nach dem Abschluss der Messungen wurden ausgewählte Zellen im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

4.9 Zelltests an Vollzellen

Auf Basis der Versuchsreihe mit symmetrischen Zellen wird die Lufterlektrode mit der besten Performance auf einer Vollzelle getestet.

4.9.1 Prüfstand für Vollzellen

Die Versuchsdurchführung zur Messung von Vollzellen unterscheidet sich in einigen Details von den symmetrischen Zellen. Die beiden Gasräume müssen hier gegeneinander abgedichtet und mit verschiedenen Gasflüssen versorgt werden. Für die Sauerstoffversorgung wird eine Kupferleitung mit einem vorgeschalteten Schwebekörperdurchflussmesser (Rotameter) verwendet (Abbildung 22d). Brenngasseitig wird Wasserstoff bzw. ein H_2 -haltiges Gemisch ebenfalls über eine Kupferleitung zugeführt. Transportlimitierungen in der Zelle können durch Änderungen der Gasflüsse untersucht werden. Um den Gasaustritt zu kontrollieren werden über zwei Silikonschläuche die austretenden Gase in zwei mit Wasser gefüllte Bechergläser geleitet (Abbildung 22e). Im Elektrolysebetrieb wird dem ProboStat zusätzlich Wasserdampf zugeführt. Als brenngasseitige (innere) Kontaktierung wird ein Nickelnetz (Abbildung 25 – rechts) verwendet. Um die beiden Gasräume voneinander zu trennen wird ein Goldring als Dichtungsmaterial verwendet (Abbildung 25 – links). Um die Unebenheiten des Goldringes und mögliche Wasserstoff-Leckagen zu vermeiden, wurde der Goldring mit einer uniaxialen Presse mit zwei Tonnen flach-gedrückt. Um einen korrekten Einbau und ein Verrutschen des Goldringes sowie der Vollzelle zu vermeiden, wurden diese mit Sekundenkleber in der gewünschten Position fixiert. Dazu wird der Goldring auf das Stützrohr und die Vollzelle mit der Lufterlektrodenseite auf die Goldelektrode geklebt. Durch die hohen Betriebstemperaturen von 800°C brennt der Sekundenkleber beim Aufheizvorgang aus. Die Pinbelegung sowie die Fixierung der Zelle und die Luftzufuhr sind in Abbildung 26 ersichtlich.

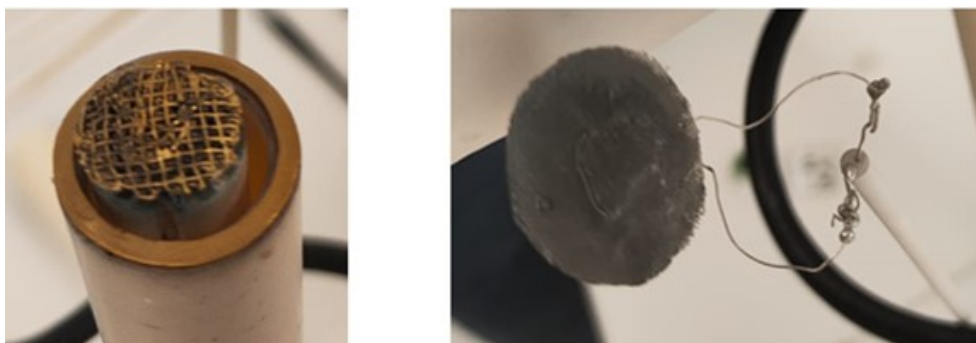


Abbildung 25: Links: Goldring-Dichtung auf Stützrohr, Rechts: Nickel-Netz mit Ni-Paste.



Abbildung 26: Links: Zellfixierung und Gaszuleitung, Rechts: Sockel mit Pins und Spannfedern.

4.9.2 Versuchsaufbau

Um ein Auskondensieren des zugeführten Wasserdampfes im Elektrolysebetrieb zu verhindern, wird der untere Teil des Außenrohrs des ProboStaten zusätzlich mit einer thermischen Isolierung versehen (Abbildung 27). Dies erfolgt vor dem Einbau in den Vertikalofen. Diese thermische Isolierung ist aus Isolierschnur, Glaswolle und Aluminiumfolie aufgebaut.

Um die Gasversorgung für die verschiedenen Versuche bereitzustellen wird folgender Ablauf angewandt. Der für die Elektrolyse notwendige Wasserdampf wird mithilfe eines Befeuchtungsmoduls (HumiStat, NorECs) bereitgestellt (Abbildung 22f). Mit einer Spritzenpumpe und zwei Massendurchflussreglern können Flüssigkeits/Gas-Gemische hergestellt werden. Durch die Zudosierung von flüssigem Wasser in einem beheizbaren Schlauch wird Wasserdampf erzeugt. Brenngasseitig wurden für die Versuchsdurchführung Argon, Wasserstoff und Wasser als Medien verwendet.

Der beheizbare Schlauch zum ProboStat wird dem vom HumiStat erzeugten Gasmisch beaufschlagt. Das zugeführte Wasser verdampft bei einer voreingestellten Temperatur von ca. 150°C. Aufgrund der Länge des Heizschlauches und der Gaszuleitungen wirken sich Änderungen in der Gaszusammensetzung mit einer gewissen Zeitverzögerung auf die Zellperformance aus.

Eine detaillierte Beschreibung der elektrochemischen Vermessung von Vollzellen sowie zum Aufbau und der Funktionsweise der Laborgeräte ist in vorangehenden Masterarbeiten des Lehrstuhls für Physikalische Chemie zu finden. Im Speziellen kann auf Arbeiten von Klaus Klamminger [45] und Paul Binderbauer [46] verwiesen werden.

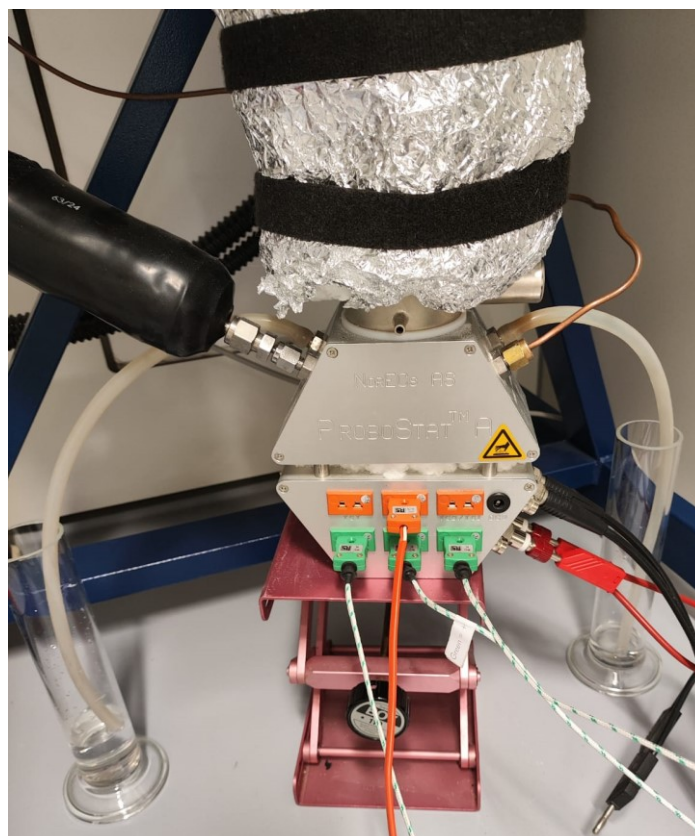


Abbildung 27: ProboStat mit thermischer Isolierung sowie Mess- und Betriebsanschlüssen.

Der Elektroofen wird mit einer Heizrate von 2 K/min auf 800°C aufgeheizt. Um die Umgebungsluft aus den beiden Gasräumen zu verdrängen, werden während des Aufheizvorgangs die Brenngasseite mit Argon und die Luftseite mit einem 20% O₂/Ar Gemisch gespült.

4.9.3 Versuchsdurchführung

Sobald die Betriebstemperatur von 800°C erreicht ist, wird mit der Reduktion des Nickeloxides in der Brenngaselektrode begonnen. Der Brenngasseite wird zuerst ein Gemisch aus Argon mit geringem Wasserstoffgehalt zugeführt. Im Anschluss wird der Wasserstoffanteil schrittweise immer weiter erhöht, um eine möglichst schonende Reduktion der Brenngaselektrode zu erreichen. Dies ist insbesondere bei brenngasgestützten Zellen wichtig, da eine zu rasche Reduktion zu einem Zellbruch führen kann, da die Reduktion von Nickeloxid zu metallischem Nickel mit einer starken Schrumpfung der Brenngaselektrode verbunden ist. Während der Reduktion wird die Zellspannung überwacht und erst nach einer Stabilisierung der Spannung das Wasserstoff/Argon-Verhältnis weiter erhöht. Sobald ein Wasserstoffanteil von 100% und eine stabile Zellspannung erreicht wird, kann mit den Messungen begonnen werden. Im SOFC-Modus wurde die Zelle mit reinem Wasserstoff betrieben. Die verwendeten Wasserstoff- und Luft-Flüsse sind in Tabelle 17 angeführt.

Tabelle 17: Gasflüsse im SOFC-Betrieb der Vollzelle.

Luftfluss / ml min ⁻¹	Wasserstofffluss / ml min ⁻¹	EIS-Messung bei / V
max. (ca. 400)	max. (50)	0,7
max. (ca. 400)	40	0,7
100	40	0,7
50	40	0,7
20	40	0,7

Die SOEC-Messungen konnten nicht durchgeführt werden, da aufgrund einer automatischen Notabschaltung der Wasserstoffversorgung die Zelle re-oxidierte und dadurch zerstört wurde.

4.10 Probenvorbereitung für REM-Analysen

Für die REM-Analysen müssen die Zellen speziell präpariert werden. Der Vorgang ist nachfolgend näher beschrieben.

4.10.1 Einbetten und Schleifen der Probe

Mithilfe von Fixierungsclips wird die zu analysierende Zelle in einer senkrechten Position gehalten. Zur Einbettung stehen verschiedene Formen, je nach Zellgröße zur Verfügung. Hier wurde eine Einbettform mit 30 mm Durchmesser verwendet. Zum Einbetten wird ein Epoxidharz genutzt. Das verwendete Zweikomponenten-System (Technovit EPOX, Kulzer) besteht aus einem Harz sowie einem Härter und ist nach dem Aushärten transparent. Zur Herstellung der Mischung ist ein Gewichtsverhältnis von 2:1 von Harz:Härter notwendig. Nach dem Vermischen der beiden Komponenten wird die Masse in die innen eingefettete Einbettform mit der Zelle gegossen. Beim Mischen und Vergießen sollten möglichst wenige Luftblasen in die Einbettmasse eingetragen werden. Die Zelle wird ca. bis zur Hälfte mit Epoxidharz eingebettet, um die freistehende Zellhälfte für weitere Analysen nutzen zu können. Das Harz benötigt bei Raumtemperatur ca. 18 h zum Aushärten. Zur weiteren Verarbeitung wird die eingebettete Probe mithilfe der uniaxialen Presse aus der Einbettform

gedrückt. In Abbildung 28 ist ein eingebettetes Fragment einer symmetrischen Zelle dargestellt.

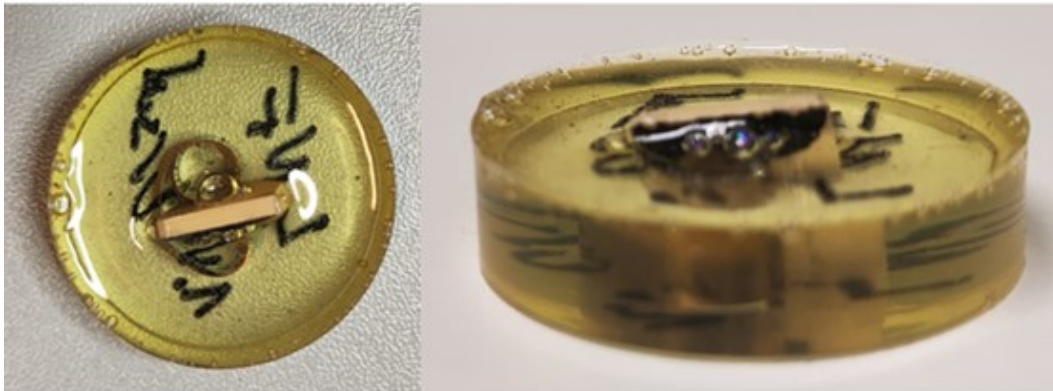


Abbildung 28: Symmetrische Zelle nach dem Einbetten.

Mit einer Diamantdrahtsäge wird die eingebettete Probe in zwei Hälften geschnitten. Für die REM-Analyse wird die Schnittfläche der eingebetteten Probenhälfte mechanisch behandelt. Dazu wird die Probe mit Siliziumkarbid-Schleifpapier auf einer Schleifmaschine manuell geschliffen. Die Feinheit der Schleifpapiere wird dabei schrittweise erhöht, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erreichen. Es wurden Schleifpapiere mit Körnungen von P240, P600, P1200 und P2500 verwendet.

Auf nachfolgende Polierschritte mit Diamantsuspension wurde generell bei allen Proben verzichtet.

4.10.2 Elektrische Kontaktierung

Für die REM-Analysen ist eine gewisse elektrische Leitfähigkeit der Probe notwendig, um eine Aufladung durch den Elektronenstrahl zu verhindern. Die Probe wird daher mit einem Kohlenstoff-Klebeband auf einem REM-Probenteller fixiert. Weiters wird mit einer Silberpaste (Silver DAG 1415, Plano) eine Stromableitung von der Elektrode zum Probenteller gezogen. Ein im REM-Probenhalter eingespanntes Zellfragment ist in Abbildung 29 gezeigt.

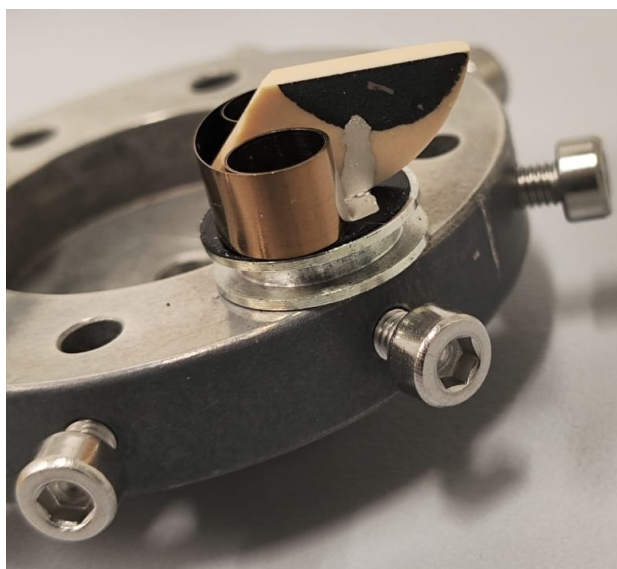


Abbildung 29: Zellpräparat ohne Einbettung für die REM-Analyse.

Mit dem REM kann die Mikrostruktur der symmetrischen Festoxid-Zellen untersucht werden. In dieser Arbeit wurde dazu ein EVO MA15 (Zeiss) mit einem EDX-Detektor INCA Energy DryCool 350 (Oxford) verwendet.

4.11 Elektrische Leitfähigkeit von LPNSGCN

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von LPNSGCN werden möglichst dichtgesinterte Tabletten aus dem Material hergestellt. Zur Herstellung einer Tablette wird ca. 0,7 g des Pulvers benötigt. Beim Pulver sollte die mittlere Korngröße zwischen 2 und 4 μm liegen, um möglichst wenig Restporosität nach dem Sintern zu erhalten. Es wurden zwei Proben in der uniaxialen Presse bei zwei Tonnen verpresst und mit dem Temperaturprogramm Tabelle 18 gesintert.

Tabelle 18: Sinterprogramm der LPNSGCN-Tabletten für die Leitfähigkeitsmessung.

Programm	Anfangs- temperatur / °C	Endtemperatur / °C	Heiz- /Abkühlrate / K min ⁻¹	Haltedauer / h
Aufheizen	Raumtemp.	1250	2	–
Haltedauer	1250	1250	–	10
Abkühlen	1250	Raumtemp.	1	–

Die Tabletten wurden mithilfe der Diamantdrahtsäge zu quadratischen Plättchen geschnitten. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt nach der van der Pauw-Methode. [47, 48] Die Dichte der Proben sollte über 95% der theoretischen Dichte liegen, was mit einem Helium-Pyknometer (Ultrapycnometer 1000, Quantachrome) überprüft wurde (Abbildung 30). Mit diesem Pyknometer-Typ lässt sich die Dichte von Pulvern und kompakten Festkörpern ermitteln.



Abbildung 30: Helium-Pyknometer zur Bestimmung der Dichte von LPNSGCN.

4.12 Siebdruckpaste Komposit aus LPNSGCN & GDC

Zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit der aktiven Schicht soll ein Komposit aus LPNSGCN und GDC hergestellt werden. Hierbei werden Pulver mit 50 m% LPNSGCN und 50 m% GDC miteinander vermischt und anschließend für 20 h auf der Rollbank gemahlen. Der anfängliche Korndurchmesser von GDC beträgt $0,1\ \mu\text{m}$. Zur Herstellung von 2,5 g Siebdruckpaste mit einer Pulverbeladung von 60 m% wurden die Komponenten entsprechend Tabelle 19 eingewogen.

**Tabelle 19: Einwaagen für die Herstellung der Komposit-Siebdruckpaste mit LPNSGCN & GDC (50 m%:50 m%)
mit einer Pulverbeladung von 60 m%**

Substanz	Soll / g	Einwaage / g	Differenz / mg
LPNSGCN	0,7500	0,7556	5,6
GDC	0,7500	0,7535	3,5
Vehikel	1,0000	1,0143	14,3

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche werden in diesem Abschnitt präsentiert und diskutiert.

5.1 Korngrößenverteilung der Pulver

Die Ergebnisse der Bestimmung der Korngrößenverteilungen der einzelnen Pulver werden in diesem Unterkapitel dargelegt. Die Volumenanteile der Pulver werden in den Diagrammen sowohl kumulativ (Q_3) als auch als Dichtefunktion (q_3) über der effektiven Partikelgröße (x) aufgetragen. Zur genaueren Bestimmung wurde jede Messung dreimal wiederholt. Dadurch kann die Stabilität der wässrigen Dispersion beurteilt werden.

5.1.1 LPNSGCN

Das kalzierte LPNSGCN-Pulver wurde für 1 h auf der Rollbank gemahlen und ein d_{50} von $1,71 \mu\text{m}$ erzielt. In Abbildung 31 ist die Korngrößenverteilung des LPNSGCN-Pulvers als Dichte und kumulativ abgebildet. Die Messwerte sind jeweils in Volumsprozent (vol%) gegen den Partikelgrößendurchmesser in μm aufgetragen. Die Korngrößenverteilung ist monomodal, weist in der Dichtefunktion also nur einen Peak auf.

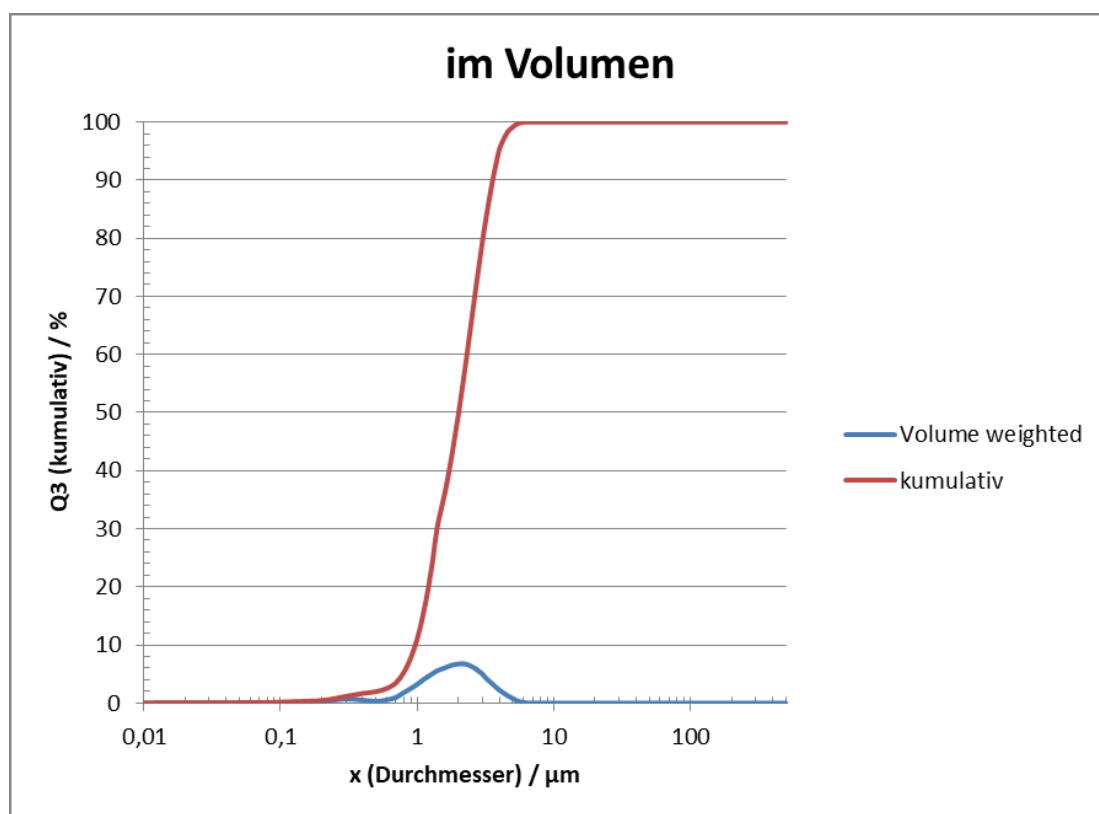


Abbildung 31: Korngrößenverteilung des LPNSGCN-Pulvers nach 1 h Mahldauer.

Die Phasenreinheit des Pulvers wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD)-Analyse untersucht. Dabei erhält man Informationen über die Kristallstruktur von kristallinen Materialien. Röntgenstrahlen treffen auf das Material und werden gestreut und gebeugt. Die dabei entstehenden Beugungsmuster können anschließend analysiert werden. Bei der Analyse werden Informationen über die Anordnung der Atome im Kristallgitter des Materials geliefert. Die Bestimmung der Kristallstruktur und Identifikation von Festkörperphasen ist in verschiedenen Bereichen der Materialwissenschaften und der Festkörperphysik von zentraler Bedeutung. [49]

In Abbildung 32 ist das Diffraktogramm des bei 1200°C kalzinierten LPNSGCN-Pulvers zu sehen. Die beobachteten Reflexe bestätigen die Ausbildung der gewünschten Nickelat-Phase. Zusätzliche Reflexe wurden aufgrund ihrer geringen Intensität nicht berücksichtigt.

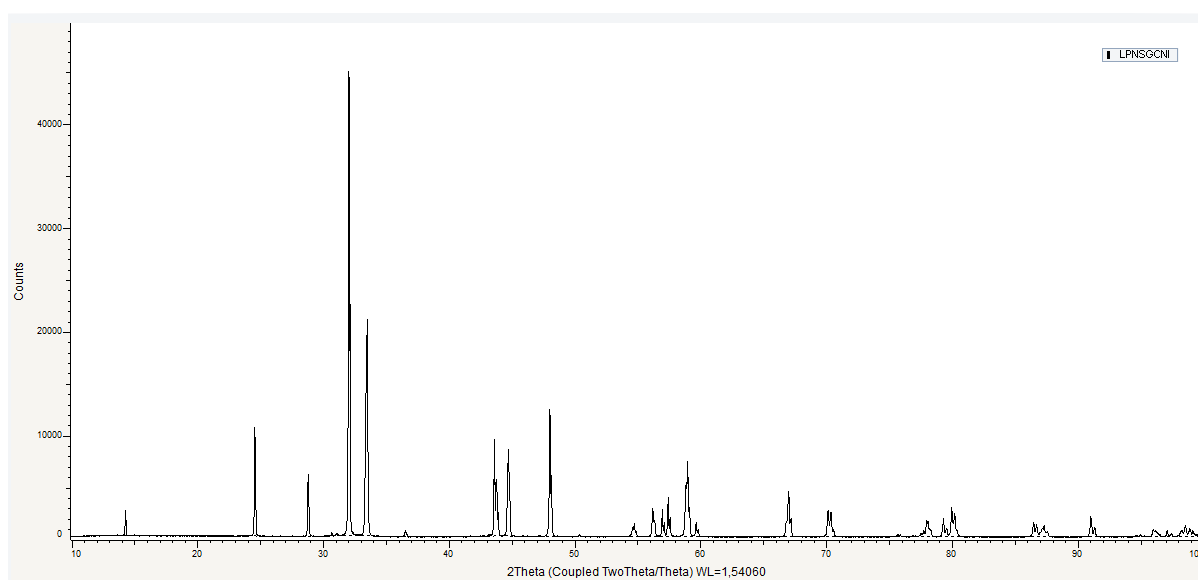


Abbildung 32: XRD-Analyse des synthetisierten LPNSGCN-Pulvers nach dem Kalzinieren bei 1200°C.

Das unkalzinierte Rohpulver wurde im REM analysiert (Abbildung 33). Es besteht aus einem Netzwerk agglomerierter kugelförmiger Primärteilchen mit einem Durchmesser von ca. 0,5 µm.

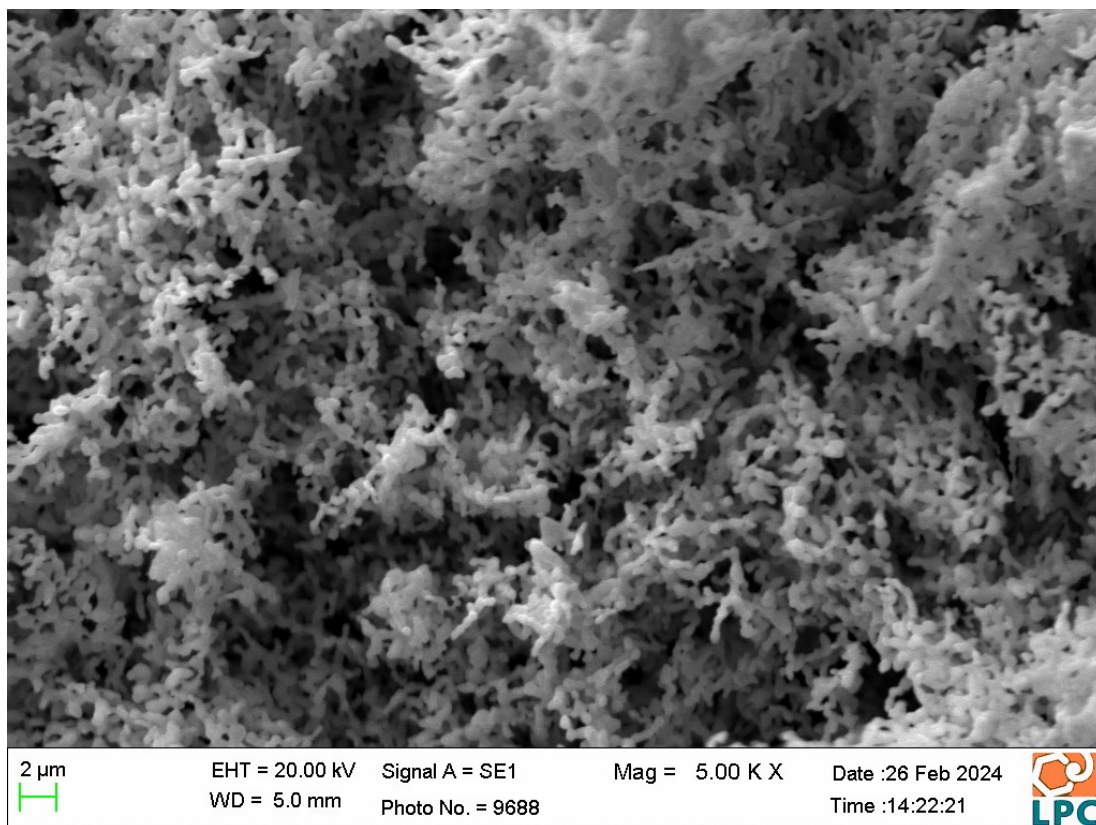


Abbildung 33: Rohpulver von LPNSGCN im REM.

Das Rohpulver wurde anschließend in zwei Platintiegeln kalziniert. Dabei stellte sich heraus, dass einer der Tiegel durch vorhergehende Versuche mit Indium kontaminiert war, welches beim Kalzinieren in das LPNSGCN-Pulver eindiffundierte. Bei der EDX-Analyse des LPNSGCN-Pulvers wurden in einigen Bereichen Verunreinigungen mit Indium detektiert (Abbildung 34). Bei der XRD-Analyse des kalzinierten Pulvers konnte jedoch festgestellt werden, dass die Verunreinigungen mit Indium keine Auswirkungen auf die Kristallstruktur des Materials hatte, weswegen es für weitere Versuche verwendet wurde.

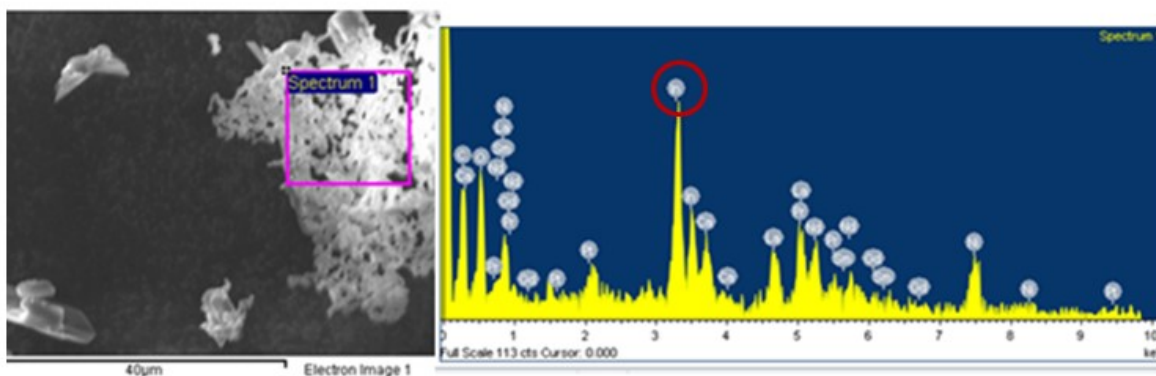


Abbildung 34: EDX-Nachweis der Verunreinigungen des kalzinierten LPNSGCN-Pulvers mit Indium.

5.1.2 LNF

Das LNF-Pulver wurde nach der Synthese und dem Kalzinieren im ungemahlten Zustand bezüglich seiner Korngrößenverteilung und der Mikrostruktur untersucht. Weiters wurde die Phasenreinheit des LNF-Pulvers mit XRD überprüft.

Die Korngrößenverteilung des ungemahlten LNF-Pulvers ist in Abbildung 35 gezeigt. Der d_{50} beträgt 2,048 μm . Das LNF-Pulver wurde für die Herstellung der Stromsammler-Schicht verwendet. Die Mikrostruktur der Stromsammler-Schicht soll möglichst grob und offenporig sein, um eine hohe Durchlässigkeit für die gasförmigen Reaktanten und Produkte zu gewährleisten. Daher wird das Pulver nicht aufgemahlen. Die Korngrößenverteilung des ungemahlten Pulvers ist bimodal, was häufig ein Hinweis auf eine Agglomeration von Primärpartikeln ist.

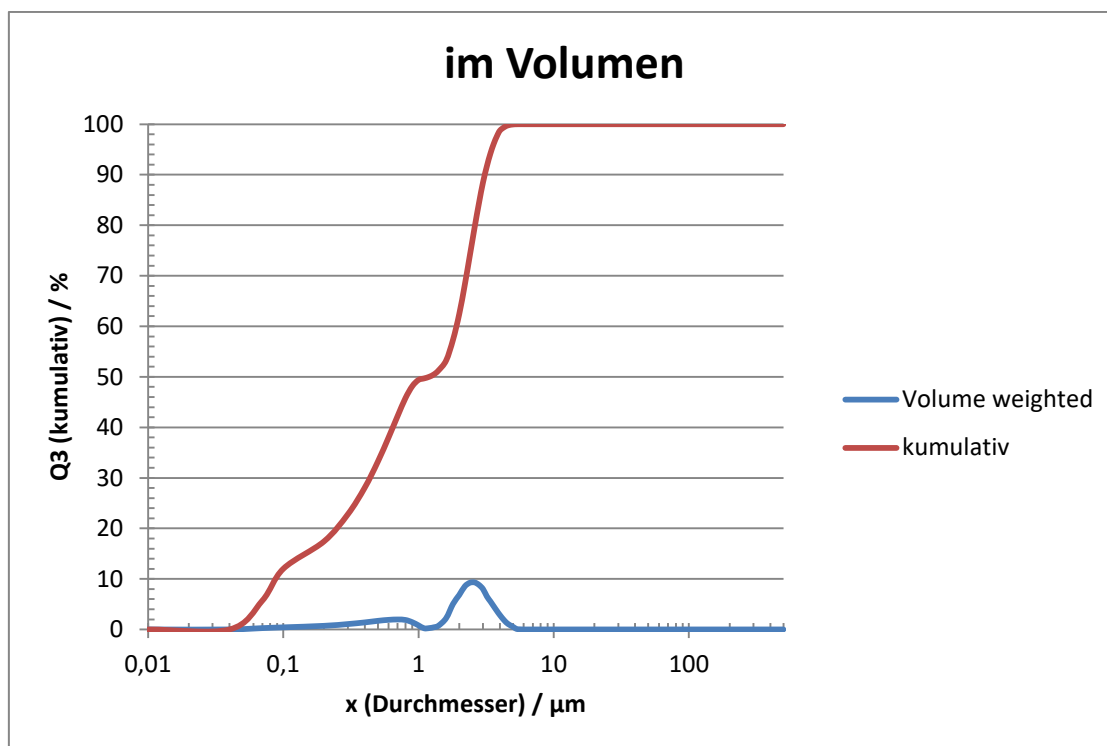


Abbildung 35: Korngrößenverteilung des LNF-Pulvers.

In Abbildung 36 sind REM-Aufnahmen des ungemahlten Pulvers gezeigt, welche zahlreiche Partikel mit Durchmessern von 10-100 μm zeigt. Bei höheren Vergrößerungen ist zu sehen, dass diese Partikel tatsächlich Agglomerate aus Primärpartikeln mit ca. 1 μm Durchmesser sind (Abbildung 37). Daher wurde das Pulver vor der Verwendung manuell gemörsert, um die beobachteten Agglomerate etwas zu zerkleinern. Ein Mahlvorgang in der Kugelmühle wurde unterlassen, da dadurch eine komplette Zerlegung der Agglomerate in die Primärpartikel mit einer durchschnittlichen Korngröße von ca. 1 μm zu erwarten gewesen wäre, was für die Stromsammler-Schicht als zu klein angesehen wurde.

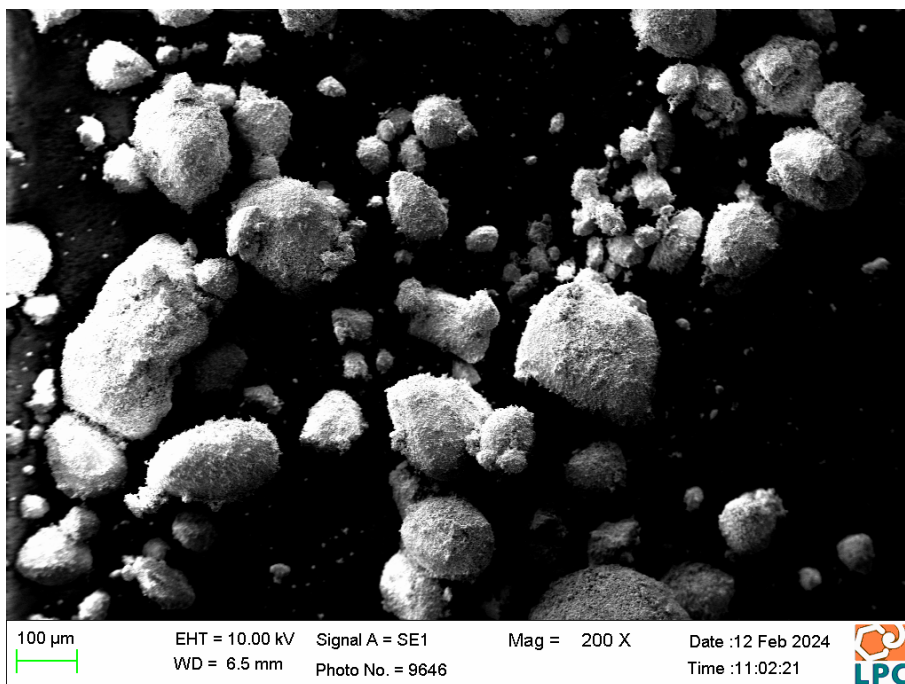


Abbildung 36: REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlene LNF-Pulvers (I).

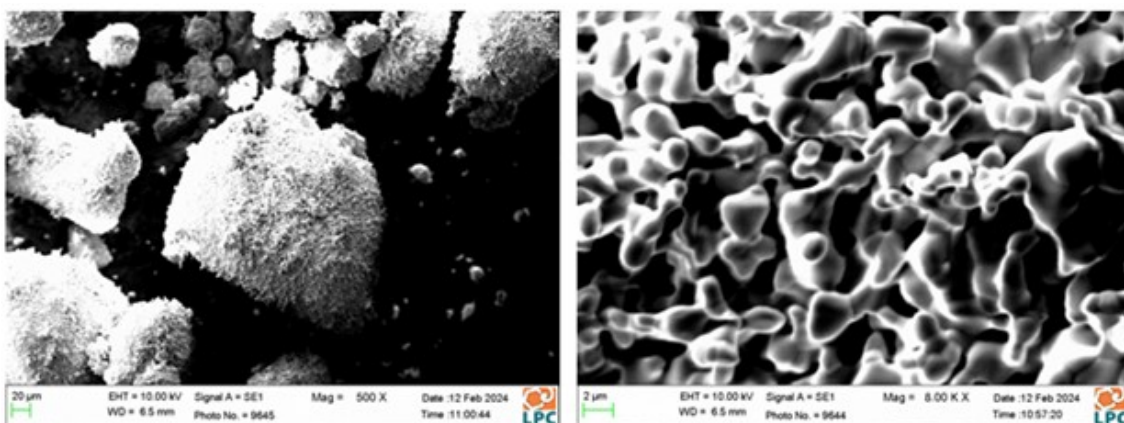


Abbildung 37: REM-Aufnahmen des kalzinierten und ungemahlene LNF-Pulvers (II).

5.2 EH21 – Polystyrol-Kugeln

Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit eines Porenbildners ist, dass dieser beim Sintern der Siebdruckschicht vollständig ausbrennt. Daher wurde das Ausbrennverhalten der Polystyrol-Kugeln in der Thermowaage ermittelt (Abbildung 38). Die Kugeln wurden mit 5 K/min auf 900°C in einem 20% O₂/Ar-Gasfluss aufgeheizt. Die Zersetzung der Kugeln erfolgt dabei in zwei Stufen.

Bis ca. 270°C verringert sich die Masse der Kugeln um ca. 4 m%. Zwischen 270 und 390°C verbrennt der Hauptteil (80 m%) der Polystyrol-Kugeln. Zwischen 390 und 520°C folgt ein zweiter Verbrennungsschritt (11 m%). Somit verbleibt ein Rückstand von ca. 5 m%. Dieser

Rückstand hat eine weiße Farbe und entsteht vermutlich aus anorganischen Zusätzen für die Synthese der Kugeln oder zur Stabilisierung der Suspension, welche vor dem Versand getrocknet wurde.

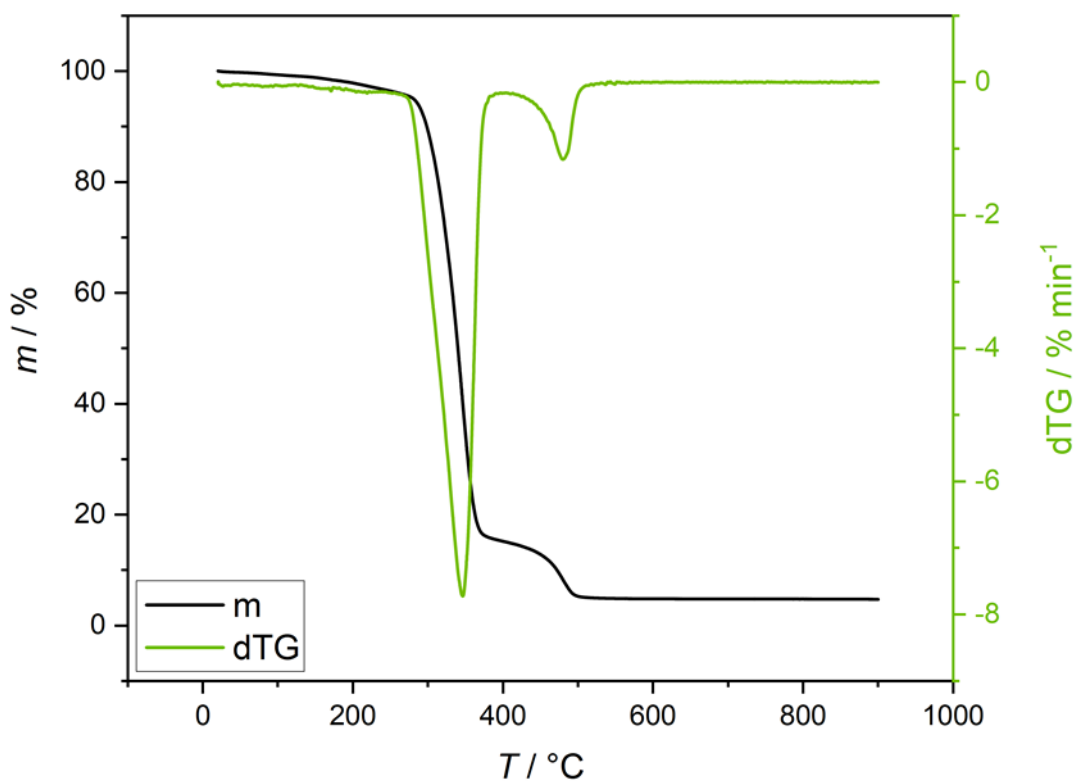


Abbildung 38: Ausbrennverhalten des Porenbildners EH21 in der Thermowaage (20% O₂/Ar).

5.3 Vorversuche

Vor der Präparation der symmetrischen Zellen wurden auf GDC-Fragmenten Vorversuche durchgeführt.

5.3.1 Aktive Schicht aus LPNSGN

Nach der Kalzinierung von $(\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LPNSGN) mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 6 wurde eine XRD-Analyse des Pulvers durchgeführt. Aus der XRD-Analyse ging klar hervor, dass sich neben der gewünschten Nickelatstruktur weitere Zweitphasen gebildet hatten. Erneutes Kalzinieren bei 1200°C bewirkte praktisch keine Veränderung im Beugungsbild. Eine genauere Analyse ergab als Zweitphasen Nickeloxid und ein Seltenerdoxid SE_2O_3 mit $\text{SE}=(\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd})$ unbekannter Zusammensetzung. Dies ist sehr wahrscheinlich auf einen zu hohen Anteil von Dotierelementen mit geringem Ionenradius – Sm und Gd – zurückzuführen ($r(\text{La}^{3+}) = 1,216 \text{ \AA}$, $r(\text{Pr}^{3+}) = 1,179 \text{ \AA}$, $r(\text{Nd}^{3+}) = 1,163 \text{ \AA}$, $r(\text{Sm}^{3+}) = 1,132 \text{ \AA}$, $r(\text{Gd}^{3+}) = 1,107 \text{ \AA}$, alle Radien für Koordinationszahl KZ = 9). [50]

Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion ist Sm^{3+} bereits zu klein für den A-Platz der Nickelatstruktur, um stabiles undotiertes Sm_2NiO_4 zu bilden. [51] Entsprechendes gilt für Gd^{3+} .

Als Gegenmaßnahme wurde die Zusammensetzung der Elemente am A-Platz verändert und der Anteil der Elemente mit kleinen Atomradien am A-Platz reduziert.

Als weiteres Dotierelement wurde Calcium als preiswerte sowie leicht verfügbare Alternative mit passendem Ionenradius ($r(\text{Ca}^{2+}) = 1,18 \text{ \AA} \approx r(\text{Pr}^{3+})$, KZ = 9) ausgewählt. Die neue Zusammensetzung $(\text{La}_{0,2375}\text{Pr}_{0,2375}\text{Nd}_{0,2375}\text{Sm}_{0,025}\text{Gd}_{0,025}\text{Ca}_{0,2375})_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LPNSGCN) erwies sich als thermodynamisch stabil und wurde daher für die Präparation der Lufterlektroden verwendet.

5.3.2 Stromsammler-Schicht aus LNF (80 m%) & AK (20 m%)

Für den ersten Versuch wurde die Siebdruckpaste für den Stromsammler aus Abschnitt 4.6.5 genutzt. Nach dem Druckvorgang wurde dies mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 15 gesintert. Nach dem Sintervorgang war zu erkennen, dass sich die Siebdruckschicht nicht zusammensinterte. Als erste Gegenmaßnahme wurde die Pulverbeladung von 66 m% auf 50 m% verringert. Nach erneuter Durchführung des Druck- und Sintervorganges wurde ebenfalls Delamination beobachtet. In Abbildung 39 ist das Zellbruchstück nach dem Sintern gezeigt.



Abbildung 39: Zellbruchstück mit Stromsammler-Schicht aus LNF & AK gesintert bei 1100°C.

Es wurde vermutet, dass die Aktivkohle für das Ablösen der Schicht verantwortlich war. Daher wurde mit EH21 ein weiterer Porenbildner getestet.

5.3.3 Stromsammler-Schicht aus LNF (80 m%) & EH21 (20 m%)

Für diesen Versuch wurde die Siebdruckpaste aus Abschnitt 4.6.6 verwendet. Nach dem Druckvorgang wurde wieder das Temperaturprogramm aus Tabelle 15 zum Sintern genutzt. Auch hier wurde eine Delamination der Stromsammler-Schicht vom GDC-Substrat beobachtet werden.

Um dem entgegenzuwirken wurde der Anteil des Porenbildners von 20 m% auf 5 m% reduziert und die Pulverbeladung der Paste von 50 m% auf 60 m% erhöht. Nach diesen Adaptierungen wurde nochmals ein Druck- sowie Sintervorgang mit dem

Temperaturprogramm aus Tabelle 15 durchgeführt. Dies brachte aber keine Verbesserung sondern führte abermals zu einer Delamination der Stromsammler-Schicht vom GDC-Substrat (Abbildung 40).

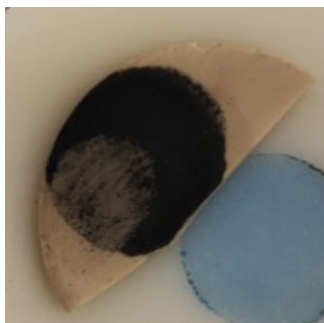


Abbildung 40: Zellbruchstück mit Stromsammler-Schicht aus LNF & EH21 gesintert bei 1100°C.

Nach einer Literaturrecherche wurde aus der Masterarbeit von Jakob Plattner ein bereits getestetes Sinterprogramm übernommen (Tabelle 16). [44] Nach einem Testversuch konnte keine Delamination der Schicht festgestellt werden und somit wurde dieses Temperaturprofil für die nachfolgenden Versuche weiter genutzt.

5.4 Symmetrische Zelle bei 1100°C gesintert

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des Zelltests an symmetrischen Zellen dargelegt. Die Impedanzspektren wurden mit der Software WinFit (Novocontrol) ausgewertet und im Programm Origin (OriginLab) graphisch aufbereitet. Die Induktivität der Messapparatur wurde im Bereich hoher Frequenzen aus den Impedanzspektren bestimmt und von diesen abgezogen. Weiters wurde der ohmsche Widerstand des Elektrolyten abgezogen, sowie das verbleibende Spektrum durch zwei geteilt und mit der Elektrodenfläche multipliziert, um den (durchschnittlichen) ASR einer einzelnen Elektrode zu erhalten. Um den Polarisationswiderstand der Elektroden zu modellieren, wurde ein Ersatzschaltbild mit bis zu drei in Serie geschalteten RC-Gliedern (genauer R|CPE-Gliedern) verwendet. Impedanzspektren werden in dieser Arbeit meist in der Nyquist-Darstellung präsentiert, in der der Imaginärteil Z'' gegen den Realteil Z' der Impedanz aufgetragen wird.

5.4.1 S033 (1x aktive Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCN aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m%. Die Zelle wurde bei 1100°C gesintert (Tabelle 15) und getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|LPNSGCN|GDC|LPNSGCN|Au-Netz

Die Impedanzanalysen der Zelle wurden im ProboStat an stehender Luft bei 800°C durchgeführt. Die Auswertung der Impedanzspektren ist in Abbildung 41 ersichtlich. Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Messpunkte sind als Rechtecke und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt.

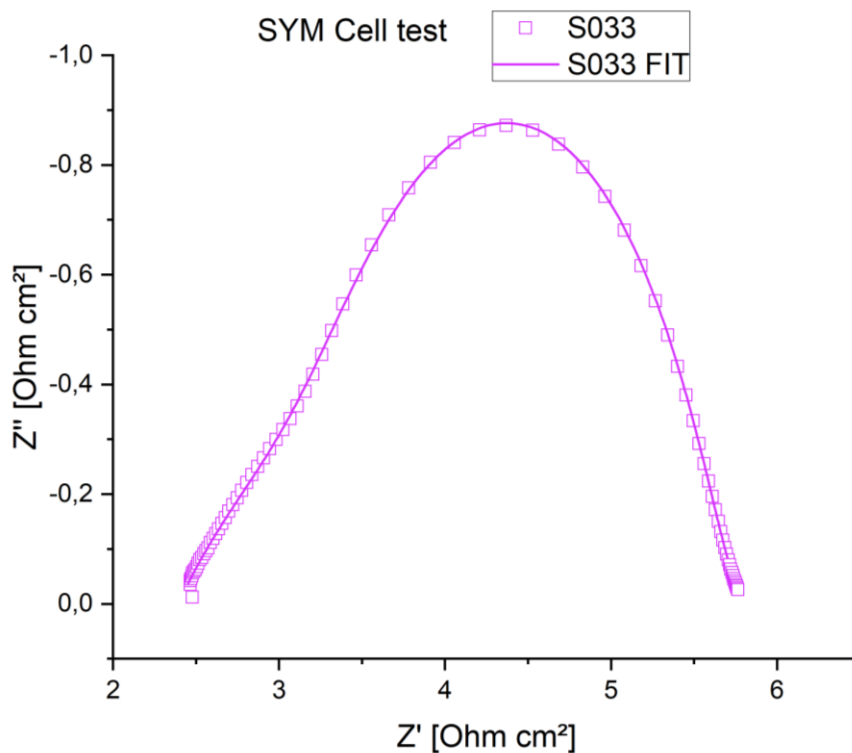


Abbildung 41: Impedanzspektrum von Zelle S033 bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 42 ist die Zelle nach der Messung zu sehen, wobei deutliche Anzeichen für Delamination der Lufterlektrode zu erkennen sind.

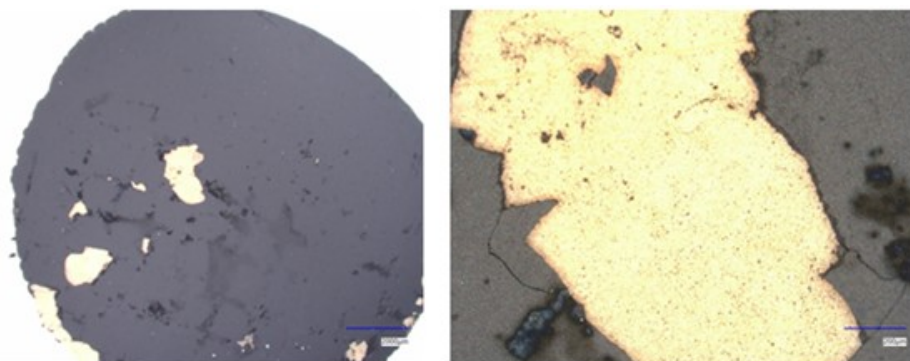


Abbildung 42: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Zelle S033 nach der Messung.

5.5 Symmetrische Zellen bei 1200°C gesintert

Um die Haftung der Luftelektrode am GDC-Substrat zu verbessern und dadurch eine Delamination zu verhindern, wurde die Sinter Temperatur der Elektroden Schichten auf 1200°C erhöht (siehe Tabelle 16).

5.5.1 S034 (1x aktive Schicht & 1x Stromsammler-Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten des Elektrolytsubstrates jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCN sowie eine Stromsammler-Schicht aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz | LNF & EH21 (5 m%) | LPNSGCN | GDC | LPNSGCN | LNF & EH21 (5 m%) | Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 43). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Messpunkte sind als türkise Dreiecke und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt. Der ASR der Elektroden ist bei Zelle S034 deutlich geringer als bei S033 und es wurde nur eine geringe Delamination der Elektroden nach dem Zelltest festgestellt. Daher wurde das Sinterprogramm in Tabelle 16 für alle folgenden Zellen beibehalten.

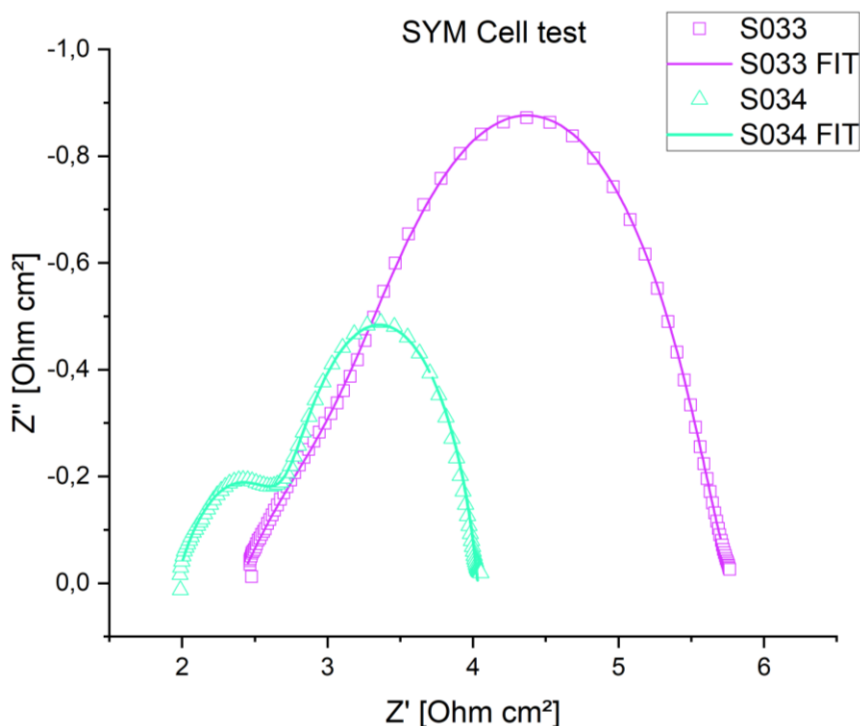


Abbildung 43: Impedanzspektren der Zelle S034 (Dreiecke) im Vergleich mit S033 (Quadrate) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

5.6 Symmetrische Zellen – Versuchsreihe bei 1200°C Sintertemperatur

Zur Optimierung der Elektrodenkonfiguration wurde eine Versuchsreihe mit symmetrischen Zellen durchgeführt. Details zur Zellkonfiguration sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Versuchsreihe mit symmetrischen Zellen.

Zellnummer	Anzahl aktive Schichten	Anzahl Stromsammler-Schichten	Kommentar
	LPNSGCN	LNF & EH21 (5 m%)	
S035	1	0	
S036	1	1	
S037	1	2	
S038	2	0	
S039	2	1	
S040	1	1	Elektrode vollständig symmetrisch ausgerichtet → Vergleich mit Zelle S036
S041	2	2	Zelle beim Sintern gebrochen
S042	2	2	

5.6.1 S035 (1x aktive Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCN aufgedruckt. Die LPNSGCN-Siebdruckpaste hat eine Pulverbeladung von 66 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|LPNSGCN|GDC|LPNSGCN|Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 44). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Messpunkte sind als hellblaue Rechtecke und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt.

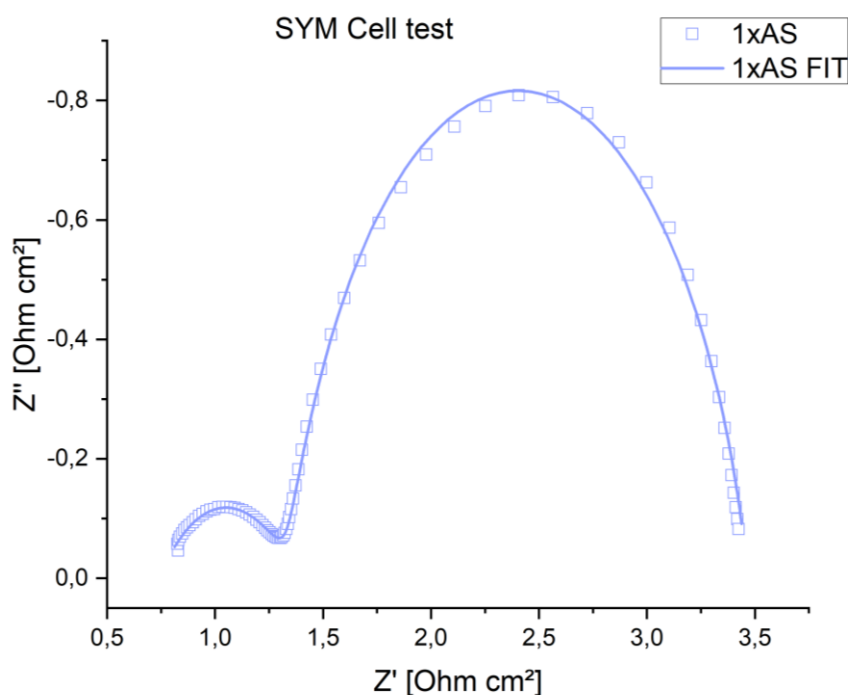


Abbildung 44: Impedanzspektrum von Zelle S035 bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 45 ist die Zelle vor der Messung (links) und nach der Messung (rechts) ersichtlich. Hier sind nach der Messung deutliche Anzeichen von Delamination zu sehen.

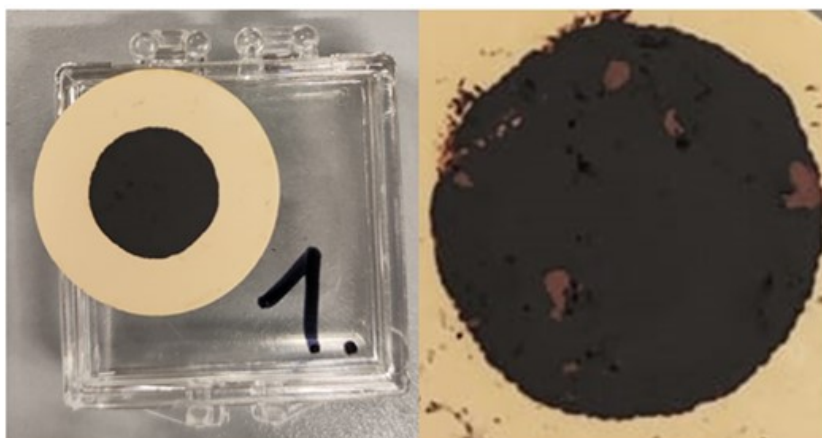


Abbildung 45: Zelle S035 direkt nach dem Sintern (links) und nach der Messung (rechts).

5.6.2 S036 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCN sowie eine Stromsammler-Schicht aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die

Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. In Abbildung 46 ist die symmetrische Zelle im Lichtmikroskop vor dem Sintervorgang gezeigt. Der schwarze Bereich links stellt die aktive Schicht aus LPNSGCN und der rechte schwarze, grob strukturierte Bereich die Stromsammler-Schicht aus LNF & EH21 dar.

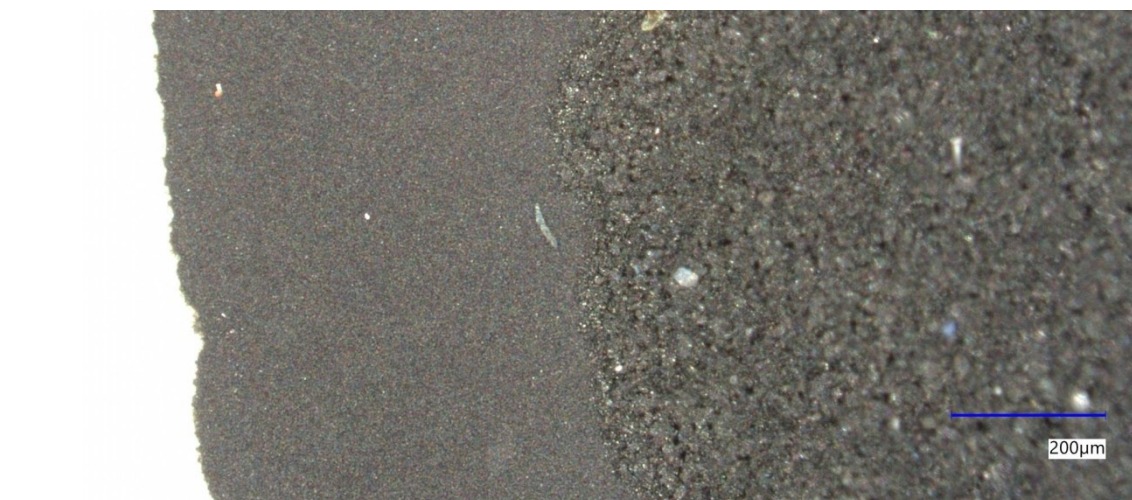


Abbildung 46: Zelle S036 vor dem Sintervorgang.

Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|LNF & EH21 (5 m%)|LPNSGCN|GDC|LPNSGCN|LNF & EH21 (5 m%)|Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 47). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen, wobei der hochfrequente (linke) Halbkreis einen sehr kleinen Durchmesser hat. Die Messpunkte sind als blaue Kreise und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt. Die Verringerung des Elektroden-ASR und das nahezu vollständige Verschwinden des hochfrequenten Halbkreises bei Verwendung einer Stromsammler-Schicht sind klar ersichtlich.

Zum Vergleich ist das Impedanzspektrum von Zelle S035 dargestellt. Generell wird in den folgenden Nyquist-Diagrammen das Impedanzspektrum der bis dahin best-performenden Zelle zum Vergleich eingefügt.

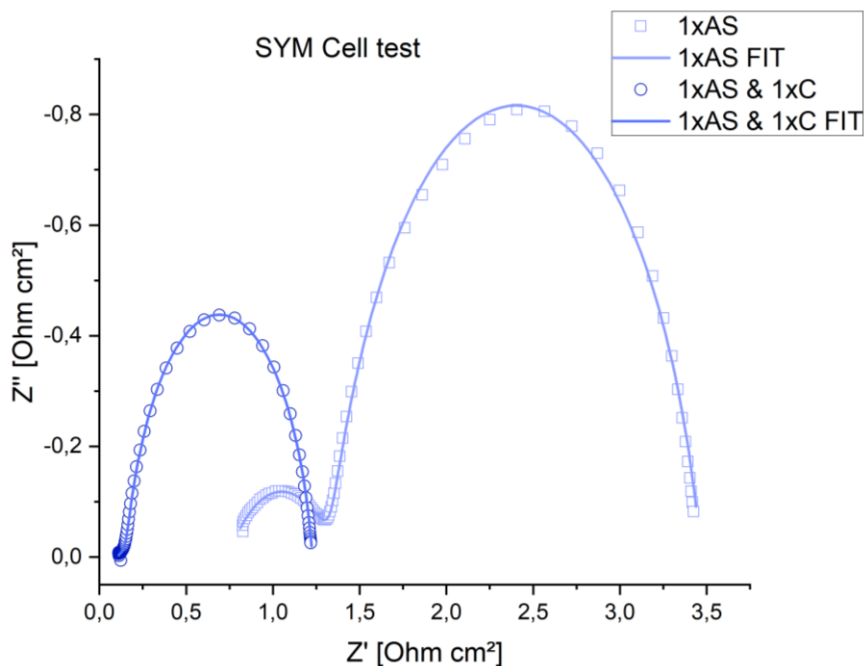


Abbildung 47: Impedanzspektrum von Zelle S036 (Kreise) im Vergleich mit S035 (Quadrate) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 48 ist die Zelle S036 nach der Messung (links) sowie nach der REM-Analyse (rechts, mit Silberpaste zur Stromableitung) gezeigt.

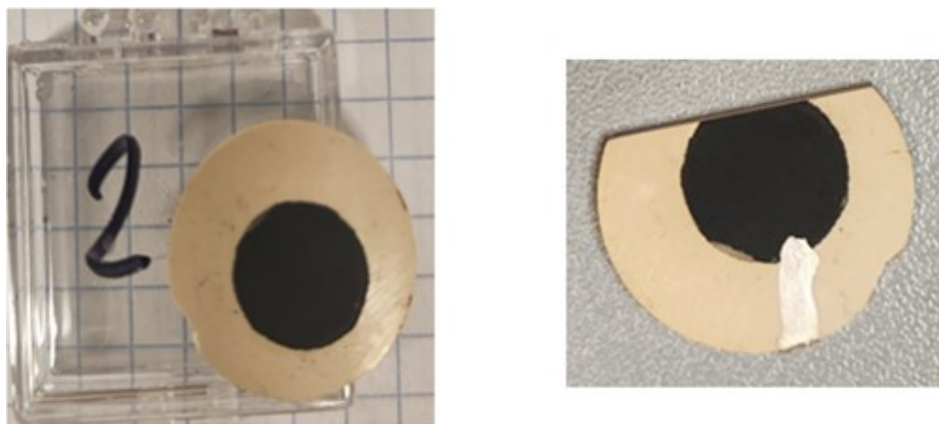


Abbildung 48: Zelle S036 nach der Messung (links) und nach der REM-Analyse (rechts).

In Abbildung 49 ist eine REM-Aufnahme des Bruchbilds von Zelle S036 dargestellt. Der dunkle Bereich unten stellt das GDC-Substrat dar. Darauf befindet sich die aktive Schicht aus LPNSGCN mit relativ feiner Mikrostruktur. Oberhalb der aktiven Schicht liegt der Stromsammler mit einer deutlich größeren Struktur.

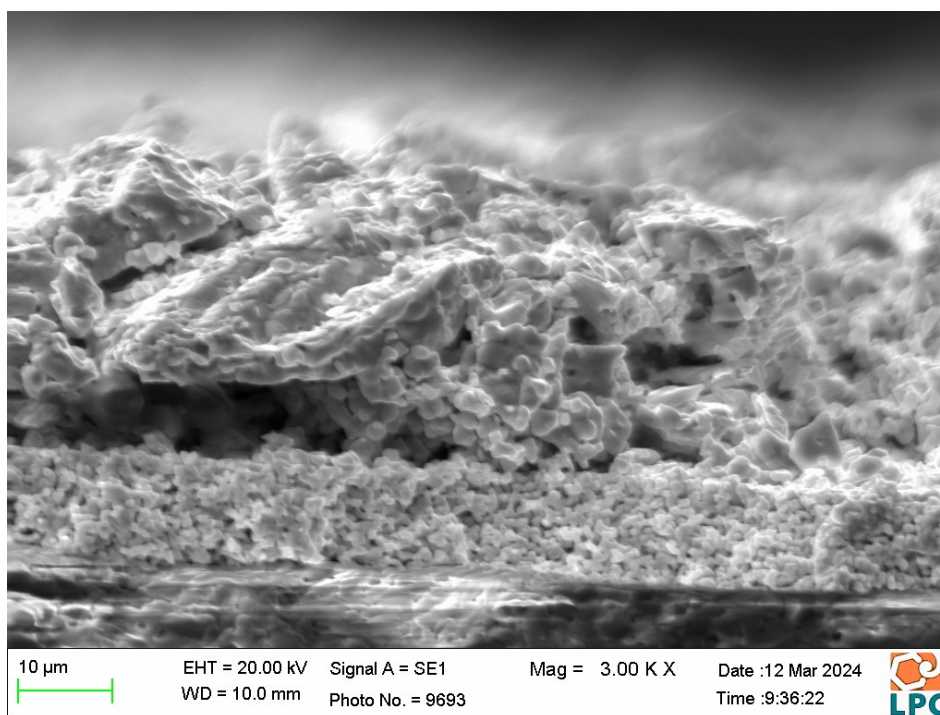


Abbildung 49: REM-Aufnahme der Zelle S036.

Die Elektroden der Zelle S036 wurden nicht komplett zentriert auf beide Seiten des GDC-Substrats gedruckt. Dies könnte mögliche Fehler in der Auswertung zur Folge haben – insbesondere eine fehlerhafte Berechnung des Beitrags des Elektrolytwiderstands zum Zellwiderstand. Daher wurde die Position beider Elektrodenflächen im Lichtmikroskop bestimmt und mit AutoCAD modelliert, um die Größe des geometrischen Überlappungsbereichs der Elektroden senkrecht zum GDC-Substrat zu ermitteln. Anschließend wurde die Auswertung der Impedanzspektren mit dieser – nun kleineren – effektiven Elektrodenfläche wiederholt.

Darüber hinaus wurde eine weitere symmetrische Zelle mit komplett zentrierten Elektrodenschichten angefertigt und getestet. Ein Vergleich aller Ergebnisse ist in Abschnitt 5.6.6 zu finden.

5.6.3 S037 (1x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCN sowie zwei Stromsammler-Schichten aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|2x [LNF & EH21 (5 m%)]|LPNSGCN|GDC|LPNSGCN|2x [LNF & EH21 (5 m%)]|Au-Netz

Die Impedanzwerte der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 50). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen, wobei der Durchmesser des ersten Halbkreises, im Vergleich zu Zelle S036, größer ausfällt. Die Messpunkte sind als blaue Dreiecke und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt. Zum Vergleich ist das Impedanzspektrum von Zelle S036 dargestellt. Zelle S037 besitzt einen deutlich größeren Elektroden-ASR als S036. Auffallend ist, dass die Impedanzen bei hohen Frequenzen einen negativen Realteil aufweisen, der Elektrolytwiderstand also offenbar etwas überschätzt wird. Der Grund dafür ist unklar.

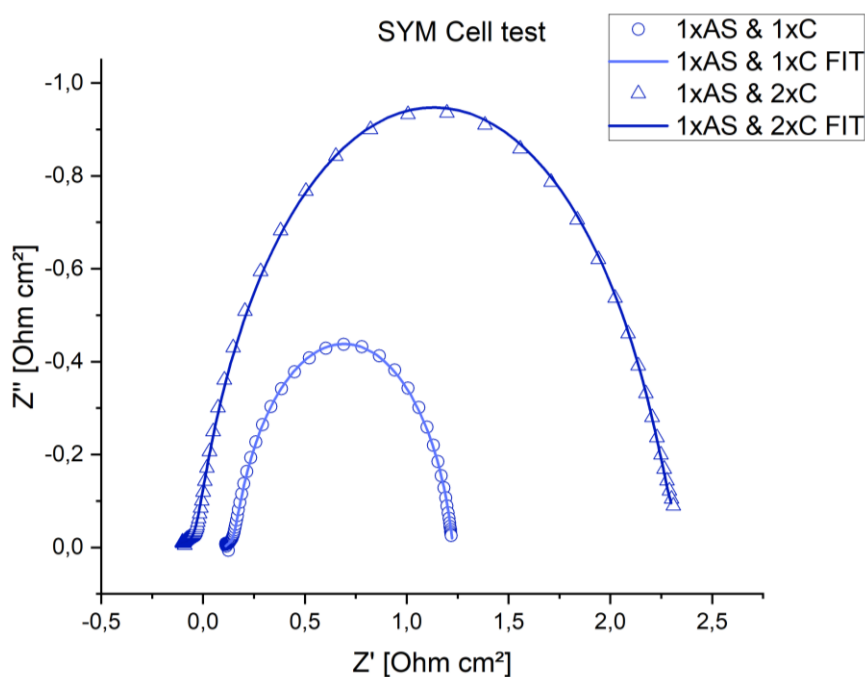


Abbildung 50: Impedanzspektrum von Zelle S037 (Dreiecke) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 51 ist die Zelle direkt nach dem Sintern gezeigt.



Abbildung 51: Zelle S037 nach dem Sintern.

5.6.4 S038 (2x aktive Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurden auf beiden Seiten jeweils zwei aktive Schichten aus LPNSGCN aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|2x [LPNSGCN]|GDC|2x [LPNSGCN]|Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 52). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Messpunkte sind als hellgrüne Sterne und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt. Zum Vergleich ist das Impedanzspektrum von Zelle S036 dargestellt. Zelle S038 weist einen deutlich höheren ASR der Elektroden als bei S036 auf.

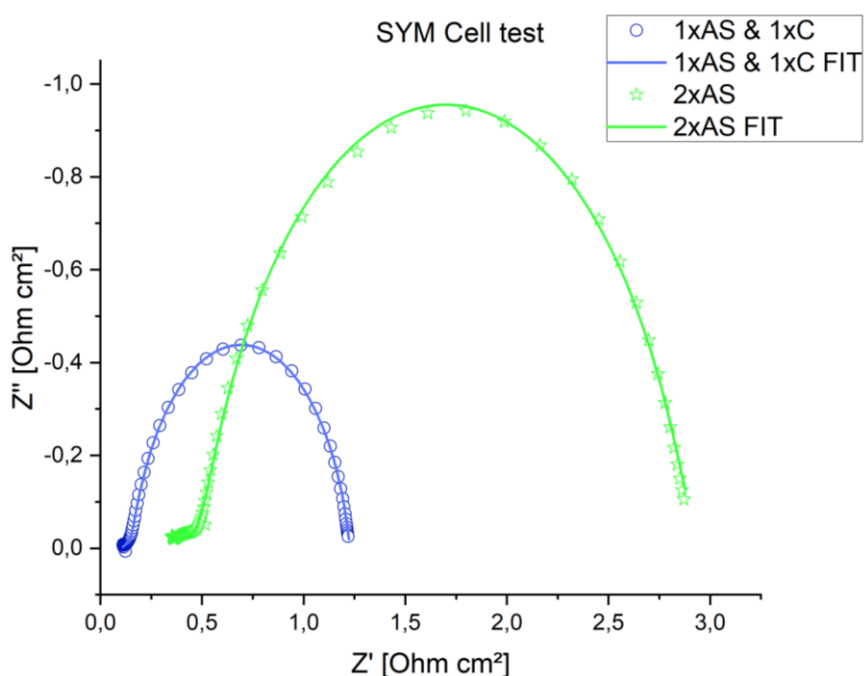


Abbildung 52: Impedanzspektrum von Zelle S038 (Sterne) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 53 ist die Zelle direkt nach dem Sintern (links) und nach der EIS-Messung (rechts) abgebildet. Durch den Zelltest wurde die Zelle stark beschädigt, ca. 40% der Elektrodenschicht waren nach dem Ausbau delaminiert.

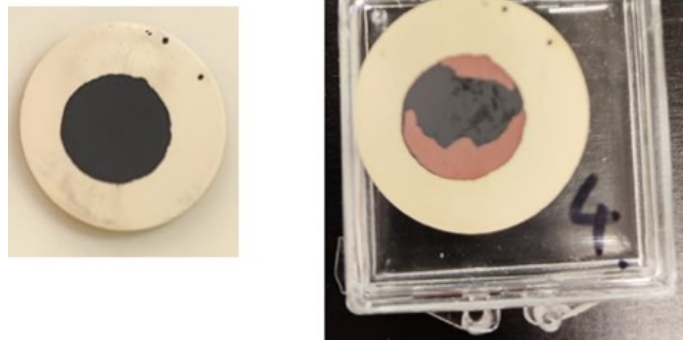


Abbildung 53: Zelle S038 direkt nach dem Sintern (links) und nach der Messung (rechts).

5.6.5 S039 (2x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils zwei aktive Schichten aus LPNSGCN sowie eine Stromsammler-Schichten aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|LNF & EH21 (5 m%)|2x [LPNSGCN]|GDC|2x [LPNSGCN]|LNF & EH21 (5 m%)|Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 54). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Messpunkte sind als grüne Fünfecke und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt. Zum Vergleich ist das Impedanzspektrum von Zelle S036 eingefügt. Der ASR der Elektroden ist bei Zelle S039 deutlich größer als bei Zelle S036. Auffallend ist bei Zelle S036 ein Eindrehen des Impedanzspektrums bei niedrigen Frequenzen.

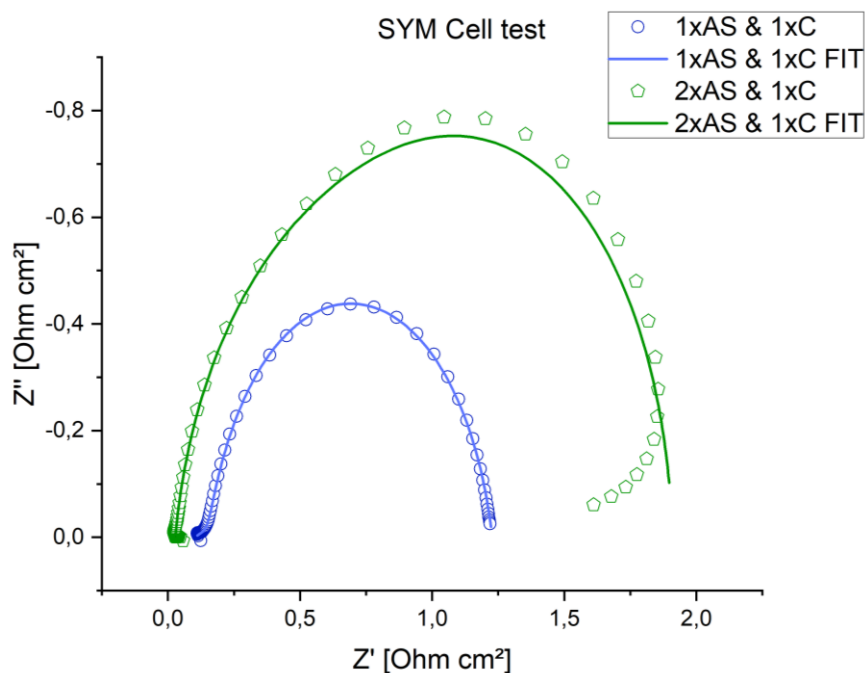


Abbildung 54: Impedanzspektrum von Zelle S039 (Fünfecke) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 55 ist die Zelle direkt nach dem Sintern abgebildet.

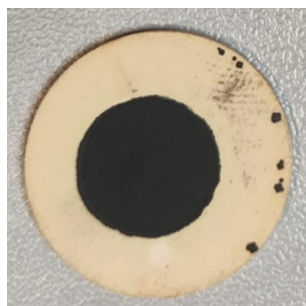


Abbildung 55: Zelle S039 direkt nach dem Sintern.

5.6.6 S040 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht)

Diese Zelle hat die gleiche Elektrodenkonfiguration wie Zelle S036, jedoch wurde hier beim Druck größeres Augenmerk auf die Zentrierung der Elektroden am GDC-Substrat gelegt. Damit soll der Effekt von unsymmetrisch platzierten Elektroden auf die Zellperformance untersucht werden. Auf beiden Seiten wurde jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCN sowie eine Stromsammler-Schicht aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|LNF & EH21 (5 m%)|LPNSGCN|GDC|LPNSGCN|LNF & EH21 (5 m%)|Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 56). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Messpunkte sind als dunkelrote Sterne und die Fit-Kurve als durchgezogene Linie dargestellt. Zum Vergleich ist das Impedanzspektrum von Zelle S036 eingefügt. Die Ergebnisse zeigen, dass der ASR bei Zelle S040 mit symmetrisch platzierten Elektroden um ca. die Hälfte kleiner ist als bei Zelle S036 mit stärkerer Asymmetrie im Elektroden-Placement. Ob dieser rein auf die schlechte Zentrierung zurückzuführen ist, bleibt jedoch dahingestellt.

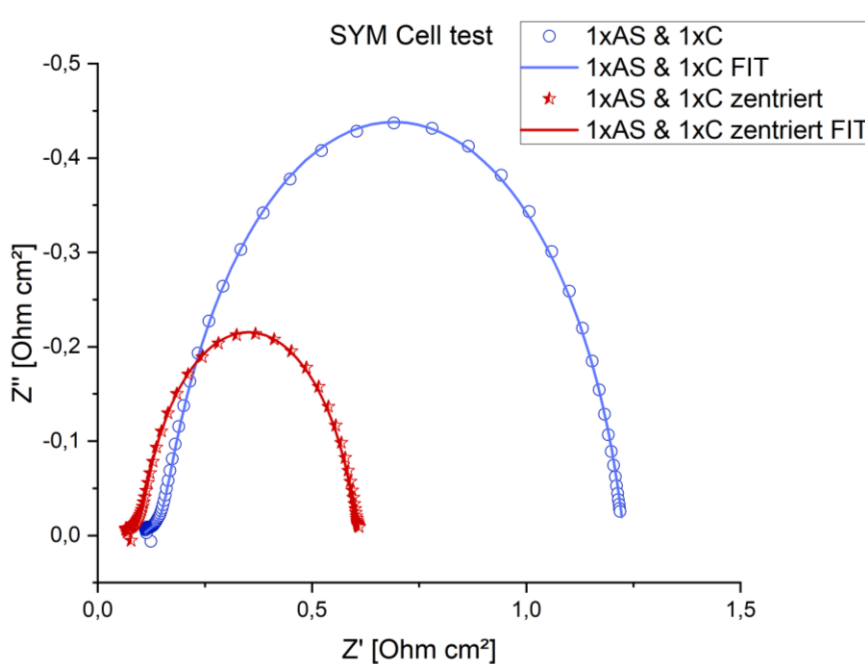


Abbildung 56: Impedanzspektrum von Zelle S040 (Sterne) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 57 ist die Zelle nach der Messung (links) und nach der REM-Analyse (rechts) gezeigt.

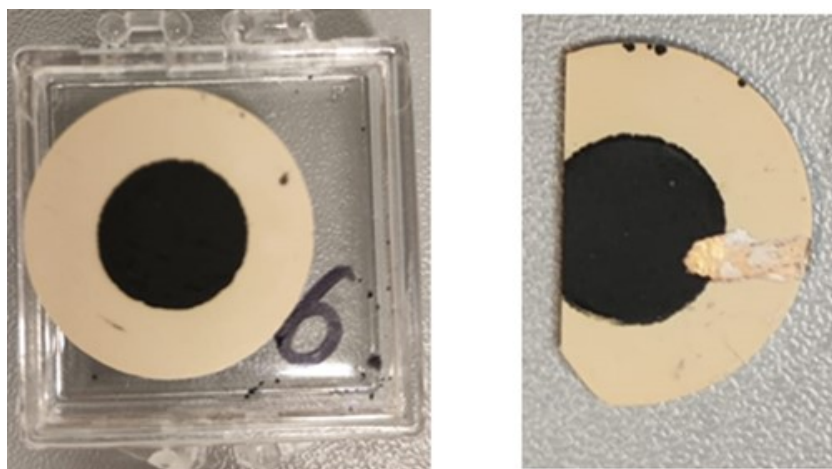


Abbildung 57: Aufnahmen der Zelle S040 nach der Messung (links) und nach der REM-Analyse (rechts).

In Abbildung 58 ist eine REM-Aufnahme des Elektrodenquerschnitts von Zelle S040 mit Sekundärelektronen-Detektor (vorwiegend Topographie-Kontrast) dargestellt. Der Schichtaufbau von unten nach oben ist folgender: Stromsammler-Schicht, aktive Schicht und GDC-Substrat. Die aktive Schicht ist deutlich feinporiger und dichter als die Stromsammler-Schicht, welche poröser und gröber erscheint.

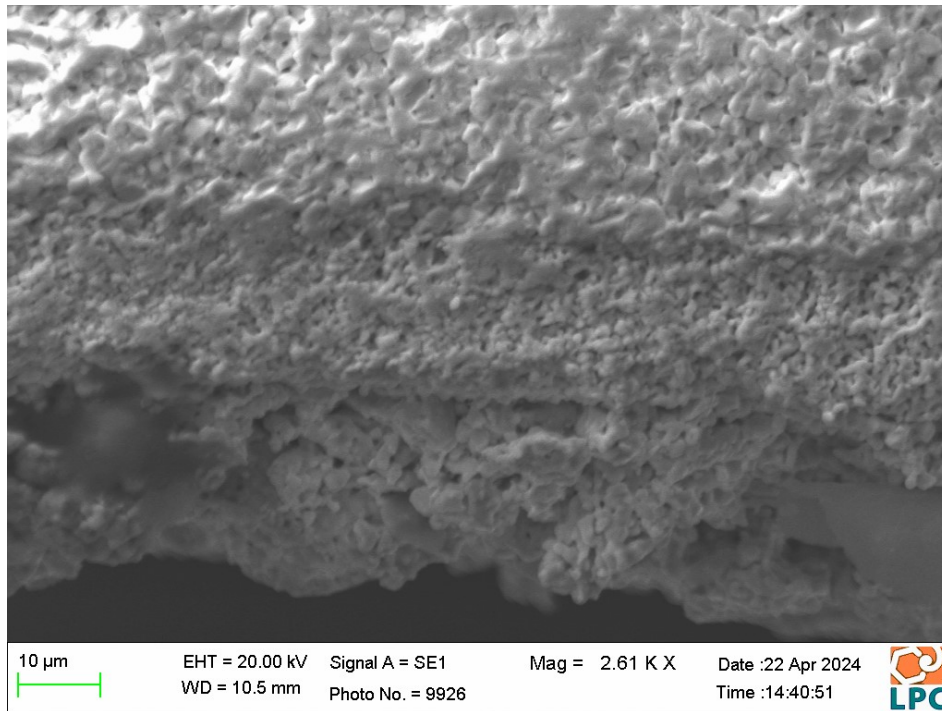


Abbildung 58: REM-Aufnahme von Zelle S040.

In Abbildung 59 ist derselbe Bereich der Zelle S040 mit dem Rückstreuelektronen-Detektor (vorwiegend Material-Kontrast) abgebildet. Hier erscheinen Materialien mit durchschnittlich höherer Ordnungszahl heller als solche mit geringerer mittlerer Ordnungszahl. Weiters herrscht eine bessere Leistung bei niedrigeren Beschleunigungswerten sowie ein verbesserter Bildkontrast. [52]

Der Kontrast in Abbildung 59 folgt diesem Trend entsprechend den mittleren Ordnungszahlen von 24,9 für GDC (obere Schicht), 22,8 für LPNSGCN (mittlere Schicht) und 21,6 für LNF (untere Schicht).

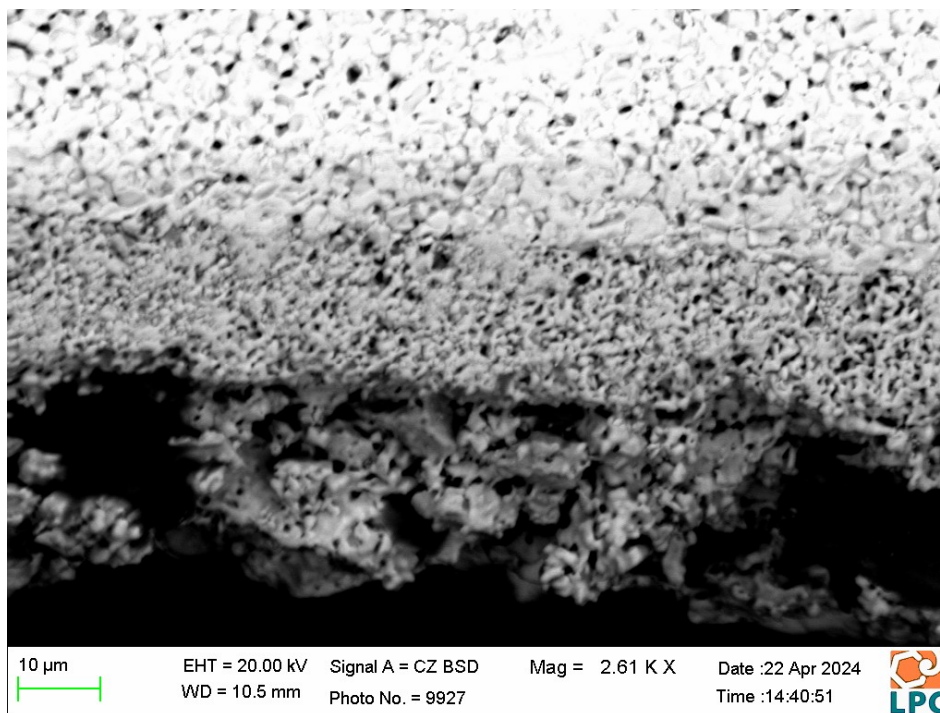


Abbildung 59: REM-Aufnahme von Zelle S040 mit Rückstreuelektronen-Detektor.

Abbildung 60 vergleicht Impedanzspektren der Zelle S036 mit unzentrierten Elektroden – sowohl auf die gesamte Elektrodenfläche normiert (Kreis) als auch auf den Überlappungsbereich der Elektroden normiert (blaue Sterne) – mit den Spektren der Zelle S040 mit zentrierten Elektroden (rote Sterne). Zwischen den einzelnen Spektren treten signifikante Unterschiede auf, welche sich aber nicht notwendigerweise nur auf die schlechte Zentrierung zurückführen lassen. Eine gewisse Streuung zwischen den einzelnen Zellen ist durch Unterschiede im Druckprozess, der Wahl des Sinterofens und der Art des Einbaus in den Prüfstand ohnehin zu erwarten.

Beispielsweise wurden für das Sintern der Zelle S036 und S040 unterschiedliche Öfen verwendet.

Vermutet wurde, dass der für das Sintern der Zelle S040 verwendete Sinterofen ungenau regelt und tatsächlich höhere Temperaturen als die eingestellten 1200°C erreicht wurden. Um dies zu überprüfen wurde die bereits getestete Zelle S036 in einem als zuverlässig geltenden Sinterofen bei 1250°C erneut gesintert. Bei dem anschließenden Zelltest wurde daraufhin ein höherer ASR gemessen als vor dem zusätzlichen Sinterschritt. Dies könnte allerdings auch auf eine bereits erfolgte Degradation der Zelle beim ersten Zelltest zurückzuführen sein.

Zelle S034 hatte dieselbe Elektrodenkonfiguration und wurde mit demselben Temperaturprofil gesintert wie die Zellen S036 und S040, weist aber einen viel höheren ASR auf (vgl. Abbildung 43). Dieser lässt sich möglicherweise durch Mängel im Druckprozess

erklären. Beim Druckvorgang wurde eine zu geringe Absprunghöhe zwischen dem Siebgewebe und der Probe eingestellt, wodurch das Gewebe auf der Zelle auflag.

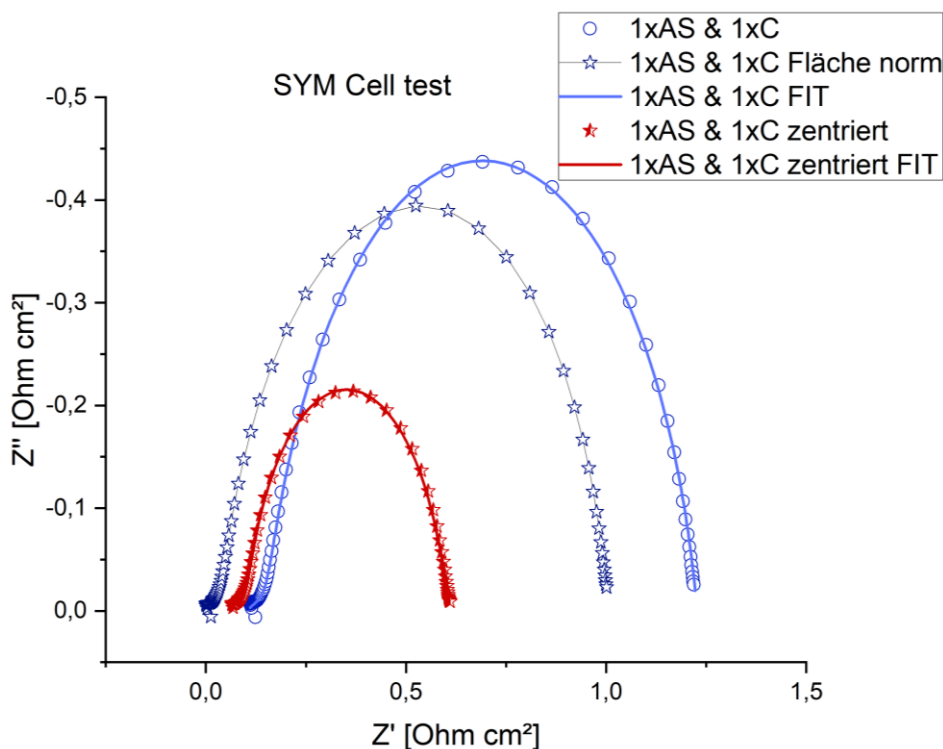


Abbildung 60: Impedanzspektren der Zelle S036 normiert auf Elektrodenfläche, S036 normiert auf den Überlappungsbereich der Elektroden sowie S040 (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

5.6.7 S041 (2x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils zwei aktive Schichten aus LPNSGCN sowie zwei Stromsammler-Schichten aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16). Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz | 2x [LNF & EH21 (5 m%)] | 2x LPNSGCN | GDC | 2x LPNSGCN | 2x [LNF & EH21 (5 m%)] | Au-Netz

Aufgrund eines defekten Temperaturreglers im Sinterofen, ist die Zelle beim Sintervorgang zu Bruch gegangen. Mit dieser Zelle konnten daher keine Impedanzmessungen durchgeführt werden. Die gebrochene Zelle ist in Abbildung 61 dargestellt.



Abbildung 61: Gebrochene Zelle S041 nach dem Sintervorgang.

5.6.8 S042 (2x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht)

Zelle S042 ist ident zur Zelle S041. Sie wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16). Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz | 2x [LNF & EH21 (5 m%)] | 2x LPNSGCN | GDC | 2x LPNSGCN | 2x [LNF & EH21 (5 m%)] | Au-Netz

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen (Abbildung 62). Hierbei sind zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Die Fit-Kurve ist als blaue Sternlinie dargestellt. Zum Vergleich wurde die Zelle S036 in die Abbildung eingefügt. Die äußerst schlechte Elektrodenperformance der Zelle S042 ist vermutlich auf einen erschwerten Gaszutritt aufgrund der größeren Schichtdicke zurückzuführen.

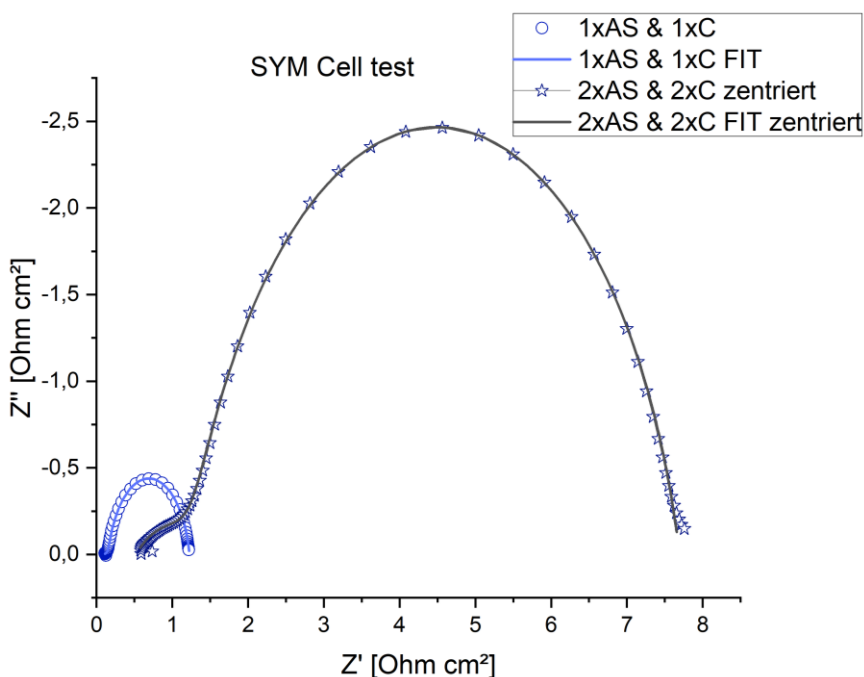


Abbildung 62: Impedanzspektrum der Zelle S042 (Sterne) im Vergleich mit S036 (Kreise) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

Im Anschluss wurde die Zelle S042 für die REM-Analyse vorbereitet. Beim Schneiden mit der Diamantdrahtsäge bzw. beim Schleifen löste sich die Siebdruckschicht auf einer Seite

komplett vom GDC-Substrat ab (Abbildung 63). Von der zweiten Siebdruckschicht konnten Querschnittsanalysen gemacht werden.



Abbildung 63: Zelle S042 nach der Probenvorbereitung für die REM-Analyse.

In Abbildung 64 ist die REM-Aufnahme des Querschnitts von Zelle S042 gezeigt. Der Schichtaufbau von unten nach oben ist folgender: GDC-Substrat, 2x aktive Schicht und 2x Stromsammler-Schicht. Die aktive Schicht ist deutlich feinporiger und dichter als die Stromsammler-Schicht, welche poröser und gröber ist.

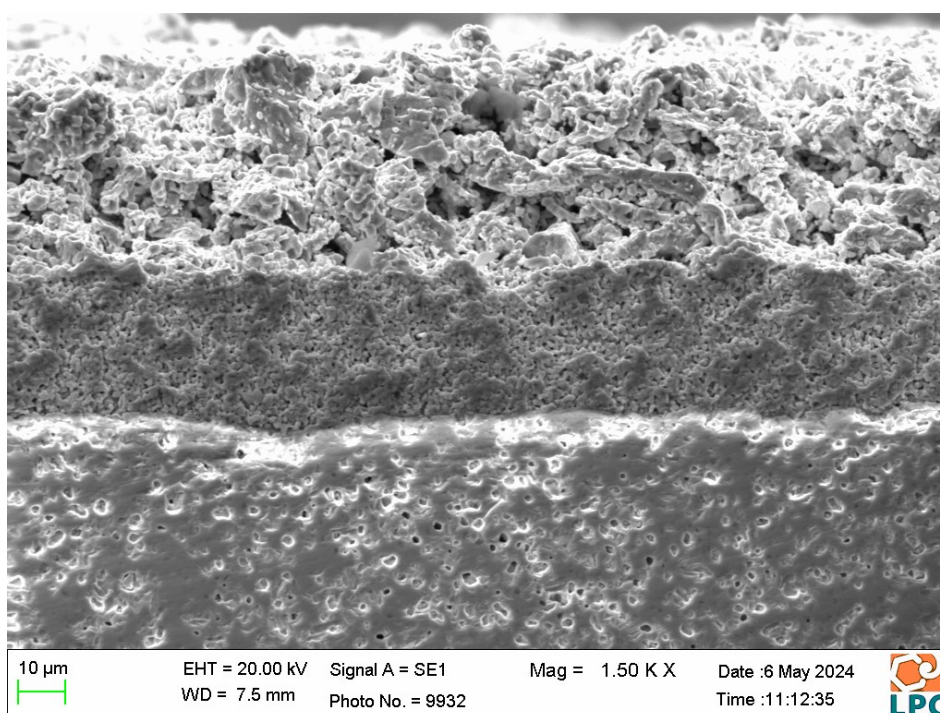


Abbildung 64: REM-Analyse von Zelle S042

5.6.9 Vergleich der symmetrischen Zellen

Die Schichtdicken der Elektroden einiger Zellen wurden mit der Bildanalysesoftware ImageJ aus den REM-Aufnahmen bestimmt. [53] Die angegebenen Werte (Tabelle 21) sind dabei als Mittelwerte zu verstehen.

Tabelle 21: Aus REM-Aufnahmen bestimmte Schichtdicken der Elektroden.

Zellnummer	Anzahl aktive Schichten LPNSGCN	Anzahl Stromsammler-Schichten LNF & EH21 (5 m%)	Dicke aktive Schichten LPNSGCN μm	Dicke Stromsammler-Schichten LNF + EH21 (5 m%) μm
S036	1	1	12	31
S040	1	1	17	27
S042	2	2	32	44

Aus den Ergebnissen der Impedanzanalyse folgt, dass Zelle S040 die beste Elektrodenperformance besitzt. Der Unterschied zu Zelle S036 liegt in einer genaueren Zentrierung der Elektroden am Elektrolytsubstrat. Ein weiterer Unterschied liegt in den Schichtdicken der Elektroden. Bei Zelle S040 ist die Dicke der aktiven Schicht etwas größer und die Dicke des Stromsammlers etwas geringer als bei Zelle S036.

Entsprechend den Ergebnissen der symmetrischen Zellen wurde eine anodengestützte Vollzelle mit Luftpolelektrode bestehend aus einer einzelnen aktiven Schicht LPNSGCN und einer einzelnen Stromsammler-Schicht aus LNF & EH21 (5 m%) hergestellt und getestet.

5.7 Vollzelle

Als Grundlage für die Vollzelle wurde ein anodengestütztes Zellsubstrat (Elcogen) ohne Luftpolelektrode verwendet. Die Halbzelle hat einen Durchmesser von 20 mm und besteht aus einer Ni/YSZ-Stüttschicht, einer Ni/YSZ-Funktionsschicht sowie einem dünnen YSZ-Elektrolyten und einer dünnen GDC-Barrierschicht.

5.7.1 C096 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammler-Schicht)

Für die Herstellung der Vollzelle C096 wurde eine aktive Schicht aus LPNSGCN sowie eine Stromsammler-Schicht aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste von LPNSGCN hat eine Pulverbeladung von 66 m% und die Stromsammler-Schicht eine Pulverbeladung von 60 m%. Nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 67°C wurde die Zelle bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

Au-Netz|LNF & EH21 (5 m%)|LPNSGCM|GDC|YSZ|Ni/YSZ(func)|Ni/YSZ(sup)|Ni-Netz

Im Anschluss an das Aufheizen des ProboStat auf 800°C erfolgt direkt die Anodenreduktion unter Zufuhr eines Ar/H₂-Gemisches auf der Brenngasseite. Dabei wird der Wasserstoffgehalt im Brenngas schrittweise gesteigert. Bei Erreichen von 100% Wasserstoff ist für anodengestützte Zellen bei 800°C im ProboStat eine OCV $\geq 1,1$ V, was darauf hinweist, dass die Goldichtung funktioniert und es im Zuge der Anodenreduktion zu keinem Zellbruch gekommen ist.

Die Charakterisierung der Zellperformance erfolgt mittels Strom/Spannungsanalyse und elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Die Zelltests beginnen üblicherweise mit Messungen im SOFC-Betrieb, um einen ersten Eindruck von der Zellperformance zu erhalten. Zur Versorgung der Zelle wurden Volumenströme von 130 ml/min 20% O₂/Ar auf der Luftelektroden-Seite und 100 ml/min Wasserstoff auf der Brennstoffgaselektrode-Seite eingestellt. Bei Betriebstemperaturen um 800°C sollten Vollzellen im SOFC-Modus nicht zu weit unterhalb von 0,7 V Zellspannung belastet werden, um eine Re-Oxidation der Brenngaselektrode zu vermeiden. In dieser Arbeit sollen daher Strom/Spannungs-Kennlinien stromgeführt mit ca. 2 mA/s bis zu einer Zellspannung von 0,7 V gefahren und anschließend der Strom mit derselben Rate wieder auf Null verringert werden. Aufgrund der unerwartet schlechten Zellperformance wurde für Zelle C096 aber bereits bei einer relativ geringen voreingestellten Stromdichte von 0,4 A/cm² eine deutlich geringere Zellspannung von 0,35 bis 0,55 V erreicht.

Die Ergebnisse der Strom/Spannungs-Analysen sind in Abbildung 65 dargestellt. Diese wurden bei maximalen Gasflüssen und Temperaturen zwischen 700 und 800°C durchgeführt. Erwartungsgemäß wurden die höchsten Stromdichten und die beste Leistungsdichte bei 800°C erhalten. Dabei wurden bei einer Zellspannung von 0,5 V eine Stromdichte von 0,35 A/cm² und eine Leistungsdichte von ca. 0,18 W/cm² erreicht. Bei einer Verringerung der Betriebstemperatur auf 700°C nimmt die Leistungsdichte auf die Hälfte (0,09 W/cm²) ab.

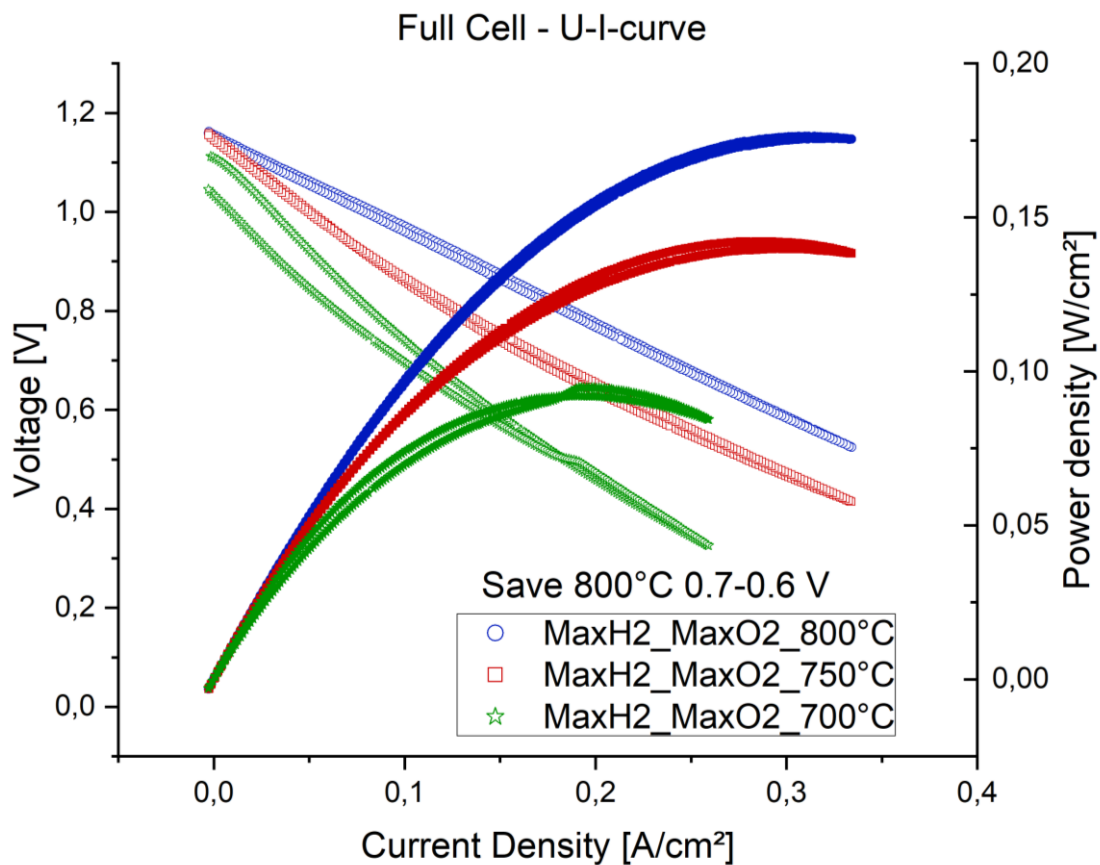


Abbildung 65: Strom/Spannungs-Kurven der Vollzelle C096 bei verschiedenen Temperaturen und maximalen Gasflüssen.

In Tabelle 22 sind die Betriebsparameter der im Folgenden präsentierten Impedanzanalysen aufgelistet.

Tabelle 22: Betriebsparameter der Impedanzanalysen an Vollzelle C096.

Test Nr.	Temperatur	Gasfluss* 20% O₂/Ar	Gasfluss* - Wasserstoff	EIS- Messung bei
-	/ °C	/ ml min ⁻¹	/ ml min ⁻¹	/ V
02	800	max. (ca. 400)	max. (50)	0,7
03	800	max. (ca. 400)	40	0,7
04	800	100	40	0,7
05	800	50	40	0,7
06	800	25	40	0,7
07	750	max. (ca. 400)	max. (50)	0,7
08	700	max. (ca. 400)	max. (50)	0,7

*Das stöchiometrische Verhältnis zwischen H₂ und 20% O₂/Ar beträgt 40:100 (=2:5)

In Abbildung 66 (links) sind die Impedanzspektren der Vollzelle C096 bei 800°C und verschiedenen Gasflüssen dargestellt. Der Serienwiderstand ist bei allen Messungen relativ ähnlich und liegt zwischen 0,3 und 0,5 Ohm cm². Der Polarisationswiderstand, welcher dem Durchmesser der Halbkreise entspricht, hängt dagegen empfindlich vom Gasfluss auf der Luftseite ab. Bei zunehmender Verringerung des luftseitigen Gasstroms erhöht sich der Polarisationswiderstand von 1,2 auf 1,75 Ohm cm² an. Dagegen hat eine Verringerung des H₂-Flusses nur geringe Auswirkungen auf das Impedanzspektrum. Klarerweise wird die beste Zellperformance bei voll aufgedrehten Gasflüssen erhalten.

Abbildung 66 (rechts) zeigt den Imaginärteil der Impedanzspektren in Bode-Darstellung. Hier ist klar zu erkennen, dass sich eine Änderung der Gasflüsse vorwiegend auf den niederfrequenten Halbkreis auswirkt, der sich bei der Peakfrequenz von 20 bis 40 Hz befindet.

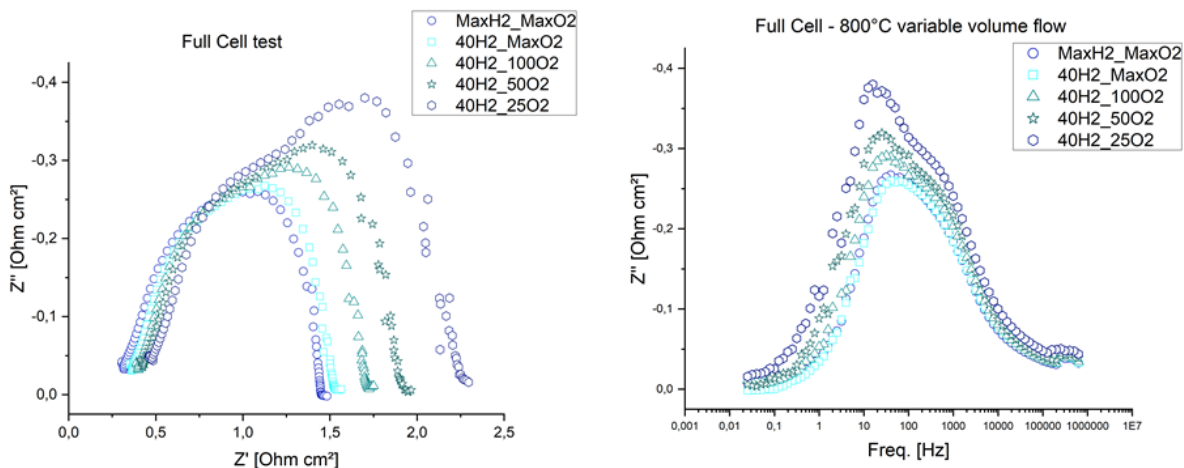


Abbildung 66: Impedanzspektren der Vollzelle C096 bei 800°C und verschiedenen Gasflüssen (links Nyquist-Darstellung, rechts Bode-Diagramm des Imaginärteils Z'').

Abbildung 67 (links) zeigt die Ergebnisse der Impedanzanalyse von Zelle C096 bei maximalen Gasflüssen und bei unterschiedlicher Temperatur. Wie zu erwarten wird die beste Zellperformance bei maximalen Volumenströmen und der höchsten Temperatur von 800°C beobachtet. Eine Verringerung der Temperatur auf 700°C führt zu mehr als einer Verdopplung des Zell-ASRs. Dabei erhöht sich der Serienwiderstand von 0,30 auf 0,75 $\Omega \text{ cm}^2$.

In Abbildung 67 (rechts) ist der Imaginärteil der Spektren als Bode-Diagramm dargestellt. Die Peakfrequenz der Spektren liegt zwischen 30 bis 40 Hz und zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur.

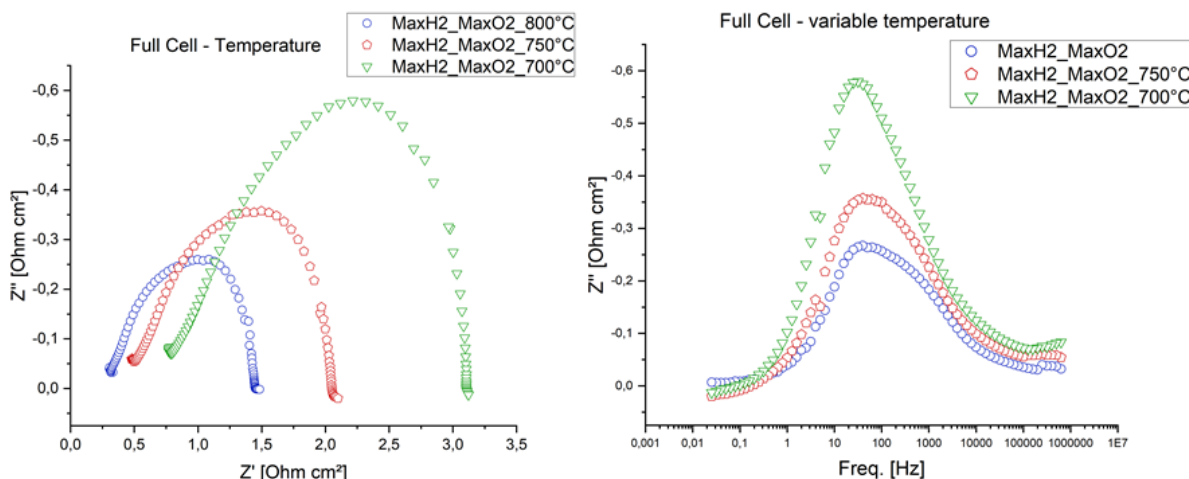


Abbildung 67: Impedanzspektren der Vollzelle C096 bei 800°C bei verschiedenen Temperaturen und maximalen Gasflüssen (links Nyquist-Darstellung, rechts Bode-Diagramm des Imaginärteils Z'').

Aufgrund eines durch Bauarbeiten am Institut ausgelösten Fehlalarms wurden die Magnetventile der kritischen Gasversorgung automatisch geschlossen und damit die Versorgung der Zelle mit Wasserstoff unterbrochen. Dies führt zu einer Re-Oxidation der Anode und damit zu einer Zerstörung der Zelle (Abbildung 68). Daher konnten keine

Versuche im SOEC-Betrieb durchgeführt werden. Wegen der schwachen Zelleistung im SOFC-Betrieb wurde auf die Herstellung einer weiteren Vollzelle verzichtet.

In Abbildung 68 ist im linken Bild das untere Ende der Gaszuleitung gezeigt, an dem sich Kondensat gebildet hat. Dies weist auf eine Durchmischung der Gasräume durch Zellbruch oder Versagen der Golddichtung hin. Beim Ausbau der Vollzelle konnte eine vollständige Ablösung der Luftelektrode vom Elektrolyten beobachtet werden (Abbildung 68, Mitte). Der Zelltest wurde daher abgebrochen. Beim Versuch die Luftelektrode vorsichtig vom Goldnetz zu entfernen, zerbröselte die Elektrodenschicht (Abbildung 68, rechts). Die pulverförmigen Reste der Elektroden wurden gesammelt und anschließend im REM analysiert.



Abbildung 68: Ausbau der zerstörten Vollzelle aus dem ProboStaten.

Die REM-Aufnahmen der abgelösten Luftelektrodenschicht sind nachfolgend dargestellt. In Abbildung 69 ist die aktive Schicht von oben sowie in Abbildung 70 die Stromsammelerschicht dargestellt.

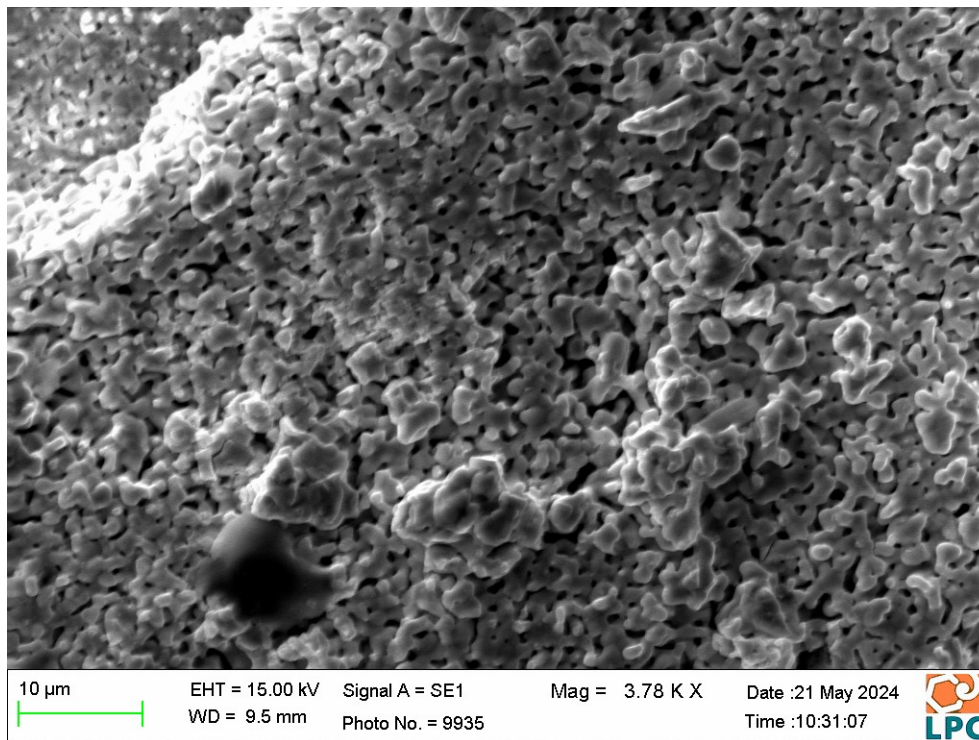


Abbildung 69: REM-Aufnahme der Lufterlektrode der Vollzelle C096 nach Notabschaltung der H₂-Gaszufuhr (aktive Schicht).

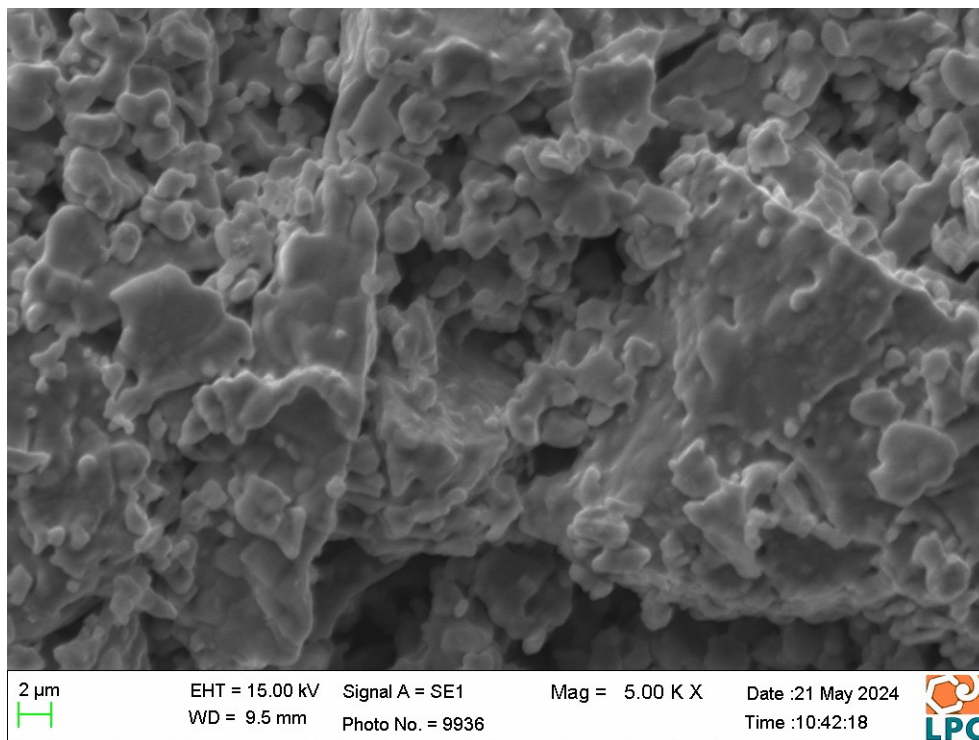


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Lufterlektrode der Vollzelle C096 nach Notabschaltung der H₂-Gaszufuhr (Stromsampler-Schicht).

Die Ergebnisse der Strom-Spannungs- und Impedanzanalyse der Vollzelle zeigen eine eher schwache Zellperformance, welche im unteren Bereich der am Lehrstuhl bisher untersuchten Nickelatverbindungen liegt. Da immer der gleiche Typ von Anodensubstrat für

die Herstellung von Vollzellen verwendet wird, muss die Ursache in der Lufterlektrode liegen. Der genaue Grund ist jedoch unklar und müsste durch weitere Zelltests bzw. einer gründlicheren Materialcharakterisierung von LPNSGCN ermittelt werden. Die Mikrostruktur der aktiven Schicht sowie der Stromsammeler weisen laut REM-Analyse keine Besonderheiten auf.

Eine mögliche Ursache könnte in einer zu geringen elektrischen oder ionischen Leitfähigkeit des Hochentropie-Nickelats liegen. Daher wurden in abschließenden Untersuchungen die elektronische Leitfähigkeit von LPNSGCN bestimmt bzw. durch Komposit-Bildung versucht die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen.

5.8 Leitfähigkeitsbestimmung von LPNSGCN

Die Herstellung von dichtgesinterten Tabletten aus LPNSGCN gestaltete sich schwierig, da die Pulverpresslinge beim Herausdrücken aus der uniaxialen Pressform oft zerbrachen. Trotz dieser Schwierigkeiten konnte ein brauchbarer Sinterkörper hergestellt werden, aus dem mit einer Diamantdrahtsäge ein rissfreier Quader herausgeschnitten und für die Leitfähigkeitsanalyse verwendet wurde (Abbildung 71).

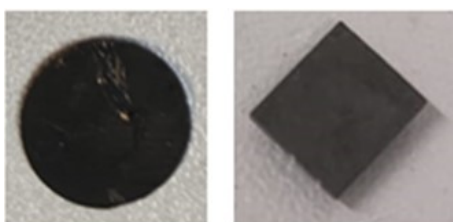


Abbildung 71: Sinterkörper aus LPNSGCN für die Leitfähigkeitsanalyse.

In Tabelle 23 sind für die Leitfähigkeitsmessung relevante Parameter der Probe zusammengestellt.

Tabelle 23: Dimensionen und Dichte des LPNSGCN-Körpers.

	Länge	Breite	Dicke	Volumen	Masse	Dichte geometrisch	Dichte XRD
	/ mm	/ mm	/ mm	/ mm ³	/ g	/ g cm ⁻³	/ g cm ⁻³
Quader	6,60	5,82	0,50	19,21	0,1233	6,42	6,71

Die relative Dichte sollte für eine aussagekräftige Leitfähigkeitsmessung über 95 % liegen, da die effektive Leitfähigkeit eines Materials durch Porosität verringert wird. Mit den Daten aus Tabelle 23 ergibt sich für den LPNSGCN-Probenkörper eine relative Dichte von 95,7%.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in zwei verschiedenen Apparaturen bei unterschiedlichen Messströmen und Gasflüssen durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 72 dargestellt.

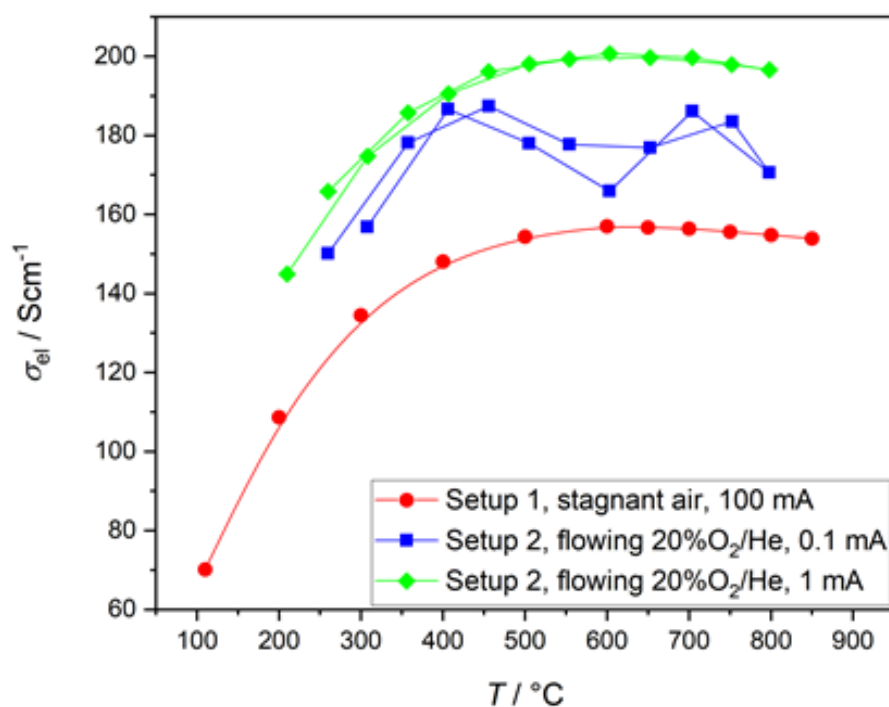


Abbildung 72: Elektrische Leitfähigkeit von LPNSGCN, bestimmt in zwei Messapparaturen (Setup1 & Setup2).

Die durchgeführten Messungen ergeben für 800°C Leitfähigkeiten von 150-200 S/cm, was ungefähr um das Doppelte über der Leitfähigkeit undotierter Nickelate wie $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ oder $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ liegt. Dies ist auch im Einklang mit defektchemischen Überlagerungen, da die elektronische Leitfähigkeit in Nickelaten von Defektelektronen (d.h. Elektronenlöchern) getragen wird. Das verwendete LPNSGCN ist mit ca. 24 mol% Ca^{2+} am A-Platz substituiert, was einer Akzeptordotierung entspricht, welche die Konzentration der Defektelektronen erhöht. Eine zu geringe elektronische Leitfähigkeit kann daher als Ursache für die schlechte Leistung der getesteten Vollzelle mit LPNSGCN-Luftelektrode definitiv ausgeschlossen werden.

Eine weitere Ursache der schlechten Zellperformance wurde in einer geringen ionischen Leitfähigkeit von LPNSGCN vermutet. Auch dies wäre im Einklang mit der zugrundeliegenden Defektchemie, da die ionische Leitfähigkeit in Nickelaten im Wesentlichen durch Oxidionen auf Zwischengitterplätzen bewirkt wird und die Sauerstoff-Überstöchiometrie durch die Akzeptordotierung mit Ca^{2+} verringert wird. Da eine experimentelle Bestimmung der

ionischen Leitfähigkeit relativ aufwändig ist, wurde diese Vermutung indirekt untersucht, indem dem LPNSGCM-Pulver ein GDC-Anteil als ionisch gut leitende Komponente zugemischt wurde und dieser Komposit als aktive Schicht in einer Lufterlektrode getestet wurde.

5.9 Symmetrische Zelle mit LPNSGCM/GDC Komposit-Elektroden

Um die vermutete zu geringe ionische Leitfähigkeit von LPNSGCM zu erhöhen, wurde eine Pulvermischung des Nickelats mit 50 m% GDC als Ionenleitende Komponente durch Verrühren mit dem Spatel in einem Becherglas hergestellt. Durch den 20-stündigen Mahlvorgang (siehe Abschnitt 4.12) sollte eine weitere Vermischung der Komponenten erfolgen.

5.9.1 S043 (1x aktive Schicht und 1x Stromsammel-Schicht)

Für die Herstellung dieser Zelle wurde auf beiden Seiten jeweils eine aktive Schicht aus LPNSGCM (50 m%) & GDC (50 m%) sowie eine Stromsammel-Schicht aus LNF (95 m%) & EH21 (5 m%) aufgedruckt. Die Siebdruckpaste aus LPNSGCM und GDC sowie die Siebdruckpaste der Stromsammel-Schicht haben beide eine Pulverbeladung von 60 m%. Die Zelle wurde bei 1200°C gesintert (siehe Tabelle 16) und im ProboStat getestet. Die Zellkonfiguration lautet:

**Au-Netz|LNF & EH21 (5 m%)|LPNSGCM & GDC (50 m%)|GDC|
LPNSGCM & GDC (50 m%)|LNF & EH21 (5 m%)|Au-Netz**

Die Impedanzspektren der Zelle wurden bei 800°C an stehender Luft gemessen. In Abbildung 73 sind die Ergebnisse der Zelle S043 als blaue Sterne und die Fit-Kurve als durchgezogene blaue Linie dargestellt. Hier sind deutlich zwei in Serie geschaltete RC-Glieder zu erkennen. Zum Vergleich wurde das Impedanzspektrum der Zelle S040 eingefügt (rote Sterne). Es ist offensichtlich, dass die Zelle mit dem Komposit als aktiver Schicht einen deutlich höheren ASR als Zelle S040 (reines LPNSGCM als aktive Schicht) besitzt. Insbesondere der ohmsche Beitrag zum Elektroden-ASR ist bei Zelle S043 stark erhöht. Somit hat die Beimischung von GDC, und die normalerweise damit einhergehende Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit, keinen positiven Einfluss auf die Elektrodenleistung.

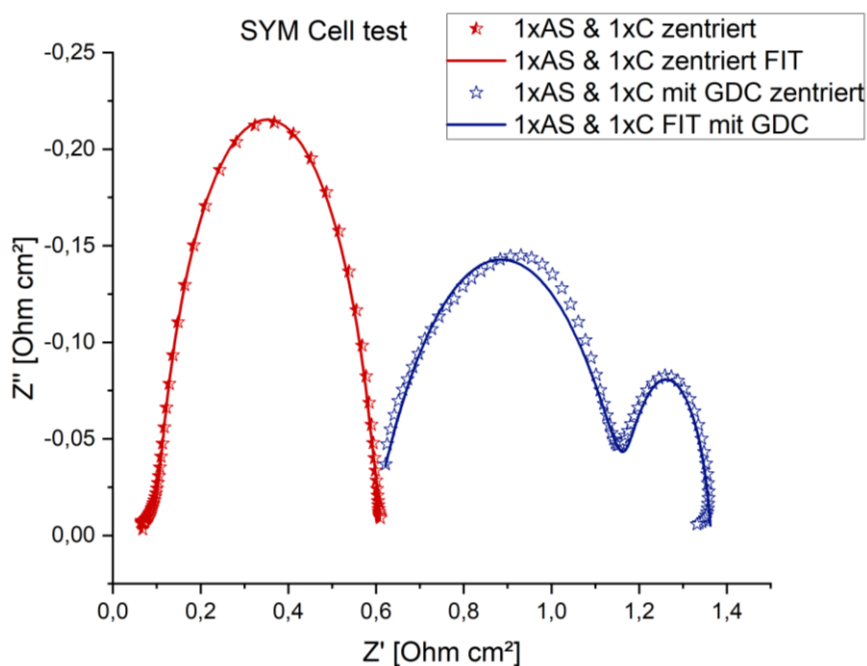


Abbildung 73: Impedanzspektrum von Zelle S043 (blaue Sterne) im Vergleich mit S040 (rote Sterne) bei 800°C (Einzelelektrode, nach Abzug des Elektrolytwiderstands).

In Abbildung 74 ist die Zelle nach dem Bedrucken (links) und nach dem Zelltest (Mitte und rechts) dargestellt.

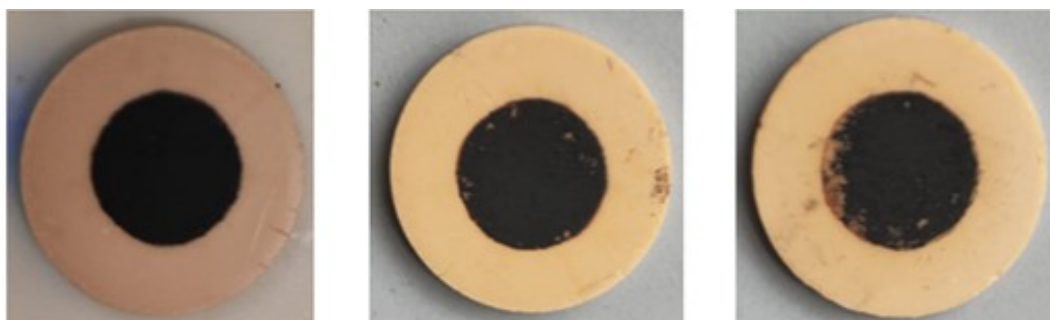


Abbildung 74: Zelle S043 nach dem Bedrucken(links) und nach dem Zelltest (Mitte & rechts, beide Seiten).

Abbildung 75 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts von Zelle S043. Am unteren Rand ist das GDC-Elektrolytsubstrat zu sehen, darüber befindet sich die aktive Schicht der Elektrode als Komposit aus LPNSGCN und GDC. Die oberste Schicht entspricht dem LNF Stromsammler mit einer gröberen und offenporigeren Struktur.

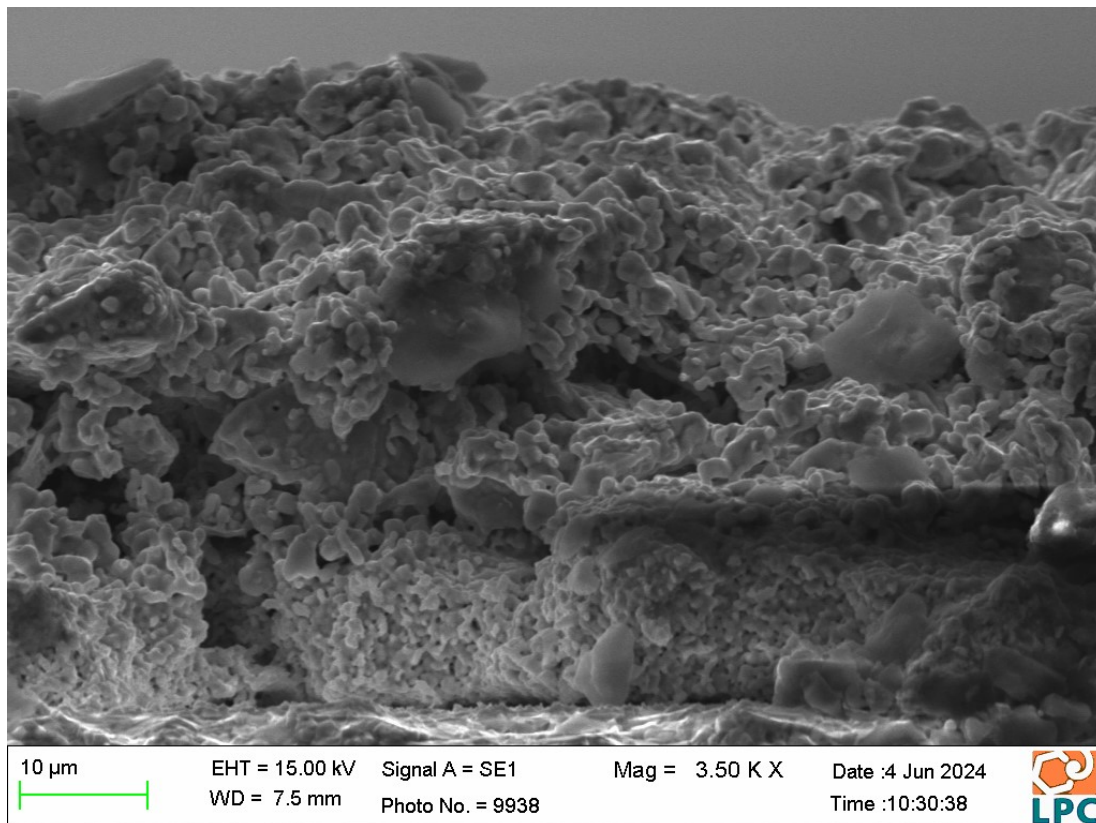


Abbildung 75: REM-Aufnahme der Lufterlektrode von Zelle S043 mit dem Sekundärelektronen-Detektor.

In Abbildung 76 ist eine REM-Aufnahme der Lufterlektrode von Zelle S043 unter Verwendung des Rückstreuielektronen-Detektors zu sehen. Die Abfolge der Schichten ist die gleiche wie in Abbildung 75. Trotz Materialkontrast können die Komponenten LPNSGNCN und GDC in der aktiven Schicht nicht aufgelöst werden, da die Partikelgröße des GDC bei 0,1 µm liegt und die Auflösung des verwendeten REMs dafür zu gering ist.

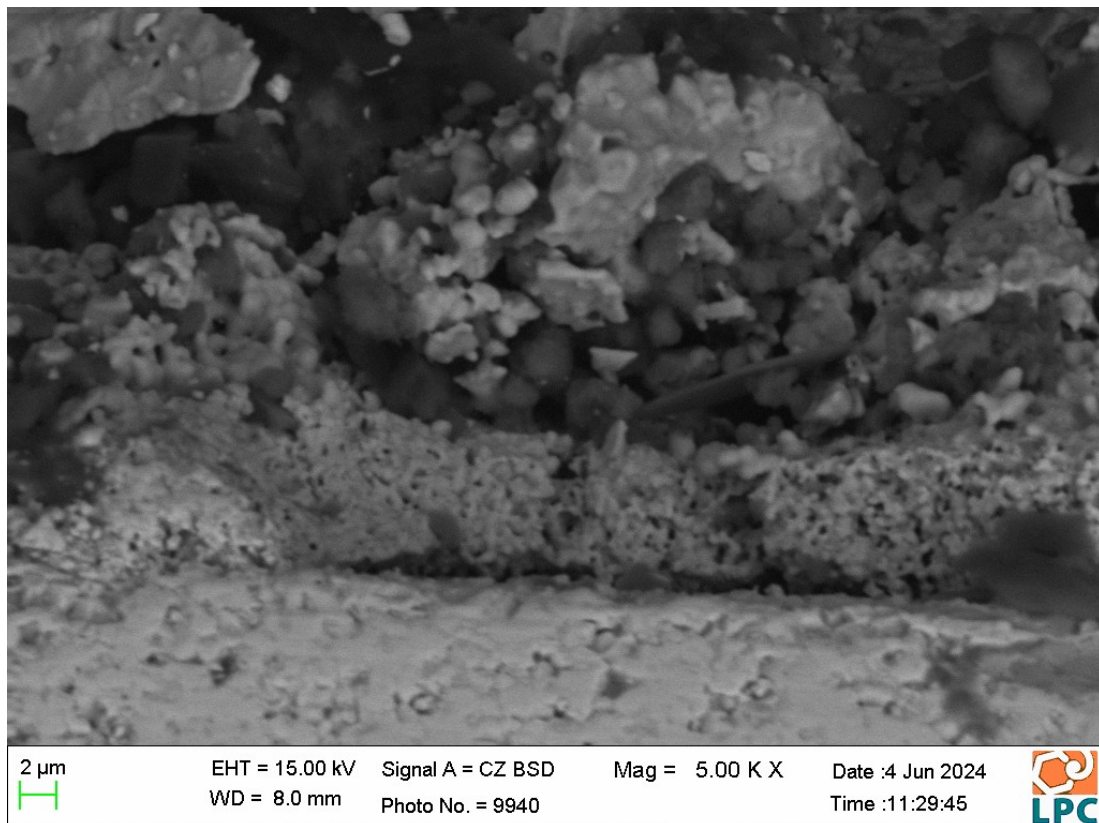


Abbildung 76: REM Aufnahme der Luftelektrode von Zelle S043 mit dem Rückstreuelektronen-Detektor.

In Abbildung 77 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse der aktiven Schicht von Zelle S043 zusammengestellt. Dabei können nicht alle vorhandenen Elemente identifiziert werden, da die zahlreichen in der Schicht enthaltenen Seltenerd-Ionen schwierig aufzulösen sind. Da die Probe nicht eingebettet wurde, können beim Schleifen Verunreinigungen der Schichten entstehen. Zusätzliche Elemente wie Silizium oder Eisen stammen vermutlich aus dem Schleifpapier (SiC) oder wurden durch den Schleifvorgang von einer Schicht zur anderen übertragen (LNF).

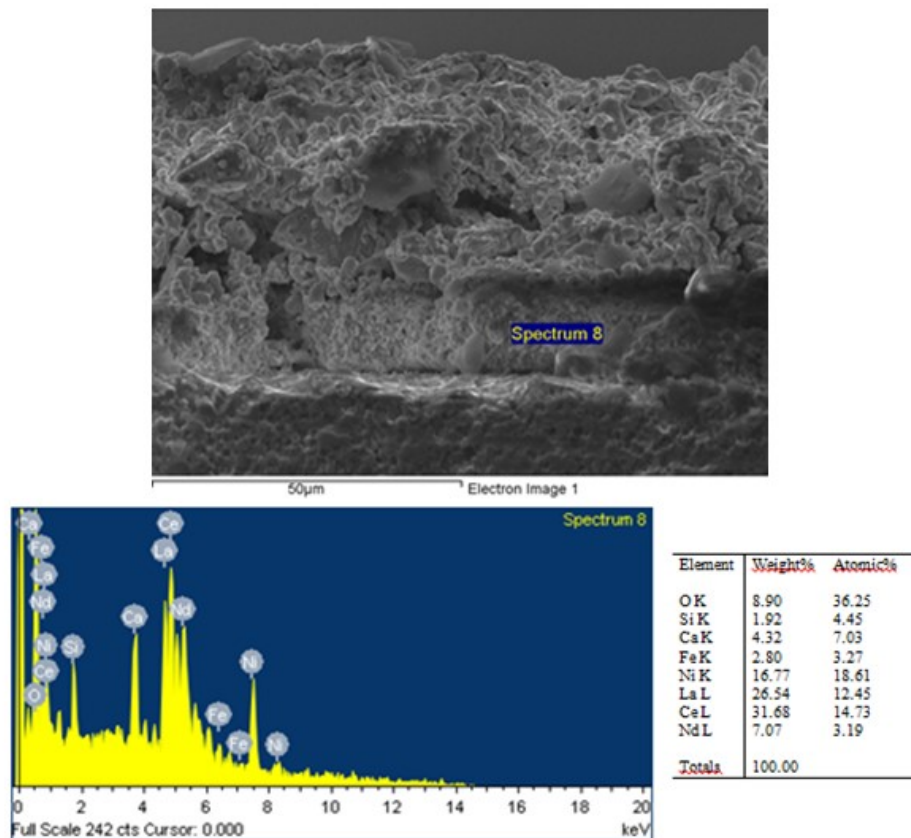


Abbildung 77: Ergebnisse der EDX-Analyse der aktiven Schicht von Zelle S043.

In Abbildung 78 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse der Stromsammler-Schicht von Zelle S043 abgebildet. Die gefundenen Elemente entsprechen dem LNF-Stromsammler. Die experimentell bestimmte Zusammensetzung zeigt allerdings größere Abweichungen von der Stöchiometrie des LNF, da für zuverlässige quantitative EDX-Analysen eine polierte Probe benötigt würde.

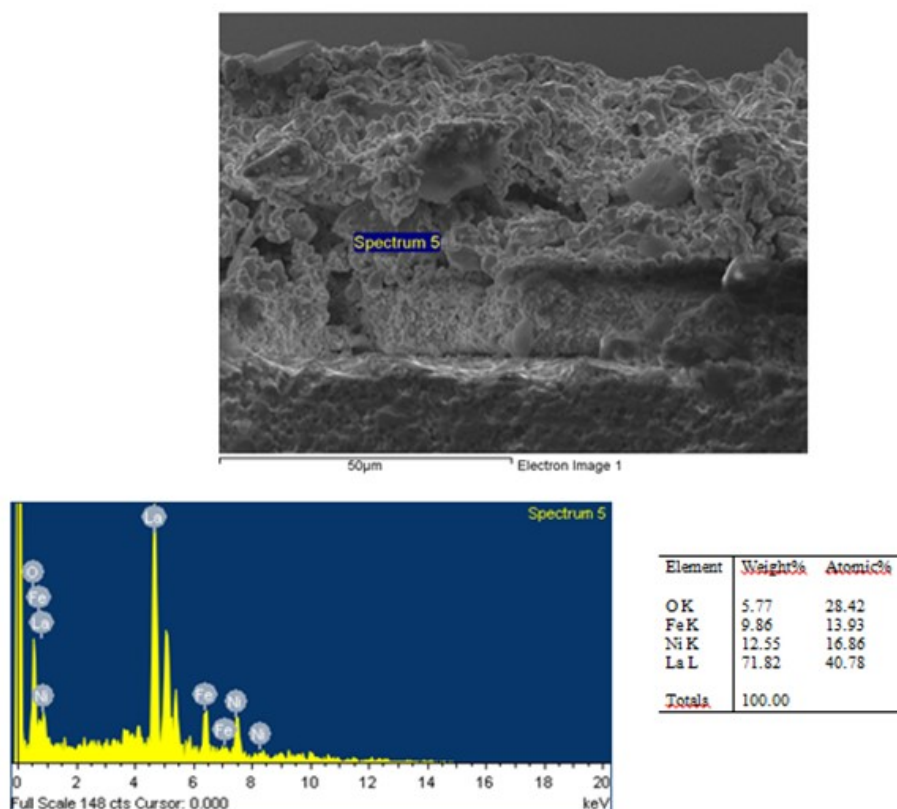


Abbildung 78: Ergebnisse der EDX-Analyse der Stromsammler-Schicht von Zelle S043.

Um die Kompatibilität zwischen LPNSGCN und GDC zu überprüfen, wurde das Komposit-Pulver aus 50 m% LPNSGCN und 50 m% GDC für 1 h bei 1200°C ausgelagert und danach mit XRD untersucht. Abbildung 79 zeigt markante Unterschiede in den Beugungsbildern des Pulvers direkt nach dem Vermischen (schwarz) und nach dem Auslagern (rot), was auf Reaktivität der beiden Materialien schließen lässt. Eine genauere Phasenanalyse des Beugungsbildes des ausgelagerten Pulvers ergibt neben einer Nickelat- und einer Ceroxid-Phase weitere Phasen von NiO und CaO sowie weitere nicht zuordenbare Reflexe. Auffallend ist auch eine signifikante Zunahme der Gitterkonstanten der Ceroxid-Phase im Vergleich zu GDC. Ein möglicher Mechanismus wäre somit die teilweise Zersetzung von LPNSGCN begleitet von einer Diffusion von Seltenerd-Ionen aus dem Nickelat in die Ceroxid-Phase und entsprechenden Restphasen von NiO und CaO.

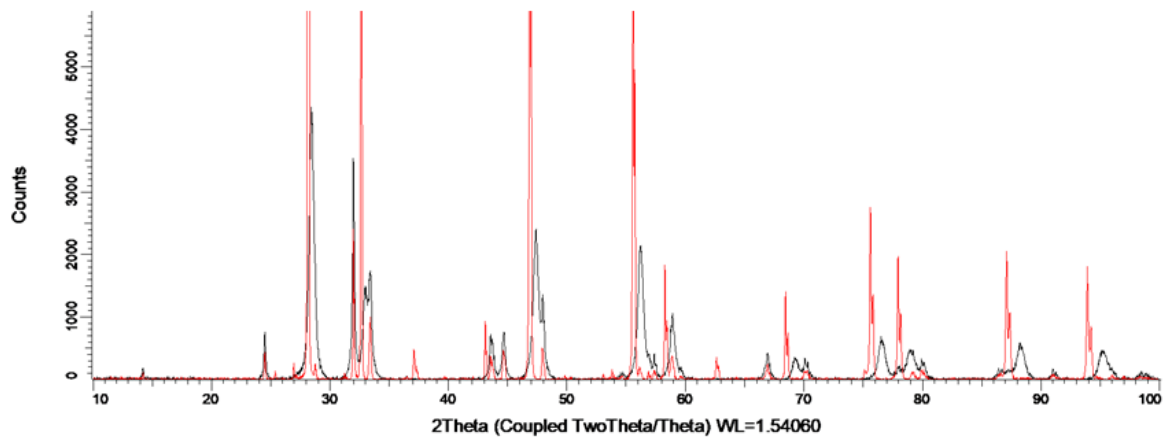


Abbildung 79: Vergleich der Beugungsbilder eines Komposit-Pulvers aus 50 m% LPNSGCN und 50 m% GDC vor (schwarz) und nach (rot) dem Auslagern für 1 h bei 1200°C.

5.10 Analyse der Zellvorgänge nach Peakfrequenzen

Mithilfe der Impedanzspektroskopie ist es unter bestimmten Bedingungen möglich die einzelnen Elektrodenprozesse aufzulösen. Die Zuordnung erfolgt dabei unter anderem durch die Lage der Peakfrequenzen. In Tabelle 24 sind die Fittingparameter und die daraus berechneten Peakfrequenzen der getesteten symmetrischen Zellen dargestellt.

Tabelle 24: Fittingparameter und daraus abgeleitete Größen der EIS-Analysen an symmetrischen Zellen.

Zell- nummer	L $\times 10^{-7}$ / H	R_0 / $\Omega \text{ cm}^2$	R_1 / $\Omega \text{ cm}^2$	C_1 $\times 10^{-5}$ / F cm^{-2}	Peak f_1 $\times 10^6$ / Hz	R_2 / $\Omega \text{ cm}^2$	C_2 $\times 10^{-3}$ / F cm^{-2}	Peak f_2 / Hz
S035	3,28	6,6	2,1	0,46	24800	7,2	22	2,2
S036	3,07	3,8	0,2	36,50	0,80	3,5	18	4,3
S037	2,85	3,6	0,2	24,90	0,16	7,9	15	2,6
S038	3,24	5,0	0,6	11,70	88,79	8,1	22	1,8
S039	3,31	3,7	0	0	–	6,6	22	2,2
S040	2,88	3,5	0,2	36,70	0,83	1,6	15	9,5
S042	3,03	5,2	3,0	2,82	12076	21,3	3	8,3
S043	2,68	6,2	2,0	0,76	70,72	0,6	46	8,4

Anhand der Peakfrequenzen können die einzelnen Halbkreise und deren Widerständen den verschiedenen Zellprozessen zugeordnet werden. Im niederfrequenten Bereich tritt häufig Diffusionspolarisation an der Luftelektrode auf, während der hochfrequente Bereich eher der Aktivierungspolarisation durch Ladungsübertragungsprozesse (z.B. der Oxidation zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode) zuzuordnen ist. [54]

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Leistungsunterschiede von Lufterlektroden mit dem Hochentropie-Seltenerdnickelat $(\text{La}_{0.2375}\text{Pr}_{0.2375}\text{Nd}_{0.2375}\text{Sm}_{0.025}\text{Gd}_{0.025}\text{Ca}_{0.2375})_2\text{NiO}_{4+6}$ (LPNSGNCN) als aktive Schicht in Kombination mit einer Stromsammel-Schicht aus $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF) anhand von symmetrischen Zellen und die Übertragung der Ergebnisse auf eine Vollzelle. Aufgrund eines technischen Defekts in der Infrastruktur konnte die Vollzelle nur im Brennstoffzellenbetrieb, nicht aber im Elektrolysebetrieb charakterisiert werden. Nichtsdestotrotz konnten zahlreiche Erkenntnisse aus Tests mit verschiedenen Elektrodenkonfigurationen gewonnen werden. Alle Elektroden-schichten wurden gemeinsam gesintert (Co-Sinterung). Durch Adaptierungen der Zusammensetzung der Siebdruckpasten sowie des Temperaturprofils beim Sintern wurde die Haftung der Elektroden-schichten auf dem Elektrolytsubstrat verbessert. Außerdem wurden Versuche mit Porenbildnern in der Stromsammel-Schicht durchgeführt, um die Gasdurchlässigkeit der Schicht zu erhöhen. Dazu wurden zunächst symmetrische elektrolytgestützte Zellen ($\varnothing 2$ cm) mit unterschiedlichen Lufterlektroden präpariert und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie bei 800°C untersucht. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine Vollzelle hergestellt und im Brennstoffzellenmodus getestet.

Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Tests an symmetrischen Zellen zeigen deutlich, dass Lufterlektroden mit Stromsammel-Schicht eine bessere Leistung als Elektroden ohne diese Schicht liefern. Insbesondere der ohmsche Beitrag zum Elektrodenwiderstand wird bei Verwendung eines Stromsammlers reduziert. In der Literatur wird eine Gesamtschichtdicke von ca. $50\ \mu\text{m}$ für die aktive Schicht und den Stromsammel empfohlen. In dieser Arbeit lieferten Lufterlektroden mit einer Gesamtschichtdicke von ca. $40\ \mu\text{m}$ die besten Ergebnisse. Bei höheren Schichtdicken wird der Gaszutritt zunehmend beeinträchtigt und der Polarisationswiderstand steigt daher an. Dies zeigte sich bei Zellen mit zwei aktiven Schichten genauso wie bei Zellen mit zwei Stromsammel-Schichten.

Zwei verschiedene Sinterprogramme wurden untersucht. Hierbei zeigte sich, dass eine Sintertemperatur von 1200°C eine deutlich bessere Haftung der Elektrode am Substrat bewirkt, während bei einer Sintertemperatur von 1100°C die Elektroden vom Substrat delaminieren.

Das Ausbrandverhalten des Porenbildners EH21 (Polystyrol-Kugeln) wurde mittels Thermogravimetrie charakterisiert. Die Ergebnisse zeigten, dass bei 560°C die Kugeln nahezu vollständig ausgebrannt sind.

Bei der anodengestützten Vollzelle wurde eine starke Abhängigkeit der Leistung von der Temperatur sowie vom Gasfluss festgestellt. Dabei wurde bei konstanter Temperatur

beobachtet, dass der Polarisationswiderstand mit steigendem Gasfluss sinkt, während der ohmsche Widerstand nahezu gleich bleibt. Eine Verringerung der Temperatur um 100°C führt zu einer Verdopplung sowohl des ohmschen Widerstands als auch des Polarisationswiderstands. Damit übereinstimmend ergab sich aus den Strom/Spannungs-Analysen, dass bei einer Temperaturabsenkung um 100 °C die Performance der Zelle halbiert wird. Eine vorläufige Interpretation der Impedanzspektren legt nahe, dass bei einer Anregungsfrequenz von ca. 6 Hz die Diffusionspolarisation der Luftelektrode und bei ca. 100 kHz die Gasdiffusion sowie die Aktivierungspolarisation und der ionische Transport in der Brennstoffelektrode die vorherrschenden Prozesse sind.

Die durchgeführten Tests an der Vollzelle ergaben eine eher moderate Performance der Luftlektrode. Um auszuschließen, dass dies an einer zu geringen elektronischen Leitfähigkeit der aktiven Schicht liegt, wurden Leitfähigkeitsmessungen an LPNSGCN durchgeführt. Anhand dieser konnte eine zu geringe elektronische Leitfähigkeit des getesteten Hochentropie-Nickelats ausgeschlossen werden.

Um auch eine zu geringe ionische Leitfähigkeit des Nickelats als Ursache auszuschließen, wurde zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit ein Komposit aus dem Seltenerdnickeolat und dem Elektrolytmaterial ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, GDC) hergestellt und an einer symmetrischen Zelle getestet. Die Verwendung eines 50 m% LPNSGCN – 50 m% GDC-Komposits als Aktivschicht hatte eine Versechsfachung des ohmschen Widerstands und eine Verdopplung des Polarisationswiderstands zur Folge. Eine Limitierung durch eine zu geringe ionische Leitfähigkeit des LPNSGCN erscheint daher ebenfalls unwahrscheinlich.

Zur Aufklärung der mittelmäßigen Elektrodenperformance von LPNSGCN sind weitere Untersuchungen und Zelltests notwendig, bei denen andere Einflussfaktoren untersucht werden.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BUNDESMINISTERIUM KLIMASCHUTZ, UMWELT, ENERGIE, MOBILITÄT, INNOVATION UND TECHNOLOGIE: *Wasserstoff gehört die Zukunft : Österreich nimmt Vorreiterrolle ein, EU plant Milliarden-Investitionen, Wasser - die Kohle der Zukunft*. URL <https://www.klimafonds.gv.at/dossier/wasserstoff-dossier/wasserstoff-gehoert-die-zukunft/>. – Aktualisierungsdatum: 01.2021 – Überprüfungsdatum 2024-08-24
- [2] BUNDESMINISTERIUM KLIMASCHUTZ, UMWELT, ENERGIE, MOBILITÄT, INNOVATION UND TECHNOLOGIE: *Nachhaltige Klimaschutz-Maßnahmen*. URL https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/agenda2030/bericht-2020/nachhaltigkeit.html. – Aktualisierungsdatum: 2020 – Überprüfungsdatum 2024-08-24
- [3] UMWELTBUNDESAMT: *Erneuerbare Energie : Umweltthemen/Energie/Erneuerbare*. URL <https://www.umweltbundesamt.at/energie/erneuerbare-energie>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-08-24
- [4] WIFO: *Grüne Transformation und Energiesysteme*. URL <https://www.wifo.ac.at/forschung/themenplattformen/gruene-transformation-und-energiesysteme/>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-06-29
- [5] WKO-SPARTE INDUSTRIE: *Transformation des Energiesystems*. URL [https://www.wko.at/ooe/industrie/transformation-des-energiesystems#:~:text=Um%20das%20Ziel%20zu%20erreichen,\(%2B50%20%25%20gegen%20C3%BCber%202020\)](https://www.wko.at/ooe/industrie/transformation-des-energiesystems#:~:text=Um%20das%20Ziel%20zu%20erreichen,(%2B50%20%25%20gegen%20C3%BCber%202020)). – Aktualisierungsdatum: 2024-01-11 – Überprüfungsdatum 2024-06-29
- [6] KÜMPEL N.: *ENERGIESPEICHER – WEGBEREITER DER ENERGIEWENDE? : Was ist ein Energiespeicher?, Kennzahlen eines Energiespeichers*. URL <https://www.wegatech.de/ratgeber/energiespeicher/>. – Aktualisierungsdatum: 2024-01-28 – Überprüfungsdatum 2024-06-30
- [7] EWW-AG-GRUPPE: *Energiespeicher als Rückgrat der Energiewende : Großbatteriespeicher und Co. – Schwankungen des Stromnetzes ausgleichen, Wasserstoff als Energiespeicher – Sinn oder Unsinn?*. URL <https://www.eww.at/magazin/beitraege/detail/energiespeicher>. – Aktualisierungsdatum: 2024-03-18 – Überprüfungsdatum 2024-07-03
- [8] WIEN ENERGIE GMBH, WIEN ENERGIE VERTRIEB: *Speicher im Energiesystem*. URL <https://positionen.wienenergie.at/grafiken/speicher-im-energiesystem/>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-03

- [9] DVGW E.V.: *Power to Gas: Schlüsseltechnologie der Energiewende : Power to Gas DIE ZUKUNFTSTECHNOLOGIE DER ENERGIEWIRTSCHAFT, Strom aus erneuerbaren Energien speicherbar machen*. URL <https://www.dvgw.de/themen/energiewende/power-to-gas>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-03
- [10] RAG AUSTRIA AG: *Power-to-Gas : Wind + Sonne = Gas, Zukunftstechnologie mit enormem Potenzial, Vorhandene Gasnetze und Erdgasspeicher nutzen*. URL <https://www.rag-austria.at/die-rag-energiewelt/energie-umwandeln/power-to-gas.html>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-03
- [11] KLIMASCHUTZPORTAL: *PtL – Power-to-Liquid*. URL [https://www.klimaschutzportal.aero/glossar/ptl-power-to-liquid/#:~:text=Power%2Dto%2DLiquid%20\(PtL,wird%20auch%20als%20Elektrolyse%20bezeichnet](https://www.klimaschutzportal.aero/glossar/ptl-power-to-liquid/#:~:text=Power%2Dto%2DLiquid%20(PtL,wird%20auch%20als%20Elektrolyse%20bezeichnet). – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-03
- [12] ADAC: *Synthetische Kraftstoffe: Sind E-Fuels die Zukunft der Mobilität? : Deshalb werden E-Fuels entwickelt, Woraus bestehen synthetische Kraftstoffe?, Was sind die Vorteile von E-Fuels?,*. URL <https://www.adac.de/verkehr/tanken-kraftstoff-antrieb/alternative-antriebe/synthetische-kraftstoffe/>. – Aktualisierungsdatum: 2024-04-09 – Überprüfungsdatum 2024-07-06
- [13] SFC ENERGY AG: *Wasserstoff als Energiespeicher : Funktioniert Wasserstoff als Energiespeicher?, Was ist der beste Energiespeicher?, Welche Vorteile hat Wasserstoff als Energiespeicher?, Ist der Einsatz von Wasserstoff als Energiespeicher die Zukunft der erneuerbaren Energie?,*. URL <https://www.sfc.com/de/glossar/wasserstoff-als-energiespeicher/#:~:text=Funktioniert%20Wasserstoff%20als%20Energiespeicher%3F,Energie%20wie%20ein%20Liter%20Benzin>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-04
- [14] DAS UMWELTBUNDESAMT FÜR MENSCH UND UMWELT: *Wasserstoff – Schlüssel im künftigen Energiesystem : Welche Rolle kann Wasserstoff im künftigen Energiesystem einnehmen? Wie wird Wasserstoff hergestellt? Wie unterscheiden sich grüner, blauer, türkiser und grauer Wasserstoff? Wieviel Wasser benötigt man für die Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff? Ist die Wasserverfügbarkeit für die Produktion von grünem Wasserstoff in Deutschland gegeben? Welche Rolle kann Wasserstoff im Verkehr spielen? Welche Rolle kann Wasserstoff im Gebäudebestand spielen? Welche Rolle kann Wasserstoff in der Industrie spielen?* URL <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/klimaschutz-energiepolitik-in-deutschland/wasserstoff-schluessel-im-kuenftigen-energiesystem#wasserbedarf>. – Aktualisierungsdatum: 2024-04-03 – Überprüfungsdatum 2024-07-04

- [15] ESKP: *Die Hoffnungsträger Wasserstoff und Methan : Wie kann aus elektrischer chemische Energie werden?*,. URL <https://www.eskp.de/energiewende-umwelt/die-hoffnungstraeger-wasserstoff-und-methan-935978/#:~:text=Wasserstoff%20und%20Methan%20werden%20als,elektrische%20in%20chemische%20Energie%20%C3%BCber.> – Aktualisierungsdatum: 2021 – Überprüfungsdatum 2024-07-05
- [16] PSI: *Methan als Energiespeicher : Von Wasserstoff und Kohlenstoff zu Methan*,. URL <https://www.psi.ch/de/news/psi-stories/methan-als-energiespeicher.> – Aktualisierungsdatum: 2023-04-17 – Überprüfungsdatum 2024
- [17] VDI VERLAG GMBH: *Methan im Gasnetz wird zum Energiespeicher : Neue Katalysatoren reduzieren den Energiebedarf erheblich*,. URL [https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/energie/methan-im-gasnetz-energiespeicher/.](https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/energie/methan-im-gasnetz-energiespeicher/) – Aktualisierungsdatum: 2024-04-08 – Überprüfungsdatum 2024-07-06
- [18] LENSER C., UDOMSILP D., MENZLER N. H., HOLTAPPELS P, FUJISAKI T., KWATI L., MATSUMOTO H., SABATO A. G., SMEACETTO F., CHRYSANTHOU A., MOLIN S.: *Solid oxide fuel and electrolysis cells : Advanced ceramics for energy conversion and storage*. Amsterdam, Kidlington, Oxford, Cambridge : Elsevier, 2020 (S. 387-547)
- [19] MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT: *Vom Treibhausgas zum grünen Brennstoff : Ein neues Katalysatorkonzept schafft die Grundlage für eine großtechnische Methanisierung von Kohlendioxid, Katalysator mit aktivem Kern und inaktiver Schale, Ein Konzept für ein schwankendes Wasserstoffangebot*. URL <https://www.mpg.de/21184208/co2-methan-methanisierung-energiespeicher.> – Aktualisierungsdatum: 2023-03-29 – Überprüfungsdatum 2024-07-06
- [20] CO2ONLINE GGMBH: *Was sind Brennstoffzellen – und wie funktionieren sie? : Brennstoffzellen für weniger Heizkosten?, Was sind Brennstoffzellen? Definition, Aufbau der Brennstoffzelle, Funktionsweise der Brennstoffzelle, Vor- und Nachteile von Brennstoffzellen*. URL [https://www.co2online.de/modernisieren-und-bauen/brennstoffzellen-heizung/was-sind-brennstoffzellen/.](https://www.co2online.de/modernisieren-und-bauen/brennstoffzellen-heizung/was-sind-brennstoffzellen/) – Aktualisierungsdatum: 2023-01-26 – Überprüfungsdatum 2024-07-06
- [21] UNI LEIPZIG: *Energie Grundlagen : Brennstoffzellen*. URL <https://home.uni-leipzig.de/energy/energie-grundlagen/14.html>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-06
- [22] *SOFC-Brennstoffzelle: Technik & Anwendung im Überblick : Funktionsprinzip, Zellstapel-Aufbau*,. URL <https://www.energie->

- experten.org/heizung/brennstoffzelle/brennstoffzellen-typen/sofc-brennstoffzelle#c27147. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-24
- [23] UNIVERSITÄT AUGSBURG: *Wasserstoff für Brennstoffzellen : VERGLEICH DER BRENNSTOFFZELLENTYPEN*. URL <https://www.uni-augsburg.de/de/forschung/einrichtungen/institute/amu/wasserstoff-forschung-h2-unia/h2lab/h2-n/fc/>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-16
- [24] GEITMANN S., ETTLER M.: *Festoxidbrennstoffzelle : Aufbau, Bauformen, Technische Herausforderungen, Reaktionsgleichungen, Anwendungen, Vorteile, Nachteile, Entwicklungen,*. URL <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Festoxidbrennstoffzelle>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-21
- [25] KHAN M. Z.: *Recent activities of solid oxide fuel cell research in the 3D printing processes : Planar and tubular SOFC geometries*. URL https://www.researchgate.net/publication/349705198_Recent_Activities_of_Solid_Oxide_Fuel_Cell_Research_in_the_3D_Printing_Processes. – Aktualisierungsdatum: 03.2021 – Überprüfungsdatum 2024-08-08
- [26] BRÜGGING E., KOCH S.: *Wie wird (grüner) Wasserstoff durch Elektrolyse erzeugt? : Hochtemperatur-Elektrolyse - HTEL (SOEC)*. URL https://www.fh-muenster.de/egu/fue/fue_gebiete/sektorenkopplung/hymat/FRAGEDESMONATSDEZ.php. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-24
- [27] SINGHAL S. C., KENDALL K.: *High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications*. Amsterdam, Kidlington, Oxford, Cambridge : Elsevier, 2004 (S. 231 - 262)
- [28] UNIVERSITÄT AUGSBURG: *Hochtemperatur (Feststoffoxid) Elektrolyse : Grundlagen, Fazit*. URL <https://www.uni-augsburg.de/de/forschung/einrichtungen/institute/amu/wasserstoff-forschung-h2-unia/h2lab/h2-er/elektrolyse/th-el/>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-25
- [29] HAMANN C., VIELSTICH W.: *Elektrolyt : Einteilung, Flüssigkeiten, Festkörper, Elektrochemische Anwendungen*. URL <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Elektrolyt>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-22
- [30] GODULA-JOPEK A.: *Hydrogen production : By electrolysis*. Weinheim : Wiley, 2015 (S. 249-263)

- [31] VIBHU V., VINKE I. C., EICHEL R. A., BASSAT J. M, HAARTL L.G.J.: *Cobalt substituted lanthanide nickelates ($Ln_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$, $Ln = La, Pr$; $x = 0, 0.1, 0.2$) as high performance oxygen electrodes for solid oxide cells* : ECS Transactions 91, 2019 (S. 1327-1339)
- [32] VIBHU V., VINKE I. C., EICHEL R. A., BASSAT J. M, HAARTL L.G.J.: *$La_2Ni_{1-x}CoO_{4+\delta}$ ($x = 0.0, 0.1$ and 0.2) based efficient oxygen electrode materials for solid oxide electrolysis cells*. 227292. Aufl. : Journal of Power Sources 444, 2019 (S. 1-8)
- [33] EBBESEN S. D., JENSEN S. H., HAUCH A.: *High temperature electrolysis in alkaline cells, Solid proton conducting cells and solid oxide cells* : Chemicals Reviews 21, 2014 (Vol 114, S. 10697 - 10734)
- [34] MOUGIN J.: *Hydrogen production by high-temperature steam electrolysis*. Cambridge : Compendium of Hydrogen Energy, 2015 (Hydrogen Production and Purification 83, S. 225 - 253)
- [35] HI/ERN - HELMHOLTZ-INSTITUT ERLANGEN-NÜRNBERG: *Elektrochemische Charakterisierung : Polarisationsdaten, Elektrochemische Impedanzspektroskopie*. URL [https://www.hi-ern.de/de/forschung/elektrokatalytische-grenzflaechenverfahrenstechnik/kompositmembrananalyse-und-design/elektrochemische-charakterisierung-von-einzelzellen#:~:text=Die%20Polarisationskurve%20\(U%2DI%2DKennlinie\),Spannungsantwort%20des%20Systems%20aufgezeichnet%20wird.](https://www.hi-ern.de/de/forschung/elektrokatalytische-grenzflaechenverfahrenstechnik/kompositmembrananalyse-und-design/elektrochemische-charakterisierung-von-einzelzellen#:~:text=Die%20Polarisationskurve%20(U%2DI%2DKennlinie),Spannungsantwort%20des%20Systems%20aufgezeichnet%20wird.) – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-07-26
- [36] LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE - LPC - MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN: *Tutorial: Festelektrolyt-Brennstoffzelle*. Vorlesungsskriptum. Leoben, 2024
- [37] LARMINIE J., DICKS A.: *Fuel cell systems explained*. Second. Wiley : John Wiley & Sons Ltd, England, 2003 (S. 45-66)
- [38] KAUR G.: *Solid oxide fuel cell components : Interfacial compatibility of SOFC glass seals*. Switzerland : Springer International Publishing, 2016 (S. 49-63)
- [39] SITTE W., MERKLE R.: *High-temperature electrolysis : From fundamentals to applications*. Bristol - IOP Publishing : IOP Publishing Ltd, 2023 (6-1 bis 6-34)
- [40] YUAN X., SONG C., WANG H., ZHAN J, YUAN, XIAO-ZI: *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells : Fundamentals and applications*. New York : Springer, 2009 (S. 347-420)
- [41] LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE - LPC - MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN: *Tutorial: Impedanzspektroskopie : Wechselstrom und Impedanz, Messprinzip, Datenauswertung*. Vorlesungsskriptum. Leoben, 2024

- [42] SHIMADA H.: *Zelle für Festoxid-Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer Zelle für Festoxid-Brennstoffzelle : Porenbildner*. URL <https://patents.google.com/patent/DE112006000220T5/de>. – Aktualisierungsdatum: 2006 – Überprüfungsdatum 2024-07-30
- [43] 2024 STUDYSMARTER GMBH: *Sol-Gel-Prozess : Was ist der Sol-Gel-Prozess? Sol-Gel-Prozess Chemie: Die Wissenschaft dahinter, Sol-Gel-Prozess Formeln: Verstehen der Grundlagen*,. URL <https://www.studysmarter.de/studium/chemie-studium/anorganische-chemie-studium/sol-gel-prozess/#:~:text=Der%20Sol%2DGel%2DProzess%20ist%20eine%20Methode%20zur%20Herstellung%20von,Metall%2DOxid%2DBr%C3%BCcken%20bilden>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-08-02
- [44] PLATTNER J.: *Charakterisierung und Optimierung von $La_2Ni_{0.8}Co_{0.2}O_{4+\delta}$ als Lufterlektrodenmaterial in Festoxid-Zellen*. Leoben, Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Physikalische Chemie. Masterarbeit. 08.2023 – Überprüfungsdatum 2024-08-19
- [45] KLAMMINGER K.: *Installation and optimisation of a test stand installation and optimisation of a test stand for solid oxide fuel cells and solid oxide electrolyser cells*. Leoben, Montanuniversität Leoben. Masterarbeit. 2018 – Überprüfungsdatum 2024-08-10
- [46] BINDERBAUER P. J.: *Untersuchung von reversiblen Festoxidzellen für die elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung*. Leoben, Montanuniversität Leoben. Masterarbeit. 2019 – Überprüfungsdatum 2024-08-10
- [47] VAN DER PAUW L. J.: *A Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape*. In: *Philips Research Reports* 1958 (September 1957), R 334, Philips Res. Repts 13, S. 1–9
- [48] VAN DER PAUW L. J.: *A Method of measuring specific resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. In: *Philips Research Reports* 1958 (September 1957), Volume 20, Philips Res. Repts 13, S. 1–9
- [49] FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR WERKSTOFF- UND STRAHLTECHNIK IWS: *Röntgendiffraktometrie*. URL https://www.iws.fraunhofer.de/de/technologiefelder/pvd_nanotechnik/roentgen_euv-optik/technologien/charakterisierungsverfahren/roentgendiffraktometrie.html#:~:text=Die%20R%C3%B6ntgendiffraktometrie%20ist%20eine%20zerst%C3%B6rungsfreie,oder%20als%20Pulver%20charakterisiert%20werden. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-08-14
- [50] SHANNON R. D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. In: *Acta Cryst.* (1976) 1975 (1975-10-30), A 32, 751, S. 1–17

- [51] AMOW G., SKINNER S. J.: *Recent developments in ruddlesden-popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes*. Ottawa, Ontario, Canada : Springer-Verlag 2006, 2006 (DOI 10.1007/s10008-006-0127-x)
- [52] ZEISS MIKROSKOPIE: *Erweiterungen für FE-SEM - Detektion und Analyse : BSD-Detektor*. URL <https://www.zeiss.com/microscopy/de/service-support/upgrades/fe-sem.html#nanostructuring>. – Aktualisierungsdatum: 2024 – Überprüfungsdatum 2024-08-15
- [53] SCHNEIDER C. A., RASBAND W. S., ELICEIRI K. W.: NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis, Nr. 7. In: *Nature methods* 9 (2012).
- [54] KORNELY M., NEUMANN A., MENZLER N., LEONIDE A., WEBER A., IVERS-TIFFÉE E.: *Degradation of anode supported cell (ASC) performance by Cr-poisoning : Results and discussion*. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 7203–7208 – Überprüfungsdatum 2024-08-20