



Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Masterarbeit

Herstellung und Charakterisierung
neuer langzeitstabiler
Anodenmaterialien für die
Hochtemperaturelektrolyse

Kathrin Sampl, BSc

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Werner Sitte

Dipl.-Ing. Dr.mont. Andreas Egger

Mai 2022

Danksagung

Einleitend möchte ich mich herzlich bei all jenen bedanken, die durch ihre persönliche und fachliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Werner Sitte bedanken, dass er mir diese Arbeit ermöglichte. Mein besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Dr. mont. Andreas Egger, der stets eine offene Tür für meine Anliegen hatte. Weiters möchte ich mich bei Assoz. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Edith Bucher für ihre Unterstützung bedanken. Ebenfalls bedanke ich mich bei Marie Kienzer, BSc, da sie mich bei meinen Versuchen tatkräftig unterstützte. Außerdem möchte ich mich beim gesamten Team des Lehrstuhls für Physikalische Chemie für die herzliche Aufnahme bedanken.

Neben Angehörigen der Universität möchte ich mich noch bei meiner Mutter und meinen Freunden bedanken, dass sie mich stets ermutigt haben. Zu guter Letzt will ich noch meinem Freund danken, dass er immer für mich da ist.

Abstract

To increase the use of electricity from renewable energy sources, energy storage is needed on a large scale to compensate for fluctuations in energy supply. A promising storage medium is hydrogen, which can be produced with high efficiency by high-temperature electrolysis of water from renewable energy sources. When electricity is needed, the hydrogen produced can be converted back into electrical energy via high-temperature fuel cells or used to convert carbon dioxide into synthetic, carbon-based fuels.

In this Master's thesis, the materials $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ are investigated for their suitability as oxygen electrodes for high temperature electrolysis cells for the production of hydrogen. The materials require sufficient oxygen ion conductivity as well as electronic conductivity for this purpose. Therefore, conductivity relaxation measurements are carried out to determine the surface exchange coefficients and diffusion coefficients of oxygen as well as electronic conductivity measurements. High-temperature electrolysis cells are also produced from the materials, which are then examined for their performance.

The results show that the material properties such as electronic conductivity, surface exchange and diffusion coefficients of $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ hardly differ from each other and the corresponding activation energies are also very similar. It is confirmed that the investigated nickelates have a lower activation energy for oxygen diffusion than perovskites. However, in contrast to the literature, the activation energies for surface exchange of oxygen are higher. The performance of the cells with $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ as anode material does not prove to be exceptional, but can be noticeably improved by doping with praseodymium.

Kurzfassung

Für die Steigerung der Nutzung von Strom aus erneuerbaren Energiequellen werden Energiespeicher in großem Ausmaß benötigt, um Schwankungen bei der Energiebereitstellung auszugleichen. Ein vielversprechendes Speichermedium ist Wasserstoff, welcher durch Hochtemperaturelektrolyse von Wasser aus erneuerbaren Energien mit hohem Wirkungsgrad hergestellt kann. Bei Strombedarf kann der erzeugte Wasserstoff über Hochtemperaturbrennstoffzellen wieder in elektrische Energie umgewandelt oder für die Umwandlung von Kohlendioxid in synthetische, kohlenstoffhaltige Brennstoffe herangezogen werden.

In dieser Masterarbeit werden die Materialien $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ und $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ für deren Eignung als Sauerstoffelektrode für Hochtemperaturelektrolysezellen für die Herstellung von Wasserstoff untersucht. Die Materialien benötigen für diesen Zweck eine ausreichende Sauerstoffionenleitfähigkeit sowie elektronische Leitfähigkeit. Es werden daher Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen zur Bestimmung der Oberflächenaustauschkoeffizienten und Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff sowie elektronische Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Ebenfalls werden aus den Materialien Hochtemperaturelektrolysezellen hergestellt, welche anschließend auf ihre Performance untersucht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Materialeigenschaften wie elektronische Leitfähigkeit, Oberflächenaustausch- und Diffusionskoeffizienten von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ und $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ kaum voneinander unterscheiden und die entsprechenden Aktivierungsenergien ebenfalls sehr ähnlich sind. Es wird bestätigt, dass die untersuchten Nickelate eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion aufweisen als Perowskite. Im Gegensatz zur Literatur sind die Aktivierungsenergien für den Oberflächenaustausch von Sauerstoff jedoch höher. Die Performance der Zellen mit $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ als Anodenmaterial erweist sich nicht als außergewöhnlich, kann allerdings durch Dotierung mit Praseodym merklich verbessert werden.



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

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

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

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

Datum 16.05.2022

Unterschrift Verfasser/in
Kathrin Sampl

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	2
2.1	Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen	3
2.1.1	Verluste.....	3
2.2	Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolysezellen	6
2.2.1	Brennstoffelektrode.....	7
2.2.2	Elektrolyt.....	7
2.2.3	Sauerstoffelektrode.....	8
3	METHODIK.....	10
3.1	Thermogravimetrische Analyse.....	10
3.2	Leitfähigkeitsrelaxation und elektrische Leitfähigkeitsmessung.....	11
3.2.1	Leitfähigkeitsrelaxation.....	12
3.2.2	Elektrische Leitfähigkeitsmessung	13
3.3	Zelltest	14
3.3.1	I/U -Kennlinie	14
3.3.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	14
4	EXPERIMENTELLES	16
4.1	Synthese und Pulverherstellung.....	16
4.1.1	LNCO282.....	17
4.1.2	LPNCO18282	18
4.2	Thermogravimetrie.....	19
4.3	Leitfähigkeitsrelaxation und elektrische Leitfähigkeitsmessung.....	20
4.3.1	LNCO282.....	23
4.3.2	LPNCO18282	24
4.4	Pasten-Herstellung	25
4.4.1	LNCO282.....	25
4.4.2	LPNCO18282	25
4.5	Zellpräparation.....	31
4.5.1	LNCO282.....	31
4.5.2	LPNCO18282	34
4.6	Zelltest.....	36

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	38
5.1	Thermogravimetrie.....	38
5.2	Leitfähigkeitsrelaxation und elektrische Leitfähigkeitsmessung.....	40
5.2.1	LNCO282.....	40
5.2.2	LPNCO18282	49
5.3	Vergleich LNCO282 und LPNCO18282	53
5.3.1	Oberflächenaustauschkoeffizient	54
5.3.2	Diffusionskoeffizient	55
5.3.3	Elektronische Leitfähigkeit	56
5.4	Zelltest	57
5.4.1	LNCO282.....	57
5.4.2	LPNCO18282	60
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	65
7	LITERATURVERZEICHNIS	66
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	70
9	TABELLENVERZEICHNIS	73

1 Einleitung

Um die Umwelt zu schützen und den Klimawandel zu bekämpfen, benötigt das Energiesystem eine nachhaltige und sichere Transformation. Für den Ausbau von Erneuerbaren werden Energiespeicher benötigt, da ihre Stromproduktion starken Schwankungen unterliegt. Ein vielversprechendes Speichermedium ist Wasserstoff. Wird er durch Elektrolyse von Wasser aus erneuerbaren Energien hergestellt, kann er als Energieträger mit geringem Kohlenstoff-Fußabdruck betrachtet werden. Bei Strombedarf kann der erzeugte Wasserstoff über Brennstoffzellen wieder in elektrische Energie umgewandelt werden. Wasserstoff ist auch eine hervorragende Substanz für die Umwandlung von Kohlendioxid in synthetische kohlenstoffhaltige Brennstoffe. Darüber hinaus wird er auch in verschiedenen industriellen Anwendungen benötigt. [1]

Diese Masterarbeit befasst sich mit Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolysezellen (solid oxide electrolysis cells – SOECs), welche eine ionisch-leitende Keramik als Elektrolyten besitzen und bei Betriebstemperaturen zwischen 600°C und 1000°C eingesetzt werden. Diese Art von Zelle kann auch als Brennstoffzelle betrieben werden und weist einen wesentlich höheren Wirkungsgrad als andere Zellentypen auf. Allerdings stellt die Langzeitstabilität der Zellen eine Herausforderung dar, vor allem an der Anode (Luftelektrode) führen Polarisierungseffekte zu hohen Spannungsverlusten. Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung neuer, langzeitstabiler Anodenmaterialien für die Hochtemperaturelektrolyse.

Zu diesem Zweck werden zwei Anodenmaterialien synthetisiert, analysiert und miteinander verglichen. Beim ersten Material handelt es sich um $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$. Laut einigen Publikationen soll dieses Nickelat ein vielversprechendes Potential als Sauerstoffelektrode besitzen, allerdings führen die Ergebnisse dieser Arbeit zu einer anderen Schlussfolgerung. [2–5] Da praseodym-haltige Nickelate eine bessere Zellperformance erreichen, wird ein weiteres Elektrodenmaterial $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ synthetisiert und charakterisiert. [6]

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Hochtemperatur-Festoxid-Zellen näher erörtert, welche in einem Temperaturbereich von 600-1000°C eingesetzt werden. Diese Art von Zelle kann als Brennstoffzelle oder als Elektrolysezelle betrieben werden, entsprechend einer vollständigen Umkehrbarkeit der Reaktion:



Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf den Elektrolysebetrieb gelegt, da das Ziel dieser Masterarbeit die Herstellung und Charakterisierung neuer Anodenmaterialien für die Hochtemperatorelektrolyse ist. Die elektrochemische Zelle selbst besteht aus drei keramischen Schichten. In der Mitte befindet sich ein keramischer Elektrolyt, der für Sauerstoffionen durchlässig ist, nicht aber für Elektronen. Der Elektrolyt liegt zwischen zwei porösen keramischen Elektroden, der positiven und negativen Elektrode. Die Funktionsweise der Hochtemperatur-Festoxid-Zelle im Elektrolyse-Betrieb und im Brennstoffzellen-Betrieb ist in Abbildung 2-1 zu sehen. [1, 7–9]

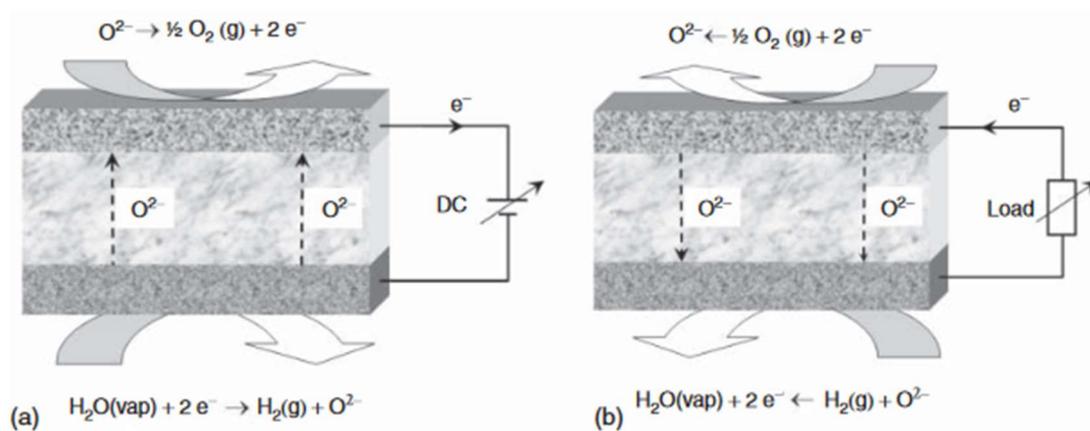


Abbildung 2-1: Funktionsweise der Hochtemperatur-Festoxid-Zelle im Elektrolyse-Betrieb (a) und im Brennstoffzellen-Betrieb (b) [1].

2.1 Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen

Mit Hilfe von Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) wird die chemisch gebundene Energie von Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffen in elektrische Energie umgewandelt, siehe Abbildung 2-2.

Einer der Hauptvorteile der SOFC gegenüber anderen Brennstoffzellentypen ist ihre Brennstoffflexibilität. Die hohen Betriebstemperaturen ermöglichen katalytische Prozesse und damit interne Reformierung direkt an der Brennstoffelektrode, dadurch können auch andere Brennstoffe wie Methan, Diesel, Biogas, Alkohole usw. verwendet werden. Ein weiterer Vorteil der SOFC ist der hohe elektrische Wirkungsgrad von über 50%. [10] Da die Zelle bei einer hohen Betriebstemperatur verwendet wird, kann der Gesamtwirkungsgrad durch zusätzliche Kraftwärmekopplung auf über 90% gesteigert werden. [10] Zudem besitzt die SOFC wie andere Brennstoffzellen den Vorteil, dass es zu keiner Bildung von NO_x und SO_x kommt. Darüber hinaus ist sie geräusch- und vibrationsarm, weil keine bewegten Teile benötigt werden. [10–14]

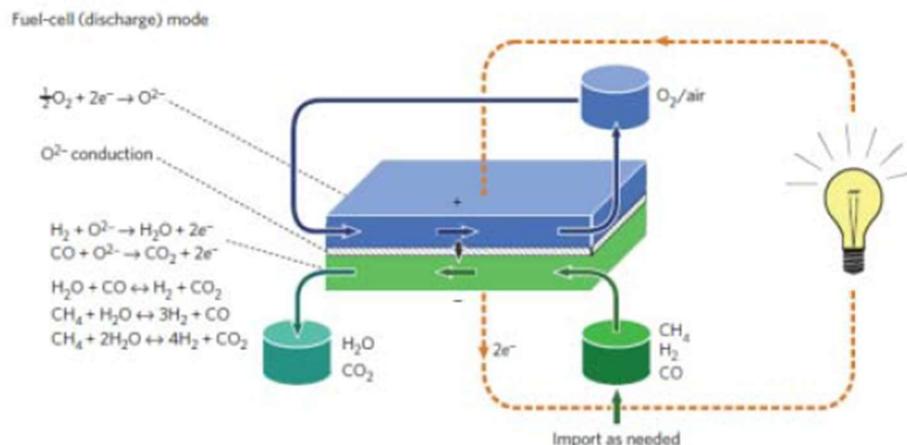


Abbildung 2-2: Funktionsweise einer SOFC [15].

2.1.1 Verluste

Das Standardzellpotential einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle beträgt bei 800°C 0,98 V. [10] Dieses Standardpotential kann durch die Nernst-Gleichung unter Berücksichtigung der tatsächlich herrschenden Partialdrücke von Sauerstoff, Wasserstoff etc. in der Zelle auf die tatsächliche Gleichgewichtszellspannung umgerechnet werden. Wird Strom aus der Zelle gezogen, entfernt sich das System vom Gleichgewicht und das Potential zwischen den

Elektroden sinkt. Das Nernst-Potential beschreibt die ideale Reaktion und dient als nützliche Referenz um die 4 Verlustarten zu quantifizieren. Zu diesen Verlustarten zählen die Aktivierungspolarisation, die ohmschen Verluste, die Konzentrationspolarisation sowie die Crossover Verluste, siehe Abbildung 2-3. [10, 11, 16]

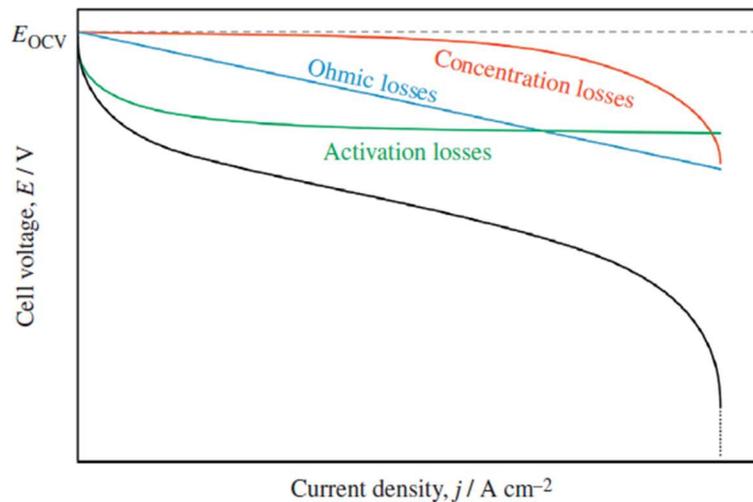


Abbildung 2-3: Zellspannung gegen Stromdichte – Verlustarten einer SOFC [10].

- Aktivierungspolarisation

Die Aktivierungspolarisation kann als das Potential betrachtet werden, das erforderlich ist, um die Reaktion mit der erforderlichen Rate voranzutreiben. Sie beschreibt somit die Reaktionskinetik, welche aufgrund der hohen Betriebstemperatur von SOFCs verbessert wird. [10, 11]

- Ohmsche Verluste

Die ohmschen Verluste werden hauptsächlich durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten verursacht. [10, 11]

- Konzentrationsverluste

Die elektrochemischen Reaktionen finden typischerweise nur in einem Bereich nahe der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche statt. Dies bedeutet, dass die Gase erst einen Großteil der porösen Elektrode durchqueren müssen, um zur Grenzfläche zu gelangen. Bei hohen Stromdichten kann dies der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt für das System werden. Der

Brennstoff wird in diesen Fall nicht schnell genug nachgeliefert, wie Leistung benötigt wird. [10, 11]

- Crossover Verluste

Die Crossover Verluste umfassen zwei Verlustquellen, die durch den Elektrolyten entstehen. Zum einen kann ein Teil des Brennstoffes verloren gehen, indem das Gas durch die Porosität oder durch einen Riss des Elektrolyten entweicht. Zum anderen können im Elektrolyten interne Kurzschlüsse auftreten, wenn dieser kein perfekter elektronischer Isolator ist. [10, 11]

2.2 Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolysezellen

Mittels der Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolysezelle (SOEC) wird elektrische Energie in chemische Energie in Form von Wasserstoff umgewandelt. Wird Wasserstoff durch Elektrolyse aus erneuerbaren Energien hergestellt, kann er als Energieträger mit geringem Kohlenstoff-Fußabdruck betrachtet werden. Gegenüber anderen Elektrolysezellen weist die SOEC eine höhere chemische Umwandlungsrate von Wasser bei geringerem Energieaufwand auf. Die Funktionsweise einer SOEC ist in der Abbildung 2-4 zu sehen. Bei der Elektrolyse wird der Anode Sauerstoff bzw. Luft und der Kathode Wasserdampf zugeführt. Wird nun an der Zelle ein elektrisches Potential entsprechender Größe und Polarität angelegt, dissoziiert der Wasserdampf durch Elektronenaufnahme zu Wasserstoff und Sauerstoffionen. Die Sauerstoffionen wandern durch den Elektrolyten zur Anode und werden dort zu molekularem Sauerstoff oxidiert. [1, 9]

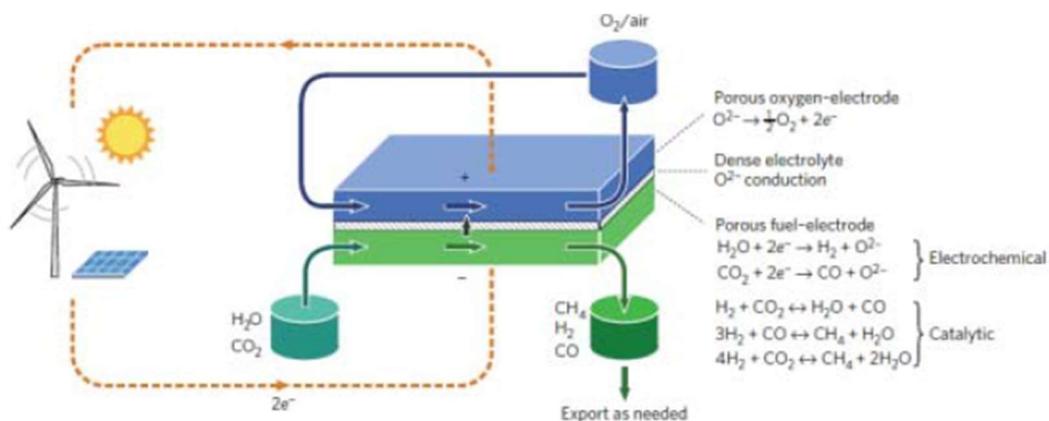


Abbildung 2-4: Funktionsweise einer SOEC [15].

Die Gesamtreaktion der Elektrolyse von Wasser lässt sich wie folgt anschreiben:



Im Elektrolyse-Modus degradieren Zellen schneller als im Brennstoffzellen-Modus. Die kritischen Faktoren betreffen vor allem die Anode. Im nachfolgenden werden die einzelnen Komponenten näher beschrieben. [1]

2.2.1 Brennstoffelektrode

Im Elektrolysebetrieb wird der Kathode Wasserdampf zugeführt. Im Folgenden wird diese Elektrode „Brennstoffelektrode“ genannt. Durch das Anlegen eines elektrischen Potentials dissoziiert der Wasserdampf durch die Elektronenaufnahme zu Wasserstoff und Sauerstoffionen. [1, 11, 12]



Um diese Aufgabe zu bewerkstelligen, werden gewisse Anforderungen an das Elektrodenmaterial gestellt. Zum einen benötigt das Material eine hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit. Zum anderen muss es eine gewisse Porosität für die Gaszufuhr aufweisen und eine ausreichende mechanische wie auch thermische Stabilität besitzen. Außerdem soll es eine Toleranz gegenüber Verunreinigungen haben. State-of-the-art Elektroden bestehen aus einem Komposit aus Nickel und Yttrium-stabilisierten Zirkonoxid (YSZ). Das YSZ stellt dabei die keramische Phase dar und sorgt für die Ionenleitfähigkeit sowie für die Stabilität und Porosität der Elektrode. Das Nickel stellt wiederum die metallische Phase dar und ist für die elektronische Leitfähigkeit verantwortlich. Für die Reduktion von Wasserdampf werden die keramische Phase, die metallische Phase und die Gasphase benötigt. Das Zusammentreffen dieser Phasen wird Dreiphasengrenze oder triple phase boundary (TPB) genannt. [1, 8, 11, 12]

2.2.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist sowohl einer reduzierenden als auch einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt. Die an der Brennstoffelektrode entstandenen Sauerstoffionen wandern durch den Elektrolyten zur Sauerstoffelektrode. Er soll also die Ionenleitfähigkeit zwischen den beiden Elektroden gewährleisten, aber diese elektronisch voneinander abtrennen, um einen internen Kurzschluss zu verhindern. Zu diesem Zweck benötigt das Material eine hohe Leitfähigkeit gegenüber Sauerstoffionen und eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit. Es ist ebenfalls wichtig, dass der Elektrolyt gasdicht ist, damit es zu keiner Knallgasreaktion kommen kann. Da das Material keine elektronische Leitfähigkeit aufweist, verursacht diese Komponente die größten ohmschen Verluste und sollte daher so dünn wie möglich sein. Das Standardmaterial für den Elektrolyten ist YSZ. [1, 8, 10–12, 17]

2.2.3 Sauerstoffelektrode

Wenn die Sauerstoffionen an der Anode ankommen, geben sie dort Elektronen ab und es entsteht atomarer Sauerstoff. Da dieser sehr reaktiv ist, wandelt er sich sofort in molekularen Sauerstoff um. Im nachfolgenden wird die Anode auch als Sauerstoffelektrode bzw. als Lufterlektrode bezeichnet. [1, 11, 12]



Wie die Brennstoffelektrode benötigt auch die Sauerstoffelektrode eine gute elektronische und ionische Leitfähigkeit. Außerdem muss sie eine hohe Stabilität aufweisen und porös genug sein, um eine gute Gasdurchlässigkeit zu gewährleisten. Die Leistungsfähigkeit der Sauerstoffelektrode ist von der Materialcharakteristik abhängig, sie wird wesentlich durch den Diffusions- und den Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff bestimmt. Darüber hinaus sollte das Elektrodenmaterial einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie die anderen Zellkomponenten besitzen. Bei zu großen Unterschieden zwischen den Ausdehnungskoeffizienten kann es zu internen Spannungen in der Nähe der Grenzflächen während des Aufheiz- und Abkühlungsprozesses kommen. Dies hätte eine Delamination der Schichten zur Folge, wodurch die Zelleistung sinkt oder ein Versagen der Zelle eintritt. [17– 20]

Wie zuvor erwähnt, degradieren Zellen schneller im SOEC-Betrieb als im SOFC-Betrieb. Besonders die Sauerstoffelektrode spielt hier eine Schlüsselrolle, da sie am stärksten angegriffen wird. Mögliche Degradationsarten sind Chrom- oder Silizium-Vergiftung, Kationensegregation sowie Passivierung. Zusätzlich kann es im SOEC-Betrieb aufgrund der hohen Sauerstoffpartialdrücke an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche zu einer Delamination der Sauerstoffelektrode kommen. [1, 11, 12, 19]

Gegenwärtig werden hauptsächlich zwei Arten von MIEC-Materialien (mixed ionic and electronic conductors) als Sauerstoffelektrode verwendet. Diese sind Oxidkeramiken aus der Klasse der Perowskite und der Nickelate. [2, 3]

- Perowskite

Verbindungen mit der Perowskit-Struktur ABO_3 werden am häufigsten als Sauerstoffelektrode eingesetzt. Die Buchstaben A und B dienen hier als Platzhalter und können verschiedene Kationen repräsentieren. Es gibt eine Vielzahl von möglichen Variationen, unter anderem $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ (LSM), $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) und $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF). [3] Zu ihren Vorteilen gehören die hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit. Allerdings weisen diese

strontium-haltigen Materialien einige Nachteile auf, die zu einer Verschlechterung der Zelleistung führen können. Unter anderem kann es zu einer Segregation von Strontium an die Oberfläche oder zu einer Reaktion von Strontium mit YSZ kommen. Cobalt-reiche Verbindungen weisen im Vergleich zu den verwendeten Elektrolyten relativ hohe thermische Ausdehnungskoeffizienten auf, was zu Delamination führen kann. [2, 3]

- Nickelate

Nickelate besitzen eine K_2NiF_4 -Struktur. In diese Gruppe fallen zum Beispiel $Ln_2NiO_{4+\delta}$ wobei Ln die Elemente Lanthan, Praseodym und Neodym darstellen kann. Ihre Sauerstoffionenleitfähigkeit erhalten diese Materialien durch den zusätzlich interstitiellen Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen.

Je höher der Gehalt an interstitiellem Sauerstoff (δ) ist, desto [2, 3]

- höhere ionische und elektronische Leitfähigkeit
- höhere Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff
- höhere Oberflächenaustauschkoeffizienten für Sauerstoff
- kompatiblere Ausdehnungseigenschaften mit Elektrolytmaterialien

liegen vor.

Mittels Cobalt-Dotierung kann der Anteil an interstitiellem Sauerstoff weiter erhöht werden, wodurch sich die allgemeine Zusammensetzung $Ln_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ ergibt. Laut einigen Publikationen soll eine 10–20%-ige Co-Dotierung am B-Platz eine Erhöhung des Oberflächenaustauschkoeffizienten von mehr als einer Größenordnung bewirken. [2, 4, 5] Ebenfalls zeigt sich, dass Co-dotierte Nickelate eine geringere Degradation aufweisen und die Zellperformance im Elektrolyse-Betrieb weniger stark abnimmt als im Brennstoffzellen-Betrieb. Aufgrund dessen lässt sich schließen, dass sich diese Materialien besonders gut für die Elektrolyse eignen. Praseodym-haltige Nickelate weisen zwar bessere elektrochemische Eigenschaften auf, besitzen allerdings eine geringere Stabilität, wodurch sie anfälliger für Delamination sind. [2, 3]

3 Methodik

Im folgenden Kapitel soll die Methodik der angewendeten Analysen und Messungen zur Untersuchung der Anodenmaterialien vorgestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden thermogravimetrische Analysen, Leitfähigkeitsrelaxationsuntersuchungen, elektrische Leitfähigkeitsmessungen sowie Zelltests durchgeführt.

3.1 Thermogravimetrische Analyse

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse, auch Thermogravimetrie genannt, können temperaturabhängige Prozesse untersucht werden. Während dem Durchlaufen eines Temperaturprogrammes wird die Massenänderung einer Probe aufgezeichnet. In Abbildung 3-1 ist das Prinzip der Thermogravimetrie dargestellt. In einem inerten und temperaturstabilen Tiegel aus Platin wird eine geringe Menge der Probe eingewogen und anschließend im Ofen eingebracht. Die Probe durchläuft nun ein kontrolliertes Temperaturprogramm. Da der Probenhalter mit einer Mikrowaage gekoppelt ist, kann die Massenänderung der Probe während dem Aufheizen und Abkühlen durchgehend aufgezeichnet werden. Diese Ergebnisse können Hinweise auf die Zersetzung oder Reaktion eines Materials unter Temperatureinfluss liefern. In dieser Arbeit wurde die Messung vor allem dafür verwendet, um einschätzen zu können, ob die Elektrodenmaterialien thermisch stabil sind. [21–24]

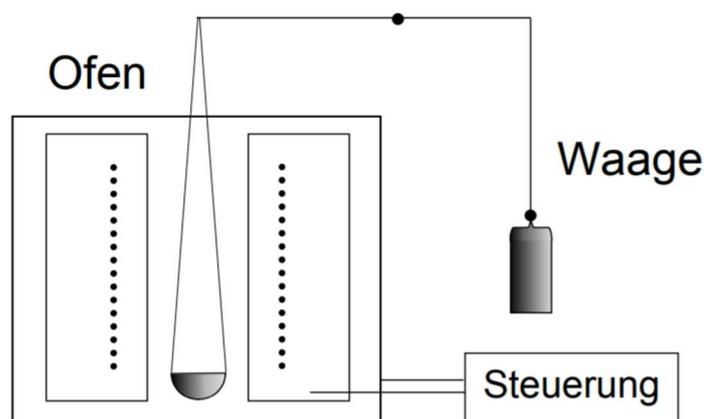


Abbildung 3-1: Prinzip der Thermogravimetrie [22].

3.2 Leitfähigkeitsrelaxation und elektrische Leitfähigkeitsmessung

An einer dicht gesinterten Probe werden elektrochemische Messungen nach der Vierpunkttechnik im galvanostatischen Modus durchgeführt. Zu diesem Zweck wird eine elektrische Verbindung zur Probe durch vier verschiedene elektronische Kontakte hergestellt. Zwei Kontakte dienen der Stromzu- und -abführung. Die beiden anderen fungieren als Spannungssonden, die praktisch keinen Strom führen, sofern ein hochohmiges Voltmeter zur Messung verwendet wird. Durch diese Trennung werden die Beiträge der Kontakt- und Leitungswiderstände eliminiert, die sich nur auf die Bürdenspannung der strombelasteten Kontakte, nicht aber auf das Sondenpotential auswirken. Die Probe wird als quaderförmiger Barren aus einem dichtgesinterten Pulverpressling geschnitten. Die Stromkontakte werden hier an den beiden Stirnflächen des Barrens befestigt und die Spannungssonden werden mit einem gewissen Abstand zu den Stromkontakten um die Probe positioniert, siehe Abbildung 3-2. Der Abstand zwischen den Spannungssonden sollte so groß wie möglich sein, um maximale Spannungssignale zu erhalten. Die Sonden sollten aber auch einen gewissen Abstand zu den stromführenden Kontakten haben, um eine Homogenisierung der Strompfade sicherzustellen. Aufgrund dieser gegenläufigen Tendenzen werden die Sonden symmetrisch in einem Abstand von ca. einem Drittel der Stablänge kontaktiert. [25, 26]

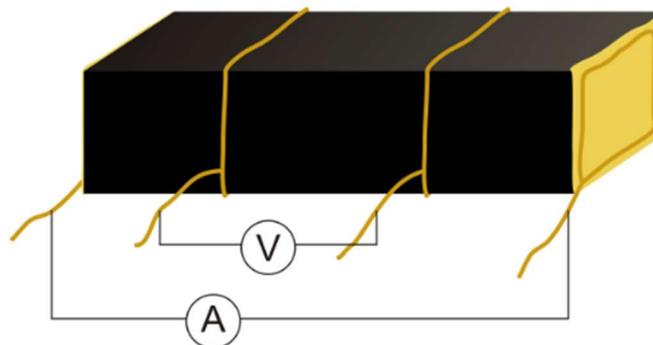


Abbildung 3-2: Verwendete Vierpunktgeometrie zur Leitfähigkeitsrelaxation und elektrischen Leitfähigkeitsmessung [25].

3.2.1 Leitfähigkeitsrelaxation

Die Sauerstofftransporteigenschaften werden durch die Leitfähigkeitsrelaxationstechnik bestimmt. Hierfür wird die Probe bei einer bestimmten Temperatur und einem vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck ins Gleichgewicht mit ihrer Umgebung gebracht. Dabei wird die elektronische Leitfähigkeit der Probe gegen die Zeit aufgezeichnet. Nachdem das Gleichgewicht erreicht wurde, wird der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase abrupt geändert. Dieser kann erhöht oder gesenkt werden. Wird der Sauerstoffpartialdruck erhöht, nimmt das Material Sauerstoff auf und es stellt sich nach einer gewissen Zeit ein neues Gleichgewicht ein. Umgekehrt gibt die Probe Sauerstoff ab, wenn der Partialdruck gesenkt wird. Durch die Änderung des Sauerstoffgehalts ändert sich auch die Konzentration an elektronischen Ladungsträgern in der Probe und somit die elektronische Leitfähigkeit des Materials. Mittels nichtlinearer Regression des Leitfähigkeitstransienten des Relaxationsprozesses lassen sich Diffusionskoeffizienten und Oberflächenaustauschkoeffizienten bestimmen. [25, 27, 28]

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Temperatur. Diese Beziehung lässt sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben [29]:

$$D = D^0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

D Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

D^0 präexponentieller Faktor [cm^2/s]

E_a Aktivierungsenergie [J/mol]

R Gaskonstante [J/molK]

T Temperatur [K]

Durch Anwendung des natürlichen Logarithmus kann die Gleichung 5 folgendermaßen umgeformt werden:

$$\ln D = \ln D^0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

Anhand des sogenannten Arrhenius-Plots kann die Aktivierungsenergie bestimmt werden. In dieser Darstellung wird $\ln D$ gegen $1/T$ aufgetragen, siehe Abbildung 3-3. Dadurch kann die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Arrhenius-Gerade berechnet werden. [29]

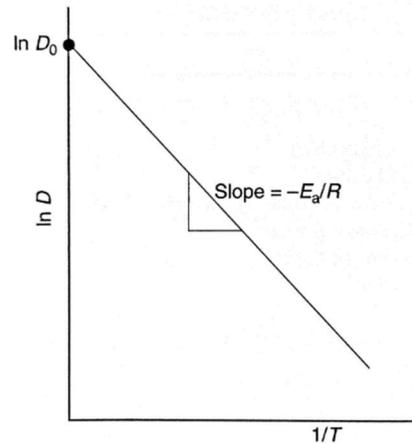


Abbildung 3-3: Arrhenius-Plot von Diffusionskoeffizienten [29].

3.2.2 Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit sollte die Probe über die gesamte Probenlänge einen konstanten Querschnitt aufweisen. Für die Berechnung müssen die Querschnittsfläche des Barrens sowie die Distanz der Sonden bekannt sein. Eine Schwierigkeit stellt die genaue Bestimmung des Sondenabstands dar. Zunächst wird der elektrische Widerstand der Probe ermittelt, hierfür wird eine Strom-Spannung-Messreihe durchgeführt und mittels des ohmschen Gesetzes der elektrische Widerstand berechnet. Um die Genauigkeit der Ermittlung zu erhöhen, werden mehrere Messungen bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt, wodurch eine I - U -Kennlinie entsteht. Die Steigung der Kennlinie entspricht dem elektrischen Widerstand der Probe. [25]

$$R = \frac{U_s}{I} \quad (7)$$

R elektrischer Widerstand [Ω]

U_s Sondenspannung [mV]

I eingprägter Strom [mA]

Die elektronische Leitfähigkeit kann nun folgendermaßen berechnet werden:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (8)$$

σ elektronische Leitfähigkeit [S/cm]

d Abstand der Spannungssonden [cm]

A Querschnitt der Probe [cm²]

3.3 Zelltest

Mithilfe von Zelltests wird die Performance der Zelle beurteilt. Es werden hierfür Strom-Spannungskurven sowie elektrochemische Impedanzspektren aufgenommen.

3.3.1 I/U -Kennlinie

Die I/U -Kennlinie stellt die resultierende Zellspannung über der Stromdichte dar, siehe Abbildung 3-4. Negative Stromstärken entsprechen einem SOEC-Betrieb, positive hingegen einem SOFC-Betrieb. Bei der Elektrolyse wird der Brennstoffseite ein Wasserdampf/Wasserstoff-Gemisch zugeführt. Wird nun ein elektrisches Potential an die Zelle angelegt, dissoziiert der Wasserdampf zu Wasserstoff. Die Zelle weist eine umso bessere SOEC-Performance auf, je niedriger die notwendige Zellspannung bei einem eingprägten Strom ist. Umgekehrt ist die SOFC-Performance umso besser, je höher die Spannung bei gezogenem Strom ist. Das heißt zusammenfassend, umso flacher die Kennlinie, desto besser die Performance der Zelle. [1, 11, 12]

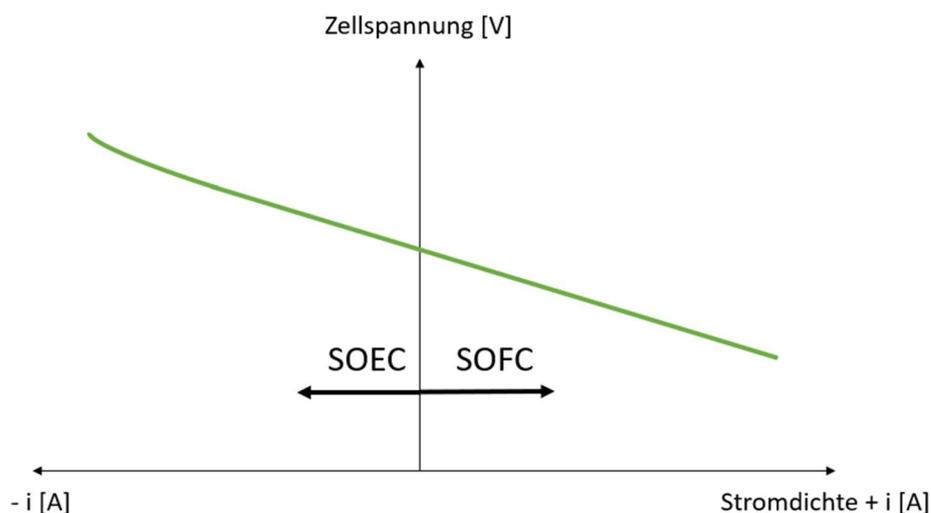


Abbildung 3-4: I/U -Kennlinie im SOEC- und SOFC-Betrieb.

3.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) dient der Untersuchung von elektrochemischen Vorgängen in Brennstoffzellen. Diese umfassen unter anderem Ladungstransport-, Ladungsübergang-, Diffusions- und Oberflächenaustausch-Prozesse. Entscheidend für die Anwendbarkeit der EIS ist, dass diese Vorgänge seriell und in unterschiedlichen Frequenzbereichen ablaufen. Zum Beispiel finden Ladungsübergänge bei relativ hohen Frequenzen und Diffusionsprozesse bei vergleichsweise niedrigen Frequenzen

statt. Diese Eigenschaft wird in der Impedanzspektroskopie genutzt, um die Vorgänge einordnen zu können. Zu diesem Zweck wird an die Zelle ein harmonisches Eingangssignal $u(t) = U \cdot \sin(\omega \cdot t)$ in einem definierten Frequenzbereich angelegt. Über das Antwortsignal $i(t) = I \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)$ kann nun die Impedanz des Systems laut folgender Formel berechnet werden [30, 31]:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} \quad (9)$$

$Z(\omega)$ Impedanz [Ω] bei der Kreisfrequenz ω [s^{-1}]

$u(t)$ Wechselspannung-Eingangssignal [V] (in komplexer Form $u_0 e^{j\omega t}$)

$i(t)$ Wechselstrom-Antwortsignal [A] (in komplexer Form $i_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$)

Die ermittelten Impedanzen sind im Allgemeinen komplexe Zahlen und bestehen damit aus einem Realteil und einem Imaginärteil:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \quad (10)$$

$Z'(\omega)$ Realteil der Impedanz [Ω]

$Z''(\omega)$ Imaginärteil der Impedanz [Ω]

Über die Auswertung des Ausgangssignals wird ein Frequenzspektrum der Impedanzen hergestellt, welches z.B. im Nyquist-Diagramm grafisch dargestellt werden kann. In diesem Diagramm wird der Realteil der Impedanzen auf der Abszisse und der Imaginärteil auf der Ordinate aufgetragen. Um nun mit Hilfe von diesem Diagramm elektrochemische Vorgänge identifizieren zu können, wird es mit einem Modell des Systems verglichen. Das Modell bildet die Brennstoffzelle durch ein Ersatzschaltbild bestehend aus elektrischen Widerständen, Impedanzen, Kapazitäten und weiteren Elementen ab. In Abbildung 3-5 ist ein Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle mit dem dazugehörigen Impedanzspektrum im Nyquist-Diagramm zu sehen. [30, 32]

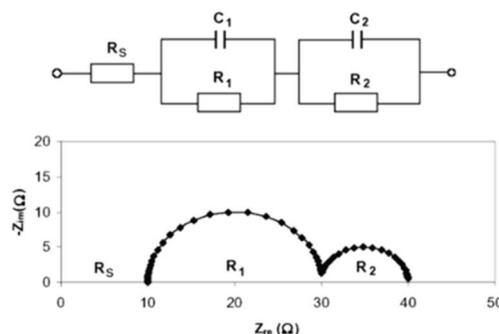


Abbildung 3-5: Ersatzschaltbild und zugehöriges Nyquist-Diagramm [32].

4 Experimentelles

Es werden die beiden Anodenmaterialien $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ und $\text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ für die Hochtemperaturelektrolyse hergestellt und charakterisiert. Zur Vereinfachung der Lesbarkeit werden diese als LNCO282 und als LPNCO18282 abgekürzt. In den folgenden Unterabschnitten wird der experimentelle Teil der Masterarbeit näher beschrieben.

4.1 Synthese und Pulverherstellung

Im ersten Schritt des praktischen Teils erfolgt die Synthese der beiden Nickelate. Dafür wird ein Becherglas mit 200 ml deionisiertem Wasser gefüllt und auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von 150°C platziert. Anschließend werden die Zitronensäure und die gewünschten Komponenten in Form von Nitraten eingewogen und dem Becherglas hinzugefügt. Um eine schnellere Auflösung der Salze zu erreichen, wird ein Rührfisch verwendet. Danach wird Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) eingewogen und der Lösung zugefügt, wodurch diese trüb wird. Nun wird der Lösung eine 25 m% Ammoniaklösung bis zur vollständigen Auflösung der EDTA beigefügt (ca. pH 8). Dieser Vorgang ist dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung wieder klar blau wird. Die gesamte Lösung wird im nächsten Schritt in einen Kochtopf umgefüllt und auf eine Temperatur von 250°C erhitzt. Aufgrund der Erwärmung verdampft das Wasser und die Lösung wird dunkler und zähflüssiger. Schließlich entstehen Glutnester wie in Abbildung 4-1 zu sehen ist. Diese werden mit dem Spatel zerstört. Schlussendlich liegt das Material in Pulverform vor. Die Temperatur wird auf 500°C erhöht und das Pulver wird per Hand durchgerührt, um die Oxidation zu beschleunigen, bis der abgelagerte Kohlenstoff nicht mehr entflammt.



Abbildung 4-1: Synthese von LNCO282 (Charge #03).

Nachdem das Material abgekühlt ist, wird es mit Hilfe eines Porzellanmörser gemahlen und in ein Platingefäß umgefüllt. Die Probe wird nun nach dem Temperaturprogramm laut Tabelle 4-1 kalziniert. Anschließend wird das Pulver auf die gewünschte Korngröße gemahlen.

Tabelle 4-1: Temperaturprofil zum Kalzinieren.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	1200	5	-
2	1200	1200	-	8
3	1200	Raumtemp.	5	-

4.1.1 LNCO282

Es werden zwei Chargen von LNCO282 synthetisiert. Die Charge LNCO282_03 wird auf einen d_{50} von $0,831 \mu\text{m}$ gemahlen. Aus dieser wird eine Paste für den Siebdruck einer Zelle und ein Barren für die Leitfähigkeitsrelaxation und Leitfähigkeitsmessung hergestellt. Da der Barren bei dieser feinen Korngrößenverteilung nach dem Sintern Poren aufweist, wird eine weitere Charge LNCO282_04 für die Herstellung eines Barrens synthetisiert. Die Abbildung 4-2 stellt eine Übersicht der synthetisierten Materialien und deren Verwendung dar.

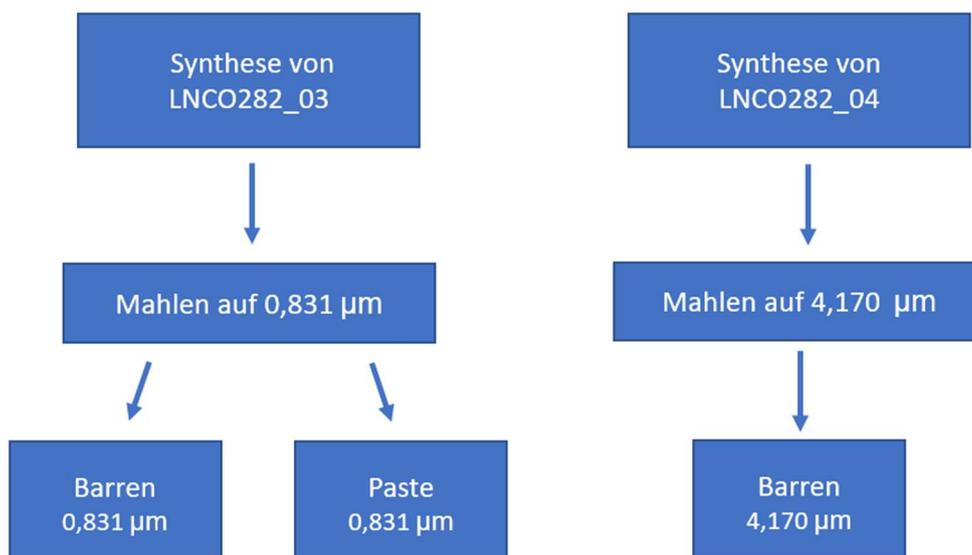


Abbildung 4-2: Übersicht der synthetisierten LNCO282-Chargen und deren Verwendung. Die Größenangaben beziehen sich auf die d_{50} -Werte der Pulver.

Die genauen Zusammensetzungen der hergestellten LNCO282-Materialien sind in den folgenden Tabellen dokumentiert.

Tabelle 4-2: Theoretische und experimentelle Einwaage der Komponenten zur Synthese von LNCO282_03.

Komponente	theor. Einwaage [g]	exp. Einwaage [g]	Differenz [mg]
La(NO ₃) ₃ × 6H ₂ O	69,1865	69,1853	1,1861
Ni(NO ₃) ₂ × 6H ₂ O	18,9646	18,9646	0,0223
Co(NO ₃) ₂ × 6H ₂ O	4,7451	4,7445	0,5523
Zitronensäure	46,0455	46,0456	0,1009
EDTA	35,0219	35,0222	0,3462

Tabelle 4-3: Theoretische und experimentelle Einwaage der Komponenten zur Synthese von LNCO282_04.

Komponente	theor. Einwaage [g]	exp. Einwaage [g]	Differenz [mg]
La(NO ₃) ₃ × 6H ₂ O	69,1865	69,1876	1,1139
Ni(NO ₃) ₂ × 6H ₂ O	18,9646	18,9665	1,8777
Co(NO ₃) ₂ × 6H ₂ O	4,7451	4,7448	0,2523
Zitronensäure	46,0455	46,0443	1,1991
EDTA	35,0219	35,0221	0,2462

4.1.2 LPNCO18282

Das hergestellte Elektrodenmaterial LPNCO18282 wird für die Pulveraufbereitung in zwei Chargen aufgeteilt, da für die Pastenherstellung ein feineres Pulver benötigt wird als für die Barrenherstellung. Um Unklarheiten zu vermeiden, stellt die Abbildung 4-3 ebenfalls eine Übersicht der Aufbereitung und Verwendung von LPNCO18282 dar. Die genaue Zusammensetzung kann der Tabelle 4-4 entnommen werden.

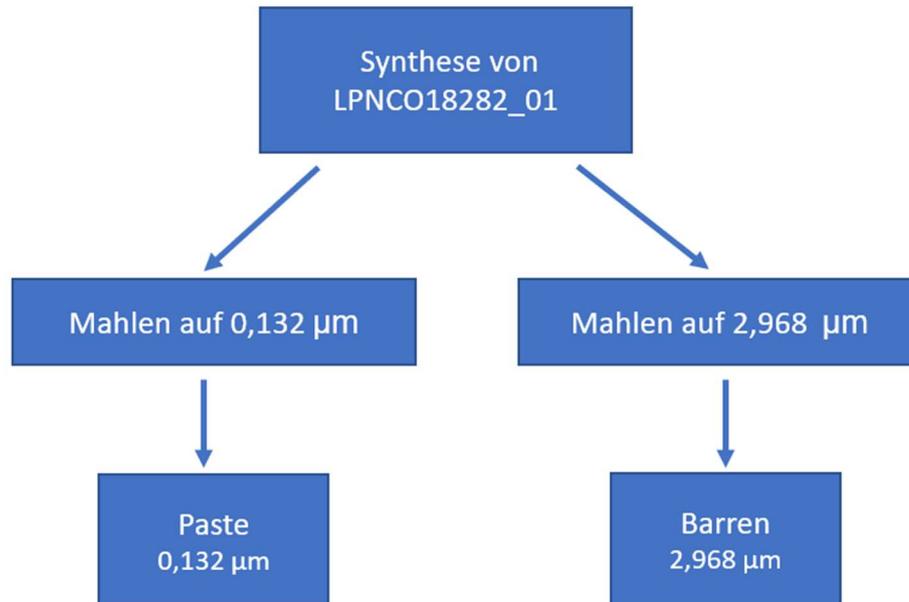


Abbildung 4-3: Einsatzbereiche des synthetisierten LPNCO18282-Pulvers. Die Größenangaben beziehen sich auf die d_{50} -Werte der Pulver.

Tabelle 4-4: Theoretische und experimentelle Einwaage der Komponenten zur Synthese von LPNCO18282_01.

Komponente	theor. Einwaage [g]	exp. Einwaage [g]	Differenz [mg]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	6,9433	6,9430	0,3224
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	62,2026	62,2028	0,2013
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	18,5659	18,5656	0,2578
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	4,6453	4,6451	0,1792
Zitronensäure	45,9973	45,9970	0,2567
EDTA	34,9840	34,9838	0,1639

4.2 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ist eine analytische Methode, um die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur aufzuzeichnen. Diese Erkenntnis kann für die Einschätzung der Stabilität der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen verwendet werden. Wird bei einer

bestimmten Temperatur Massenkonzanz erreicht, kann das Material bei dieser Temperatur als stabil angesehen werden. Mit Hilfe dieser Analyse wird überprüft, ob das praseodymhaltige Elektrodenmaterial LPNCO18282 thermisch stabil ist und sich für weitere Untersuchungen eignet. [21, 24]

Bei den Versuchen in dieser Masterarbeit durchläuft die pulverförmige Probe drei Heiz- und Kühlzyklen mit 2 Stunden-Isothermen bei 20 bzw. 900°C. Während der Messung befindet sich die Probe in einer Atmosphäre aus 0,2 bar Sauerstoff und 0,8 bar Argon.

4.3 Leitfähigkeitsrelaxation und elektrische Leitfähigkeitsmessung

Um herauszufinden, ob sich die Materialien als Sauerstoffelektrode für die Wasserelektrolyse eignen, müssen sie auf ihre Sauerstofftransporteigenschaften untersucht werden. Eine ausreichende elektronische Leitfähigkeit ist ebenfalls von Bedeutung. Aus diesem Zweck kommen die Leitfähigkeitsrelaxation und die elektronische Leitfähigkeitsmessung zum Einsatz. Für diese Messungen ist es notwendig, das Material in Form eines möglichst dichtgesinterten Barrens (relative Dichte $\geq 95\%$) zu bringen und diesen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, zu kontaktieren.

Hierfür wird das Pulver isostatisch bei einem Druck von 250 MPa zu einem Pressling verdichtet, welcher anschließend nach dem Temperaturprogramm laut Tabelle 4-5 gesintert wird.

Tabelle 4-5: Sinterprogramm des Presslings.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	1350	2	-
2	1350	1350	-	10
3	1350	Raumtemp.	2	-

Der gesinterte Pressling wird nun mittels einer Diamantdrahtsäge in Barrenform geschnitten. Anschließend werden die Mantelflächen des Barrens mit Diamantschleifscheiben der Feinheiten 20 μm und 6 μm geschliffen, wobei eine Seite zusätzlich auf 1 μm poliert wird, um die Porosität des Materials optisch einzuschätzen zu können. Außerdem werden Rillen für die Führung der Sondendrähte in den Barren geschnitten, damit sich diese nicht verschieben

können. Die Kontaktierung des Barrens erfolgt mittels Goldpaste, Goldfolie und einem 0,1 mm dicken Golddraht. Wie in Abbildung 4-4 ersichtlich, befindet sich an jeder Kante ein Draht. An den beiden Stirnflächen werden je drei Blättchen aus Goldfolie mit einer Goldpaste angebracht. Das Einbrennen der Goldkontakte erfolgt nach dem Programm in Tabelle 4-6.

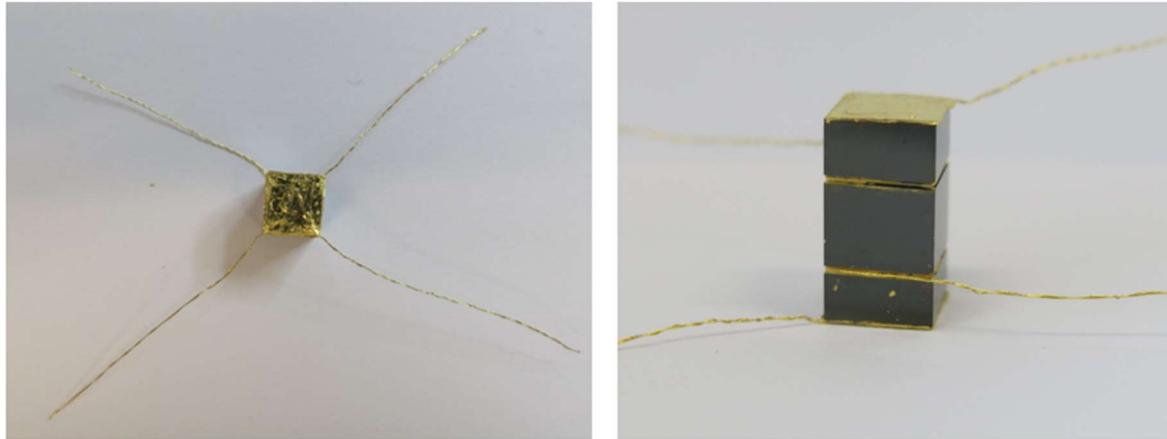


Abbildung 4-4: Kontaktierung des LNCO282-Barrens.

Tabelle 4-6: Temperaturprogramm zum Einbrennen der Goldkontakte.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	150	2	-
2	150	150	-	0,2
3	150	850	2	-
4	850	850	-	0,25
5	850	Raumtemp.	2	-

Nach dem Einbau des kontaktierten Barrens in einen Quarzglasreaktor kommt es zur eigentlichen Leitfähigkeitsrelaxation und elektrischen Leitfähigkeitsmessung. Im Englischen werden diese conductivity relaxation (CR) und electrical conductivity (EC) measurements genannt.

Für die Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit wird zunächst der elektrische Widerstand der Probe ermittelt. Dafür wird die Probe bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck mit ihrer Umgebung ins Gleichgewicht gebracht.

Anschließend wird ein gewisser Strom der Probe zugeführt und die daraus resultierende Sondenspannung gemessen. Mittels des ohmschen Gesetzes kann der elektrische Widerstand berechnet werden. Um eine höhere Genauigkeit zu erhalten, werden mehrere Messungen bei verschiedenen Stromstärken durchgeführt. Es kommt zur Strom-Spannungsmessung bei 0 A, 50 mA, 100 mA, 200 mA und 400 mA, wodurch eine *I-U*-Kennlinie entsteht. Die Steigung dieser Kennlinie entspricht dem elektrischen Widerstand der Probe bei entsprechender Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Nachdem der elektrische Widerstand bestimmt ist, lässt sich über die Geometrie des Barrens die elektronische Leitfähigkeit des Materials berechnen. Zunächst wird die Probe im unbehandelten (ungeätzt) Zustand analysiert. Nachfolgend wird der Barren 6 Minuten in 0,1 molarer Salpetersäure geätzt und 10 Minuten mit Deionat im Ultraschallbad gereinigt. Es werden 4 EC-Messreihen durchgeführt, siehe Tabelle 4-7.

Tabelle 4-7: EC-Messreihen.

Messreihe	Zustand	Sauerstoffpartialdruck	Temperaturbereich
		[bar]	[°C]
1	ungeätzt	0,1	800–600 (in 50°C Schritten)
2	geätzt	0,1	
3	geätzt	0,01	
4	geätzt	0,001	

Mit Hilfe der CR-Messung werden die Sauerstofftransporteigenschaften wie Diffusionskoeffizient und Oberflächenaustauschkoeffizient des Materials bestimmt. Hierfür wird die Probe ebenfalls bei einer bestimmten Temperatur und Sauerstoffpartialdruck mit ihrer Atmosphäre ins Gleichgewicht gebracht. Während der Messung wird die elektrische Spannung zwischen den Sonden gegen die Zeit aufgezeichnet, hierzu wird der Probe ein konstanter Strom von 200 mA zugeführt. Nachdem das Gleichgewicht erreicht wurde, wird der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase abrupt geändert. Mit der Veränderung des Sauerstoffgehalts ändert sich auch die Konzentration an elektronischen Ladungsträgern (Defektelektronen bzw. Elektronenlöcher) in der Probe und somit die elektronische Leitfähigkeit des Materials. Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit wird genutzt, um den Diffusionskoeffizienten und den Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff zu bestimmen. Folgende CR-Messreihen werden laut Tabelle 4-8 durchgeführt.

Tabelle 4-8: CR-Messreihen.

Messreihe	Zustand	Sauerstoffpartialdruck	Temperaturbereich
		[bar]	[°C]
1	ungeätzt	0,1–0,15	800–600 (in 50°C Schritten)
2	geätzt	0,1–0,15	
3	geätzt	0,01–0,015	
4	geätzt	0,001–0,0015	

4.3.1 LNCO282

Der erste Pressling aus LNCO282 wird aus der Charge LNCO282_03 hergestellt, die einen d_{50} von 0,831 μm aufweist. Das Pulver wird in eine Stempelform mit einem Durchmesser von 1 cm gefüllt und mit einer Last von einer Tonne (entspricht 125 MPa) für 10 Minuten uniaxial verpresst. Anschließend wird der Pressling bei 1350°C für 2 Stunden im Dilatometer gesintert, wodurch eine relative Dichte von 98% erreicht wird. Trotz dieser hohen Dichte sind im Lichtmikroskop hufeisenförmige Poren auf der Probenoberfläche zu sehen.

Aufgrund dessen wird ein weiterer Barren aus einem gröberen Pulver hergestellt. Es wird dazu das Pulver aus der Charge LNCO282_04 verwendet, das einen d_{50} von 4,170 μm besitzt. Weitere Unterschiede sind, dass der Pressling nun isostatisch mit 200 kN (entspricht 250 MPa) gepresst wird und die Haltezeit beim Sintern von 2 Stunden auf 10 Stunden erhöht wird. Das Temperaturprogramm ist in Tabelle 4-5 wiedergegeben. Nach dem Sintern erreicht der zweite LNCO282-Pressling eine relative Dichte von knapp 97%. Unter dem Lichtmikroskop können bei diesem keine Poren ausfindig gemacht werden, was zu dem Schluss führt, dass sich ein gröberes Pulver besser für die Herstellung von dichtgesinterten Proben eignet.

Für das Einbrennen der Goldkontakte wird ein neuer Ofen verwendet. Dadurch wird beim Trocknungsvorgang bei 150°C unabsichtlich eine falsche Haltezeit von 10 Stunden eingestellt, diese sollte ursprünglich 10 Minuten sein. Die Geometrie des fertigen Barrens ist in Abbildung 4-5 dargestellt.

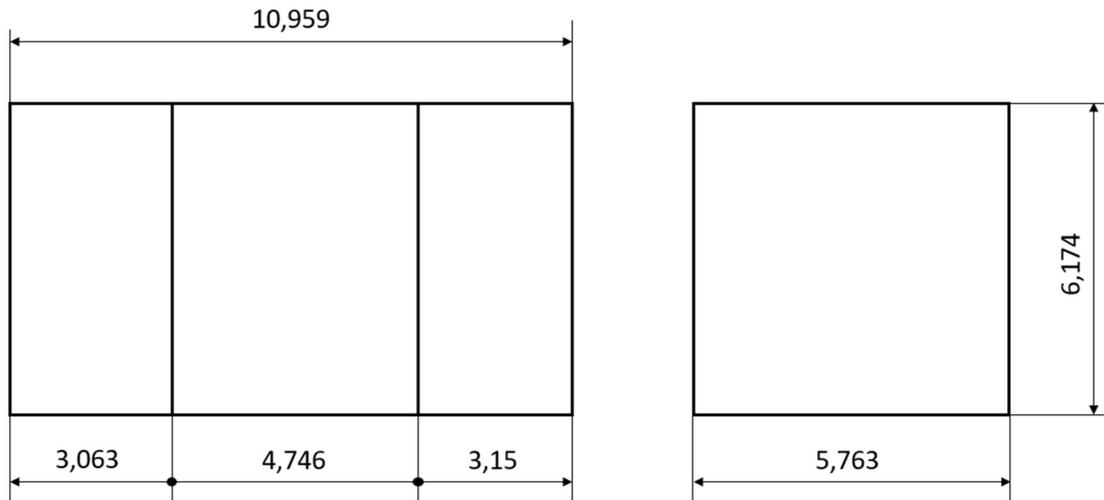


Abbildung 4-5: Geometrie des LNCO282-Barrens (Seitenansicht links, Aufsicht rechts).

4.3.2 LPNCO18282

Für die Herstellung des LPNCO18282-Barrens wird ein Pulver verwendet, das einen d_{50} von 2,968 μm besitzt. Pressen und Sintern wird gleich wie beim LNCO282-Barren durchgeführt. Der Pressling erreicht eine relative Sinterdichte von über 96%. Auch bei diesem Barren werden keine hufeisenförmigen Poren festgestellt. Die Abmaße können der Abbildung 4-6 entnommen werden.

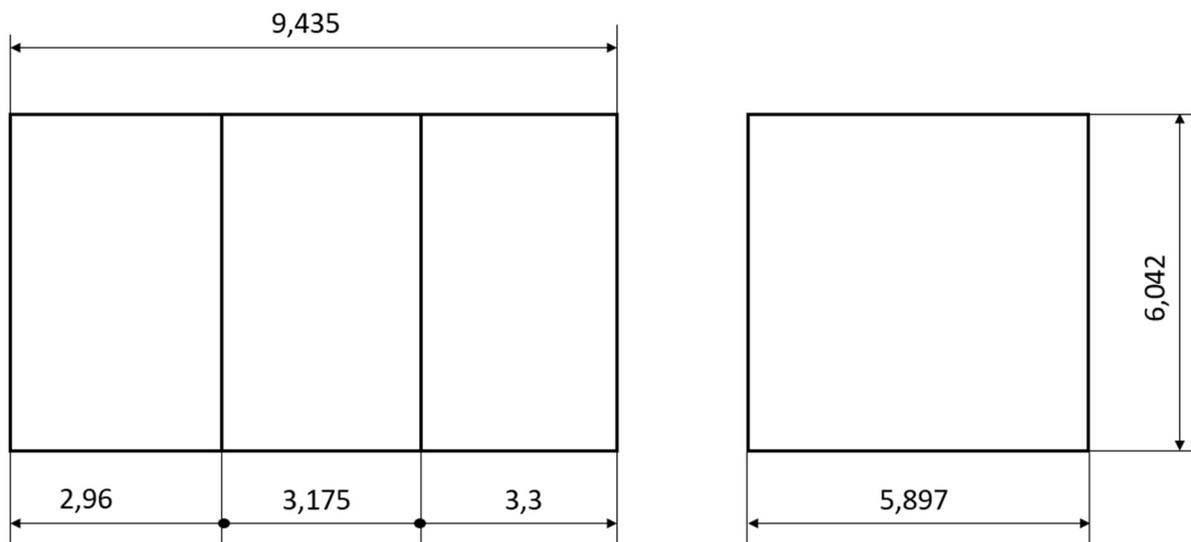


Abbildung 4-6: Geometrie des LPNCO18282-Barrens (Seitenansicht links, Aufsicht rechts).

Die Leitfähigkeitsrelaxation und elektronische Leitfähigkeitsmessung für LPNCO18282 laufen analog zur Messung von LNCO282 ab. Lediglich der eingepreßte Strom für die Leitfähigkeitsrelaxation wird von 200 mA auf 400 mA erhöht.

4.4 Pasten-Herstellung

Da die Elektrodenpulver in unterschiedlichen Feinheitsgraden vorliegen, ist es notwendig die Zusammensetzung des Pastenvehikels anzupassen. Daher wird auf jedes Material einzeln eingegangen.

4.4.1 LNCO282

Das LNCO282-Pulver weist einen d_{50} von $0,831 \mu\text{m}$ auf. Um eine druckbare Paste zu erhalten, wird ein Pastenvehikel verwendet, welches aus 94 m% Terpeneol (rein, Carl Roth) und 6 m% Ethylcellulose (EC) (~ 45 cps, reinst, Carl Roth) besteht. Die Paste selbst setzt sich aus 66 m% LNCO282-Pulver und 34 m% Vehikel zusammen, siehe Tabelle 4-9.

Tabelle 4-9: Zusammensetzung der LNCO282-Paste.

	Masse	Massenanteil
	[g]	[m%]
Pulver	10	66
Vehikel mit 6 m% EC	5,152	34

4.4.2 LPNCO18282

Üblicherweise wird für die Paste ein Pulver verwendet, das einen d_{50} von ungefähr $0,8 \mu\text{m}$ aufweist. Allerdings wurde die Probe unabsichtlich feiner gemahlen, sodass der d_{50} einem Wert von $0,132 \mu\text{m}$ entspricht. In der Abbildung 4-7 ist links das nach dem Mahlen getrocknete Pulver für die Paste und rechts für den Barren zu sehen. Es sind klare Unterschiede im Trocknungsverhalten zu erkennen. Das feinere Pulver löst sich vom Boden und bildet Spiralen, während das gröbere am Boden des Glasbechers haftet.

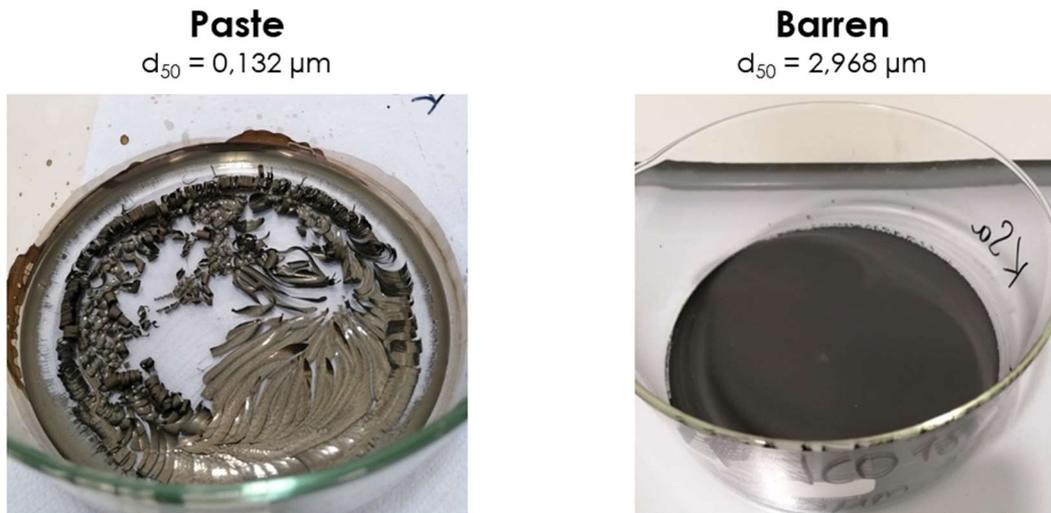


Abbildung 4-7: Vergleich feineres und gröberes LPNCO18282-Pulver nach dem Mahl- und Trocknungsvorgang.

Da am Lehrstuhl noch keine Paste aus einem so feinen Pulver hergestellt wurde, muss eine Anpassung des Vehikels vorgenommen werden. Es werden 4 Pasten mit unterschiedlichen Vehikeln hergestellt und jeweils ein Testdruck durchgeführt.

- Vehikel mit 3 m% EC

Standardmäßig wird für die Pastenherstellung ein Vehikel mit 6 m% Ethylcellulose eingesetzt. Für das feine Pulver wird zunächst ein Vehikel mit 3 m% Ethylcellulose verwendet, da die Pastenviskosität bei abnehmenden Korngrößen drastisch ansteigt und die Paste damit zu viskos wird. Die genaue Zusammensetzung der hergestellten Paste befindet sich in der Tabelle 4-10.

Tabelle 4-10: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC.

	Masse [g]	Massenanteil [m%]
Pulver	10,2365	66
Vehikel mit 3 m% EC	5,2733	34

Trotz des geringeren EC-Gehalts besitzt die produzierte Paste eine deutlich höhere Viskosität, wodurch sie nach dem Druck nicht zerfließt und der Abdruck des Gewebes in der Schicht erhalten bleibt, siehe Abbildung 4-8. Dieses Verhalten führt dazu, dass das Elektrodenmaterial

nach dem Trocknen nicht an der Zelle haften bleibt. Wie zu sehen ist, ist die Auslösung aus dem Siebgewebe hingegen gut, da es keine Rückstände gibt.

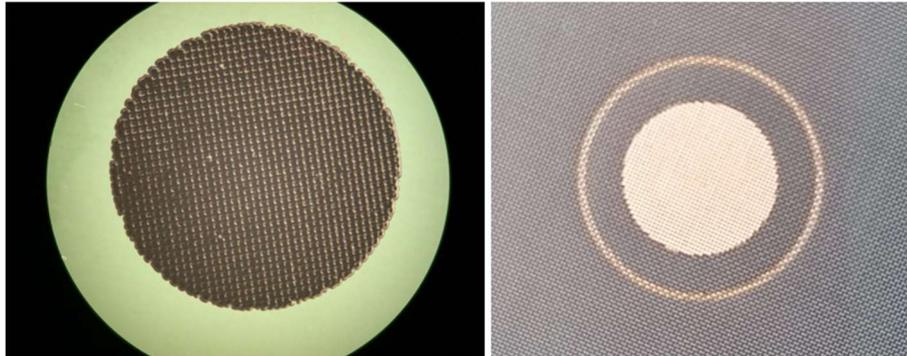


Abbildung 4-8: Druck der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC.

Angesichts der schlechten Haftung kann die Paste so nicht verwendet werden. Um das Pulver rückzugewinnen, wird die Paste bei 400°C für einige Stunden ausgebrannt. Das Pulver befindet sich nach dem Mörsern wieder im ursprünglichen Zustand, wie in Abbildung 4-9 ersichtlich ist.



Abbildung 4-9: Ausgebrannte LPNCO18282-Paste.

- Vehikel mit 2 m% EC

Um die Viskosität der Paste zu verringern und die Haftung am Zellsubstrat zu verbessern, kommt nun ein Vehikel mit einem geringeren Massenanteil von 2 m% an Ethylcellulose zum Einsatz. Die Paste besteht wieder aus 66 m% Pulver und 34 m% Vehikel, siehe Tabelle 4-11.

Tabelle 4-11: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 2 m% EC.

	Masse	Massenanteil
	[g]	[m%]
Pulver	7,5233	66
Vehikel mit 2 m% EC	3,8756	34

Es wird wieder ein Probe-Siebdruck durchgeführt, dessen Ergebnis in Abbildung 4-10 zu sehen ist. Die Konsistenz ist dieses Mal etwas flüssiger aber noch immer gelartig, wodurch das Material nach dem Druck nur teilweise ineinanderfließt.

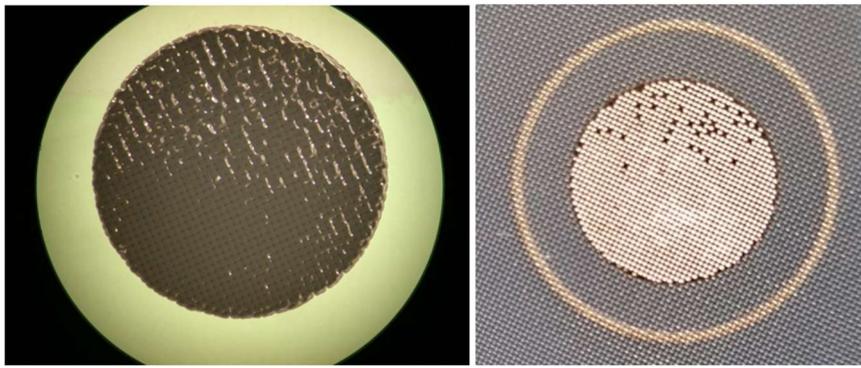


Abbildung 4-10: LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 2 m% EC.

Nach dem Trocknen ist klar erkennbar, dass auch dieses Material nicht ausreichend an der Zelle haftet. Deswegen wird die hergestellte Paste wieder bei 400°C ausgebrannt.

- Vehikel mit 1 m% EC

Im nächsten Versuch wird ein Vehikel mit einem noch geringeren Ethylcellulosegehalt von 1 m% verwendet. Das Verhältnis zwischen Pulver und Vehikel bleibt unverändert, wie in Tabelle 4-12 zu sehen ist.

Tabelle 4-12: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 1 m% EC.

	Masse	Massenanteil
	[g]	[m%]
Pulver	5,6259	66
Vehikel mit 1 m% EC	2,898	34

Die Abbildung 4-11 zeigt den Probedruck im getrockneten Zustand. Das Material fließt immer noch nicht ineinander, wodurch keine Haftung an der Zelle gegeben ist. Außerdem ist die Auslösung schlechter geworden. Die restliche Paste wird daher wieder bei 400°C ausgebrannt. Ab diesem Punkt ist klar, dass es hier nicht nur um die Einstellung der Pastenviskosität geht, sondern allgemein die rheologischen Eigenschaften der Paste keinen erfolgreichen Druck zulassen.

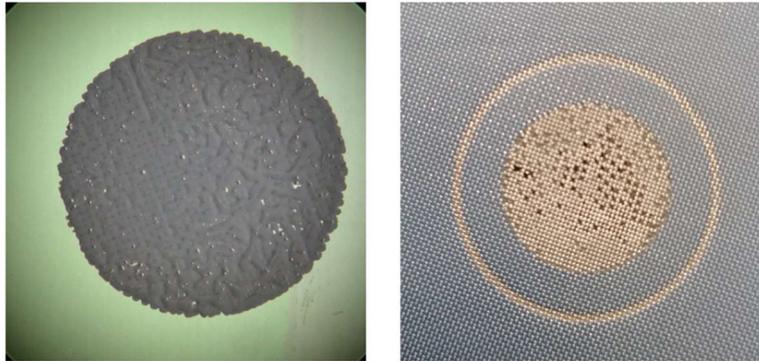


Abbildung 4-11: LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 1 m% EC.

- Vehikel mit 3 m% EC + Hypermer KD1

Um die rheologischen Eigenschaften der Paste zu verbessern, wird dem Vehikel zusätzlich ein Dispergiermittel beigemischt. Als Dispergiermittel wird Hypermer KD1 (Croda) verwendet. Die notwendige Menge an Hypermer hängt von der inneren Oberfläche des Pulvers ab. In der Dissertation von Stolz wird 1 mg Hypermer pro m^2 Pulveroberfläche empfohlen. [33] Als Datenbasis zur Berechnung der spezifischen Oberfläche dienen der d_{50} -Wert von $0,132 \mu\text{m}$, die theoretische Dichte von $7,1 \text{ g/cm}^3$ und die Gesamtmasse des Pulvers mit $4,2468 \text{ g}$. Außerdem wird eine Kugelform der Partikel angenommen.

$$V_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{50}^3 = 1,204 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3 \quad (11)$$

V_p Volumen des Partikels [m^3]

r_{50} durchschnittlicher Partikelradius [m]

$$m_p = V_p \cdot \rho = 8,55 \cdot 10^{-15} \text{ g} \quad (12)$$

m_p Masse eines Partikels [g]

ρ Dichte des Partikels [g/m³]

$$N = \frac{m_{ges}}{m_p} = 4,97 \cdot 10^{14} \text{ Partikel} \quad (13)$$

N Anzahl Partikel [-]

m_{ges} Masse des Pulvers [g]

$$O_p = \pi \cdot d_{50}^2 = 5,47 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \quad (14)$$

O_p Oberfläche eines Partikels [m²]

d_{50} durchschnittlicher Partikeldurchmesser [m]

$$O_s = \frac{N \cdot O_p}{m_{ges}} = 6,4 \text{ m}^2/\text{g} \quad (15)$$

O_s spezifische Oberfläche des Pulvers [m²/g]

Es wird ein Vehikel mit 3 m% Ethylcellulose verwendet, von dem 6 g vorhanden sind. Unter der Annahme, dass das Verhältnis zwischen Vehikel und Pulver stets 34 zu 66 ist, würde die Verwendung des gesamten Vehikels 11,6 g Pulver benötigen. Die innere Oberfläche dieser Pulvermenge beträgt 74,5 m². Da man laut Literatur ca. 1 mg Hypermer pro Quadratmeter Pulveroberfläche verwenden soll, wäre die notwendige Menge an Hypermer 74,5 mg. Da dies nur eine grobe Abschätzung darstellt, wird dem Vehikel ein aufgerundeter Wert von 100 mg Hypermer zugefügt. Die genaue Zusammensetzung der Paste ist in Tabelle 4-13 aufgelistet.

Tabelle 4-13: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC + Hypermer.

	Masse	Massenanteil
	[g]	[m%]
Pulver	4,2047	66
Vehikel mit 3 m% EC + Hypermer	2,166	34

Mit der hergestellten Paste wird wieder ein Testdruck durchgeführt, dessen Ergebnis in Abbildung 4-12 zu sehen ist. Im Vergleich zu den anderen Pasten ist eine deutliche Verbesserung der Schichtqualität zu erkennen. Nach dem Druck fließt das Material zusammen und bedeckt gleichmäßig die Zelle, wodurch eine bessere Haftung am Substrat gegeben ist.

Nach dem Druck weist das Sieb allerdings Rückstände an Elektrodenmaterial auf. Da die Druckqualität jedenfalls ausreichend ist, wird diese Paste für die weitere Elektrodenpräparation verwendet.

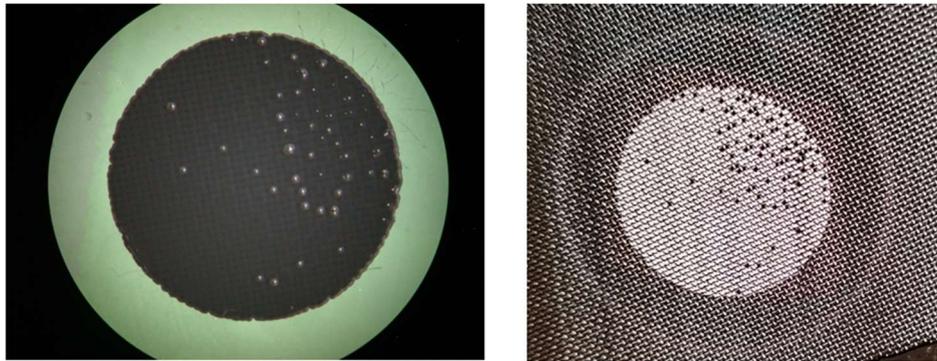


Abbildung 4-12: LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC + Hypermer.

4.5 Zellpräparation

In dieser Masterarbeit werden ausschließlich anoden-gestützte Zellen hergestellt, im Englischen anode-supported cells (ASCs) genannt. Die zugekauften Halbzellen ($\varnothing=2 \text{ cm}$, fuel cell materials) bestehen aus einer Brennstoffelektrode mit einer YSZ-Elektrolytschicht einschließlich Diffusionsbarriere aus Gd-dotiertem Ceroxid (GDC). Das zu untersuchende Sauerstoffelektrodenmaterial ($\varnothing=1,3 \text{ cm}$) wird mittels einer Siebdruckmaschine auf den Elektrolyten aufgetragen. Anschließend werden die Zellen getrocknet und gesintert, bevor es zum eigentlichen Zelltest kommt. Die hergestellten Zellen weisen damit die folgende Konfiguration auf:

Sauerstoffelektrodenmaterial | GDC | YSZ | NiO-YSZ

4.5.1 LNCO282

Insgesamt werden drei ASCs mit LNCO282 als Sauerstoffelektrode präpariert, da es immer wieder zur Delamination der Lufterlektrode kommt. Um dem Ablösen der Sauerstoffelektroden-Schicht von der Zelle entgegenzuwirken, wird die Sintertemperatur in 50°C -Schritten erhöht. Jede dieser Zellen wird zweimal bedruckt und im Trockenschrank bei $66,6^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Zellkonfiguration lautet wie folgt:

LNCO282 | GDC | YSZ | NiO-YSZ

- Zelle 54

Die Zelle 54 ist die erste des Materials LNCO282. Abbildung 4-13 zeigt die ASC vor dem Zelltest unter dem Lichtmikroskop. Es ist zu erkennen, dass die zweite Druckschicht nicht exakt auf die erste ausgerichtet werden konnte. Anschließend wurde das Temperaturprogramm laut Tabelle 4-14 für den Sintervorgang verwendet.

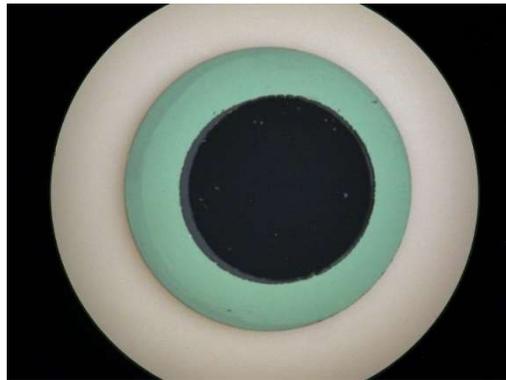


Abbildung 4-13: Zelle 54 mit LNCO282-Luftelektrode nach dem Druck.

Tabelle 4-14: Sinterprogramm der Zelle 54.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	1050	5	-
2	1050	1050	-	2
3	1050	Raumtemp.	2	-

- Zelle 55

Da die Luftelektrode von Zelle 54 bei der Reduktion im Prüfstand delaminiert, wird eine weitere Zelle (#55) hergestellt. Diese wird bei einer etwas höheren Temperatur von 1100°C gesintert, das genaue Programm kann der Tabelle 4-15 entnommen werden. In Abbildung 4-14 ist die Zelle nach dem Sintervorgang zu sehen, es kann keine Delamination oder Rissbildung festgestellt werden. Jedoch wird bei der stärksten Vergrößerung im Lichtmikroskop ein feines Rissnetzwerk über die gesamte Elektrodenfläche erkannt.

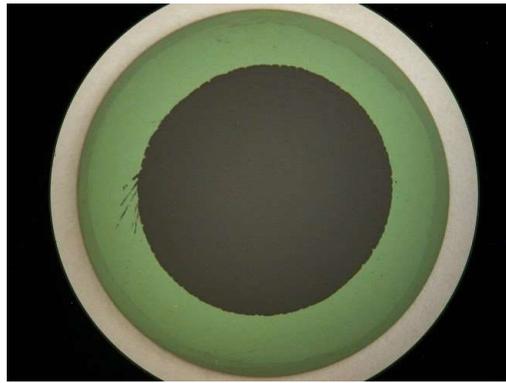


Abbildung 4-14: Zelle 55 mit gesinterter LNCO282-Luftelektrode.

Tabelle 4-15: Sinterprogramm der Zelle 55.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	1100	5	-
2	1100	1100	-	2
3	1100	Raumtemp.	2	-

- Zelle 56

Es wurde eine weitere LNCO282-Zelle hergestellt, da auch bei einer Sintertertemperatur von 1100°C eine Delamination nach dem Zelltest festgestellt wurde. Die Zelle 56 wurde daher diesmal bei einer Temperatur von 1150°C gesintert, siehe Tabelle 4-16. Die gesinterte Zelle ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

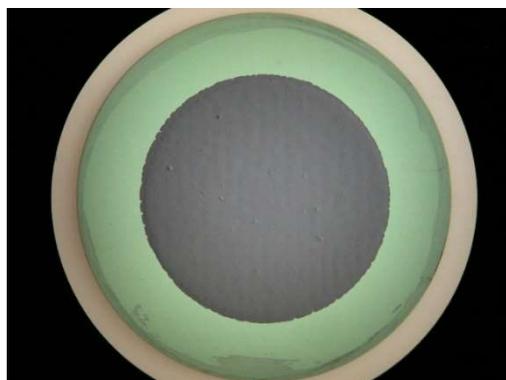


Abbildung 4-15: Zelle 56 mit gesinterter LNCO282-Luftelektrode.

Tabelle 4-16: Sinterprogramm der Zelle 56.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	1150	5	-
2	1150	1150	-	2
3	1150	Raumtemp.	2	-

4.5.2 LPNCO18282

Es werden zwei ASCs mit LPNCO18282-Sauerstoffelektrode hergestellt, die sich nur in der Schichtdicke und im Trocknungsvorgang unterscheiden. Sie weisen folgende Zellkonfiguration auf:

LPNCO18282 | GDC | YSZ | NiO-YSZ

- Zelle 67

Die Zelle 67 ist doppeltbeschichtet und wird im Trockenschrank bei 67°C getrocknet. In Abbildung 4-16 ist die Zelle mit LPNCO18282 als Elektrodenschicht zu sehen. Das linke Bild zeigt die erste Schicht und das rechte Bild die zweite Schicht der Zelle. Die Auslösung des ersten Drucks ist nahezu vollständig und das Material fließt in sich zusammen, wodurch eine gute Ausgangsbasis gegeben ist. Beim zweiten Druck bleiben hingegen einige Rückstände im Sieb zurück, erkennbar als kreisförmige Defekte in der getrockneten Siebdruckschicht.

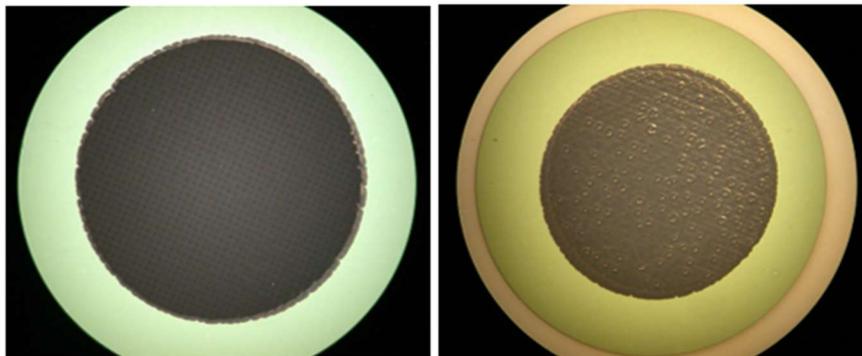


Abbildung 4-16: Erste und zweite Schicht der Zelle 67 vor dem Sintern der LPNCO18282-Elektrode.

Im Anschluss wird die Zelle nach dem Temperaturprogramm laut Tabelle 4-17 gesintert, danach erfolgt der Zelltest.

Tabelle 4-17: Sinterprogramm der Zelle 67.

Schritt	Ausgangstemp. [°C]	Endtemp. [°C]	Rate [K/min]	Haltezeit [h]
1	Raumtemp.	1150	5	-
2	1150	1150	-	2
3	1150	Raumtemp.	2	-

Nach dem Sintervorgang blättert das Material am Rand des Drucks ab, wie in Abbildung 4-17 zu erkennen ist. Ein möglicher Grund wäre die nicht exakte Zentrierung der zweiten Schicht auf die erste, wodurch ein geringer Höhenunterschied zur bedruckenden Ebene bestand. Trotzdem wird die Zelle 67 einem Zelltest unterzogen, da die Druckqualität der ersten Elektrodenschicht sehr gut ist.

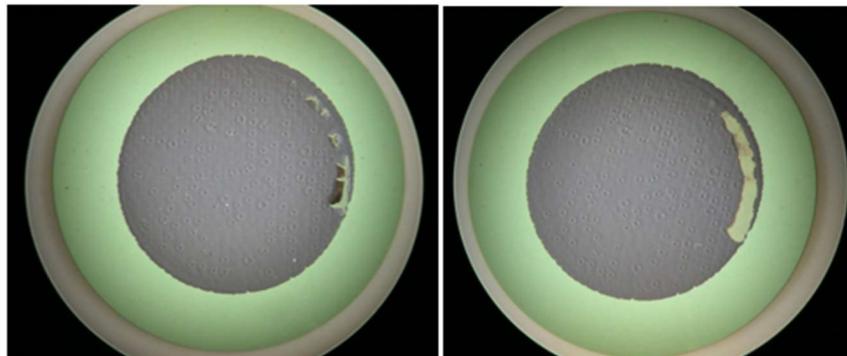


Abbildung 4-17: Zelle 67 nach dem Sintern der LPNCO18282-Elektrode.

- Zelle 70

Im Gegensatz zur Zelle 67 wird die Zelle 70 nur einmal bedruckt, wodurch das Elektrodenmaterial eine Schichtdicke von 25 μm aufweist. Ein weiterer Unterschied ist, dass die ASC unter einem Becherglas über Nacht trocknet. Innerhalb dieser Zeit kann das Material in sich zerfließen und es bessern sich Druckfehler aus. Der Sintervorgang läuft analog zur Zelle 67 nach dem Temperaturprogramm laut Tabelle 4-17 ab. Das linke Bild in Abbildung 4-18 zeigt die Zelle vor dem Sintern im getrockneten Zustand und das rechte im gesinterten Zustand. Durch diesen langsamen Trocknungsvorgang können sich Unebenheiten ausgleichen und Poren verschwinden, die durch Auslösefehler des Materials vom Sieb entstehen.

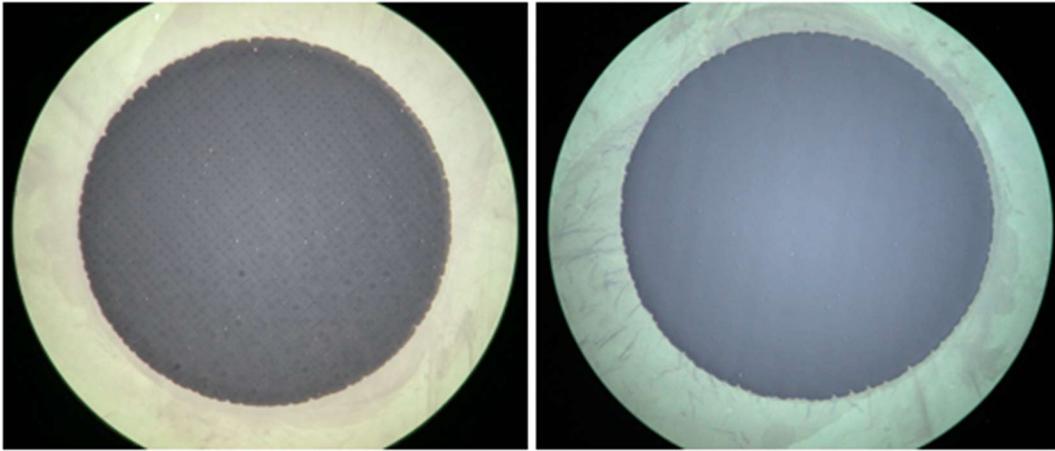


Abbildung 4-18: Zelle 70 vor und nach dem Sintern der LPNCO18282-Elektrode.

4.6 Zelltest

Mit Hilfe von Zelltests kann die Performance der hergestellten Brennstoffzellen bewertet werden. Es werden hierbei I/U -Kennlinien und Impedanzspektren gemessen, welche als Bewertungsgrundlage dienen. Die Durchführung der Zelltests beruht auf der Basis früherer Arbeiten, die am Lehrstuhl durchgeführt wurden. [33–35]

Der erste Schritt des Zelltests besteht darin, die Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolysezelle ohne Beschädigung in den Prüfstand (ProboStat, NorECs AS) einzubauen. Bei dem ProboStat handelt es sich um einen kommerziellen Aufbau, mit Hilfe dessen die elektrischen und kinetischen Eigenschaften der Zelle untersucht werden. [36] Um im SOEC-Betrieb Wasserdampfkondensation zu verhindern, wird zwischen Halsbereich des ProboStat und dem Elektrofen eine thermische Isolierung aus Keramikwolle angebracht. Nach dem Einbau des ProboStats in die Versuchsanlage wird diese auf 1000°C aufgeheizt, um den Golddichtungsring zu erweichen und eine Abdichtung der Gasseiten voneinander zu gewährleisten. Damit die eingeschlossene restliche Luft aus dem Brenngasraum entfernt wird, wird dieser mit reinem Argon gespült. Anschließend erfolgt ein Dichtigkeitstest. Bei einer Betriebstemperatur von 800°C findet die Reduktion der Brennstoffelektrode statt. Hier wird NiO zu metallischem Ni reduziert, sodass eine durchgehend elektrisch leitfähige Zelle entsteht. Die Zufuhr von reinem Wasserstoff verursacht eine Schrumpfung der Anodenstruktur, wodurch es zur Rissbildung kommen kann. [33] Aufgrund dessen wird an der Brennstoffseite der Wasserstoffgehalt schrittweise laut Tabelle 4-18 erhöht. [34]

Tabelle 4-18: Gaszusammensetzung für die NiO-Reduktion [34].

H₂ [vol%]	H₂ [µg/min]	Ar [vol%]	Ar [µg/min]	V_{ges} [ml_n/min]
4	80	96	38500	22,5
10	378	90	30000	21,1
40	1000	60	30000	27,9
70	1000	30	8500	15,9
100	2000	0	0	22,2

Nun kann der eigentliche Zelltest gestartet werden. Es sind bei der SOEC-Messung unterschiedliche Wasserdampfgehalte im Kathodengas möglich, siehe Tabelle 4-19. Alle Messungen in dieser Arbeit werden mit 50 vol%, 70 vol% und 90 vol% H₂O durchgeführt.

Tabelle 4-19: Zusammensetzung der Inputgasgemische im SOEC-Betrieb [34].

H₂O [vol%]	H₂ [µg/min]	H₂ [ml_n/min]	H₂O [mg/min]	H₂O [ml_n/min]
4	2000	22,2	0	0
10	2000	22,2	2	2,4
20	2220	24,7	5	6,2
40	2000	22,2	12	14,7
50	1430	15,9	13	15,9
70	820	9,1	17	21,3
90	300	3,3	24	30,1

Nach Abschluss des Zelltests wird die Versuchsanlage heruntergefahren. Währenddessen wird der Brennstoffseite ein Gasgemisch von 4 vol% H₂ und 96 vol% Ar zugeführt. Dies dient dem Zweck, dass der Wasserstoffanteil im Gas eine Reoxidation des metallischen Nickels verhindert. [34]

5 Ergebnisse und Diskussion

Die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden präsentiert und diskutiert.

5.1 Thermogravimetrie

Um die thermische Stabilität von LPNCO18282 zu überprüfen, wird eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. In Abbildung 5-1 ist das Resultat der Messung zu sehen. Insgesamt durchläuft das Material 3 Heiz- und Kühlzyklen mit 2 Stunden-Isothermen bei 20°C bzw. 900°C. Die grüne Kennlinie stellt den 1. Zyklus dar, rosa den 2. Zyklus sowie blau den 3. Zyklus.

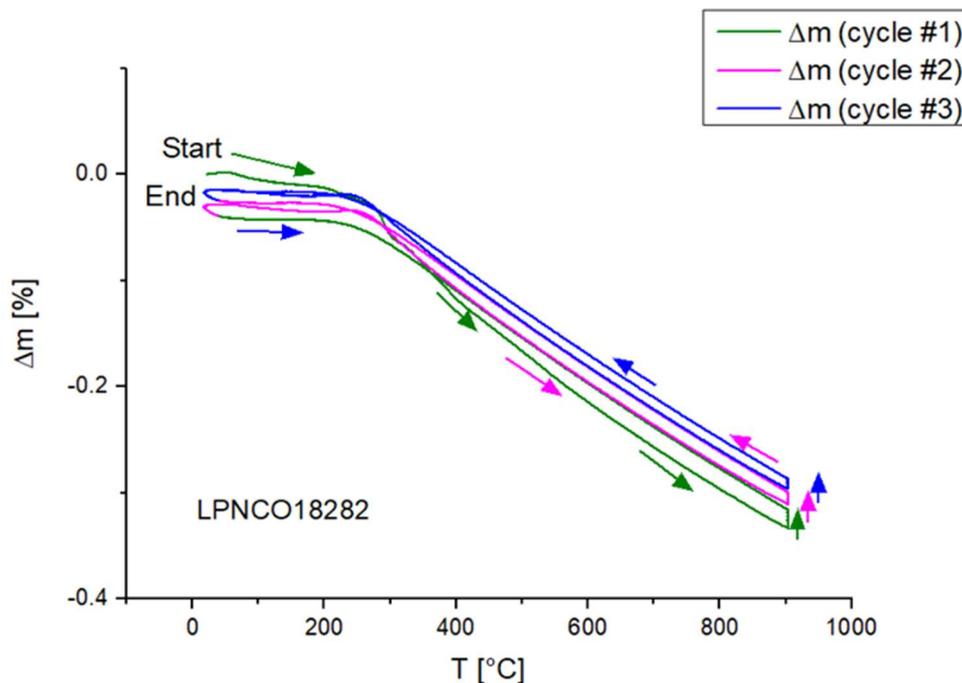


Abbildung 5-1: Ergebnis der Thermogravimetrie von LPNCO18282 in 20% O₂/Ar.

Bei 900°C ist eine geringe Massenzunahme zu erkennen. Daher stellt sich die Frage, ob diese Zunahme von signifikanter Bedeutung ist oder innerhalb der Toleranz der Messgenauigkeit liegt. Aus diesem Grund kommt es zum direkten Vergleich mit anderen Nickelaten. In Abbildung 5-2 ist die relative Massenzunahme von verschiedenen Nickelaten gegen die Zeit des ersten Zyklus bei 900°C ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass bei Materialien mit geringerem Praseodymgehalt die Masse weniger stark zunimmt. Weiters ist aus vorangegangenen Versuchen bekannt, dass LPNCO18291, LNO sowie LNCO291 stabil sind. Da der Kurvenverlauf von LPNCO18282 ähnlich dem der stabilen Nickelate ist, kann

angenommen werden, dass dieses ebenfalls stabil ist. Zudem kann beobachtet werden, dass die Materialien beim ersten Heizzyklus am stärksten an Masse gewinnen.

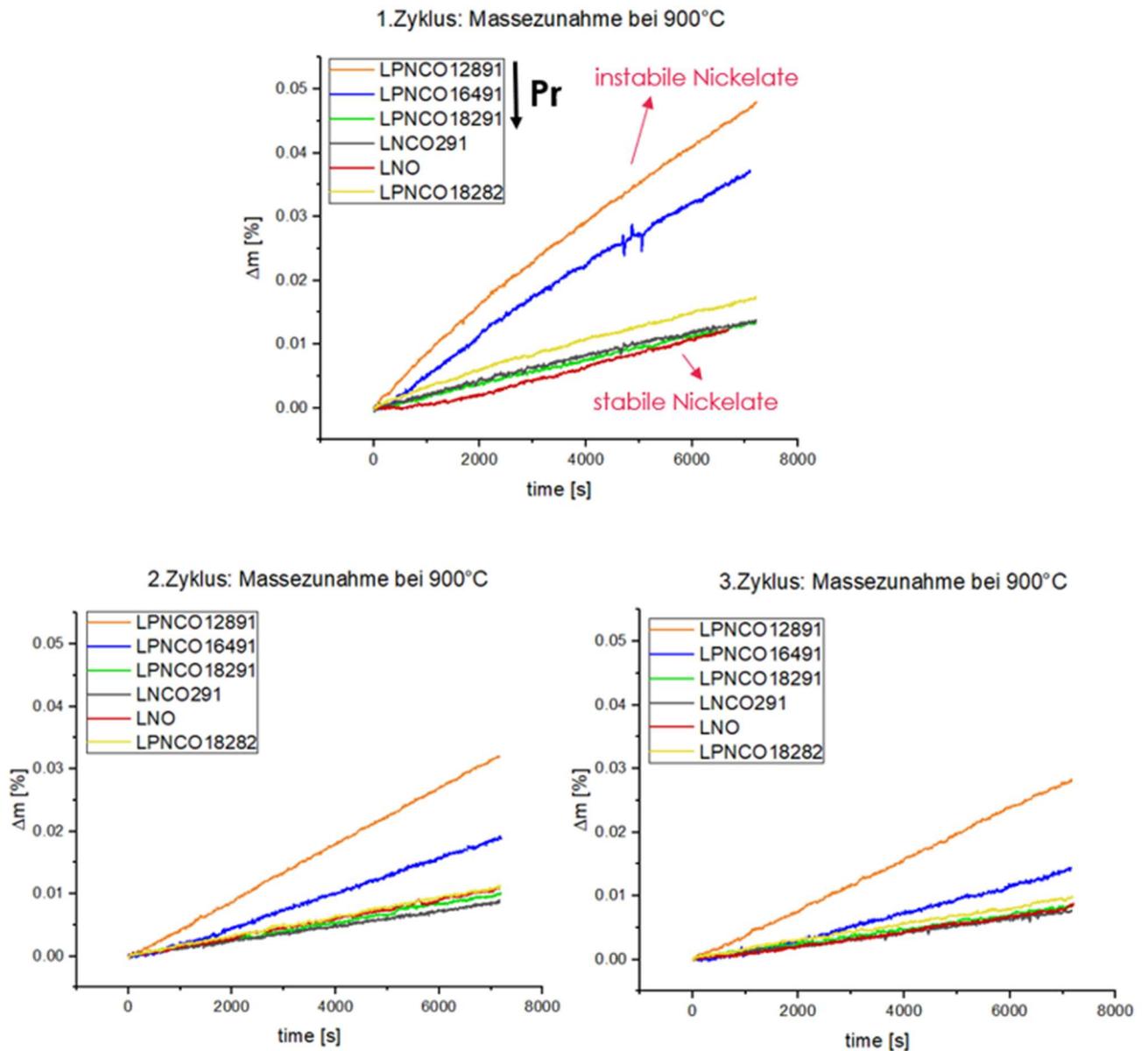


Abbildung 5-2: Thermogravimetrischer Vergleich verschiedener Nickelate in 3 Heizzyklen – Massenzunahme bei 900°C in 20% O₂/Ar.

5.2 Leitfähigkeitsrelaxation und elektrische Leitfähigkeitsmessung

Damit ein Material als Sauerstoffelektrode geeignet ist, benötigt es eine ausreichende Sauerstoffionen-Leitfähigkeit sowie elektronische Leitfähigkeit. Die synthetisierten Materialien wurden mittels Leitfähigkeitsrelaxation und elektrischer Leitfähigkeitsmessung auf diese Eigenschaften untersucht.

Die Nickelate erhalten ihre Leitfähigkeit für Sauerstoffionen durch den zusätzlich interstitiellen Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen. [2, 3, 37] Durch die gemischt ionisch-elektronische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials kann ein größerer Teil der Elektrodenoberfläche für die Elektrodenreaktionen genutzt werden und ist nicht nur auf die Dreiphasengrenze beschränkt. [38] Mit Hilfe von Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen können die Sauerstofftransporteigenschaften über kinetische Parameter wie Oberflächenaustauschkoeffizient und Diffusionskoeffizient beschrieben werden.

5.2.1 LNCO282

Zunächst wird näher auf die Resultate aus der Charakterisierung von LNCO282 eingegangen.

- Oberflächenaustauschkoeffizient

Zunächst wird der Effekt des Ätzens der Barrenoberfläche auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten untersucht. In Abbildung 5-3 ist zu erkennen, dass nach dem Ätzvorgang der k_{chem} -Wert deutlich zunimmt. Dies bedeutet, dass durch das Ätzen der Oberfläche der Sauerstoffaustausch zwischen der Gasphase und der Probe stark beschleunigt wird. Ebenfalls wurde analysiert, ob das Einbrennen der Goldkontakte bei 850°C für 15 Minuten einen Einfluss hat. Hierzu wurde die Probe über 48 Stunden bei 850°C gehalten und anschließend deren k_{chem} -Wert wieder bei 850°C, 800°C und 600°C gemessen. Bei 800°C weisen die Ergebnisse keinen Unterschied auf. Bei 600°C ist k_{chem} etwas niedriger als vor dem Auslagern bei 850°C, es ist allerdings unklar, ob diese Diskrepanz signifikant ist.

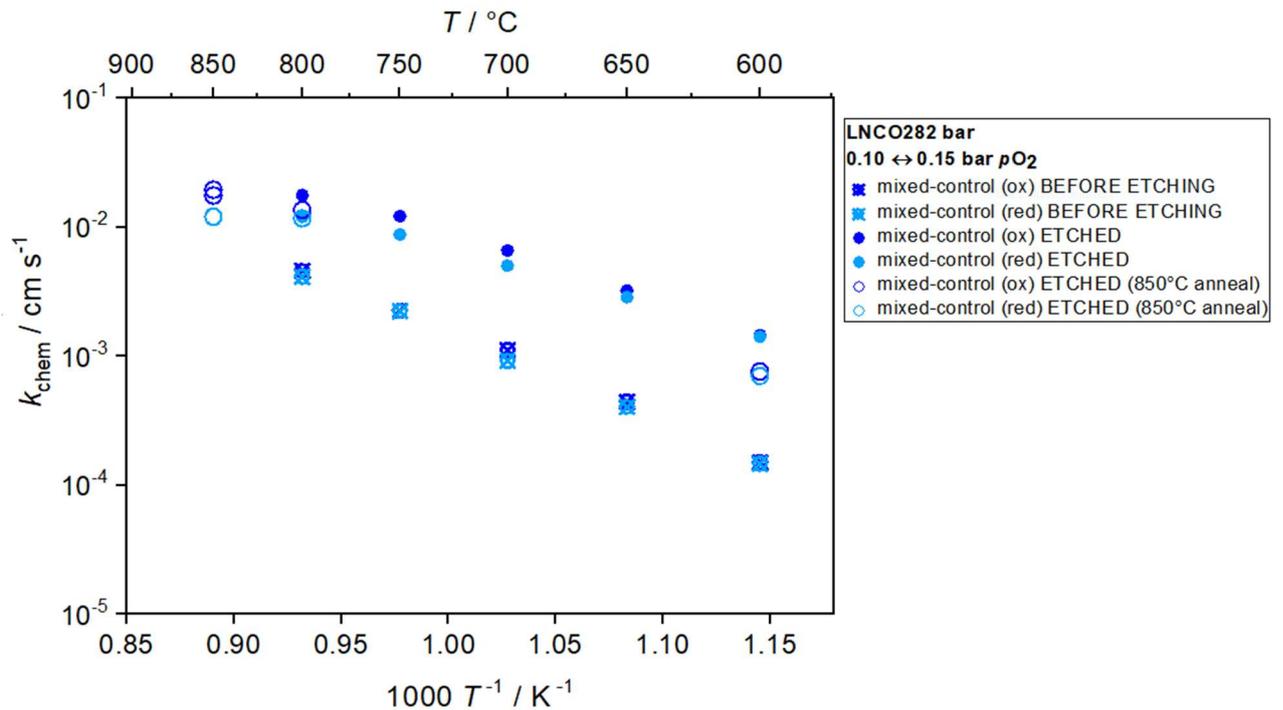


Abbildung 5-3: Einfluss des Ätzens auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282.

Der Partialdruck des Sauerstoffs hat einen erheblichen Einfluss auf die Austauschraten. Mit Abnahme des Drucks sinkt der Oberflächenaustauschkoeffizient, siehe Abbildung 5-4. Das bedeutet, das Material nimmt den Sauerstoff aus der Gasphase bei niedrigerem p_{O_2} langsamer auf (Oxidation) bzw. gibt Sauerstoff langsamer an die Umgebung ab (Reduktion).

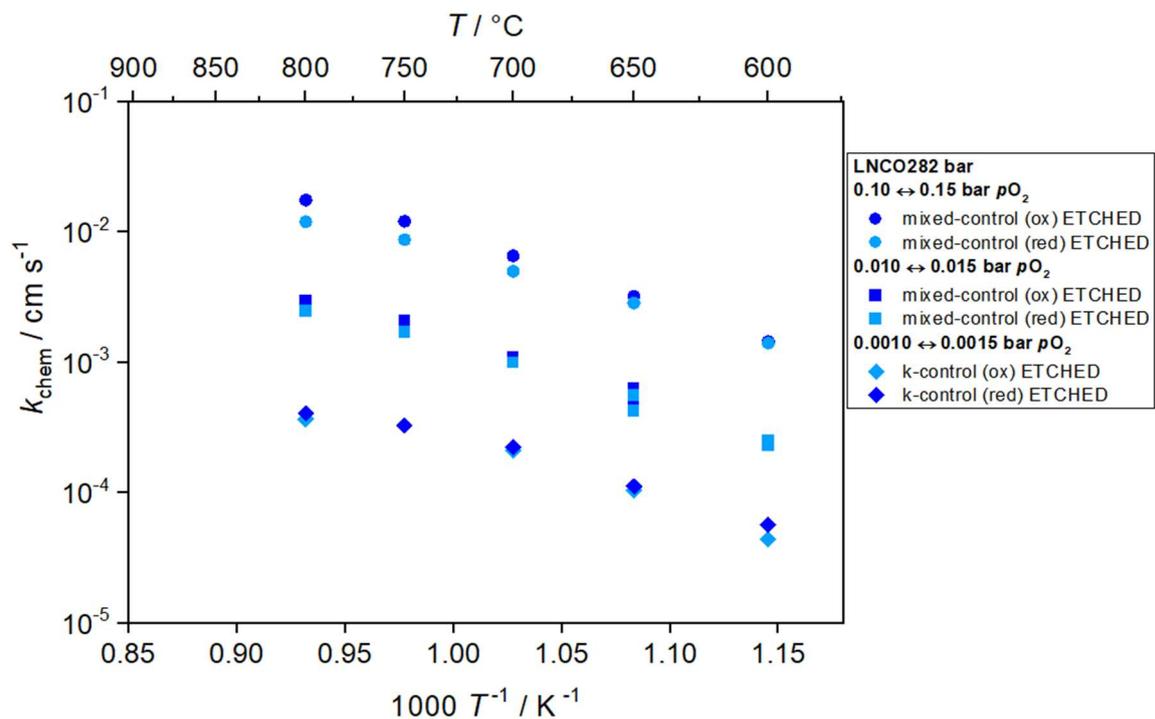


Abbildung 5-4: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282.

In Tabelle 5-1 sind die berechneten Aktivierungsenergien für den Oberflächenaustausch von Sauerstoff aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass durch das Ätzen mit HNO_3 die Aktivierungsenergie gesenkt werden konnte.

Tabelle 5-1: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für LNCO282.

$p\text{O}_2$ [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	132 ± 3
			Reduktion	131 ± 3
0,1–0,15	geätzt	gemischt	Oxidation	99 ± 4
			Reduktion	85 ± 3
0,01–0,015	geätzt	gemischt	Oxidation	101 ± 5
			Reduktion	94 ± 5
0,001–0,0015	geätzt	k	Oxidation	101 ± 7
			Reduktion	89 ± 5

Allerdings weisen diese Ergebnisse deutliche Unterschiede zur Literatur auf, wonach die Aktivierungsenthalpie von k einen Wert von ungefähr 40 kJ/mol bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar entspricht. [4] Eine mögliche Erklärung wäre die unterschiedliche Oberflächenbehandlung der Proben. Kilner und Shaw lagerten die Probe zusätzlich eine Stunde lang bei 1000°C an Luft aus, um Oberflächenschäden zu beseitigen, die beim Schleifen und Polieren entstanden sind. Es muss jedoch auch erwähnt werden, dass in der Literatur ein anderes Messverfahren (IEDP-SIMS) zur Bestimmung des Oberflächenaustauschkoeffizienten verwendet wurde. [4] Die Abbildung 5-5 zeigt die Ergebnisse von Kilner und Shaw, die den Einfluss von Cobalt auf die Aktivierungsenergien des Oberflächenaustausches und der Diffusion untersuchten. Während sich die notwendige Energie für den Diffusionsvorgang nur geringfügig mit dem Cobaltgehalt ändert, sinkt die Aktivierungsenthalpie für den Oberflächenaustausch beträchtlich. [4]

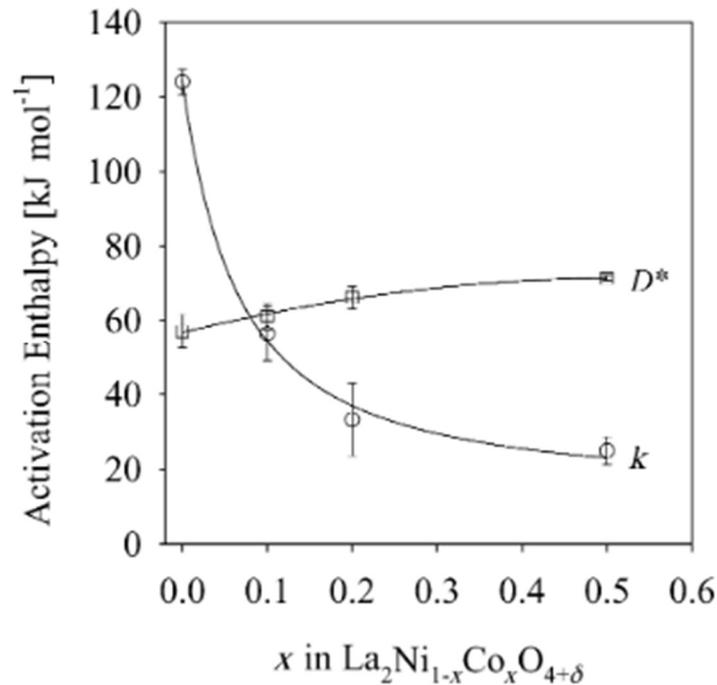


Abbildung 5-5: Aktivierungsenthalpie für Sauerstoffdiffusion und Oberflächenaustausch in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ als Funktion des Co-Gehalts [4].

Dass die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien für die Oberflächenaustauschraten deutlich höher sind als Werte aus der Literatur, kann durch Unterschiede in der Oberflächenbehandlung der Probe erklärt werden. Um dies zu überprüfen wurde von Marie Kienzer ein weiterer Barren aus demselben Material hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass jeglicher Kontakt mit OH-haltigen Lösungsmitteln (Wasser, Ethanol, etc.) vermieden wurden, um die Bildung von Hydroxiden, Ethoxiden etc. auf der Probenoberfläche auszuschließen. Daher wurde der Barren mit der Diamantdrahtsäge trocken geschnitten, weder geschliffen noch poliert und nicht in Salpetersäure geätzt. Die Abbildung 5-6 zeigt in blau k_{chem} -Werte des konventionell hergestellten LNCO282-Barrens und in rot den Barren, welcher OH-frei präpariert wurde. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der OH-frei präparierten Probe denen der geätzten Probe ähneln. Aufgrund dessen kann angenommen werden, dass nasses Schneiden, Schleifen und Polieren eine nachteilige Auswirkung auf den Oberflächenaustausch hat und die bisher aufwendig durchgeführten Schleif- und Poliervorgänge damit nicht mehr notwendig sind. Ebenso kann auf das Ätzen der Probe verzichtet werden. In Tabelle 5-2 sind die Aktivierungsenergien für die k_{chem} -Werte des Oberflächenaustauschs aufgelistet.

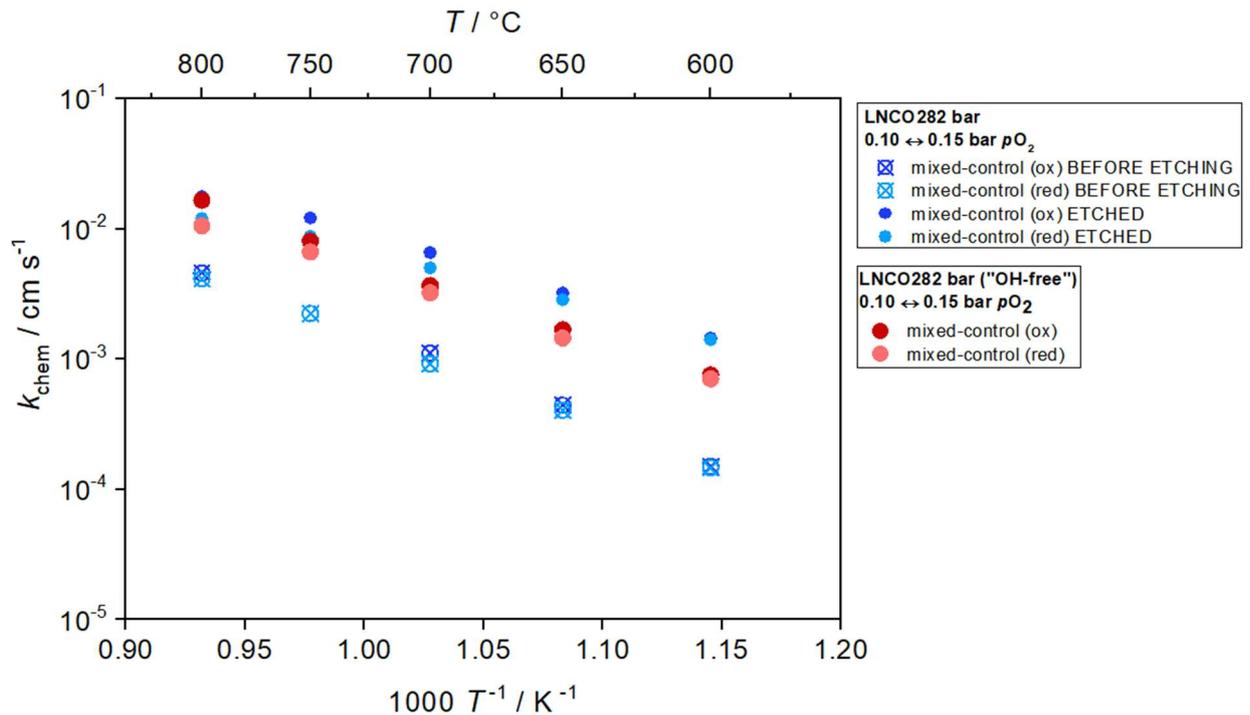


Abbildung 5-6: Vergleich von LNCO282-Barren, die mit und ohne OH-haltigen Lösungsmitteln behandelt wurden.

Tabelle 5-2: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für den OH-frei behandelten LNCO282-Barren.

p_{O_2} [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	120 ± 3
			Reduktion	108 ± 3
0,01–0,015	ungeätzt	gemischt	Oxidation	114 ± 4
			Reduktion	106 ± 3
0,001–0,0015	ungeätzt	gemischt	Oxidation	128 ± 11
			Reduktion	130 ± 15

- Diffusionskoeffizient

Da der Ätzzvorgang ausschließlich die Oberfläche verändert, sollte dies keine Auswirkung auf eine Bulkeigenschaft wie den Diffusionskoeffizienten des Materials haben. Dies wird auch durch die Ergebnisse des Versuchs bestätigt, da die D_{chem} -Werte der ungeätzten und der geätzten Probe keine signifikanten Unterschiede aufweisen, siehe Abbildung 5-7. Der Einbrennvorgang der Goldkontakte hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Sauerstoffdiffusion.

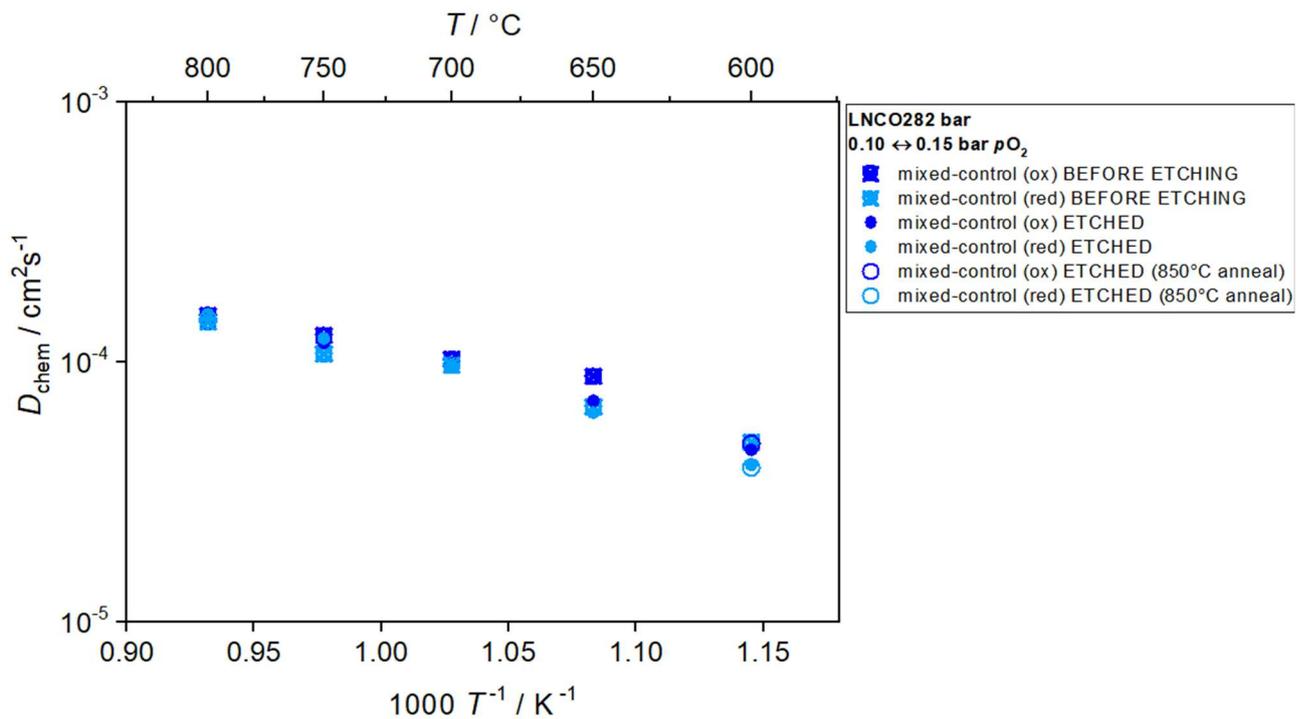


Abbildung 5-7: Einfluss des Ätzens auf den Diffusionskoeffizienten von LNCO282.

Die Änderung des Sauerstoffpartialdrucks hat praktisch keinen Effekt auf den Diffusionsvorgang. In Abbildung 5-8 ist zwar eine gewisse Streuung bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen, allerdings kann diese auf die schwierigere Bestimmbarkeit des Diffusionskoeffizienten zurückgeführt werden. Aufgrund der höheren Aktivierungsenergie nimmt der Oberflächenaustauschkoeffizient mit sinkender Temperatur schneller ab als der Diffusionskoeffizient, wodurch der Oberflächenaustausch bei niedrigeren Temperaturen zunehmend dominiert und zum limitierenden Vorgang werden kann. Aufgrund dessen können bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen potentiell größere Unsicherheiten auftreten. Dieser Effekt kann bei geringeren Sauerstoffpartialdrücken noch stärker in Erscheinung treten, da k_{chem} bei geringerem pO_2 deutlich abnimmt, D_{chem} dagegen praktisch unabhängig vom pO_2 ist.

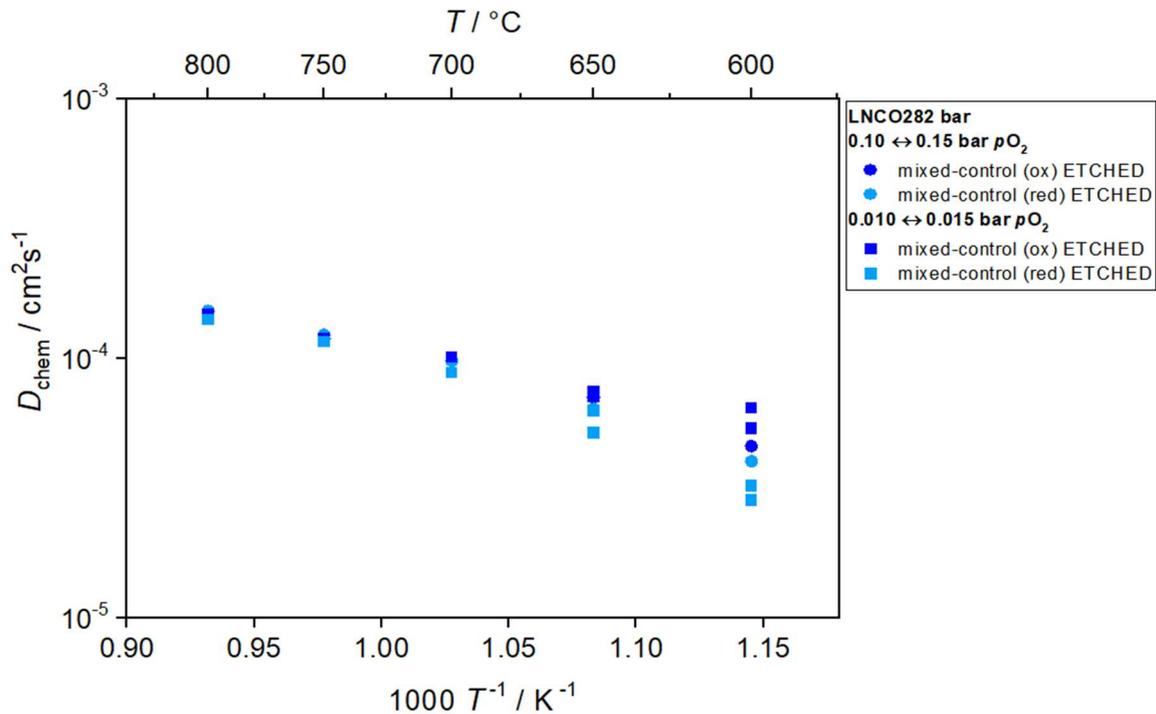


Abbildung 5-8: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Diffusionskoeffizienten von LNCO282.

In der Tabelle 5-3 sind die berechneten Aktivierungsenergien für die Sauerstoffdiffusion von LNCO282 bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass die Reduktionsvorgänge systematisch höhere Aktivierungsenergien besitzen als die Oxidationsvorgänge. Dies ist höchstwahrscheinlich ein Artefakt der Regressionsanalyse und auf die unzuverlässigere Bestimmbarkeit des Diffusionskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführen. Die ermittelten Energien schwanken zwischen 30 und 61 kJ/mol. Kilner und Shaw untersuchten verschiedene $La_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ -Materialien ($0 \leq x \leq 0,5$) und bestimmten eine durchschnittliche Aktivierungsenthalpie von 60 kJ/mol bei einem p_{O_2} von 0,2 bar. An sich sind diese Werte aber nur eingeschränkt miteinander vergleichbar, da in der zitierten Publikation die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten über IEDP-SIMS bestimmt wurden. [4] Mit dieser Messmethode wird ein anderer Typ von Diffusionskoeffizient (D^* , Tracer-Diffusionskoeffizient) als mit der in dieser Arbeit verwendeten Leitfähigkeitsrelaxation (D_{chem} , chemischer Diffusionskoeffizient) erhalten. Die Umrechnung erfolgt über den sogenannten thermodynamischen Faktor, der aber bei Nickelaten im Vergleich zu den Diffusionskoeffizienten nur eine relativ geringe Temperaturabhängigkeit aufweist.

Tabelle 5-3: Aktivierungsenergien E_a von D_{chem} für LNCO282.

p_{O_2} [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	30 ± 2
			Reduktion	41 ± 3
0,1–0,15	geätzt	gemischt	Oxidation	46 ± 3
			Reduktion	52 ± 4
0,01–0,015	geätzt	gemischt	Oxidation	36 ± 3
			Reduktion	61 ± 5
0,001–0,0015	geätzt	k	Oxidation	-
			Reduktion	-

- Elektronische Leitfähigkeit

Des Weiteren wird der Einfluss des Ätzens auf die elektronische Leitfähigkeit näher betrachtet und wie sich diese bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks ändert. Die Abbildung 5-9 zeigt, dass das Ätzen der Oberfläche keinen Effekt auf die elektronische Leitfähigkeit ausübt. Allerdings spielt der Partialdruck des Sauerstoffs eine Rolle. Nimmt dieser ab, sinkt die elektronische Leitfähigkeit. Zusätzlich wurde wieder untersucht, ob das Einbrennen der Goldkontakte eine Veränderung auslöst. Da sich die Werte nach 48 h bei 850°C noch immer auf derselben Kennlinie befinden, kann dies ausgeschlossen werden.

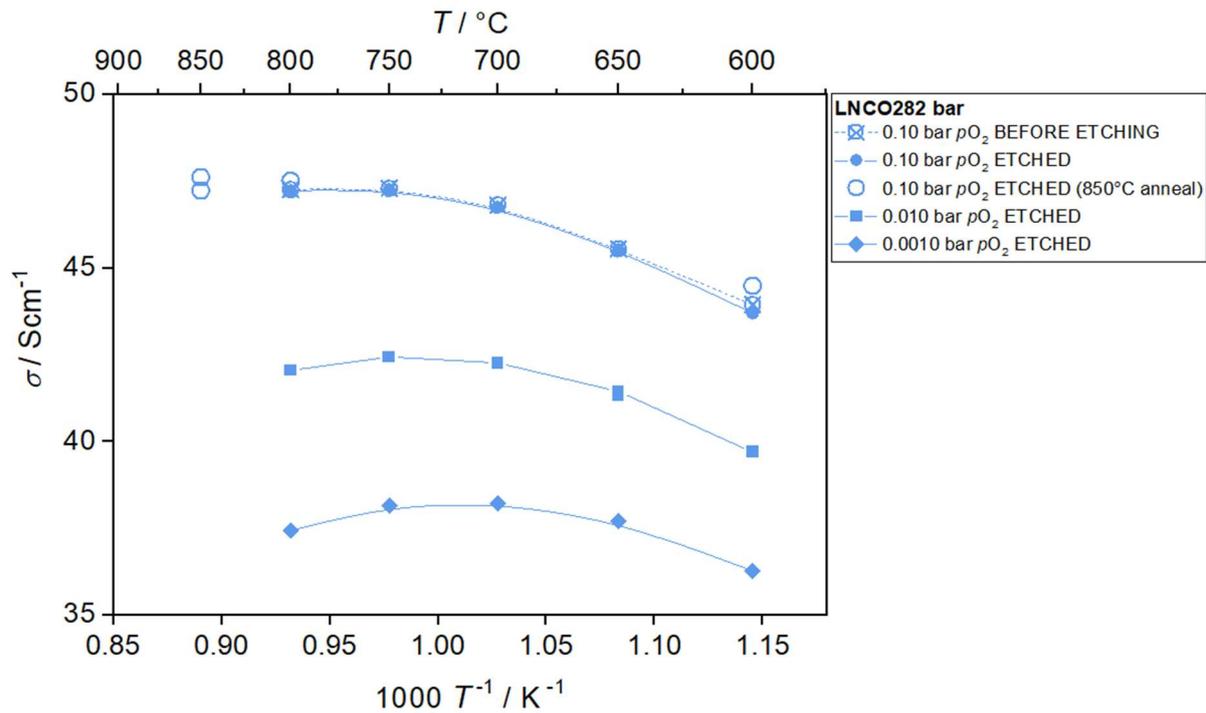


Abbildung 5-9: Einfluss des Ätzens und des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektronische Leitfähigkeit von LNCO282.

Im direkten Vergleich mit LNCO291 ist eindeutig zu erkennen, dass LNCO282 im untersuchten Temperaturbereich eine geringere elektronische Leitfähigkeit aufweist, siehe Abbildung 5-10. Es wird also beobachtet, dass mit höherem Cobaltgehalt die elektronische Leitfähigkeit sinkt. Dies steht im Gegensatz zu den LSCF-basierten Perowskiten, bei denen sich die elektronische Leitfähigkeit durch die Erhöhung des Cobaltgehalts am B-Platz verbessert. Ähnliche Ergebnisse für Nickelate sowie mögliche Erklärungen wurden in der Literatur bereits diskutiert. Die Sauerstoffüberstöchiometrie (δ) wird durch Cobalt-Dotierung vergrößert, was die Konzentration der Defektelektronen (Elektronenlöcher) erhöht und damit eigentlich auch die elektronische Leitfähigkeit verbessern sollte. Gleichzeitig wird aber durch Cobalt-Dotierung die Mobilität der elektronischen Ladungsträger verringert. Bei der Cobalt-Dotierung nimmt die Ni(Co)-O-Bindungslänge zu, was zu einer Schwächung der kovalenten B-O Wechselwirkung und somit zu einer Abnahme der Mobilität führt. Eine weitere Erklärung wäre, dass Co^{2+} Ionen Defektelektronen einfangen („hole-trapping“) und dadurch stabilere Co^{3+} Zustände bilden. [2, 3, 39–41]

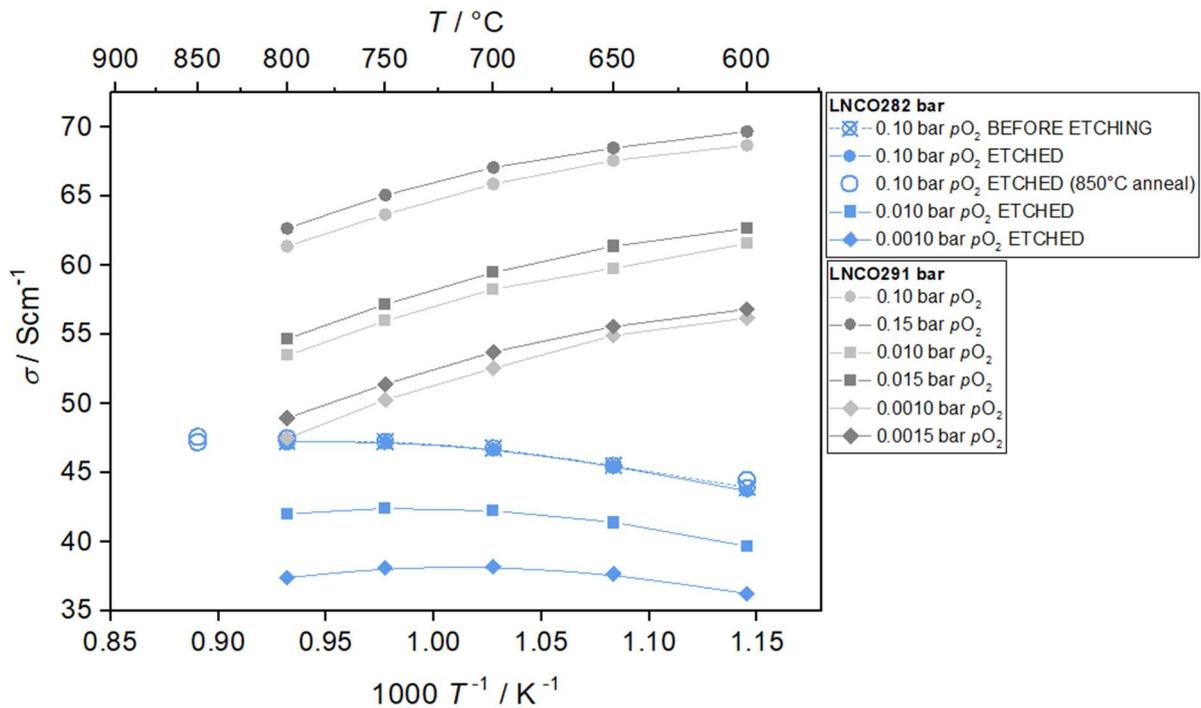


Abbildung 5-10: Vergleich der elektronischen Leitfähigkeit von LNCO282 mit LNCO291 [42].

5.2.2 LPNCO18282

In den folgenden Unterkapiteln werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsrelaxation und der elektrischen Leitfähigkeitsmessung von LPNCO18282 präsentiert.

- Oberflächenaustauschkoeffizient

Nach dem Ätzen der Probe in Salpetersäure waren die Oxidations- und Reduktionsvorgänge eindeutig diffusionskontrolliert. Der Oberflächenaustauschkoeffizient konnte erst ab einer Temperatur von 650°C und darunter bestimmt werden, wie in der Abbildung 5-11 zu erkennen ist. Die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks bewirkt eine Verringerung des Oberflächenaustauschkoeffizienten, siehe Abbildung 5-12. Das bedeutet beispielsweise für den Oxidationsprozess, dass Sauerstoff aus der Gasphase bei niedrigerem p_{O_2} langsamer in das Material eingebaut wird. Diese Erkenntnis stimmt mit den Ergebnissen von LNCO282 überein.

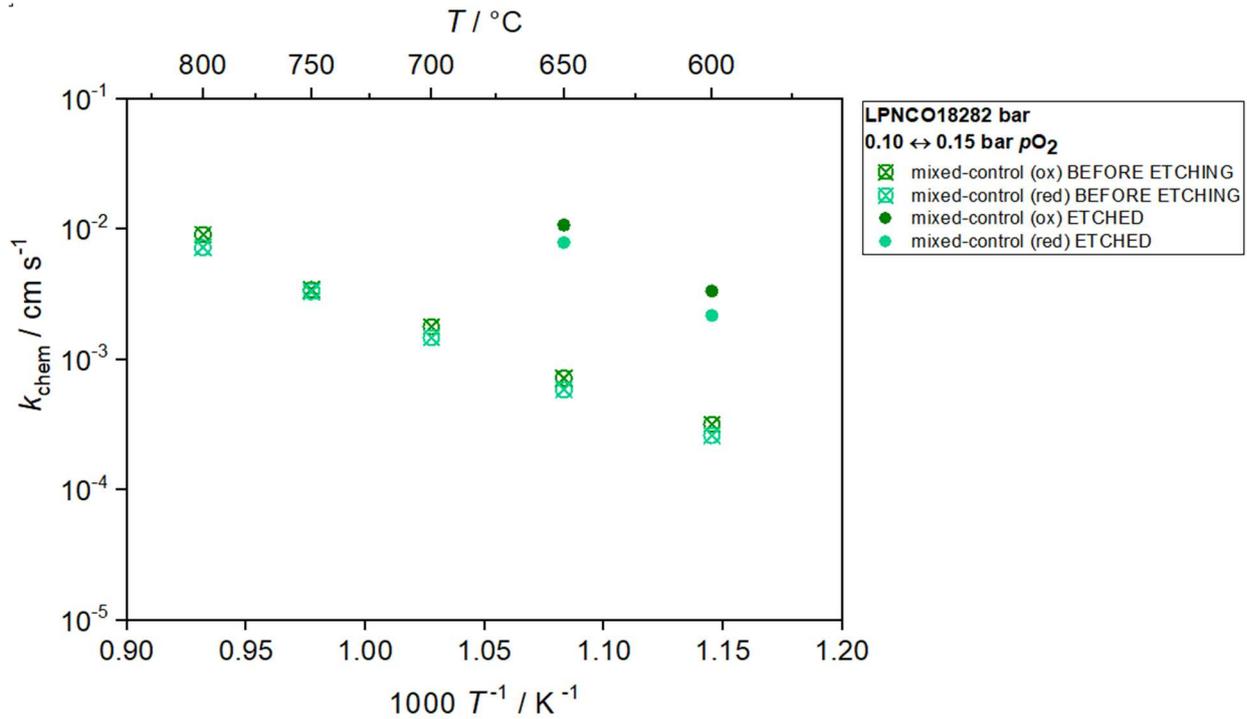


Abbildung 5-11: Einfluss des Ätzens auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LPNCO18282.

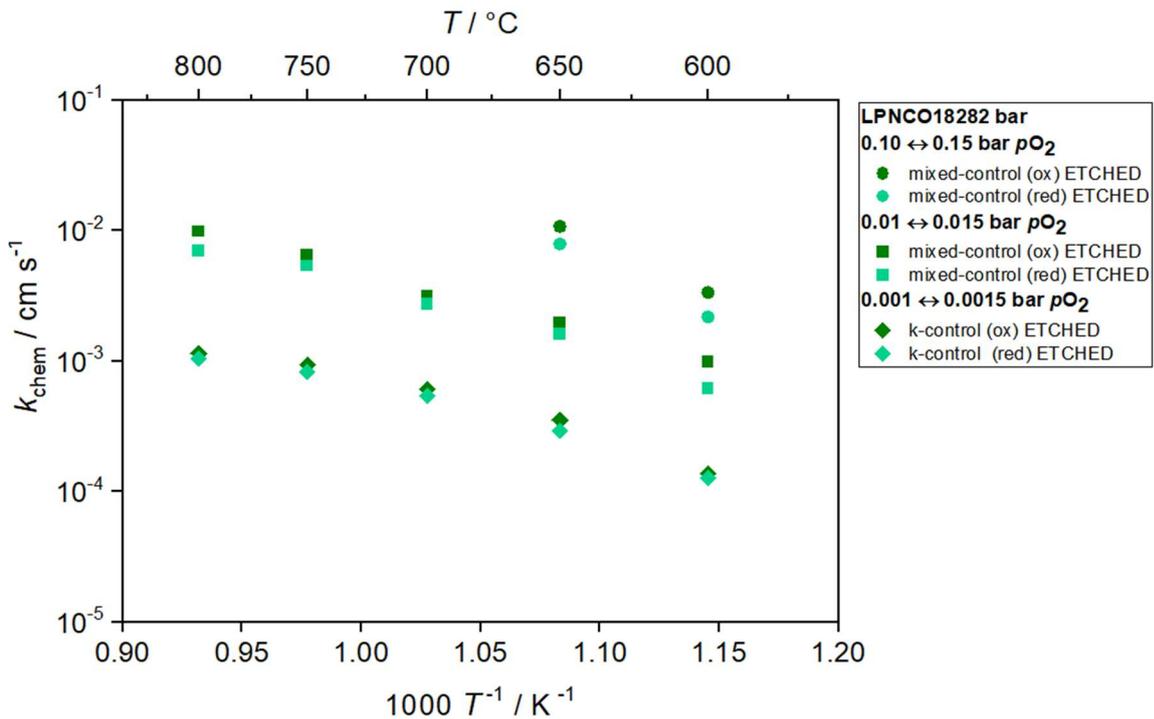


Abbildung 5-12: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LPNCO18282.

Die Tabelle 5-4 listet die berechneten Aktivierungsenergien des Oberflächenaustausches von Sauerstoff in LPNCO18282 bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken auf. Die

aufzubringende Energie, um Sauerstoffionen einzubauen, wird durch das Ätzen der Oberfläche verringert.

Tabelle 5-4: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für LPNCO18282.

$p\text{O}_2$ [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	128 ± 6
			Reduktion	130 ± 4
0,1–0,15	geätzt	vorwiegend D	Oxidation	-
			Reduktion	-
0,01–0,015	geätzt	gemischt	Oxidation	91 ± 4
			Reduktion	95 ± 7
0,001–0,0015	geätzt	k	Oxidation	94 ± 9
			Reduktion	93 ± 7

- Diffusionskoeffizient

In Abbildung 5-13 ist ersichtlich, dass – wie auch bei LNCO282 – das Ätzen keinen Einfluss auf den Diffusionsvorgang von Sauerstoff in LPNCO18282 hat.

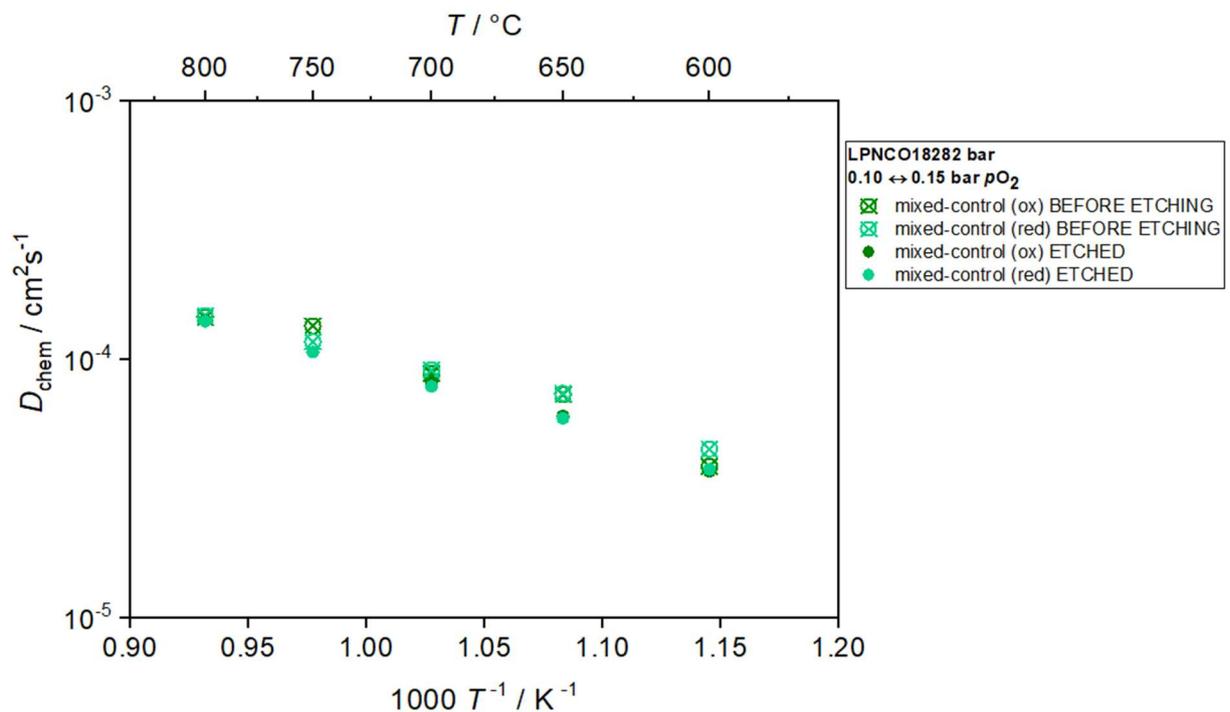


Abbildung 5-13: Einfluss des Ätzens auf den Diffusionskoeffizienten von LPNCO18282.

Ebenfalls wirkt sich eine Senkung des Sauerstoffpartialdrucks nicht auf den Diffusionskoeffizienten aus, siehe Abbildung 5-14.

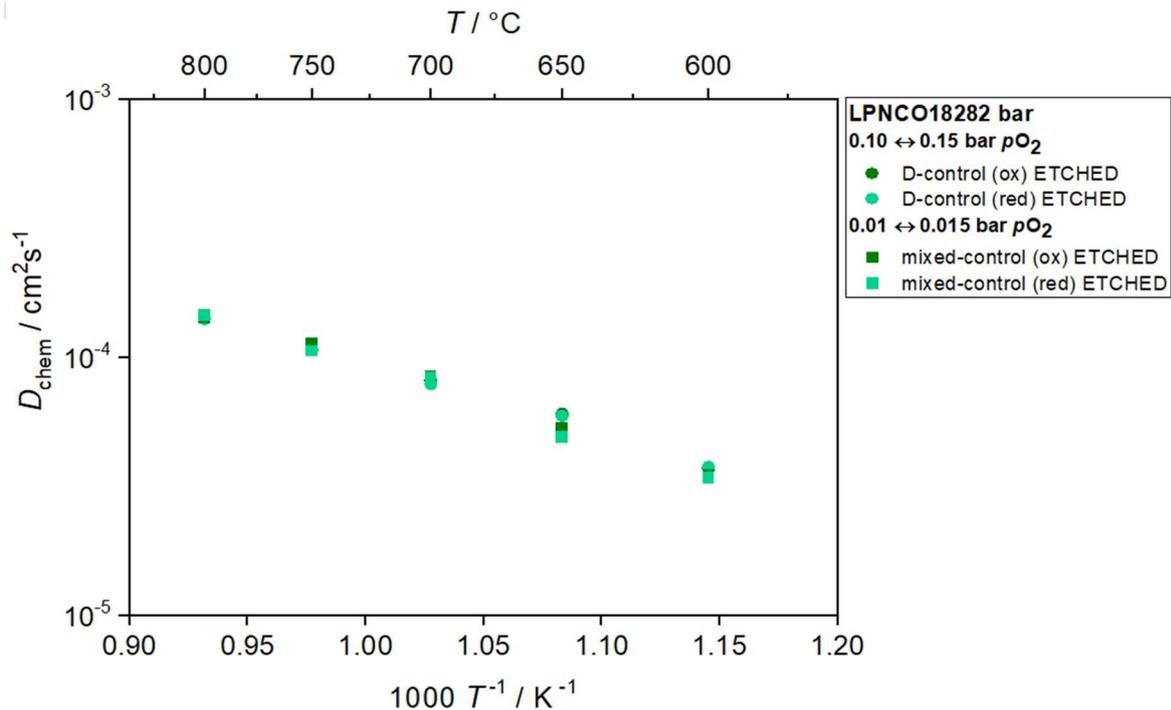


Abbildung 5-14: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Diffusionskoeffizienten von LPNCO18282.

Damit die Sauerstoffionen durch LPNCO18282 diffundieren können, müssen Aktivierungsenergien zwischen 44–57 kJ/mol aufgebracht werden, siehe Tabelle 5-5.

Tabelle 5-5: Aktivierungsenergien E_a von D_{chem} für LPNCO18282.

$p\text{O}_2$ [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	52 ± 7
			Reduktion	44 ± 3
0,1–0,15	geätzt	vorwiegend D	Oxidation	51 ± 2
			Reduktion	51 ± 2
0,01–0,015	geätzt	gemischt	Oxidation	56 ± 3
			Reduktion	57 ± 3
0,001–0,0015	geätzt	k	Oxidation	-
			Reduktion	-

- Elektronische Leitfähigkeit

Die Abbildung 5-15 zeigt die Auswirkungen des Ätzens der Oberfläche sowie die Senkung des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektronische Leitfähigkeit von LPNCO18282. Es ist eine leichte Verringerung der Leitfähigkeit nach dem Ätzen zu erkennen. Dies kann allerdings auf einen geringen Temperaturunterschied zwischen den beiden Messreihen zurückgeführt werden, da nach dem Ätzvorgang ein anderer Durchflussregler verwendet wurde und eine exakt gleiche Einstellung des Gasflusses nicht möglich war.

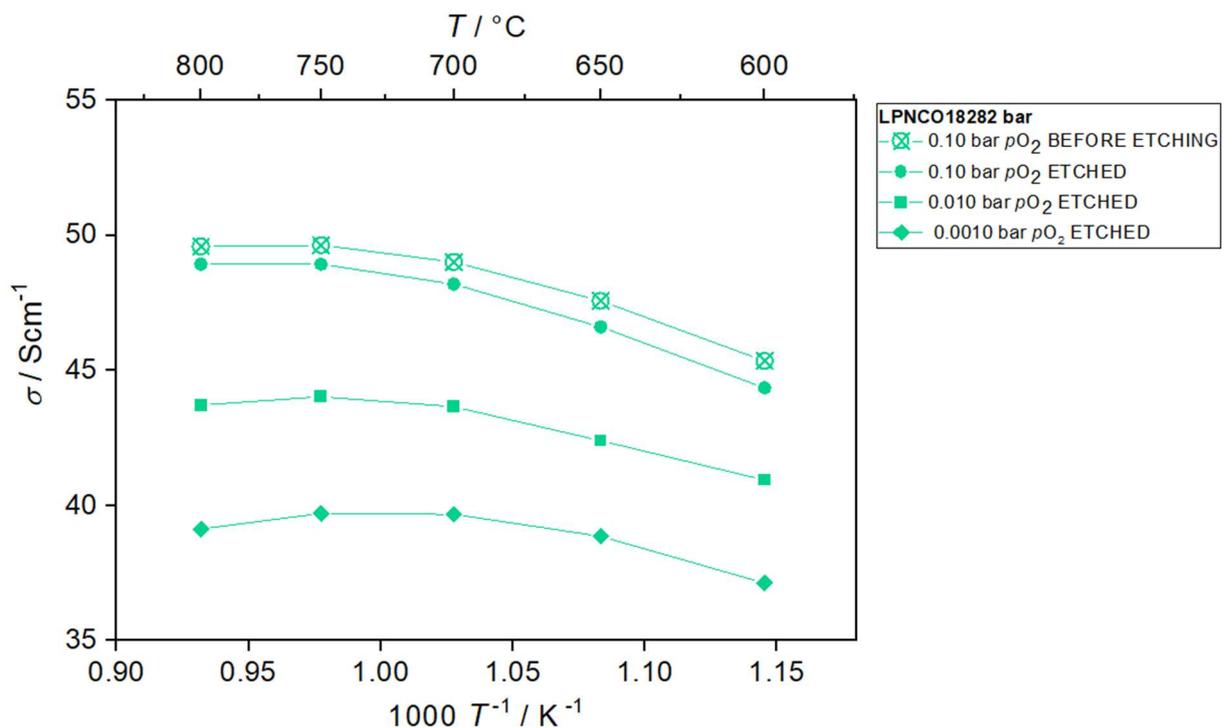


Abbildung 5-15: Einfluss des Ätzens und des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektronische Leitfähigkeit von LPNCO18282.

5.3 Vergleich LNCO282 und LPNCO18282

Um den Einfluss von Praseodym auf die untersuchten Materialeigenschaften beurteilen zu können, kommt es nun zum direkten Vergleich der Ergebnisse von LNCO282 und LPNCO18282.

5.3.1 Oberflächenaustauschkoeffizient

Die Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282 und LPNCO18282 sind in Abbildung 5-16 im Temperaturbereich von 600–800°C bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken dargestellt.

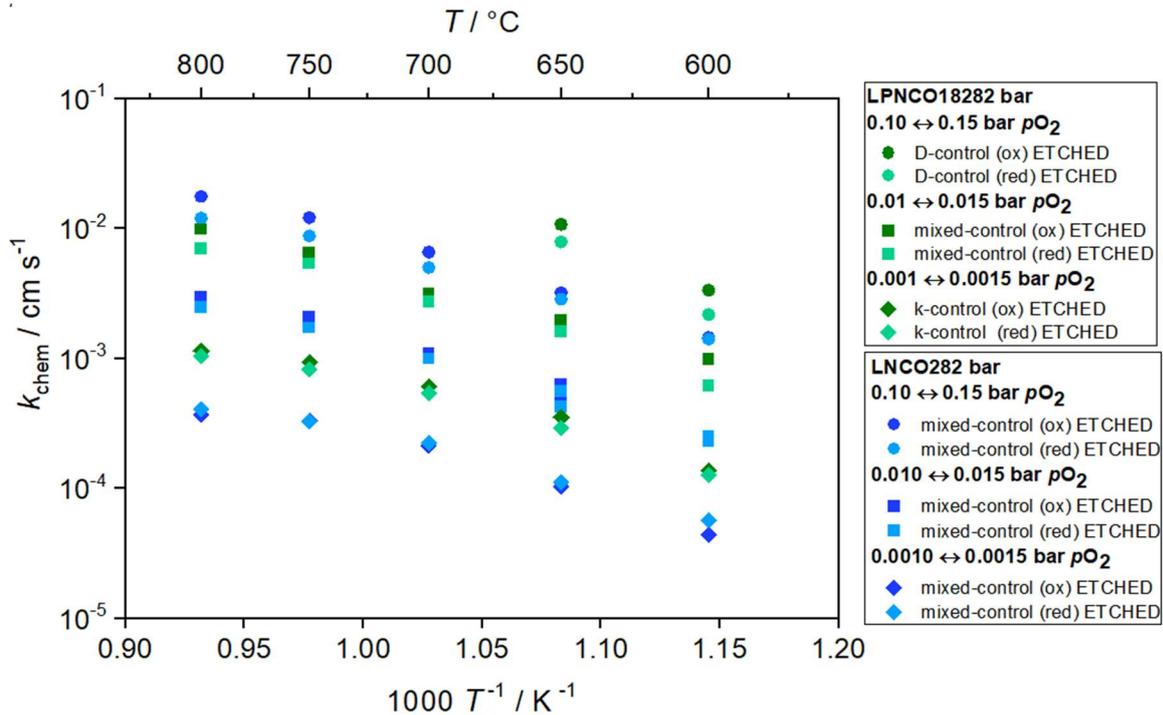


Abbildung 5-16: Vergleich der Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282 und LPNCO18282.

LPNCO18282 weist höhere Oberflächenaustauschkoeffizienten als LNCO282 auf. Dadurch scheint es auf den ersten Blick, dass Sauerstoff aus der Gasphase schneller in LPNCO18282 eingebaut wird. Beim Vergleich der Aktivierungsenergien der beiden Materialien in Tabelle 5-6 können keine signifikanten Unterschiede in der thermischen Aktivierung des Sauerstoffeinbaus festgestellt werden.

Tabelle 5-6: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für LNCO282 und LPNCO18282.

pO_2 [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]	
				LNCO282	LPNCO18282
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	132 ± 3	128 ± 6
			Reduktion	131 ± 3	130 ± 4

0,1–0,15	geätzt	gemischt	Oxidation	99 ± 4	-
			Reduktion	85 ± 3	-
0,01–0,015	geätzt	gemischt	Oxidation	101 ± 5	91 ± 4
			Reduktion	94 ± 5	95 ± 7
0,001–0,0015	geätzt	k	Oxidation	101 ± 7	94 ± 9
			Reduktion	89 ± 5	93 ± 7

5.3.2 Diffusionskoeffizient

In Abbildung 5-17 werden die Diffusionskoeffizienten von LNCO282 und LPNCO18282 einander gegenübergestellt. Es können keine ausgeprägten Unterschiede festgestellt werden.

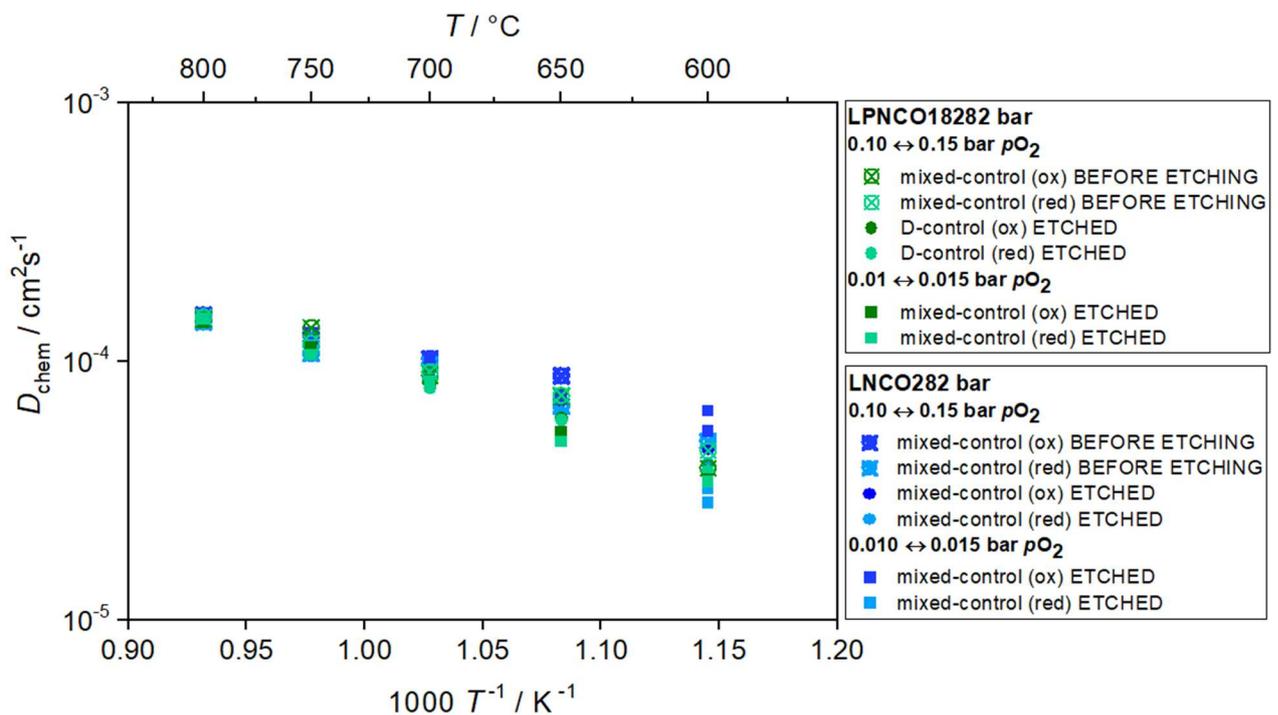


Abbildung 5-17: Vergleich der Diffusionskoeffizienten von LNCO282 und LPNCO18282.

Dasselbe gilt beim Vergleich der Aktivierungsenergien für die Sauerstoffdiffusion in beiden Materialien, diese können als praktisch ident angesehen werden, siehe Tabelle 5-7. Ein Vorteil der Nickelate ist, dass sie im Gegensatz zu Perowskiten geringere Aktivierungsenergien aufweisen. Beispielsweise beträgt die Aktivierungsenergie von D_{chem} für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ 205 kJ/mol. [43]

Tabelle 5-7: Aktivierungsenergien E_a von D_{chem} für LNCO282 und LPNCO18282.

p_{O_2} [bar]	Zustand	Kontrolle	Reaktion	E_a [kJ/mol]	
				LNCO282	LPNCO18282
0,1–0,15	ungeätzt	gemischt	Oxidation	30 ± 2	52 ± 7
			Reduktion	41 ± 3	44 ± 3
0,1–0,15	geätzt	gemischt	Oxidation	46 ± 3	51 ± 2
			Reduktion	52 ± 4	51 ± 2
0,01–0,015	geätzt	gemischt	Oxidation	36 ± 3	56 ± 3
			Reduktion	61 ± 5	57 ± 3
0,001–0,0015	geätzt	k	Oxidation	-	-
			Reduktion	-	-

5.3.3 Elektronische Leitfähigkeit

Die Zugabe von Praseodym scheint die elektronische Leitfähigkeit nicht nennenswert zu beeinflussen, wie in Abbildung 5-18 zu erkennen ist.

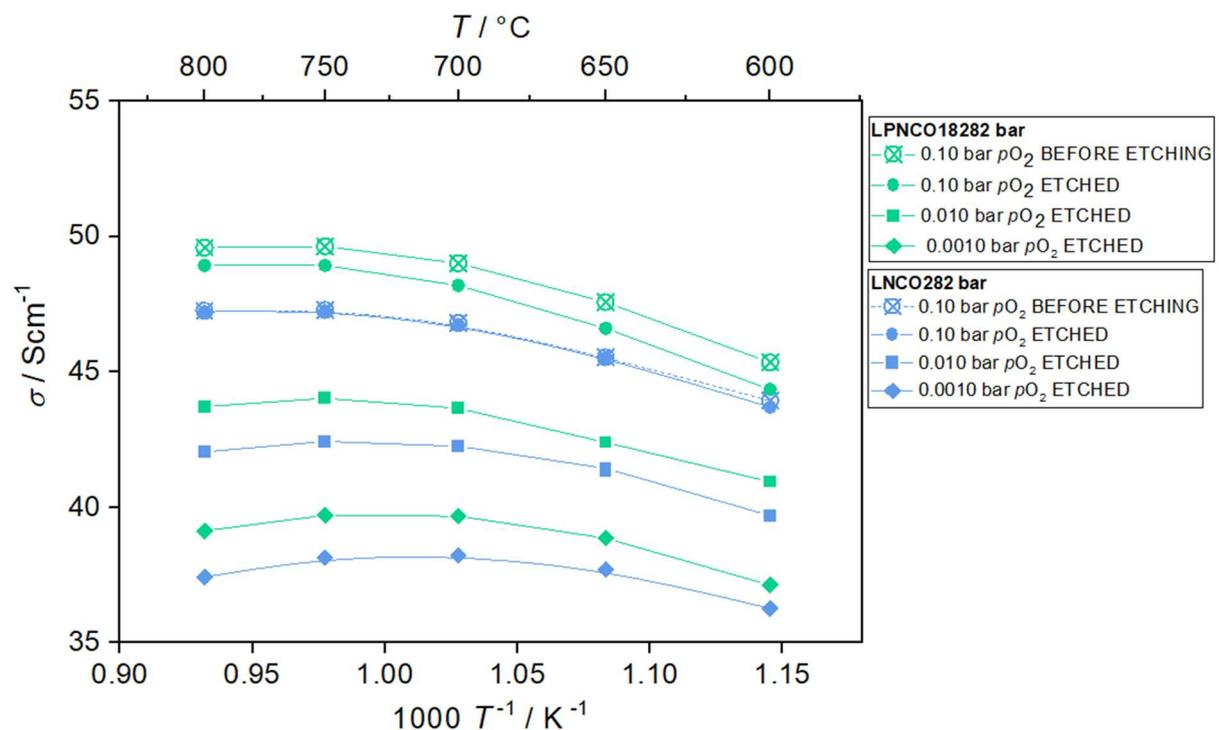


Abbildung 5-18: Vergleich der elektronischen Leitfähigkeiten von LNCO282 und LPNCO18282.

5.4 Zelltest

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Zelltests von LNCO282 und LPNCO18282 auf Basis anodengestützter Buttoncells präsentiert.

5.4.1 LNCO282

Die Abbildung 5-19 zeigt die Ergebnisse der Zelltests von LNCO282. Es konnte mit zwei Zellen ein Test durchgeführt werden (Zelle 55 und Zelle 56). Im direkten Vergleich zu bereits anderen untersuchten Nickelaten weist LNCO282 sowohl im Elektrolysebetrieb als auch im Brennstoffzellenbetrieb eine schlechte Performance auf. Das Pr-haltige Nickelat LPNCO12891, welches bereits zuvor am Lehrstuhl untersucht wurde, schneidet beim Zelltest um einiges besser ab. Allerdings ist dieses thermisch instabil. [44]

Aus diesem Grund wurde ein weiteres Elektrodenmaterial LPNCO18282 mit Praseodym am A-Platz synthetisiert und charakterisiert, jedoch mit einem geringeren Anteil Praseodym, um die thermische Stabilität zu gewährleisten.

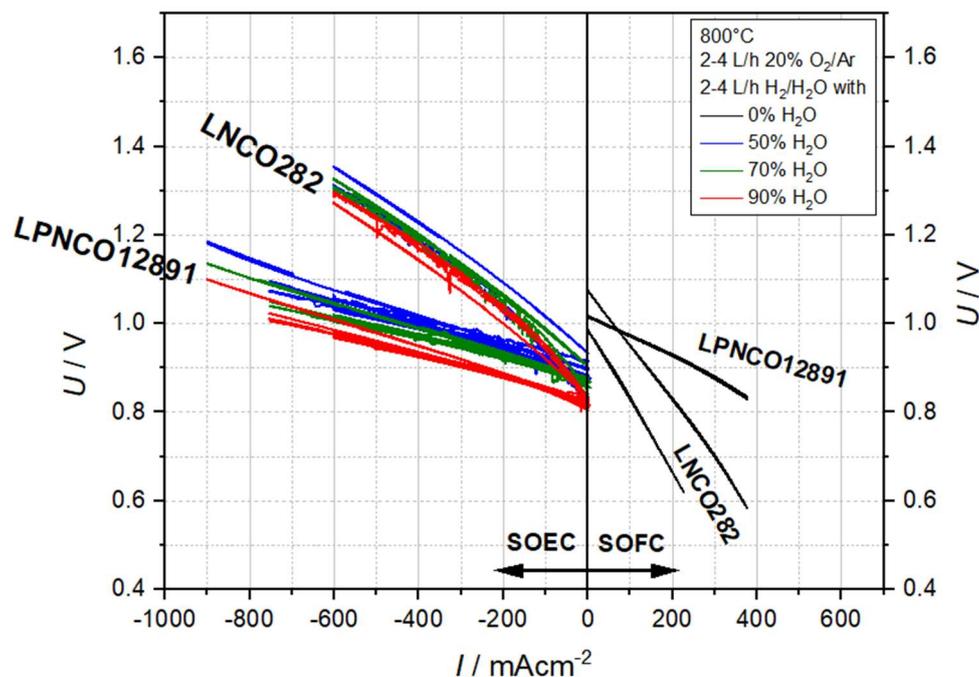


Abbildung 5-19: Ergebnisse der Zelltests von LNCO282 bei 800°C. [44]

Aus den Ergebnissen des Zelltest ist zu erkennen, dass mit einem 50 vol% H₂O/H₂-Gemisch eine Stromdichte von 600 mAcm⁻² bei 1,35 V erreicht wird. Der Vergleich mit Werten aus der Literatur zeigt signifikante Unterschiede. Laut einer Publikation konnte mit LNCO282 als Sauerstoffelektrode bei 800°C und einem Gemisch aus 50 vol% H₂ und 50 vol% H₂O eine maximale Stromdichte von 1250 mAcm⁻² bei 1,35 V erreicht werden. Die *I-U*-Kennlinien von $Ln_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$ und $x = 0$ und $0,2$) aus dieser Publikation sind in der Abbildung 5-20 zu sehen. Die blaue Kennlinie stellt dabei LNCO282 dar. [2, 3]

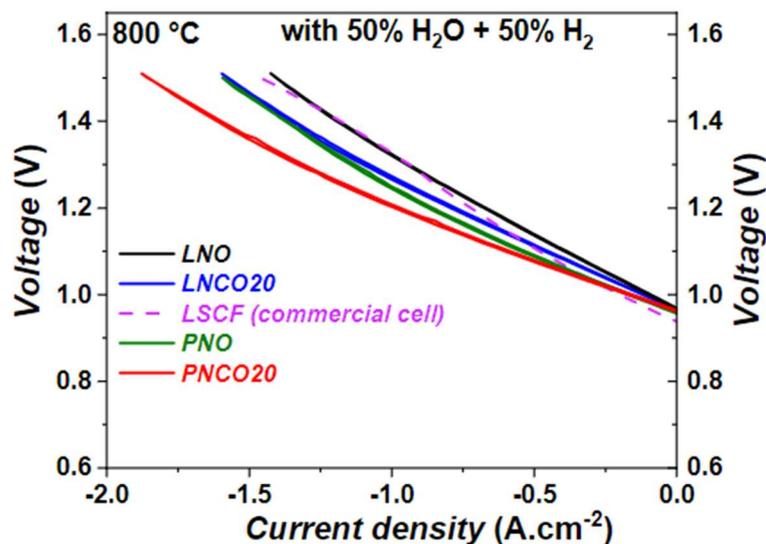


Abbildung 5-20: *I-U*-Kennlinie von $Ln_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$; $x = 0,0$ und $0,2$) im SOEC-Modus [2].

- Zelle 54

Während der Reduktion der Brennstoffelektrode bei 70 vol% H₂/Ar kommt es zu einem Spannungsabfall, wodurch kein Zelltest durchgeführt werden konnte. Nach Ausbau der Zelle wurde eine komplette Delamination der Lufterlektrode festgestellt. Das Elektrodenmaterial sintert vollständig an den Platin-Stromableiter an, wie in Abbildung 5-21 zu erkennen ist. Zusätzlich ist die Zelle selbst auch in Abbildung 5-22 ersichtlich. Um die Haftung zu erhöhen, wurde die Sintertemperatur der nächsten Zelle 55 um 50°C erhöht.

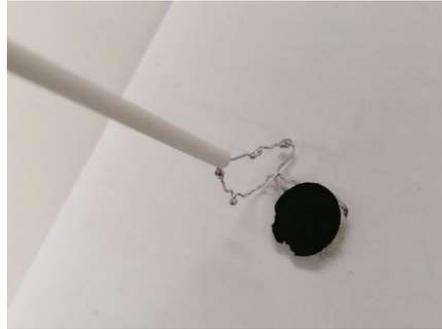


Abbildung 5-21: Platin-Stromableiter nach dem Test der Zelle 54 mit angesinterter Lufolektrode.



Abbildung 5-22: Zelle 54 nach Testabbruch. Die Lufolektrode ist vollständig delaminiert (links).

- Zelle 55

Nach der Reduktion der Zelle wurde eine gute Leerlaufspannung von 1,08 V bei 800°C erreicht. Diese fiel allerdings nach ein paar Tagen auf ungefähr 0,95 V. Aufgrund der unzureichenden Performance wurde die ASC wieder abgekühlt und ausgebaut. Daraufhin wurden wieder teilweise Delamination der Lufolektrode festgestellt, wie in der Abbildung 5-23 zu sehen ist. Sonst waren keine Zellschädigungen zu erkennen.

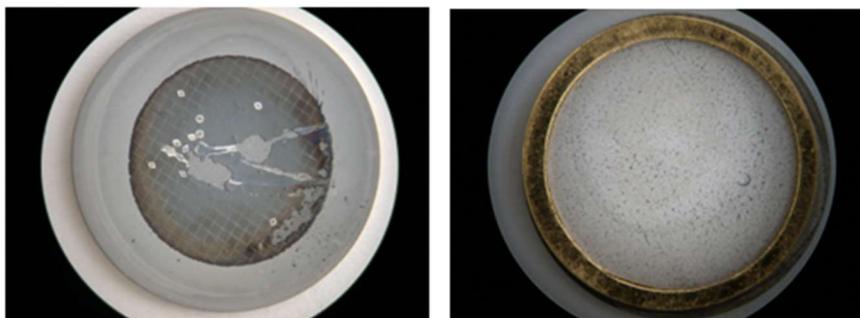


Abbildung 5-23: Zelle 55 nach Test. Die Lufolektrode ist teilweise delaminiert (links).

- Zelle 56

Die Reduktion der Zelle war bis zu einem Gemisch von 50 vol% H₂/Ar unauffällig und die Zelle erreichte eine Leerlaufspannung von ungefähr 1 V. Beim Wechsel auf 100% H₂ kam es allerdings zu einem Spannungseinbruch auf bis zu 0,6 V. Eine unzureichende Dichtung könnte für das Einbrechen der Spannung verantwortlich gewesen sein.

Aufgrund der schlechten Zellperformance wurde die Zelle wieder abgekühlt und ausgebaut. Nach dem Ausbau war die Elektrodenschicht nahezu vollständig delaminiert und am Platin-Netz angesintert, siehe Abbildung 5-24. Auffallend war ein regelmäßiges Punktmuster auf der delaminierten Schicht, dieses könnte dem Siebgewebe entsprechen.

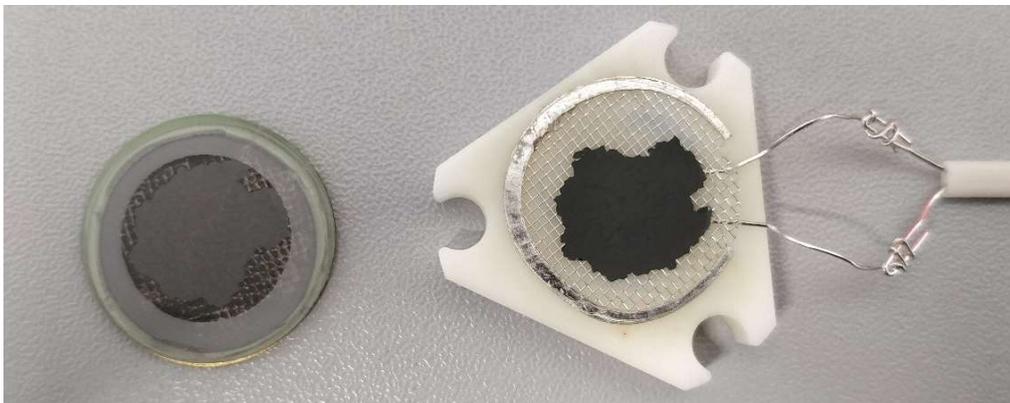


Abbildung 5-24: Zelle 56 nach abgebrochenem Zelltest.

5.4.2 LPNCO18282

Die Abbildung 5-25 zeigt die Performance der Zelle 67 mit LPNCO18282 als SOEC-Anodenmaterial. Mit einem 50 vol%-igen H₂O/H₂ Gemisch konnte eine Stromdichte von 600 mAcm⁻² bei 1,1 V erreicht werden. Diese Performance ist wesentlich effizienter als mit LNCO282 als Anodenmaterial. Die Zugabe von Praseodym wirkt sich somit positiv auf das Verhalten der Zelle aus. Es muss jedoch erwähnt werden, dass das Material LPNCO18282 eine viel feinere Korngrößenverteilung mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,132 µm aufweist. Im Gegensatz dazu beträgt der d₅₀ von LNCO282 rund 0,831 µm und ist damit mehr als 6 mal so groß. Dieser Effekt könnte ebenfalls die Zellperformance verbessert haben.

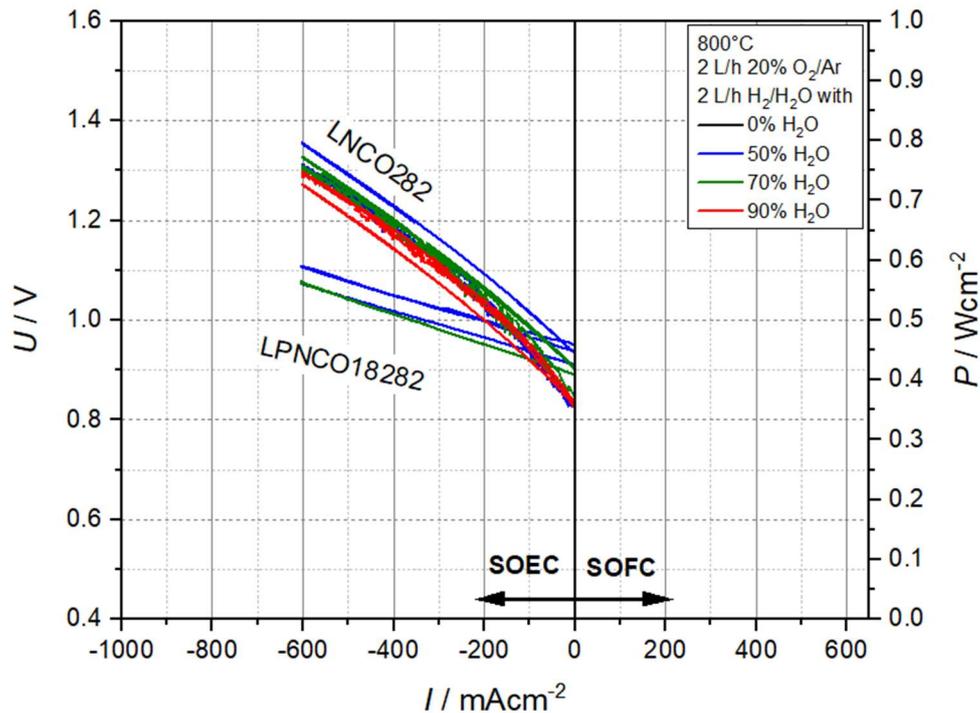


Abbildung 5-25: Vergleich der Zelltests von LPNCO18282 (#67) und LNCO282 bei 800°C .

In der Abbildung 5-26 sind die Ergebnisse der Zelle 70 hinzugefügt, welche ebenfalls LPNCO18282 als Anodenmaterial besitzt. Mit einem 50 vol%-igen $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ Gemisch konnte eine Stromdichte von 600 mAcm^{-2} bei $1,05 \text{ V}$ erreicht werden. Dies entspricht einer deutlichen Verbesserung gegenüber Zelle 67. Es ist jedoch anzumerken, dass es während dem Test der Zelle 67 zu Komplikation bei der Gaszufuhr gekommen ist. Die Zellen selbst unterscheiden sich in der Schichtdicke und im Trocknungsprozess. Im Gegensatz zur Zelle 67 wurde die Zelle 70 nur einmal bedruckt, was einer Schichtdicke von $25 \mu\text{m}$ entspricht. Ebenfalls wurde die Zelle über Nacht getrocknet, weswegen sich Druckfehler ausgleichen konnten.

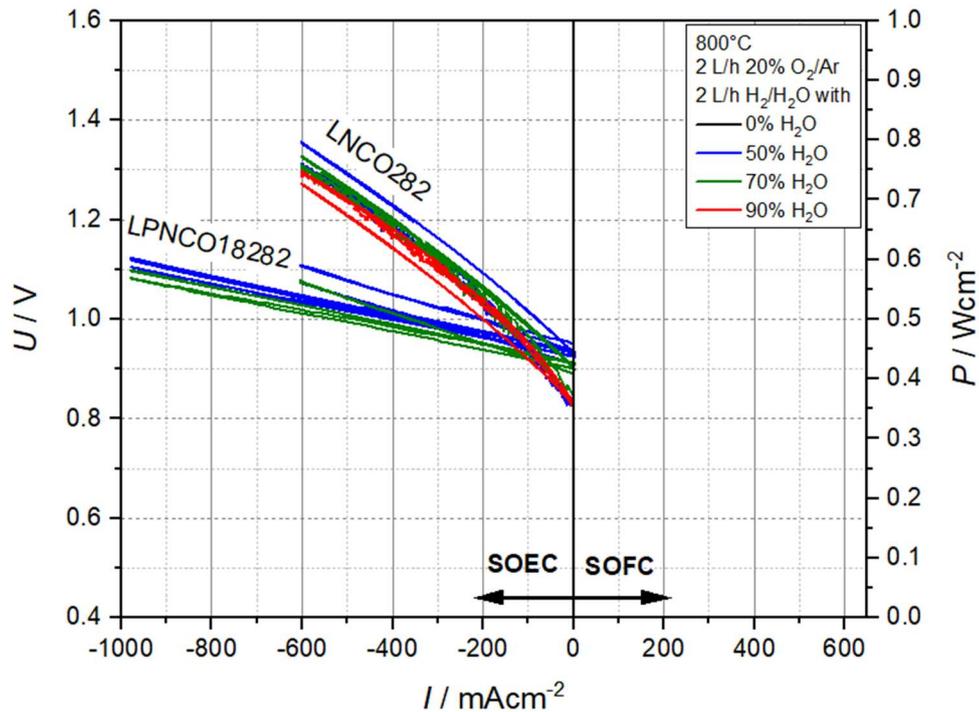


Abbildung 5-26: Vergleich der Zelltests von LPNCO18282 (#67 und #70) und LNCO282 bei 800°C.

- Zelle 67

Beim Ausbau der Zelle 67 wurde wieder eine Delamination des Anodenmaterials festgestellt. In Abbildung 5-27 ist ersichtlich, dass diese besonders am Rand ausgeprägt ist. Nach dem Versuch wurde bemerkt, dass die Gaszufuhr der Sauerstoffseite nicht direkt auf die Elektrode gerichtet war, was die beobachtete Delamination erklären kann.

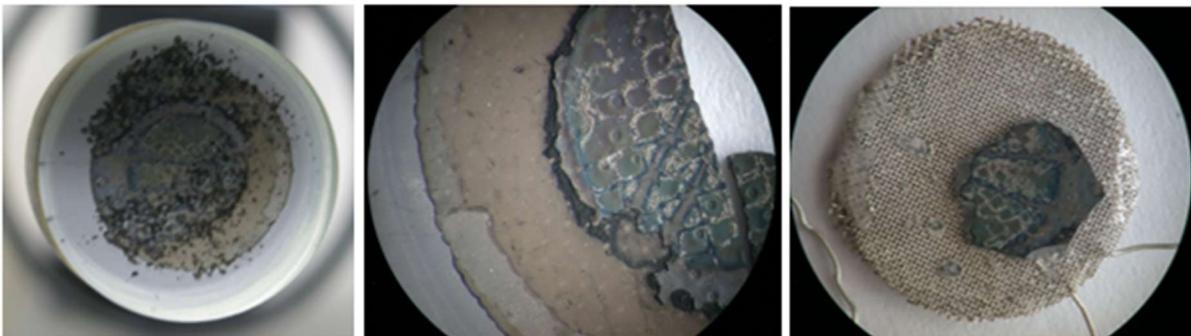


Abbildung 5-27: Zelle 67 nach Test.

- Zelle 70

In Abbildung 5-28 ist die Zelle 70 nach dem Test zu sehen. Es konnte hier keine Delamination der Lufterlektrode festgestellt werden. Dies kann an der kleineren Korngröße des verwendeten Pulvers ($d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$), dem modifizierten Pastenvehikel (Hypermer KD1) oder am Verzicht auf den Doppeldruck des Elektrodenmaterials liegen. Der Versuchsablauf selbst wurde nicht verändert. Der Erfolg, dass sich das Anodenmaterial nicht von der ASC ablöst, ist ein vielversprechender Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen.

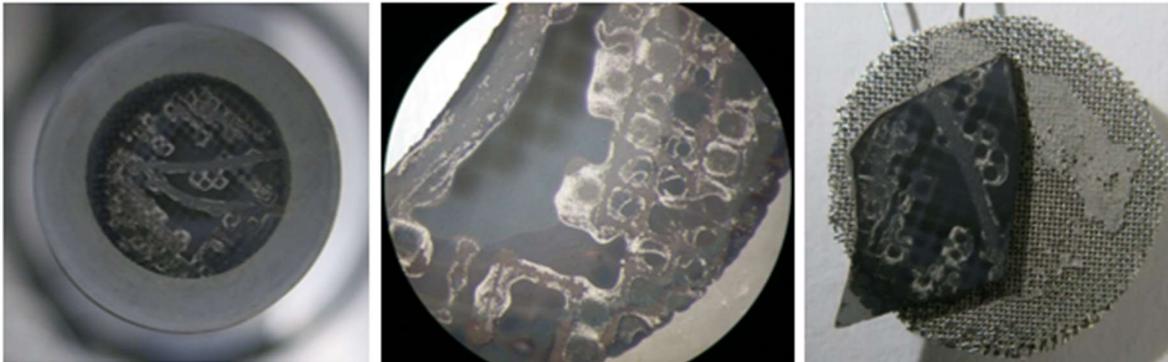


Abbildung 5-28: Zelle 70 nach Abschluss der Tests. Durch die gute Haftung der Ni/YSZ-Elektrode am Ni-Netz wurde die Zelle beim Ausbau zerbrochen (rechts).

Aufgrund der positiven Ergebnisse wurde ein Querschnitt der Zelle im Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM Tescan Clara) näher betrachtet. Die Abbildung 5-29 zeigt die Funktionsschichten der Zelle mit ihren einzelnen Komponenten.

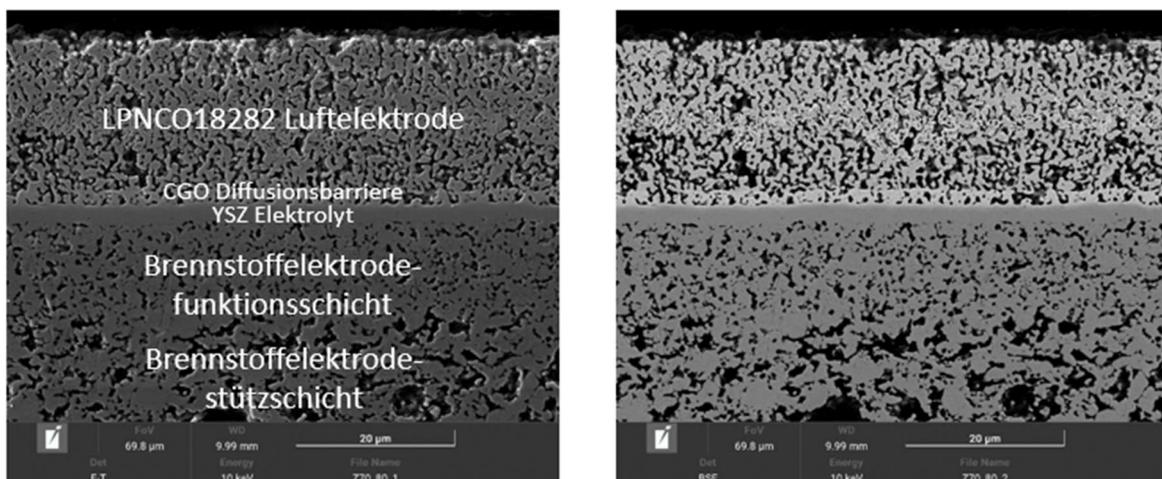


Abbildung 5-29: REM SE- (links) und BSE- (rechts) Aufnahmen eines Querschnitts von Zelle 70.

Überraschenderweise wurde eine Verunreinigung der Lufterlektrode mit Platin und Iridium bis zu einer „Pt/Ir-Front“ in der Mitte der Elektrodenschicht festgestellt. Diese Front ist in der Abbildung 5-30 mit einer roten Linie markiert. Es scheint, dass Platin und Iridium während des Zelltests in die poröse Lufterlektrode wandern. Platin wird für die Kontaktierung der Lufterlektrode (Pt-Netz und Pt-Paste) verwendet, wohingegen sich Iridium als Legierungsbestandteil im Platinnetz zur Erhöhung der mechanischen Stabilität befindet. Die Körner im äußeren Teil der Elektrodenschicht sind mit einer ungefähr 100 nm dicken Platin-Iridium-schicht ummantelt, während die innenliegenden Körner noch frei von Platin und Iridium sind. Da dieser Effekt die Ergebnisse der Zelltests verfälschen kann, sollte künftig ein Goldnetz und Goldpaste für die Kontaktierung verwendet werden, da Gold in oxidierender Atmosphäre eine geringe Flüchtigkeit als Pt besitzt.

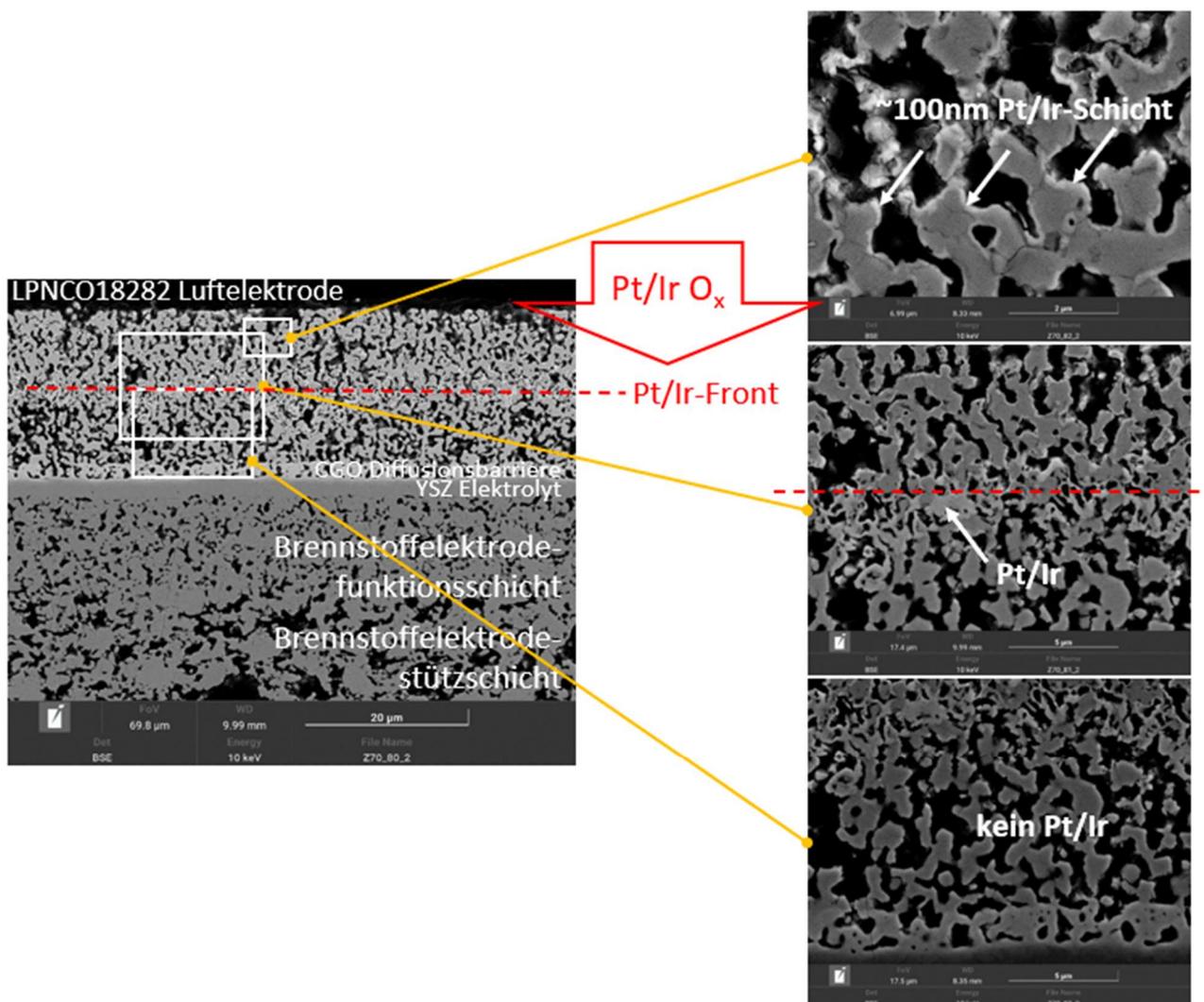


Abbildung 5-30: REM-Aufnahmen der Platinfront in der Lufterlektrode von Zelle 70.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden die beiden SOEC-Anodenmaterialien LNCO282 und LPNCO18282 für die Hochtemperaturelektrolyse erfolgreich synthetisiert und ihre thermische Stabilität mittels thermogravimetrischer Analyse bestätigt. Die Sauerstofftransporteigenschaften der beiden Substanzen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Im Vergleich zu Perowskitmaterialien wurden bei den Nickelatverbindungen niedrigere Aktivierungsenergien für die Sauerstoffdiffusion festgestellt. Jedoch wurden im Gegensatz zur Literatur deutlich höhere Aktivierungsenergien für den Oberflächenaustausch festgestellt. Die elektronischen Leitfähigkeiten beider untersuchten Materialien sind im Wesentlichen identisch. Die Performance der Zellen mit LNCO282 als Anodenmaterial erwies sich als nicht außergewöhnlich, durch teilweise Substitution von Lanthan durch Praseodym konnte die Elektrodenperformance aber bemerkenswert gesteigert werden. Es muss dabei erwähnt werden, dass für die Herstellung der Siebdruckpaste von LPNCO18282 ein deutlich feineres Pulver als für LNCO282 verwendet wurde, was die Zellperformance positiv beeinflusst haben könnte.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde die Zusammensetzung des Pastenvehikels modifiziert, so dass zukünftig auch Siebdruckpasten von Pulverproben im Bereich von 100 nm Korngröße gedruckt werden können. Mit einer solchen Paste wurde eine anodengestützte Zelle mit LPNCO18282-Luftelektrode hergestellt, welche nach den Tests keine Anzeichen von Delamination aufwies. Dieser Erfolg kann auf die geringe Korngröße des Ausgangspulvers, die Zugabe eines Dispergiermittels zum Pastenvehikel oder auf den Einfach-Druck der Elektrodenschicht zurückgeführt werden. Welcher dieser Parameter tatsächlich für die verbesserte Haftung verantwortlich ist, ist noch offen und muss im Rahmen weiterer Zelltests geklärt werden. Grundsätzlich stellt LPNCO18282 aufgrund der thermischen Stabilität und der guten Performance in Buttoncell-Tests ein vielversprechendes Anodenmaterial für SOECs dar.

Nach den Zelltests wurde bei der REM-Analyse eines Zellquerschnitts eine teilweise Belegung der inneren Oberfläche der porösen Luftelektrode mit Platin und Iridium festgestellt, welche aus dem Pt-Gitter und der Kontaktpaste stammt. Da dies die Performance der Luftelektrode im positiven wie im negativen Sinn beeinflussen kann, sollte zukünftig die Verwendung von Goldnetzen und Goldpaste angedacht werden, da Gold in oxidierender Atmosphäre eine wesentlich geringere Flüchtigkeit als Platin oder Iridium besitzt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Agata Godula-Jopek, Hydrogen Production, Wiley-VCH [2015].
- [2] Vaibhav Vibhu, Izaak C. Vinke, Rüdiger-Albert Eichel, Jean-Marc Bassat und L.G.J. de Haart, Cobalt substituted Lanthanide Nickelates ($\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$, Ln = La, Pr; x = 0, 0.1, 0.2) as High Performance Oxygen Electrodes for Solid Oxide Cells, Journal of the Electrochemical Society [2019], 91 (1), 1327–1339.
- [3] V. Vibhu, I. C. Vinke, R.-A. Eichel, J.-M. Bassat und L.G.J. de Haart, $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ (x = 0.0, 0.1 and 0.2) based efficient oxygen electrode materials for solid oxide electrolysis cells, Journal of Power Sources 444 [2019], 227292.
- [4] J. A. Kilner und C. K. M. Shaw, Mass transport in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ oxides with the K_2NiF_4 structure, Solid State Ionics [2002], 154, 523–527.
- [5] C. N. Munnings, S. J. Skinner, G. Amow, P. S. Whitfield und I. J. Davidson, Oxygen transport in the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ system, Solid State Ionics [2005], 176, 23–24.
- [6] V. Vibhu, I. C. Vinke, R.-A. Eichel und L.G.J. de Haart, Cobalt substituted $\text{Pr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2) oxygen electrodes: Impact on electrochemical performance and durability of solid oxide electrolysis cells, Journal of Power Sources [2021], 482, 228909.
- [7] Gurbinder Kaur, Solid oxid fuel cell components, Springer [2016].
- [8] James Larminie und Andrew Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, Ltd [2003].
- [9] Christian Lenser, David Udomsilp, Norbert H. Menzler, Peter Holtappels, Takaya Fujisaki, Leonard Kwati et al., Solid oxide fuel and electrolysis cells, Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage [2020], 9, 387–547.
- [10] Samuel J. Cooper und Nigel P. Brandon, Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability, Elsevier [2017].
- [11] X. Zhou und S. Singhal, Fuell cells - Solid oxid fuell cells, Elsevier [2009].
- [12] Subhash C. Singhal und Kevin Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamantals, Design and Applications, Elsevier [2003].
- [13] L. G. J. Haart und R. Peters, Fuel cells- Solid Oxid Fuel Cells, Internal and External Reformation, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources [2009], 88–89.
- [14] A. Bocarsly und D. M. P. Mingos, Fuel cells and hydrogen storage, Springer [2011].

-
- [15] C. Graves, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, S. B. Simonsen und M. B. Mogensen, Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation, *nature materials* [2014], 14, 239–244.
- [16] R. Bove und S. Ubertini, *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*, Springer [2008].
- [17] Zongping Shao und Moses O. Tade, *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Springer [2016].
- [18] Arata Nakajo, Zacharie Wuillemain, Jan Van herle und Daniel Favrat, Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells, *Journal of Power Sources* [2009], 193, 203–215.
- [19] Yun Zheng, Jianchen Wang, Bo Yu, Wenqiang Zhang, Jing Chen, Jinli Qiao und Jiujun Zhang, A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology, *The Royal Society of Chemistry* [2017], 46, 1427.
- [20] Xiaomin Zhang, Yuefeng Song, Guoxiong Wang und Xinhe Bao, Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes, *Journal of Energy Chemistry* [2017], 26, 839–853.
- [21] Linseis Messgeräte GmbH, Thermogravimetrische Analyse (TGA), Online verfügbar unter <https://www.linseis.com/methoden/thermogravimetrie/>, abgerufen am 11. November 2021.
- [22] Björn Schulz, Über die Thermogravimetrie und die Differenzthermoanalyse, Online verfügbar unter <http://www.lernmaus.de/cont/ch/dta-tgzvo.pdf>, abgerufen am 30. Dezember 2021.
- [23] SGS Institut Fresenius GmbH, THERMOGRAVIMETRIE (TG), Online verfügbar unter <https://www.institut-fresenius.de/de/material-fehleranalytik/mess-analyseverfahren/thermogravimetrie>, abgerufen am 30. Dezember 2021.
- [24] Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic Publishers [2001].
- [25] Andreas Egger, *Rare earth nickelates as cathodes for solid oxide fuel cells*, Dissertation, Montanuniversität, Leoben [2013].
- [26] G. J. Dudley und B. C. H. Steele, Theory and practice of a powerful technique for electrochemical investigation of solid solution electrode materials, *Journal of Solid State Chemistry* [1980], 31, 233–247.

- [27] L. M. van der Haar, M.W. den Otter, M. Morskate, H. J. M. Bouwmeester und H. Verweij, Chemical diffusion and oxygen surface transfer of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ studies with electrical conductivity relaxation, *Journal of the Electrochemical Society* [2002], 149 (3), 141–146.
- [28] H. J. M. Bouwmeester, M. W. den Otter und B. A. Boukamp, Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of the Electrochemical Society* [2004], 8, 599–605.
- [29] Richard J. D. Tilley, *Defects in Solids*, Wiley [2008].
- [30] J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley [1987].
- [31] Joachim Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials*, John Wiley & Sons, Ltd [2004].
- [32] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang und J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*, Springer [2010].
- [33] K. Klamminger, *Installation and Optimisation of a Test Stand for Solid Oxide Fuel Cells and Solid Oxide Electrolyser Cells*, Masterarbeit, Montanuniversität, Leoben [2018].
- [34] Paul Josef Binderbauer, *Untersuchung von reversiblen Festoxidzellen für die elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung*, Masterarbeit, Montanuniversität, Leoben [2019].
- [35] T. Herbst, *NorECS AS ProboStat A-7 Inbetriebnahme und Durchführung diverser Versuche an Festoxidbrennstoffzellen*, Masterarbeit, Montanuniversität, Leoben [2016].
- [36] NorECs Norwegian Electro Ceramics AS, *ProboStat Manual Handbuch*, Online verfügbar unter <https://www.norecs.com/index.php?page=Description>.
- [37] R. Sayers und S. J. Skinner, Evidence for the catalytic oxidation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, *Journal of Materials Chemistry* [2010], 21, 414–419.
- [38] N. M. Sammes und B. R. Roy, *Cathodes* [2009].
- [39] K. A. Kuterbekov, K. Zh. Bekmyrza, N. K. Aidarbekov, A. V. Nikonov, N. B. Pavzderin, V. R. Khrustov et al., Effect of the cobalt content on properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$, *Solid State Ionics* [2021], 363, 115594.
- [40] A. P. Tarutin, J. G. Lyagaeva, D. A. Medvedev, L. Bi und A. A. Yaremchenko, Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells, *Journal of Materials Chemistry A* [2021], 1, 154–195.

- [41] E. N. Naumovich, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, D. I. Logvinovich und F. M. B. Marques, Oxygen nonstoichiometry in $\text{La}_2\text{Ni}(\text{M})\text{O}_{4+\delta}$ (M = Cu, Co) under oxidizing conditions, *Solid State Sciences* [2005], 7 (11), 1353–1362.
- [42] Sarah Eisbacher-Lubensky, unpublished results, Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben.
- [43] E. N. Armstrong, K. L. Duncan, D. J. Oh, J. F. Weaver und E. D. Wachsman, Determination of Surface Exchange Coefficients of LSM, LSCF, YSZ, GDC Constituent Materials in Composite SOFC Cathodes, *Journal of the Electrochemical Society* [2011], 158, B492.
- [44] Julian Gruber, Synthese und Charakterisierung des SOEC -Anodenmaterials $\text{La}_{1,2}\text{Pr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4+\sigma}$, Bachelorarbeit, Montanuniversität, Leoben [2020].

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Funktionsweise der Hochtemperatur-Festoxid-Zelle im Elektrolyse-Betrieb (a) und im Brennstoffzellen-Betrieb (b) [1].	2
Abbildung 2-2: Funktionsweise einer SOFC [15].	3
Abbildung 2-3: Zellspannung gegen Stromdichte – Verlustarten einer SOFC [10].	4
Abbildung 2-4: Funktionsweise einer SOEC [15].	6
Abbildung 3-1: Prinzip der Thermogravimetrie [22].	10
Abbildung 3-2: Verwendete Vierpunktgeometrie zur Leitfähigkeitsrelaxation und elektrischen Leitfähigkeitsmessung [25].	11
Abbildung 3-3: Arrhenius-Plot von Diffusionskoeffizienten [29].	13
Abbildung 3-4: I/U-Kennlinie im SOEC- und SOFC-Betrieb.	14
Abbildung 3-5: Ersatzschaltbild und zugehöriges Nyquist-Diagramm [32].	15
Abbildung 4-1: Synthese von LNCO282 (Charge #03).	16
Abbildung 4-2: Übersicht der synthetisierten LNCO282-Chargen und deren Verwendung. Die Größenangaben beziehen sich auf die d_{50} -Werte der Pulver.	17
Abbildung 4-3: Einsatzbereiche des synthetisierten LPNCO18282-Pulvers. Die Größenangaben beziehen sich auf die d_{50} -Werte der Pulver.	19
Abbildung 4-4: Kontaktierung des LNCO282-Barrens.	21
Abbildung 4-5: Geometrie des LNCO282-Barrens (Seitenansicht links, Aufsicht rechts).	24
Abbildung 4-6: Geometrie des LPNCO18282-Barrens (Seitenansicht links, Aufsicht rechts).	24
Abbildung 4-7: Vergleich feineres und gröberes LPNCO18282-Pulver nach dem Mahl- und Trocknungsvorgang.	26
Abbildung 4-8: Druck der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC.	27
Abbildung 4-9: Ausgebrannte LPNCO18282-Paste.	27
Abbildung 4-10: LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 2 m% EC.	28
Abbildung 4-11: LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 1 m% EC.	29
Abbildung 4-12: LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC + Hypermer.	31
Abbildung 4-13: Zelle 54 mit LNCO282-Luftelektrode nach dem Druck.	32
Abbildung 4-14: Zelle 55 mit gesinterter LNCO282-Luftelektrode.	33
Abbildung 4-15: Zelle 56 mit gesinterter LNCO282-Luftelektrode.	33

Abbildung 4-16: Erste und zweite Schicht der Zelle 67 vor dem Sintern der LPNCO18282-Elektrode.....	34
Abbildung 4-17: Zelle 67 nach dem Sintern der LPNCO18282-Elektrode.....	35
Abbildung 4-18: Zelle 70 vor und nach dem Sintern der LPNCO18282-Elektrode.....	36
Abbildung 5-1: Ergebnis der Thermogravimetrie von LPNCO18282 in 20% O ₂ /Ar.....	38
Abbildung 5-2: Thermogravimetrischer Vergleich verschiedener Nickelate in 3 Heizzyklen – Massenzunahme bei 900°C in 20% O ₂ /Ar.....	39
Abbildung 5-3: Einfluss des Ätzens auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282.....	41
Abbildung 5-4: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282.....	41
Abbildung 5-5: Aktivierungsenthalpie für Sauerstoffdiffusion und Oberflächenaustausch in La ₂ Ni _{1-x} Co _x O _{4+δ} als Funktion des Co-Gehalts [4].....	43
Abbildung 5-6: Vergleich von LNCO282-Barren, die mit und ohne OH-haltigen Lösungsmitteln behandelt wurden.....	44
Abbildung 5-7: Einfluss des Ätzens auf den Diffusionskoeffizienten von LNCO282.....	45
Abbildung 5-8: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Diffusionskoeffizienten von LNCO282.....	46
Abbildung 5-9: Einfluss des Ätzens und des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektronische Leitfähigkeit von LNCO282.....	48
Abbildung 5-10: Vergleich der elektronischen Leitfähigkeit von LNCO282 mit LNCO291 [42].....	49
Abbildung 5-11: Einfluss des Ätzens auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LPNCO18282.....	50
Abbildung 5-12: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Oberflächenaustauschkoeffizienten von LPNCO18282.....	50
Abbildung 5-13: Einfluss des Ätzens auf den Diffusionskoeffizienten von LPNCO18282.....	51
Abbildung 5-14: Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf den Diffusionskoeffizienten von LPNCO18282.....	52
Abbildung 5-15: Einfluss des Ätzens und des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektronische Leitfähigkeit von LPNCO18282.....	53
Abbildung 5-16: Vergleich der Oberflächenaustauschkoeffizienten von LNCO282 und LPNCO18282.....	54
Abbildung 5-17: Vergleich der Diffusionskoeffizienten von LNCO282 und LPNCO18282.....	55
Abbildung 5-18: Vergleich der elektronischen Leitfähigkeiten von LNCO282 und LPNCO18282.....	56
Abbildung 5-19: Ergebnisse der Zelltests von LNCO282 bei 800°C. [44].....	57

Abbildung 5-20: I - U -Kennlinie von $Ln_2Ni_{1-x}Co_xO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr; x = 0,0$ und $0,2$) im SOEC-Modus [2].	58
Abbildung 5-21: Platin-Stromableiter nach dem Test der Zelle 54 mit angesinterter Lufterlektrode.	59
Abbildung 5-22: Zelle 54 nach Testabbruch. Die Lufterlektrode ist vollständig delaminiert (links).	59
Abbildung 5-23: Zelle 55 nach Test. Die Lufterlektrode ist teilweise delaminiert (links).	59
Abbildung 5-24: Zelle 56 nach abgebrochenem Zelltest.	60
Abbildung 5-25: Vergleich der Zelltests von LPNCO18282 (#67) und LNCO282.	61
Abbildung 5-26: Vergleich der Zelltests von LPNCO18282 (#67 und #70) und LNCO282.	62
Abbildung 5-27: Zelle 67 nach Test.	62
Abbildung 5-28: Zelle 70 nach Abschluss der Tests. Durch die gute Haftung der Ni/YSZ-Elektrode am Ni-Netz wurde die Zelle beim Ausbau zerbrochen (rechts).	63
Abbildung 5-29: REM SE- (links) und BSE- (rechts) Aufnahmen eines Querschnitts von Zelle 70.	63
Abbildung 5-30: REM-Aufnahmen der Platinfront in der Lufterlektrode von Zelle 70.	64

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Temperaturprofil zum Kalzinieren.	17
Tabelle 4-2: Theoretische und experimentelle Einwaage der Komponenten zur Synthese von LNCO282_03.....	18
Tabelle 4-3: Theoretische und experimentelle Einwaage der Komponenten zur Synthese von LNCO282_04.....	18
Tabelle 4-4: Theoretische und experimentelle Einwaage der Komponenten zur Synthese von LPNCO18282_01.	19
Tabelle 4-5: Sinterprogramm des Presslings.	20
Tabelle 4-6: Temperaturprogramm zum Einbrennen der Goldkontakte.	21
Tabelle 4-7: EC-Messreihen.	22
Tabelle 4-8: CR-Messreihen.....	23
Tabelle 4-9: Zusammensetzung der LNCO282-Paste.	25
Tabelle 4-10: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC.....	26
Tabelle 4-11: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 2 m% EC.....	28
Tabelle 4-12: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 1 m% EC.....	28
Tabelle 4-13: Zusammensetzung der LPNCO18282-Paste mit $d_{50} = 0,132 \mu\text{m}$ und einem Vehikel mit 3 m% EC + Hypermer.	30
Tabelle 4-14: Sinterprogramm der Zelle 54.	32
Tabelle 4-15: Sinterprogramm der Zelle 55.	33
Tabelle 4-16: Sinterprogramm der Zelle 56.	34
Tabelle 4-17: Sinterprogramm der Zelle 67.	35
Tabelle 4-18: Gaszusammensetzung für die NiO-Reduktion [34].	37
Tabelle 4-19: Zusammensetzung der Inputgasgemische im SOEC-Betrieb [34].....	37
Tabelle 5-1: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für LNCO282.	42
Tabelle 5-2: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für den OH-frei behandelten LNCO282- Barren.	44
Tabelle 5-3: Aktivierungsenergien E_a von D_{chem} für LNCO282.	47
Tabelle 5-4: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für LPNCO18282.....	51
Tabelle 5-5: Aktivierungsenergien E_a von D_{chem} für LPNCO18282.....	52
Tabelle 5-6: Aktivierungsenergien E_a von k_{chem} für LNCO282 und LPNCO18282.	54
Tabelle 5-7: Aktivierungsenergien E_a von D_{chem} für LNCO282 und LPNCO18282.....	56