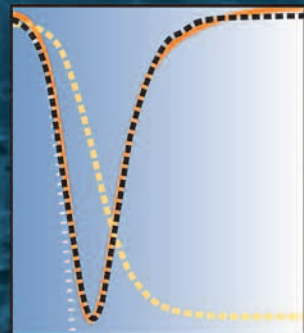
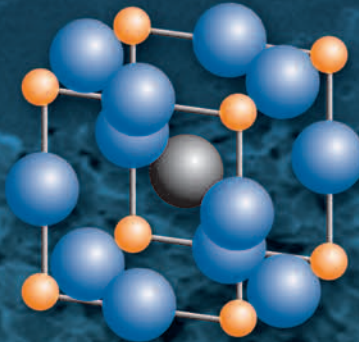
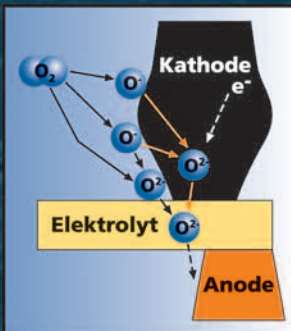


Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt-haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Andreas Mai



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
Institut 1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren

Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt- haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Andreas Mai

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 31

ISSN 1433-5522

ISBN 3-89336-356-4

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: Zentralbibliothek
 D-52425 Jülich
 Telefon (02461) 615368 · Telefax (02461) 61-6103
 e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2004

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 31

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2004)

ISSN 1433-5522
ISBN 3-89336-356-4

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) ist ein hocheffizienter Energiewandler zur Stromgewinnung aus chemischer Energie. Die wesentlichen Entwicklungsziele für SOFCs sind Kostenreduktion und Erhöhung der Langzeitstabilität. Dafür sind neue Kathodenwerkstoffe notwendig, die höhere Leistungsdichten bei abgesenkten Betriebstemperaturen möglich machen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten charakterisiert und auf ihre Eignung als SOFC-Kathode im Vergleich zu den zur Zeit verwendeten manganbasierten Perowskiten untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Charakterisierung der katalytischen Aktivität dieser Werkstoffe für die Sauerstoffadsorption und die Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften.

Zur Untersuchung des Sauerstoffadsorptionsverhaltens wurde nicht nur das in der Katalysatorcharakterisierung etablierte Verfahren der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR), sondern auch erstmals die temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) an zuvor partiell reduzierten Perowskiten eingesetzt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere die TPO dazu eignet, die Sauerstofffehlstellenkonzentration der Perowskite zu bestimmen, die im Zusammenhang mit den elektrochemischen Eigenschaften der Materialien steht. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es mit diesem Verfahren möglich ist, die Aktivierungsenergie der Sauerstoffadsorption aus den gemessenen Daten zu ermitteln. Der präparative und apparative Aufwand ist dabei weit kleiner als bei anderen Messverfahren, da die Werkstoffe in Pulverform verwendet werden können.

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften wurden planare, anodengestützte SOFCs verwendet. Bei der Herstellung der Kathoden wurde darauf geachtet, dass durch Variation der Sintertemperaturen, alle Kathoden eine elektronenmikroskopisch ähnliche Mikrostruktur aufwiesen. Mit den untersuchten $\text{La}_{1-x-z}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perowskiten konnten weit höhere Stromdichten als mit den bisher üblichen manganbasierten Materialien erzielt werden. Eine geringe A-Platz-Unterstöchiometrie und ein hoher Strontiumanteil stellten sich dabei als besonders positiv für eine hohe Leistungsdichte heraus. Die mit diesen Kathoden gemessenen Stromdichten sind bei 800 °C und 0,7 V mit 1,76 A/cm² fast doppelt so hoch wie die von Zellen mit LSM/YSZ-Kathoden. Bei tieferen Temperaturen von 700 °C und 650 °C erreichten die neuen Kathoden fast den dreifachen Wert der LSM/YSZ-Zellen. Die erzielte Leistungsdichte von 1,0 W/cm² bei 750 °C ist auch im Vergleich zu den von anderen Arbeitsgruppen bei ähnlichen Bedingungen erzielten Leistungsdichten ein Spitzenwert. Langzeittests an Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden haben gezeigt, dass ein Betrieb dieser Zellen über mehr als 5000 h möglich ist.

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are highly efficient electrochemical energy converters. The main current issues in SOFC development are lowering the costs and increasing long-term stability. New cathode materials are therefore needed to increase power densities particularly at reduced temperatures.

The aim of this work was to characterise iron- and cobalt-containing perovskites and to evaluate the applicability of these materials as SOFC cathodes in comparison to state-of-the-art manganese-based perovskites. The main focus was on the characterisation of the catalytic activity for oxygen adsorption of the materials and on the determination of their electrochemical properties.

The examination of the oxygen adsorption properties was not only carried out by the established method of temperature-programmed reduction (TPR), but for the first time also by temperature-programmed oxidation (TPO) of previously partially reduced perovskites. It was found that especially TPO is suitable to determine the concentration of oxygen defects in the perovskites, these defects being associated with the materials' electrochemical properties. By analysing the measured TPO data, the activation energy for oxygen adsorption could be determined. In comparison to other experimental methods, the preparative and instrumental effort is less extensive, because the materials can be used in powder form.

The electrochemical properties of the materials were investigated on planar anode-supported SOFCs. The sintering temperatures of the cathodes were adapted for each of the materials to obtain similar microstructures. In comparison to the SOFCs with state-of-the-art manganese-based cathodes, SOFCs with $\text{La}_{1-x-z}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ cathodes achieved much higher current densities. A small A-site substoichiometry and a high strontium content had a particularly positive effect on cell performance. The measured current densities of cells with these cathodes were as high as 1.76 A/cm² at 800 °C and 0.7 V, which is about twice the current density of cells with LSM/YSZ cathodes. At temperatures of 700 °C and below, cells with the new cathodes achieved current densities that were nearly three times as high as for the LSM/YSZ cells. The achieved power density of 1.0 W/cm² at 750 °C is an outstanding value in comparison to other working groups. Endurance tests of SOFCs with $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes have shown that it is possible to operate the cells for more than 5000 h.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Brennstoffzellen	3
2.1.1	Vergleich mit konventionellen Kraftwerken	3
2.1.2	Brennstoffzellentypen	5
2.2	Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)	7
2.2.1	Funktionsweise	7
2.2.2	Aufbauvarianten	8
2.3	Elektrolyt	11
2.4	Anode und Substrat	13
2.5	Kathode	14
2.5.1	Kristallstruktur der Perowskite	15
2.5.2	Elektronische Leitfähigkeit	16
2.5.3	Kompatibilität und Stabilität	17
2.5.4	Katalytische Aktivität und ionische Leitfähigkeit	18
2.6	Defektchemie der Kathodenmaterialien	19
2.6.1	Elektronische Leitung	19
2.6.2	Sauerstoffstöchiometrie	20
2.6.3	Theorie der Stöchiometrieänderung, Kinetik, Ionenleitung	23
2.6.4	Prozesse an der Kathode	25
3	Experimentelle Methoden	28
3.1	Pulversynthese	28
3.1.1	Sprühtrocknungsverfahren	28
3.1.2	Citrat-Komplexierungsmethode	28
3.2	Chemische Analyse	29
3.3	Röntgendiffraktometrie	29
3.4	Bestimmung der inneren Oberfläche (BET-Messung)	29
3.5	Dilatometrie	30
3.6	Charakterisierung der Sauerstoffstöchiometrieänderung	30
3.6.1	Aufbau der Messapparatur	31
3.6.2	Durchgeführte Experimente	33
3.6.3	Ermittlung der Sauerstoffstöchiometrieänderung	34
3.6.4	Bestimmung der Aktivierungsenergie bei Oberflächenadsorption	34
3.6.5	Übertragbarkeit auf Prozesse bei Perowskiten	36
3.7	Herstellung von Einzelzellen	38

3.7.1	Substratherstellung.....	38
3.7.2	Herstellung von Anodenfunktionsschicht und Elektrolyt.....	39
3.7.3	Kathodenherstellung	40
3.8	Elektrochemische Charakterisierung	41
3.9	Charakterisierung von Mikrostruktur und Elementverteilung	42
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Pulvercharakterisierung.....	43
4.1.1	Chemische Analyse.....	43
4.1.2	Röntgendiffraktometrie.....	44
4.1.3	Pulvermorphologie.....	46
4.1.4	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	48
4.1.5	Diskussion des Abschnitts 4.1	50
4.2	Charakterisierung der Messmethoden TPR und TPO	50
4.2.1	Sauerstoffabgabe (TPR) von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	51
4.2.2	Sauerstoffaufnahme (TPO) von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	53
4.2.3	Diskussion der vorhergehenden Abschnitte.....	61
4.3	Sauerstoffstöchiometrieänderung bei verschiedenen Materialien	63
4.3.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$	64
4.3.2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$	64
4.3.3	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	66
4.3.4	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	67
4.3.5	$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	68
4.3.6	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	70
4.3.7	Diskussion der vorhergehenden Abschnitte.....	71
4.4	Herstellung und Charakterisierung von Einzelzellen.....	72
4.4.1	Sinterverhalten	72
4.4.2	Materialprobleme beim Sintern	74
4.4.3	Einfluss der Sintertemperatur auf die Zelleistung	77
4.4.4	Einfluss der Herstellungsparameter der CGO-Zwischenschicht	78
4.4.5	Zusammensetzung des Kathodenmaterials	81
4.4.6	Langzeitstabilität.....	84
4.4.7	Shortstacktest	85
4.4.8	Diskussion der vorhergehenden Abschnitte.....	86
4.5	Zusammenfassende Diskussion	87
5	Zusammenfassung	89
6	Literatur	92
7	Anhang	98

1 Einleitung und Zielsetzung

Nach der Studie des „Intergovernmental Panel on Climate Change“ der UNO [IPCC] gilt es inzwischen als erwiesen, dass sich die durchschnittliche Temperatur auf der Erdoberfläche seit Beginn der Industrialisierung um ca. 0,6 °C erhöht hat. Diese Erwärmung ist zumindest teilweise auf anthropogene Gasemissionen und dem damit verbundenen Treibhauseffekt zurückzuführen. Eine bedeutende Rolle unter den Treibhausgasen spielt das beim Verbrennen fossiler Brennstoffe entstehende Kohlendioxid. Der CO₂-Anteil in der Atmosphäre ist seit 1750 um 31 % gestiegen [IPCC]. Die Kohlendioxidemissionen können unter anderem dadurch reduziert werden, dass fossile Brennstoffe effizienter genutzt oder durch regenerative Energiequellen ersetzt werden. Hierbei könnten Brennstoffzellen eine Schlüsseltechnologie für hocheffiziente Energiewandler fossiler Brennstoffe sein, aber auch die Rolle einer Brückentechnologie für eine solare Wasserstoffwirtschaft in ferner Zukunft spielen [BMU]. Ein Anwendungsgebiet von Brennstoffzellen ist der Bereich der dezentralen Energieversorgung mit Blockheizkraftwerken, in denen nicht nur der gewonnene Strom sondern auch die Wärme genutzt wird. Für diesen Anwendungsbereich eignen sich im Besonderen oxidkeramische Brennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), da sich in diesen dank hoher Prozesstemperaturen (700 - 1000 °C) Erdgas ohne aufwändige Vorreformierung als Prozessgas verwenden lässt.

Die wesentlichen Probleme für die Marktreife von Kraftwerken auf der Basis von SOFCs sind hohe Investitionskosten und eine nicht demonstrierte bzw. nicht ausreichende Langzeitstabilität. Zur Lösung dieser Probleme ist zum Einen wichtig, die Prozesstemperaturen auf 700 - 750 °C zu senken, um die Degradation von Systemkomponenten wie z. B. Zellgehäusen zu vermindern und den Einsatz günstigerer ferritischer Stähle statt teurerer Hochtemperaturlegierungen für Gehäuse und Gasleitungen möglich zu machen. Zum Anderen sollte die Leistungsfähigkeit der SOFCs erhöht werden, um die leistungsbezogenen Kosten zu senken. Sowohl für die Absenkung der Betriebstemperatur als auch für eine höhere Leistungsdichte sind leistungsfähigere Kathodenmaterialien von besonderer Bedeutung, da die Gesamtleistung der Brennstoffzelle insbesondere bei abgesenkten Betriebstemperaturen durch die Kathodenprozesse bestimmt wird.

Als Standardkathodenmaterial für SOFCs wird im Allgemeinen ein Strontium-substituiertes Lanthan-Mangan-Oxid (am Forschungszentrum Jülich: La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_{3-δ}, LSM), das in einer Perowskitstruktur kristallisiert, verwendet. Es ist aus der Literatur bekannt, dass eisen- und insbesondere kobalthaltige Perowskite besonders bei niedrigen Temperaturen elektrochemische Eigenschaften besitzen, die auf eine höhere Leistungsfähigkeit gegenüber den manganbasierten Verbindungen hinweisen. Dem Einsatz dieser Materialien widersprachen jedoch bisher Eigenschaften wie ein mit den restlichen Zellkomponenten nicht kompatibler thermischer Ausdehnungskoeffizient und die Bildung isolierender Fremdphasen mit dem Elektro-

lytmaterial unter Herstellungsbedingungen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb damit, eisen- und kobalthaltige Perowskite hinsichtlich ihrer Eignung als SOFC-Kathode zu charakterisieren. Außerdem soll gezeigt werden, ob durch geeignete Materialauswahl und angepasste Herstellungsverfahren eine Verwendung dieser Perowskite als Kathoden für die SOFC möglich ist und ob dadurch deutlich höhere Leistungsdichten auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 650 – 750 °C realisiert werden können. Es erschien dabei insbesondere wichtig, die Leistungsfähigkeit der Materialien an anwendungsnahen Proben und unter vergleichbaren Bedingungen, die dem Einsatz in Brennstoffzellenstapeln entsprechen, zu zeigen. Dabei wird auch auf die Aspekte der Langzeitstabilität und den Einsatz in Brennstoffzellenstapeln eingegangen.

Die wichtigste Eigenschaft für leistungsfähige Kathodenwerkstoffe ist eine hohe elektrokatalytische Aktivität für Oberflächenprozesse wie Sauerstoffreduktion und Sauerstoffadsorption. Da die Herstellung von kompletten Einzelzellen jedoch relativ aufwändig ist, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die aus der Katalysatorcharakterisierung bekannten Verfahren der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) und Oxidation (TPO) für eine Charakterisierung der Oberflächenprozesse bei den Kathodenwerkstoffen anzupassen und festzustellen, inwieweit die hierbei gewonnenen Ergebnisse einen Rückschluss auf die Leistungsfähigkeit der Materialien zulassen. Die Etablierung eines solchen Verfahren erscheint insbesondere deshalb wichtig, weil eine Charakterisierung der Oberflächenprozesse bei Kathodenmaterialien bisher mit einem hohen präparativen und apparativen Aufwand verbunden war.

Im ersten Teil der experimentellen Arbeiten (Kapitel 4.1) werden zur Charakterisierung der Werkstoffe die etablierten Verfahren der Röntgendiffraktometrie, der Dilatometrie und Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Im zweiten und dritten Teil (Kapitel 4.2 und 4.3) werden TPR und TPO als Messverfahren zur Beurteilung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Materialien charakterisiert. Dabei werden die Verfahren zum einen verwendet, um die Sauerstofffehlstellenkonzentration der Materialien unter Betriebsbedingungen zu bestimmen. Zum anderen wird eine Methode entwickelt, mit der man aus der Sauerstoffwiederaufnahme der reduzierten Materialien auf die Aktivierungsenergie des Oberflächenaustausches schließen kann. Kapitel 4.2 befasst sich dabei mit der Charakterisierung der Messmethoden und Kapitel 4.3 mit vergleichenden Messungen an verschiedenen Werkstoffen. Der vierte Teil (Kapitel 4.4) befasst sich mit der Herstellung von SOFC-Kathoden aus den untersuchten Materialien und der elektrochemischen Charakterisierung dieser SOFCs. Hierbei wird für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Herstellungsprozess für jedes Material angepasst, um Einflüsse der Kathodenmikrostruktur auf die Zelleistung zu minimieren und so den reinen Materialeinfluss sichtbar zu machen. Außerdem wird der Einsatz einer zusätzlichen Schicht zwischen Kathode und Elektrolyt zur Verhinderung der Fremdphasenbildung etabliert. Die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Kathoden wird anhand von Einzelzelltests, Langzeitversuchen und Stacktests gezeigt.

2 Grundlagen

2.1 Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, mit dem sich ohne Verbrennung chemische in elektrische Energie – ähnlich einer Batterie – umwandeln lässt. Ursprünglich geht die Brennstoffzellenentwicklung auf Sir William R. Grove zurück, der 1842 das Prinzip einer galvanischen Gasbatterie veröffentlichte [Gro42] (s. Abb. 2.1), mit der sich aus Wasserstoff und Sauerstoff über eine sogenannte „kalte Verbrennung“ Elektrizität erzeugen lässt.

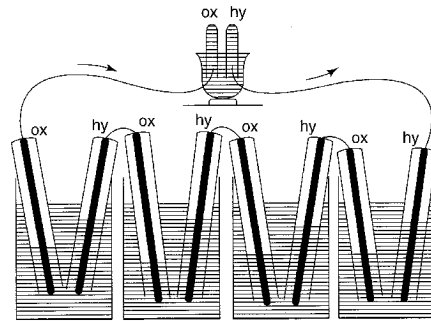


Abb. 2.1: Groves Gasbatterie (1842), nach [Gro42].

Inzwischen wurden verschiedene Brennstoffzellentypen entwickelt, der grundsätzliche Aufbau und die Funktionsweise sind jedoch bei allen gleich: Sie bestehen aus einer Sauerstoffelektrode (Kathode), einem ionenleitenden Elektrolyten und einer Brenngaselektrode (Anode). Beim Betrieb der Brennstoffzelle bewegen sich Ionen aufgrund einer Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Gasräumen durch den elektrisch isolierenden Elektrolyten. Als Folge entsteht eine elektrische Spannung, die einen externen Stromkreis antreiben kann. Auf die genaue Funktionsweise wird in Kapitel 2.2 detaillierter anhand der Prozesse bei der Hochtemperatur-Brennstoffzelle eingegangen.

2.1.1 Vergleich mit konventionellen Kraftwerken

In Brennstoffzellen wird die chemische Energie von Brennstoffen (z.B. Wasserstoff, Erdgas) direkt in Elektrizität umgewandelt. Daraus ergeben sich die wesentlichen Vorteile der Brennstoffzellen gegenüber herkömmlichen Kraftwerken: Ein hoher elektrischer Wirkungsgrad und geringe Schadstoffemissionen.

Bei herkömmlichen Kraftwerken (z.B. Verbrennungsmotor, Gasturbine) wird die chemische Energie zunächst durch Verbrennen in thermische Energie bzw. Wärme und anschließend in mechanische bzw. elektrische Energie umgewandelt. Das Verhältnis zwischen der erzeugten und der investierten Energie, der Wirkungsgrad, ist hierbei theoretisch begrenzt: Aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ist der maximale Wirkungsgrad der des reversiblen Carnot-Prozesses

$$\eta = 1 - \frac{T_k}{T_h} \quad (2.1)$$

wobei T_k die Temperatur des kalten und T_h die Temperatur des heißen Mediums ist.

Bei konstantem T_k (Raumtemperatur) ist der Wirkungsgrad also umso höher, je höher die Verbrennungstemperatur des Brennstoffs ist. Für $T_h = 1100\text{ °C}$ ergibt sich damit ein maximaler Wirkungsgrad von 78 %. Die Wirkungsgrade realer Kraftwerke liegen weit niedriger: Moderne, aufwändige Gaskraftwerke haben einen maximalen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 60 %, während Kleinkraftwerke, insbesondere im Teillastbetrieb, oft nur einen Wirkungsgrad von 30 % erreichen.

Durch die direkte Energieumwandlung ist bei Brennstoffzellen der Wirkungsgrad nur dadurch begrenzt, dass ein Teil der Energie eine Entropieänderung ΔS verursacht. Der Wirkungsgrad ist damit der Quotient aus freier (Gibbscher) Enthalpie ΔG und freiwerdender Enthalpie ΔH

$$\eta = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.2)$$

mit ΔG = Freie Enthalpie, ΔS = Entropieänderung, ΔH = Enthalpieänderung, T = Temperatur. Der theoretische elektrische Wirkungsgrad kann damit je nach Brenngas bis zu 100 % betragen, ist bei realen Systemen aber auch hier niedriger. So reduzieren beispielsweise Ohmsche Verluste, unvollständige Brenngasnutzung und Verluste der anderen Systemkomponenten die nutzbare Energie und damit den Systemwirkungsgrad. Für eine genauere Betrachtung siehe z.B. [Min95] und [Vie03]. Bei Brennstoffzellen ist der reale Wirkungsgrad im Allgemeinen auch bei Kleinanlagen und im Teillastbetrieb relativ hoch, weshalb sie insbesondere für eine dezentrale Energieversorgung geeignet erscheinen. Abb. 2.2 zeigt zusammenfassend die Wirkungsgrade verschiedener konventioneller und Brennstoffzellen-Systeme.

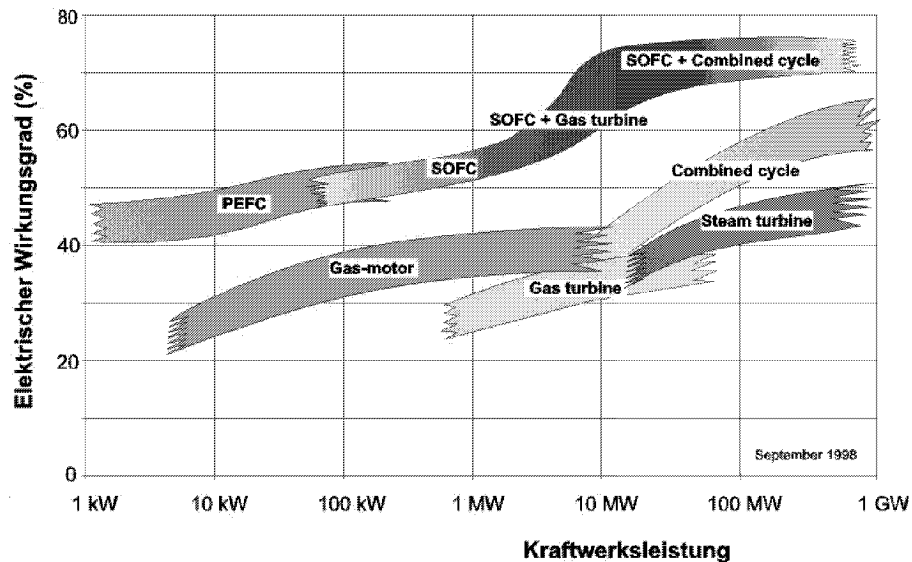


Abb. 2.2: Elektrische Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerkssysteme (Quelle: Siemens).

Der höhere Wirkungsgrad bewirkt bei Verwendung von fossilen Brennstoffen eine geringere Emission des Treibhausgases CO_2 , während bei Verwendung von Wasserstoff kein CO_2

erzeugt wird. Heutzutage wird Wasserstoff jedoch noch aus Kohlenwasserstoffen gewonnen, deshalb entsteht beim Herstellungsprozess CO_2 . Auch die Emission von Luftschadstoffen wie NO_x sind bei Brennstoffzellensystemen deutlich niedriger als bei konventionellen Kraftwerken.

Auf dem Markt können sich Brennstoffzellensysteme jedoch zur Zeit noch nicht durchsetzen, weil die Investitionskosten noch zu hoch sind und Langzeitstabilität sowie Zuverlässigkeit bei den verschiedenen Systemen noch nicht bzw. noch nicht ausreichend demonstriert sind. Als Kostenziel für konkurrenzfähige Kraftwerke auf der Basis von keramischen Brennstoffzellen wird im Allgemeinen ein leistungsbezogener Systempreis von 250 [Stö03, Hui01, Bes01] bis 500 $\text{US\$}/\text{kW}_{\text{el}}$ [Lip03, Joc03] genannt. Hochrechnungen, die eine Kostenreduktion aufgrund von Serienproduktion der Komponenten miteinbeziehen, gehen bei den derzeitig realisierten Systemen von Kosten aus, die noch um eine Größenordnung über dem oben genannten Kostenziel liegen. Als Ziel für die Lebensdauer werden 50000 h für stationäre und 5000 h für mobile Anwendungen genannt [Lip03].

2.1.2 Brennstoffzellentypen

Die verschiedenen Brennstoffzellentypen lassen sich nach Betriebstemperatur und Elektrolytmaterial in verschiedene Klassen einteilen, wie dies in Abb. 2.3 gezeigt ist.

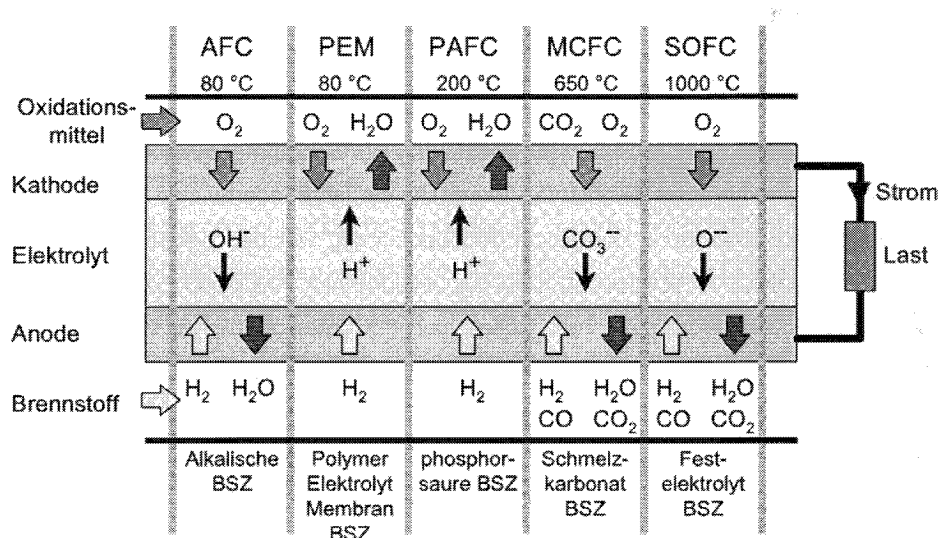


Abb. 2.3: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen, nach [Led95].

Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Bei der AFC (Alcaline Fuel Cell) wird Kalilauge als Elektrolyt verwendet. Da diese mit CO_2 zu Karbonat reagiert, müssen hochreine Gase eingesetzt werden. Dies führt trotz des hohen

elektrischen Wirkungsgrades von 50 – 70 % zu hohen Betriebskosten, weshalb die AFC fast nur für die Stromerzeugung in der Raumfahrt (z.B. Apollo-Mission) verwendet wird.

Polymermembran-Brennstoffzelle (PEM)

Die PEM (Proton Exchange Membrane) besteht aus einer protonenleitenden Kunststoffmembran und edelmetallhaltigen Elektroden. Die niedrige Betriebstemperatur von 80 °C, die Unempfindlichkeit gegenüber Erschütterungen und der hohe elektrische Wirkungsgrad von 50 – 60 % machen diesen Typ attraktiv für die Kraftfahrzeugindustrie. Problematisch ist jedoch die Unverträglichkeit gegenüber CO, was eine aufwändige Brenngasreinigung notwendig macht. Eine Abwandlung der PEM stellt die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) dar, in der Methanol ohne Vorreformierung als Brennstoff verwendet wird. Erste Fahrzeuge mit PEM oder DMFC wurden bereits getestet, die Herstellungskosten sind jedoch im Vergleich zu Verbrennungsmotoren leider noch zu hoch.

Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)

In der PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) wird Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet. Die Betriebstemperatur liegt bei 200 °C, der elektrische Systemwirkungsgrad ist mit 40 % relativ niedrig. Sie wird zur Zeit versuchsweise in Blockheizkraftwerken der Firma ONSI eingesetzt.

Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)

Der Elektrolyt der MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) besteht aus einer Karbonatschmelze, einem Eutektikum aus Li_2CO_3 und K_2CO_3 . Diese Schmelze ist bei der Betriebstemperatur von ca. 650 °C hochkorrosiv für die restlichen Bauteile, was die Lebensdauer dieser Systeme reduziert. Der elektrische Wirkungsgrad liegt bei etwa 50 – 65 %. Kraftwerke mit bis zu 2 MW Leistung werden von den Firmen Energy-Research in den USA und MTU in Friedrichshafen hergestellt.

Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Der Elektrolyt der SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) besteht aus einer ionenleitenden Keramik. Die Betriebstemperaturen liegen bei 700 – 1000 °C. MCFC und SOFC werden daher auch als Hochtemperatur-Brennstoffzellen bezeichnet. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen sind SOFCs unempfindlich gegenüber CO – dieses dient sogar als Brenngas – und können Kohlenwasserstoffe wie Methan direkt als Brenngas verwenden. Auf die Technik und die Anwendungen dieses Brennstoffzellen-Typs wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen werden.

Eine allgemeine Einführung zu Brennstoffzellen findet sich z.B. in [Led95].

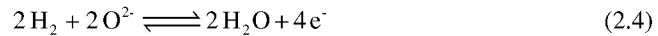
2.2 Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

2.2.1 Funktionsweise

Der schematische Aufbau einer planaren SOFC ist in Abb. 2.4 gezeigt. Zentrales Bauteil ist der gasdichte und elektrisch isolierende, aber Sauerstoffionen leitende Elektrolyt. An ihn grenzen die beiden elektronenleitenden, porösen Elektroden. Die Anode wird von einem Brenngas, z.B. Wasserstoff oder Methan durchströmt, während auf der Kathodenseite Luft zugeführt wird. Hierdurch entsteht ein Sauerstoff-Partialdruckgefälle, welches die treibende Kraft für die ablaufenden elektrochemischen Prozesse ist: Sauerstoffmoleküle adsorbieren auf die Kathodenoberfläche, dissoziieren dort und werden zu O^{2-} Ionen reduziert:



Die Sauerstoffionen gelangen nun durch den Elektrolyten auf die Anodenseite. Dort findet die exotherme Oxidation des Wasserstoffs zu Wasser statt:



Die Elektronen laden die Anode negativ gegenüber der Kathode auf. Diese Spannung kann zum Betreiben eines externen Stromkreises verwendet werden, durch den die Elektronen wieder zur Kathodenseite gelangen.

Die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle ist demnach:

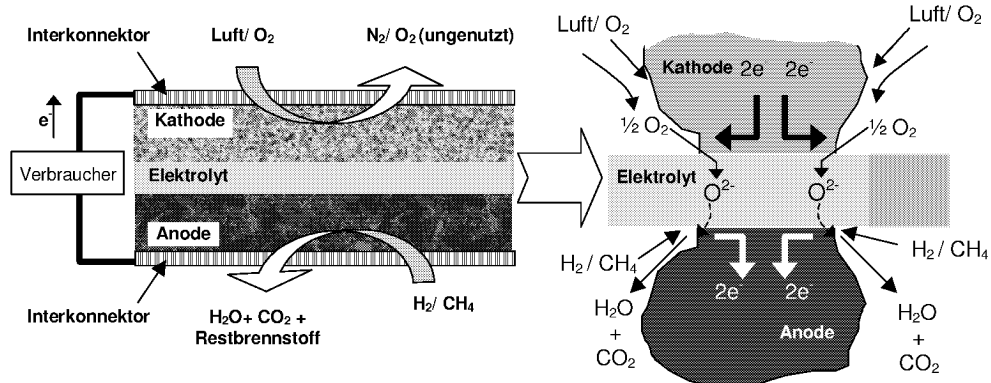


Abb. 2.4: Schematische Darstellung einer planaren SOFC und deren Elektrodenreaktionen, [Ahm00].

Die Reaktionen laufen an den Elektroden im Allgemeinen (d.h. so lange diese keine Ionenleiter sind, s. dazu Kapitel 2.5.4) an den „Drei-Phasen-Grenzen“ ab. Dies sind die Berührungspunkte, an denen Gasphase, Elektrolyt (Ionenleiter) und Elektrode (Elektronenleiter) zusammentreffen. Für eine hohe Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle sollte die Drei-Phasen-Grenze möglichst groß sein, was durch eine geeignete Mikrostruktur erreicht werden kann.

Die offene Zellspannung in der Brennstoffzelle ergibt sich nach Nernst aus den Sauerstoffpartialdrücken auf den beiden Seiten:

$$E_0 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p(\text{O}_2)_{\text{Kathode}}}{p(\text{O}_2)_{\text{Anode}}} \quad (2.6)$$

mit R = Allgemeine Gaskonstante, z = Zahl der überführten Elektronen (für O_2 ist $z = 4$), F = Faraday-Konstante, $p(\text{O}_2)$ = Sauerstoffpartialdruck an der jeweiligen Elektrode.

Sie liegt unter den üblichen Betriebsbedingungen (z. B. $T = 800^\circ\text{C}$; $p(\text{O}_2)_{\text{Kathode}} = 0,2 \text{ bar}$; $p(\text{O}_2)_{\text{Anode}} = 10^{-21} \text{ bar}$) bei ca. 1,1 V.

Die typische Kennlinie einer Brennstoffzelle sieht unter Berücksichtigung der verschiedenen Verluste wie in Abb. 2.5 gezeigt aus. Theoretisch lässt sich demnach aus der Kennlinie ablesen, wie hoch die Ohmschen Verluste sind, bei welchem Stromfluss der Gasfluss unzureichend wird und anhand der Aktivierungsüberspannung, wie gut die katalytische Aktivität der Elektroden ist.

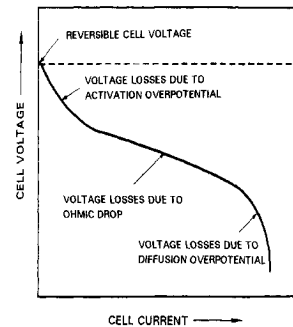


Abb. 2.5: Typischer Verlauf der Kennlinie einer Brennstoffzelle, nach [Min95].

2.2.2 Aufbauvarianten

SOFCs sind zu Brennstoffzellenstapeln (engl. Stacks) zusammengefasst, um höhere Spannungen und höhere Leistungen zu ermöglichen. Als Aufbauvarianten werden heutzutage hauptsächlich zwei Konzepte verfolgt: Der *tubulare* Aufbau, wie in Abb. 2.6 gezeigt und der *planare*, wie in Abb. 2.7 gezeigt.

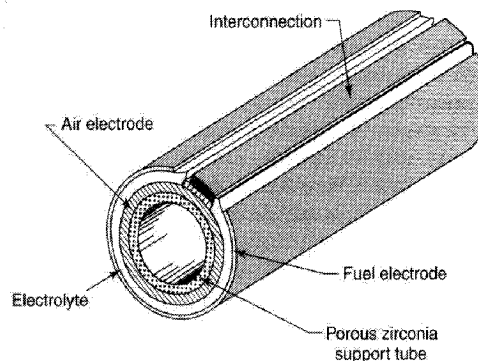


Abb. 2.6: Aufbau einer tubularen SOFC, nach [Sin93].

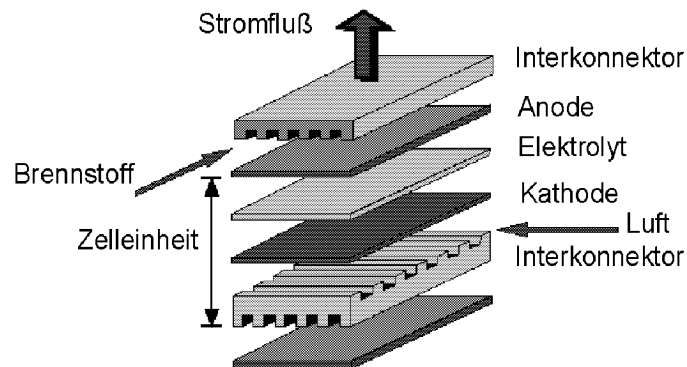


Abb. 2.7: Aufbau einer planaren SOFC.

Der tubulare Aufbau wird vor allem von der Firma Siemens-Westinghouse verfolgt. Ein Vorteil dieses Konzepts ist, dass keine Dichtungen im Hochtemperaturbereich liegen, was den Aufbau deutlich vereinfacht. Nachteilig wirken sich jedoch die langen Wege für Strom und Gas durch die Zelle aus, da dies zu verminderten Leistungsdichten und höheren Ohmschen Verlusten führt. Dieses System ist das zur Zeit am weitesten Fortgeschrittene: Es wurden Kraftwerke mit bis zu 200 kW elektrischer Leistung über 20.000 h getestet. Die elektrischen Systemwirkungsgrade dieser Systeme lagen bei bis zu 53 % [Siem].

Beim planaren Aufbau können durch die kürzeren Transportwege wesentlich höhere Leistungsdichten erreicht werden. Ein weiterer Vorteil ist der einfachere Aufbau der Zellen, was den Einsatz großtechnisch nutzbarer Fertigungstechniken wie z.B. Foliengießen und Siebdruck möglich macht. Nachteilig sind die bei diesem Konzept notwendigen Dichtungen im Hochtemperaturbereich. Das Konzept wird zur Zeit vor allem von Forschungsinstituten (u.a. Forschungszentrum Jülich) und der Firma Sulzer Hexis verfolgt. Tragendes Element ist hierbei entweder der Elektrolyt oder ein Anodensubstrat.

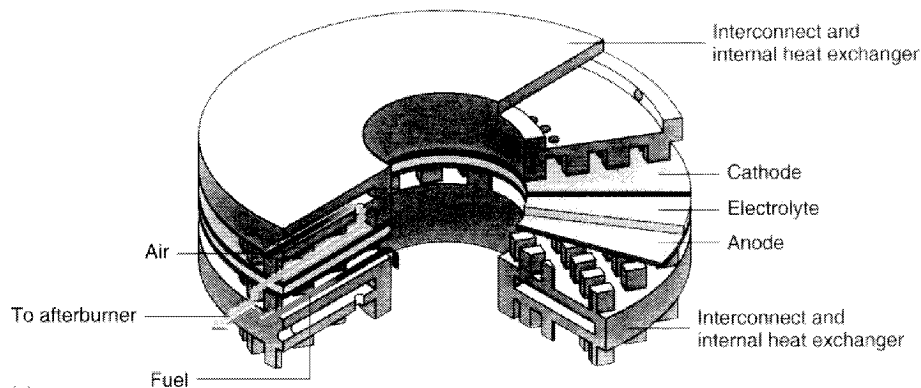


Abb. 2.8: Aufbau des Sulzer HEXIS Systems, nach [Die99].

Abb. 2.8 zeigt den Aufbau des Sulzer HEXIS Systems. Diese elektrolytgestützte SOFC zeichnet sich durch eine runde Geometrie aus. Das Brenngas wird dabei durch das zentrale Loch zugeführt, die Luft von außen. Der ungenutzte Teil des Brenngases wird im Außenraum verbrannt, d.h. die beiden Gasräume sind nicht vollständig voneinander getrennt. Sulzer HEXIS hat bereits eine Vorserie von ca. 50 Kleinstkraftwerken mit Stacks dieser Bauart zur Strom- und Wärmeversorgung von Privathaushalten hergestellt. Sie liefern ca. 1 kW elektrische und 2,5 kW thermische Leistung bei einer Betriebstemperatur von 950 – 1000 °C, wobei ein Nachbrenner zusätzliche Wärme liefert. Die Geräte haben einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 30 % und einen Gesamtwirkungsgrad von ca. 85 %. Wesentliche Probleme für eine breite Markteinführung sind die hohen Kosten und eine ausreichende Lebensdauer der Brennstoffzellenstapel [Hexis].

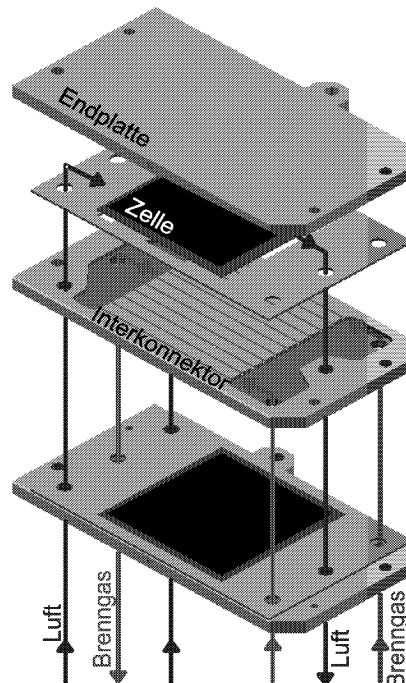


Abb. 2.9: Stackaufbau des Forschungszentrum Jülich.

In Abb. 2.9 ist der am Forschungszentrum Jülich verfolgte Stackaufbau zu sehen. Auch hier sind die Zellen planar, im Gegensatz zum HEXIS Konzept sind die Zellen quadratisch und ein Anodensubstrat ist die tragende Einheit der Zellen. Abb. 2.10 zeigt den Aufbau solch einer anodengestützten Zelle. Dieses anodengestützte Konzept besitzt folgende Vorteile:

- Der Elektrolyt kann sehr dünn sein (5 – 10 µm). Dies reduziert den Widerstand des Elektrolyten und ermöglicht so hohe Leistungsdichten bei niedrigen Betriebstemperaturen von 700-800 °C. Durch die abgesenkten Temperaturen ist der Einsatz ferritischer Stähle statt teurer Hochtemperaturlegierungen für das Stackgehäuse möglich.

- Durch die hohe mechanische Stabilität des Anodensubstrats ist es möglich, Zellen bis zu einer Größe von 250 x 250 mm² herzustellen, was die spezifischen Produktionskosten senkt.
- Da das Anodenmaterial billiger ist als das Kathodenmaterial, ist das anodengestützte Konzept günstiger als eine kathodengestützte. Dies ist auch hinsichtlich der Reihenfolge der Sinterschritte zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen Kathode und Elektrolyt vorteilhaft.

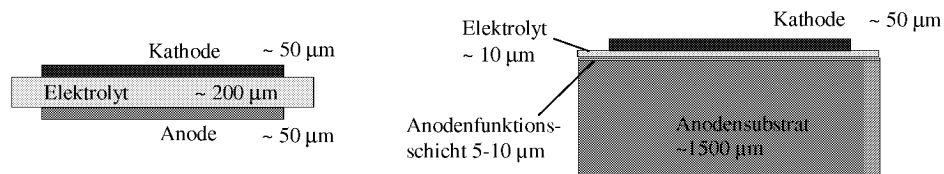


Abb. 2.10: Anodengestütztes Substrat-Konzept des Forschungszentrum Jülich (rechts) im Vergleich zu einer Zelle mit selbsttragendem Elektrolyten, [Sim99].

Die Elektroden sind dabei als zwei Schichten aufgebaut. Jeweils eine dickere Schicht (Anodensubstrat, Kathodenschicht) mit grober Struktur als Stromkollektor und eine dünnere Schicht (Anoden- und Kathodenfunktionsschicht) mit feinerer Struktur als elektrochemisch aktive Schicht. Diese Funktionsschichten vergrößern die Drei-Phasen-Grenzen und damit die Leistungsdichte. Auf die für die Zellen verwendeten Werkstoffe wird in den folgenden Kapiteln eingegangen.

2.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist das entscheidende Bauteil für das Funktionieren der Brennstoffzelle. Er muss dafür folgende Eigenschaften aufweisen [Min95]:

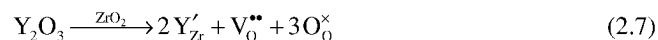
- Hohe Ionenleitfähigkeit, vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit: Für eine hohe Leistungsfähigkeit sollte der Elektrolyt bei Betriebstemperatur einen geringstmöglichen Widerstand für Sauerstoffionen aufweisen. Die Leitfähigkeit für Elektronen muss dabei so gering wie möglich sein, weil sonst ein parasitärer Kurzschlussstrom die Zelleistung vermindert. Dies muss sowohl in anodischer (reduzierender) als auch unter kathodischer (oxidierender) Atmosphäre gegeben sein.
- Gasdichtigkeit: Der Elektrolyt darf keine offene Porosität oder Risse aufweisen.
- Stabilität: Der Elektrolyt muss chemisch und mechanisch stabil in oxidierender (Kathodenseite) und reduzierender (Anodenseite) Atmosphäre sein. Das bedeutet auch, dass er keine Phasenumwandlung zwischen Raum- und Herstellungstemperatur durchlaufen darf, da diese häufig mit Volumenänderungen verbunden sind, aus denen mechanische Spannungen resultieren.
- Kompatibilität: Der Elektrolyt muss chemisch und auch bezüglich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten kompatibel mit den anderen Zellkomponenten sein. Durch die

oben genannten Bedingungen ist die Auswahl allerdings schon so weit eingeschränkt, dass hier meistens Anoden- und Kathodenmaterial dem Elektrolytmaterial angepasst werden. Es gibt nur wenige Materialien, die diese Kriterien erfüllen. In den meisten Fällen wird heutzutage stabilisiertes Zirkoniumoxid (ZrO_2) verwendet. Andere mögliche Ionenleiter sind dotiertes Ceroxid (CeO_2), Lanthangallate ($(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_3$) und Bismuthoxid (Bi_2O_3). Die beiden letztgenannten zeigen zwar eine hohe ionische Leitfähigkeit, haben sich aber unter Betriebsbedingungen als nicht ausreichend stabil [Ahm00,Hob03,Yam03] herausgestellt und werden daher nur noch selten verwendet. Diese Stabilitätsprobleme könnten eventuell durch Mehrschichtsysteme behoben werden [Goo03].

Stabilisiertes Zirkoniumoxid

Stabilisiertes Zirkoniumoxid ist das am häufigsten verwendete Elektrolytmaterial und erfüllt die oben genannten Voraussetzungen. Seine ionenleitenden Eigenschaften wurden von W. Nernst 1899 entdeckt [Ner99] und Schottky schlug 1935 vor, eine Brennstoffzelle mit diesem Elektrolyten herzustellen [Sch35]. Die Funktion einer solchen Zelle wurde erstmals 1937 von Baur und Preis demonstriert [Bau37].

Reines ZrO_2 hat eine geringe Ionenleitfähigkeit und durchläuft mehrere Phasenumwandlungen zwischen Raumtemperatur und seinem Schmelzpunkt (2680°C). Insbesondere die Phasenumwandlungen machen es für eine Verwendung als Elektrolyt ungeeignet, weil diese mit Volumenänderungen verbunden sind. Ersetzt man jedoch einen Teil der Zr^{4+} -Ionen durch di- oder trivalente Ionen, so stabilisiert man die kubische Fluoritstruktur, die sonst nur bei Temperaturen über 2370°C vorliegt. Durch geeignete Substitution bleibt die kubische Form im gesamten Temperaturbereich erhalten. Die häufigsten dafür verwendeten Oxide sind CaO , Y_2O_3 , MgO und Sc_2O_3 , die alle eine hohe Löslichkeit im ZrO_2 besitzen. Durch den Valenzunterschied werden bei der Substitution Sauerstofffehlstellen erzeugt, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Dies lässt sich in Kröger-Vink Notation [Krö56] am Beispiel der Y_2O_3 Substitution folgendermaßen ausdrücken [Min95]



Die Sauerstoffionenleitung findet über die gebildeten Fehlstellen ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) statt und wird daher wesentlich durch das Substitutionsoxid und dessen Konzentration bestimmt. Bei zu hohem Substitutionen sinkt die Ionenleitfähigkeit wieder, da sich Defektpaare bilden, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen [Ike85].

Am häufigsten wird mit 8 mol% Y_2O_3 substituiertes ZrO_2 (8YSZ) verwendet. Es liegt vollständig in der kubischen Phase vor (vollstabilisiertes Zirkonoxid) und besitzt eine relativ hohe ionische Leitfähigkeit (0,03 S/cm bei 800°C [Min95]). Alternativ wird heutzutage teilweise mit 10 mol% Sc_2O_3 stabilisiertes ZrO_2 (10ScSZ) verwendet, da dieses insbesondere bei tiefen Temperaturen eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzt [Min95, Yam03]. Bei Temperaturen über 700°C ist der Elektrolyt noch nicht das leistungslimitierende Element

beim anodengestützten Konzept, daher wird meist 8YSZ verwendet. Verwendet man leistungsfähigere Kathodenwerkstoffe und senkt die Betriebstemperatur auf 700 °C ab, so könnte die Verwendung von 10ScSZ sinnvoll sein, da die höheren Materialkosten bei einer Elektrolytdicke von 10 µm kaum eine Rolle spielen.

Dotiertes Ceroxid

Reines CeO_2 liegt bis zum Schmelzpunkt in kubischer Fluoritstruktur vor, und muss deshalb nicht wie ZrO_2 stabilisiert werden. Die ionische Leitfähigkeit von reinem $\text{CeO}_{2-\delta}$ ist jedoch sehr gering. Diese lässt sich wie beim ZrO_2 durch Substitution mit Ionen einer niedrigeren Valenzzahl deutlich erhöhen. Ein wesentlicher Nachteil von substituiertem CeO_2 ist, dass in reduzierenden Atmosphären ($p(\text{O}_2) \leq 10^{-12}$ bar) unter Sauerstoffabgabe Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert wird. Dies hat eine nicht zu vernachlässigende elektronische Fehlstellenleitung und eine Volumenänderung zur Folge, was das Material insbesondere bei Temperaturen über 600 °C als Elektrolyt unbrauchbar macht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es dennoch als Schutzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt eingesetzt (dort ist $p(\text{O}_2) > 10^{-2}$ bar), um unerwünschte chemische Reaktionen zwischen Kathode und Elektrolyt zu unterbinden (s. Kapitel 4.4.2). Am häufigsten wird CeO_2 , dass mit 20 mol% Gd_2O_3 oder mit Sm_2O_3 substituiert ist, eingesetzt.

2.4 Anode und Substrat

Die Anode und das Anodensubstrat müssen folgende Eigenschaften aufweisen [Min95]:

- Hohe mechanische und chemische Stabilität: Das Anodensubstrat muss für die mechanische Stabilität der Zelle sorgen und muss unter den reduzierenden und wasserdampfhaltigen Bedingungen stabil sein.
- Hohe elektronische Leitfähigkeit.
- Chemische Kompatibilität mit dem Elektrolyten.
- Dem Elektrolyten angepasster thermischer Ausdehnungskoeffizient (TAK).
- Ausreichend offene Porosität: Für ausreichenden Gastransport zum elektrochemisch aktiven Bereich nahe des Elektrolyten, sonst setzt eine Diffusionsüberspannung ein (s. Abb. 2.5).
- Katalytische Aktivität: Die Anode soll eine hohe katalytische Aktivität für die Oxidation des Brenngases haben. Zusätzlich ist eine katalytische Aktivität und Selektivität für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (z.B. CH_4) erwünscht.

Diese Bedingungen werden fast alle durch ein Cermet (*Ceramic-Metal*) aus Nickel und YSZ erfüllt [Min95, Kaw03]. Das in der reduzierenden Atmosphäre als Metall vorliegende Nickel ist dabei für die katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften verantwortlich, während das YSZ zur Anpassung des TAK und zur Stabilisierung des Mikrogefüges gegen Nachsintern beigefügt wird. Das Cermet besitzt jedoch auch Nachteile: Nickel oxidiert bei Betriebs-

temperatur und Sauerstoffpartialdrücken $> 10^{-10}$ bar sehr schnell zu NiO. Dies führt z.B. bei einer Störung in der Brenngaszufuhr zu einer mechanischen Zerstörung der Anode aufgrund der Volumenzunahme während der Oxidation. Zudem kann die Zelle deshalb nicht bis zum Leistungsmaximum bei hohen Stromstärken betrieben werden, weil der hohe anodenseitige Sauerstoffpartialdruck dann auch zum Oxidieren des Nickels führen würde. Außerdem wäre ein preisgünstigeres Material wünschenswert, weil die Materialkosten der SOFC entscheidend durch das dicke Anodensubstrat bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil ist die Tendenz des Nickels zur Agglomeration bei Betriebstemperatur, was zur Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften führt. Als alternative Werkstoffe werden Ni/TiO₂-Cermets [Tie98, Sim99] und Lanthantitanate [Irv00, Can03] untersucht.

Für die SOFCs am Forschungszentrum Jülich wird ein Cermet aus 40 Vol.-% Ni und 60 Vol.-% 8YSZ verwendet. Die Anode ist hierbei als Zweischichtsystem aufgebaut. Das Anodensubstrat besitzt eine grobe Mikrostruktur für eine hohe mechanische Stabilität und hohe Gasdurchlässigkeit, während die Anodenfunktionsschicht nahe des Elektrolyten für eine hohe innere Oberfläche und bessere katalytische Eigenschaften eine feinere Mikrostruktur besitzt.

2.5 Kathode

Die Leistungsfähigkeit der anodengestützten SOFCs mit dem nur ca. 10 µm dicken Elektrolyten ist im Temperaturbereich von 650 – 900 °C vor allem durch die Prozesse an der Kathode bestimmt [Ahm00, Lan00a], was sich insbesondere durch Impedanzspektroskopie-Untersuchungen zeigen lässt [Sah97]. Für eine Leistungssteigerung und den Betrieb der SOFCs bei Temperaturen unter den zur Zeit üblichen 800-1000 °C ist es daher notwendig, neue leistungsfähigere Kathodenmaterialien einzusetzen.

Die wichtigsten Anforderungen an einen Kathodenwerkstoff sind (s. a. [Min95, Kaw03]):

- Hohe elektronische Leitfähigkeit (s. Kapitel 2.5.2).
- Chemische Kompatibilität mit dem Elektrolytwerkstoff sowie chemische und morphologische Stabilität an Luft bei Betriebstemperatur (s. Kapitel 2.5.3).
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient ähnlich wie der des Elektrolyten und des Substrates (s. Kapitel 2.5.3).
- Möglichst hoher Oberflächenaustauschkoeffizient für Sauerstoff, hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffdissoziation und -reduktion (s. Kapitel 2.5.4).
- Für eine hohe Leistungsfähigkeit ist zudem eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen vorteilhaft (s. Kapitel 2.5.4).

Diese Anforderungen werden durch einige Edelmetalle (z.B. Platin) erfüllt, aufgrund der hohen Kosten scheiden diese jedoch aus. Meistens werden heutzutage Oxidkeramiken und insbesondere in perowskitischer Phase vorliegende Oxide (z.B. LaMnO₃, LaFeO₃, LaCoO₃) verwendet, die teilweise sogar bessere Eigenschaften besitzen als die teuren Edelmetalle. Das zur Zeit am häufigsten verwendete Material ist (La,Sr)MnO₃ [Kaw03, Chr03]. Am For-

schungszentrum Jülich wird zur Zeit ein $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) verwendet. Eisen- und kobalthaltige Perowskite wurden in der Literatur schon häufig als Materialien mit besseren elektrochemischen Eigenschaften als die manganhaltigen Verbindungen beschrieben [Ahm00, Els97a, Che94, Ste94], sie sind jedoch problematisch in Hinsicht auf chemische Kompatibilität und thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Auf die genannten Anforderungen und die Eigenschaften der Perowskite wird im Folgenden genauer eingegangen, insbesondere auf die Unterschiede zwischen den üblicherweise verwendeten Manganiten und den im Rahmen der Doktorarbeit behandelten Ferriten und Kobaltiten.

2.5.1 Kristallstruktur der Perowskite

Die verwendeten ABO_3 -Oxide haben als Grundstruktur die in Abb. 2.11 gezeigte, vom Mineral Perowskit CaTiO_3 abgeleitete Kristallstruktur. Der A-Platz ist hierbei meist von Lanthaniden oder Erdalkalimetallen besetzt und weist eine 12-zählige Koordination hinsichtlich der Sauerstoffatome auf. Als B-Platz-Elemente werden meist Nebengruppenmetalle (Mn, Fe, Co) eingesetzt, sie weisen eine 6-zählige Koordination auf. Alternativ kann man die Struktur auch als kubisch-dichteste Packung der A- und O-Ionen beschreiben, in deren O_6 -Oktaederlücken die kleinen B-Ionen angeordnet sind.

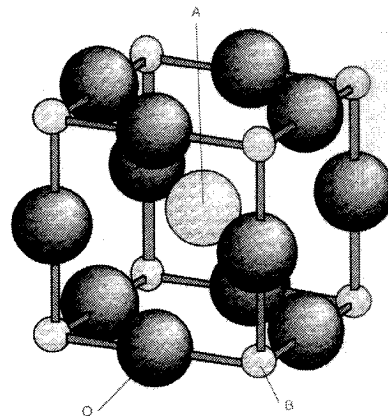


Abb. 2.11: Perowskitstruktur, [Kaw03].

Abhängig von den Ionenradien der A- und B-Platz-Elemente weicht die Struktur von der idealen perowskitischen Struktur ab, es bildet sich je nach Zusammensetzung eine orthorhombisch (Raumgruppe Pbnm) oder rhomboedrisch ($\text{R}\bar{3}\text{C}$) verzerrte bzw. verkippte Kristallstruktur. Ein Übergang zwischen den Kristallstrukturen kann durch Temperaturänderungen, Valenzänderungen der Ionen oder Änderungen der Fehlstellenkonzentration stattfinden. Ein Maß für die Stabilitätsgrenzen einer solchen Verzerrung stellt der Goldschmidtsche Toleranzfaktor t dar, wobei

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.8)$$

ist. r_A, r_B, r_O ist hierbei der Radius der beteiligten Ionen. Bei der idealen Perowskitstruktur ist $t = 1$, perowskitische Verbindungen sind aber noch bis $t \approx 0,75$ stabil.

LaMnO_3 zeigt beispielsweise bei ca. 600°C einen Übergang zwischen der orthorhombischen und der rhomboedrischen Struktur. Verursacht wird dieser Übergang durch Sauerstoffausbau,

dem einhergehenden Valenzwechsel eines Teils der Mn^{3+} zu Mn^{4+} -Ionen und der damit verbundenen Größenänderung der Mn-Ionen [Tof74].

Die verwendeten Perowskite weisen aufgrund der veränderlichen Valenzzahl der Nebengruppenmetalle auf dem B-Platz eine hohe Zahl an Anionen- und Kationenfehlstellen auf, die entscheidend die elektrochemischen Eigenschaften beeinflussen (siehe Kapitel 2.6.3).

2.5.2 Elektronische Leitfähigkeit

Die Kathode muss eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen, da sie im Stromkreis mit der SOFC als Stromquelle einen Serienwiderstand darstellt. Die Elektronen werden im elektrochemisch aktiven Bereich der Kathode nahe des Elektrolyten für die Reduktion des Sauerstoffs zu Sauerstoffionen benötigt. Bei den Betriebstemperaturen von 700 – 1000 °C weisen die verwendeten Perowskite in der Regel Leitfähigkeiten von 10 – 1000 S/cm auf, bei LSM ist $\sigma_{\text{el}}(700\text{ °C}) = 224\text{ S/cm}$ [Ahm00].

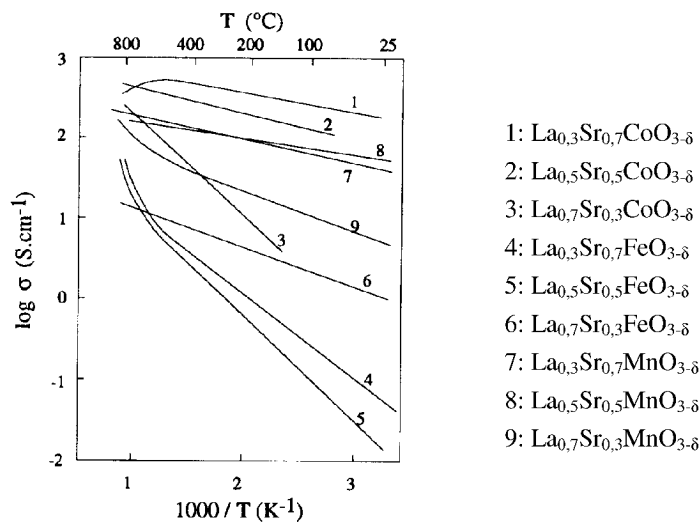


Abb. 2.12: Elektrische Leitfähigkeiten von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ Oxiden mit $M = \text{Mn, Fe, Co}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, [Tak87].

In Abb. 2.12 sind die elektrischen Leitfähigkeiten einiger $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ Perowskite in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Man sieht, dass die elektrische Leitfähigkeit stark vom Substitutionsgrad auf dem A-Platz und dem Element auf dem B-Platz abhängig ist. Die gezeigten Materialien sind in der Regel p-Leiter, d. h. die elektronische Leitung findet über Elektronenlöcher statt (s. Kapitel 2.6) genauer eingegangen.

Eine Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit im Vergleich zu den heutzutage verwendeten Kathodenmaterialien ist für eine höhere Leistungsfähigkeit der SOFC eher unbedeutend. Rechnet man den Ohmschen Verlust unter Betriebsbedingungen aufgrund des in Reihe geschalteten Kathodenwiderstands aus, ergibt sich bei einer Leitfähigkeit von 10 S/cm ein Spannungsabfall von ca. 1 % an der Kathode. Die üblicherweise verwendeten Kathodenmate-

rialien haben jedoch deutlich höhere Leitfähigkeiten, um Faktoren wie eine geringe Korngrenzenleitfähigkeit, einen hohen Kontaktwiderstand oder eine niedrige Querleitfähigkeit der Kathodenschichten auszuschließen.

2.5.3 Kompatibilität und Stabilität

In den meisten SOFC-Designs wird aus bereits genannten Gründen YSZ als Elektrolyt eingesetzt. Daher muss ein Kathodenwerkstoff hinsichtlich seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften kompatibel mit diesem Werkstoff sein. Besonders problematisch sind in dieser Hinsicht die hohen Sintertemperaturen bei der Herstellung der SOFCs. Die chemische und mechanische Stabilität muss aber auch während der gesamten Betriebszeit (ca. 50000 h bei stationärem Betrieb) gewährleistet sein.

Chemische Kompatibilität

Ist das Kathodenmaterial thermodynamisch nicht hinreichend stabil, so können sich beim Herstellungsprozess unerwünschte, elektrisch isolierende Fremdphasen wie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und SrZrO_3 an der Grenzfläche Kathode-Elektrolyt bilden. Abb. 2.13 zeigt die Reaktivität von verschiedenen Lanthan-Strontium-Manganiten mit YSZ. Die Zusammensetzung des am Forschungszentrum Jülich zur Zeit verwendeten $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ wurde dementsprechend so gewählt, dass die Reaktivität mit YSZ am geringsten ist. Die A-Platz-Unterstöchiometrie reduziert diese Reaktivität noch zusätzlich [Yam89, Kin97b, Sto96]. Weitere unerwünschte Effekte sind Mangandiffusion in den Elektrolyten [Yok94] und Bildung von monoklinem YSZ an der Grenzfläche Kathode-Elektrolyt [Kin97a].

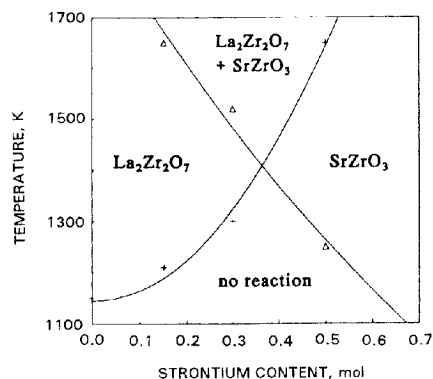


Abb. 2.13: Reaktionsprodukte von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ und YSZ in Abhängigkeit von der Temperatur und des Strontiumgehalts [Min95].

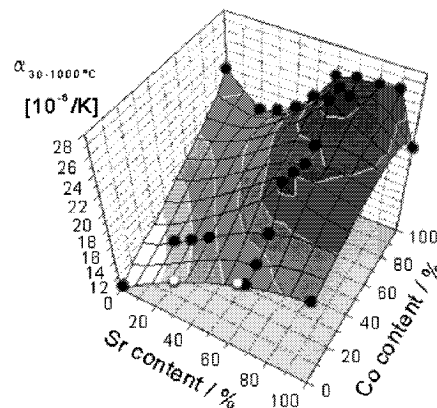


Abb. 2.14: Thermische Ausdehnungskoeffizienten (30 - 1000 °C) des Systems $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. [Pet00].

Eisen- und vor allem kobalthaltige Perowskite sind im Allgemeinen thermodynamisch weniger stabil als Manganite und bilden deshalb in Kontakt mit YSZ bei hohen Temperaturen $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und SrZrO_3 [Yam87, Min95, Sto97, Tu99, Ahm00]. Durch eine dünne Schicht aus

dotiertem Ceroxid zwischen Kathode und Elektrolyt lässt sich diese Reaktion verhindern bzw. vermindern [Uch99]. Ceroxid und YSZ bilden jedoch bei 1400 °C Mischphasen mit einer verminderten ionischen Leitfähigkeit [Tso00].

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Eine Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TAK) zwischen Kathode und Elektrolyt bewirkt mechanische Spannungen, die zu Rissen in der Kathode und zum Abplatzen derselben führen können. Anders als beim gasdichten Elektrolyten sind Mikrorisse in der Kathodenschicht zwar unbedenklich, größere Risse können jedoch einen Verlust des elektrischen Kontakts bewirken.

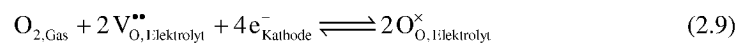
8YSZ hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Min95]. Das am Forschungszentrum Jülich bisher verwendete $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ besitzt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 12,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Tie99]. Bei Zellen mit diesen Kathoden wurden bisher keinerlei Probleme aufgrund des Unterschieds im TAK beobachtet.

Eisen- und kobalthaltigen Perowskite haben bei gleichem Strontiumgehalt deutlich höhere thermische Ausdehnungskoeffizienten [Sto97, Tie99], er kann bei höherem Sr-Gehalt sogar bis zu $26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (30 – 1000 °C) betragen [Pet00]. Dies ist teilweise auf Sauerstoffausbau der Perowskite bei hohen Temperaturen zurückzuführen [Tai95a, Tai95b]. In Abb. 2.14 sind die TAKs der eisen- und kobalthaltigen Perowskite des Systems $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit des Strontium- und Eisengehalts gezeigt. Als Trend lässt sich erkennen, dass sowohl ein höherer Sr-Gehalt als auch ein höherer Co-Gehalt zu höheren TAKs führt.

Es ist nur sehr begrenzt möglich, einen maximalen TAK zu berechnen, bei dem noch keine Abplatzungen auftreten, da die hierfür erforderlichen Größen wie Schermodul und Bruchspannung des Kathoden-Elektrolyt-Gefüges unbekannt sind. Die Differenz der TAKs kann aber durch eine Mischschicht aus Kathoden- und Elektrolytwerkstoff vermindert werden.

2.5.4 Katalytische Aktivität und ionische Leitfähigkeit

Die Gesamtreaktion an der Kathode lautet in Kröger-Vink-Notation [Krö56]:



In Abb. 2.15 sind die an einer LSM-Kathode ablaufenden Prozesse vereinfacht dargestellt.

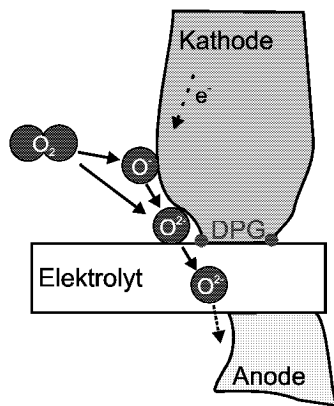


Abb. 2.15: Vereinfachte Darstellung der Prozesse bei einer elektronenleitenden Kathode, DPG: Drei-Phasen-Grenze

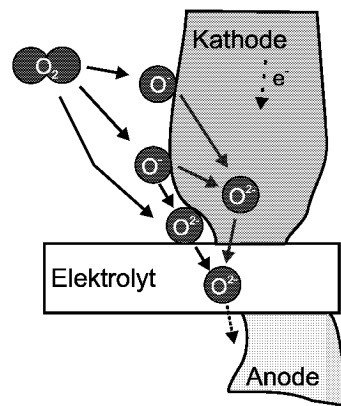


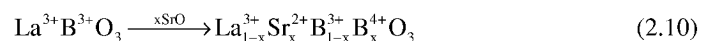
Abb. 2.16: Vereinfachte Darstellung der Prozesse bei einer ionisch und elektronisch leitenden Kathode

Hier rekombiniert das O^{2-} Ion mit einer Sauerstofffehlstelle im Elektrolyten. Durch die Fehlstellenleitung im Elektrolyten gelangt der Sauerstoff auf die Anodenseite. Die ionische Leitfähigkeit des LSM ist sehr gering und wurde deshalb bei dieser Reaktionsabfolge vernachlässigt. Für eine hohe Leistungsfähigkeit ist demzufolge wichtig, dass das Kathodenmaterial eine hohe katalytische Aktivität für die oben genannten Teilreaktionen besitzt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lanthanferrite und -kobaltite ist die ionische Leitfähigkeit ähnlich hoch wie beim YSZ und kann deshalb nicht mehr vernachlässigt werden. Wie in Abb. 2.16 gezeigt, werden hierdurch zusätzlich zu den bereits genannten Reaktionswegen auch Wege, die eine Diffusion im Kathodenmaterial einschließen, möglich. Der elektrochemisch aktive Bereich der Kathode vergrößert sich dementsprechend, was zu einer höheren Reaktionsrate führen kann. Mit einer Kompositkathode aus LSM und YSZ (sog. Kathodenfunktionsschicht) wird ein ähnlicher Effekt erzielt. Auch hier ist eine hohe katalytische Aktivität für die oben genannten Reaktionen wichtig.

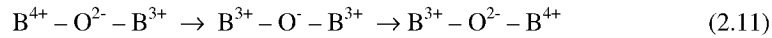
2.6 Defektchemie der Kathodenmaterialien

2.6.1 Elektronische Leitung

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei den als Kathode verwendeten Perowskiten um elektronisch p-Typ-leitende Werkstoffe. Die Elektronenlöcher werden dabei im wesentlichen durch das Substituieren des dreiwertigen A-Ions (z.B. La^{3+}) durch ein zweiwertiges Erdalkali-Ion (z.B. Sr^{2+}) erzeugt. Nimmt man an, dass sich die Sauerstoffstöchiometrie dabei nicht ändert (was im Allgemeinen nur teilweise der Fall ist, s. unten) ist das Resultat folgendes:



Die Leitung erfolgt dann durch „springen“ der Löcher von einem B-Platz-Ion zum nächsten, wobei diese ihre Valenz ändern („polaron hopping“-Mechanismus). Dies ist in folgendem Schema gezeigt:



Dieser Mechanismus ist thermisch aktiviert und zeigt folgendes für den Sprungmechanismus typische Temperaturverhalten:

$$\sigma_{\text{cl}} = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (2.12)$$

mit A = präexponentieller Faktor (enthält die Ladungsträgerkonzentration); E_A = Aktivierungsenergie des Prozesses; k = Boltzmann-Konstante; T = Temperatur.

Die Leitfähigkeit nimmt also mit der Temperatur zu und ist abhängig von der Löcherkonzentration im Material. Bei hohen Temperaturen flacht bei einigen Materialien die Leitfähigkeit ab und es zeigt sich ein metallähnliches Leitfähigkeitsverhalten. Dies ist auf die mit Sauerstoffabbau verbundene Verringerung der Elektronenlöcherzahl und die damit verbundenen Änderungen der Bandstruktur zurückzuführen (high-Spin low-Spin Übergänge, Verbreiterung des Bandabstands) [Kos98].

2.6.2 Sauerstoffstöchiometrie

Die Sauerstoffstöchiometrie der $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ -Perowskite ist variabel und hängt stark vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre, der Temperatur sowie der Zusammensetzung des Perowskiten ab. Mit Änderung der Sauerstoffstöchiometrie geht dabei eine Änderung in der Sauerstofffehlstellenkonzentration δ einher. Aufgrund der Bedeutung der Sauerstofffehlstellen für die elektrochemischen Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit die Stöchiometrieänderung verschiedener Kathodenwerkstoffe untersucht. In diesem und dem nächsten Kapitel soll auf die dabei stattfindenden Prozesse und deren Kinetik eingegangen werden.

Anderson [And92] hat in einem qualitativen Defektmodell den Zustand der Perowskite in fünf $p(\text{O}_2)$ -abhängige Regionen eingeteilt, wie dies in Abb. 2.17 gezeigt ist. Zur Vereinfachung wird in den folgenden Ausführungen stets Lanthan als dreiwertiges A-Platz-Ion und Strontium als zweiwertiges Ion verwendet, da die Verwendung anderer Lanthanide bzw. Erdalkalimetalle nichts Grundsätzliches an der Defektchemie ändert. Der B-Platz wird dabei von Nebengruppenmetallen eingenommen.

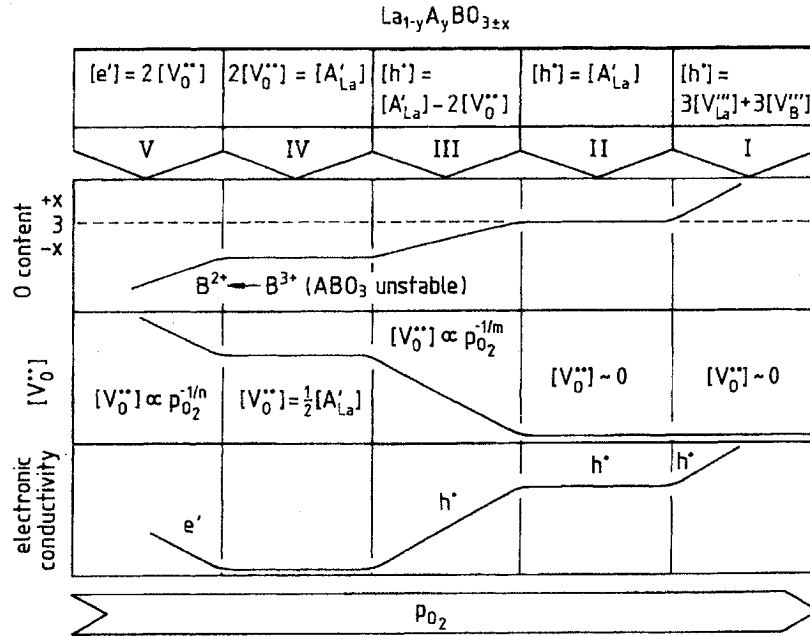
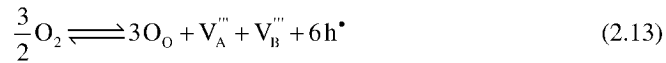


Abb. 2.17: Sauerstoffstöchiometrie von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3\pm\delta}$ bei Variation des Partialdrucks, nach [Ste92] und [And92].

In *Region I* liegt demnach Sauerstoffüberschuss vor, d.h. die Zusammensetzung ist formal $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_{3+\delta}$. Im Perowskitgitter ist jedoch kein Platz für Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen, der formale Sauerstoffüberschuss ist demnach über Kationenfehlstellen realisiert:



Aus Elektroneutralitätsgründen ist damit die Ladungsträgerdichte:

$$[h^*] = p = 3[V_A'''] + 3[V_B'''] \quad (2.14)$$

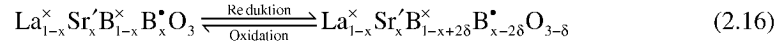
Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass hierbei nur Fehlstellen auf dem A-Platz eine Rolle spielen, während ein Teil des Lanthans auf B-Plätze rückt [Miz00]. Im Allgemeinen tritt Sauerstoffüberschuss nur bei Manganiten und nur bei Strontiumgehalten kleiner 0,5 mol pro Formeleinheit auf, d. h. nur für diese Materialien existiert eine Region I [Sou98]. In Region I ist die Sauerstofffehlstellenkonzentration nahezu gleich 0. Dies ist ein Hinweis darauf, warum diese Materialien schlechte Ionenleiter sind: Die Beweglichkeit der Kationenfehlstellen ist viel kleiner als die der Sauerstofffehlstellen, und letztere gibt es in Region I nicht.

Bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck (*Region II*) wird der Sauerstoffüberschuss abgebaut, d. h. $\delta = 0$. Die Hauptfehlstellen sind nun durch das Strontium hervorgerufen, es ist:

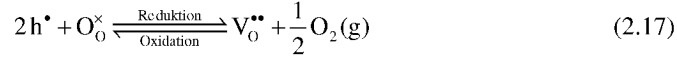
$$p = [A'] \quad (2.15)$$

In dieser Region existieren weder Kationen- noch Sauerstofffehlstellen.

In *Region III* wird noch mehr Sauerstoff entlassen und es treten Sauerstofffehlstellen auf. Ladungsneutralität wird dabei durch den Valenzwechsel des Nebengruppenmetalls (z.B. $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) gewährleistet:



Das heißt es werden Sauerstofffehlstellen auf Kosten von Elektronenlöchern erzeugt:



Dabei ist δ maximal gleich $x/2$. Die Elektronenlöcherkonzentration wird damit also zu:

$$p = [\text{Sr}'] - 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] \quad (2.18)$$

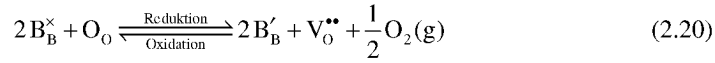
Das bedeutet, dass in diesem Bereich die elektronische Leitfähigkeit mit zunehmendem δ sinkt, während die ionische Leitfähigkeit ansteigt, da die jeweilige Ladungsträgerkonzentration sinkt bzw. steigt.

In *Region IV* haben alle Nebengruppenmetalle die Oxidationsstufe 3+ erreicht; damit ist die Sauerstofffehlstellenkonzentration gleich der halben Strontiumkonzentration:

$$[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [\text{Sr}'] \quad (2.19)$$

Hier ist die Fehlstellenkonzentration unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck, während die Ionenleitfähigkeit maximal bei minimaler elektronischer Leitfähigkeit ist.

Bei noch niedrigerem Sauerstoffpartialdruck wird wieder Sauerstoff frei und ein Teil der B-Platz Atome geht in die Oxidationsstufe 2+ über:



Die Perowskitstruktur ist jedoch nicht stabil wenn mehr als 10 – 30 % der B-Platz-Kationen im divalenten Zustand vorliegen, und deshalb wird der Perowskit teilweise zerstört und es entstehen unerwünschte Nebenphasen (z.B. La_2O_3 , MnO , SrMnO_3 und La_2MnO_4). In dieser Region ist daher das Material als Elektrodenmaterial ungeeignet.

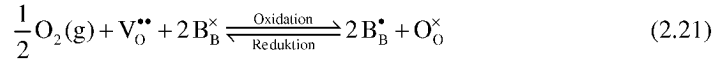
Anhand dieses qualitativen Defektmodells und den zugehörigen Reaktionsgleichungen lassen sich nun aus experimentellen Daten (z.B. Thermogravimetrie) die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen bestimmen. Es stellte sich jedoch heraus, dass eine Region IV nicht immer existiert und angenommen werden muss, dass statt B^{3+} Kationen teilweise B^{2+} und B^{4+} Kationenpaare vorliegen, um die experimentellen Daten vorhersagen zu können [Miz85, Has93].

Die Partialdrücke, welche die Grenzen der Regionen darstellen sind stark von der Temperatur, der A-Platz-Substitution und dem B-Platz-Kation abhängig. Bei höheren Temperaturen sind die Übergänge zu höheren Partialdrücken verschoben, d. h. Sauerstoff wird schon früher aus dem Kristallgitter entlassen. Eine höhere Substitution des A-Platz-Kations durch ein divalentes Kation (z.B. Sr) vereinfacht im Allgemeinen die Fehlstellenerzeugung. Die B-Platz Kationen lassen sich in der Reihenfolge Ni – Co – Fe – Mn – Cr nach dem Beginn von

Region III einordnen, d. h. in den Chromiten werden erst bei einem sehr niedrigen Partialdruck Sauerstofffehlstellen erzeugt, während diese bei Kobaltiten schon bei 900 °C an Luft existieren.

2.6.3 Theorie der Stöchiometrieänderung, Kinetik, Ionenleitung

Die Gleichgewichtsreaktion der Sauerstoffstöchiometrieänderung lässt sich analog zu den Gleichungen (2.16) und (2.17) schreiben.



Zusätzlich muss noch die Bildung von $\text{B}^\times - \text{B}^\bullet$ Paaren berücksichtigt werden um die experimentellen Daten bei niedrigen $p(\text{O}_2)$ erklären zu können [Miz85, Has93].



wobei bei den behandelten Materialien $[\text{B}^\bullet] \gg [\text{B}']$ ist. Zu den Reaktionen ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten

$$K_\text{Ox} = \frac{[\text{O}_\text{O}^\times][\text{B}_\text{B}^\bullet]^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] [\text{B}_\text{B}^\times]^2} = e^{-\frac{\Delta H_\text{Ox} - T \Delta S_\text{Ox}}{RT}} \quad (2.23)$$

und

$$K_\text{i} = \frac{[\text{B}_\text{B}^\bullet][\text{B}_\text{B}']}{[\text{B}_\text{B}^\times]^2} = e^{-\frac{\Delta H_\text{i} - T \Delta S_\text{i}}{RT}}. \quad (2.24)$$

Mizusaki et al. [Miz85] haben mit diesen Gleichungen die Enthalpien ΔH und Entropien ΔS der beiden Reaktionen für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ aus thermogravimetrischen Daten berechnet. Die errechneten Stöchiometrie-Partialdruck-Kurven dieses sogenannten „Point-defect“-Modells stimmen mit den gemessenen Werten gut überein.

Kinetisch beinhaltet die Oxidationsreaktion Oberflächenprozesse und Diffusionsprozesse im Kristall.

Oberflächenprozesse

Die Prozesse, die bei der Sauerstoffadsorption an der Perowskitoberfläche stattfinden, sind in ihren Zusammenhängen noch nicht vollständig verstanden. Enthalten sind Oberflächenadsorption, Dissoziation des Sauerstoffs und die zweifache Oxidation des Sauerstoff zu O^{2-} .

Für die Oberflächenaustauschrate j_O wird meistens ein lineares Gesetz angenommen [Mai00]:

$$j_\text{O} = \frac{dc}{dt} = k_\text{O} (c_\text{O}(t=\infty) - c_\text{O}(t)) \quad (2.25)$$

Bei kleiner chemischer Potenzialdifferenz $\Delta\mu_\text{O} = \mu_\text{Oberfläche} - \mu_\text{Gas}$, also z. B. bei minimaler Änderung des Sauerstoffpartialdrucks, ist j_O gegeben durch [Den94]:

$$j_\text{O} = -\frac{k_\text{O} c_\text{O}}{RT} \Delta\mu_\text{O} \quad (2.26)$$

mit k_O = Oberflächenaustauschkoeffizient; c_O = Konzentration der Sauerstoffatome.

Der Oberflächenaustausch ist ein thermisch aktivierter Prozess mit Arrhenius-Abhängigkeit gemäß

$$k_o = k_{o0} e^{-\frac{E_o}{RT}} \quad (2.27)$$

mit k_{o0} = präexponentieller Faktor; E_o = Aktivierungsenergie des Sauerstoffaustausches.

Der Fluss über die Oberfläche hängt also von der Potenzialdifferenz über der Grenzfläche, aber auch von der Konzentration der Sauerstoffatome auf der Oberfläche und dem Oberflächenaustauschkoeffizienten und damit von der Temperatur ab. Der Oberflächenaustauschkoeffizient k_o lässt sich u. a. in Experimenten bestimmen, die im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen (z. B. $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ Isotopaustauschexperimente).

Man geht davon aus, dass die involvierten Prozesse an Sauerstofffehlstellen stattfinden. So haben Kilner et al. [Kil96] eine Korrelation zwischen den Aktivierungsenergien für Fehlstellendiffusion und denen für Oberflächenaustausch gefunden und daraus den Schluss gezogen, dass bei beiden Prozessen Fehlstellen involviert sind.

Eine hohe Fehlstellenkonzentration führt demnach nicht nur zu einer höheren ionischen Leitfähigkeit des Materials sondern auch zu schnelleren Oberflächenprozessen.

Ionenleitung

Die Ionenleitung findet in den untersuchten Materialien durch Bewegung der im letzten Kapitel behandelten Sauerstofffehlstellen statt. Die ionische Leitfähigkeit hängt dabei von den drei Faktoren Konzentration, Ladung und Beweglichkeit der Ladungsträger bzw. der Sauerstofffehlstellen ab [Ste96a, Mai00]:

$$\sigma_i = m_v n_v 2e \quad (2.28)$$

mit σ_i = ionische Leitfähigkeit; m_v = Mobilität der Sauerstofffehlstellen; n_v = Sauerstofffehlstellenkonzentration; $2e$ = Ladung der Fehlstelle.

Die Teilchenstromdichte ist damit gleich:

$$\vec{J} = -\frac{\sigma_i}{4F^2} \vec{\nabla} \eta \quad (2.29)$$

mit F = Faradaykonstante; η = elektrochemisches Potenzial.

Die Triebkraft ist hier das elektrochemische Potenzial η . Es setzt sich aus dem chemischen Potenzial μ (z. B. aufgrund von Konzentrationsgradienten) und dem elektrischen Feld ϕ zusammen: $\eta = \mu - 2F\phi$.

Die Nernst-Einstein-Gleichung setzt die Leitfähigkeit mit dem Diffusionskoeffizienten in Beziehung:

$$D = \frac{\sigma RT}{z^2 F^2 c} \quad (2.30)$$

mit D = Diffusionskoeffizient; z = Ladung des Ladungsträgers; c = Ladungsträgerkonzentration.

Damit lässt sich Gleichung (2.29) auch als Diffusionsgleichung ausdrücken:

$$\bar{J} = -\frac{D_v c_v}{RT} \bar{\nabla} \eta \quad (2.31)$$

wobei D_v der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Sauerstofffehlstellen und c_v deren Konzentration ist. Analog zum Fehlstellendiffusionskoeffizienten lässt sich stattdessen auch ein Diffusionskoeffizient D_O für die Sauerstoffionen angeben, wobei $D_O c_O = D_v c_v$ ist. D_O wird auch Selbstdiffusionskoeffizient der Sauerstoffionen genannt.

Auf die Abhängigkeit der Fehlstellenkonzentration von den äußeren Bedingungen wurde schon im vorigen Kapitel eingegangen. Die Fehlstellenmobilität hängt dabei von der Temperatur in folgender Form ab:

$$\mu_v = \frac{A}{T} e^{-\frac{\Delta H_m}{kT}} \quad (2.32)$$

mit A = präexponentieller Faktor (Konstante); ΔH_m = Aktivierungsenthalpie der Fehlstellenleitung.

Diese Formel kann mit Hilfe der „random walk theory“ aus atomistischen Zusammenhängen hergeleitet werden [Kil96]. Dabei wird angenommen, dass die Sauerstoffionen bzw. Fehlstellen von einem Platz zum nächsten eine Potenzialbarriere überspringen müssen („hopping“-Mechanismus). Dies impliziert die Arrhenius-Abhängigkeit der Mobilität. Da mit zunehmender Temperatur mehr Sauerstofffehlstellen durch die Sauerstoffstöchiometrieänderung erzeugt werden, setzt sich die Aktivierungsenthalpie der Ionenleitung zusammen aus ΔH_m und der Bildungsenthalpie von Fehlstellen ΔH_f und ist damit im Allgemeinen größer als ΔH_m .

Der Quotient L_c aus Selbstdiffusionskoeffizient und Oberflächenaustauschkoeffizient hat die Dimension einer Länge und wird charakteristische Länge genannt:

$$L_c = \frac{D_O}{k_O} \quad (2.33)$$

Sind die Probenabmessungen deutlich größer als L_c kann man von einer diffusionslimitierten Kinetik ausgehen, sind sie deutlich kleiner, kann von einer oberflächenlimitierten Kinetik ausgegangen werden.

2.6.4 Prozesse an der Kathode

Die Reduktionsreaktion an der Kathode, Gleichung (2.9), läuft in mehreren Teilreaktionen ab, die in Abb. 2.18 zusammengefasst sind.

In der Literatur werden für die Gesamtreaktion verschiedene Reaktionspfade diskutiert [Øst93, Ern98, Ham91, Heu97, Sie95, Sve97, Jør01, Ive01]. Wichtig sind hierbei insbesondere die jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte, da sie für die Leistungsfähigkeit der Kathode entscheidend sind.

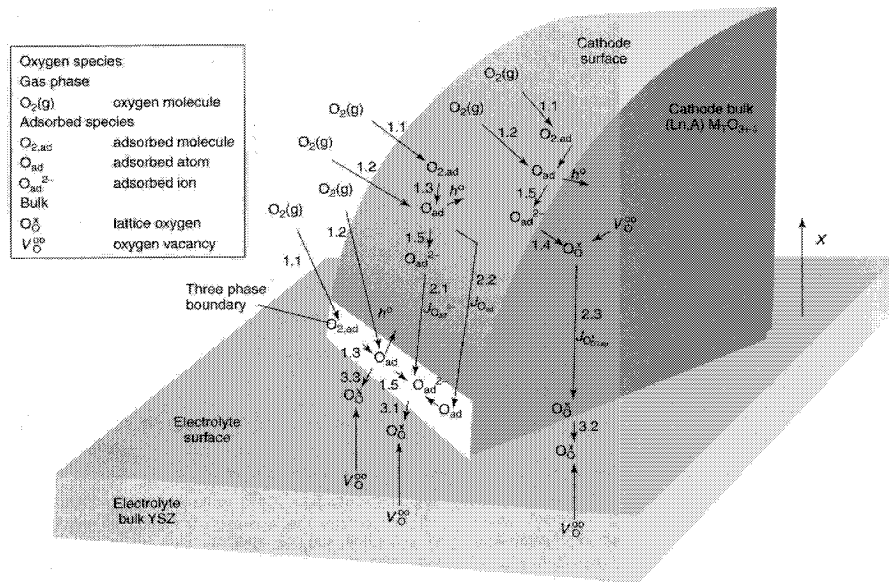


Abb. 2.18: Mögliche Reaktionspfade bei der Sauerstoffreduktion an einer SOFC-Kathode, [Ive03].

Folgende Teilschritte sind in den Modellen vorhanden, wenn auch in unterschiedlicher Reihenfolge (in Klammern sind die Nummern von Abb. 2.18 angegeben):

- Adsorption des Sauerstoffmoleküls an die Oberfläche (als Molekül: 1.1, dissoziativ: 1.2)
- Dissoziation des Sauerstoffs an der Oberfläche (in Kombination mit Adsorption: 1.2, nach Adsorption: 1.3)
- zweifache Ionisation des Sauerstoffs (1.5)
- teilweise: Diffusion auf der Kathodenoberfläche (als Ion: 2.1, als Atom: 2.2)
- teilweise: Diffusion im Kathodenmaterial (2.3)
- Diffusion an eine Sauerstoffleerstelle im Elektrolyt (3.1, 3.2, 3.3)

Die Bedeutung der einzelnen Schritte, bzw. Pfade kann dabei je nach Kathodenmaterial, Elektrodengeometrie, Temperatur, Überspannung und Sauerstoffpartialdruck variieren.

Es wird meistens davon ausgegangen, dass sich bei einer Kathode mit geringer ionischer Leitfähigkeit (z.B. Platin-Kathode, reine LSM-Kathode) die Reaktion nur in der Nähe der Dreiphasengrenze (weißer Bereich in Abb. 2.18) abspielt [Ste96b, Heu97, Adl96, Jør01]. Hier spielen also die Festkörperdiffusionspfade (2.3 in Abb. 2.18) eine untergeordnete Rolle, während die Rolle der Oberflächendiffusion (2.1 und 2.2) je nach beobachteter Überspannung bei den verschiedenen Autoren unterschiedlich stark variiert. Der elektrochemisch aktive Bereich liegt bei LSM-Kathoden im Bereich von 10 - 100 nm um die Drei-Phasen-Grenze [Heu97]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es besonders wichtig, dass bei Verwendung von

LSM der Bereich der Drei-Phasen-Grenze möglichst groß ist. Dies kann zum Beispiel durch Kompositkathoden aus LSM und YSZ erreicht werden.

Einige Autoren [Ham91, Sie95, Fle03] gehen davon aus, dass trotz der geringen ionischen Leitfähigkeit des LSM auch hier die Diffusion im Kathodenmaterial (2.3) bei kathodischen Überspannungen eine bedeutende Rolle spielt. Die Überspannung würde demnach Sauerstoff-fehlstellen im LSM erzeugen und so die ionische Leitfähigkeit erhöhen.

Bei Kathoden aus Materialien mit einer höheren ionischen Leitfähigkeit (z. B. $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$) spielt die Festkörperdiffusion (2.3) in jedem Fall eine größere Rolle [Ste96b]. Nach Berechnungen von Adler et al. [Adl96] ist hier eine Zone von einigen μm um die Drei-Phasen-Grenze elektrochemisch aktiv. Chen et al. [Che94] haben gezeigt, dass sogar bei Verwendung einer dichten $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode die Übergangswiderstände relativ klein sind, während sie bei dichten LSM-Kathoden um Größenordnungen höher sind. Adler et al. [Adl96] haben für gemischtleitende Kathoden unter Vernachlässigung der Oberflächendiffusion ein Modell entwickelt, mit dem sich die Elektrodeneigenschaften auf die Eigenschaften des Kathodenmaterials (Diffusionskoeffizient, Oberflächenaustauschkoeffizient) zurückführen lassen.

Für gemischtleitende Kathoden lässt sich folglich der Schluss ziehen, dass die Länge der Drei-Phasen-Grenze eine weniger entscheidende Rolle spielt. Trotzdem sollte auch hier die innere Oberfläche der Kathode maximiert werden, um eine möglichst große reaktive Fläche zu erhalten.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Pulversynthese

Die Herstellung der in dieser Arbeit behandelten keramischen Pulver erfolgte über das Sprühtrocknungsverfahren und über die Citrat-Komplexierungsmethode (Pechini-Verfahren). Zusätzlich wurden Pulver untersucht, die vom Energieforschungszentrum der Niederlande (ECN, Dr. B. Rietveld), von der Technischen Universität Dresden (TUD, Prof. H. Ullmann), vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik in Stuttgart (DLR, Dr. M. Müller) und von der Universität Leoben, Österreich (Prof. W. Sitte), zur Verfügung gestellt wurden.

3.1.1 Sprühtrocknungsverfahren

Die Sprühtrocknung ist ein auch großtechnisch verwendetes Pulverherstellungsverfahren. Als Ausgangsstoffe für die Synthese keramischer Pulver wurden Nitratsalze (Reinheitsstufe „zur Analyse“, Merck) der einzelnen Kationen verwendet. Die eingewogenen Salze wurden zunächst in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde anschließend durch eine Düse in einen Heißluftstrom von ca. 300 °C in einen Sprühturm gesprüht. Das Wasser in den Tröpfchen verdampft dabei schlagartig und man erhält Hohlkugeln mit Durchmessern im Bereich von 2 - 50 µm, in denen die Ausgangssalze homogen verteilt sind und teilweise zu Oxiden zersetzt sind. Während des Kalzinierens bei 700 °C wurden die Nitratsalze ausgetrieben und bei 700 – 1100 °C entwickelte sich die gewünschte Perowskitphase. Der große Vorteil gegenüber einer Festkörpersynthese aus Oxiden ist die homogene Verteilung der Elemente in den Sprühgranulaten. Daraus resultiert schon bei relativ niedrigen Kalzinierungstemperaturen eine hohe Phasenreinheit.

3.1.2 Citrat-Komplexierungsmethode

Bei dem von M. P. Pechini 1967 [Pec67] patentierten Verfahren werden die Nitratsalze der Kationen in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Zugabe von Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) durch Rühren komplexiert. Die Carboxylgruppen der Zitronensäure umhüllen dabei unter Abspaltung von H^+ die Kationen und separieren sie voneinander. Es entstehen sogenannte Chelate, wodurch die Kationen homogen verteilt in der Lösung vorliegen. Durch Zugabe von Ethylenglykol unterlaufen die Chelate unter Wärmeeinwirkung einer Polyesterisierung. Lässt man das überschüssige Wasser verdampfen, erhält man eine harzartige Masse, die sich bei ca. 250 °C zersetzt, es entsteht eine homogene Precursor-Mischung. Bei der anschließenden Kalzinierung bei 700 - 1100 °C werden die organischen Bestandteile verbrannt und man erhält die gewünschten perowskitischen Verbindungen. Die resultierenden Pulver hatten eine Korngröße kleiner 1 µm und eine feine Struktur mit hoher innerer Oberfläche.

3.2 Chemische Analyse

Die Zusammensetzung der synthetisierten Verbindungen wurde spektroskopisch überprüft. Die chemischen Analysen wurden an der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Bei der verwendeten Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES) werden die Materialien in Lösung gebracht und in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma (inductively coupled plasma, ICP) gesprüht. Im Argonplasma werden die Atome angeregt und emittieren anschließend charakteristische Strahlung im optischen Bereich. Die Spektrallinien werden im Spektrometer quantitativ durch Vergleich mit Standardlösungen analysiert (optical emission spectroscopy, OES). Der Messfehler beträgt bei Routinemessungen bei $\pm 3 \%$, kann aber bei Auswertung mehrerer Spektrallinien auf bis 1% gesenkt werden. Zur Berechnung der Stöchiometrien aus den ermittelten Massenprozenten wurde die Summe von A und B-Platz-Ionen gleich der Summe in der Sollzusammensetzung gesetzt (also bei $A_{0,98}BO_3$ gleich 1,98).

3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur der kalzinierten Pulver wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Die hierbei verwendete Röntgenstrahlung wird an den Gitteratomen gebeugt. Da die Gitterkonstanten der kristallinen Pulver in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt, kommt es bei Erfüllung der Bragg-Bedingung (3.1) zu konstruktiver Interferenz der gebeugten Wellen und die Strahlung wird reflektiert.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

mit n = ganze Zahl; λ = Wellenlänge; d = Netzebenenabstand; θ = Glanzwinkel.

Die Reflexmuster der Glanzwinkel sind charakteristisch für die Kristallstrukturen, und aus den Netzebenenabständen lassen sich die Gitterkonstanten bestimmen.

Die Bildung der Perowskitstruktur und eventueller Nebenphasen wurde nach Kalzinierung bei 700, 900 und 1100 °C an polykristallinen Pulvern bei Raumtemperatur analysiert. Dafür wurden die Pulver auf Glasträger mit doppelseitigem Klebeband als Dünnschichtpräparat aufgebracht und in einem Röntgendiffraktometer D500 der Firma Siemens mit Theta-2Theta Anordnung und mit Cu- K_α Strahlung untersucht. Die Reflexe wurden im Bereich $2\theta = 20 - 72^\circ$ mit Schrittgeschwindigkeiten von 0,01°/s aufgenommen. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung wurden die Reflexmuster mit den Reflexmustern der JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Datenbank verglichen. Zusätzlich wurden an einigen Proben die Gitterparameter mit Hilfe des Programms WIN-MERTRIC (Sigma-C GmbH) bestimmt.

3.4 Bestimmung der inneren Oberfläche (BET-Messung)

Die innere Oberfläche der verwendeten Pulver ist stark vom Herstellungsverfahren und vor allem von der Temperaturbehandlung (Kalzinierung, Sinterung) abhängig. Die innere

Oberfläche beeinflusst wesentlich die Zahl der Reaktionsplätze beim Sauerstoffaustausch der Materialien mit der umgebenden Atmosphäre.

Die innere Oberfläche wurde über die BET-Methode bestimmt. Dabei wird bei einer Temperatur von $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ Stickstoff an die Oberfläche physisorbiert. Die Menge physisorbierten Gases ist beinahe materialunabhängig, daher lässt sich nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) aus der adsorbierten Gasmenge die innere Oberfläche der Probe bestimmen.

Das am Institut vorhandene Gerät (AreaMeter, Ströhlein) verwendet eine statisch-volumetrischen BET-Messmethode, bei der über die relative Druckänderung aufgrund der Stickstoffadsorption die spezifische Oberfläche bestimmt wird. Die zugrundeliegende Theorie geht davon aus, dass nur eine Monolage Stickstoff auf der Probe adsorbiert.

3.5 Dilatometrie

Wie in Kapitel 2.5.3 ausgeführt, muss die thermische Ausdehnung von Kathoden- und Elektrolytwerkstoff kompatibel sein um die mechanischen Belastungen zu verringern. Die thermische Ausdehnung der Materialien ist mit der Kristallstruktur, der Bindungsstärke zwischen den Atomen und der Defektstruktur verknüpft. Sie wird durch thermische Schwingungen der Gitteratome verursacht. Eine Messgröße für die thermische Dehnung ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α , der gleich der relativen Längenänderung $\Delta l/l_0$ geteilt durch die Temperaturänderung ΔT ist:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \quad (3.2)$$

mit l_0 = Länge der Probe bei Ausgangstemperatur; Δl = Längenänderung; ΔT = Temperaturänderung.

Der TAK der Materialien wurde im Bereich von $30 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Dilatometer 402C der Firma Netzsch an Luft bestimmt. Hierfür wurden aus den Pulvern Stäbchen ($40 \times 5 \times 3-5\text{ mm}$) durch uniaxiales Pressen hergestellt, diese bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 5 h gesintert und anschließend auf 25 mm Länge gesägt. Das Dilatometer wurde mit Hilfe eines Saphir-Einkristalls und einer Probe aus NiCr20 kalibriert.

3.6 Charakterisierung der Sauerstoffstöchiometrieänderung

Zur Messung und Charakterisierung der Sauerstoffstöchiometrieänderung der Perowskite wurden die in der Katalysatorcharakterisierung etablierten Methoden [Knö97] der temperaturprogrammierten Desorption (TPD), Reduktion (TPR) und Oxidation (TPO) eingesetzt.

Trägerkatalysatoren werden mit diesen Methoden im Wesentlichen auf ihre Adsorptionseigenschaften hin untersucht. Die Katalysatoren besitzen innere Oberflächen von mehreren $100\text{ m}^2/\text{g}$. Dementsprechend können große Mengen an Sauerstoff oder eines anderen Gases an die Oberfläche adsorbiert werden. Die meistverwendete Methode ist die temperaturprogrammierte Desorption (TPD). Hierbei wird der Katalysator zunächst mit einer definierten Menge Gas

belegt. Anschließend wird der Katalysator in einem konstanten Inertgasfluss mit einer definierten Heizrate (z.B. linear oder exponentiell) aufgeheizt. Durch das Aufheizen desorbiert das Gas von der Oberfläche. Analysiert man nun die Zusammensetzung des Gases nach der Desorption vom Katalysator, so kann man auf den Bindungszustand des Gases und damit auf die katalytische Aktivität des untersuchten Materials zurückschließen. Durch eine geeignete Auswertung der gewonnenen Daten lässt sich unter anderem die adsorbierte Gasmenge und die Aktivierungsenergie für die Desorption bestimmen. Für eine detaillierte Übersicht über die Funktion und die Bedeutung dieser Methode für die Katalysatorcharakterisierung siehe z. B. [Fal83] und [Fad98].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, in wie weit sich die temperaturprogrammierten Methoden zur Charakterisierung von Kathodenmaterialien für die SOFC eignen. Hierbei wurde insbesondere die in Kapitel 2.6.2 behandelte Sauerstoffstöchiometrieänderung dieser Materialien bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken charakterisiert und Rückschlüsse auf die Kinetik der Oberflächenprozesse und damit auf die Leistungsfähigkeit der Materialien gezogen.

3.6.1 Aufbau der Messapparatur

Der Aufbau des für die Messungen modifizierten AMI-200 der Firma Zeton Altamira ist in Abb. 3.1 zu sehen.

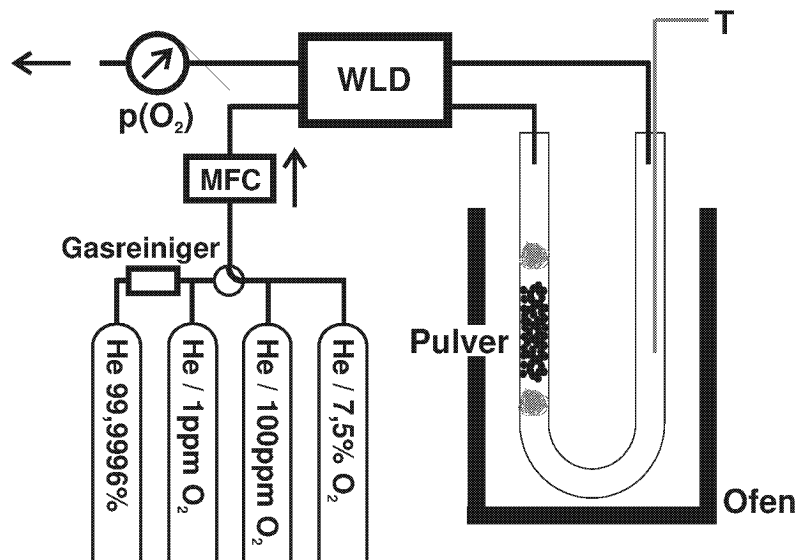


Abb. 3.1: Aufbau des modifizierten AMI-200 Katalysatorcharakterisierungsgeräts. WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor; MFC = Massendurchflussregler (Mass Flow Controller)

Im einem Quarzglasreaktor wurden 200 mg des zu untersuchenden Pulvers eingebracht und mit Hilfe zweier Quarzglaswollebällchen positioniert. Die Temperatur der Probe wurde durch

ein im Reaktor liegendes Thermoelement gemessen. Die Gasleitungen im Gerät wurden auf einer konstanten Temperatur von 110 °C gehalten. Als Experimentiergase wurden verwendet:

- Helium 5.6 (Praxair), bei dem mit einem Gasreiniger (Alltech Oxypurge, Alltech Hydro-purge) Wasserdampf- und Sauerstoffreste entfernt wurden, $p(\text{O}_2) \sim 10^{-18}$ bar
- Helium 7.0 mit 1 ppm Sauerstoff und einem Wassergehalt $< 0,5$ ppm (Linde Gas)
- Helium 6.0 mit 100 ppm Sauerstoff (Linde Gas)
- Helium 6.0 mit 7,5 % Sauerstoff 6.0 (Linde Gas)

Zur Kontrolle des $p(\text{O}_2)$ eines jeden Gases wurde dieser vor der Verwendung mit einer Sauerstoffsonde (Metrotec, Kirchheim) bei 700 °C überprüft.

Der Gasstrom durch den Reaktor wurde mit Hilfe eines Massendurchflussreglers (Mass Flow Controller, MFC) auf 30 ml/min (Standard Temperature and Pressure, STP) geregelt. Der Ofen lässt sich auf 1200 °C mit konstanten Heizraten von bis zu 30 K/min heizen.

Die Änderung der Gaszusammensetzung im ausströmenden Gas wurde mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) bestimmt. Dieser besteht aus vier mit Gold beschichtetem Wolframwendeln. Mit ihm wird die Wärmeleitfähigkeit des ausströmenden mit dem einströmendem Gas miteinander verglichen. Die Wendeln werden dafür von einem konstanten Strom durchflossen. Je nach Wärmeleitfähigkeit des Gases ändert sich die Temperatur der Wendel und daraus resultierend deren Widerstand. Die vier Wendeln sind nach einer Wheatstone'sche Brückenschaltung verschaltet. Diese wird bei Übereinstimmung von ein- und ausströmendem Gas auf Null abgestimmt. Ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des ausströmenden Gases, so ist die Brückenschaltung nicht mehr abgestimmt und es entsteht eine Potenzialdifferenz zwischen den mittleren Punkten der Brücke. Aus diesem Messsignal kann man auf die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten von aus- und einströmendem Gas zurückschließen und damit auf die Gaszusammensetzung, wenn es sich um ein Gemisch zweier Gase mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit handelt. Das gemessene Signal ist dabei proportional zu den Gasanteilen und damit zur Desorptionsrate. Die Wärmeleitfähigkeiten von Reaktionsgas und Inertgas sollten für eine maximale Empfindlichkeit möglichst unterschiedlich sein. Als Inertgas wurde daher Helium (Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,143$ W/m K) verwendet, das eine ca. sechsmal größere Wärmeleitfähigkeit als Sauerstoff ($\lambda = 0,024$ W/m K) besitzt. Der Vorteil dieser relativen Messmethode gegenüber der Messung mit einem Massenspektrometer oder einer Sauerstoffsonde besteht darin, dass auch bei hohem $p(\text{O}_2)$ (z. B. 7,5 % O_2 in He) noch kleine Differenzen zwischen aus- und einströmendem Gas messbar sind. Zur Kontrolle des Messsignals wurde während des Experiments der $p(\text{O}_2)$ im ausströmenden Gas mit der Sauerstoffsonde gemessen. Die Gaszusammensetzung wurde bei einigen Messungen zusätzlich mit einem Massenspektrometer überprüft.

3.6.2 Durchgeführte Experimente

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Proben 1 h bei 700 °C in einem Gasstrom von 30 ml/min (STP) 7,5 % O₂ in Helium ausgeheizt, um jegliche Oberflächenbelegung mit Fremdmolekülen zu entfernen.

Die folgenden Prozessschritte wurden, soweit nicht anders angegeben, mit einer Heizrate von 30 K/min und einem Gasstrom 30 ml/min (STP) durchgeführt. Die Prozessschritte bei denen die Probe Sauerstoff an die Umgebung abgibt, also reduziert wird, werden im Folgenden unabhängig von der Atmosphäre *TPR* (Temperatur Programmierte Reduktion) genannt, während die, bei denen die Probe Sauerstoff aufnimmt *TPO* (Temperatur Programmierte Oxidation) genannt werden. Die Abkühlungsschritte erfolgten stets in der gleichen Atmosphäre wie die Heizschritte. Der Reaktor wurde hierbei mit Druckluft gekühlt, um die Abkühlzeit zu verringern, diese betrug von 900 °C auf Raumtemperatur ca. 30 min. Am Anfang der Prozessschritte war eine Haltezeit bei Raumtemperatur und konstantem Gasstrom notwendig, damit sich der Sauerstoffpartialdruck im Reaktor auf den gewünschten Wert eingestellt hatte und die Brücke des WLD abgestimmt werden konnte. Dafür wurde für das Prozessgas 7,5 % O₂ in He 15 min., bei 100 ppm O₂ 30 min. und bei 1 ppm O₂ 2 h gewartet. Nach der Haltezeit entsprach bei den ersten zwei Gasen der am Auslassventil des Gerätes mit der Sauerstoffsonde gemessene Sauerstoffpartialdruck dem Sollpartialdruck, bei der 1 ppm O₂ Gasmischung lag er unter 10^{-5,5} bar.

Im ersten TPR Schritt wurde die Probe in 7,5 % O₂ auf 900 °C aufgeheizt, um die Sauerstoffstöchiometrieänderung in luftähnlicher Atmosphäre zu beobachten. Nach einer Haltezeit von 1 h wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und die Sauerstoffwiederaufnahme beobachtet.

Im folgenden TPR Schritt wurde die Sauerstoffabgabe in 100 ppm O₂ bis 700 °C beobachtet. Nach einer Haltezeit von 1 h wurde die Probe erneut auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Probe konnte hierbei aufgrund des geringen p(O₂) nur begrenzt wieder Sauerstoff aufnehmen, verblieb also im reduzierten Zustand und damit im Nichtgleichgewicht.

Als nächstes wurde die Probe in 7,5 % O₂ erneut auf 900 °C aufgeheizt (TPO). Hierbei nahm die Probe zunächst wieder Sauerstoff auf um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, anschließend gab sie wieder analog zum ersten TPR Schritt Sauerstoff ab.

Die letzten beiden TPR - TPO Abfolgen wurden noch dreimal durchgeführt, wobei der TPR-Schritt in 100 ppm O₂ bis 900 °C, in 1 ppm O₂ bis 900 °C und in 100 ppm bis 1100 °C durchgeführt wurde. Dies hatte zum Ziel, die Sauerstoffabgabe bei unterschiedlicher Atmosphäre und Temperatur und vor allem die Sauerstoffwiederaufnahme eines stärker oder schwächer reduzierten Perowskiten zu beobachten. Reines Helium wurde im Allgemeinen zur Reduktion nicht eingesetzt, da sonst aufgrund der niedrigen Sauerstoffpartialdrücke (p(O₂) ~ 10⁻¹⁸ bar) die Perowskitstruktur zerstört wurde.

3.6.3 Ermittlung der Sauerstoffstöchiometrieänderung

Zur Bestimmung der von der Probe aufgenommenen oder abgegebenen Sauerstoffmenge integriert man das Messsignal über die Zeit und vergleicht den Flächeninhalt mit dem einer Kalibrierungsmessung mit definiertem Gasvolumen. Dafür wurde der Reaktor vom Gasfluss abgetrennt und stattdessen in den Heliumstrom wiederholt eine definierte Sauerstoffmenge injiziert. Die definierte Menge waren 60 µl des 7,5 % O₂ in He bei einer Temperatur von 110 °C, also 1,91 µmol. Diese Kalibrierungsmessung wurde nach jedem Messlauf durchgeführt. Die aufgenommene bzw. abgegebene Sauerstoffmenge der Probe M_{O₂} ergibt sich damit aus dem Quotienten der beiden Flächeninhalte:

$$M_{O_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} WLD_{\text{Probe}}}{\int_{t_3}^{t_4} WLD_{\text{Kalib}}} \cdot 1,91 \mu\text{mol} \quad (3.3)$$

Mit der Probenmasse und deren Molmasse lässt sich daraus die massenspezifische Sauerstoffaufnahme und die Sauerstoffstöchiometrieänderung δ pro ABO_{3- δ} Formeleinheit des untersuchten Perowskiten bestimmen.

3.6.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie bei Oberflächenadsorption

Bei der Untersuchung von Katalysatoren lässt sich aus den TPD-Kurven die Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses bestimmen [Red62,Edw76,Cha78,Fal83].

Die Desorptionsrate $N(t)$ wird, wenn eine Re-Adsorption der Gasmoleküle vernachlässigt werden kann, durch die Polanyi-Wigner-Gleichung wiedergegeben:

$$N(t) = -\frac{d\theta}{dt} = \theta^m(t) \nu e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (3.4)$$

mit $\theta(t)$ = Belegung zur Zeit t ; m = Reaktionsordnung; E_A = Aktivierungsenergie; ν = Frequenzfaktor.

Der Frequenzfaktor ν gibt an, wie häufig das adsorbierte Atom gegen die Energieschwelle anläuft und beträgt etwa 10^{13} Zusammenstöße pro Sekunde. Die Reaktionsordnung m ist eins, wenn es sich um molekulare Adsorption handelt, und zwei, wenn es sich um dissoziative Adsorption handelt. Das bedeutet, dass die Oberflächenprozesse bei molekularer Adsorption proportional zur Belegung sind, während sie bei dissoziativer Adsorption quadratisch mit der Belegung zusammenhängen, da hier immer zwei adsorbierte Atome gleichzeitig desorbieren. Die resultierenden Kurven zeigen ein Maximum mit Peaktemperatur T_P , die von den Prozesskonstanten E_A , ν und β (Heizrate) abhängig ist. Die Reaktionsordnung lässt sich an der Form und Lage der Kurven ablesen. Wenn $m = 1$ ist, sind die Maxima asymmetrisch mit flachem Anstieg und steilem Abfall, wobei die Peaktemperatur unabhängig von der Anfangsbelegung ist. Wenn $m = 2$ ist, ist der Kurvenverlauf symmetrisch zum Peakmaximum und die Peaktemperatur nimmt mit steigender Anfangsbelegung ab.

Methode nach Redhead

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nutzt die von Redhead [Red62] entwickelte Methode die Abhängigkeit der Peaktemperatur von der Aktivierungsenergie und Heizrate aus. Voraussetzung dafür ist, dass E_A und v Konstanten sind (d.h. von Belegung und Temperatur unabhängig).

Am Peakmaximum ist die zeitliche Ableitung von (3.4) gleich null:

$$0 = \left. \frac{d\theta}{dT} \right|_{T_p} = -m \theta^{m-1} \dot{\theta} v e^{-\frac{E_A}{kT_p}} - \theta^m v \frac{E_A \dot{T}}{k T_p^2} e^{-\frac{E_A}{kT_p}} \quad (3.5)$$

$\dot{T}$ ist bei konstanter Heizrate gleich β . Die Gleichung lässt sich damit umwandeln zu

$$m \theta^{-1} \dot{\theta} + \frac{E_A \beta}{k T_p^2} = 0 \quad (3.6)$$

Setzt man $\dot{\theta}$ gemäß (3.4) ein, so ergibt sich die Redhead-Gleichung:

$$e^{-\frac{E_A}{kT_p}} - \frac{E_A \beta}{v m \theta^{m-1} k T_p^2} = 0 \quad (3.7)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass man durch Auftragen von $-\ln(\beta T_p^{-2})$ gegen T_p^{-1} ein Diagramm mit Steigung E_A/k erhält:

$$-\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \text{const.} + \frac{E_A}{k} \frac{1}{T_p} \quad (3.8)$$

Ist die Reaktionsordnung $m = 2$, so ist die Kurve annähernd symmetrisch zum Peakmaximum, und damit die Belegung am Peakmaximum $\theta_p \approx \frac{1}{2} \theta_0$. Mit dieser Bedingung ergibt sich aus Gleichung (3.4):

$$\ln N_p = \ln\left(\frac{1}{2} \theta_0 v\right) - \frac{E_A}{k} \frac{1}{T_p} = \text{const.} - \frac{E_A}{k} \frac{1}{T_p} \quad (3.9)$$

Durch Auftragen von $-\ln N_p$ (wobei N_p = Maximaldesorptionsrate) gegen T_p^{-1} erhält man demnach ein weiteres Diagramm mit Steigung E_A/k .

Eine ausführliche Herleitung dieser Zusammenhänge findet sich unter anderem in [Tom78].

Redheads Methode hat jedoch den Nachteil, dass die Fehler im Ergebnis schon bei minimalen Messungenauigkeiten der Peaktemperatur recht groß sind. Außerdem benötigt man Messungen bei mindestens 4 Heizraten, die einen möglichst großen Bereich umfassen sollten [Bre79, Edw76].

Edwards' Methode

Aufgrund dieser Nachteile haben Edwards [Edw76] und Chan et al. [Cha78] Methoden entwickelt, aus der Peaktemperatur und der Halbwertsbreite eines einzelnen Signals die Aktivierungsenergie des zugrunde liegenden Prozesses zu bestimmen. Ein Zusammenhang zwischen diesen Größen ist nicht direkt ersichtlich und lässt sich nur numerisch herleiten.

Edwards näherte die oben gezeigte Polanyi-Wigner-Gleichung (3.4) durch eine Reihenentwicklung und konnte so folgende Zusammenhänge zwischen der vollen Halbwertsbreite ΔW und der Aktivierungsenergie E_A numerisch bestimmen:

$$\text{Für } m = 1: \quad \frac{E_A}{kT_p} = \frac{2,447}{\Delta W/T_p} (1 - 0,573 \Delta W/T_p + 0,263 \left(\Delta W/T_p \right)^2 + \dots) \quad (3.10)$$

$$\text{Für } m = 2: \quad \frac{E_A}{kT_p} = \frac{3,526}{\Delta W/T_p} (1 - 0,567 \Delta W/T_p + 0,237 \left(\Delta W/T_p \right)^2 + \dots) \quad (3.11)$$

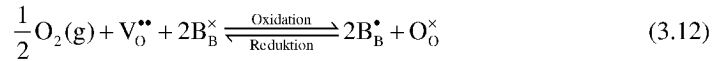
Ähnliche Formeln ergeben sich für die Dreiviertelwertsbreite. Es lässt sich also aus Peaktemperatur und Peakbreite die Aktivierungsenergie unabhängig von Heizrate β und präexponentiellem Faktor v aus einer einzelnen Kurve bestimmen, wobei die Methode außerdem eine schwächere Abhängigkeit von Messfehlern (Ansprechzeit des Detektors, Temperatur) hat. Chan et al. [Cha78] haben diese Methode erweitert, so dass nur noch die erste Hälfte des Peaks zur Auswertung herangezogen werden muss.

3.6.5 Übertragbarkeit auf Prozesse bei Perowskiten

Für eine Beurteilung der Kathodenmaterialien wäre es hilfreich, wenn man aus den aufgenommenen Daten auch hier die Aktivierungsenergie eines zugrundeliegenden Prozesses bestimmt werden könnte. Im Folgenden wird ermittelt, unter welchen Voraussetzungen dies möglich ist. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass die untersuchten Materialien gute Elektronenleiter sind, d. h. $\sigma_e \gg \sigma_i$ bzw. $D_h \gg D_v$. Die Elektronenlöcherleitung verlangsamt folglich nicht die entgegengesetzte Sauerstofffehlstellendiffusion.

Reduktionsschritt (TPR)

Bei der TPR verschiebt sich aufgrund des verminderten Sauerstoffpartialdrucks das Gleichgewicht bei der bereits in Kapitel 2.6.3 genannten Reaktion (2.21) nach links, so dass der Perowskit Sauerstoff an die Atmosphäre abgibt:



Während des Aufheizens im TPR-Prozessschritt ändert sich die Gleichgewichtskonstante aufgrund der steigenden Temperatur zusätzlich. Außerdem laufen die bei der Stöchiometrieänderung stattfindenden thermisch aktivierten Prozesse (Diffusion, Oberflächenreaktion) bei steigender Temperatur schneller ab. Das bedeutet, dass sich während der TPR sowohl das Gleichgewicht als auch die Kinetik gleichzeitig ändern. Das macht eine Beurteilung der Kinetik aufgrund der aufgenommenen Kurven schwierig bzw. unmöglich. Daher wurde bei den TPR-Kurven nur die involvierte Sauerstoffmenge bestimmt und keine weitere Interpretation vorgenommen.

Oxidationsschritt (TPO)

Wie oben beschrieben, wurden die Proben nach der TPR auf Raumtemperatur abgekühlt und erst dann wurde das Prozessgas auf 7,5 % O₂ umgestellt. Die Proben befanden sich also noch im reduzierten Zustand und damit im Nichtgleichgewicht mit der Atmosphäre. Dieses Mal verschiebt sich das Gleichgewicht in Gleichung (3.12) nach rechts. Als Folge diffundieren Sauerstofffehlstellen an die Probenoberfläche und rekombinieren dort mit adsorbierendem Sauerstoff. Triebkraft von Diffusion und Oberflächenaustausch ist also das chemische Potential aufgrund des Nichtgleichgewichts.

Auch bei der TPO verändern sich mehrere Prozessparameter gleichzeitig: Durch die zunehmende Oxidation wird das chemische Potential kleiner, durch die abnehmende Fehlstellenkonzentration verändern sich Oberflächenaustauschkoeffizient und Diffusionskoeffizient und durch die steigende Temperatur laufen Oberflächenaustausch und Diffusion schneller ab. Aufgrund des Gasstroms im Reaktor wird angenommen, dass der Sauerstoffanteil während des gesamten Experiments konstant ist.

Die charakteristischen Längen L_c , bei denen von einem Übergang von Oberflächenlimitierung zu Diffusionslimitierung ausgegangen werden kann, liegen für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite im Bereich von 0,01 - 1 mm [Els97b, Ish88, Lan00b, Car92]. Damit kann man bei den untersuchten Pulvern (Korngröße sub- μm Bereich) dieser Materialien davon ausgehen, dass die Sauerstoffaufnahme durch die Oberflächenreaktion bestimmt ist. Trotzdem ist es für die Messungen wichtig, dass in den Materialien eine Festkörperdiffusion stattfindet, da die spezifischen Oberflächen der charakterisierten Pulver so klein sind, dass die adsorbierte Sauerstoffmenge bei einer reinen Oberflächenadsorption zu klein für ein auswertbares Messsignal wären. Man misst also eine „diffusionsunterstützte“ Oberflächenadsorption, bei der die Diffusion jedoch so schnell abläuft, dass man zu jeder Zeit von einer konstanten Fehlstellenkonzentration im gesamten Korn ausgehen kann. Für Manganite sind die charakteristischen Längen aufgrund der kleinen Diffusionskoeffizienten deutlich kleiner, so dass hier ein Diffusionsanteil nicht ausgeschlossen werden kann. Das Dominieren der Oberflächenreaktion wurde durch Experimente an Pulvern gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher BET-Oberfläche bestätigt (s. Kapitel 4.2.2.5).

Bei reiner Oberflächenlimitierung ist die Fehlstellenkonzentration δ im gesamten Pulverkorn gleich. Die Änderung von δ ist gleich dem Sauerstoffstrom in die Probe. Fasst man die Re-Oxidation als „Desorption“ von Sauerstofffehlstellen auf, ergibt sich analog zu Gleichung (3.4) für den Sauerstoffstrom j_o in die Probe:

$$j_o(t) = -\frac{d\delta}{dt} = \delta^m(t) A e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (3.13)$$

wobei im präexponentiellen Faktor A der oben erwähnte Frequenzfaktor ν , aber auch ein Geometriefaktor enthalten ist, der den Anteil der Oberflächen- an den Gesamtfehlstellen enthält, aber auch eine eventuelle Entropieänderung aufgrund der Stöchiometrieänderung. Diese Formel beinhaltet die Annahme, dass die Sauerstofffehlstellen die Adsorptionsplätze

des Perowskiten darstellen, was in der Literatur angenommen wird [Kil96]. Vergleicht man Gleichung (3.13) mit den in Kapitel 2.6.3 für den Oberflächenaustausch genannten Gleichungen wäre $m = 1$, da dort eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration angenommen wurde. Die Messergebnisse (s. Kapitel 4.2.2.3) zeigen jedoch, dass $m = 2$ anzunehmen ist.

Mit der Näherung der reinen Oberflächenlimitierung ist es demnach möglich, anhand der oben diskutierten Methoden die Aktivierungsenergie des Oberflächenaustausches zu berechnen. Inwiefern diese Näherung sinnvoll ist und ob sich damit Übereinstimmungen zu den mit den aus der Literatur bekannten Aktivierungsenergien für die untersuchten Materialien ergeben, wird in Kapitel 4.3 diskutiert.

3.7 Herstellung von Einzelzellen

Die Leistungsfähigkeit der Kathodenmaterialien wurde anhand von Messungen an Einzelzellen bestimmt. Der Aufbau von SOFCs wurde bereits in Kapitel 2 vorgestellt. Für die Einzelzelltests im Rahmen dieser Arbeit wurden Substrat-Elektrolyt-Verbunde verwendet, wie sie auch für die Kleinserienproduktion von SOFCs am Forschungszentrum Jülich hergestellt werden. Auf diese Halbzellen wurden anschließend eine $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO)-Zwischenschicht und die Kathode per Siebdruck aufgebracht. Die Herstellungsmethoden für Anodensubstrat und Elektrolyt wurden bereits ausführlich in anderen Arbeiten [Stö03, Wan03a, Ahm00, Sim99, Wil97] beschrieben und sollen hier nur kurz vorgestellt werden.

3.7.1 Substratherstellung

Die Herstellung der Anodensubstrate erfolgt am Forschungszentrum Jülich über das Coat-Mix Verfahren. Hierfür werden als Ausgangsmaterialien 56 % NiO (J.T. Baker, USA) und 44 % YSZ (Unitec Ltd., GB) mit einem organischen Phenolformaldehydharz (Novolak-Harz, Fa. Bakelite) überzogen. Der Binder wird hierfür bei ca. 60 °C in Ethanol gelöst und die Pulvermischung in diese Lösung eingerührt. Die Suspension wird abgekühlt und ihr wird angesäuertes Wasser beigegeben. Da das Harz in Wasser nicht löslich ist, fällt dieses aus und umhüllt die Pulverkörner. Durch eine anschließende Wärmebehandlung werden die Lösungsmittelreste entfernt. Die flüssige Phase wird dann durch Dekantieren entfernt, und das umhüllte Pulver wird über einen Vakuumtrockenprozess getrocknet [Dia94].

Das getrocknete Coat-Mix-Pulver wird in einer Warmpresse mit 1 MPa bei 120 °C zu Platten verpresst. Das Harz verbindet dabei die Pulverkörner. Dieses Grünsubstrat wird bei 1285 °C gesintert. Hierbei verbrennt der Binder und hinterlässt durchgehende Poren. Die entstehenden Platten sind 250 x 250 mm² groß und ca. 1,5 mm dick. Im Betrieb wird das NiO zu Ni reduziert, was die Porosität weiter erhöht. Der Nickelgehalt des reduzierten Substrats beträgt 40 Vol.-% des Festkörperanteils.

3.7.2 Herstellung von Anodenfunktionsschicht und Elektrolyt

Auf das gesinterte Anodensubstrat werden Anodenfunktionsschicht und Elektrolyt über Vakuum-Schlickerguss (VSG) [För97] aufgebracht, wie in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Dabei wird das poröse Substrat in eine abgedichtete Form eingespannt an deren Unterseite durch eine Pumpe Unterdruck erzeugt werden kann. Auf das Substrat wird eine Suspension aus Pulver, Ethanol und einem Dispergiermittel (PEI, Aldrich) gegossen. Die flüssige Phase wird durch die Schicht gesaugt, während der Feststoffanteil an der Oberfläche als Schicht zurückbleibt.

Zur Herstellung der Anodenfunktionsschicht wird ein Schlicker mit Pulver der gleichen Zusammensetzung wie das Anodensubstrat (56 % NiO, 44 % YSZ), jedoch feinerer Korngröße ($d_{50} \approx 0,4 \mu\text{m}$) verwendet. Die getrocknete Anodenfunktionsschicht wird bei 1320°C gesintert. Man erhält eine nahezu dichte Schicht mit feiner Mikrostruktur, die erst durch das Reduzieren die gewünschte Porosität erhält. Für den Elektrolyten wird dasselbe Verfahren eingesetzt, der Schlicker enthält hier nur YSZ (Tosoh, Japan).

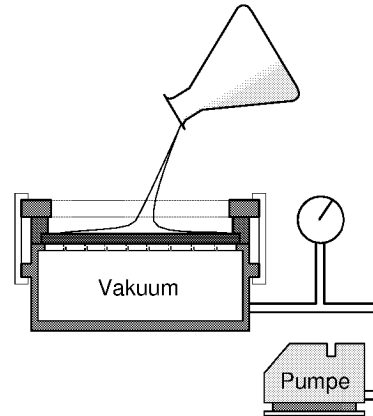


Abb. 3.2: Funktionsweise des Vakuumschlickergusses

Der Substrat-Anodenfunktionsschicht-Elektrolyt-Verbund (SFE) wird bei 1400°C endgesintert und man erhält einen dichten Elektrolyten. Für die Messungen wurden $50 \times 50 \text{ mm}^2$ große Zellen verwendet. Außerdem wurden vier $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Zellen für 2 Shortstacks, d.h. Zellenstapel, die aus zwei Zellen bestehen, hergestellt.

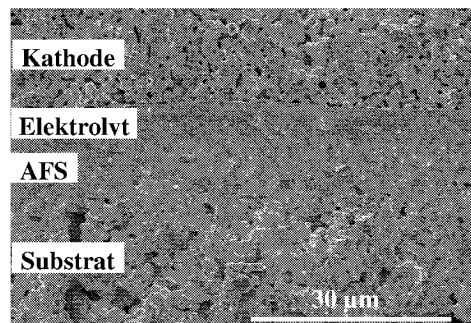


Abb. 3.3: Bruchfläche einer SOFC mit oxidierter Anode, AFS: Anodenfunktionsschicht

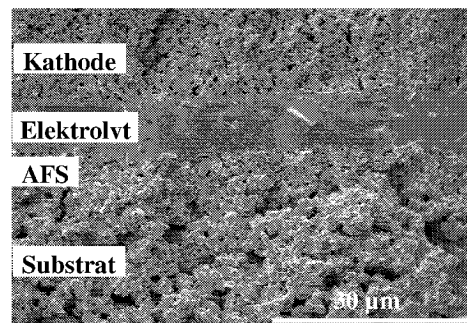


Abb. 3.4: Bruchfläche einer SOFC mit reduzierter Anode, AFS: Anodenfunktionsschicht

Abb. 3.3 und Abb. 3.4 zeigen Bruchflächen solcher SFEs mit bereits aufgebracht Kathode (s. nächstes Kapitel). Man erkennt deutlich den Unterschied der Porosität der Anodenfunktionsschicht in oxidiertem und im reduzierten Zustand. Der Elektrolyt ist bei beiden Zellen bis auf wenige geschlossene Poren dicht.

3.7.3 Kathodenherstellung

Die Kathode besteht, analog zur Anode, aus einer gröber strukturierten Kathode, die als Stromkollektor dient und einer feiner strukturierten Kathodenfunktionsschicht als elektrochemisch aktive Schicht. Für sämtliche Zellen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, wurde das Siebdruckverfahren zur Beschichtung der Zellen mit CGO-Zwischenschicht und Kathode verwendet. Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, wurde bei den verwendeten gemischtleitenden Kathodenwerkstoffen auf den Einsatz einer Kathodenfunktionsschicht verzichtet, da durch die Gemischtleitfähigkeit die elektrochemisch aktive Zone auch ohne Beimischung von Elektrolytmaterial zur Kathode eine gewisse Ausdehnung besitzt.

Die über die in Kapitel 3.1 genannten Herstellungsprozesse gewonnenen Pulver wurden zunächst auf die gewünschte Korngröße gemahlen. Dafür wurden die Pulver mit Ethanol und 3 mm Mahlkugeln (3YSZ) in eine 250 ml PE-Flasche gegeben. Diese Suspension wurde auf einer Rollbank mit definierter Drehzahl (133 U/min, nach [Zog93] ist das die Drehzahl für eine Feinmahlung) für 8 - 96 h gerollt. Zwischen den Mahlintervallen wurde die Korngröße mit Hilfe eines Partikelgrößenmessgeräts (Analysette, Fritsch) kontrolliert. Die Mahlung wurde abgebrochen, wenn die gewünschte Korngröße erreicht wurde. Für die Kathodenpulver wurde dabei eine einheitliche mittlere Korngröße von $d_{50} = 0,8 \pm 0,05 \mu\text{m}$ gewählt. Der d_{90} und der d_{10} -Wert der Pulver lag dann bei ca. $0,3 \mu\text{m}$ bzw. ca. $2 \mu\text{m}$. Für die CGO-Zwischenschicht wurden verschiedene Korngrößen im Bereich von $d_{50} = 0,2 - 0,9 \mu\text{m}$ verwendet. Die Mahlsuspensionen wurde anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Die gemahlenen und getrockneten Pulver wurden mit einem terpineolhaltigen Lösungsmittel (Dupont 8250) und Ethylcellulose (Sigma) zu einer Paste verrührt und mit Hilfe eines Dreiwalzenstuhls (Exakt, Fa. Paul Raebiger, Berlin) homogenisiert. Dabei werden Agglomerate mit einem Durchmesser $> 20 \mu\text{m}$, die sich evtl. während des Trocknens gebildet haben, zerstört. Die Zusammensetzungen wurden für alle Suspensionen und Pasten gleich gewählt, wobei der Gehalt an Lösungsmittel in den Siebdruckpasten an die aufgrund der verschiedenen inneren Oberflächen unterschiedlich Lösungsmittel aufnehmenden Pulver angepasst wurde, um Pasten mit annähernd gleicher Viskosität zu erhalten.

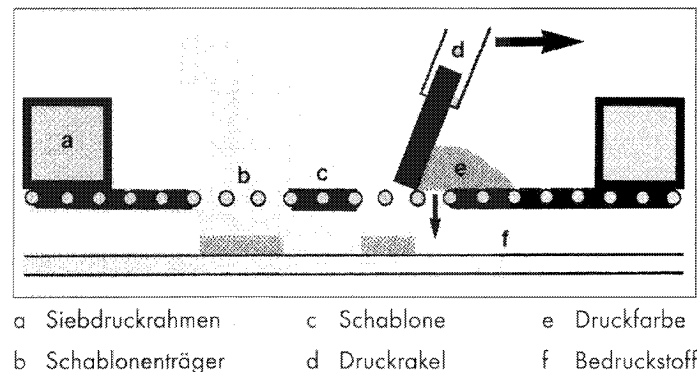


Abb. 3.5: Funktionsweise des Siebdrucks [Sch99].

In Abb. 3.5 ist das Siebdruckverfahren schematisch dargestellt. Es wird auf eine durch die Beschichtung des Siebes vorgegebener Teil der Fläche (hier: Zwischenschicht- und Kathodengröße 40 x 40 mm²) mit der Siebdruckpaste beschichtet. Die Nassschichtdicke (NSD) wird dabei durch das theoretische Farbvolumen (in cm³/m²), also dem Produkt aus Gewebedicke (in µm) und offener Siebfläche (in %), bestimmt [Sch99]. Die Siebe wurden von der Firma Koenen GmbH geliefert.

Nach dem Druck wurden die Proben im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Bei idealer Einstellung der Pastenviskosität bleiben die Ränder der bedruckten Fläche scharf und verlaufen nicht, während die Siebstruktur beim Trocknen verläuft, so dass man eine glatte Oberfläche erhält.

Die CGO-Zwischenschicht wurde in der Regel mit einer NSD von 34 µm aufgebracht. Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Zelleistung zu beurteilen, wurden auch Zellen mit 20 und 65 µm NSD beschichtet. Die Zwischenschicht wurde anschließend bei 1200 - 1400 °C, meist jedoch bei 1300 °C gesintert. Die resultierenden gesinterten Schichtdicken lagen je nach NSD bei 4 - 10 µm. Nach dem Sintern der Zwischenschicht mussten die Zellen geglättet werden. Hierfür wurden die Zellen mit einer 2 kg Auflage bei 50 °C unter der Sintertemperatur temperaturbehandelt.

Auf die gesinterte Zwischenschicht wurde die Kathode gedruckt. Hierbei wurde immer eine Nassschichtdicke von 146 µm verwendet. Es ist bekannt, dass die Mikrostruktur einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Kathode hat [Ahm00]. Die Sinteraktivität der einzelnen Materialien ist jedoch stark unterschiedlich. Die Sintertemperatur wurde daher für jedes Material angepasst, um den Struktureinfluss zu minimieren. Die Sintertemperaturen lagen im Bereich von 1000 - 1200 °C. Auf das Anpassen der Sintertemperaturen und den Einfluss der Mikrostruktur wird genauer in Kapitel 4.4.1 eingegangen. Als Resultat erhält man Kathoden wie in Abb. 3.3 und Abb. 3.4 gezeigt.

3.8 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung der 50 x 50 mm² Zellen erfolgte am IWV-3 des Forschungszentrum Jülich. Die Zellen wurden hierfür in ein Aluminiumoxid-Gehäuse innerhalb eines Ofens eingesetzt. Die elektrische Kontaktierung erfolgte auf der Kathodenseite mit einem Platinnetz und auf der Anodenseite mit einem Nickelnetz. Die Gasräume waren mit einer Golddichtung voneinander getrennt. Nach der Kontaktierung wurden die Zellen in strömendem Argon auf Betriebstemperatur gebracht. Die Reduktion der Anode erfolgte bei 800 °C, indem das Argon auf der Brenngasseite schrittweise durch Wasserstoff ersetzt wurde. Nach Reduktion der Anode wurde auf der Brenngasseite Wasserstoff mit 3 Vol.-% Wasserdampf und auf der Kathodenseite Luft zugeführt. Der Gasstrom auf beiden Seiten betrug 1000 ml/min (STP). Bei solch hohen Gasströmen ist keine apparative Limitierung durch unzureichende Gaszuführung zu erwarten. Die Zelleistung wurde bei Temperaturen zwischen 650 und 800 °C ermittelt. Die Aufnahme der elektrochemischen Daten erfolgte mit einer

Konstantstromquelle (bzw. -senke) der Firma Gossen-Metrawatt GmbH (62N - SSP 500-40) und einem digitalen Datenerfassungssystem NetDAQ 2640A der Firma Fluke (Niederlande). Die Strom-Spannungskurven wurden durch steigende elektrische Last in $0,0625 \text{ A/cm}^2$ Schritten bestimmt. Die Aufzeichnung erfolgte bis zu einer minimalen Zellspannung von $0,65 \text{ V}$ oder einer maximalen Stromdichte von $1,25 \text{ A/cm}^2$. Der Vergleich von Leistungsdichten der Zellen erfolgte anhand der Stromdichten bei 700 mV . Wenn sich die Temperatur nicht exakt einstellen lies oder die maximale Stromdichte überschritten war wurden die entsprechenden Werte durch Inter- oder Extrapolation ermittelt. Für eine Aussage über die Reproduzierbarkeit wurden jeweils mindestens 2 Zellen derselben Zusammensetzung gemessen.

3.9 Charakterisierung von Mikrostruktur und Elementverteilung

Auf die Bedeutung der Mikrostruktur für die elektrochemischen Eigenschaften wurde bereits in den letzten Kapiteln hingewiesen. Die Charakterisierung der Mikrostruktur der hergestellten Kathoden erfolgte elektronenmikroskopisch. Hierfür wurden die an I WV-1 und I WV-2 vorhandenen Rasterelektronenmikroskope (REM) Jeol T300 und LEO 1530 (Gemini) verwendet. Ein Teil der Proben wurde während eines Gastaufenthaltes am Pulvermetallurgischen Laboratorium des MPI Stuttgart untersucht. Die Mikrostrukturuntersuchungen erfolgten an Bruchflächen und Schliffen der Proben, die, um Aufladungen zu vermeiden, mit Platin bedampft waren.

Die Bestimmung der Elementverteilung in den Proben erfolgte mit der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) und mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS). Beide Verfahren wurden vor allem zur Untersuchung von Fremdphasenbildung (z. B. das bereits erwähnte SrZrO_3) verwendet. Sowohl EDX als auch SIMS wurden an Schliffen durchgeführt. Bei der SIMS werden durch einen Ionenstrahl Atome aus der Oberfläche der Probe herausgeschlagen. Die ionisierten Atome werden anschließend in einem Massenspektrometer analysiert. Hierbei kann eine Tiefenauflösung durch Abtragen der Probenoberflächen, aber auch eine laterale Auflösung durch Abrastern der Probe erreicht werden. SIMS bietet dabei gegenüber EDX eine höhere örtliche Auflösung (ca. $0,1 \mu\text{m}$). Außerdem können auch Elemente voneinander unterschieden werden, die Überlagerungen im charakteristischen Röntgenspektrum haben (z. B. Zr und Sr). Die SIMS Messungen wurden am ZCH des Forschungszentrum Jülich mit einem ION-TOF SIMS durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Pulvercharakterisierung

In Tabelle 4.1 sind die Zusammensetzungen der synthetisierten Kathodenwerkstoffe, ihre Synthesemethoden und bei den auswärtig hergestellten auch die Herkunft aufgelistet. Außerdem sind die in dieser Arbeit teilweise verwendeten Abkürzungen für die Werkstoffe aufgelistet. Einige Zusammensetzungen wurden mit einer A-Platz-Unterstöchiometrie ($A/B < 1$) präpariert, da bekannt ist, dass diese Parameter Einfluss auf Eigenschaften der Werkstoffe wie Fehlstellenkonzentration und chemische Reaktivität hat.

Tabelle 4.1: Zusammensetzungen und Herstellungsmethoden der untersuchten Werkstoffe

Zusammensetzung	Abkürzung	Herstellungsverfahren, Herkunft
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	LSM	ST
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$	L80SM	ST
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	L80SF	ST und CK
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	L60SC	GN; Universität Leoben
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	L80SCF	ST und CK
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	P80SCF	ST
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	L78SCF	ST
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	L60SCF	ST
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	L58SCF	ST und ECN Petten
$\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	P58SCF	TPCVD; DLR Stuttgart
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	L55SCF	ST
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	L58SCuF	ST
$\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	SCCF	FR; TU Dresden

ST = Sprühtrocknung; CK = Citrat-Komplexierung; TPCVD = Thermal Plasma Chemical Vapour Deposition; GN = Glycin-Nitrat-Prozess [Buc01]; FR = Festkörperreaktion [Tro00].

4.1.1 Chemische Analyse

Die Ergebnisse der chemischen Analyse ergaben die in Tabelle 4.2 aufgeführten Zusammensetzungen. Der relative Fehler der Messmethode liegt bei Routinemessungen bei 3 %, kann aber reduziert werden, indem mehrere Spektrallinien ausgewertet und mehrere Probenstandards zum Vergleich verwendet werden. Der bei diesen Messungen angegebene Fehler ist die Standardabweichung der Einzelmessungen. Der Quotient A/B gibt das Verhältnis von A- und B-Platz-Atomen der jeweiligen Zusammensetzungen an. Ist $A/B < 1$ liegt also eine A-Platz-Unterstöchiometrie vor. Der Fehler des Quotienten wurde über Gaußsche Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern berechnet. Von den nicht am Forschungszentrum Jülich synthetisierten Werkstoffen waren zum Teil zu kleine Mengen für eine chemische Analyse vorhanden.

Tabelle 4.2: Soll- und Istzusammensetzungen der verwendeten Pulver.

Sollzusammensetzung	Istzusammensetzung	Fehler	A/B
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,67\pm0,02}\text{Sr}_{0,31\pm0,01}\text{Mn}_{0,97\pm0,03}\text{O}_{3-\delta}$	3 %	$1,007\pm0,038$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,799\pm0,024}\text{Sr}_{0,203\pm0,006}\text{Fe}_{0,998\pm0,030}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$1,004\pm0,039$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (ST)	$\text{La}_{0,810\pm0,012}\text{Sr}_{0,201\pm0,003}\text{Co}_{0,186\pm0,001}\text{Fe}_{0,803\pm0,002}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$1,022\pm0,018$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (CV)	$\text{La}_{0,804\pm0,024}\text{Sr}_{0,201\pm0,006}\text{Co}_{0,193\pm0,006}\text{Fe}_{0,802\pm0,024}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$1,009\pm0,035$
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Pr}_{0,821\pm0,025}\text{Sr}_{0,200\pm0,006}\text{Co}_{0,194\pm0,006}\text{Fe}_{0,786\pm0,024}\text{O}_{3-\delta}$	3 %	$1,042\pm0,037$
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,785\pm0,005}\text{Sr}_{0,200\pm0,003}\text{Co}_{0,190\pm0,002}\text{Fe}_{0,805\pm0,006}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$0,990\pm0,008$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,618\pm0,002}\text{Sr}_{0,404\pm0,006}\text{Co}_{0,159\pm0,001}\text{Fe}_{0,819\pm0,002}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$1,044\pm0,007$
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (ECN)	$\text{La}_{0,591\pm0,002}\text{Sr}_{0,390\pm0,008}\text{Co}_{0,189\pm0,001}\text{Fe}_{0,809\pm0,007}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$0,983\pm0,011$
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (FZJ)	$\text{La}_{0,587\pm0,007}\text{Sr}_{0,398\pm0,008}\text{Co}_{0,192\pm0,002}\text{Fe}_{0,803\pm0,010}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$0,991\pm0,015$
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,550\pm0,008}\text{Sr}_{0,391\pm0,010}\text{Co}_{0,207\pm0,004}\text{Fe}_{0,801\pm0,018}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$0,934\pm0,021$
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_{0,577\pm0,017}\text{Sr}_{0,392\pm0,012}\text{Cu}_{0,220\pm0,007}\text{Fe}_{0,792\pm0,024}\text{O}_{3-\delta}$	C.V.	$0,958\pm0,031$

C.V.: Fehler der Einzelmessung

Die Ergebnisse zeigen, dass fast alle synthetisierten Pulver gut mit den gewünschten Zusammensetzungen übereinstimmen. Die Zusammensetzungen $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ weichen etwas von der Sollzusammensetzung ab. Die stärksten Abweichungen ergeben sich beim Kobalt. Dies ist wohl durch den veränderlichen Wassergehalt des zur Synthese verwendeten Kobaltnitrats und daraus resultierender Einwaagefehler bedingt. Man sieht, dass die A-Platz-Unterstöchiometrie bei den jeweiligen Pulvern wie gewünscht vorhanden ist, während die „stöchiometrischen“ sogar eher eine A-Platz-Überstöchiometrie aufweisen.

4.1.2 Röntgendiffraktometrie

Phasenreinheit

Röntgendiffraktogramme wurden von den Pulvern nach Kalzinierung bei 700 und 900 °C (Synthesezustand) und nach Kalzinierung bei 1100 °C (Zustand wie nach Sinterung der Kathode) aufgenommen. Abb. 4.1 zeigt Diffraktogramme von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach Kalzinierung bei 700, 900 und 1100 °C. Man erkennt an den mit steigender Kalzinierungstemperatur abnehmenden Reflexbreiten die Zunahme der Kristallinität des Perowskiten. Nach einer Kalzinierung bei 700 °C sind als Nebenphase Spuren von $\text{La}(\text{OH})_3$ zu sehen. $\text{La}(\text{OH})_3$ bildet sich aus nicht vollständig umgesetztem La_2O_3 . Abb. 4.2 zeigt den Einfluss der A-Platz-Unterstöchiometrie auf die Nebenphasen nach Kalzinierung bei 700 °C. Während beim stöchiometrischen $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ noch Peaks des $\text{La}(\text{OH})_3$ zu sehen sind, verschwinden diese beim $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ fast vollständig. Beim $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind dafür Spuren eines Eisen-Kobalt-Spinells zu sehen. Während die

La_2O_3 bzw. $\text{La}(\text{OH})_3$ -Spuren mit zunehmender Kalzinierungstemperatur verschwanden, wurden die Spinellreflexe bei 900 °C etwas ausgeprägter.

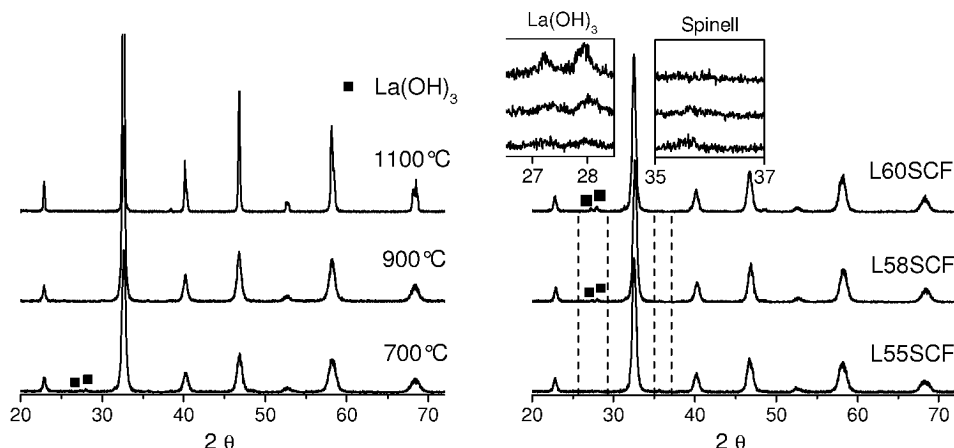


Abb. 4.1: Röntgendiffraktogramme von $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

Abb. 4.2: Röntgendiffraktogramme von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nach Kalzinierung bei 700 °C.

Der Fremdphasenanteil bei den anderen Pulvern war vergleichbar mit hier gezeigten. Nach Kalzinierung bei 1100 °C waren nur bei $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ noch Spuren von La_2O_3 und bei $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ noch Spuren des Spinells nachweisbar.

Gitterstruktur

Wie bereits in Kapitel 2.5.1 erwähnt, bildet sich je nach Zusammensetzung der Werkstoffe eine orthorhombisch (Raumgruppe Pbnm) oder rhomboedrisch ($\text{R}\bar{3}\text{C}$) verzerrte bzw. verkippte Kristallstruktur aus. Für die Zuordnung des Strukturtyps wurden die Diffraktogramme der bei 1100 °C kalzinierten Pulver mit Vergleichsmustern der JCPDS-Dateien verglichen. Als Vergleichsmuster für den rhomboedrischen Perowskiten diente dabei die Verbindung $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (Nr. 40-1100) und für den orthorhombischen die Verbindung LaCrO_3 (Nr. 33-0701). Die beiden Strukturtypen sind am besten an den Reflexen bei $67^\circ < 2\theta < 70^\circ$ zu unterscheiden. Der orthorhombische Typ zeigt hier drei eng beieinander stehende Reflexe, die zu einem Reflex verschmelzen, während der rhomboedrische zwei Reflexe zeigt, die bei ausreichender Kristallinität als Doppelreflex aufgelöst werden können. In Abb. 4.3 sind die Diffraktogramme von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ gezeigt. In der Vergrößerung sieht man beim $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ und noch deutlicher beim $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ die Aufspaltung des Doppelpeaks aufgrund der rhomboedrischen Verzerrung, während beim $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ keine Aufspaltung zu sehen ist. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ liegt also als orthorhombisch verzerrter Perowskit vor. Außerdem erkennt

man, dass die Zugabe von Kobalt und ein größerer Sr-Anteil die Peaks zu größeren Winkeln verschiebt, die Elementarzelle bei diesen also kleiner ist.

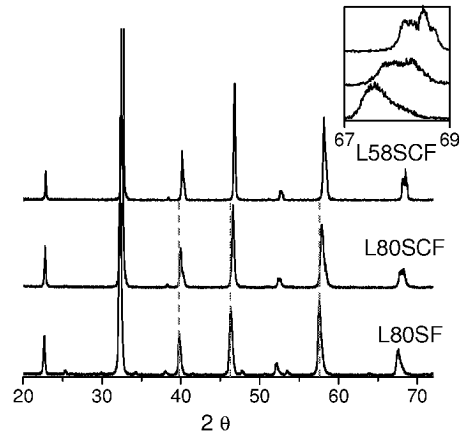


Abb. 4.3: Röntgendiffraktogramme von $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ nach Kalzinierung bei 1100 °C.

Aus einigen Röntgendiffraktogrammen wurden die Zellkonstanten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Zum Vergleich ist zusätzlich die pseudokubische Gitterkonstante a' angegeben, die als dritte Wurzel des Zellvolumens geteilt durch die Anzahl der ABO_3 -Einheiten pro Elementarzelle (orthorhombisch: 4, rhomboedrisch: 6) definiert ist. Die A-Platz-Unterstöchiometrie scheint ein etwas kleineres Gitter zur Folge zu haben.

Tabelle 4.3: Zellkonstanten der synthetisierten Perowskite.

Zusammensetzung	Strukturtyp	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a' (Å)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$	orthorhombisch	5,550	7,837	5,542	3,921
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	rhomboedrisch	5,526	-	13,416	3,896
$\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	rhomboedrisch	5,525	-	13,403	3,894
$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	rhomboedrisch	5,501	-	13,380	3,881
$\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	rhomboedrisch	5,499	-	13,379	3,879
$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	rhomboedrisch	5,507	-	13,398	3,885

Auf die kristallographischen Eigenschaften ähnlicher perowskitischer Materialien wurde bereits ausführlich in der Fachliteratur [Tai95a, Tai95b, Riz01] eingegangen, deshalb wurden diese Aspekte im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

4.1.3 Pulvermorphologie

Die Morphologie der synthetisierten Pulver hängt vor allem von der Synthesemethode und der Kalzinierungstemperatur und weniger von der Zusammensetzung ab. Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zeigen REM-Aufnahmen von Pulvern, die über die Citrat-Komplexierungsmethode und über

Sprühtrocknung hergestellt und bei 700 °C kalziniert wurden. Man erkennt, dass die Körner des CK-Pulvers Agglomerate aus Primärpartikeln sind, die selbst zum Teil nur wenige 10 nm groß sind. Die Agglomerate sind recht inhomogen, es gibt Bereiche mit sphärischen Strukturen und Bereiche mit einer schwammartigen Struktur. Das sprühtgetrocknete Pulver besteht aus den typischen Kugeln bzw. Bruchstücken davon. Diese sind aus Primärpartikeln zusammengesetzt, die etwas größer als die des CK-Pulvers erscheinen und kompakter miteinander verbunden sind..

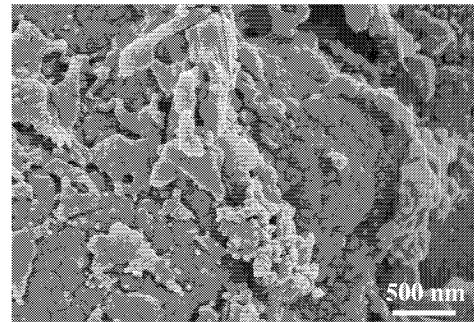
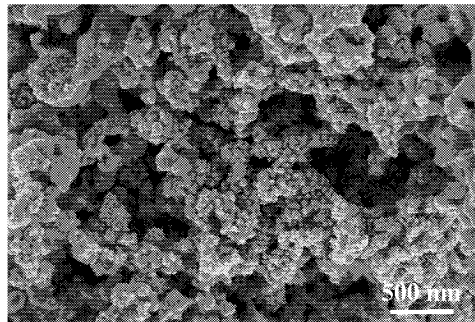
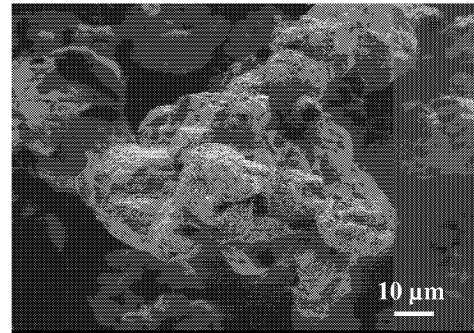
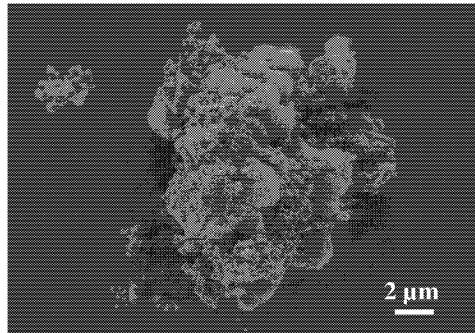


Abb. 4.4: REM-Aufnahmen des über Citrat-Komplexierung synthetisierten und bei 700 °C kalzinierten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

Abb. 4.5: REM-Aufnahmen des über Sprühtrocknung synthetisierten und bei 700 °C kalzinierten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

Abb. 4.6 und Abb. 4.7 zeigen die gleichen Pulver nach Kalzinierung bei 1100 °C. Diese Temperatur entspricht in etwa der für die Sinterung der Kathode verwendeten Temperaturbehandlung. Man erkennt deutlich, dass die Primärpartikel aufgrund von Sinterprozessen gewachsen und die Strukturen insgesamt glatter sind. Es gibt jedoch immer noch gröber und feiner strukturierte Bereiche.

Die verschiedenen Morphologien spiegeln sich auch in den in Tabelle 4.4 wiedergegebenen inneren Oberflächen wieder. Die spezifische Oberfläche des CK-Pulvers ist nach Kalzinierung bei 700 °C etwa doppelt so groß wie die der sprühtgetrockneten. Nach Kalzinierung bei 900 °C sind die Oberflächen etwa gleich groß und nach Kalzinierung bei 1100 °C ist die Oberfläche des CK-Pulvers auf weniger als 10 % des Ausgangswertes und auf die Hälfte der sprühtgetrockneten Pulvers gesunken. Die Abnahme der inneren Oberflächen mit der Temperatur weist auf die Sinteraktivität der Pulver hin. In den Sinterversuchen hat sich herausgestellt,

dass mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ schon bei 920 °C eine ausreichende Haftung erzielt werden konnte, für das über Citrat-Komplexierung hergestellte $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ waren 1080 °C notwendig, während die sprühtrockneten Pulver $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ durch Sintern bei 1150 °C eine ähnliche Mikrostruktur erreicht wurde.

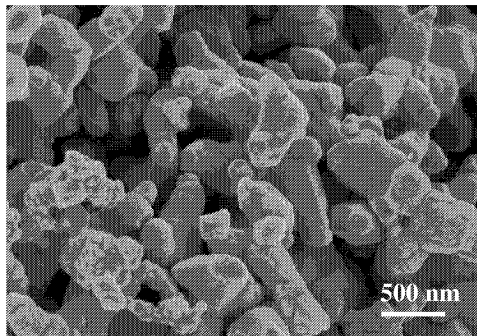
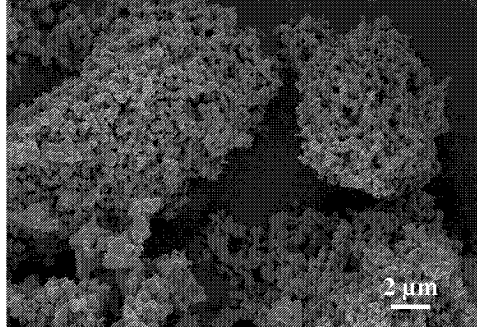


Abb. 4.6: REM-Aufnahmen des über Citrat-Komplexierung synthetisierten und bei 1100 °C kalzinierten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

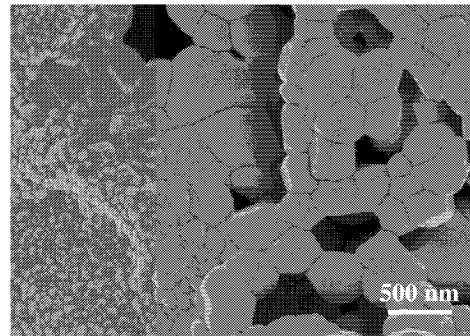
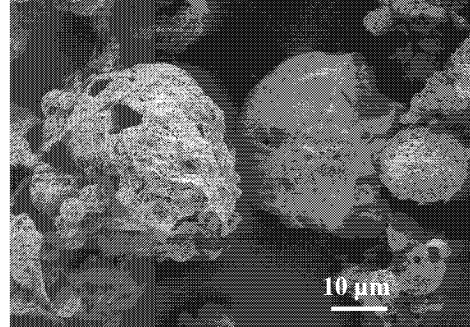


Abb. 4.7: REM-Aufnahmen des über Sprühtrocknung synthetisierten und bei 1100 °C kalzinierten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$.

Tabelle 4.4: BET-Oberflächen ausgewählter Pulver

Pulver	Herstellungsmethode	BET-Oberfläche (m ² /g)		
		T _{Kalz.} = 700 °C	900 °C	1100 °C
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Pechini	14,3	4,0	1,1
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Sprühtrocknung	6,5	3,0	2,3
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	Sprühtrocknung	5,7	3,5	3,0
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Sprühtrocknung	-	1,1	-
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	Sprühtrocknung	-	5,08	-

4.1.4 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient (TAK) der Kathodenmaterialien sollte möglichst nah an dem des Elektrolyten sein (s. Kapitel 2.5.3). Die aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften attraktiven strontiumsubstituierten Lanthankobaltite haben teilweise TAKs von bis zu $\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Pet00]. Zwischen der erwünschten Eigenschaft hoher ionischer

Leitfähigkeit und dem TAK kann, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde [Ahm00, Ull00], ein empirischer Zusammenhang hergestellt werden. Dies ist durch die Abhängigkeit beider Eigenschaften von Fehlstellenkonzentration und Sauerstoffstöchiometrieänderung bedingt. Das bedeutet, dass für einen leistungsfähigen Kathodenwerkstoff ein Kompromiss zwischen hoher Ionenleitfähigkeit und hohem TAK gefunden werden muss.

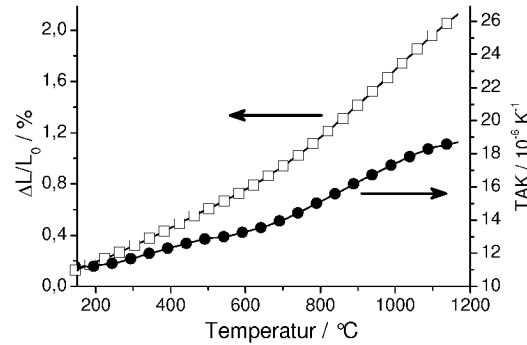


Abb. 4.8: Relative thermische Längenänderung und TAK von $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$.

In Abb. 4.8 ist die relative Längenänderung und der daraus berechnete TAK für $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$ in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Man erkennt deutlich, dass der TAK mit zunehmender Temperatur steigt. Dies ist zumindest teilweise durch den mit der Temperatur zunehmenden Sauerstoffausbau bedingt, mit dem eine Valenzänderung des B-Platz-Kations ($\text{B}^{4+} \rightarrow \text{B}^{3+}$) und damit eine Radienänderung des Kations bedingt ist. Für den Temperaturbereich von 30 - 1000 °C ergibt sich in diesem Fall ein TAK von $17,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die TAKs der verwendeten Werkstoffe sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Teilweise wurden Werte aus früheren Arbeiten übernommen.

Tabelle 4.5: Thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen 30 und 1000 °C der verwendeten Werkstoffe.

Zusammensetzung	TAK (10^{-6} K^{-1})	Quelle	Zusammensetzung	TAK (10^{-6} K^{-1})	Quelle
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3.6}$	12,3	[Tie99]	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	17,5	[Ull00]
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3.6}$	13,3	nach [Pet00]	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	17,4	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3.6}$	20,5	[Ull00]	$\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	17,1	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	14,8	[Ull00]	$\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	15,5*	
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	12,8	[Ull00]	$\text{Sr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	20,0	nach [Pet00]
$\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$	13,8				

* von 30-940 °C

Der TAK ist für die Kobaltite höher als für Ferrite und für diese höher als für Manganite. Er nimmt bei den Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferriten mit steigendem Sr- und Co-Gehalt zu. Praseodym statt Lanthan auf dem A-Platz verringert den TAK. Eine A-Platz-Unterstöchiometrie führt zu etwas kleineren TAKs.

4.1.5 Diskussion des Abschnitts 4.1

In diesem Abschnitt wurden die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe untersucht.

Die Analysenergebnisse haben gezeigt, dass die Zusammensetzungen der synthetisierten Werkstoffe im Rahmen der Messgenauigkeit den gewünschten Stöchiometrien entsprach. Insbesondere die geringen A-Platz-Unterstöchiometrien hatten sich wie gewünscht ausgebildet. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie haben gezeigt, dass sich nach Kalzinieren bei 900 °C die gewünschte perowskitische Phase gebildet hat und maximal noch Spuren von Fremdphasen nachweisbar waren. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ lagen in orthorhombischer, alle anderen Zusammensetzungen als rhomboedrisch verzerrte Perowskitstruktur vor. Die pseudokubischen Gitterkonstanten a' lagen im Bereich von 3,88 - 3,92 Å. Damit decken sich die Ergebnisse weitestgehend mit denen von Tai et al. [Tai95a, Tai95b] für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite und denen für $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ von Riza et al. [Riz01]. Tai et al. haben übereinstimmend eine Abnahme von a' mit zunehmendem Kobalt- und Strontiumgehalt gefunden sowie einen Übergang von orthorhombischer zu rhomboedrischer Symmetrie. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ liegt laut diesen Autoren bei Raumtemperatur in orthorhombischer Struktur vor, ist jedoch sowohl hinsichtlich Sr- als auch Co-Gehalt am Übergang zwischen den beiden Strukturtypen. Die im Rahmen dieser Arbeit und von Riza et al. gefundene rhomboedrische Symmetrie könnte daher auf kleine Differenzen der Zusammensetzungen zu dem von Tai et al. untersuchten Material zurückzuführen sein.

Die Pulvermorphologien und BET-Oberflächen entsprechen den Erwartungen. Die Morphologie der CK-Pulver sind denen von Gaudon et al. [Gau02] und Ahmad-Khanlou [Ahm00] für LSM berichteten ähnlich, die BET-Oberfläche ist ebenfalls im Bereich der 2 - 6 m²/g (1000 °C Kalzinierungstemperatur) von Gaudon et al.. Die sprühgetrockneten Pulver entsprechen den aus der Literatur bekannten Morphologien [Ahm00].

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Einklang mit den in der Literatur veröffentlichten Werten [Tai95a, Tai95b, Kin97a, Tie99, Pet00, Ahm00]. Insbesondere die Zunahme der TAKs mit der Temperatur, die Abhängigkeit der Werte von Sr- und Co-Gehalt sowie A-Platz-Unterstöchiometrie wurden dort schon ausführlich diskutiert. Inwieweit die hohen TAKs bis zu $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (30 - 1000 °C) dem Einsatz als Kathode widersprechen wird in Kapitel 4.4.2 anhand von Einzelzellen mit Kathoden aus diesen Materialien erörtert.

4.2 Charakterisierung der Sauerstoffstöchiometrieänderung

Die Sauerstoffstöchiometrieänderung der Kathodenmaterialien wurde mit den in Kapitel 3.6 beschriebenen Verfahren der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation analysiert. Bevor in Kapitel 4.3 vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Werkstoffen vorgestellt werden, werden hier in exemplarischer Form zunächst die Mess- und Auswertemethoden anhand von sprühgetrocknetem $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ vorgestellt

und charakterisiert. Die Desorption (Sauerstoffabgabe) ist in den Diagrammen stets als positives Signal, die Adsorption (Sauerstoffaufnahme) als negatives Signal wiedergegeben.

4.2.1 Sauerstoffabgabe (TPR) von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Abb. 4.9 und Abb. 4.10 zeigen die nach der Temperatur und nach der Zeit aufgetragene Desorptionsprofile, die beim Aufheizen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in unterschiedlichen Atmosphären aufgenommen wurden. Man erkennt deutlich, dass der Perowskit mit zunehmender Temperatur bzw. Zeit mehr und mehr Sauerstoff an den Gasstrom abgibt und demnach mit steigender Temperatur die Sauerstofffehlstellenkonzentration δ zunimmt.

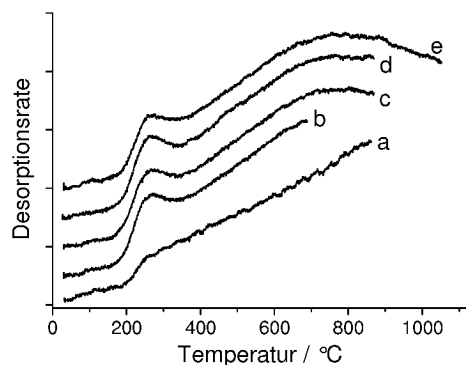


Abb. 4.9: TPR-Profil von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit verschiedenen Prozessgasen
a: 7,5 % O_2 ; b: 100 ppm O_2 bis 700 °C
c: 100 ppm O_2 bis 900 °C; d: 1 ppm O_2 bis 900 °C;
e: 100 ppm O_2 bis 1100 °C
Die Nullpunkte sind relativ zueinander verschoben.

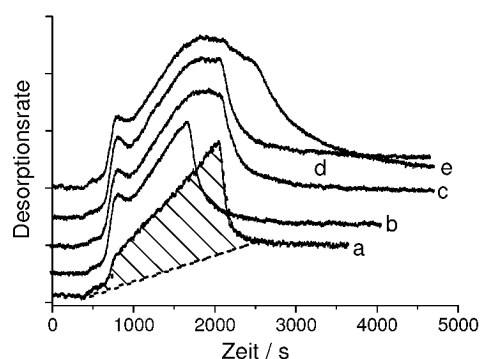


Abb. 4.10: TPR-Profil von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Abhängigkeit der Zeit mit verschiedenen Prozessgasen
a: 7,5 % O_2 ; b: 100 ppm O_2 bis 700 °C
c: 100 ppm O_2 bis 900 °C; d: 1 ppm O_2 bis 900 °C;
e: 100 ppm O_2 bis 1100 °C
Die Nullpunkte sind relativ zueinander verschoben.

Während in einem Gasstrom von 7,5 % O_2 in Helium die Sauerstoffabgabe ab 200 °C fast proportional zur Temperatur ist, ist in Atmosphären mit weniger Sauerstoff eine zusätzliche Abgabe zu beobachten, die ab ca. 800 °C in eine Sättigung übergeht. Bei ca. 250 °C ist in diesen Atmosphären dem Signal ein Peak überlagert, der in der Literatur [Cha94] auf die Desorption von Oberflächensauerstoff zurückgeführt wird, aber auch auf Verunreinigungen zurückzuführen sein könnte (s. Kapitel 4.2.2.6). Der Einsatz von 1 ppm O_2 statt 100 ppm O_2 als Prozessgas scheint keinen Einfluss auf das Signal zu haben. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der Sauerstoffpartialdruck in Probennähe aufgrund des desorbierenden Sauerstoffs bei beiden Experimenten ungefähr gleich ist. Aus den über der Zeit aufgetragenen Profilen (Abb. 4.10) lässt sich durch Zeitintegration die gesamte desorbierte Sauerstoffmenge und daraus die Stöchiometrieänderung $\Delta\delta$ bestimmen. Stevenson et al. [Ste96a] haben mit iodometrischer Titration nachgewiesen, dass $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Luft bei Raumtemperatur stöchiometrisch ist, d. h. $\delta = 0$. Damit ist für die hier gemessenen Daten $\Delta\delta = \delta$. Bei den gezeigten Profilen fällt allerdings auf, dass das Messsignal nach Ende der Heizrampe nicht auf Null zurückgeht, sondern sich ein von Null verschiedener Sättigungswert einstellt. Dies

war auch nach Wartezeiten von bis zu fünf Stunden noch der Fall. Integriert man diesen Teil der Kurven mit, so ergeben sich Werte für δ von über 0,4. Dies geht jedoch weit über die Werte, die von [Man00, Ste96a] für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ gemessen wurden hinaus und auch über die Stabilitätsgrenze $\delta = 0,2$ entsprechend der Hälfte des Sr-Anteils. (s. Kapitel 2.6.2). Aufgrund dieses Messfehlers wurde die obere Integrationsgrenze einheitlich auf 600 s nach Erreichen der Endtemperatur festgelegt und eine von Null bis zum Sättigungswert verlaufende Gerade vom Messsignal abgezogen (s. schraffierte Fläche in Profil a der Abb. 4.10). Damit ergeben sich die in Tabelle 4.6 aufgelisteten Werte für die abgegebene Sauerstoffmenge und der daraus folgenden Sauerstoffstöchiometrieänderung. Die Sauerstofffehlstellenkonzentration steigt mit steigender Endtemperatur der TPR, es ergibt sich aber kein Unterschied zwischen den Werten mit 1 ppm O_2 und 100 ppm O_2 nach Aufheizen bis 900 °C. Die Abklingkurve der TPR mit Endtemperatur 1100 °C unterschreitet die anderen Abklingkurven. Bei dieser Endtemperatur kehrt das Messsignal fast bis auf Null zurück. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 4.6: Aus den TPR-Profilen ermittelte desorbierte Sauerstoffmenge und Stöchiometrieänderung δ .

Prozessgas, Endtemperatur	7,5 % O_2 in He, 900 °C	100 ppm O_2 700 °C	100 ppm O_2 900 °C	1 ppm O_2 900 °C	100 ppm O_2 1100 °C
Sauerstoffmenge ($\mu\text{mol O}_2/\text{g}$)	280	240	330	330	420
δ	0,12	0,11	0,15	0,15	0,19

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde der Masseverlust von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit Hilfe der am Institut vorhandenen Thermowaage beim Aufheizen in Luft bestimmt (s. Abb. 4.11). Aus der Kurve ergibt sich ein Masseverlust von ca. 0,7 %. Dies entspricht einem δ von 0,098. Dieser Wert ist kleiner als der mit 7,5 % O_2 in He bis 900 °C gemessene. Aufgrund des größeren $p(\text{O}_2)$ erwartet man auch einen etwas kleineren Wert, die Abweichung ist aber wohl hauptsächlich auf den oben erwähnten endlichen Schwellenwert zurückzuführen.

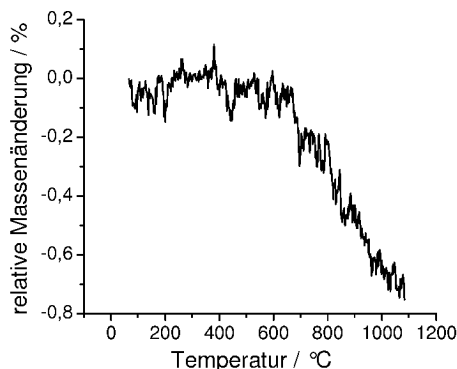


Abb. 4.11: Relativer Gewichtsverlust von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ an Luft.

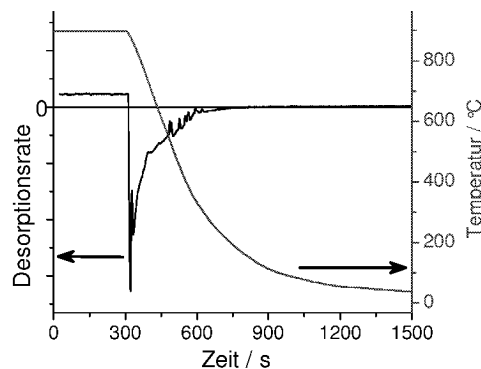


Abb. 4.12: Sauerstoffaufnahme beim Abkühlen in 7,5 % O_2 in He.

Aus den ermittelten Werten lässt sich ableiten, dass das gemessene δ auf eine Sauerstoffstöchiometrieänderung des gesamten Perowskiten zurückzuführen ist und nicht auf eine reine Oberflächendesorption von Sauerstoff, da die involvierten Sauerstoffmengen bei den gemessenen BET-Oberflächen von $\leq 4 \text{ m}^2/\text{g}$ Oberflächenbelegungen von mehr als 5 Lagen Sauerstoff (Moleküldurchmesser: $0,141 \text{ nm}^2$) bedeuten würden, und bekannt ist [Cha94], dass Sauerstoff maximal als Monolage adsorbiert.

Nach einer Haltezeit von 1 h bei Endtemperatur wurde das Pulver im jeweiligen Prozessgas wieder abgekühlt. In Abb. 4.12 ist gezeigt, wie die Probe in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (7,5 % O_2 in He) den beim Aufheizen verlorenen Sauerstoff wieder aufnimmt. Kühlt man dagegen bei kleinem $p(\text{O}_2)$ ab, bleiben die Sauerstofffehlstellen zumindest teilweise im Material erhalten.

4.2.2 Sauerstoffaufnahme (TPO) von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

4.2.2.1 Einfluss der TPR auf das Messsignal, Bestimmung von $\Delta\delta$

Nach der im letzten Abschnitt behandelten Reduktion in Atmosphären mit geringen $p(\text{O}_2)$ wurde das Pulver erneut in einer Atmosphäre mit hohem $p(\text{O}_2)$ (7,5 % O_2 in He) aufgeheizt. In Abb. 4.13 sind die aus der Sauerstoffaufnahme resultierenden TPO-Profile zu sehen.

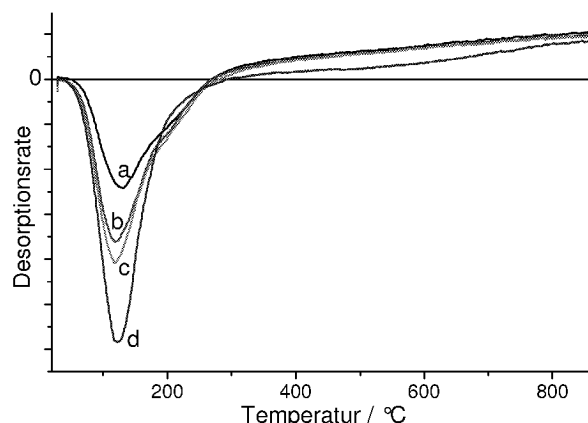


Abb. 4.13: TPO-Profile von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach verschiedenen TPR-Läufen. Heizrate: 30 K/min .
a: nach TPR mit 100 ppm O_2 , 700 °C ; b: nach TPR mit 100 ppm O_2 , 900 °C ;
c: nach TPR mit 1 ppm O_2 , 900 °C ; d: nach TPR mit 100 ppm O_2 , 1100 °C .

Die Re-Oxidation des Perowskiten setzt schon bei relativ niedrigen Temperaturen von weniger als 100 °C ein. Die Adsorptionsrate durchläuft bei $120 - 150 \text{ °C}$ ein Maximum und geht bei ca. 280 °C wieder auf Null zurück. Anschließend desorbiert ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs analog zur TPR mit 7,5 % O_2 in He wieder. An dieser Desorption lässt sich auch ein Unterschied zwischen den bei 900 °C reduzierten (a, b, c) und dem bei 1100 °C reduzierten Pulver erkennen, der auf eine verringerte spezifische Oberfläche schließen lässt. Da für die Experimente bei 900 °C kalziniertes Pulver verwendet wurde, untersucht man nach

der letzten TPR ein leicht modifiziertes (1100 °C kalziniertes) Pulver, was sich in dieser leichten Änderung und an der schärfer verlaufenden rechten Flanke des Profils erkennen lässt. Integriert man die Profile über der Zeit bis zum Durchlaufen des Nullpunkts, so ergeben sich die in Tabelle 4.7 aufgelisteten Sauerstoffmengen und Stöchiometrieänderungen δ .

Tabelle 4.7: Aus den TPO-Profilen ermittelte Sauerstoffmengen und Stöchiometrieänderungen δ .

Prozessgas und Endtemperatur der TPR	100 ppm O ₂ 700 °C	100 ppm O ₂ 900 °C	1 ppm O ₂ 900 °C	100 ppm O ₂ 1100 °C
Sauerstoffmenge (μmol/g)	160	230	250	320
δ	0,073	0,10	0,11	0,14

Die δ -Werte sind jeweils ungefähr um 0,05 kleiner als bei den TPR-Messungen. Das ist dadurch zu begründen, dass das Pulver einerseits während des Abkühlens im Gasstrom mit von Null verschiedenen $p(\text{O}_2)$ und auch während der Initialisierungsphase der TPO (Gasaustausch, Abgleichen des Detektors) Sauerstoff aufnehmen kann. Außerdem sind die Messwerte hier nicht von dem Messfehler (endlicher Sättigungswert) der TPR betroffen und erscheinen deshalb aussagekräftiger. Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Versuchsbedingungen bei der TPR und der aufgenommenen Sauerstoffmenge zu erkennen. Eine höhere Endtemperatur der TPR beeinflusst die Sauerstoffmenge dabei stärker als die verwendete Atmosphäre.

4.2.2.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie aus den TPO-Profilen

Aus den TPO-Profilen kann unter Annahme von Näherungen eine Aktivierungsenergie berechnet werden (s. Kapitel 3.6.5). So muss z. B. die Diffusion deutlich schneller als der Oberflächenaustausch ablaufen, da sich bei den untersuchten Materialien die Sauerstoffstöchiometrie des gesamten Korns ändert und bei langsamer Diffusion die Diffusionsprozesse die Adsorptionsrate zusätzlich beeinflussen. In diesem Abschnitt soll zunächst ermittelt werden, ob sich mit den drei vorgestellten Methoden von Redhead [Red62], Edwards [Edw76] und Chan [Cha78] dieselben Werte ergeben und welche der Methoden für die Ermittlung der Aktivierungsenergie am besten geeignet ist, bevor im nächsten Kapitel gezeigt wird, dass es mit den ermittelten Aktivierungsenergien möglich ist, die TPO-Profile mit der Polanyi-Wigner-Differentialgleichung (3.4) numerisch nachzubilden. Für alle drei Methoden wurde vorausgesetzt, dass die Reaktionsordnung $m = 2$ ist, dass die Adsorptionsrate also proportional zu δ^2 ist. Dies lässt sich an der symmetrischen Peakform ablesen, da sich für $m = 1$ asymmetrische Peaks ergeben.

Abb. 4.14 zeigt die bei verschiedenen Heizraten gemessenen TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach einer TPR mit Endtemperatur 900 °C. Nach Redhead kann man aus der Verschiebung des Maximums aufgrund verschiedener Heizraten die Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses bestimmen. In Abb. 4.15 sind $\ln(T_p^2 \beta^{-1})$ und $-\ln(N_p)$

gegen T_p^{-1} aufgetragen. Aus den Steigungen der Geraden ergeben sich als Aktivierungsenergien $0,63 \pm 0,10$ eV und $0,73 \pm 0,12$ eV. Die Differenz der Aktivierungsenergien und die Fehler der beiden linearen Anpassungen sind relativ groß. Für eine genauere Bestimmung wäre es nötig, die Heizraten über einen größeren Bereich zu variieren. Während größere Heizraten mit dem verwendeten Gerät jedoch nicht möglich sind, erscheint das Verwenden kleinerer Heizraten aufgrund der dadurch abnehmenden Signalstärke nicht sinnvoll.

Mit Edwards' Methode lässt sich die Aktivierungsenergie aus Peakbreite und Peaktemperatur bestimmen. Dafür kann die Halbwertsbreite und die Dreiviertelwertsbreite herangezogen werden. Aus den vier Profilen ergibt sich damit eine Aktivierungsenergie von $0,563 \pm 0,027$ eV aus Halbwertsbreite und Peaktemperatur sowie $0,552 \pm 0,034$ eV aus Dreiviertelwertsbreite und Peaktemperatur. Chans Methode ist eine Abwandlung der Edwardschen, wobei nur die ansteigenden Hälften der Peaks zur Bestimmung von E_a herangezogen werden. Hierbei ergeben sich Werte von $0,652 \pm 0,013$ und $0,581 \pm 0,017$ eV aus Halbwerts- und Dreiviertelwertsbreite.

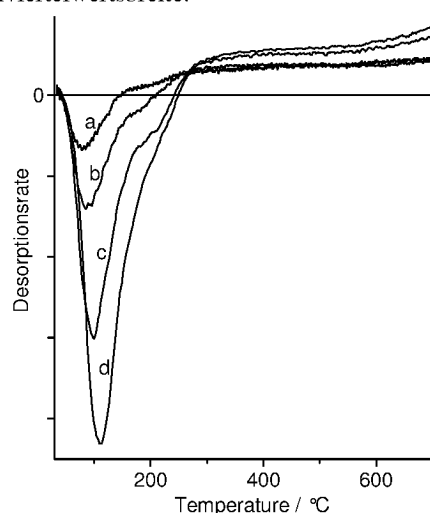


Abb. 4.14: TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ bei verschiedenen Heizraten.

a: 5 K/min; b: 10 K/min; c: 20 K/min; d: 30 K/min

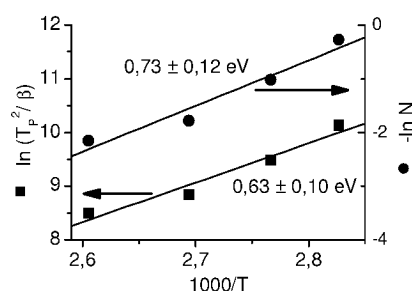


Abb. 4.15: Plots für die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus den TPO-Profilen nach Redheads Methode.

Mit allen drei Methoden ergeben sich demnach ähnliche Werte. Für die Auswertung aller weiteren Messungen wurde Edwards' Methode verwendet, da hier die Unterschiede der aus den beiden Peakbreiten bestimmten Werte kleiner sind als bei Chans Methode und die Fehlergrenzen bei den nach Redhead bestimmten Werten zu groß erscheint. Außerdem ist der experimentelle Aufwand zur Bestimmung von E_a bei Edwards' Methode kleiner als bei Redheads Methode (man benötigt nur eine Kurve) und die Übereinstimmung bei Simulation der Differentialgleichung war mit diesen Werten am größten (s. 4.2.2.3). Aus den über die

Dreiviertelwertsbreite und die Halbwertsbreite bestimmten Werten wurde in den folgenden Messungen der Durchschnitt gebildet.

4.2.2.3 Simulation der TPO-Profile

Zur Überprüfung der postulierten Kinetik (reine Oberflächenlimitierung) und der ermittelten Aktivierungsenergien wurde versucht, die TPO-Profile numerisch durch iterative Bestimmung der Adsorptionsrate aus der bereits in Kapitel 3.6.5 gezeigten Differentialgleichung (3.13) nachzubilden. Da die Experimente mit konstanter Heizrate durchgeführt wurden, lässt sich die Differentialgleichung auch mit Temperatur- statt Zeitabhängigkeiten ausdrücken:

$$j_0(T) = -\frac{d\delta}{dT} = \delta^m(T) A e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (4.1)$$

Zur Bestimmung von Werten aus der Differentialgleichung benötigt man die Aktivierungsenergie, die anfängliche Fehlstellenkonzentration δ ($t = 0$) und den präexponentiellen Faktor A , in dem der Frequenzfaktor, aber auch Oberflächeneigenschaften wie die spezifische Oberfläche enthalten sind.

In Abb. 4.16 ist das schon in Kapitel 4.2.2.1 gezeigte TPO-Profil von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ zu sehen (durchgezogene Linie), dass nach einer TPR mit 100 ppm O_2 und Endtemperatur 1100 °C aufgenommen wurde. Nimmt man an, dass am Ende des Peaks ($T = 300$ °C) die Fehlstellenkonzentration δ gleich Null ist, das Material also als $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ vorliegt, so ergibt sich als Anfangswert δ ($T = 30$ °C) der oben genannte, über Zeitintegration gewonnene Wert von 0,141. Damit das Signal die Stöchiometrieänderung wiedergibt, wurde es so normiert, dass das Flächenintegral gleich 0,141 ist.

Unter der Annahme, dass die Reaktionsordnung $m = 2$ ist ergibt sich mit Hilfe der Edwards'schen Methode aus diesem TPO-Profil nach Gleichung (3.11) eine Aktivierungsenergie von 0,607 eV. Nimmt man stattdessen $m = 1$ an (lineare Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Fehlstellenkonzentration), ergibt sich nach Gleichung (3.10) eine Aktivierungsenergie von 0,428 eV.

Zur Bestimmung des präexponentiellen Faktors A wurde die gemessene Kurve im Bereich 35 - 70 °C durch einen Arrhenius-Ansatz mit den oben angegebenen Aktivierungsenergien angepasst:

$$-\frac{d\delta}{dT} = \delta_{t=0}^m A e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (4.2)$$

D. h. die Fehlstellenkonzentration δ wurde zur Bestimmung von A in diesem Bereich als konstant angenommen. Durch Anpassen des Arrhenius-Ansatzes ergibt sich ein Wert für A von 5100 s^{-1} für $m = 1$, $E_A = 0,428 \text{ eV}$ und $8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ für $m = 2$, $E_A = 0,607 \text{ eV}$. Die aus dem Arrhenius-Ansatz folgende Kurve ist in Abb. 4.16 als gepunktete Linie dargestellt.

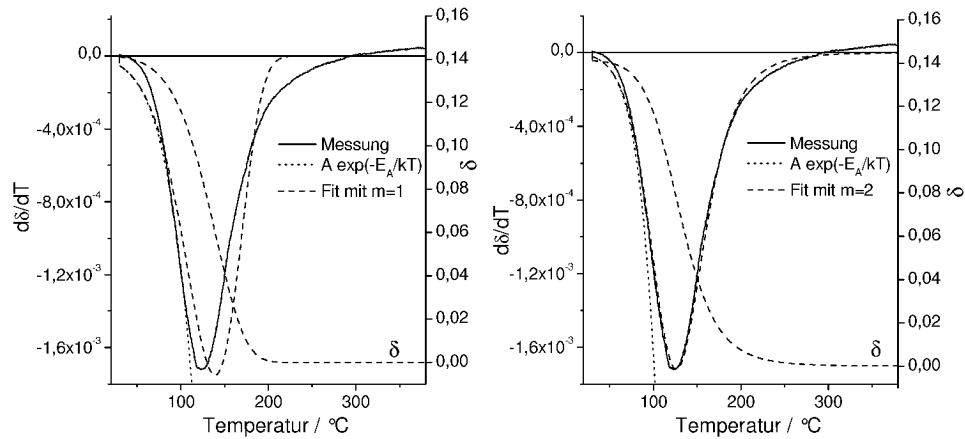


Abb. 4.16: TPO-Profil von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR bei 1100 °C und Kurven, die sich durch Simulation einer Adsorption erster Ordnung (links) und zweiter Ordnung (rechts) ergeben. Zusätzlich ist der Verlauf einer Arrhenius-Funktion mit jeweils gleicher Aktivierungsenergie und die Fehlstellenkonzentration δ aufgetragen.

Mit Hilfe eines in Origin[®] implementierten Rechenprogramms (s. Anhang) wurde mit diesen Werten der Verlauf der Adsorptionsrate und der Fehlstellenkonzentration aus der Differentialgleichung iterativ bestimmt. Wie in der Abbildung zu sehen ist, ergibt sich für Reaktionsordnung $m = 2$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Profil, während die Kurve für $m = 1$ teilweise erheblich von den Messdaten abweicht. Eine Reaktionsordnung $m = 2$ würde bedeuten, dass der Austauschkoefizient k_O der Oberflächenreaktion (s. Gleichung (2.25)) in etwa proportional zur Fehlstellenkonzentration δ ist, während bei $m = 1$ nur der Konzentrationsgradient von δ abhängen würde. Die gute Übereinstimmung für $m = 2$ deutet demnach auf die auch von Kilner et al. [Kil96] diskutierte Rolle der Sauerstofffehlstellen als Adsorptionsplätze bei der Sauerstoffaufnahme hin.

An den beiden Enden des Adsorptionssignals ist eine geringe Abweichung von gemessener und simulierter Kurve zu erkennen. Am Anfang der Kurven ($T \approx 30$ °C) ist dies durch eine schon zu Beginn des Experiments endliche Adsorptionsrate zu begründen. Messtechnisch wird der Detektor hier aber trotzdem auf Null gestellt. Am Ende des Adsorptionssignals ($T > 200$ °C) könnten Verunreinigungen des Perowskiten (s. Kapitel 4.2.2.6), ein zweiter, über andere Adsorptionsplätze verlaufender Prozess oder eine beginnende Diffusionslimitierung eine Rolle spielen. Auch die anschließende Desorption aufgrund veränderter Gleichgewichtskonstanten beinhaltet das Modell nicht. Insgesamt ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der beiden Profile, dass die Vernachlässigung einer zusätzlichen Diffusionslimitierung gerechtfertigt ist.

Es wurde auch versucht, die Aktivierungsenergie als zusätzlichen Fitparameter in den Arrhenius-Ansatz aufzunehmen. Dies führte jedoch zu Werten, die je nach gewähltem Anpassungsbereich stark schwankten und mit denen sich größere Abweichungen von simuliertem und gemessenem Kurvenverlauf ergaben. Auch erscheint eine weitergehende

Interpretation des zusätzlich bestimmten präexponentiellen Faktors A aufgrund der großen Abweichungen, die sich durch geringste Abweichungen der Aktivierungsenergie ergeben, nicht sinnvoll.

Abb. 4.17 zeigt das TPO-Profil nach einer TPR mit 1 ppm O_2 und 900 °C Endtemperatur. Man erkennt, dass sich für Kurven mit kleinerem δ die Simulation nicht so gut mit der Messung in Einklang bringen lässt. Die hier verwendeten Parameter sind: $\delta_0 = 0,114$; $m = 2$; $E_A = 0,53$ eV; $A = 1,1 \cdot 10^6$ s⁻¹. Dies ist auch durch die stärker ausgeprägte Störung bei ca. 200 bis 250 °C bedingt, die zu einer etwas zu niedrig berechneten Aktivierungsenergie nach Edwards' Methode führte. Mit $E_A = 0,55$ eV ergab sich eine etwas bessere Übereinstimmung.

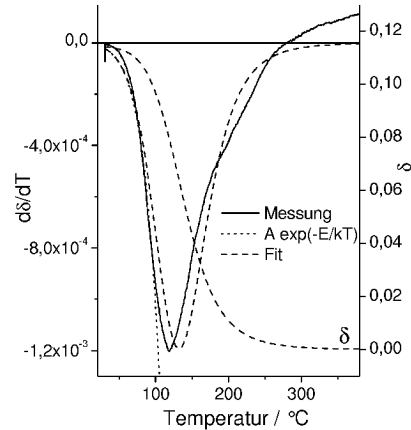


Abb. 4.17: TPO-Profil von $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ nach TPR bei 900 °C und Kurven, die sich durch Simulation einer Adsorption zweiter Ordnung ergeben.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass für die ermittelten Aktivierungsenergien ein Messfehler von maximal 10 % zu erwarten ist, wobei die Bestimmung an Profilen mit möglichst großem $\Delta\delta$ mit dem geringsten Fehler behaftet zu sein scheint.

4.2.2.4 Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Reproduzierbarkeit der TPR- und TPO-Profile, der ermittelten Sauerstoffstöchiometrien und Aktivierungsenergien wurde überprüft, indem am selben Pulver ($La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$) die gleichen Prozessschritte 10 mal nacheinander durchgeführt wurden. Die TPR wurde mit 100 ppm O_2 und Endtemperatur 900 °C durchgeführt. Die Profile sind in Abb. 4.18 und Abb. 4.19 wiedergegeben. Die einzelnen Kurven liegen, insbesondere bei der TPO, fast deckungsgleich übereinander. Aus den Profilen ergeben sich die in Tabelle 4.8 aufgelisteten Werte. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen aus den Werten der Einzelmessungen. Die Abweichung der Messwerte ist sehr klein und liegt bei weniger als 2 %. Dieser Fehler schließt jedoch einen eventuell vorhandenen systematischen Messfehler nicht mit ein. Auch ein Fehler aufgrund unterschiedlicher Probenpräparation ist nicht enthalten. Vergleicht man die Werte jedoch mit den weiter oben für $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ ermittelten, so ergibt sich auch hier eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.8: Aus den Profilen ermittelte Sauerstoffmengen, Stöchiometrieänderungen δ und Aktivierungsenergie.

	Sauerstoffmenge ($\mu\text{mol/g}$)	δ	E_A
TPR (900 °C, 100 ppm O_2)	292 ± 5	$0,130 \pm 0,002$	
TPO	236 ± 4	$0,105 \pm 0,002$	$0,534 \pm 0,004$

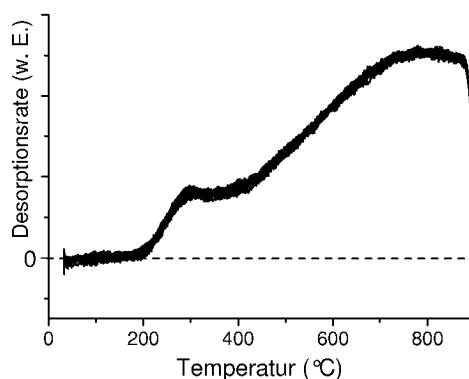


Abb. 4.18: Zehnfache Wiederholung der TPR an $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit 100 ppm O_2 bis 900 °C.

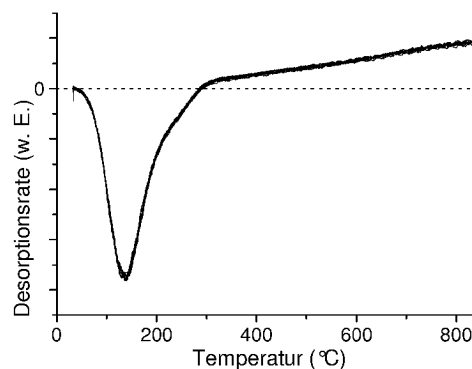


Abb. 4.19: Zehnfache Wiederholung der TPO mit 7,5 % O_2 in He, jeweils nach nebenstehender TPR.

4.2.2.5 Einfluss der spezifischen Oberfläche

Es ist anzunehmen, dass die Größe der spezifischen Oberfläche einen Einfluss auf die TPO-Profile hat. Diese Beeinflussung sollte jedoch vor allem auf einen veränderten präexponentiellen Faktor und weniger auf eine veränderte Aktivierungsenergie zurückzuführen sein. Abb. 4.20 zeigt zwei TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, eines wurde mit sprühgetrocknetem, bei 1100 °C kalziniertem Pulver (spezifische Oberfläche 2,3 m^2/g), das andere mit dem über das CK-Verfahren und bei 1100 °C kalzinierten Pulver (1,1 m^2/g) aufgenommen. Beide Messungen wurden nach einer TPR mit 1 ppm O_2 und einer Endtemperatur von 900 °C aufgenommen.

Man erkennt den Einfluss der kleineren Oberfläche auf das Signal deutlich: Der Peak ist etwas breiter und die Peaktemperatur ist zu etwas höheren Werten verschoben. Aus den Profilen ergibt sich für das Pulver mit der kleineren Oberfläche $\delta = 0,042$, $E_A = 0,56$ eV und für das Pulver mit der größeren Oberfläche $\delta = 0,056$ und $E_A = 0,57$ eV. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien ist also sehr gut und die Differenz der δ -Werte ist durch die kleinere Anzahl an Oberflächenadsorptionsplätzen des Pulvers mit der kleineren Oberfläche zu begründen.

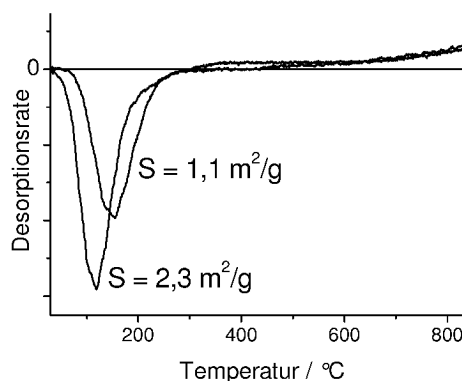


Abb. 4.20: Vergleich der TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit zwei verschiedenen spezifischen Oberflächen.

4.2.2.6 Probleme aufgrund Materialzersetzung

Bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Temperaturen kann es zur Zersetzung der Perowskiten kommen (s. Kapitel 2.6.2). Die Stabilitätsgrenze ist für die Perowskite $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$ erreicht, wenn $\delta \geq x/2$ ist. Der Perowskit zerfällt beim Überschreiten dieser Grenze in die Oxide $(A,A')_2BO_4 + B_2O_3$ und dann in A_2O_3 , $A'O$ und BO_2 . Manganite sind dabei stabiler als Ferrite und diese sind stabiler als Kobaltite. Verwendet man reines Helium für die TPR und Endtemperaturen von 900 °C und höher, kann man in den Messsignalen der TPR und der anschließenden TPO überlagerte Peaks erkennen, die auf die Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe dieser elementaren Oxide zurückzuführen sind.

Abb. 4.21 und Abb. 4.22 zeigen die bereits weiter oben gezeigten Profile von $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (durchgezogene Linie) und Profile, die nach einer TPR in reinem Helium mit Endtemperatur 1100 °C gemessen wurden (gestrichelte Linie). Außerdem sind Profile von Kobaltoxid (Maßstab verkleinert) zu sehen. Man erkennt im TPR-Profil, dass das verwendete Co_3O_4 ab ca. 700 °C Sauerstoff abgibt und diesen während der TPO wieder aufnimmt. Dies ist durch eine Reduktion von Co_3O_4 zu CoO und der Rückreaktion zu Co_3O_4 begründet. Dem TPR und auch dem TPO-Profil des teilweise zersetzten LSCF (gestrichelte Linie) sind die Kobaltoxid Peaks überlagert. Außerdem ist sowohl im TPR- als auch im TPO-Profil bei 250 - 300 °C ein weiterer Peak zu sehen, der auf ein weiteres Zersetzungsprodukt schließen lässt.

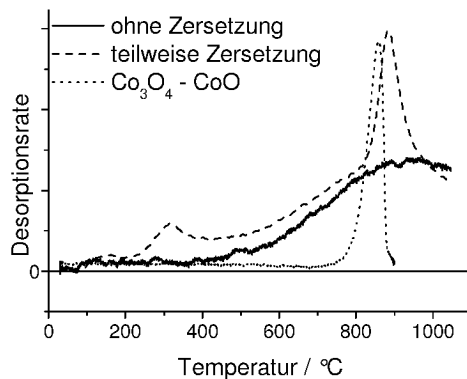


Abb. 4.21: TPR-Profile von $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und Kobaltoxid. Die beiden überlagerten Peaks des gestrichelten Profils sind auf eine Zersetzung des Perowskiten zurückzuführen. Der Maßstab des Kobaltoxidprofils ist um den Faktor 20 verkleinert.

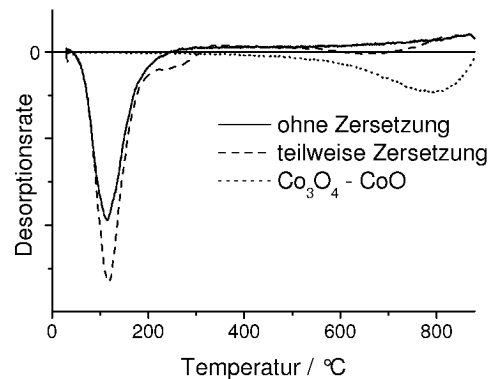


Abb. 4.22: TPO-Profile von $La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ und Kobaltoxid. Die Abweichung des gestrichelten vom durchgezogenen Profil ist auf eine Zersetzung des Perowskiten zurückzuführen. Der Maßstab des Kobaltoxidprofils ist um den Faktor 10 verkleinert.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (s. Abb. 4.23) konnten im teilweise zersetzten Perowskiten Spuren von CoO nachgewiesen werden (s. rechter oberer Ausschnitt). Andere Zersetzungsprodukte (z. B. La_2O_3 , linker oberer Ausschnitt, oder Fe_2O_3) waren nicht nachweisbar. Aus diesen Ergebnissen kann man den Schluss ziehen, dass schon Spuren von Verunreinigungen die aufgezeichneten Daten verfälschen können, dass es aber relativ gut möglich ist, eine Zer-

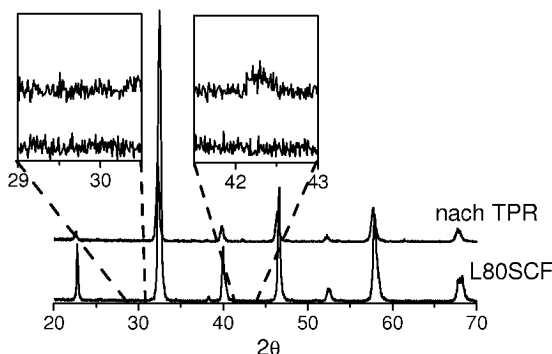


Abb. 4.23: Röntgendiffraktogramme von bei 1100 °C kalzinierendem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (unten) und der teilweise zersetzten Probe (oben). In Ausschnitten liegen die Hauptreflexe von La_2O_3 (links) und CoO (rechts).

setzung aufgrund eines zu kleinen $p(\text{O}_2)$ bzw. einer zu hoher Temperatur zu erkennen. Daher kann man aus den Messdaten auch Rückschlüsse auf die Stabilität der Materialien gegenüber einer Reduktion ziehen. So konnte z. B. bei $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (s. Kapitel 4.3.2) schon nach einer TPR mit 100 ppm O_2 und Endtemperatur 1100 °C ein zusätzliches Kobaltoxid signal detektiert werden.

4.2.3 Diskussion der vorhergehenden Abschnitte

Die Ergebnisse der TPR zeigen, dass es möglich ist, die mit der Temperatur zunehmende Sauerstofffehlstellenkonzentration δ von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ zu bestimmen. Ähnliche Kurven wie die oben dargestellten TPR-Profile wurden schon im Zeitraum von 1981 - 1988 von T. Nakamura, Y. Teraoka und ihren Mitarbeitern [Nak81, Yam81, Ter84, Ter85, Ter88] für verschiedene Perowskite ermittelt. Abb. 4.24 zeigt als Beispiel TPR-Profile von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, die bereits 1981 veröffentlicht wurden. Die Autoren verwendeten reines Helium als Prozessgas. Daher ist in den Veröffentlichungen, in denen die Endtemperatur höher gewählt wurde (z. B. [Ter84]) auch das in Kapitel 4.2.2.6 erwähnte Kobaltoxid signal oder Signale anderer Verunreinigungen deutlich zu sehen. Das bedeutet, dass der Perowskit während des Experiments teilweise zerstört wurde, was jedoch von den Autoren nicht berücksichtigt wurde. Aus diesem Grund wurden für die hier vorgestellten Experimente Gasmischungen verwendet, mit denen diese Probleme aufgrund des höheren Sauerstoffpartialdrucks umgangen werden können. Ein vergleichbarer Einfluss von Fremdphasen auf TPD-Profile von LaCoO_3 wurde von O'Connell [Con99] beobachtet.

Im letzten Abschnitt wurde außerdem gezeigt, dass es mit der verwendeten Methode und Apparatur nicht nur möglich ist, die Sauerstoffdesorption zu beobachten, sondern dass auch die Sauerstoffwiederaufnahme eines zuvor reduzierten Perowskiten beobachtet und charakterisiert werden kann. Dies ist insbesondere deshalb interessant, weil die Re-Oxidation dadurch in einen Temperaturbereich verlagert werden kann, in dem das Nichtgleichgewicht so groß

ist, dass man aus den TPO-Profilen auf die Kinetik des zugrundeliegenden Oberflächenadsorptionsprozesses schließen kann. Es wurden bisher keine veröffentlichten Ergebnisse gefunden, bei denen dieses Verfahren angewendet wurde.

Zu den über der Zeit integrierten Stöchiometrieänderungen ist zu bemerken, dass für eine genaue Bestimmung der $\Delta\delta$ -Werte zumindest theoretisch integrative Methoden wie die Thermogravimetrie (TG) geeigneter erscheinen. Dies ist insbesondere bei den integrierten TPR-Profilen der Fall, da der beobachtete Messfehler (endlicher Sättigungswert) zu einer gewissen Unsicherheit beim Ermitteln von $\Delta\delta$ führt. Die aus den TPO-Profilen ermittelten Werte zeigen eine bessere Übereinstimmung mit der gezeigten Thermogravimetriemessung. Die Ergebnisse stimmen außerdem gut mit den von Mantzavinos et al. [Man00, Har00] über Festkörper-Coulometrie bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$ bar ermittelten Werten überein (s. Abb. 4.25). Die im letzten Abschnitt ermittelten Werte liegen über den von Stevenson et al. [Ste96a] und Tai et al. [Tai95a, Tai95b] thermogravimetrisch an Luft ermittelten Werten. Diese Differenz ist durch den unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruck zu begründen. Für eine vergleichende Aussage über die Fehlstellenkonzentrationen der Materialien erscheint deshalb die Bestimmung aus den TPO-Profilen am sinnvollsten und hat sich bei den Wiederholungsmessungen auch als gut reproduzierbar gezeigt.

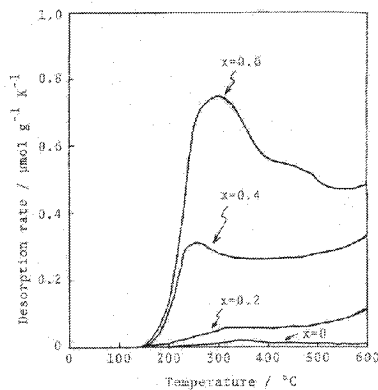


Abb. 4.24: TPR-Profil von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3.6}$, die von Nakamura et al. ermittelt wurden [Nak81].

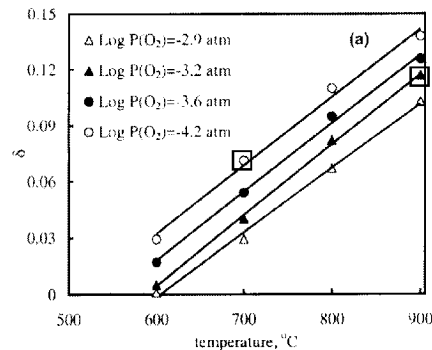


Abb. 4.25: Sauerstofffehlstellenkonzentration von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.6}$ in Abhängigkeit von Temperatur und $p(\text{O}_2)$ [Man00]. Die beiden Quadrate stellen die im letzten Abschnitt aus den TPO-Profilen ermittelten Ergebnisse dar.

Mit Hilfe der drei vorgestellten Methoden lassen sich die Aktivierungsenergien für den zugrundeliegenden Oberflächenadsorptionsprozess aus den TPO-Profilen bestimmen und ergeben übereinstimmende Werte. Zudem wurde gezeigt, dass die numerische Bestimmung der Adsorptionsrate aus der Differentialgleichung mit den ermittelten Aktivierungsenergien Kurven ergibt, die eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen TPO-Profilen zeigen und dass die Vernachlässigung von Diffusionsprozessen deshalb gerechtfertigt scheint. Insgesamt erscheint Edwards' Methode am geeignetsten zur Bestimmung der Aktivierungsenergien.

In der Literatur wird für die untersuchten Materialien oft nur der über Leitfähigkeitsrelaxation, Tracerdiffusion oder Thermogravimetrie ermittelte, stark von der Präparation abhängende

Oberflächenaustauschkoeffizient bei nur einer Temperatur angegeben und demzufolge keine Aktivierungsenergie [Car92, Lan00b, Wan03b]. Teilweise sind die angegebenen Werte zudem recht unterschiedlich. Die hier ermittelte Aktivierungsenergie für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ von 0,61 eV ist etwas kleiner, liegt aber im selben Bereich wie die wenigen veröffentlichten Aktivierungsenergien für ähnliche Materialien: Benson et al. [Ben97] geben 1,1 eV für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ an, Leitfähigkeitsrelaxations-Messungen von ten Elshof [Els97b] ergeben für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (mehr Kobalt !) 0,6 - 0,7 eV (bei $p(\text{O}_2) = 10^{-4} - 10^{-1}$ bar) während Katsuki et al. [Kat03] nach thermogravimetrischen Messungen für das selbe Material 2,0 eV (bei $p(\text{O}_2) \approx 1$ bar) angibt. Die Vergleichbarkeit der in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse mit den Veröffentlichten ist jedoch gering, da bei der TPR/TPO die durch die Polanyi-Wigner-Gleichung gegebene Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Fehlstellenkonzentration in die Auswertung mit einbezogen wird. Dies wird bei Leitfähigkeitsrelaxations-Experimenten und Tracerdiffusions-Experimenten in dieser Form wohl nicht berücksichtigt.

Aufgrund der Peakform wurde die Reaktionsordnung zu $m = 2$ bestimmt, was eine annähernd lineare Abhängigkeit des Austauschkoeffizienten k_0 von der Fehlstellenkonzentration δ bedeuten würde, was wiederum auf die Beteiligung von Sauerstofffehlstellen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffadsorption hinweist. Dies ist in Übereinstimmung mit De Souza und Kilner [Sou99], die auch von solch einer Beteiligung der Sauerstofffehlstellen bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ ausgehen.

Die Experimente mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche und die Wiederholungsexperimente zeigen, dass die gewonnenen Daten reproduzierbar sind und eine hohe Konsistenz aufweisen. Außerdem erkennt man an den erstgenannten Experimenten, dass die spezifische Oberfläche das Messsignal wesentlich beeinflusst. Dies deutet erneut auf eine Oberflächenlimitierung des Gesamtprozesses hin.

Gegenüber den in der Literatur häufig verwendeten Verfahren der Leitfähigkeitsrelaxation und der Tracerexperimente hat das hier vorgestellte Verfahren den Vorteil, dass zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Pulver verwendet werden können und so erstens eine komplizierte Probenpräparation entfällt und außerdem eine Diffusionslimitierung aufgrund der viel kleineren Probenabmessungen ausgeschlossen werden kann. Außerdem können die Experimente bei einem annähernd der Situation in der Brennstoffzelle entsprechenden Sauerstoffpartialdruck durchgeführt werden und der Anfangswert von δ kann unabhängig von Partialdruck und Temperatur durch die vorhergehende TPR bestimmt werden.

4.3 Sauerstoffstöchiometrieänderung bei verschiedenen Materialien

In diesem Abschnitt wird auf den Einfluss der Perowskitzusammensetzung auf die Ergebnisse der TPR- und TPO-Messungen eingegangen. Die Abschnitte sind nach dem B-Platz-Ion geordnet. So werden zunächst TPR- und TPO-Profile von Manganiten, dann die von reinen Ferriten und Kobaltiten und am Ende die der LSCFs und anderer Modifikationen vorgestellt.

Die jeweils an der y-Achse angegebenen Werte sind proportional zur Desorptionsrate und dienen dem Vergleich der Messsignale, sind aber nicht auf eine bestimmte Desorptionsrate kalibriert.

4.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

Abb. 4.26 und Abb. 4.27 zeigen die TPR- und TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ und dem bisherigen Kathodenmaterial des Forschungszentrum Jülich $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$. Die Sauerstoffdesorption beginnt bei beiden Materialien bei ca. 700 °C, während die Adsorption ab ungefähr 600 °C einsetzt.

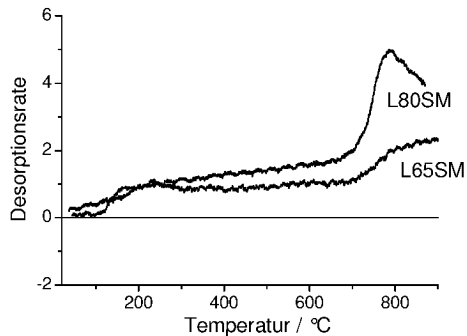


Abb. 4.26: TPR-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$, Prozessgas: 7,5 % O_2 in He.

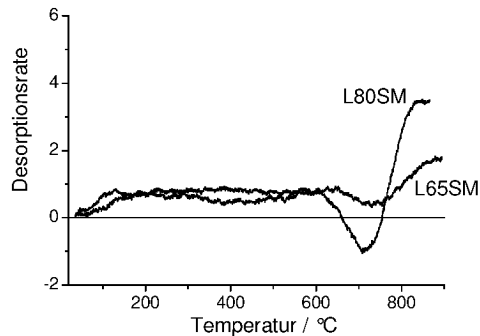


Abb. 4.27: TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ nach TPR mit 100 ppm O_2 .

Die Messsignale sind im Vergleich zu denen der LSCFs (s. u.) recht klein. Obwohl man aufgrund der höheren Sr-Substitution eine größere Stöchiometrieänderung beim $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ erwarten würde, ist sowohl bei der TPR als auch bei der TPO das Messsignal kleiner. Dies könnte durch die A-Platz-Unterstöchiometrie begründet sein. Die Zeitintegration des TPO-Profils von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$ ergibt ein δ von 0,01, während es beim Messsignal des $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ nicht sinnvoll erscheint, ein δ zu bestimmen. Bestimmt man die Aktivierungsenergie aus dem Profil des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$, ergibt sich ein Wert von 3 eV. Man kann jedoch aus mehreren Gründen davon ausgehen, dass dieser Wert stark fehlerbehaftet ist, denn das Messsignal ist sehr klein, der Adsorption ist ab 750 °C eine Desorption überlagert und bei Manganiten kann, wie schon weiter oben erwähnt, die Diffusion im Korn aufgrund der kleinen Diffusionskonstanten evtl. nicht mehr vernachlässigt werden. Wie bereits dargestellt werden die Manganite in der Literatur als Materialien mit Sauerstoffüberstöchiometrie (bzw. Kationenfehlstellen) beschrieben. Es ist deshalb unklar, inwieweit die hier zugrundegelegte Kinetik auf die Manganite übertragbar ist.

4.3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Abb. 4.28 zeigt TPR-Profile von $\text{LaFeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ mit 7,5 % O_2 als Prozessgas. Man erkennt, dass $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ keinen und $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ kaum Sauerstoff an die Atmosphäre abgibt. Die Substitution eines Teils der dreiwertigen La^{3+} durch

zweiwertiges Sr^{2+} macht die Bildung von Sauerstofffehlstellen möglich, (s. Kapitel 2.6.2). Die Fehlstellenbildung spiegelt sich in den mit der Temperatur zunehmenden Desorptionsraten wieder. Nach der TPR wurden die Re-Oxidationen der Pulver aufgenommen. Dies geben die in Abb. 4.29 bis 4.31 gezeigten TPO-Profile wieder.

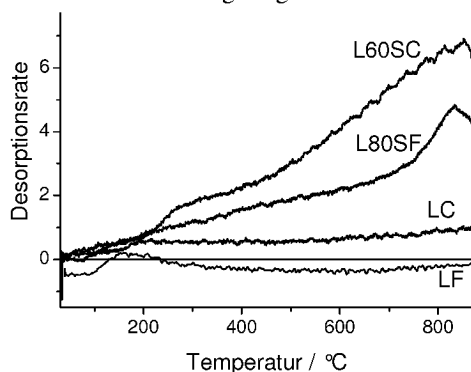


Abb. 4.28: TPR-Profile von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ (LC) und $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ (LF). Prozessgas: 7,5 % O_2 in He.

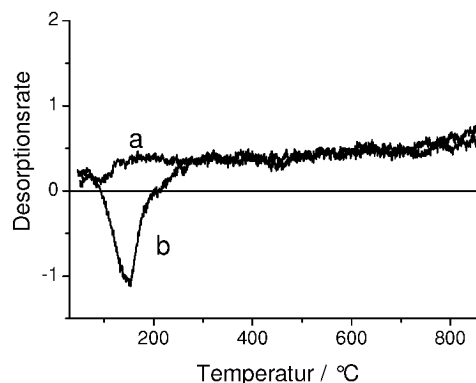


Abb. 4.29: TPO-Profile von $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 900 °C und b: 1 ppm, 900 °C.

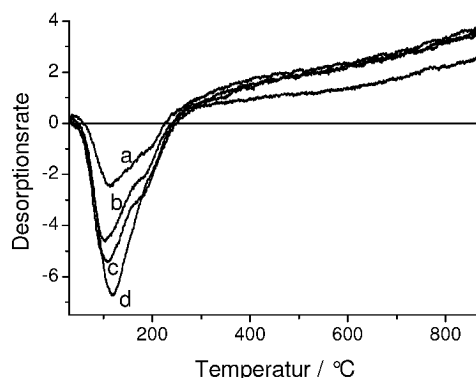


Abb. 4.30: TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

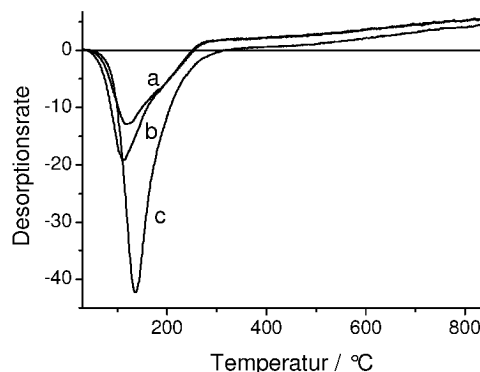


Abb. 4.31: TPO-Profile von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C und c: 1 ppm O_2 , 900 °C.

Analog zur TPR wurde bei LaFeO_3 keine Sauerstoffwiederaufnahme beobachtet (hier nicht gezeigt). LaCoO_3 zeigt dagegen nach einer TPR mit 1 ppm O_2 eine geringe Sauerstoffaufnahme, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ deutliche und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ die größten Re-Oxidationspeaks (man beachte die unterschiedlich skalierten y-Achsen). Dies spiegelt sich in den ermittelten Fehlstellenkonzentrationen (s. Tabelle 4.9) wieder. Die höheren δ -Werte des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ gegenüber dem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ sind dabei teilweise durch den höheren Substitutionsgrad und teilweise durch die leichtere Reduzierbarkeit von kobalthaltigen Perowskiten begründet. Während der TPR mit 100 ppm O_2 wurde beim $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ das Auftreten der in Kapitel 4.2.2.6 bereits diskutierten Kobaltoxidpeaks beobachtet. Das bedeutet, dass die Stabilitäts-

grenze für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ in diesem Atmosphären- und Temperaturbereich schon überschritten war. Bei den beiden Kobaltiten ist im Vergleich zum $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ ein deutlich stärker Einfluss des $p(\text{O}_2)$ der TPR auf die δ -Werte zu beobachten. Während die δ -Werte beim $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ für die beiden Atmosphären beinahe gleichgroß sind, ist der Wert beim $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nach TPR mit 1 ppm O_2 fast doppelt so groß wie nach TPR mit 100 ppm O_2 und macht beim $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ das Entstehen von Sauerstofffehlstellen erst möglich.

Tabelle 4.9: Aus den oben gezeigten TPO-Profilen ermittelte Daten.

Zusammensetzung	Prozessparameter der TPR							
	100 ppm O_2 , 700 °C		100 ppm O_2 , 900 °C		1 ppm O_2 , 900 °C		100 ppm O_2 , 1100 °C	
	δ	E_A (eV)	δ	E_A (eV)	δ	E_A (eV)	δ	E_A (eV)
$\text{LaFeO}_{3-\delta}$	nicht gemessen		nicht gemessen		0	-	nicht gemessen	
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	0,013	*	0,027	0,46 ⁺	0,034	0,43 ⁺	0,037	0,51
$\text{LaCoO}_{3-\delta}$	0	-	0	-	0,0066	-	nicht gemessen	
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	0,074	0,46	0,096	0,55	0,18	0,86	Zersetzung	

*wg. der asymmetrischen Peakform nicht bestimmt; ⁺ wg. Peakform nur aus Dreiviertelwertsbreite bestimmt

Aus den TPO-Profilen wurde außerdem die Aktivierungsenergie für die Oberflächenaustauschreaktion bestimmt. Die Aktivierungsenergien scheinen beim Lanthankobaltit etwas höher zu sein als beim Lanthanferrit und leicht mit der Endtemperatur der TPR anzusteigen. Die Aktivierungsenergie beim $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nach TPR mit 1 ppm O_2 und 900 °C ist deutlich höher als bei den Messungen nach TPR mit 100 ppm O_2 . Eventuell deutet sich hier schon die beginnende Zersetzung an.

4.3.3 $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

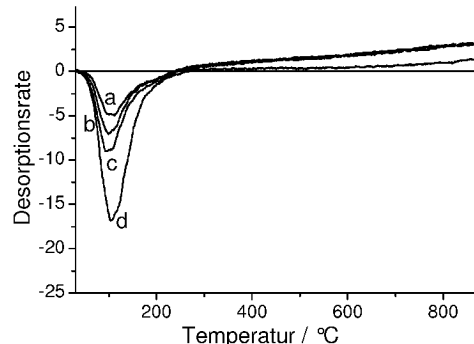


Abb. 4.32: TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

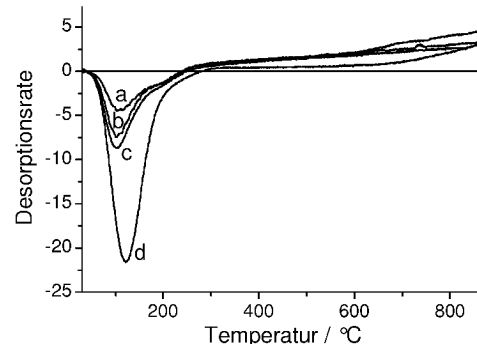


Abb. 4.33: TPO-Profile von $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

In Abb. 4.32 und Abb. 4.33 sind die TPO-Profile von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR-Messungen mit variierten Prozessparametern zu sehen. Während die TPO-Profile nach TPR-Messungen bis 900 °C sehr ähnlich aussehen, ist der Peak der letzten TPO (TPR bis 1100 °C, d) bei $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ deutlich größer als beim $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. Man sieht auch hier wieder den Unterschied im Desorptionsteil ($T > 300$ °C) nach der Temperaturbehandlung bei 1100 °C aufgrund der veränderten Korngrößen und Oberflächenbeschaffenheit der Pulver.

Aus den Profilen wurden die in Tabelle 4.10 gezeigten Daten ermittelt. Die A-Platz-Unterstöchiometrie scheint eine leichte Verminderung der Aktivierungsenergie und eine leichte Erhöhung der erzeugten Sauerstofffehlstellenkonzentration zur Folge zu haben. Die δ -Werte des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind höher als die des bereits vorgestellten $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, die Aktivierungsenergien etwas höher. Für den recht hohen δ -Wert nach TPR bei 1100 °C des $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ konnte keine Erklärung gefunden werden. Die unterstöchiometrischen $\text{La}_{0,6-2}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ zeigten so ein Verhalten nicht (s. nächster Abschnitt).

Tabelle 4.10: Aus den Profilen von $\text{La}_{0,8-2}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6-2}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ermittelte Daten.

Zusammensetzung	Prozessparameter der TPR							
	100 ppm O ₂ , 700 °C		100 ppm O ₂ , 900 °C		1 ppm O ₂ , 900 °C		100 ppm O ₂ , 1100 °C	
	δ	E _A (eV)	δ	E _A (eV)	δ	E _A (eV)	δ	E _A (eV)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,023	0,58	0,030	0,63	0,040	0,63/0,58 ⁺	0,073	0,60
$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,024	0,52	0,033	0,59	0,041	0,58	0,10	0,57
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,073	0,47	0,10	0,49/0,53 [*]	0,11	0,53	0,14	0,61
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,084	0,54	0,12	0,59	0,13	0,58	0,18	0,63
$\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,088	0,44	0,11	0,50	0,12	0,50	0,17	0,59

⁺aus der Messung in Kapitel 4.2.2.2, ^{*}aus der zehnfachen Wiederholungsmessung (Kap. 4.2.2.4).

4.3.4 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Die TPR- und TPO-Profile von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und den zugehörigen unterstöchiometrischen Verbindungen $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind in Abb. 4.34 bis 4.37 wiedergegeben. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 4.10 gezeigt. Die TPR-Profile von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind fast deckungsgleich, beim $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sieht man ein Abknicken des Profils ab ca. 750 °C. Die δ -Werte sind wie im letzten Abschnitt bei den unterstöchiometrischen Verbindungen etwas höher. Bei den Aktivierungsenergien ist kein eindeutiger Trend feststellbar. Die Perowskite mit 40 % Sr auf dem A-Platz zeigen wie erwartet deutlich höhere δ -Werte als die mit 20 % Sr substituierten Verbindungen. Die Fehlstellenkonzentrationen und Aktivierungsenergien des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sind nach den TPR mit 100 ppm O₂ etwa gleich groß wie die des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, nach der TPR mit 1 ppm O₂ sind beim $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ beide Werte höher.

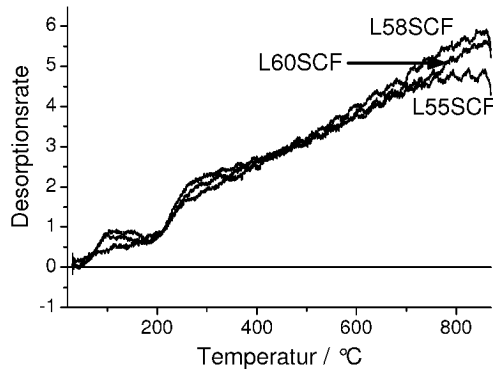


Abb. 4.34: TPR-Profilen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit 7,5 % O_2 als Prozessgas.

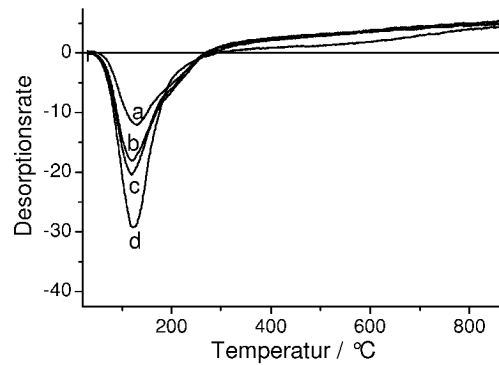


Abb. 4.35: TPO-Profilen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

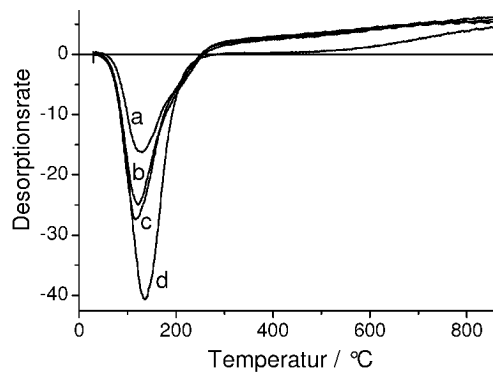


Abb. 4.36: TPO-Profilen von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

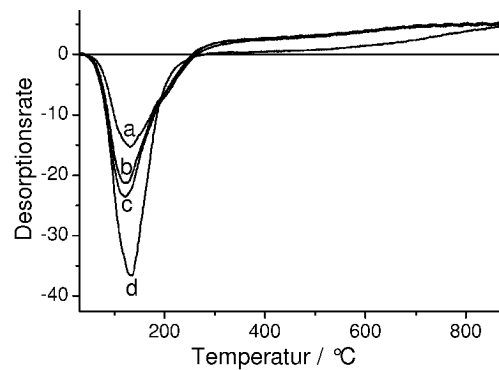


Abb. 4.37: TPO-Profilen von $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

4.3.5 $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Zusätzlich zu den LSCF-Perowskite wurden auch zwei Pulver mit Praseodym statt Lanthan auf dem A-Platz untersucht. Die TPO-Profilen sind in Abb. 4.40 zu sehen und die daraus bestimmten Daten sind in Tabelle 4.11 wiedergegeben. Beim $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ war während den TPR-Messungen mit Temperaturen über 700 °C und $p(\text{O}_2) \leq 10^{-4}$ bar ein deutliches Signal einer Sauerstoffdesorption von Kobaltoxid zu sehen. Bei der TPO nach TPR mit 100 ppm O_2 und Endtemperatur 900 °C (b) sind keine Veränderungen aufgrund des Kobaltoxids zu sehen, während die beiden folgenden Messungen (c, d) eine Veränderung im Adsorptionsprofil aufgrund der Kobaltoxid-Bildung zeigen (zu sehen an der zusätzlichen „Schulter“ bei $T > 200$ °C). Bei den beiden letztgenannten Messungen wurden Aktivierungsenergie und Fehlstellenkonzentration deshalb nicht bestimmt. Die Peakformen des $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ weichen deutlich von denen des $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ab, dieses

Pulver wurde jedoch bei 1300 °C statt 900 °C kalziniert, weil bei kleineren Temperaturen kein einphasiges Pulver erhalten werden konnte.

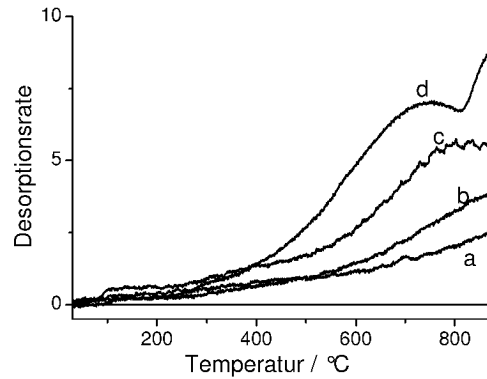


Abb. 4.38 TPR-Profile von $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit 7,5 % O_2 (a) und 100 ppm O_2 (b) und von $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit 7,5 % O_2 (c) und 100 ppm O_2 (d).

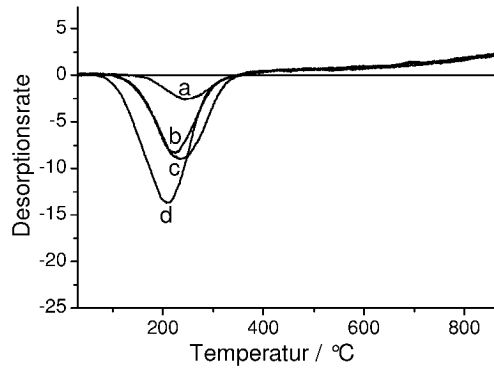


Abb. 4.39: TPO-Profile von $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

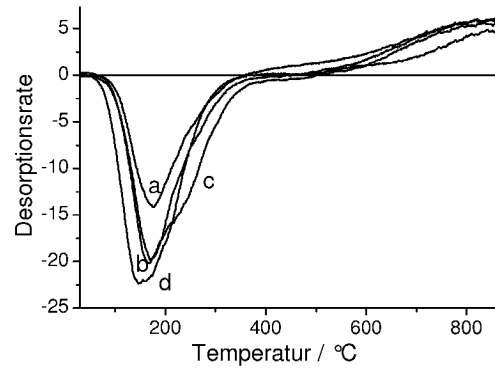


Abb. 4.40: TPO-Profile von $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

Tabelle 4.11: Aus den Profilen von $\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ermittelte Daten.

Zusammensetzung	Prozessparameter der TPR							
	100 ppm O_2 , 700 °C		100 ppm O_2 , 900 °C		1 ppm O_2 , 900 °C		100 ppm O_2 , 1100 °C	
	δ	E_A (eV)	δ	E_A (eV)	δ	E_A (eV)	δ	E_A (eV)
$\text{Pr}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}^+$	0,016	0,75	0,051	0,76	0,064	0,61	0,093	0,61
$\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,096	0,52	0,14	0,52	Zersetzung		Zersetzung	
$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,13	0,52	0,16	0,61	0,16	0,63	Zersetzung	
$\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	0,10	0,41*	0,12	0,53*	0,14	-	Zersetzung	

* bei 1300 °C kalziniert; * evtl. durch Peakform verfälscht

4.3.6 $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Zusätzlich zu den bisher gezeigten Materialien wurden auch zwei „Exoten“ untersucht. Abb. 4.41 zeigt die TPR-Kurven von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (mit Kupfer statt Kobalt) und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, Abb. 4.42 und Abb. 4.43 die dazugehörigen TPO-Profile.

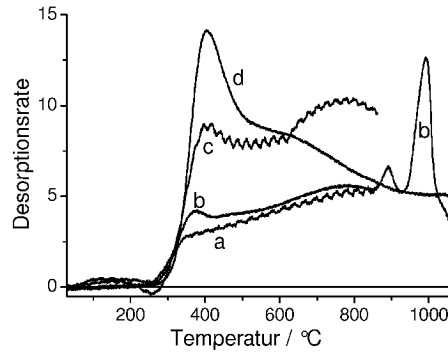


Abb. 4.41: TPR-Profile von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit 7,5 % O_2 (a) und 100 ppm O_2 (b) und von $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit 7,5 % O_2 (c) und 100 ppm O_2 (d).

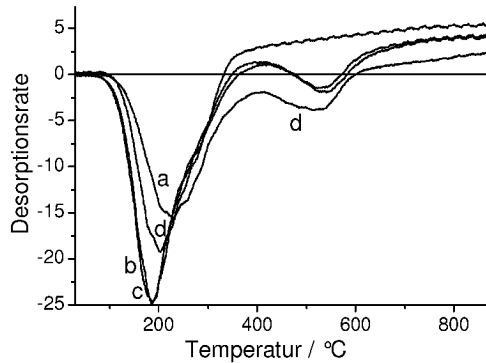


Abb. 4.42: TPO-Profile von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

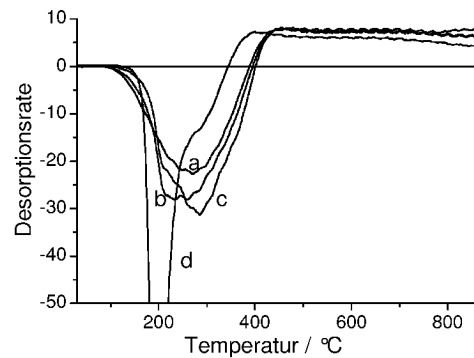


Abb. 4.43: TPO-Profile von $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach TPR mit a: 100 ppm O_2 , 700 °C; b: 100 ppm, 900 °C; c: 1 ppm O_2 , 900 °C und d: 100 ppm, 1100 °C.

Im Vergleich zu den anderen Perowskiten zeigen beide Materialien eine bei ca. 300 °C recht steil ansteigende Desorptionskurve. Beim $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ sieht man bei der TPR ab 850 °C bei kleinen Partialdrücken (Kurve b) Anzeichen einer Zersetzung des Perowskiten. Auch der große Peak bei 400 °C im TPO-Signal des $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ weist auf eine Zersetzung hin. Dementsprechend weisen die TPO-Profile nach diesen TPR-Messungen Veränderungen wie die viel kleinere Signalthöhe des $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Kurve (d) und das steil ansteigende Signal des $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ in Kurve (d). Auf eine Auswertung der Kurven nach TPR bei 1100 °C wurde deshalb verzichtet. Die Werte, die aus den anderen Profilen ermittelt wurden sind in Tabelle 4.11 aufgelistet. Die Fehlstellenkonzentrationen des kupferhaltigen Perowskiten sind die größten aller charakterisierten Pulver. Sie liegen nach der TPR mit 700 °C Endtemperatur schon bei 0,13. Die Aktivierungsenergie der Adsorption des

$\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nach der TPR mit 700 °C Endtemperatur ist die niedrigste aller Pulver. Die δ -Werte des SCCF sind in etwa gleichgroß wie die der LSCF-Perowskite mit 40 % Sr auf dem A-Platz, und die E_A -Werte des L58SCuF sind in etwa gleichgroß wie die der LSCF-Perowskite.

4.3.7 Diskussion der vorhergehenden Abschnitte

Es wurde gezeigt, dass die Sauerstofffehlstellenkonzentrationen der untersuchten Perowskite stark mit der Zusammensetzung variiert. Abb. 4.44 zeigt nochmals zusammenfassend die δ -Werte der Perowskite mit 20 % Sr-Substitution und Abb. 4.45 die der Perowskite mit 40 % Sr-Substitution.

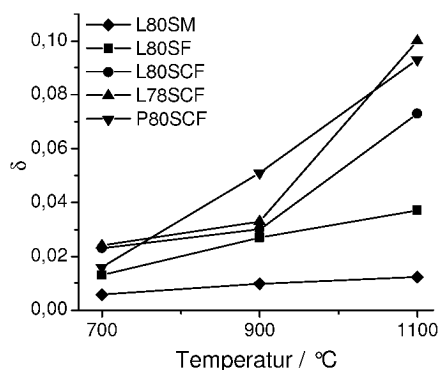


Abb. 4.44: Fehlstellenkonzentrationen der Perowskite mit 20 % Sr auf dem A-Platz.

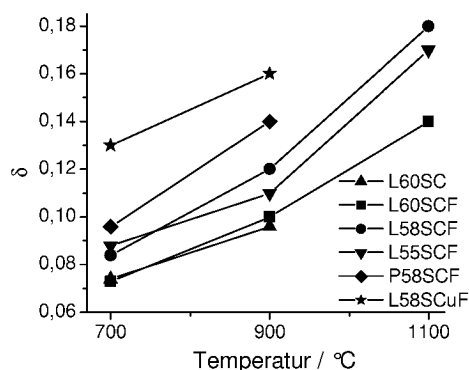


Abb. 4.45: Fehlstellenkonzentrationen der Perowskite mit 40 % Sr auf dem A-Platz.

Man erkennt deutlich den erwarteten Unterschied durch die höhere Strontium-Substitution. Die Manganite weisen die kleinsten Fehlstellenkonzentrationen aller Materialien auf. Dies deutet jedoch auch auf eine höhere chemische Stabilität hin, weshalb sie bisher häufig als Kathodenmaterial verwendet wurden. Die Leistungsfähigkeit der Materialien steigt jedoch mit zunehmendem δ , da Ionenleitung und Oberflächenaustausch Prozesse sind, die über die Fehlstellen ablaufen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit nach Materialien mit besonders hohem δ gesucht. Hier scheint eine Belegung des B-Platzes mit zwei Nebengruppenmetallen vorteilhaft gegenüber denen mit nur einem B-Platz-Ion zu sein. Sowohl $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ als auch $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ weisen kleinere Fehlstellenkonzentrationen als die vergleichbaren LSCF-Perowskite auf. Bei den LSCF-Perowskiten erhöht eine leichte A-Platz-Unterstöchiometrie von 2 % den δ -Wert gegenüber den stöchiometrischen LSCF. Die 5 %ige Unterstöchiometrie hat keine weitere Erhöhung der Fehlstellenkonzentration zur Folge. Praseodym statt Lanthan auf dem A-Platz scheint ebenfalls eine positive Auswirkung auf die Fehlstellenkonzentration zu haben. Die höchsten δ -Werte weist das Cuprat $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ auf. Die Materialien mit den höchsten δ -Werten zersetzen sich jedoch bei hohen Temperaturen und niedrigen Partialdrücken. Aus Abb. 4.45 ist zu erkennen, dass

bei diesen Materialien unter diesen Bedingungen die Stabilitätsgrenze von $\delta = [\text{Sr}]/2$ überschritten wurde. Deshalb ist bei diesen Materialien kein Wert bei $T = 1100^\circ\text{C}$ angegeben.

Die Werte der Fehlstellenkonzentrationen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den über elektrolytische Coulometrie bei ähnlichen Sauerstoffpartialdrücken bestimmten Werten von Mantzavinos, Hartley et al. [Man00, Har00] überein (s. Tabelle 4.12). Die thermogravimetrisch in Luft von Stevenson et al. [Ste96a] und Tai et al. [Tai95a, Tai95b] ermittelten Werte sind etwas niedriger als die in dieser Arbeit gemessenen, was durch die unterschiedlichen Atmosphären begründet ist. Für die Materialien mit A-Platz Unterstöchiometrie wurden bisher keine vergleichenden Studien veröffentlicht.

Tabelle 4.12: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten δ -Werte mit veröffentlichten Daten.

	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$				$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$		
	[Ste96a]	[Tai95b]	[Man00]	diese Arbeit	[Tai95b]	[Man00]	diese Arbeit
$p(\text{O}_2)$ (bar)	0,2	0,2	$10^{-4,2}$	10^{-4}	0,2	$10^{-3,5}$	10^{-4}
Temperatur	Sauerstoffunterstöchiometrie δ						
700 °C	0,01	0,01	0,07	0,073	0	0,006	0,023
900 °C	0,05	0,04	0,14	0,1	0,03	0,035	0,030
1100 °C	0,11	0,1	-	0,14	0,06	-	0,073

Die Aktivierungsenergien scheinen mit der Erhöhung der TPR-Temperatur leicht anzusteigen, während sie nach den b/eiden TPR-Messungen mit 900 °C Endtemperatur bei fast allen Materialien sehr ähnlich sind. Das Manganit weist eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als die anderen auf, hier fand die Adsorption auch erst bei viel höheren Temperaturen als bei den anderen Perowskiten statt. Die Aktivierungsenergien der anderen Verbindungen sind sehr ähnlich. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ hat dabei die niedrigste, das $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ eine im Vergleich zu den anderen etwas höhere Aktivierungsenergie. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ferriten und Kobaltiten sind jedoch zu klein, um eine deutliche Aussage machen zu können. In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, dass sich die Messdaten sehr gut simulieren lassen. Die Fehlergrenzen sind klein im Vergleich zu Fehlergrenzen anderer Messmethoden, die zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Oberflächenaustauschreaktion eingesetzt werden.

4.4 Herstellung und Charakterisierung von Einzelzellen

4.4.1 Sinterverhalten

Es ist wurde bereits in früheren Arbeiten gezeigt [Ahm00], dass die Mikrostruktur einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der SOFC-Kathoden hat und diese durch Variation der Sintertemperatur optimiert werden kann. Eine gröber strukturierte Kathode verbessert

Faktoren wie eine ionische und elektrische Leitfähigkeit der Kathode und eine gute Gasdurchlässigkeit aufgrund größerer Poren, während eine feinere Mikrostruktur zu einer größeren inneren Oberfläche und damit zu einer größeren Zahl an Reaktionsplätzen führt. Die Sinteraktivität der verwendeten Materialien variiert jedoch je nach Synthesemethode und Zusammensetzung. Bei vergleichenden Untersuchungen zu Kathodenmaterialien wird jedoch häufig die Sintertemperatur zunächst für ein Material optimiert und dann werden alle Kathoden bei der selben Temperatur gesintert [Tu99, Ish95, Sim02], so dass der Materialeinfluss auf die Zelleistung nicht mehr einfach zu bestimmen ist.

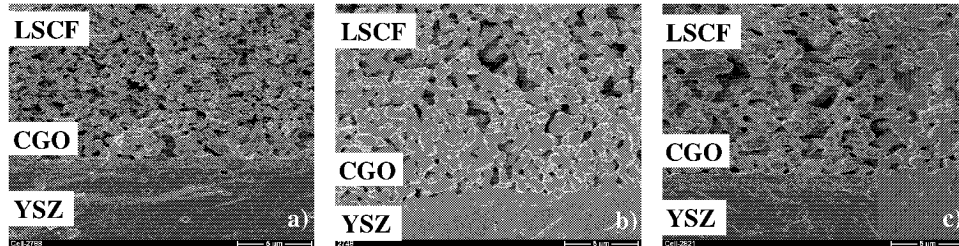


Abb. 4.46: Kathoden aus $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, die bei a) 1040 °C, b) 1080 °C und c) 1120 °C gesintert wurden. In allen Aufnahmen ist die Kathode auf einer $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO)-Zwischenschicht und dem YSZ-Elektrolyten zu sehen. a) und c) [Uhl03].

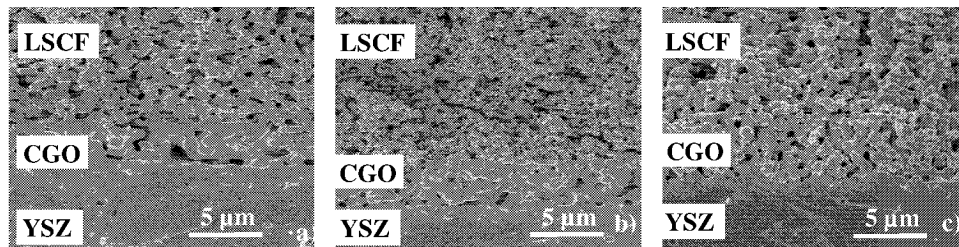


Abb. 4.47: Kathoden aus a) $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, und b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, die bei 1080 °C gesintert wurde und c) eine $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode, die bei 1200 °C gesintert wurde. In allen Aufnahmen ist die Kathode auf einer $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO)-Zwischenschicht und dem YSZ-Elektrolyten zu sehen.

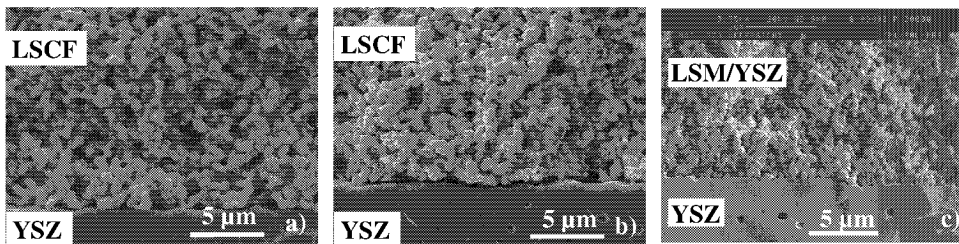


Abb. 4.48: Kathoden aus a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ über die CK-Methode hergestellt und bei 1100 °C gesintert, b) sprühtrocknetem $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, bei 1150 °C gesintert und c) eine bei 1100 °C gesinterte LSM/YSZ-Kompositkathode.

Abb. 4.46 zeigt die Mikrostruktur von $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden, die bei 1040, 1080 und 1120 °C gesintert wurden. Man erkennt deutlich, dass bereits eine um jeweils 40 °C höhere Sintertemperatur eine deutlich größere Mikrostruktur infolge des Kornwachstums zur

Folge hat. Auch die A-Platz-Unterstöchiometrie hat einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur. Während die bei 1080 °C gesinterte $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode (Abb. 4.47a) eine sehr ähnliche Mikrostruktur wie die bei 1080 °C gesinterte $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode hat, zeigt die $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode bei dieser Sinter Temperatur (Abb. 4.47b) noch viel feinere Körner, zwischen denen sich kaum Sinterhalse ausgebildet haben. Erst nach Sinterung bei 1200 °C zeigt auch die $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode eine ähnliche Mikrostruktur (s. Abb. 4.47c).

Auch die Syntheseroute beeinflusst die Sinteraktivität. Abb. 4.48a zeigt eine bei 1100 °C gesinterte Kathode aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, das mit der Citrat-Komplexierungs-Methode hergestellt wurde, während in Abb. 4.48b eine $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode mit ähnlicher Mikrostruktur, die jedoch aus sprühgetrocknetem, bei 1150 °C gesintertem Pulver hergestellt wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Sinteraktivitäten wurden deshalb die Sinterversuche für jedes der verwendeten Materialien durchgeführt und die Sinter Temperatur bei der Zellenherstellung für jedes Material so angepasst, dass eine möglichst gleiche Mikrostruktur erreicht wurde, um einen Einfluss der Mikrostruktur auf die Messergebnisse auszuschließen und den reinen Materialeinfluss ermitteln zu können. Dabei diente die bei 1080 °C gesinterte Kathode in Abb. 4.46b als Referenz für die anderen Kathoden.

Abb. 4.48c zeigt zum Vergleich die Mikrostruktur einer bei 1100 °C gesinterten LSM/YSZ-Kompositkathode, wie sie zur Zeit am IWW-I als Kathode verwendet wird. Die Mikrostruktur der neuen Kathoden wurde etwas gröber gewählt, weil dies bei gemischtleitenden Kathoden aus den in Kapitel 2.6.4 genannten Gründen vorteilhaft erscheint.

4.4.2 Materialprobleme beim Sintern

Abplatzungen

Wie bereits in Kapitel 2.5.3 erwähnt, entstehen beim Abkühlen nach dem Sintern aufgrund der hohen Temperaturdifferenzen und unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kathodenmaterial und Substrat bzw. Elektrolyt mechanische Spannungen. Diese mechanischen Spannungen sind vermutlich der Grund, weshalb ein kleiner Teil der Kathode aus $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 20,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Sinter Temperatur 1000 °C) nach dem Sintern abgeplatzt war und ein Teil Kathode aus $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Sinter Temperatur 1200 °C) deshalb bei der Einzelzellmessung abplatzte.

Abb. 4.49 zeigt den Teil der $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode mit Abplatzung und Abb. 4.50 einen Ausschnitt einer $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode. Eine ähnliche Abplatzung wurde auch einer weiteren untersuchten $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode und an keiner der 10 untersuchten Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 17,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) beobachtet. Allerdings wurden Mikrorisse auch an den $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden teilweise beobachtet.

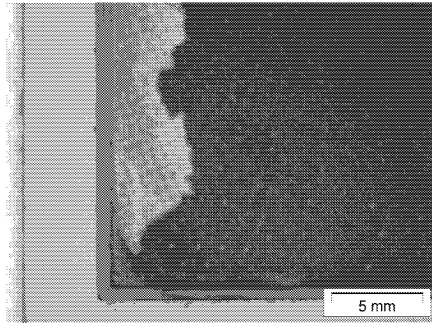


Abb. 4.49: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode nach Einzelzellmessung mit Abplatzung (Sintertemperatur 1200 °C).

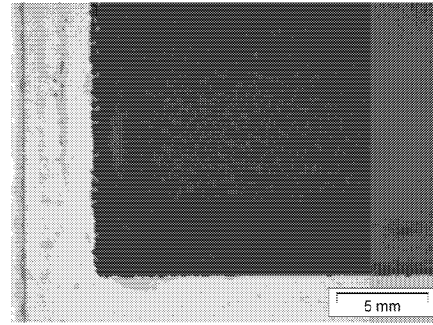


Abb. 4.50: Repräsentativer Teil einer $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode nach Einzelzellmessung (Sintertemperatur 1080 °C).

Man kann annehmen, dass der Unterschied der thermischen Dehnung von Substrat ($\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 12,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Kathode zum Abplatzen der Kathoden aus $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ geführt hat. Dann ist der thermische Längenänderungsunterschied der beiden Komponenten $\Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot L$ ausschlaggebend für das Versagen einer Kathode mit Länge L . Für die SCCF-Kathode ist $\Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot L = 0,29 \text{ mm}$, für die $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode 0,24 mm und für die $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode 0,21 mm. Obwohl $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ praktisch die gleichen TAK-Werte besitzen, führt das höhere ΔT bei der Sinterung des $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ zu einem größeren Ausdehnungsunterschied und damit zu Spannungen, die zum Versagen führen.

Chemische Reaktion zwischen Kathoden- und Elektrolytmaterial

In 2.5.3 wurde bereits erwähnt, dass die untersuchten Kathodenmaterialien bei erhöhten Temperaturen, also z. B. beim Sintern, mit dem Elektrolytmaterial YSZ leicht zu elektrisch isolierendem SrZrO_3 reagieren, wie dies auch mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ geschieht und im Rückstreuelektronenbild und dem über EDX erstellten Elementverteilungsbild (Abb. 4.51) zu sehen ist. Dies führt zum Versagen der Brennstoffzelle, da SrZrO_3 ein elektrischer und ionischer Isolator ist. Bei der Untersuchung fiel außerdem auf, dass das Kobalt in der Kathode inhomogen verteilt ist. Dies hängt eventuell mit der SrZrO_3 -Bildung zusammen, da der an Strontium verarmte Perowskit sich teilweise zersetzt und sich in der Folge Kobaltoxid bildet.

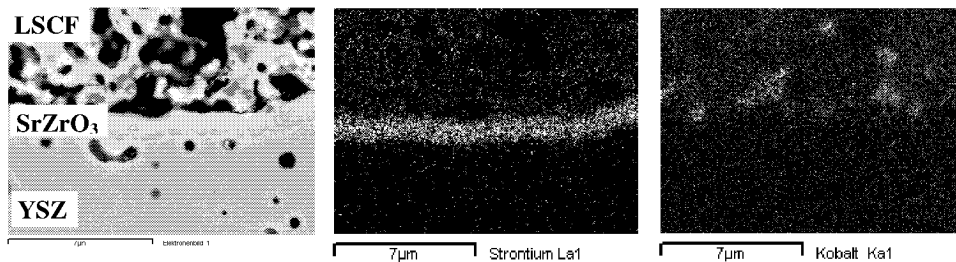


Abb. 4.51: Rückstreuelektronenbild sowie Sr- und Co-Verteilung der Grenzschicht Kathode-Elektrolyt einer bei 1100 °C gesinterten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode.

Diese Reaktion zwischen den Kathodenmaterialien und YSZ kann verhindert bzw. vermindert werden, wenn man die Materialien durch eine weitere Schicht räumlich voneinander trennt. Als Material für solch eine Zwischenschicht ist substituiertes Ceroxid besonders geeignet [Uch99]. Es leitet Ionen besser als YSZ und reagiert nicht mit den verwendeten Kathodenmaterialien. Im Rahmen dieser Arbeit wurde 20 % Gadolinium-substituiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$, CGO) verwendet. Auf der Kathodenseite treten außerdem die von CGO bekannten Probleme in reduzierenden Atmosphären wie elektronische Leitfähigkeit und partielle Reduktion der Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} nicht auf. Bei hohen Sintertemperaturen ($\geq 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) bilden YSZ und CGO jedoch feste Lösungen mit einer geringen ionischen Leitfähigkeit, die die Zelleistung vermindern können [Tso00]. Daraus ergibt sich jedoch ein weiteres Problem: Das CGO sollte für eine hohe Ionenleitfähigkeit und hohe Sr-Rückhaltungswirkung möglichst dicht gesintert werden, aber die Sinter Temperatur sollte wegen der Mischphasenbildung möglichst niedrig gewählt werden. Dementsprechend wurde ein sinteraktives, über einen Fällungsprozess hergestelltes CGO der Firma Treibacher Auermet (Treibach, Österreich) gewählt. Auf Versuche, die Sinter Temperatur des CGOs zu senken und auf den Einfluss der Herstellungsparameter dieser Schicht auf die Zelleistung wird später eingegangen.

Abb. 4.52 zeigt die Auswirkung einer solchen CGO-Zwischenschicht (Sinter Temperatur $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Vergleich zur obigen Abbildung (Abb. 4.51). Man erkennt deutlich, dass die Strontiumkonzentration an der Grenzfläche CGO-YSZ niedriger ist. Dennoch sieht man, dass sich auch hier etwas SrZrO_3 gebildet hat. An dieser Probe ist auch die Inhomogenität des Kobalts deutlich kleiner. Die Risse in der CGO-Schicht sind präparativ bedingt und wurden an Bruchflächen der selben Probe nicht beobachtet. Man kann davon ausgehen, dass die Sr-Diffusion durch die CGO-Schicht und damit auch die SrZrO_3 -Bildung durch höhere Sinter temperaturen begünstigt wird, solange die CGO-Schicht porös ist.

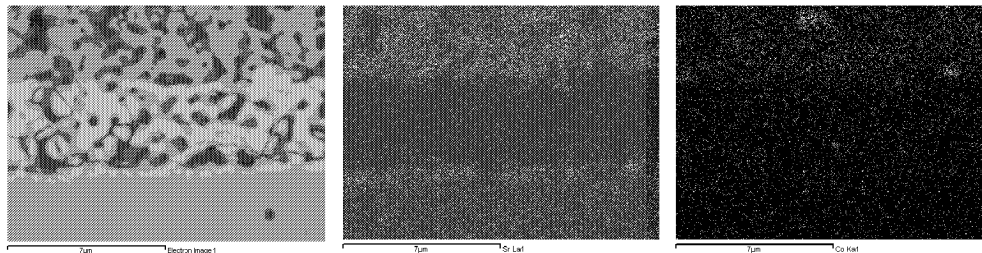


Abb. 4.52: Rückstreuелеktronenbild sowie Sr- und Co-Verteilung der Grenzschicht Kathode-Zwischenschicht-Elektrolyt einer bei $1080\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesinterten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode; Effekt der CGO-Schicht.

Im Sr-Verteilungsbild erscheint der Elektrolyt heller als die CGO-Schicht. Dies liegt an einer Bandenüberlagerung der charakteristischen Röntgenstrahlen von Sr und Zr. Deshalb wurden die Zellen zusätzlich mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) untersucht, da hier eine eindeutige Trennung von Sr und Zr möglich ist. Mit diesem Verfahren war

SrZrO_3 bei allen Zellen mit Kathoden aus Werkstoffen, die 40 % Sr auf dem A-Platz enthalten ($\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) nachweisbar. Bei Kathoden aus den Werkstoffen mit 20 % Sr auf dem A-Platz ($\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) war kein SrZrO_3 nachweisbar. Ein eindeutiger Einfluss der Dauer der elektrochemischen Charakterisierung auf die SrZrO_3 Bildung war nicht nachweisbar.

4.4.3 Einfluss der Sintertemperatur auf die Zelleistung

Auf den Einfluss der Sintertemperatur auf die Mikrostruktur wurde bereits eingegangen. Im letzten Abschnitt wurde außerdem dargestellt, dass hohe Sintertemperaturen die SrZrO_3 -Bildung an der Grenzfläche CGO-YSZ begünstigen. Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Zelleistung wurde an SOFCs mit Kathoden, wie sie bereits in Abb. 4.46 gezeigt wurden überprüft. Die Zellen hatten eine bei 1300 °C gesinterter CGO-Zwischenschicht (mittlere Korngröße $d_{50} = 0,89 \mu\text{m}$, Schichtdicke ca. 4 μm) und eine bei 1040 - 1120 °C gesinterter $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode (Schichtdicke ca. 40 μm). Abb. 4.53 zeigt die Kennlinien dieser Zellen bei 800 °C und Tabelle 4.13 die Stromdichten bei 0,7 V in Abhängigkeit der Temperatur.

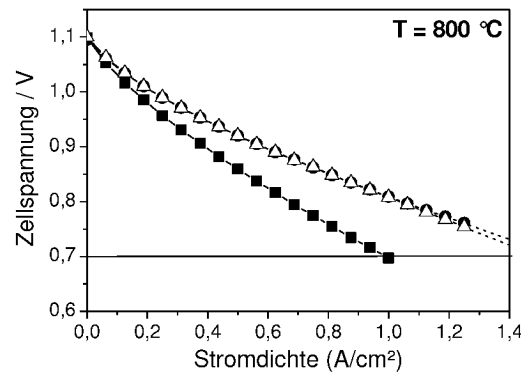


Abb. 4.53: Kennlinien von SOFCs mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden, die bei verschiedenen Sintertemperaturen T_s gesintert wurden, 1040 (Δ), 1080 ($\bullet$) und 1120 °C ($\blacksquare$), Messtemperatur: 800 °C.

Tabelle 4.13: Stromdichten der Zellen aus Abb. 4.53 in Abhängigkeit der Temperatur.

Temperatur (°C)	Stromdichte (A/cm^2 , 0,7 V)		
	$T_s = 1040 \text{ °C}$	1080 °C	1120 °C
800	$1,51 \pm 0,12$	$1,60 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,10$
750	$1,26 \pm 0,10$	$1,31 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,09$
700	$0,93 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,05$
650	$0,60 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$

Die Zellen mit bei 1080 °C gesinterter Kathode lieferten bei 800 und 750 °C die höchsten Stromdichten, während die Zellen mit bei 1040 °C gesinterter Kathode bei den tieferen

Temperaturen höhere Stromdichten lieferte. Die bei 1120 °C gesinterten Kathoden zeigen im gesamten Temperaturbereich eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit als die beiden anderen. Nach dem Sintern bei 1120 °C ist die Zahl der Reaktionsplätze reduziert und die SrZrO_3 -Bildung erhöht, so dass sich eine geringere Leistungsfähigkeit ergibt. Nach Sinterung bei 1080 °C sind die Faktoren, die bei einer hohen Zelleistung eine Rolle spielen (Leitfähigkeit, Gasversorgung) besser und die Zahl der Reaktionsplätze, die besonders bei niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen, kleiner als bei der bei 1040 °C gesinterten Kathode. Für die weiteren vergleichenden Studien wurde, wie bereits erwähnt, eine Mikrostruktur gewählt, die der Mikrostruktur einer $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode nach Sintern bei 1080 °C entspricht. Die Stromdichten der Zellen sind fast doppelt so hoch wie die der Zellen mit LSM/YSZ-Kathode (s. Kapitel 4.4.5).

4.4.4 Einfluss der Herstellungsparameter der CGO-Zwischenschicht

Zunächst wurden die Sintertemperatur und die Korngröße variiert, die Einfluss auf die Sinteraktivität des Pulvers nimmt. Die Korngröße der verwendeten CGO-Pulver wurde durch unterschiedliche Mahldauer zwischen 0,22 µm und 0,89 µm variiert, die Sintertemperatur zwischen 1200 und 1400 °C. Für alle Zellen wurde eine bei 1080 °C gesinterte, ca. 40 µm dicke $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode verwendet. Das Ausgangspulver stammte für die anfänglichen Experimente von ECN, für die späteren Experimente wurde über Sprühtrocknung hergestelltes Pulver verwendet. Abb. 4.54 zeigt REM-Aufnahmen von Zwischenschichten, die aus CGO mit einer mittleren Korngröße von 0,89 µm hergestellt wurden und bei 1200 - 1350 °C für 3 h gesintert wurden. Man erkennt deutlich das Kornwachstum durch den Sinterprozess, aber auch eine mit steigender Temperatur zunehmende Reaktionszone im Elektrolyten mit einer anderen Bruchmorphologie, was auf die Mischphasenbildung hinweisen könnte.

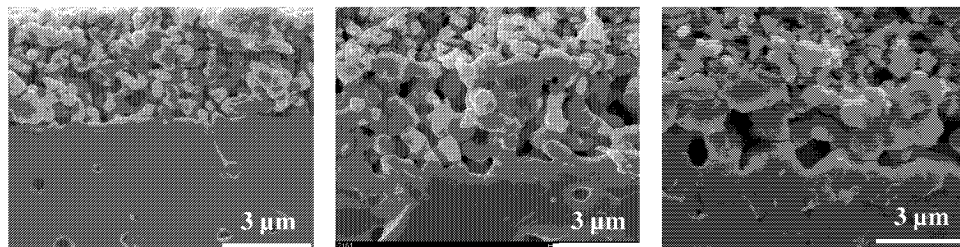


Abb. 4.54: Schichten aus CGO (mittlere Korngröße 0,89 µm) auf YSZ Elektrolyt, die bei 1200, 1300 und 1350 °C (von links nach rechts) für 3 h gesintert wurden. Bei den rechten zwei Bildern ist zusätzlich eine LSCF-Kathode auf der CGO-Schicht zu sehen.

Die Sinteraktivität dieses CGO-Pulvers erscheint zu gering für eine Sinterung bei 1200 °C, für die Einzelzelltests wurde deshalb CGO mit einer mittleren Korngröße von 0,34 µm für die bei 1200 °C gesinterte CGO-Schicht gewählt, während für das Sintern bei 1300 und 1350 °C zunächst das gröbere Pulver ($d_{50} = 0,89 \mu\text{m}$) verwendet wurde. Abb. 4.55 zeigt bei 800 und 750 °C aufgenommene Kennlinien dieser Zellen.

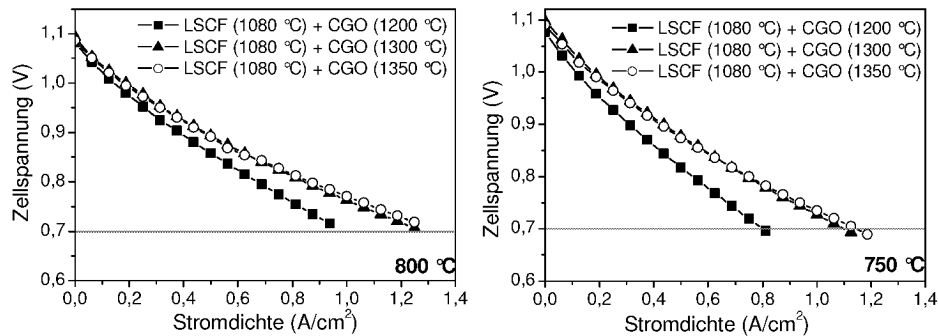


Abb. 4.55: Kennlinien von SOFCs mit Kathoden aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3,6}$, Variation der Sintertemperatur der CGO-Zwischenschicht.

Eine Sintertemperatur von 1200 °C erscheint demnach als zu niedrig für eine ausreichende Versinterung der Zwischenschicht, während es nach einer Sinterung bei 1300 und 1350 °C keine großen Unterschiede gibt. Die kleinere Korngröße stellte sich bei weiteren Experimenten aber als vorteilhaft für die Zelleistung heraus (s. u.), deshalb wurde für die folgenden Experimente CGO mit einer mittleren Korngröße von 0,22 µm verwendet.

Das Sintern der CGO-Schicht erfordert einen zusätzlichen Sinterschritt und aufgrund der Durchbiegung beim Sintern auch ein zusätzliches Planglühen der Zelle. Deshalb wurden Versuche durchgeführt, die CGO-Schicht auf den grünen, über VSG hergestellten Elektrolyten zu drucken und dann beide Schichten gemeinsam zu sintern und plan zu glühen. Eine Sintertemperatur von 1300 °C ist dann jedoch zu niedrig, um einen dichten Elektrolyten zu bekommen. Deshalb wurden Zellen mit CGO auf den grünen Elektrolyten bedruckt und diese bei 1350 und 1400 °C gemeinsam gesintert (Abb. 4.56). Die Sinterdauer wurde auf 5 h erhöht, da dies die für den Elektrolyten übliche Sinterzeit ist.

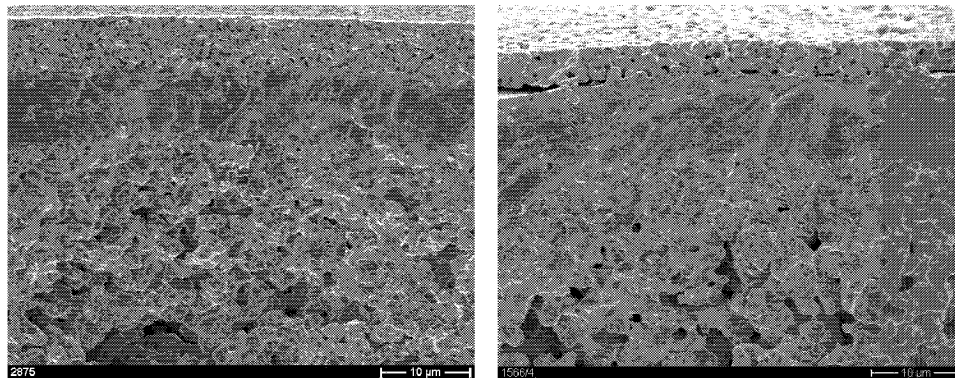


Abb. 4.56: SOFCs mit Zwischenschichten (oberste Schicht) aus CGO ($d_{50} = 0,22 \mu\text{m}$), das auf den grünen Elektrolyten gedruckt wurde. Gemeinsame Sinterung der Schichten bei 1350 °C (links) und 1400 °C (rechts). Darunter sind der YSZ Elektrolyt, die Anodenfunktionsschicht und das Anodensubstrat zu sehen.

Die bei 1400 °C gesinterte Schicht ist wie erwartet stärker versintert und hat dadurch eine kleinere Schichtdicke. Der Elektrolyt erscheint in beiden Fällen dicht, und es sind nur

geschlossene Poren zu sehen. Die Anodenfunktionsschicht ist bei 1400 °C nahezu dicht gesintert, bei 1350 °C sind noch offene Poren zu erkennen. An den Zellen wurden die Leckraten bestimmt um Aussagen über die Dichtheit des Elektrolyten machen zu können. Im oxidierten Zustand liegen sowohl die bei 1400 °C als auch die bei 1350 °C gemeinsam gesinterten Zellen mit Leckraten von $6 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ mbar l/(s cm²) im Bereich der Leckraten, wie sie für eine zuverlässige Zellenfertigung notwendig erachtet wird [För97]. Von den bei 1350 °C gesinterten wurden zusätzlich zwei Halbzellen im reduzierten Zustand getestet. Diese ergaben Leckraten von $2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,6 \cdot 10^{-4}$ mbar l/(s cm²), die damit noch niedrigere Werte aufweisen als Zellen, die nur einen YSZ-Elektrolyt haben [Wan03c]. Dies erscheint auf jeden Fall ausreichend für Zelltests.

Für Zelltests an diesen Zellen wurden die CGO-Schichten mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden bedruckt, wobei jedoch das sprühgetrocknete Pulver verwendet wurde, weil sich in der Zwischenzeit herausgestellt hatte, dass es bessere elektrochemische Eigenschaften besitzt als das von ECN zur Verfügung gestellte. Zum Vergleich (Abb. 4.57 und Tabelle 4.14) wurden Zellen mit separat gesinteter CGO-Schicht bei 1300 und 1400 °C für 3 h hergestellt. Die Ergebnisse der Zelltests sind in wiedergegeben.

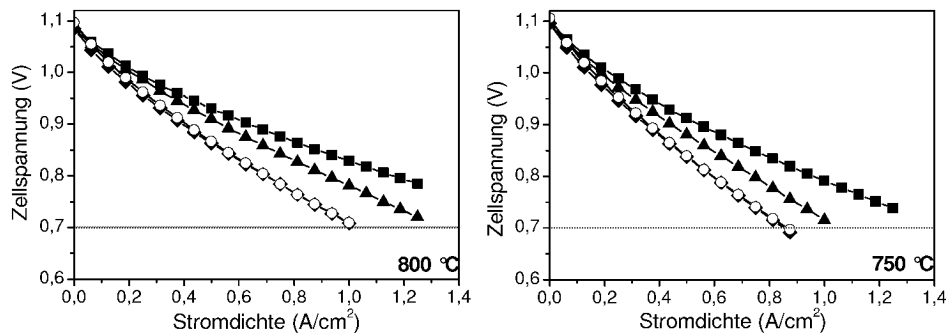


Abb. 4.57: Kennlinien von Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden, bei denen Sinter Temperatur und Herstellungsverfahren (gemeinsame bzw. separate Sinterung) der CGO-Schicht variiert wurden. Separate Sinterung bei 1300 °C (■) und 1400 °C (◆), Gemeinsame Sinterung bei 1350 °C (▲) und 1400 °C (○).

Tabelle 4.14: Stromdichten (A/cm²) bei 0,7 V der Zellen mit gemeinsam und separat gesinteter CGO-Schicht

Temperatur	separat gesinterte CGO-Schicht		gemeinsam gesinterte CGO-Schicht	
	$T_s = 1300 \text{ °C}$	$T_s = 1400 \text{ °C}$	$T_s = 1350 \text{ °C}$	$T_s = 1400 \text{ °C}$
800 °C	$1,76 \pm 0,08$	$1,02 \pm 0,04$	$1,38 \pm 0,11$	$1,04 \pm 0,06$
750 °C	$1,43 \pm 0,08$	$0,83 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,09$	$0,85 \pm 0,04$
700 °C	$0,99 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,02$
650 °C	$0,58 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,01$

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass es bei einer Sinter Temperatur von 1400 °C keinen Unterschied macht, ob die beiden Schichten separat oder in einem Schritt gesintert wurden.

Die Kennlinien beider Zellen sind deckungsgleich. Die Zellen mit bei 1350 °C gemeinsam gesinterten Schichten liegen von der Leistung her zwischen den Zellen deren CGO-Schicht bei 1300 °C gesintert wurde und denen, die bei 1400 °C gesintert wurden. Die höhere Sinteraktivität aufgrund der kleineren Korngröße des CGO scheint für eine ausreichende Versinterung von Zwischenschicht und Elektrolyt bei einer Sintertemperatur von 1300 °C schon ausreichend zu sein, während die störende Mischphasenbildung reduziert wird.

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass eine weitere Verdichtung bei niedrigen Sinter-temperaturen der CGO-Schicht zu noch höheren Leistungsdichten führen würde. Deshalb wurde versucht, Kobaltoxid als Sinterhilfsmittel zu verwenden, wie dies von Kleinlogel und Gauckler [Kle00] vorgeschlagen wurde. Abb. 4.58 zeigt eine REM-Aufnahme einer solchen, bei 1350 °C gesinterten CGO-Schicht mit 2 % Kobaltoxid. Für die Versuche wurde das CGO-Pulver mit $d_{50} = 0,22 \mu\text{m}$ verwendet. Man sieht, dass die Zwischenschicht deutlich dichter gesintert ist als ohne Kobaltoxid. Durch das stärkere Versintern traten jedoch Sinterrisse in der Schicht auf. Abb. 4.59 zeigt die Kennlinien dieser Zellen. Die Stromdichten der Zellen sind etwas kleiner als die der Zellen ohne Sinterhilfsmittel. Man sieht hier außerdem, dass beim CGO ohne Sinterhilfsmittel und sprühgetrocknetem $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ die kleinere Korngröße des CGO eine Leistungssteigerung von etwa 10 % bewirkt.

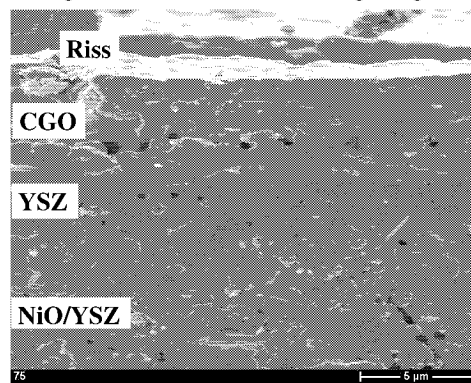


Abb. 4.58: Bei 1350 °C gesinterte CGO-Schicht auf YSZ Elektrolyt, bei der Kobaltoxid als Sinterhilfsmittel verwendet wurde.

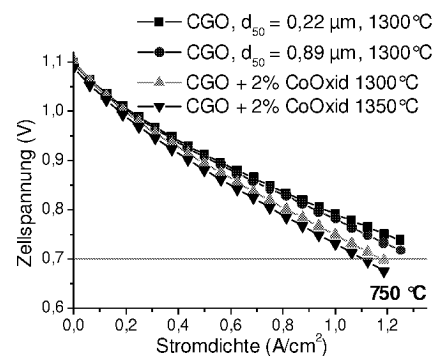


Abb. 4.59: Kennlinien von SOFCs mit CGO-Schichten, bei denen Kobaltoxid als Sinterhilfsmittel verwendet wurde und von Zellen mit CGO ohne Kobaltoxid.

4.4.5 Zusammensetzung des Kathodenmaterials

Bei einigen der am besten geeignet erscheinenden eisen- und kobalthaltigen Perowskite wurden ihre Leistungsfähigkeit als SOFC-Kathode anhand von Einzelzellen elektrochemisch untersucht. Dafür wurden die im letzten Abschnitt behandelten CGO-Zwischenschichten mit $d_{50} = 0,89$ und $0,22 \mu\text{m}$ eingesetzt.

Kathoden aus $\text{La}_{1-x-z}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$

Zunächst soll die Leistungsfähigkeit von Kathoden aus $\text{La}_{1-x-z}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ miteinander verglichen werden. Hierbei wurde die Sr-Substitution, die A-Platz-Unterstöchiometrie und die Herstellungsrouten variiert. Die Auswirkungen der A-Platz-Unterstöchiometrie auf die Fehlstellenkonzentration (Kapitel 4.3) und die Sinteraktivität (Kapitel 4.4.1) wurde bereits früher diskutiert. Abb. 4.60 zeigt die Kennlinien und Tabelle 4.15 die dazugehörigen Stromdichten von Zellen mit Kathoden aus $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (ST, CK). Die Sintertemperaturen und die Korngrößen der CGO-Zwischenschicht sind ebenfalls in der Tabelle aufgelistet. Die Stromdichten einer Zelle mit sprühgetrockneter $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode und gröberer CGO-Schicht wurden bereits in Kapitel 4.4.3 (Tabelle 4.14) gezeigt, sie liegen etwa 10 % unter denen der Zelle mit feinerer CGO-Schicht. Zusätzlich ist die Kennlinie einer LSM/YSZ-Referenzzelle zu sehen, wie sie 2001 am Forschungszentrum Jülich hergestellt wurde. Die Stromdichten von LSM/YSZ-Referenzzellen sind in Tabelle 4.16 aufgelistet.

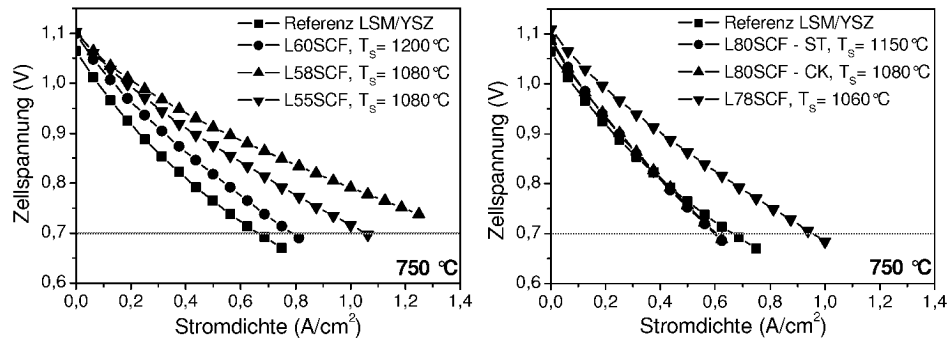


Abb. 4.60: Kennlinien von SOFCs mit Kathoden aus $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (L60SCF), $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (L58SCFO) und $\text{La}_{0,55}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (L55SCF) (links) sowie sprühgetrocknetem $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (L80SCF-ST), über Citrat-Komplexierung hergestelltes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (L80SCF-CK) und $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (L78SCF). Zum Vergleich ist jeweils die Kennlinie der LSM/YSZ-Referenzzelle abgebildet.

Die Stromdichten von Zellen mit Kathoden aus Werkstoffen mit A-Platz-Unterstöchiometrie ist deutlich höher als die der stöchiometrischen Verbindungen. Dies könnte zum einen durch die in Kapitel 4.2.2 gezeigte höhere Fehlstellenkonzentration der unterstöchiometrischen Verbindungen zu begründen sein. Aber auch die höhere Sinteraktivität (die letztendlich auch durch die Fehlstellenkonzentration beeinflusst wird) und die daraus resultierende niedrigere Sintertemperatur könnte sich positiv auswirken, da bei höheren Temperaturen vermehrt SrZrO_3 an der Grenzfläche CGO-YSZ gebildet wird. Eine 5 %ige Unterstöchiometrie bewirkt gegenüber der 2 %igen keine weitere Steigerung der Stromdichte. Für das $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ war die Zelleistung zusätzlich durch das bereits erwähnte teilweise Abplatzen der Kathode vermindert.

Ein höherer Sr-Gehalt des Perowskiten (Abb. 4.60 links) erhöhte bei gleicher Unterstöchiometrie die Stromdichte. Die elektrochemischen Daten zeigen, dass die Werkstoffe mit 40 % Sr auf dem A-Platz zu weit höheren Leistungsdichten führten als die mit 20 % Sr. Auch dies kann durch die in Kapitel 4.3 ermittelte höhere Fehlstellenkonzentration bedingt sein. Die Zellen mit der Kathode aus dem sprühgetrockneten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und feiner CGO-Schicht erzielten die höchsten Stromdichten aller Zellen: $1,76 \text{ A/cm}^2$ bei 800°C und $0,99 \text{ A/cm}^2$ bei 700°C und $0,7 \text{ V}$. Dies sind fast doppelt so hohe Werte wie für die LSM/YSZ-Referenzzelle und erlaubt das Absenken der Betriebstemperatur um 100°C ohne Leistungsverlust.

Beim $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wurde nicht nur das sprühgetrocknete, sondern auch das über die Citrat-Komplexierung hergestellte Pulver verwendet. Die Ergebnisse zeigen (Abb. 4.60 rechts), dass die Syntheseroute bei angepasster Sintertemperatur, d. h. möglichst ähnlicher Mikrostruktur, praktisch keine Auswirkungen auf die Zellleistung hat. Trotzdem könnte ein über die CK-Methode hergestelltes Pulver beim $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ zu noch höheren Zellleistungen führen, weil durch die niedrigere Sintertemperatur die SrZrO_3 -Bildung vermindert werden könnte. Das von ECN bereitgestellte $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ lieferte kleinere Stromdichten, die Ursache hierfür konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Tabelle 4.15: Stromdichten von SOFCs mit $\text{La}_{1-x-z}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden. Abkürzungen s. Tabelle 4.1

Material	L55SCF	L58SCF	L60SCF	L78SCF	L80SCF	L58SCF	L80SCF
Sintertemp.	1080 °C	1080 °C	1200 °C	1060 °C	1150 °C	1080 °C	1080 °C
Herst.meth.	ST					(ECN)	CK
	d ₅₀ (CGO) = 0,22 µm				d ₅₀ (CGO) = 0,89 µm		
Temperatur	Stromdichte (A/cm², 0,7 V)						
800 °C	1,23 ± 0,04	1,76 ± 0,08	0,90 ± 0,04	1,20 [*]	0,68 ± 0,01	1,27 ± 0,10	0,74 ± 0,04
750 °C	1,04 ± 0,04	1,43 ± 0,08	0,77 ± 0,02	0,96 [*]	0,56 ± 0,01	1,11 ± 0,09	0,59 ± 0,04
700 °C	0,74 ± 0,03	0,99 ± 0,06	0,54 ± 0,02	0,63 [*]	0,42 ± 0,01	0,73 ± 0,06	0,41 ± 0,03
650 °C	0,46 ± 0,02	0,58 ± 0,03	0,34 ± 0,01	0,36 [*]	0,24 ± 0,01	0,47 ± 0,04	0,25 ± 0,01

* Ergebnisse nur von einer Zelle. Die zweite Zelle lieferte deutlich kleinere Stromdichten. Ursache hierfür war wohl ein unzureichender elektrischer Kontakt zwischen Kathode und Platinnetz.

Kathoden aus anderen Perowskiten

Zusätzlich zu den LSCF-Kathoden wurden Zellen mit Kathoden aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ hergestellt und charakterisiert. Für die Zellen mit Kathoden aus L80SF und SCCF wurde eine CGO-Schicht mit einer mittleren Korngröße von $0,89 \mu\text{m}$ verwendet. Für die Zelle mit L58SCuF-Kathode wurde eine CGO-Schicht mit mittlerer Korngröße $0,22 \mu\text{m}$ verwendet.

$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ zeigt im Vergleich zum $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ eine etwas geringere Zellleistung, während das $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ etwa gleiche Werte wie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ liefert (s. Abb. 4.61). Bei der Kathode aus $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ war nach dem Sintern ein

kleiner Teil der Kathodenschicht abgeplatzt, was sich möglicherweise negativ auf die Zelleistung auswirkte. Bei den Stromdichten der Zelle mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode fällt auf, dass der Wert bei 800 °C kaum höher ist als der Wert bei 750 °C. Die Werte für 750 °C und darunter sind ähnlich hoch wie die Werte der Zelle mit $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode.

Zum Vergleich der Werte wurden neben den Kennlinien der Zellen mit ferritischen Kathoden auch die Werte der LSM/YSZ-Referenzzelle in Abb. 4.61 eingefügt.

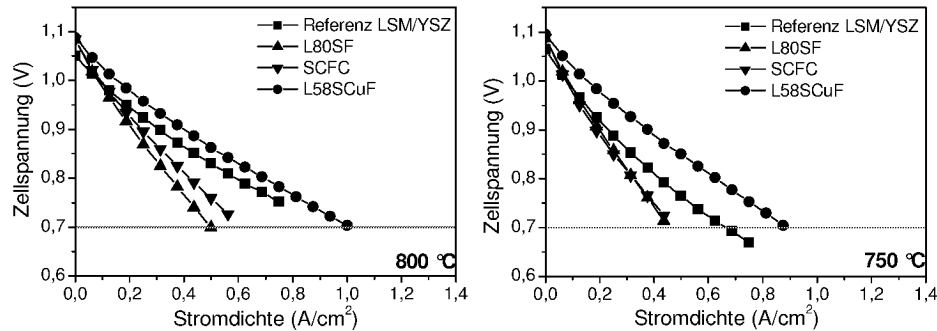


Abb. 4.61: Kennlinien bei 800 und 750 °C der Zellen mit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ -, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ - und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden im Vergleich zur LSM/YSZ-Referenzzelle.

Tabelle 4.16: Stromdichten von Zellen mit Kathoden aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ -, $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und Werte von LSM/YSZ-Referenzzellen.

Werkstoff	L58SCuF	L80SF	SCCF	LSM/YSZ
Sintertemperatur	$T_s = 920\text{ °C}$	1150 °C	1000 °C	1100 °C
Korngröße der CGO-Schicht	0,22 µm	0,89 µm		ohne CGO
Temperatur (°C)	Stromdichte (A/cm², 0,7 V)			
800	$1,01 \pm 0,04$	$0,51 \pm 0,08$	$0,64 \pm 0,11$	$0,92 \pm 0,05^*$
750	$0,89 \pm 0,07$	$0,47 \pm 0,07$	$0,49 \pm 0,09$	$0,55 \pm 0,11^*$
700	$0,65 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,08^*$
650	$0,43 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03^*$

* Gemittelte Stromdichten von 7 repräsentativen Zellen. Die in Abb. 4.60 und Abb. 4.61 gezeigten Kennlinien wurden an einer dieser Zellen gemessen.

4.4.6 Langzeitstabilität

Zellen mit Kathoden aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wurden zusätzlich einem Langzeittest unterzogen. Hierfür wurden Zellen mit einer Kathode aus dem sprühtrockneten und aus dem von ECN bereitgestellten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ($T_s = 1080\text{ °C}$) und mit einer bei 1300 °C gesinterten CGO-Zwischenschicht verwendet. Die Zellen wurden bei einer konstanten Stromdichte von 0,5 A/cm² bei 750 °C für 5100 h bzw. 2000 h betrieben (s. Abb. 4.62 und Abb. 4.63)

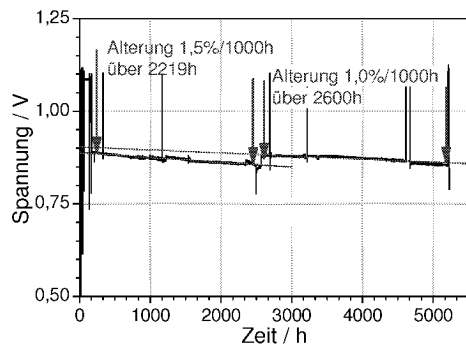


Abb. 4.62: Langzeittest über 5100 h einer SOFC mit Kathode aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (ECN).

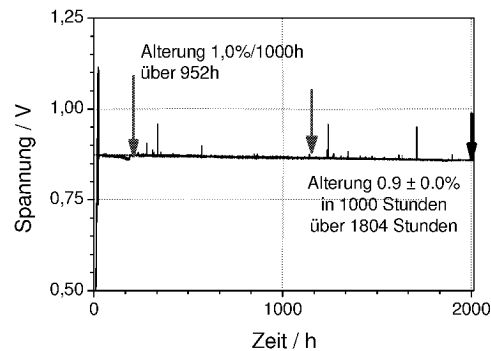


Abb. 4.63: Langzeittest über 2000 h einer SOFC mit Kathode aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (ST).

Für die Zelle mit dem von ECN zur Verfügung gestellten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ergibt sich eine Alterung von ca. 1,5 % pro 1000 h für die ersten 2200 h und von 1,0 % für die letzten 2600 h. Der Sprung bei ca. 2700 h ist durch einen Geräteausfall bedingt. Bei der Zelle mit dem sprühgetrockneten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ fällt die Spannung um ca. 1,0 % pro 1000 h in den ersten 952 h und um 0,9 % in der Gesamtzeit. Diese Alterung ist höher, als man dies bei Einzelzellmessungen von Zellen mit LSM/YSZ-Kathoden kennt ($< 0,3 \text{ \%} / 1000 \text{ h}$) [deH01], wobei die Alterungen der LSM-Zellen aber bei 300 mA/cm^2 und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt wurden. Ursache für die stetige Leistungsabnahme könnte die Diffusion von Strontium durch die CGO-Schicht oder eine Vergrößerung der Mikrostruktur durch Sinterprozesse während des Betriebs sein. Beides konnte jedoch mit den verwendeten Untersuchungsmethoden (SIMS, REM) nicht eindeutig nachgewiesen werden. Hier besteht für die Zukunft noch Entwicklungsbedarf, die Alterungen sind aber in einem Rahmen, der für einige Anwendungen (z. B. mobile Anwendungen) akzeptabel wäre.

4.4.7 Shortstacktest

Aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit insbesondere bei Temperaturen von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Zellstapel aus zwei $10 \times 10 \text{ cm}^2$ großen Zellen (sog. Shortstack) mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode analog zu den am Forschungszentrum Jülich hergestellten Zellstapeln (s. [Ste03a]) aufgebaut. Es wurde das sprühgetrocknete L58SCF und eine bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterte CGO-Schicht ($d_{50} = 0,22 \text{ }\mu\text{m}$) verwendet. Wie man aus den Einzelzellmessungen erwarten konnte, liefert der Shortstack schon bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ dieselbe Leistung wie ein Shortstack mit LSM/YSZ-Zellen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Spannungsverläufe der beiden Zellen sind in Abb. 4.64 wiedergegeben. Die Alterung ist mit 3,3 und 3,7 % deutlich zu hoch, die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich aber weniger in den Zellen selbst, sondern unter anderem in einer Vergiftung der Kathode durch Chromverdampfung aus dem Stahl der Interkonnectoren des Gehäuses [Das94] begründet.

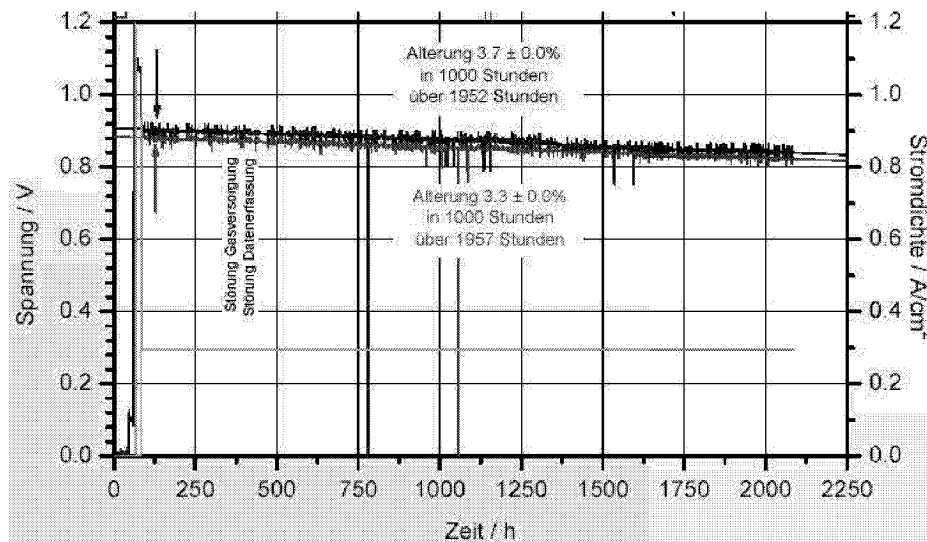


Abb. 4.64: Kennlinien des Shortstacks mit $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden.

4.4.8 Diskussion der vorhergehenden Abschnitte

Die Ergebnisse der Einzelzellmessungen haben gezeigt, dass die erreichten Stromdichten der eisen- und kobalthaltigen Perowskite mit 40 % Strontium-Substitution insbesondere bei Temperaturen $< 800^\circ\text{C}$ weit über der LSM/YSZ-Referenz liegen. Mit $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ als Kathodenmaterial sind bei 700°C und $0,7\text{ V}$ die ermittelten Stromdichten ca. dreimal so hoch und bei 800°C ca. doppelt so hoch wie bei der LSM/YSZ-Referenzzelle. Daher ist mit einer $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode eine Absenkung der Betriebstemperatur ohne Leistungsverlust um 100°C gegenüber der Referenzzelle möglich. Durch eine weitere Optimierung der Mikrostruktur und einer Kompositkathode aus LSFC und CGO könnten diese evtl. sogar noch erhöht werden.

Die ermittelten Stromdichten variieren je nach Zusammensetzung erheblich. So führt eine 2 %ige A-Platz Unterstöchiometrie zu weit höheren Zelleistungen gegenüber den stöchiometrischen Verbindungen. Erklärt werden kann dies durch die höhere Fehlstellenkonzentration (s. Kapitel 4.3) und die niedrigere Sinter Temperatur, die eine geringere SrZrO_3 -Bildung zur Folge hat. Eine positive Auswirkung der Unterstöchiometrie auf die Zelleistung ist im Widerspruch zu Simner et al. [Sim02], die stöchiometrisches $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ als leistungsfähiger gegenüber den unter- und überstöchiometrischen Zusammensetzungen ansehen. Diese Autoren haben jedoch die gleiche, für das stöchiometrische Material optimierte Sinter Temperatur für alle Materialien verwendet. Deshalb waren die unterstöchiometrischen Zusammensetzungen aufgrund der höheren Sinteraktivität wohl zu stark versintert und die überstöchiometrischen wiesen aufgrund der geringeren Sinteraktivität eine zu schwache Haftung auf.

Ein höherer Sr-Anteil verbesserte die Zelleistung erheblich. Aus Kapitel 4.3 und den dort zitierten Literaturstellen ist bekannt, dass die Fehlstellenkonzentration mit der Sr-Substitution ansteigt, was die höhere Zelleistung erklären könnte, da eine höhere Sauerstofffehlstellenkonzentration die ionische Leitfähigkeit und den Oberflächenaustauschkoeffizienten erhöht. Auch die elektronische Leitfähigkeit wird durch das Entstehen von Elektronenlöchern durch die Sr-Substitution erhöht.

$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ lieferte etwas kleinere Werte als das $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und bedeutend kleinere Werte als die anderen LSCF-Perowskite. $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wird in der Literatur als sehr leistungsfähiges Kathodenmaterial vorgeschlagen [Tro00, Col02], da die Ionenleitfähigkeit deutlich höher als bei den anderen Materialien ist. Die Leistungsdichten mit diesem Material waren jedoch fast die niedrigsten, was sicher teilweise durch die mechanischen Probleme aufgrund des sehr hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten begründet ist.

Auch bei $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ war eine teilweise Ablösung der Kathode nach der Einzelzellmessung zu beobachten und bei den anderen Materialien waren teilweise Mikrorisse in der Kathode zu sehen. Es scheint so, als ob ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha = 17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) bei Sintertemperaturen $\leq 1100^\circ\text{C}$ gerade noch tolerierbar ist.

Die Leistungsdichte der Zelle mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode ($1,0 \text{ W/cm}^2$ bei 750°C und $0,7 \text{ V}$) stellt im Vergleich der von anderen Autoren [Sim02, Chr03] unter anwendungsrelevanten Bedingungen (Mindestzellgröße $40 \times 40 \text{ mm}^2$, Gasanströmung wie im Zellstapel, $0,7 \text{ V}$ Zellspannung) ermittelten Ergebnissen einen Spitzenwert dar.

Die ermittelten zeitabhängigen Leistungsverluste von 1-2 % pro 1000 h der Einzelzellen sind im Vergleich zu LSM/YSZ-Zellen etwas zu hoch, sind aber im Rahmen dessen, was für ein Komplettsystem je nach Anwendung noch akzeptabel wäre. Die im Shortstacktest bestimmten Alterungen sind dagegen noch zu hoch. Die Ursachen liegen wohl jedoch mehr an extern eingebrachten Faktoren wie z. B. der Chromverdampfung vom Interkonnektorstahl und Wechselwirkungen an dessen Grenzflächen.

4.5 Zusammenfassende Diskussion

Verschiedene Perowskite wurden auf ihre Eignung hinsichtlich ihrer thermophysikalischen, katalytischen und elektrochemischen Eigenschaften als Kathodenmaterialien für die oxidkeramische Brennstoffzelle untersucht.

Aufgrund der thermophysikalischen Eigenschaften erscheinen $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ als Kathodenmaterialien ungeeignet. Sie weisen einen zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 20,5, 20,0$ bzw. $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) auf, der aufgrund der großen Temperaturdifferenz beim Sintern zum mechanischen Versagen der Kathode führte. Während ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $17,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei der Kathode aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ aufgrund der niedrigeren Sinter-

temperatur von 1080 °C noch nicht zum mechanischen Versagen führte, waren bei der Kathode aus $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ die Spannungen aufgrund der benötigten höheren Sinter Temperatur von 1200 °C wohl zu hoch.

Zwischen der Sauerstofffehlstellenkonzentration und der bei der elektrochemischen Charakterisierung ermittelten Stromdichte lässt sich eine gewisse Korrelation herstellen (s. Abb. 4.65): Die Messung der Sauerstofffehlstellenkonzentration ergab höhere Werte für die Perowskite mit 40 % als für die mit 20 % Strontium-Substitution und auch bei den Einzelzelltests lieferten die Zellen mit Kathoden aus Perowskiten mit 40 % Strontium-Substitution höhere Stromdichten als die analogen Perowskite mit 20 % Strontium-Substitution (s. gestrichelte Linien in Abb. 4.65).

Bei den Perowskiten, bei denen der B-Platz mit zwei Nebengruppenmetallen ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) besetzt ist, wurden höhere Fehlstellenkonzentrationen als bei den Perowskiten mit nur einem B-Platz-Ion ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$) gemessen und bei den Einzelzelltests lieferten die Zellen mit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode höhere Stromdichten als die Zellen mit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ Kathode. Bei den LSCF-Perowskiten erhöhte eine A-Platz-Unterstöchiometrie die Fehlstellenkonzentration und die Zellen mit Kathoden aus unterstöchiometrischem LSCF lieferten höhere Stromdichten bei der Einzelzellmessung (s. Abb. 4.65). Einen direkten empirischen, etwa durch eine Formel beschreibbaren, Zusammenhang zwischen Fehlstellenkonzentration und Stromdichte ergibt sich aber nicht. So weist z. B. $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ eine deutlich kleinere Fehlstellenkonzentration als $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ auf, die Zellen mit $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathode liefern aber höhere Stromdichten. Bei den elektrochemischen Eigenschaften von Kathoden spielen aber auch zusätzliche Faktoren, wie die erwähnte SrZrO_3 -Bildung und die mechanischen Probleme (Kathodenablösung) eine Rolle.

Die Messungen zur Sauerstoffadsorption weisen darauf hin, dass Zellen mit $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden noch höhere Leistungsdichten als Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ -Kathoden liefern könnten. Beim P58SCF wäre außerdem der thermische Ausdehnungskoeffizient etwas niedriger als beim L58SCF, was die mechanischen Spannungen reduzieren würde. Die Fehlstellenkonzentration des kupferhaltigen L58SCuF war schon bei 700 °C im Vergleich zu den anderen Materialien relativ hoch. Dies weist darauf hin, dass durch Ersetzen eines kleinen Teils des Eisens im $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ eine weitere Leistungssteigerung möglich wäre

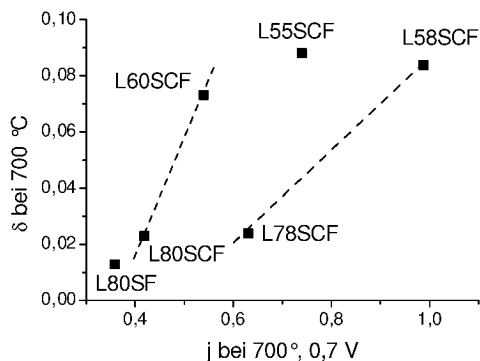


Abb. 4.65: Sauerstofffehlstellenkonzentrationen und Stromdichten der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Perowskite

5 Zusammenfassung

Oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC) sind hocheffiziente Energiewandler zur Stromgewinnung. Die wesentlichen Entwicklungsziele auf dem Weg zur Marktreife dieser Energiewandler sind Kostenreduktion und Erhöhung der Langzeitstabilität. Dafür sind neue Kathodenwerkstoffe notwendig, die höhere Leistungsdichten bei abgesenkten Betriebstemperaturen möglich machen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten charakterisiert und auf ihre Eignung als SOFC-Kathode im Vergleich zu den zur Zeit verwendeten manganbasierten Perowskiten untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Charakterisierung der katalytischen Aktivität dieser Werkstoffe für die Sauerstoffadsorption und die Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften. Es wurde ein Verfahren weiterentwickelt, mit dem sich die für die elektrochemischen Prozesse an der SOFC-Kathode wichtigen Parameter Sauerstoffteilstoffdruck und Aktivierungsenergie der Sauerstoffadsorption bestimmen lassen. Außerdem wurden Versuche an Brennstoffzellen durchgeführt, die die hervorragenden Eigenschaften dieser Materialien demonstrierten.

Die untersuchten Werkstoffe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wurden zunächst hinsichtlich ihrer grundlegenden physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Alle Werkstoffe kristallisierten einphasig oder mit geringen Spuren von La_2O_3 in orthorhombisch oder rhomboedrisch verzerrter Perowskitstruktur. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten waren zum Teil viel höher als die restlichen Komponenten der SOFC, der Höchstwert war $\alpha_{30-1000^\circ\text{C}} = 20,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$. $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ erscheinen aufgrund ihrer thermophysikalischen Eigenschaften ungeeignet als Kathodenwerkstoff, was anhand von Abplatzungen der Kathodenschichten nachgewiesen werden konnte.

Zur Untersuchung des Sauerstoffadsorptionsverhalten wurde nicht nur das in der Katalysatorcharakterisierung etablierte Verfahren der TPR, sondern auch erstmals die TPO an zuvor partiell reduzierten Perowskiten eingesetzt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere die TPO dazu eignet, die von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängige Sauerstoffteilstoffdruck der Perowskite zu bestimmen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es mit diesen Verfahren möglich ist, die Aktivierungsenergie der Sauerstoffadsorption aus den gemessenen Daten zu ermitteln. Die Simulation der theoretisch zugrunde gelegten Kinetik zeigte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven. Die Messdaten waren sehr gut reproduzierbar und die Bestimmung der Aktivierungsenergie weist im Vergleich zu anderen Methoden einen kleineren Messfehler auf. Zudem ist der präparative und apparative Aufwand weit kleiner als bei anderen Messverfahren, da die Werkstoffe in Pulverform verwendet werden können.

Die gemessenen Sauerstofffehlstellenkonzentrationen der $\text{ABO}_{3-\delta}$ Perowskite variierte von $\delta = 0$ bis 0,18. Dabei wiesen die Perowskite mit höherem Sr-Anteil größere δ -Werte auf als die mit kleinerem Sr-Anteil. Die Perowskite mit zwei B-Platz-Ionen wiesen höhere δ -Werte als die mit einem B-Platz-Ion auf, und die mit A-Platz-Unterstöchiometrie hergestellten Perowskite hatten höhere δ -Werte als die stöchiometrischen. Die höchsten Fehlstellenkonzentrationen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen wurden bei $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ gemessen. Die ermittelten Fehlstellenkonzentrationen stimmen, soweit vorhanden, gut mit veröffentlichten Daten überein. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Sauerstoffadsorption lagen im Bereich von 0,43 bis 0,63 eV.

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden planare, anodengestützte SOFCs mit einer Zellgröße von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Kathoden wurden mit Siebdruck auf die Zellen aufgebracht. Dabei verhinderte eine zwischen Kathode und Elektrolyt aufgebrachte CGO-Schicht die chemische Reaktion von Kathoden- und Elektrolytmaterial. Eine Optimierung der zur Herstellung der CGO-Schicht verwendeten Verfahrensparameter führte zu einer deutlichen Leistungssteigerung der Zellen. Bei der Herstellung der Kathoden wurde im Gegensatz zu anderen Arbeiten darauf geachtet, dass durch Variation der Sintertemperaturen, die der Sinteraktivität der einzelnen Werkstoffe angepasst waren, alle Kathoden eine elektronenmikroskopisch ähnliche Mikrostruktur aufwiesen. Dies stellte sich als insbesondere deshalb als wichtig heraus, weil bereits geringe Variationen der Mikrostruktur zu stark veränderten elektrochemischen Messwerten führten.

Die mit den Kathodenwerkstoffen erzielbaren Leistungsdichten waren sehr unterschiedlich. Während Zellen mit Kathoden aus $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ und $\text{Sr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ nur Stromdichten lieferten, die weit unter denen von Zellen mit einer Kompositkathode aus LSM und YSZ ermittelten lagen, wurden mit den anderen Werkstoffen weit höhere Stromdichten erzielt. Eine geringe A-Platz-Unterstöchiometrie und ein hoher Strontiumanteil stellten sich dabei als besonders positiv für eine hohe Leistungsdichte heraus. Ein Einfluss der Pulversynthesemethode konnte dagegen nicht festgestellt werden. Die höchsten Stromdichten wurden mit Kathoden aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ erzielt. Die mit diesen Kathoden gemessenen Stromdichten bei 800°C und $0,7 \text{ V}$ sind mit $1,76 \text{ A/cm}^2$ fast doppelt so hoch wie die von Zellen mit LSM/YSZ-Kathoden. Bei tieferen Temperaturen von 700°C und 650°C führt die höhere katalytische Aktivität und die niedrigere Aktivierungsenergie für die Sauerstoffadsorption der neuen Kathodenmaterialien zu Stromdichten, die fast den dreifachen Wert der LSM/YSZ-Zellen erreichten. Aufgrund dieser Eigenschaften ist ein Absenken der Betriebstemperatur von 800°C auf 700°C ohne Leistungsverlust möglich. Die mit den neuen Kathodenmaterialien erzielte Leistungsdichte von $1,0 \text{ W/cm}^2$ bei 750°C ist auch im Vergleich zu den von anderen Arbeitsgruppen bei ähnlichen Bedingungen erzielten Leistungsdichten ein Spitzenwert.

Langzeittests an Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden haben gezeigt, dass ein Betrieb dieser Zellen von über 5000 h möglich ist. Die Leistungsabnahme ist mit ca. 1,0 % pro 1000 h allerdings höher als die von LSM/YSZ-Zellen erreichbaren 0,3 % pro 1000 h. Dies ist für einige Anwendungen ein akzeptabler Wert, für stationäre Anwendungen jedoch zu hoch. Hier könnten zukünftige Arbeiten ansetzen, um die für die Leistungsabnahme verantwortlichen Prozesse zu ergründen, bzw. um Maßnahmen zu entwickeln, mit denen dieser Wert gesenkt werden kann. Die Shortstacktests haben gezeigt, dass ein Betrieb von Zellen mit den neuen Kathodenmaterialien unter anwendungsähnlichen Bedingungen problemlos möglich ist.

Vergleicht man die bei der Charakterisierung der Sauerstoffadsorption ermittelten Werte für die Fehlstellenkonzentration der Perowskite mit den Leistungswerten der SOFCs mit Kathoden aus den entsprechenden Materialien, so ergibt sich ein Trend zwischen Fehlstellenkonzentration der Perowskite und Stromdichte der Zellen. Die Übertragbarkeit ist jedoch eingeschränkt, weil bei der elektrochemischen Leistungsfähigkeit einer Kathode auch Eigenschaften der Materialien wie thermischer Ausdehnungskoeffizient und chemische Reaktivität mit dem Elektrolyten berücksichtigt werden müssen.

Aufgrund der ermittelten Eigenschaften sind außer dem $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ noch das kupferhaltige $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, das $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und das $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ hervorzuheben. Das L58SCuF wies schon bei 700 °C eine relativ hohe Fehlstellenkonzentration auf und hatte einen im Vergleich zu den anderen Werkstoffen relativ kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die hohe Fehlstellenkonzentration weist darauf hin, dass durch Beimischen von kleinen Mengen Kupfer zu den eisen- und kobalthaltigen Werkstoffen evtl. noch leistungsfähigere Kathodenmaterialien entstehen könnten (z.B. $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$). Die aus der Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften von $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ermittelten Daten sind ein Hinweis auf eine höhere Leistungsfähigkeit des P58SCF gegenüber dem L58SCF. Beim $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ ist aufgefallen, dass die Zelleleistungen trotz kleinem Sr-Anteil relativ hoch waren und dass kein SrZrO_3 an der Grenzfläche CGO-YSZ nachweisbar war. Sollte die SrZrO_3 -Bildung eine Rolle bei der zeitabhängigen Leistungsabnahme spielen, wäre mit der Verwendung dieses Materials eine Verminderung der zeitabhängigen Leistungsabnahme zu erwarten. Eine weitere Idee zur Verbesserung der Kathodeneigenschaften wäre der Einsatz einer Kompositkathode aus $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ analog zur LSM/YSZ-Kompositkathode.

6 Literatur

- [Adl96] S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996), 3554-3564.
- [Ahm00] A. Ahmad-Khanlou: "Alternative Werkstoffe für Komponenten der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) zur Herabsetzung der Betriebstemperatur", Dissertation Ruhr-Universität Bochum 2000, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3797.
- [And92] H. U. Anderson, *Solid State Ionics* **52** (1992), 33-41.
- [Bau37] E. Baur, H. Preis, *Z. Elektrochem* **43** (1937), 727.
- [Bay82] M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 2757.
- [Ben97] S. J. Benson, R. J. Charter, J. A. Kilner, in: „Proceedings of the 3rd International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics“, Hrsg.: T. A. Ramanarayanan, **PV 97-24**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, 1998, 596.
- [Bes01] N. F. Bessette, B. P. Borglum, H. Schichl, D. S. Schmidt, *Siemens Power J.* **1** (2001), 103.
- [BMU] Bundesumweltministerium, www.bmu.de/files/wasserstoff.pdf
- [Bre79] A. Brenner, D. A. Hucul, *J. Catal.* **56** (1979), 134.
- [Buc01] E. Bucher, W. Jantscher, A. Benisek, W. Sitte, W. Preis, I. Rom, F. Hofer, *Solid State Ionics* **141/142** (2001), 375-380.
- [Car92] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **53-56** (1992), 597-605.
- [Can03] J. Canales-Vázquez, S. W. Tao, J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, **159** (2003), 159-165.
- [Cha78] C.-M. Chan, R. Aris, W. H. Weinberg, *Appl. Surf. Sci.* **1** (1978), 360-376
- [Cha94] Chan, K.S., Ma, J., Jaenicke, S., Chuah, G.K., Lee, J.Y.; *Applied Catalysis A* **107** (1994), 201-227
- [Che94] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, in "First European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: U. Bossel, European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1994), 252-266.
- [Chr03] N. Christiansen, S. Kristensen, H. Holm-Larsen, P. H. Larsen, M. Mogensen, P. V. Hendriksen, S. Linderorth, in "Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC-VIII)", Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, **PV 2003-07**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (2003), 105-112.
- [Col02] M.T. Colomer, B.C.H. Steele, J.A. Kilner, *Solid State Ionics* **147** (2002), 41-48
- [Con99] M. O'Connell, A. K. Norman, C. F. Hüttermann, M. A. Morris, *Catalysis Today* **47** (1999), 123-132.
- [Das94] D. Das, M. Miller, H. Nickel, K. Hilpert, in "First European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: U. Bossel, European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1994), 703-713.
- [deH01] L. G. J. de Haart, I. C. Vinke, A. Janke, H. Ringel, F. Tietz, in: "Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)", Hrsg.: H. Yokokawa, S. C. Singhal, **PV 01-16**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (1997), 111-119.
- [Den94] H. Deng, M. Zhou, B. Abeles, *Solid State Ionics* **74** (1994), 75-84.
- [Dia94] F. J. Dias, M. Kampel, F. J. Koch, H. Nickel, *Proc. 2nd Int. Conf. Ceramics in Energy Applications*, Pergamon, NY 1994, 9.

- [Die99] R. Diethelm, M. Schmidt, in "Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC-VI)", Hrsg.: S. C. Singhal, M. Dokiya, **PV 99-19**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (1999), 60-67.
- [Edw76] D. Edwards, *Surface Science* **54** (1976), 1-5.
- [Els97a] J. E. ten Elshof, M. H. R. Lankhorst, H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* **99** (1997), 15-22.
- [Els97b] J. E. ten Elshof: „Dense inorganic membranes“, Dissertation Universität Twente, Enschede, Niederlande, 1997.
- [Ern98] J. W. Erning: „Untersuchungen zur Sauerstoffreduktion an Kathoden für Hochtemperatur-Brennstoffzellen“ Dissertation Universität Bonn 1998, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3561.
- [Fad98] M. Fadoni, L. Lucarelli, *Studies in Surface Science and Catalysis* **120** (1998), 177-225.
- [Fal83] J. L. Falconer, J. A. Schwarz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **25** (1983), 141-227.
- [Fle03] J. Fleig, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003), 361-382.
- [För97] R. Förthmann, G. Blaß, H. P. Buchkremer, in "Solid Oxide Fuel Cells V (SOFC-V)", Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, **PV 97-40**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (1997), 1005.
- [Gau02] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *Solid State Sciences* **4** (2002), 125-133.
- [Ger89] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel: „Physik“, 16. Auflage (1989), Springer, Berlin.
- [Goo03] J. B. Goodenough, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003), 91-128.
- [Gro42] W. R. Grove, *Phil. Mag. (III)* **21** (1842), 417.
- [Ham91] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, M. Kleitz, *J. Electroch. Soc.* **138** (1991), 1212-1216.
- [Har00] A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston, I. S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Catalysis Today* **55** (2000), 197-204.
- [Has93] B. A. van Hassel, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, H. J. M. Bouwmeester, *Solid State Ionics* **66** (1993), 295-305.
- [Heu97] F. H. van Heuveln: „Characterisation of Porous Cathodes for Application in Solid Oxide Fuel Cells“, Dissertation Technische Universität Twente, Enschede, Niederlande, 1997.
- [Hexis] Sulzer Hexis AG,
www.hexis.com/eprise/SulzerHexis/Sites/Fuelcell/HXS1000/Performance.html
- [Hob03] B. Hobein: "Herstellung von dünnen Elektrolytschichten mittels Laserablation und Kathodenzerstäubung für Hochtemperatur-Brennstoffzellen“, Dissertation RWTH Aachen, 2003.
- [Hui01] R. C. Huiberts, J. P. P. Huijsmans, in: "Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC-VII)", Hrsg.: H. Yokokawa, S. C. Singhal, **PV 2001-16**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (2001), 155-165.
- [Ike85] S. Ikeda, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizatani, M. Kato, *J. Mater. Sci.* **20** (1985), 3042.
- [IPCC] J. Houghton (Hrsg.): "Climate Change 2001: The Scientific Basis - Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of IPCC" Cambridge Univ. Press, Cambridge (2001), auch auf: www.ipcc.ch.
- [Irv00] J. T. S. Irvine, P. R. Slater, A. Kaiser, J. L. Bradley, P. Holtappels, M. Mogensen, in: "4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: A. J. McEvoy, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2000), 471-477.

- [Ish88] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **73** (1988), 179-187.
- [Ish95]. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995), 1519-1524.
- [Ive01] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001), 1805.
- [Ive03] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, H. Schichlein, in: "Handbook of Fuel Cells Volume 2", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 587-600.
- [Joc03] E. Jochem, E. Schirrmeister, in: "Handbook of Fuel Cells Volume 4", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 1329-1335.
- [Jør01] M. J. Jørgensen, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001), A433.
- [Kat03] M. Katsuki, S. Wang, M. Dokiya, T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **156** (2003), 453-461.
- [Kaw03] T. Kawada, J. Mizusaki, in: "Handbook of Fuel Cells Volume 4", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 987-1001.
- [Kil96] J. A. Kilner, R. A. De Souza, I. C. Fullarton, *Solid State Ionics* **86-88** (1996), 703-709.
- [Kin97a] L. Kindermann, D. Das, D. Bahadur, R. Weiß, H. Nickel, K. Hilpert, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997), 909-914.
- [Kin97b] L. Kindermann: „Chemische Stabilität von Perowskitstrukturen auf der Basis von LaFeO_3 an der Grenzfläche zum Festelektrolyten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle“, Dissertation RWTH Aachen 1997, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3382.
- [Kle00] C. Kleinogel, L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* **135** (2000), 567-573.
- [Knö97] H. Knözinger in : „Handbook of Heterogenous Catalysis“, Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, VCH Weinheim (1997), 676-689.
- [Kos98] G. Ch. Kostogloudis, N. Vasilakos, Ch. Fitkos, *Solid State Ionics* **106** (1998), 207-218.
- [Krö56] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics* **3** (1956), 307.
- [Lan00a] M. Lang, T. Franco, R. Henne, S. Schaper, G. Schiller, in "4th European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: A. J. McEvoy, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (2000), 231.
- [Lan00b] J. A. Lane, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **136-137** (2000), 997-1001.
- [Led95] Ledjeff, K., "Brennstoffzellen-Entwicklung, Technologie, Anwendung", C.F. Müller-Verlag (1995).
- [Lip03] T. Lipman, D. Sperling, in: "Handbook of Fuel Cells Volume 4", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 1318-1328.
- [Man00] D. Mantzavinos, A. Hartley, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada, *Solid State Ionics* **134** (2000), 103-109.
- [Mai00] J. Maier: "Festkörper - Fehler und Funktion, Prinzipien der Physikalischen Festkörperchemie", Teubner, Stuttgart.
- [Min95] N. Q. Minh, T. Takahashi, „Science and technology of ceramic fuel cells“, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [Miz00] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai et al., *Solid State Ionics* **129** (2000), 163-177.
- [Miz85] J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **58** (1985), 257-266.
- [Nak81] T. Nakamura, M. Misono, Y. Yoneda, *Chemistry Letters* **1981**, 1589-1592.

- [Ner99] W. Nernst, *Z. Elektrochem.* **6** (1899), 41.
- [Øst93] M. J. L. Østergård, M. Mogensen, *Electrochim. Acta* **38** (1993), 2015-2020.
- [Pec67] M. P. Pechini, United States Patent Office, Patent-Nr. 3,330,697 (1967).
- [Pet00] A. Petric, P. Huang, F. Tietz, *Solid State Ionics*, **135** (2000), 537.
- [Red62] P. A. Redhead, *Vacuum* **12** (1962) 203-211.
- [Riz01] F. Riza, Ch. Fitkos, F. Tietz, W. Fischer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001), 1769-1773.
- [Sah97] M. Sahibzada, B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin and I. S. Metcalfe, *Catal. Today* **38** (1997), 459-466.
- [Sch35] W. Schottky, *Wiss. Veröff. Siemens Werken*, **14** (1935) 1.
- [Sch99] H. G. Scheer: "Siebdruck-Handbuch", Verlag Der Siebdruck, Lübeck, 1999.
- [Sie95] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, *Electrochim. Acta* **40** (1995), 1741-1753.
- [Siem] Siemens Power Generation, www.pg.siemens.de/en/fuelcells/demo/index.cfm
- [Sim99] D. Simwonis: "Optimierung von Anoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle durch Korrelation von Herstellungsverfahren, Gefüge und Eigenschaften", Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum 1999, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3678.
- [Sim02] S. P. Simner, J. F. Bonnett, N. L. Canfield, K. D. Meinhardt, J. P. Shelton, V. L. Sprenkle, J. W. Stevenson, *J. Power Sources* **113** (2003), 1-10.
- [Sin93] S. C. Singhal, in: "Proceedings of the third international symposium on Solid Oxide Fuel Cells", Hrsg.: S.C. Singhal, **PV 93-4**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (1993), 665-677.
- [Sou98] R. A. De Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **106** (1998), 175-187.
- [Sou99] R. A. De Souza, J. A. Kilner, *Solid State Ionics* **126** (1999), 153-161.
- [Ste92] B. C. H. Steele, *Mater. Sci. Eng.* **B13** (1992), 79-87.
- [Ste94] B. C. H. Steele, in "First European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: U. Bossel, European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1994), 375-397.
- [Ste96a] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson, W. J. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996), 2722-2729.
- [Ste96b] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **86-88** (1996), 1223-1234.
- [Ste03a] R. Steinberger-Wilckens, L.G.J. de Haart, I.C. Vinke, L. Blum, A. Cramer, J. Remmel, G. Blaß, F. Tietz, W.J. Quadackers, in "Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC-VIII)", Hrsg.: S.C. Singhal, M. Dokiya, **PV 2003-07**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (2003), 98-104.
- [Ste03b] J. W. Stevenson, S. Baskaran, L. A. Chick et al., in: „Solid Oxide Fuel Cells VIII (SOFC-VIII)", Hrsg.: S.C. Singhal, M. Dokiya, **PV 2003-07**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (2003), 31-39.
- [Stö03] D. Stöver, H. P. Buchkremer, J. P. P. Huijsmans, in: "Handbook of Fuel Cells Volume 4", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 1015-1031.
- [Sto96] G. Stochniol, A. Naoumidis, H. Nickel, „Einfluß der chemischen Festkörperreaktionen auf die Funktion von Kathoden- und Elektrolytmaterialien der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)", Dissertation RWTH Aachen 1996, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3226.
- [Sto97] G. Stochniol, A. Gupta, A. Naoumidis, D. Stöver, in: "Solid Oxide Fuel Cells V (SOFC-V)", Hrsg.: U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert, **PV 97-40**, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (1997), 888.
- [Sve97] A. M. Svensson, S. Sunde, K. Nisancioglu, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997), 2719-2731.

- [Tai95a] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76** (1995), 259-271.
- [Tai95b] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76** (1995), 273-283.
- [Tak87] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **11** (1987), 2656.
- [Ter84] Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Chemistry Letters* **1984**, 893-896.
- [Ter85] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, N. Yamazoe, *Chemistry Letters* **1985**, 1367 - 1370.
- [Ter88] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988), 51 - 58.
- [Tie98] F. Tietz, F. J. Dias, A. Naoumidis, in: "3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: P. Stevenson, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1998), 171.
- [Tie99] F. Tietz, *Ionics* **5** (1999), 129-139.
- [Tof74] B. C. Tofield, W. R. Scott, *J. Solid State Chem.* **10** (1974) 183.
- [Tom78] F. C. Tompkins: „Chemisorption of Gases on Metals“, Academic Press, London 1978.
- [Tro00] N. E. Trofimenko, H. Ullmann, *J. Eur. Chem. Soc.* **20** (2000), 1241-1250.
- [Tso00] A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, *Acta Mater.*, **48**, 4709 (2000).
- [Tu99] H. Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **117** (1999), 277.
- [Uch99] H. Uchida, S.-i. Arisaka, M. Watanabe, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2** (1999) 428-430.
- [Uhl03] S. Uhlenbruck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [Ull00] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics* **138** (2000), 79-90.
- [Vie03] W. Vielstich, in: "Handbook of Fuel Cells Volume 1", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 26-30.
- [Wan03a] E. Wanzenberg: „Herstellung und Charakterisierung von dünnen Elektrolytschichten auf mikrostrukturell modifizierten Anodensubstraten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle“, Dissertation RWTH Aachen 2003, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-4027.
- [Wan03b] S. Wang, P. A. W. van der Heide, C. Chavez, A. J. Jacobson, S. B. Adler, *Solid State Ionics*, **156** (2003), 201-208.
- [Wan03c] E. Wanzenberg, F. Tietz, P. Panjan, D. Stöver, *Solid State Ionics* **159** (2003), 1-8.
- [Wil97] R. Wilkenhöner: „Herstellung von Elektroden für die Festelektrolyt-Brennstoffzelle durch Naßpulverspritzen“, Dissertation RWTH Aachen 1997, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3391.
- [Yam81] N. Yamazoe, Y. Teraoka, T. Seiyama, *Chemistry Letters* **1981**, 1767-1770.
- [Yam87] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics* **22** (1987), 241-246.
- [Yam89] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, T. Kojima, in "Solid Oxide Fuel Cells I (SOFC I)", Hrsg.: S.C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ (1989), 242.
- [Yam03] O. Yamamoto in: "Handbook of Fuel Cells Volume 4", Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003), 1002-1014.

-
- [Yok94] H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, in: "First European Solid Oxide Fuel Cell Forum", Hrsg.: U. Bossel, European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Schweiz, (1994), 425-434.
- [Zog93] M. Zogg: "Einführung in die Mechanische Verfahrenstechnik", 2. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1993.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. Stöver danke ich für die Themenstellung, die Betreuung und Unterstützung und für die Übernahme des Hauptreferates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Theisen vom Institut für Werkstoffe (Werkstofftechnik) der Ruhr-Universität Bochum danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Wagner vom Institut für Energietechnik (Energiesysteme und Energiewirtschaft) der Ruhr-Universität Bochum danke ich für Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Für das angenehme Arbeitsklima, die hilfreiche Unterstützung und die konstruktiven Diskussionen danke ich allen Kolleginnen und Kollegen des IWV-1.

Besonders bedanke ich mich bei Dr. Frank Tietz für die ausgezeichnete Betreuung, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen. Sein Fachwissen und sein Interesse für das Thema waren ein hervorragender „Katalysator“ für das Gelingen der Arbeit. Auch für die kritische und konstruktive Durchsicht der Arbeit sei ihm gedankt.

Dr. Sven Uhlenbruck danke ich für die interessanten Diskussionen, seine stete Hilfsbereitschaft und für die Durchsicht des Manuskripts.

Dr. H. P. Buchkremer als Leiter der „SOFC-Gruppe“ möchte ich für die vielfältige Unterstützung und seine ermunternde Art danken.

Werner Herzhof, Josef Mertens und Dr. Dirk Rutenbeck danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit beim Siebdrucken und für den Ansporn durch die „Konkurrenz“ der Kathodenmaterialien LSM und LSCF.

Wolfgang Jungen danke ich für die konstruktive und engagierte Zusammenarbeit bei der Pulversynthese und Volker Bader für seine Hilfestellungen bei allen sintertechnischen Problemen. Günter Blaß, Marian Kappel und Marie-Theres Gerhards danke ich für die Herstellung der Substrat-Elektrolyt-Verbunde. Mark Kappertz danke ich für die Herstellung der metallographischen Schliffe und seine stete Hilfsbereitschaft. Bei Andrea Lemmens möchte ich mich für die Bestimmung der Partikelgrößen und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bedanken sowie bei Dr. W. Fischer und Peter Lersch für die kompetenten Hinweise und Hilfestellungen bei den röntgenographischen Messungen. Dr. Doris Sebold und Dr. Egbert Wessel danke ich für die elektromikroskopischen Aufnahmen und die kompetente Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse (z.B. Vanadium-Detektierung ?!). Bei Dr. José-

Luiz Marqués-López möchte ich mich für die Unterstützung bei der Simulation der TPO-Kurven bedanken (auch wenn ich es nachher doch so gemacht habe, wie ich wollte).

Vicky Rostin, G. Bruch und Hannelore Rüther danke ich für die Hilfe bei organistaorischen Fragen, Hiltrud Moitroux für die Hilfe bei fotografischen Arbeiten und Stephan Giesen und Nicole Phillips für die kompetente und prompte Unterstützung bei allen Problemen mit den „Elektonengehirnen“. Des Weiteren sei G. Mattonet, Fred Oellers, Stephan Heinz, B. Coenen und Ralf Kauert für die Hilfe bei allen technischen Dingen gedankt.

Bei Dr. Vincent A. C. Haanappel, Claudia Tropartz und Britta Röwekamp bedanke ich mich herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit in der AG Einzelzellmessung, die hilfreichen Diskussionen und die vielen Messungen. Dr. Bert de Haardt und Dr. I. C. Vinke sei für Hilfestellungen bei der Interpretation der Ergebnisse gedankt.

Im Rahmen von Kooperationen mit auswärtigen Instituten möchte ich mich bei Dr. E. Bucher (Uni Leoben), Dr. Matthias Müller (DLR Stuttgart) und Dr. B. Rietveld (ECN Petten) für die zur Verfügung gestellten Pulver, bei Dr. Symeon Bebelis und Nikos Kotsionopolous von der Universität Patras sowie bei Dr. Peter Majewski und Dr. Michael Rozumek vom MPI Stuttgart für die Gastfreundschaft während meines Aufenthalts an ihren Insituten bedanken. Außerdem bedanke ich mich für die Förderung der apparativen Ausstattung durch das BMBF (Vernetzungsfond Regenerative Energien).

Meiner Bürokollegin Dr. Juliane Mentz danke ich herzlich für die Zeit im gemeinsamen Büro, die vielen Tipps (insbesondere was administrative Dinge anging) und die schönen Diskussionen über Fachliches und über weniger Fachliches.

Ferner möchte ich mich auch bei den Institutskollegen, die nicht direkt mit meiner Arbeit zu tun hatten, für die gute Stimmung am Institut und die vielen Tipps bedanken, insbesondere bei den Kollegen aus der „SOFC-Gruppe“ Dr. Norbert H. Menzler, Dr. Martin Bram, Dr. Moa Zahid und Dr. Stephan Reckers (Danke auch für die Einführung in die „rheinländische“ Art Fussball bzw. Alemannia zu kucken.), den Doktoranden-Kollegen Dr. Ariane Ahmad-Khanlou, Marco Brandner, Dr. Bert Hobein, Lars Krone, Silke Latzel, Dr. Henry Lehmann, Dr. Edith Schüller, Roberto Siegert, Florian Wiener, Dr. Elke Wanzenberg und Dr. Li Zhao.

Zum Gelingen dieser Arbeit hat auch mein privates Umfeld wesentlich beigetragen:

Besonders danken möchte ich Jörg Lippold fürs Durchlesen der „ersten Version“ und die vielen Diskussionen über Physik und Metaphysik, den „Schbergen“-Skifahrern und „sieben Wanderern“ sowie meinen Mitbewohnern für Durchhalteparolen und Motivationshilfen.

Ein besonderer Dank geht auch an meine Eltern und meine Schwester für ihre Unterstützung. Meiner Freundin Nina Weimer danke ich herzlich für die vielen schönen Wochenenden in Köln und im „Feriendomizil“ Konstanz und auch für die mentale Unterstützung, wenn es mal nicht so gut lief.

1. **Fusion Theory**

Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 3-89336-219-3

2. **Radioactive Waste Products 1997**

Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 3-89336-225-8

3. **Energieforschung 1998**

Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congresszentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 3-89336-226-6

4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**

Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 3-89336-227-4

5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**

Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 3-89336-228-2

6. **Schule und Energie**

1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 3-89336-231-2

7. **Energieforschung**
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 3-89336-211-8
8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congrescentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 3-89336-248-7
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 3-89336-258-4
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 3-89336-263-0
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congrescentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 3-89336-268-1

13. Implementing Agreement 026

For a programme of research, development and demonstration on advances fuel cells

Fuel Cell Systems for Transportation

Annex X. Final Report 1997 - 1999

edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages

ISBN: 3-89336-275-4

14. Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik

Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for Innovative Nuclear Applications

von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten

ISBN: 3-89336-276-2

15. High Temperature Materials Chemistry

Proceedings of the 10th International IUPAC Conference

held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany

Part I and II

edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages

ISBN: 3-89336-259-2

16. Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten

von S. König (2001), XII, 194 Seiten

ISBN: 3-89336-284-3

17. Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen

von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten

ISBN: 3-89336-285-1

18. Energie und Mobilität

Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“

vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und im Forschungszentrum Jülich

herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001), 205 Seiten

ISBN: 3-89336-291-6

19. Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen

von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)

PDF-Datei auf CD

ISBN: 3-89336-310-6

20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 3-89336-311-4
21. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 3-89336-312-2
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 3-89336-313-0
23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch
Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 3-89336-315-7
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer
Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 3-89336-317-3
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitäts-
wirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 3-89336-322-X
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy
Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 3-89336-332-7

27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 3-89336-335-1

28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 3-89336-338-6

29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren:
Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-
Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 3-89336-351-3

30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brenn-
stoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 195 Seiten
ISBN: 3-89336-355-6

31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalt-
haltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle
(SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 3-89336-356-4

Die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) ist ein hocheffizienter Energiewandler zur Stromgewinnung aus chemischer Energie. Für eine hohe Leistungsfähigkeit der SOFC bei abgesenkten Betriebstemperaturen von 650–750 °C sind neue Kathodenwerkstoffe von besonderer Bedeutung. In diesem Buch werden die Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten charakterisiert und auf ihre Eignung als SOFC-Kathode im Vergleich zu den zur Zeit verwendeten manganbasierten Perowskiten untersucht. Im Mittelpunkt steht dabei die Charakterisierung der katalytischen Aktivität dieser Werkstoffe für die Sauerstoffadsorption und die Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften. Mit den untersuchten Materialien konnten weit höhere Leistungsdichten als mit den bisher üblichen Materialien erzielt werden, der Maximalwert lag bei 1,0 W/cm² bei 750 °C und 0,7 V Zellspannung.

Autor:

Andreas Mai wurde in Reutlingen geboren und studierte an der Universität Tübingen Physik. Am Forschungszentrum Jülich begann er im Jahr 2000 mit Arbeiten zu neuen Kathodenmaterialien für die SOFC am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV-1) im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts „Erneuerbare Energien“. Der Inhalt dieses Buches wurde von der Ruhr-Universität Bochum als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Das IWV-1 befasst sich mit der Entwicklung von Werkstoffen, Bauteilen und Komponenten für innovative Energiewandlungssysteme, insbesondere für die Bereiche Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) und Wärmedämmschichten für fortschrittliche Kraftwerke. Hierbei werden Synthese von Pulvern und Herstellung keramischer und metallischer Werkstoffe sowie von Mischwerkstoffen als volumige und schichtförmige Bauformen betrieben.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band/Volume 31
ISBN 3-89336-356-4

Energietechnik
Energy Technology