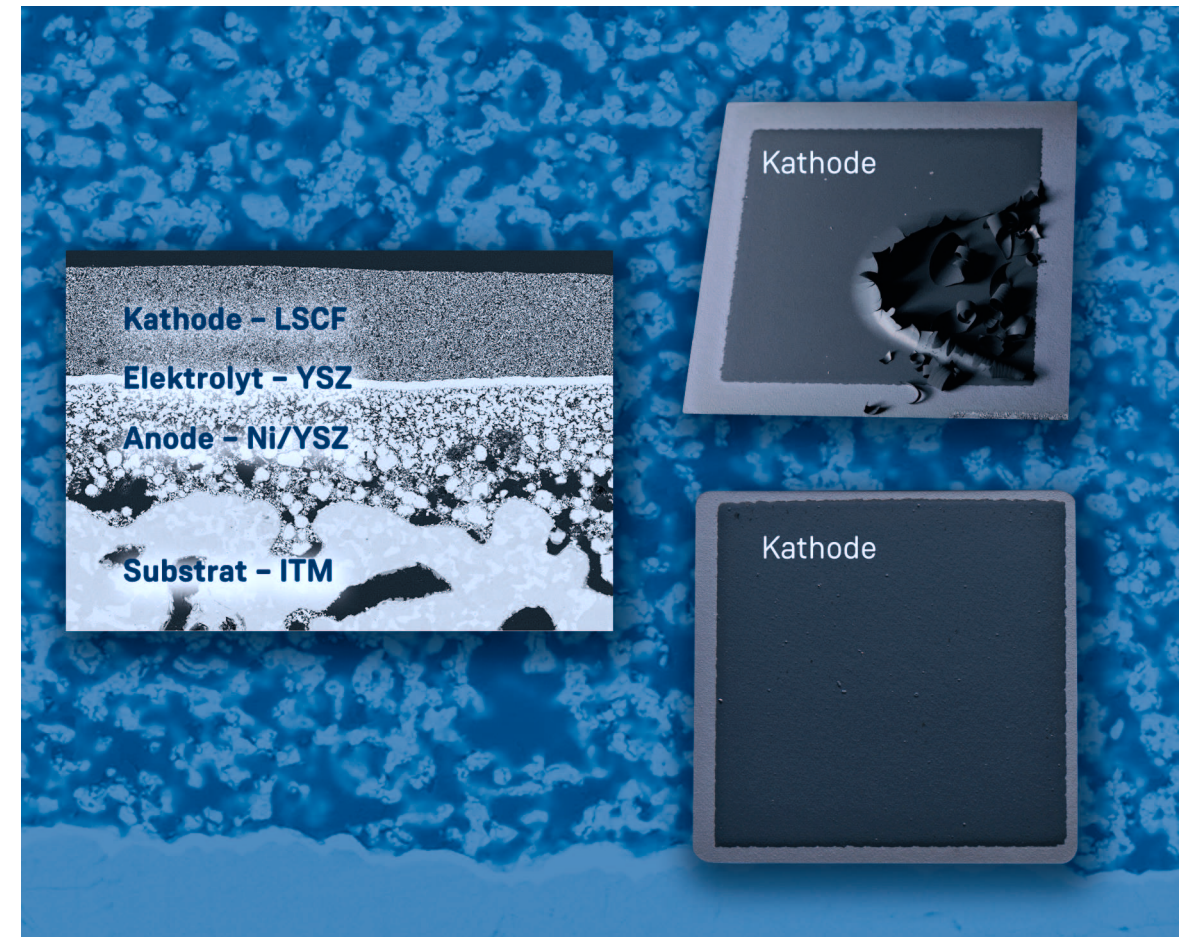




Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen

David Rasnanda Udomsilp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 411
ISBN 978-3-95806-304-4

David Rasnanda Udomsilp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 411
ISBN 978-3-95806-304-4

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode in metallge- stützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen

David Rasnanda Udomsilp

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 411

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-304-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2018

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 411

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2018)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-304-4

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract

Metal-supported solid oxide fuel cells (MSC) offer various advantages compared to full ceramic cells. Low-cost materials and high mechanical ruggedness make MSCs the fuel cell of choice for mobile applications, such as auxiliary power units for heavy duty vehicles or range extender modules for battery electric passenger cars. However, MSC-specific degradation phenomena occur, as the processing has to be adapted to the porous metal substrate. For example, the $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode of the state-of-the-art Plansee MSC is in situ activated at 850 °C, which differs considerably from the established cathode sintering at 1040 °C for anode supported cells. As a result, the cathode adherence on the $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ diffusion barrier and long-term stability during operation are insufficient.

The aim of the present work is to increase the long-term stability of the LSCF cathode by improving the adherence strength of the cathode layer. Moreover, an increase of the cell performance is of interest from an industrial point of view, in order to lower system weight and volume. Three approaches were considered: i) development of an ex situ sintering procedure for complete MSCs under controlled atmosphere in combination with an increased sintering temperature; ii) improvement of the cathode adherence after in situ activation by optimizing the activation conditions or cathode raw material; and iii) implementation of alternative cathode materials like $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) in order to increase cell performance.

Increased sintering activity and adherence strength were observed by dilatometry and adhesive tape test, when increasing the sintering temperature to $T \geq 950$ °C. Ex situ sintering of MSCs under argon atmosphere caused phase decomposition of the cathode material. The reversibility of this phase decomposition was confirmed by ambient temperature as well as high-temperature XRD. Full re-oxidation to single-phase perovskite takes place at $T \geq 750$ °C during the heat-up and sealing procedure prior to cell operation, without damaging the cathode layer. Cells utilizing Ni/YSZ anode and LSCF cathode sintered ex situ delivered improved cell performance of 1.4 A/cm² at 785 °C and 0.7 V. 1500 h of continuous operation (300 mA/cm², 700 °C), without any degradation, confirmed the long-term stability. Implementation of LSC cathodes resulted in increased cell performance. 700 h of operation at 300 mA/cm² and 700 °C did not reveal any degradation of a cell consisting of Ni/YSZ anode and LSC cathode activated in situ at 850 °C. Promising low-temperature performance of 0.8 A/cm² at 600 °C and 0.7 V was achieved by utilizing LSC cathode on cells with Ni/GDC anode. As a further development, LSC/GDC dual-phase cathodes were applied using the ex situ sintering approach. This cathode type not only revealed improved layer stability during storage but also provided high electrochemical performance of 1.3 A/cm² at 750 °C and 0.7 V, despite non-optimized microstructure. The overarching conclusion is that cathodes sintered ex situ provide significantly improved long-term stability as well as high electrochemical performance during MSC operation. Optimization of the microstructure of dual-phase cathodes offers further potential to improve cell performance.

Kurzfassung

Metallgestützte Festoxidbrennstoffzellen (MSC) bieten diverse Vorteile gegenüber vollkeramischen Systemen. Geringere Werkstoffkosten sowie eine höhere mechanische Stabilität gegenüber Vibrationen sind die Voraussetzungen für mobile Anwendungen wie die Bordstromversorgung von Nutzfahrzeugen mittels Brennstoffzellengeneratoren oder Range Extender Systeme für elektrisch angetriebene PKW. Änderungen der Prozessschritte zur Anpassung an das Metallsubstrat führen zu MSC spezifischen Degradationserscheinungen. Die $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Kathode betreffend ist dies eine in situ Aktivierung bei 850 °C anstelle der üblichen Sinterung bei $T > 1000$ °C und die resultierende geringe Langzeitstabilität aufgrund mangelnder Haftfestigkeit auf der $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ Diffusionsbarriere des Elektrolyten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erhöhung der Langzeitstabilität der LSCF Kathode auf MSCs durch eine Verbesserung der Haftfestigkeit. Auch die Steigerung der Zelleistung wird aus industrieller Sicht angestrebt, um Systemgröße und -gewicht zu verringern. Drei Arbeitsansätze wurden definiert: i) die Entwicklung eines „ex situ“ Sinterprozesses, der es erlaubt die komplette Zelle vor dem Betrieb zu sintern ohne andere Zellkomponenten zu schädigen; ii) die Optimierung der in situ Sinterung in der Art, dass die Haftung während der Aktivierungsphase wesentlich verbessert wird und iii) die Einführung alternativer Kathodenwerkstoffe wie $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), mit dem Ziel der Leistungssteigerung.

Dilatometrie und Haftfestigkeitstests zeigten eine signifikant erhöhte Sinteraktivität und festere Anbindung bei auf $T \geq 950$ °C erhöhter Sintertemperatur. Eine ex situ Sinterung von MSCs unter Argon bei 950 °C führte zu einer Phasenzersetzung des Kathodenmaterials. Sowohl Raumtemperatur als auch Hochtemperatur XRD bestätigten eine reversible Umwandlung zurück zur LSCF Perowskitstruktur durch Reoxidation an Luft bei $T \geq 750$ °C. Diese findet während der Aufheiz- und Fügephase zu Betriebsbeginn statt, ohne die Kathodenschicht zu schädigen. Zellen mit Ni/YSZ Anode und ex situ gesinteter LSCF Kathode erreichten eine verbesserte Zelleistung von 1,4 A/cm² bei 785 °C und 0,7 V Zellspannung. Die Langzeitstabilität wurde mittels eines Dauerbetriebs über 1500 h (300 mA/cm², 700 °C) ohne erkennbare Degradation nachgewiesen. Ebenso wurde eine Zelle mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode über 700 h ohne Degradation betrieben. Zellen mit Ni/GDC Anode und LSC Kathode erreichten mit 0,8 A/cm² bei 600 °C und 0,7 V eine vielversprechende Leistung bei niedriger Betriebstemperatur. Durch Verwendung von LSC/GDC Komposit-Kathoden konnte die ex situ Sinterung auch auf LSC-basierte Kathoden übertragen werden. Diese zeigten eine verbesserte Lagerstabilität und hohe elektrochemische Leistung von 1,3 A/cm² bei 750 °C und 0,7 V, trotz nicht optimierter Mikrostruktur. Die zentrale Schlussfolgerung ist, dass ex situ gesinterte Kathoden eine signifikant verbesserte Dauerstabilität bei hoher Leistungsfähigkeit für den MSC Betrieb zeigen und zusätzliches Verbesserungspotential mit Anwendung von Komposit-Kathoden besteht.

Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit

D. Udomsilp, D. Roehrens, N. H. Menzler, C. Bischof, L. G. J. de Haart, A. K. Opitz, *et al.*, "High-Performance Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells by Advanced Cathode Processing," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. F1375-F1384, January 1, 2017 2017.

D. Udomsilp, D. Roehrens, N. H. Menzler, A. K. Opitz, O. Guillon, and M. Bram, "Novel processing of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for metal-supported fuel cells," *Materials Letters*, vol. 192, pp. 173-176, 4/1/ 2017.

M. Bram, D. Udomsilp, D. Roehrens, N. H. Menzler, A. K. Opitz, L. G. J. de Haart, *et al.*, "High Performance (La,Sr)(Co,Fe)O₃ Cathodes with Improved Adherence for Metal-Supported Fuel Cells," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 709-715, May 30, 2017 2017.

Abkürzungen

06B	Standard Plansee Zelle mit Ni/YSZ Cermet als aktive Anodenschicht
AFC	Alkaline fuel cell
APU	Auxiliary power unit
Ar/H ₂	Gasgemisch aus 97,1 % Argon und 2,9 % Wasserstoff
Ar5.0	Gasspezifikation: Argon der Reinheit 99,999 %
ASC	Anode-supported cell
AU	Air utilization
BET	Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche – benannt nach den Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller
BEV	Battery electric vehicle
BSCF	Perowskit der Zusammensetzung (Ba,Sr)(Co,Fe)O _{3-δ}
BZ	Brennstoffzelle
CFY	Cr-basierte Legierung der Firma Plansee SE (< 95 % Cr, 5 % Fe, Y)
CHP	Combined heat and power plant
cP	Centi-Poise (1000 cP = 1 Pa·s)
CSC	Cathode-supported cell
DBL	Diffusion barrier layer
DTU	Danmarks Tekniske Universitet (Technical University of Denmark)
EC	Ethylcellulose
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
EPD	Electrophoretic deposition
ESC	Electrolyte-supported cell
F&E	Forschung & Entwicklung
FU	Fuel utilization
GDC	Gadolinium doped ceria Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}
HT-XRD	High temperature X-ray diffraction
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH
ITM	Intermediate Temperature Metal (Cr-Fe Legierung von Plansee SE)
IV	Strom-Spannungs Kennlinie
JÜLICH	Forschungszentrum Jülich GmbH
LBNL	Lawrence Berkeley National Laboratory
LNF	LaNi _{1-x} Fe _x O ₃
LSC	La _{0,58} Sr _{0,4} CoO _{3-δ}

Abkürzungen

LSCCF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$
LSCF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
LSF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
MCFC	Molten carbonate fuel cell
mCHP	micro CHP
MIEC	Mixed ionic electronic conductor
MSC	Metal-supported cell
Ni/GDC Ver1	Plansee Zelle mit Ni/GDC Cermet als aktive Anodenschicht
OCV	Open circuit voltage
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
PE	Polyethylen
PEM	Proton-exchange membrane fuel cell
PSCF	$\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
PSE	Plansee SE
PVD	Physical vapor deposition
QS	Qualitätssicherung
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
ScSZ	Scandium stabilisiertes Zirkoniumoxid
ScYSZ	Mit Scandium und Yttrium dotiertes Zirkoniumoxid
SDC	Samarium doped ceria
SE	Sekundärelektronen
SOFC	Solid oxide fuel cell
TAK	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
XRD	X-ray diffraction
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid
ZEA	Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik der Forschungszentrum Jülich GmbH

Inhalt

Abstract	I
Kurzfassung	III
Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit	V
Abkürzungen	VII
Inhalt	IX
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik.....	5
2.1. Wirkungsprinzip einer Brennstoffzelle	5
2.2. Bauformen von Brennstoffzellen	8
2.3. Solid Oxide Fuel Cells – SOFC	10
2.3.1. Zellkomponenten und verwendete Werkstoffe	12
2.3.2. Kathodenwerkstoffe	18
2.4. Das metallgestützte SOFC Konzept – MSC	21
2.4.1. Zielsetzungen der Firmen Plansee, AVL und Nissan.....	24
2.4.2. MSC Konzepte anderer Hersteller.....	27
2.4.3. Spezifisches Processing von MSC Kathoden – Herausforderungen und Lösungsansätze.....	31
3. Experimentelle Methoden und Werkstoffe.....	39
3.1. Ausgangswerkstoffe.....	39
3.1.1. Kathodenpulver.....	39
3.1.2. Probenherstellung.....	43
3.2. Analytik	45
3.2.1. Partikelgrößenanalyse	45
3.2.2. Messung der spezifischen Oberfläche	45
3.2.3. Dilatometrie.....	46
3.2.4. Röntgendiffraktometrie – XRD	46
3.2.5. Mikroskopie.....	47
3.3. Haftfestigkeitstests.....	48
3.4. Elektrochemie	48
3.4.1. EIS.....	51
3.4.2. Zelltests	53
4. Ergebnisse & Diskussion – Teil 1: Werkstoffeigenschaften und Prozessierung.....	61

4.1. Ofencharakterisierung	61
4.2. Sinter Eigenschaften	63
4.2.1. LSCF	63
4.2.2. LSC	69
4.2.3. (La,Sr)(Co,Cu,Fe)O _{3-δ}	71
4.3. Zersetzung und Rekombination der Kathodenwerkstoffe	71
4.3.1. LSCF	71
4.3.2. LSC	79
4.3.3. Komposite mit GDC	81
4.4. Haftung und mechanische Stabilität von Siebdruckschichten	83
4.4.1. Nanostrukturiertes Kathodenpulver	84
4.4.2. Klebestreifentest	86
4.4.3. Zeitabhängige Schichteigenschaften	94
4.4.4. Geeignete Lagerbedingungen & Schichtmodifikationen	97
4.5. Fazit der Vorversuche für die elektrochemische Charakterisierung	100
5. Ergebnisse & Diskussion – Teil 2: Elektrochemische Charakterisierung	103
5.1. Zellvarianten und Messbedingungen	105
5.2. Zelltests mit LSCF am IEK-9	108
5.2.1. Ex situ gesinterte LSCF Kathode	108
5.2.2. Optimierte in situ Aktivierung	110
5.2.3. Fazit der ersten Zelltests	113
5.3. Zelltests mit LSCF bei PSE	114
5.3.1. Ex situ gesinterte LSCF Kathoden – Vergleich zu Messungen am IEK-9 und Flussratenabhängigkeit	114
5.3.2. Langzeittest mit ex situ gesinteter LSCF Kathode	117
5.4. LSC Kathode – Zelltests am IEK-9	120
5.5. LSC Kathode – Zelltests bei PSE	123
5.5.1. LSC – Flussratenabhängigkeit und Vergleich zu LSCF	123
5.5.2. Langzeittest mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode	125
5.6. Zelltest-Studie an der Kyushu Universität und Tests bei Nissan	127
5.6.1. Zellen mit ex situ gesinteter LSCF Kathode	127
5.6.2. Getestete Zellvarianten	128
5.6.3. Ermittlung der elektrochemischen Kennwerte von Zellen mit in situ aktivierter Kathode	129
5.6.4. Langzeitbetrieb und Thermozyklisierung von Zellen mit LSC Kathode	133
5.7. Komposit-Kathoden & (La,Sr)(Co,Cu,Fe)O ₃	140
5.7.1. LSCF/GDC	141

5.7.2. LSC/GDC.....	143
5.7.3. $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$	145
5.8. Mikrostrukturanalyse getesteter Zellen.....	147
5.8.1. Referenzstrukturen von MSC und ASC Kathoden.....	148
5.8.2. Bei 950 °C in situ aktivierte LSCF Kathode	149
5.8.3. Ex situ gesinterte LSCF Kathode	149
5.8.4. Bei 850 °C in situ aktivierte LSC Kathode	150
5.8.5. Bei 950 °C in situ aktivierte LSC Kathode	151
5.9. Stand der MSC Entwicklung im Vergleich zu anderen Herstellern.....	152
6. Zusammenfassung	159
Literatur	167
Danksagung	175

1. Einleitung

Der weltweit steigende Energiebedarf bei gleichzeitigem Rückgang der verfügbaren fossilen Energieträger sowie Bestrebungen zum Klimaschutz führten in den vergangenen Jahrzehnten zu einem verstärkten Fokus auf klimafreundlichere Wege der Energiegewinnung. Die Optimierung bestehender Techniken mit Ziel der Effizienzsteigerung kann in begrenztem Maße den Schadstoffausstoß bei herkömmlichen Verbrennungsprozessen reduzieren. Selbst die am weitesten entwickelten Kohle- und Gaskraftwerke verursachen jedoch weiterhin klimaschädliche Emissionen wie CO_2 und erreichen, selbst mit zusätzlicher Umsetzung von Wasserdampf mittels Dampfturbinen, Wirkungsgrade von max. 60 %. [1, 2] Für einen wirksamen Fortschritt in Richtung einer klimaneutralen Energieversorgung führt daher kaum ein Weg vorbei an der Nutzung erneuerbarer Energien, die auch durch gesetzliche Vorgaben des Bundes unterstützt wird. [3] Energiegewinnung aus Wasserkraft, Wind- und Sonnenenergie kann prinzipiell ohne jeglichen Ausstoß von Treibhausgasen erfolgen. Im Unterschied zu der etablierten Energiegewinnung über Verbrennung fossiler Brennstoffe oder über Atomkraft kann hier jedoch keine bedarfsorientierte Steuerung erfolgen, da beispielsweise Wind- und Sonnenenergie natürlichen Schwankungen unterliegen. Eine überwiegend auf erneuerbaren Energien basierende Energieversorgung benötigt daher neben der Energiegewinnung auch Möglichkeiten der Energiespeicherung und der Umwandlung zwischen elektrischer Energie und Energieträgern wie Wasserstoff. [4] Brennstoffzellen, als elektrochemische Energiewandler, bieten ein großes Potential als Beitrag zu einer zukünftigen klimafreundlichen Energiewirtschaft. [5] Des Weiteren stellen insbesondere Feststoffelektrolytbrennstoffzellen (solid oxide fuel cells – SOFCs) und metallgestützte Brennstoffzellen (metal-supported cells – MSCs) als ihre metallgestützte Bauform eine attraktive Übergangstechnik mit Nutzung vorhandener Energieträger und der zugehörigen Infrastruktur dar. Die in den Brennstoffen wie Wasserstoff (H_2), Erdgas (CH_4) oder auch Diesel gespeicherte chemische Energie kann mittels MSCs mit sehr hoher Effizienz in elektrische Energie umgewandelt werden. [6, 7] Der theoretisch erreichbare maximale elektrische Wirkungsgrad von 83 % [8] liegt deutlich über den Wirkungsgraden typischer Verbrennungskraftwerke. Die Emissionen liegen im optimalen Fall des Betriebs mit aus regenerativen Energien gewonnenem Wasserstoff bei null (nur Wasserdampf). Bei Betrieb mit Kohlenwasserstoff basierten Brennstoffen ist der Ausstoß von CO_2 Dank des hohen Wirkungsgrades geringer und es fallen keine Nebenprodukte wie NO_x an. [8] Die MSC Bauweise ist besonders zur Ausweitung des

Anwendungsgebietes von SOFCs auf mobile Anwendungen wie auxiliary power units (APUs) in LKWs [9] oder als Range Extender für batteriebetriebene Elektrofahrzeuge (battery electric vehicle – BEV) vorteilhaft. [10-13] Durch den Übergang von einem keramischen und damit spröden Substrat zu einer metallischen Trägerstruktur wird die erforderliche Stabilität gegenüber Vibrationen und thermischer Zyklierung erreicht. Vorteilhaft sind zudem das kostengünstigere Substratmaterial, die Anwendbarkeit höherer Heizraten aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit und eine für Metalle bekannte einfachere Fügechnik. [7, 14-16]

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des „*Christian-Doppler-Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern*“ durchgeführt. Dieses Forschungsprojekt basiert auf dem Förderungsprinzip der österreichischen Christian-Doppler Gesellschaft und wird zur Hälfte vom österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft sowie zur anderen Hälfte durch die beteiligten Firmen gefördert. Das Projektkonsortium besteht aus dem IEK-1 und der TU Wien als Forschungspartnern sowie den beiden österreichischen Firmen Plansee SE (PSE) und AVL List GmbH. Im späteren Verlauf des Projektes entstand zudem eine Kooperation mit der Nissan Motors Co., LTD und der Kyushu Universität (Fukuoka, Japan). Die im Fokus des Projekts stehenden MSCs werden von PSE gefertigt und vertrieben. Die AVL List GmbH fokussiert sich auf den Einsatz dieser MSCs in APU Einheiten für LKW und ähnliche Bereiche in denen eine Bordstromerzeugung benötigt wird. Nissan strebt einen Einsatz von MSCs als Range Extender in BEVs an.

Ein wesentliches Verbesserungspotential aktueller MSCs liegt – wie im Projekttitle angedeutet – in der Charakterisierung und Optimierung der Grenzflächen zwischen den verschiedenen Zellkomponenten. Eines der im Projektantrag festgehaltenen Forschungsthemen beschäftigt sich mit der Kathode und der Grenzfläche zu dem darunterliegenden Elektrolyt. Die Einführung eines metallischen Substrates, auf das alle weiteren Funktionsschichten aufgebracht werden, führt neben oben genannten Vorteilen auch zu Herausforderungen in der Prozesstechnik. So können etablierte Sinterprozesse der Funktionsschichten von anodengestützten Zellen (anode-supported cells – ASCs), die in der Regel an Luft durchgeführt werden, nicht direkt auf MSCs übertragen werden. Im Falle der MSC Kathode wird nach aktuellem Stand der Technik auf einen separaten Sinterschritt an Luft verzichtet, da dies zu einer starken Oxidation des Substrates und damit zu einer Schädigung des Zellverbundes führen würde. Auf der anderen Seite führt eine thermische Behandlung unter reduzierender Atmosphäre zu einer Zersetzung des aktuell standardmäßig verwendeten Kathodenmaterials $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Stattdessen wird eine sog. „in situ Aktivierung“ vorgenommen. Hierbei wird die Kathode zu Beginn des Zellbetriebes während der Aufheiz- und Fügephase gesintert. [17, 18] Typische für

die Abdichtung verwendete Glaslot-Fügetemperaturen liegen im Bereich der bei PSE verwendeten 850 °C und sind oftmals durch das verwendete Lotmaterial und die weiteren Systemkomponenten festgelegt. Die im Vergleich zur ASC um etwa 200 °C niedrigere Sinter Temperatur der Kathode [6, 19, 20] führt nach gegenwärtigem Stand der Technik zu einer nicht ausreichenden Haftung auf dem Elektrolyten und damit zu einer deutlich reduzierten Langzeitstabilität der Kathode.

Ziel der Arbeit ist deshalb die Erarbeitung von Lösungen zur Verbesserung der Schichthaftung der Kathode von MSCs. Eine verbesserte Haftung der Kathode führt unmittelbar zu einer signifikant erhöhten Langzeitstabilität des kathodenseitigen Schichtverbunds, was eine erhebliche Reduzierung der kathodenbedingten Degradation der Zelle erwarten lässt. Neben der Verbesserung der Langzeitstabilität von MSCs ist auch die Erhöhung der Leistungsdichte ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf die kommerzielle Anwendung. Als Ergebnis ergeben sich für diese Arbeit drei wesentliche Ansätze: i) die Entwicklung eines „ex situ“ Sinterprozesses, der es erlaubt die komplette Zelle vor dem Betrieb zu sintern ohne andere Zellkomponenten zu schädigen; ii) die Optimierung der in situ Sinterung in der Art, dass die Haftung während der Aktivierungsphase wesentlich verbessert wird und iii) die Einführung alternativer Kathodenwerkstoffe wie LSC, mit dem Ziel der Leistungssteigerung.

Im ersten Teil der Arbeit werden Prozessschritte entwickelt, die für die Anwendung auf MSCs optimiert sind und zu einer erhöhten Haftfestigkeit der Kathode führen. Dies erfolgt ausgehend von der Untersuchung der Sintereigenschaften und der thermochemischen Phasenstabilität der Kathodenwerkstoffe. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der elektrochemischen Charakterisierung der Zellen, deren kathodenseitige Herstellungsschritte optimiert wurden. Anhand von Einzelzellmessungen und der anschließenden Nachuntersuchung der Mikrostruktur werden die Leistungsfähigkeit der Zellen und die Auswirkungen der neuen Prozessschritte bewertet. Die Durchführung der Einzelzellmessungen erfolgte in Zusammenarbeit mit PSE und dem IEK-9, sowie während eines 6-wöchigen Forschungsaufenthalts am *Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC)* der Kyushu Universität, Fukuoka, Japan.

2. Stand der Technik

In diesem Kapitel erfolgt eine kurze Einführung über das Wirkungsprinzip von Brennstoffzellen im Allgemeinen, eine Übersicht über die unterschiedlichen Bauformen und eine grobe Abwägung der Vor- und Nachteile der einzelnen Typen. Anschließend werden die SOFC und, als eine ihrer speziellen Bauarten, die MSC näher betrachtet. Abschließend wird das MSC Konzept der Firma Plansee SE vorgestellt und aus den Zielsetzungen der am Projekt beteiligten Firmen die sich ergebenden Schwerpunkte für die Arbeit an der Kathode erläutert.

2.1. Wirkungsprinzip einer Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler und gehören damit, genauso wie Batterien, zu den galvanischen Elementen. Im Unterschied zu Batterien, bei denen das Energiereservoir direkt in die Elektroden integriert ist, erfolgt bei Brennstoffzellen eine kontinuierliche Zuführung der Energieträger und Abführung der Reaktionsprodukte. [8] Ein Vorteil dessen ist die flexible, einfache und schnelle Nachfüllung des Brennstoffs sofern es sich um ein System mit Brennstofftank handelt, oder der mögliche Anschluss an Versorgungsleitungen wie beispielsweise dem Erdgasnetz in Wohnhäusern. Mit Brennstoffzellen kann die in unterschiedlichsten Brennstoffen gespeicherte chemische Energie mit hoher Effizienz direkt in elektrische Energie umgewandelt werden. Diese direkte Umwandlung erlaubt es, höhere elektrische Wirkungsgrade zu erreichen als mit konventionellen Wärme-Kraft-Maschinen. Diese erzeugen zuerst thermische Energie durch Verbrennung, die dann über den Umweg der mechanischen Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Mit jedem dieser Umwandlungsschritte sind energetische Verluste verbunden. Somit stellen Brennstoffzellen eine vielversprechende Möglichkeit für eine effizientere Energieerzeugung dar. [1]

Die Funktionsweise einer Brennstoffzelle wurde schon 1839 von Sir William Robert Grove entdeckt. [21] Die kontrollierte Reaktion von Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft, nach Gl. 1, nutzte er für die Erzeugung elektrischen Stroms.



Die Reaktionsenthalpie ΔH entspricht dabei der freiwerdenden Energie bei Ablauf der Reaktion. Diese Energie kann nicht vollständig in elektrische Energie umgewandelt werden, da bei der spontan ablaufenden Reaktion ein Teil der chemischen Energie in Form der Reaktionsentropie ΔS umgesetzt wird. Der Verlustterm berücksichtigt zudem die Temperatur, bei der die Reaktion abläuft. Die maximale nutzbare Arbeit der Reaktion wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 2) beschrieben und als Freie Reaktionsenthalpie ΔG bezeichnet.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 2}$$

Aus dem Verhältnis von nutzbarer Energie zu gesamter Reaktionsenthalpie ergibt sich der theoretische maximale elektrische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle bei Betrieb mit Wasserstoff und unter Standardbedingungen (25 °C, 1 bar) zu

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 83 \% . \quad \text{Gl. 3}$$

Hierbei sind $\Delta G^0 = -237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H^0 = -285,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Differenzbetrag entspricht der Reaktionsentropie $\Delta S^0 = 163,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ multipliziert mit der absoluten Temperatur von 298 K. Alle diese Berechnungen basieren auf der Annahme der Bildung flüssigen Wassers. Liegt als Produkt gasförmiges Wasser vor, so ändern sich die Werte der thermodynamischen Größen. Wird neben der Nutzung elektrischer Energie auch Abwärme genutzt, kann der Gesamtwirkungsgrad eines SOFC Systems weiter erhöht werden.

Die theoretische Gleichgewichtszellspannung einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle (im stromlosen Zustand und bei Standardbedingungen) kann unter der Annahme, dass die gesamte Freie Reaktionsenthalpie in elektrische Energie umgewandelt wird, wie folgt berechnet werden.

$$E_0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} = 1,23 \text{ V} \quad \text{Gl. 4}$$

Hier entspricht z der Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen (in diesem Fall $z = 2$) und $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ der Faradaykonstante. Für die Berechnung der theoretischen Zellspannung im realen SOFC Betrieb ergibt sich mit $\Delta G^0 = -228,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Falle der Bildung von Wasserdampf ein Wert von 1,18 V, der sich durch die zum Betrieb notwendige erhöhte Temperatur weiter verringert.

Die Abhängigkeit der Zellspannung von der Betriebstemperatur und der Gaspartialdrücke auf Anoden- und Kathodenseite, d.h. der Betriebsgase, wird durch die Nernst-Gleichung (Gl. 5) beschrieben.

$$U_{th} = -\frac{\Delta G(T)}{z \cdot F} - \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{p_{H_2O, Anode}}{\sqrt{p_{O_2, Kathode}} \cdot p_{H_2, Anode}} \quad \text{Gl. 5}$$

Der erste Term dieser Gleichung entspricht dem (temperaturabhängigen) Standardpotential der Zellreaktion, entsprechend Gl. 6.

$$U_0 = -\frac{\Delta G(T)}{z \cdot F} \quad \text{Gl. 6}$$

Dieses beschreibt einen idealisierten Zustand unter den folgenden Annahmen: i) es werden reiner Sauerstoff und reiner Wasserstoff zugeführt; ii) das Reaktionsprodukt ist reines Wasser und wird getrennt von den Edukten abgeführt. Unter diesen Voraussetzungen sind alle Aktivitäten bzw. Partialdrücke gleich 1 und der zweite Term von Gl. 5 wird gleich 0.

Im realen Betrieb tritt eine Vermischung von Edukten und Produkten auf. Entsprechend ändern sich die Partialdrücke und die Berechnung der theoretischen Zellspannung kann nicht mehr auf das Standardpotential beschränkt werden. Die theoretische Gleichgewichtszellspannung im stromlosen Zustand wird meist als „open circuit voltage“ (OCV, U_{OCV} oder U_{th}) bezeichnet und anhand Gl. 5 berechnet. Hierbei muss beachtet werden, dass die freie Reaktionsenthalpie ΔG eine temperaturabhängige Größe ist. Über empirisch ermittelte Gleichungen der Wärmekapazitäten der Edukte und Produkte können Reaktionsenthalpie und -entropie und damit die resultierende freie Reaktionsenthalpie für eine gegebene Temperatur berechnet werden.

Abb. 2.1 zeigt die berechneten Verläufe der theoretischen Zellspannungen für verschiedene Temperaturen und Feuchtegehalte des zugeführten Brenngases. Der Feuchtegehalt entspricht dem Wasserpartialdruck auf Anodenseite. Mit steigendem Wassergehalt sinkt die OCV, da der Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite entsprechend ansteigt und sich die Potentialdifferenz verringert. Auch mit steigender Brenngasnutzung im Betrieb steigt der Wassergehalt und sinkt demnach die Zellspannung. Die Grenzwerte für $p(H_2) \rightarrow 0$ bzw. $p(H_2O) \rightarrow 0$ können hierbei nicht exakt berechnet werden, sind im realen Betrieb jedoch auch nicht darstellbar, da das Brenngas niemals vollständig trocken zugeführt werden kann und nicht vollständig in der Reaktion umgesetzt wird.

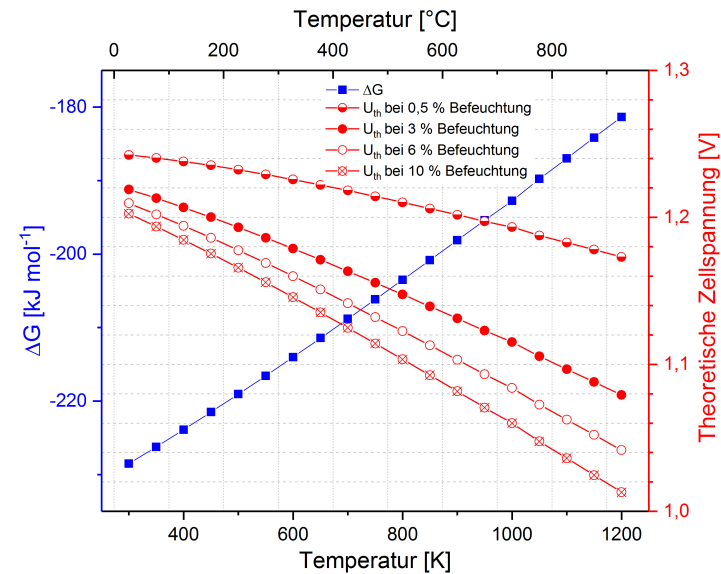


Abb. 2.1: Freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ und anhand der Nernst-Gleichung berechnete theoretische Zellspannung in Abhängigkeit von Temperatur und Befeuchtung des Brenngases. Thermodynamische Daten aus [22].

2.2. Bauformen von Brennstoffzellen

Brennstoffzellen lassen sich im Wesentlichen auf drei Arten unterscheiden: a) nach dem grundsätzlichen Brennstoffzellentyp, in dem hauptsächlich der Elektrolyt bestimmt unter welchen Bedingungen die Zelle betrieben wird, welche Brennstoffe verwendet werden können und auf welchem Weg der Ladungstransport innerhalb der Zelle stattfindet; b) nach der geometrischen Bauform – gewöhnlich tubular oder planar – und c) nach der Zellkomponente, der die mechanische Stützfunktion zugewiesen wird.

Diverse Brennstoffzellenkonzepte wurden entwickelt und fanden Anwendung in verschiedenen Bereichen. Tab. 2.1 zeigt eine Übersicht über gängige Brennstoffzellen-Typen. Die verwendeten Abkürzungen stehen für die englischsprachige Langform des jeweiligen Typs. Die Einteilung erfolgt nach verwendetem Elektrolyt und Betriebstemperatur.

Zellen mit Polymermembran Elektrolyt (proton-exchange membrane fuel cell – PEM oder PEMFC) gehören zu den derzeit bekanntesten und am weitesten verbreiteten Brennstoffzellen. Gegenwärtig werden diese als am aussichtsreichsten für Anwendungen in der Elektromobilität eingeschätzt. PEM-Zellen bieten den Vorteil, dass sie bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen von etwa 80 °C arbeiten, hohe

Leistungsdichten erreichen und ein gutes Kaltstartverhalten aufweisen. Nachteilig ist die hohe Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen des Brennstoffs (z.B. CO aus unvollständiger Reformierung), weshalb hochreiner und damit relativ teurer Wasserstoff eingesetzt werden muss oder eine aufwändige Reinigungsstufe in das System integriert werden muss. Werden Kohlenwasserstoffe als Brennstoff eingesetzt, so ist eine aufwändige Reformierung notwendig um die erforderliche Reinheit des gewonnenen Wasserstoffs zu gewährleisten. [8]

Die alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell – AFC) gehört mit Betriebstemperaturen von 20-90 °C, wie die PEM, zu den Niedrigtemperaturbrennstoffzellen. Als Elektrolyt kommt konzentrierte Kalilauge zum Einsatz, welche einen Ladungstransport in Form von OH⁻-Ionen ermöglicht. Auch diese Bauform erreicht hohe Leistungsdichten, benötigt jedoch hochreinen Wasserstoff und Sauerstoff als Betriebsgase. Zudem ist die Lebensdauer dieser Zellen gewöhnlich sehr begrenzt wenn kostengünstige Werkstoffe eingesetzt werden. Die AFC erreichte als erstes Brennstoffzellenkonzept hohe Wirkungsgrade und Zuverlässigkeit. In den sechziger Jahren erfolgte der Einsatz von AFCs in Bereichen wie Militär und Raumfahrt, da hier die Kosten nicht im Vordergrund standen. [8]

Die phosphorsaure Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC) wird bei leicht erhöhten Temperaturen um 200 °C betrieben. Als Elektrolyt kommt Phosphorsäure zum Einsatz, die gelförmig in einer Kunststoffmatrix eingebunden wird. Vorteil dieses Zelltyps ist die CO₂-Verträglichkeit des Elektrolyten und eine erhöhte Toleranz gegenüber CO, verglichen zu PEM oder AFC. Durch die höhere Betriebstemperatur kann die aus den Leitungswiderständen resultierende Abwärme effektiv genutzt werden und ein Einsatz in Blockheizkraftwerken (combined heat and power plant – CHP) erfolgen. [8]

Die Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC) zählt zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen und wird bei etwa 600 °C betrieben. Die als Elektrolyt eingesetzten Carbonatschmelzen von Li₂CO₃ oder K₂CO₃ werden in eine keramische LiAlO₂ Matrix eingebunden. Diese Elektrolytform bietet den Vorteil, dass CO₂ in die Zellreaktion eingebunden wird. Weiterhin können durch die hohe Temperatur kohlenwasserstoffbasierte Brennstoffe intern reformiert werden. Nachteilig ist, dass durch die hochkorrosiven Carbonatschmelzen angrenzende Zellkomponenten angegriffen werden, wodurch die Lebensdauer eingeschränkt wird. So kann beispielsweise das als Kathodenwerkstoff verwendete NiO in der Elektrolytschmelze gelöst und an der Anode zu metallischem Ni reduziert werden. Die sich bildenden Dendriten verursachen schließlich einen zellinternen Kurzschluss. [8]

Da die Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell – SOFC) im Fokus der vorliegenden Arbeit steht, wird sie im folgenden Kapitel detaillierter beschrieben.

Tab. 2.1: Übersicht gängiger Brennstoffzellen-Typen (PEM: proton-exchange membrane fuel cell; AFC: alkaline fuel cell; PAFC phosphoric acid fuel cell; MCFC: molten carbonate fuel cell; SOFC: solid oxide fuel cell). Nach [23-25]. *) angestrebt

BZ-Typ	PEM	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatur	80 °C	80 °C	200 °C	650 °C	700 °C
Kathodengas	H ₂ O + Luft/O ₂	O ₂	Luft/O ₂	CO ₂ + O ₂	Luft/O ₂
Elektrolyt	Polymer	KOH	H ₃ PO ₄	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	YSZ, CSZ, ScSZ, GDC
Ladungsträger	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Anodengas	H ₂	H ₂	H ₂	CO/H ₂	H ₂ CO
Katalysatoren	Pt	Ni, Pt	Pt	Ni-Cr, NiO	Ni, MIEC Oxide
Haupt- anwendungen	E-Antriebe Batterieersatz CHP Raumfahrt Militär	Raumfahrt Militär	CHP	CHP	CHP APU* BEV Range Extender*

2.3. Solid Oxide Fuel Cells – SOFC

Die SOFC kann in einem weiten Temperaturbereich von etwa 450-1000 °C betrieben werden. Im Laufe der Entwicklung zeigte sich eine Tendenz zu niedrigeren Betriebstemperaturen. [1, 6] Lag die typische Anwendungstemperatur zu Beginn noch bei 850-1000 °C, so liegt sie bei aktuellen Anwendungen oft bei 700 °C und darunter. Die geringere thermische Belastung der Systemkomponenten bei einer niedrigeren Betriebstemperatur eröffnet die Möglichkeit kostengünstigere Werkstoffe einzusetzen und führt dazu, dass Degradationseffekte gewöhnlich weniger in Erscheinung treten. Vorteile der SOFC sind die Möglichkeit der internen Reformierung und damit der Nutzung vorhandener Brennstoffe und deren

Infrastruktur [26, 27], bei Verzicht auf teure Edelmetallkatalysatoren und Abwesenheit hochkorrosiver Fluide. Sie passt aber auch hervorragend zu allen Aktivitäten im Bereich regenerativer Energieträger in Kombination mit Wasserstoff. Im Betrieb einer SOFC wird aufgrund der exothermen Reaktion und Erwärmung der Bauteile durch Leitungswiderstände auch thermische Energie als Nebenprodukt der Gewinnung elektrischer Energie freigesetzt. Speziell in Bereichen, in denen diese anfallende Reaktionswärme genutzt werden kann, besteht somit das Potential für eine relativ kostengünstige, klimafreundliche und effiziente Energieversorgung. Optimierungsbedarf besteht in Bezug auf die Langzeitstabilität der Komponenten unter Betriebstemperatur und den im Betrieb auftretenden Atmosphären. Nachteilig sind die mäßige Thermozyklrierbarkeit und die Anfälligkeit der Zellen bei einer Reoxidation des Nickels. Dieser Effekt kann auftreten, wenn bei einer Thermozyklrierung (Abkühlen/Aufheizen der Zelle) Luft auf die Anodenseite gelangt. Das zentrale Element von oxidkeramischen Brennstoffzellen oder Feststoffelektrolyt-Brennstoffzellen ist der gasdichte, keramische Elektrolyt, der die Gasräume von Anode und Kathode voneinander trennt. Der Ladungstransport durch den Elektrolyt erfolgt über Sauerstoffleerstellen, die eine Ionenleitfähigkeit hervorrufen. Da der Transport der O^{2-} -Ionen thermisch aktiviert ist, müssen SOFCs bei hoher Temperatur betrieben werden, damit ausreichende Ladungsmengen transportiert werden. [28, 29] Die benötigte Betriebstemperatur wird durch den verwendeten Elektrolytwerkstoff und die Dicke des Elektrolyten bestimmt. Elektrolytgestützte Zellen mit mehreren 100 μm dicken 8YSZ Elektrolyten benötigen Temperaturen von 800-1000 $^{\circ}C$. Durch Verringerung der Elektrolytdicken in den Bereich weniger μm kann die Betriebstemperatur bis etwa 600 $^{\circ}C$ abgesenkt werden. Um SOFCs bei noch geringerer Temperatur effektiv betreiben zu können müssen Elektrolytwerkstoffe mit höherer Ionenleitfähigkeit eingesetzt werden. Hier kommt beispielsweise GDC zum Einsatz, das eine höhere Leitfähigkeit für Sauerstoffionen aufweist, dessen maximale Betriebstemperatur jedoch auf unter 600 $^{\circ}C$ beschränkt ist, da bei höherer Temperatur die elektronische Leitfähigkeit stark zunimmt und die Zelleistung sinkt. [30, 31]

Gewöhnlich werden SOFCs in planarer oder tubularer Bauweise ausgeführt. Die ersten wesentlichen Fortschritte hin zu einer Kommerzialisierung wurden mit dem tubularen Design erreicht, wie es z.B. von Westinghouse vorgestellt wurde. [32-34] Im Laufe der weiteren Entwicklung wurden oft planare Zellen verwendet. Vorteil des planaren Systems ist, dass wesentlich höhere Leistungsdichten (bezogen auf Fläche, Volumen oder Systemgewicht) erreicht werden können, der Produktionsaufwand geringer ist und die Fertigungsschritte leichter automatisierbar sind. [6, 27]

Im Bestreben die Betriebstemperatur zu senken wurde die mechanische Stützfunktion der Zelle vermehrt einer der Elektroden zugewiesen. In

kathodengestützten Zellen (cathode-supported cell – CSC) und anodengestützten Zellen (anode-supported cell – ASC) kann der Elektrolyt deutlich dünner gehalten werden, was die ohmschen Verluste im Betrieb signifikant verringert. Dies erlaubt eine höhere Leistung bei gleicher Temperatur oder eine gleichbleibende Leistung bei niedrigerer Betriebstemperatur, verbunden mit dem zuvor beschriebenen Potential bezüglich Kosteneinsparung und verringerter Degradation. [6, 27]

Am Forschungszentrum Jülich wurde über viele Jahre hinweg ein planares ASC Design entwickelt, mit dem signifikante Fortschritte hinsichtlich des Betriebsverhaltens erzielt wurden. [6, 19, 20, 35-39] Diese Zellen gehören heute zu den Zellen mit den höchsten Leistungsdichten unter den verschiedenen SOFC Konzepten. [40] Des Weiteren wurde kürzlich mit einer Laufzeit von > 80000 h ein neuer Weltrekord für den Stackbetrieb von SOFCs erreicht. [37]

Im Allgemeinen eignen sich vollkeramische SOFCs insbesondere für stationäre Anwendungen und die gekoppelte Strom- und Wärmegewinnung in Blockheizkraftwerken (combined heat and power plant – CHP). Durch Nutzung der anfallenden Abwärme können sehr hohe Gesamtwirkungsgrade erreicht werden. Damit stellen sie auch eine vielversprechende Alternative bzw. Nachfolgetechnik für Heizsysteme in Wohngebäuden dar. [27] Blockheizkraftwerke tragen neben der Heizungsfunktion auch zu einer Dezentralisierung der Energieversorgung bei, die bei einer Umstellung auf erneuerbare Energien benötigt wird. [4, 5] Marktreife Systeme wurden von einigen Herstellern entwickelt und sind bereits kommerziell erhältlich bzw. in der Markteinführungsphase. [41-44]

2.3.1. Zellkomponenten und verwendete Werkstoffe

In diesem Kapitel werden die Anforderungen an die Zellkomponenten einer SOFC erläutert und gängige, für Elektrolyt, Anode und Interkonnektor verwendete Werkstoffe vorgestellt. Die Kathode, als Schwerpunkt dieser Arbeit, ist Thema des nächsten Kapitels. Abb. 2.2 zeigt den allgemeinen Zellaufbau einer SOFC, mit den Elektrodenreaktionen, der resultierenden Zellspannung U und dem Verbraucher R .

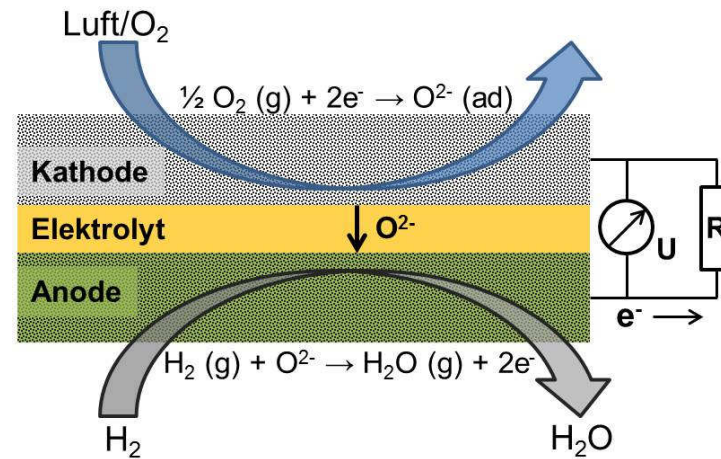


Abb. 2.2: Schema des Zellaufbaus und Elektrodenreaktionen einer SOFC.

Elektrolyt

Der Elektrolyt einer SOFC bestimmt zu einem wesentlichen Teil die Leistungsfähigkeit der hergestellten Zellen und muss für einen wirtschaftlichen Betrieb zwingend die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit
- Möglichst geringe elektronische Leitfähigkeit
- Gasdichtigkeit
- Chemische Beständigkeit in reduzierender und oxidierender Atmosphäre
- Keine unerwünschten Wechselwirkungen mit den Elektrodenwerkstoffen bei Herstellung und Betrieb
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient (TAK) vereinbar mit denen der Elektroden
- Wirtschaftlich vertretbare Kosten

Als am weitesten verbreiteter Elektrolytwerkstoff hat sich mit 8 mol-% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ) bewährt, da dieser in der Summe der genannten Eigenschaften überzeugt, während andere Werkstoffe herausragende Eigenschaften in einzelnen Bereichen, aber auch signifikante Schwächen bzgl. der weiteren Anforderungen aufweisen. Durch die Dotierung mit Yttrium werden zum einen vermehrt Sauerstoffleerstellen gebildet und zum anderen die tetragonale Hochtemperaturphase von ZrO_2 bis auf Raumtemperatur stabilisiert. Damit wird die Phase mit der höchsten Ionenleitfähigkeit beibehalten und zusätzliche Spannungen,

die bei mit Temperaturwechseln einhergehenden Phasenumwandlungen auftreten würden, vermieden. Aufgrund der thermisch aktivierten Ionenleitung und einer relativ hohen Aktivierungsenergie liegt die minimale Betriebstemperatur von Zellen mit 8YSZ Elektrolyt im Bereich von etwa 600 °C. Bei niedrigeren Temperaturen steigen die Verlustbeiträge aufgrund des ohmschen Widerstands des Werkstoffs stark an und limitieren so die Zelleistung.

Andere strukturell verwandte Elektrolytwerkstoffe zu YSZ sind Scandium dotiertes Zirkonoxid (ScSZ) und Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC). Tab. 2.2 zeigt die ionische Leitfähigkeit dieser Werkstoffe bei 600 °C. ScSZ wird insbesondere bei Zugabe von 10 mol-% Sc_2O_3 (10ScSZ) und teilweise unter Zugabe geringer Mengen weiterer Dotierungselemente, wie Al_2O_3 oder CeO_2 eine hohe ionische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen um 600 °C bei guten mechanischen Eigenschaften zugeschrieben. Eine erhöhte Anfälligkeit für Alterungsphänomene durch Phasenumwandlungen [28] stellt oft eine Herausforderung bei Verwendung von ScSZ basierten Elektrolyten dar.

Tab. 2.2: Sauerstoffionenleitfähigkeit der Elektrolytwerkstoffe YSZ, ScSZ und GDC bei 600 °C. Werte aus der angegebenen Literatur und internen Messungen.

Werkstoff	ionische Leitfähigkeit bei 600 °C [S/cm]	Referenz
8YSZ	$3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	[27, 28, 45-47]
10ScSZ	$1,5 \cdot 10^{-2}$	[27, 28]
GDC10	$1,6 \cdot 10^{-2}$	[27, 45-47]

Mit Gd, Sm oder La substituiertes CeO_2 ist ebenfalls ein weit verbreiteter Elektrolytwerkstoff für SOFC Anwendungen bis 600 °C. Sehr attraktive Eigenschaften dotierter Ceroxide sind die hohe ionische Leitfähigkeit und die Verträglichkeit mit Kathodenwerkstoffen wie LSCF. Nachteilig ist die in reduzierenden Atmosphären auftretende partielle Reduzierung, die bei Temperaturen > 600 °C zu einer signifikanten elektronischen Leitfähigkeit und damit zu Leistungseinbußen aufgrund interner Kurzschlussströme führt.

Lanthangallate werden ebenfalls als vielversprechende Elektrolytwerkstoffe diskutiert. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ ist dabei eine der am häufigsten untersuchten Zusammensetzungen. Sehr hohe ionische Leitfähigkeiten bei niedrigen Temperaturen stehen hier der Tendenz zur Wechselwirkung mit Ni und NiO aus der Anode gegenüber. Diverse weitere Werkstoffe mit Fluorit-, Perowskit- oder Brownmillerit-struktur werden in der Literatur als potentielle Elektrolytwerkstoffe genannt. [28, 29, 31, 48]

Anode

An der Anode einer SOFC wird Wasserstoff mittels der durch den Elektrolyten transportierten O^{2-} -Ionen zu Wasser oxidiert. Der Brennstoff muss der Elektrode zugeführt, die Reaktion katalysiert und die Produkte abgeführt werden. Die wesentlichen Anforderungen ergeben sich damit wie folgt:

- Gute elektronische Leitfähigkeit
- Katalysierung der Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
- Chemische Stabilität in reduzierender Atmosphäre bei zugleich möglichst hoher Reoxidationsstabilität
- Keine unerwünschten Wechselwirkungen mit Elektrolytwerkstoff und Interkonnektor bei Herstellung und Betrieb
- Geringe Gasdiffusionslimitierung, d.h. guter Zu-/Abtransport von Edukten und Produkten durch geeignete Porosität bei gleichzeitig ausreichend hoher Festigkeit
- Reformierung von Methan (erwünscht)
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient vereinbar mit dem des Elektrolyten
- Wirtschaftlich vertretbare Kosten

Als gängigster Anodenwerkstoff wird derzeit ein Cermet aus Nickel und 8YSZ verwendet. In dieser zweiphasigen Struktur übernimmt das metallische Ni die elektronische Leitfähigkeit. Die keramische 8YSZ Phase stellt eine ausreichende ionische Leitfähigkeit sicher, bewirkt eine Anpassung des TAK an den Elektrolyten und wirkt einer zu starken Verdichtung des Ni bei der Sinterung entgegen. Bei Einstellung einer geeigneten Mikrostruktur mit perkolierenden Netzwerken sowohl von Ni als auch von 8YSZ, wird die Anzahl der Dreiphasenpunkte, an denen die Anodenreaktion stattfindet, erhöht und damit die Leistungsfähigkeit der Anode verbessert. Da Ni, im Gegensatz zu vielen anderen Metallen, eine hohe Beständigkeit in der Brenngasatmosphäre und eine gute katalytische Aktivität hinsichtlich der Methan-Reformierung aufweist, ist es der bevorzugte Werkstoff für die metallische Phase des Cermets. Eine aufwändige Vorreformierung bei Verwendung von Methan als Brenngas ist in diesem Fall nicht notwendig. [49, 50]

Variationen der gängigen Ni/YSZ Cermet Anode sind Abwandlungen, in denen eine oder beide Komponenten durch andere Werkstoffe ersetzt werden. So kann GDC – hier meist in der Zusammensetzung GDC10 (d.h. mit 10 mol-% Gd_2O_3 dotiertes CeO_2) – anstelle von YSZ verwendet werden. Die Eigenschaft, dass Ce als Übergangsmetall leicht von Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert werden kann, führt zu einer gewissen elektronischen Leitfähigkeit. Bei Temperaturen $> 600\text{ °C}$ und unter

Atmosphären mit geringem Sauerstoffpartialdruck ($p(\text{O}_2) < 10^{-12}$ bar) entstehen vermehrt Sauerstoffleerstellen in dotierten als auch undotierten Ceroxiden [51]. Zur Ladungskompensation im Kristallgitter erfolgt die Reduktion der Cer-Ionen. Die zusätzlichen Elektronen der formell negativ geladenen Ce^{3+} Ionen sind nur schwach gebunden und weisen daher eine hohe Mobilität im Gitter auf. Durch die hieraus resultierende Mischleitung von GDC wird die aktive Fläche der Anode vergrößert, wodurch die Anodenreaktion verbessert ablaufen kann. [52, 53] Zudem wird von Ni-Cermet Anoden mit GDC oder ScSZ eine erhöhte Toleranz gegenüber Kohlenstoff- und Schwefelhaltigen Brenngasen erwartet. Cu ist ein Kandidat für den Einsatz als metallisch leitende Phase und wird als potentiell weniger anfällig gegen Kohlenstoffablagerungen eingeschätzt. [49, 50, 54-58]

Vollkeramische Anoden sind ein derzeit viel betrachtetes Forschungsthema. Ziel der Entwicklung sind Anodenstrukturen, die stabil sowohl in reduzierender als auch in oxidierender Atmosphäre sind, gute chemische Kompatibilität und gut angepasste TAK zu den Elektrolytwerkstoffen aufweisen und wenig anfällig gegen Verunreinigungen der Brenngase sind. Kandidaten sind beispielsweise Perowskitvarianten wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ oder dotiertes SrTiO_3 . [50, 54, 55]

Weitere intensiv untersuchte Verfahren sind Infiltration von porösen Grundstrukturen oder „Exsolution“ von katalytisch aktiven Nanopartikeln aus dem Grundwerkstoff. [13, 59-62] Beide Ansätze haben zum Ziel, möglichst fein verteilte Partikel der katalytisch aktiven Phase auf einer ionisch und/oder elektronisch leitenden Stützstruktur zu realisieren. Damit soll einerseits die Leistungsfähigkeit dieser Elektroden erhöht werden. Andererseits können Probleme wie unerwünschte Wechselwirkungen bei hohen Sintertemperaturen oder TAK Differenzen unterdrückt werden. Eine Herausforderung ist meist die Sicherstellung einer ausreichenden Langzeitstabilität, da feine Partikel oder dünne Schichten zu Effekten wie Vergröberung oder einer rascheren Verarmung an Elementen durch Diffusionsvorgänge neigen. [49, 50]

Interkonnektor

Interkonnektoren werden im Stackaufbau benötigt um mehrere Zellen miteinander in Reihe zu verschalten und so ausreichend hohe Systemleistungen zu erreichen. Die wichtigsten Eigenschaften eines Interkonnektormaterials sind demnach eine hohe elektronische Leitfähigkeit. Dies gilt für den Grundwerkstoff als auch für sich bildende Deck- und Oxidschichten. Die Beständigkeit in oxidierender als auch in reduzierender Atmosphäre, eine ausreichende mechanische Stabilität unter Betriebsbedingungen und ein an die weiteren Zellkomponenten angepasster TAK sind ebenfalls erforderlich.

Welche Werkstoffe als Interkonnektor in Frage kommen, wird zu einem großen Teil durch die Betriebstemperatur der Zelle bestimmt. Für ESCs, die bei sehr hoher Temperatur (850-1000 °C) betrieben werden, müssen teure Interkonnektorwerkstoffe eingesetzt werden. Dies können keramische Interkonnectoren, bspw. aus Lanthanchromit sein, oder Metalllegierungen wie CFY (Cr, 5 % Fe, Y, Plansee SE). Mit Absenkung der Betriebstemperatur auf < 900 °C eröffnet sich die Möglichkeit ferritische Stähle zu verwenden. Diese sind preisgünstiger, einfacher bearbeitbar und bieten aufgrund ihrer Duktilität eine verbesserte mechanische Stabilität. Hohe Chromgehalte der verwendeten Legierungen werden benötigt um eine ausreichende Korrosionsstabilität durch Bildung von schützenden Oxidschichten (u.a. Cr_2O_3 , $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ Spinell) zu gewährleisten. Die ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit dieser Oxidschichten ermöglicht einen effizienten Zellbetrieb. Andererseits führt eine Chromabdampfung im Betrieb zu einer Vergiftung vieler der aktuell verwendeten Kathodenwerkstoffe und muss folglich möglichst gering gehalten werden. Eine gezielte Einstellung der Zusammensetzung kann hierzu beitragen, muss aber oftmals durch zusätzlich aufgebrachte Schutzschichten ergänzt werden. In JÜLICH werden überwiegend Crofer 22 APU, Crofer 22 H oder ITM in Verbindung mit einer Chromverdampfungsschutzschicht aus MnO_x oder $\text{MnCo}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ (MCF) verwendet. [11, 35, 63] Andere ferritische Interkonnektorwerkstoffe sind u.a. CFY oder E-Brite. Austenitische Stähle wie 304L und 310, oder Nickelbasislegierungen wie HastelloyX, Haynes 230 und Inconel wurden untersucht und vereinzelt für Forschungszwecke verwendet, sind aber aufgrund ihres hohen TAK und hohen Preises gewöhnlich nicht der Werkstoff der Wahl. [64] Eine Übersicht über die genannten Werkstoffe und deren chemische Zusammensetzung gibt Tab. 2.3.

Tab. 2.3: Zusammensetzung verschiedener potentieller Interkonnektorwerkstoffe.
F = Ferritische Stähle, C = Cr-basierte Legierung, A = Austenitische Stähle,
N = Ni-Basis-Legierungen. Nach [64]

Typ	Name	Zusammensetzung [Gew.-%]												
		Fe	Cr	Mn	Si	Al	Ti	Mo	Y	Ni	Co	Nb	W	La
F	ITM	Rest	25,7	0,04	0,03	0,04	0,21	1,9	0,24					
	Crofer 22 APU		22	0,5	0,02	0,02	0,1							0,1
	Crofer 22 H		22	0,5	0,25	0,02	0,1					0,5	2	0,1
	E-Brite		26	0,05		0,2		1		0,15		0,1		
C	CFY	5	94,6		0,12	0,12			0,1					
A	304L	Rest	18	1						9,5				
	310		25	1	2					20				
N	HastelloyX	18	22	0,5	0,5			9		Rest	1,5		0,6	
	Haynes 230	3	22	0,5	0,4	0,3		2			5		14	0,2
	Inconel 600	8	15	0,5	0,25									

2.3.2. Kathodenwerkstoffe

Die Kathodenreaktion umfasst die Dissoziation und Reduktion von Sauerstoffmolekülen zu Sauerstoffionen. Die Ionen werden über den Elektrolyt zur Anode transportiert und stehen dort für die Anodenreaktion zur Verfügung. Die Anforderungen an mögliche Kathodenwerkstoffe sind:

- Gute elektronische Leitfähigkeit
- Möglichst hohe ionische Leitfähigkeit
- Katalysierung der Reduktion und Dissoziation des Luftsauerstoffs nach der Reaktion $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
- Chemische Stabilität in oxidierender Atmosphäre
- Keine unerwünschten Wechselwirkungen mit Elektrolytwerkstoff und Interkonnektor bei Herstellung und Betrieb
- Geringe Gasdiffusionslimitierung, d.h. guter Zu-/Abtransport von Edukten und Produkten durch geeignete Porosität bei gleichzeitig ausreichend hoher Festigkeit
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient vereinbar mit dem des Elektrolyten
- Wirtschaftlich vertretbare Kosten

Entsprechend den Anforderungen scheiden Metalle als Kathodenwerkstoff aus, da nur unwirtschaftlich teure Edelmetalle bei hohen Temperaturen an Luft stabil sind. Die nach heutigem Stand meist verwendeten Kathodenwerkstoffe gehören zur Gruppe der Perowskite. Perowskite sind nach der empirischen Formel ABO_3 zusammengesetzt und nach dem CaTi-Perowskit $CaTiO_3$ benannt. A- und B-Platz können dabei von mehr als einem Element in variierender Stöchiometrie besetzt sein. Zusätzlich kann eine Unterstöchiometrie auf dem A-Platz eingestellt werden. Somit ergibt sich ein weites Feld möglicher Zusammensetzungen mit entsprechend unterschiedlichen Eigenschaften. [65-67] Zu Beginn der SOFC Entwicklung in JÜLICH wurde eine zweiphasige Kathode aus LSM ($La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$) als elektronenleitender Phase und 8YSZ als Ionenleiter eingesetzt. Dabei findet die elektrochemische Reaktion nur an den 3-Phasenpunkten der beiden keramischen Komponenten mit der Gasphase statt. In der weiteren Entwicklung erfolgte der Übergang zu mischleitenden (mixed ionic electronic conductor – MIEC) Perowskiten. Gegenwärtig hat sich $La_{0,58}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF) als Standardwerkstoff etabliert. Vorteil dieser Materialien ist, dass die gesamte Kathodenoberfläche elektrochemisch aktiv ist, wodurch die Leistungsfähigkeit der gesamten Zelle signifikant erhöht wird. [6, 65, 68, 69] Für die in Jülich verwendete Zusammensetzung mit leichter Unterstöchiometrie bzgl. der A-Platz Kationen wurden eine höhere elektrochemische Leistungsfähigkeit, ein etwas niedrigerer TAK, sowie eine höhere Sinteraktivität ermittelt. [69, 70]

Verschiedene, oftmals strukturell verwandte Materialien haben nominell bessere elektrochemische Eigenschaften und wurden experimentell als SOFC Kathode untersucht. Hierzu gehören $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) und $Ba_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ (BSCF) [71]. Beide Werkstoffe haben einen deutlich höheren TAK [72], was problematisch für Langzeitbetrieb und besonders bei auftretenden thermischen Zyklen sein kann. Typische SOFC Werkstoffe und deren TAK sind in Tab. 2.4 aufgeführt. BSCF ist zudem sehr anfällig gegenüber CO_2 , das bei Betrieb mit Umgebungsluft immer vorhanden ist. Die auftretende Karbonatbildung führt zu einer deutlichen Degradation der Kathodenleistung. [73, 74] Die ausgeprägte chemische Dehnung in Verbindung mit der ebenfalls hohen thermischen Dehnung stellt ein weiteres Problem dar. [75] Phasenumwandlungen aufgrund einer Mischungslücke bei Temperaturen unter $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ führen zu einer Einschränkung der Ionenleitfähigkeit, weshalb hohe Temperaturen für die Anwendung von BSCF bevorzugt werden. [76] Aus diesen Gründen wurde BSCF in JÜLICH nicht weiter als SOFC Kathode verwendet. LSC wurde in Zelltests eingesetzt, bei denen die maximale Leistungsfähigkeit der Zellen untersucht werden sollte. [19, 40] Auf Grund der Bedenken bzgl. thermischer Spannungen wurde LSCF als Standardwerkstoff gegenüber LSC weiterhin bevorzugt.

Tab. 2.4: Wärmeausdehnungskoeffizienten gängiger SOFC Werkstoffe.

Werkstoff	Zusammensetzung	TAK [10^{-6} K^{-1}] (30-1000 °C)	Quelle
ITM	Fe26Cr	11,8	[77]
Ni/YSZ	60/40 Gew.-%	12,6	[78]
8YSZ	$\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$	10,9	[79]
GDC	$\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	12,7	[79]
LSM	$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$	12,3	[78]
LSF	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	11,9	[69]
LSCF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	17,4	[69, 80]
LSC	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$	20,5	[81]
BSCF	$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	20,2 (50-1000 °C)	[72]
		24,6 (500-700 °C)	

Ähnlich verhält es sich mit vielen experimentell untersuchten Kathodenwerkstoffen. Den herausragenden elektrochemischen Eigenschaften stehen signifikante Probleme in Form von Wechselwirkungen mit Zellkomponenten, hoher Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen der Betriebsgase, oder Verfügbarkeit und Kosten der Rohstoffe gegenüber. Generell geht eine erhöhte elektrochemische Aktivität oft mit einer geringeren thermochemischen Stabilität und einer stärkeren Tendenz zu unerwünschten Wechselwirkungen mit angrenzenden Schichten einher. LSCF wird aktuell als Kathodenwerkstoff bevorzugt, da es den besten Kompromiss zwischen Leistungsfähigkeit und Stabilität während Herstellung und Betrieb darstellt. Mit Einschränkungen gilt dies auch für LSC.

Ein ebenfalls oft gewählter Ansatz ist der Aufbau als Komposit-Kathode. Die Zugabe von Elektrolytwerkstoffen wie GDC oder SDC (Sm dotiertes CeO_2) dient hierbei einem unterschiedlichen Zweck, je nachdem welcher Kathodenwerkstoff verwendet wird. Im Fall von Werkstoffen mit hoher katalytischen Aktivität und hohem TAK, wie beispielsweise LSC, soll eine Anpassung der thermischen Dehnung der Kathodenschicht erreicht werden. Wird ein Werkstoff wie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) mit einer geringeren ionischen Leitfähigkeit verwendet, so soll es diese erhöhen und damit zu einer besseren Leistung führen. Mikrostrukturelle Effekte, wie die Unterdrückung des Kornwachstums durch den Aufbau als Komposit-Kathode und die damit einhergehende höhere spezifische Oberfläche, können ebenfalls Beiträge zu verbesserten elektrochemischen Eigenschaften leisten. [65, 82-85]

Weitere alternative Kathodenwerkstoffe werden untersucht um Probleme wie das der Chromvergiftung zu umgehen. Einer der vielversprechendsten Ansätze ist hierbei

zurzeit die Verwendung von Lanthannickelaten und verwandten Strukturen des Typs LnNiO_4 mit möglicher Zugabe von Dotierungselementen. [65]

2.4. Das metallgestützte SOFC Konzept – MSC

Eine Sonderform der anodengestützten SOFC ist die metallgestützte SOFC (MSC). Die Entwicklung der MSC hat gegenwärtig eine hohe Aktualität in der SOFC Entwicklung und ist vor allem durch den angestrebten Einsatz der SOFC für mobile Anwendungen motiviert. Keramisch geträgerte Konzepte tragen das inhärente Risiko der Rissbildung durch äußere mechanische Einwirkungen oder ungünstige Betriebseinflüsse. Durch ein duktiles Metallsubstrat gestützte Zellen versprechen dagegen eine wesentlich höhere mechanische Stabilität, die insbesondere in Anwendungen wie APUs (auxiliary power units) für Bordstromversorgungen von LKWs o.ä. unabdingbar ist. In diesen Einsatzgebieten treten deutlich höhere Belastungen durch Erschütterungen sowie durch häufige und schnelle thermische Zyklen bei Start-Stop-Vorgängen auf. Eine erfolgreiche Umsetzung der MSC-Technik könnte weitere Bereiche eröffnen in denen sie einen wirtschaftlicheren Ersatz der ASC-Technik darstellt. Neben einer erhöhten mechanischen Stabilität resultiert ein Kosteneinsparungspotential aus den einfachen, kostengünstigen Fügeprozessen (z.B. Schweißen). Weiterhin könnten alle keramischen Funktionsschichten durch die entfallende Stützfunktion in Dünnschichttechnologie hergestellt werden, was einerseits zu Kosteneinsparungen und andererseits zu geringen Widerstandsbeiträgen durch die schlechter leitenden Keramiken führen kann.

Im aktuellen Entwicklungsstand erreichen MSCs vergleichbare elektrochemische Leistungen wie aktuelle ASCs. Jedoch weisen sie Degradationseffekte auf, deren Ursache bisher noch nicht vollständig geklärt werden konnte. Das *Christian Doppler Labor für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern* wurde 2014 initiiert, mit dem Ziel diese MSC spezifischen Degradationsphänomene genauer zu verstehen und damit die Fertigung und den Betrieb der Zellen effizienter und zuverlässiger zu machen. Wie der Projekttitle impliziert werden viele der MSC Hauptdegradationsmechanismen den Grenzflächen zwischen den einzelnen Komponenten zugeschrieben, bzw. es wird erwartet, dass durch gezielte Optimierung dieser Grenzflächen die Degradation minimiert werden kann. So ist anzunehmen, dass z.B. durch eine verbesserte Kathodenhaftung der Verlust aktiver Fläche und die damit einhergehenden Leistungseinbußen verringert werden können. Ein anderes MSC spezifisches Problem ist die Interdiffusion zwischen Metallsubstrat und Anodenschicht. In die Anodenschicht eindiffundierendes Eisen und Chrom mindert die katalytische Aktivität des Ni. In entgegengesetzter Richtung

diffundierendes Ni führt zu einer verminderten Oxidationsbeständigkeit des porösen Substrats und zu einer Versprödung der Legierung. Im ungünstigsten Fall erfolgt eine Austenitisierung des Metallsubstrats, welche mit einem TAK-Anstieg verbunden ist und damit das Risiko der Rissbildung erhöht.

Das MSC Konzept der Firma Plansee SE

Das MSC Konzept der Firma Plansee SE wurde seit 2008 in enger Zusammenarbeit mit dem IEK-1 der Forschungszentrum Jülich GmbH entwickelt. Es basiert auf dem porösen ITM Metallsubstrat von PSE, auf das die elektrochemisch aktiven Schichten und der Elektrolyt aufgebracht werden. Die Werkstoffkombination der aktiven Schichten wiederum ist angelehnt an den Aufbau der in JÜLICH etablierten ASC.

Der im vorliegenden MSC-Design verwendete Interkonnektor- und Substratwerkstoff ITM (Plansee) stellt einen Stahl mit hoher Oxidationsbeständigkeit dar [86], der bis etwa 1000 °C eine geringe Oxidationsneigung und gute mechanische Stabilität aufweist, jedoch für übliche ASC Sinterbedingungen nicht geeignet ist. Im etablierten anodengestützten Konzept werden alle notwendigen Sinterschritte an Luft durchgeführt. Anode und Anodensubstrat werden zunächst aus einer NiO-8YSZ Mischung aufgebaut und erst zu Beginn des Betriebes wird NiO zu metallischem Ni reduziert. Die verwendeten Sintertemperaturen für ASCs liegen dabei zwischen 1000 °C und 1400 °C [6, 19, 20, 40].

Für die Plansee MSC sind Änderungen der Herstellungsverfahren von Anode, Elektrolyt und Diffusionsbarriereschichten (diffusion barrier layer – DBL) notwendig, um das Metallsubstrat vor Oxidation zu schützen. Den Ablauf der MSC-Prozessschritte der Fa. Plansee zeigt Abb. 2.3. Der Schichtaufbau einer kompletten Zelle ist in Abb. 2.4 mittels einer REM Querschliffaufnahme und einer Prinzipskizze mit Angabe der Schichtdicken dargestellt.

Für die Herstellung der gradierten Cermet-Anode wird direkt metallisches Ni eingesetzt und die Anode wird unter reduzierenden Bedingungen (H_2) gesintert. Bei der aktuellen Standard MSC bestehen sowohl die beiden Zwischenschichten als auch die Anodenfunktionsschicht aus Ni/YSZ. Dieser Zellaufbau wird als „06B“ bezeichnet. In Zellen der neueren Generation wurde YSZ als keramische Phase durch GDC ersetzt (interne Bezeichnung „Ni/GDC Ver. 1“). GDC weist eine gemischte Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen auf. Damit wird die aktive Zone der Anode über die Dreiphasenpunkte hinaus ausgedehnt, was eine höhere Leistungsfähigkeit ermöglicht. [17, 18, 58, 87] Elektrolyt und DBL werden über PVD-Prozesse appliziert [88, 89].

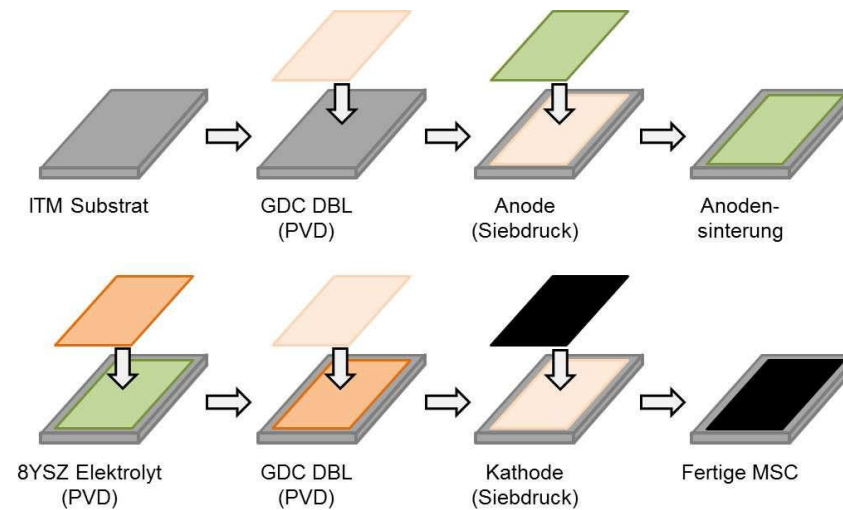


Abb. 2.3: Produktionsschritte einer Dünnschicht-MSC der Fa. Plansee, nach [17, 18].

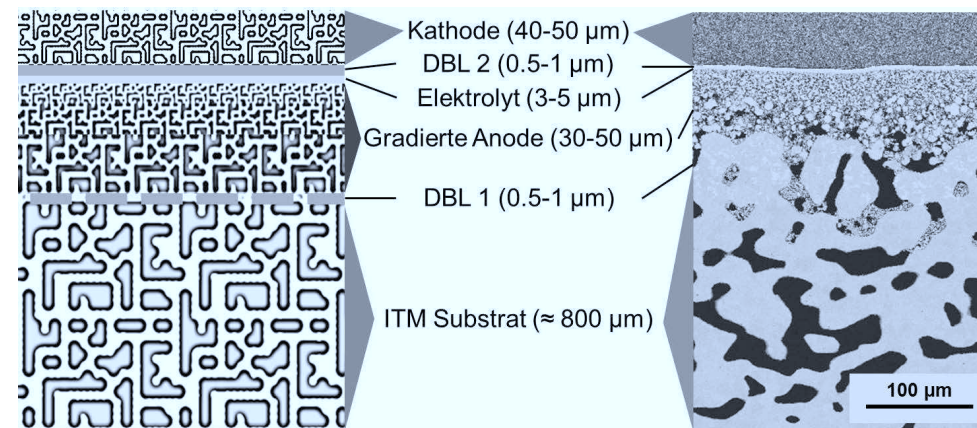


Abb. 2.4: Prinzipskizze des Schichtaufbaus einer MSC und REM Aufnahme eines Querschliffs, nach [77, 90].

Schwieriger gestaltet sich die Prozessierung der LSCF-Kathode, da sich LSCF unter stark reduzierenden Bedingungen zersetzt und herkömmliche LSCF Sinterbedingungen problematisch für das Metallsubstrat sind. [91-95] Bisherige Herstellungsrouten verzichten daher auf einen separaten Sinterschritt der Kathode, sondern setzen auf eine „in-situ Aktivierung“ der Kathode zu Betriebsbeginn [17, 57, 88, 96-98], die bis zu 150 Stunden dauern kann. Für die Aktivierung der Kathode wird eine Temperatur von 850 °C eingestellt. Während der Haltezeit werden organische Zusätze der Kathodenpaste ausgebrannt und die Schicht durch einsetzende Versinterungsprozesse leicht verdichtet. Im Idealfall kann die in situ

Aktivierung der Kathode mit der Glaslotfügung zur Abdichtung der Gasräume kombiniert werden, sofern ein geeignetes Glaslot ausgewählt wird. Nachteile der gegenwärtigen in situ Aktivierung sind die lange Dauer des Einfahrprozesses, die aus Sicht des Anwenders unattraktiv ist, sowie eine relativ schwache Versinterung des Kathodenmaterials, was zu einer geringeren Leistungsfähigkeit als auch zu niedrigerer mechanischer Stabilität sowie schlechterer Anhaftung und somit zu schnellerem Versagen führt. [11] Zudem bedeutet es auch, dass nach der Integration der Zelle in ein System noch Dimensionsänderungen der Kathode stattfinden. Im ungünstigsten Fall kann es als Folge dessen zu einem Kontaktverlust kommen. Mit steigendem Anteil nicht kontaktierter Bereiche nehmen Verluste zu.

Der Vollständigkeit halber soll hier noch erwähnt werden, dass diverse Ansätze zur Kathodenherstellung angewendet werden können. Neben dem für die Jülicher ASC und die Plansee MSC verwendeten klassischen, nasschemischen Weg über Siebdruck einer hierfür hergestellten Paste, verfolgen andere Hersteller Methoden wie Thermisches Spritzen, Infiltration aktiver Komponenten in poröse Grundstrukturen, elektrophoretische Abscheidung (electrophoretic deposition – EPD) und weitere Beschichtungsprozesse. Diese weisen jeweils ihre spezifischen Vor- und Nachteile, sowie unterschiedliche Herausforderungen auf. Mehr Details finden sich in der relevanten Literatur [7, 59, 99].

2.4.1. Zielsetzungen der Firmen Plansee, AVL und Nissan

Plansee SE

Die Firma Plansee SE ist im Rahmen dieses CD-Labors das Bindeglied zwischen Forschung und Industrie und Hauptinitiator des Gesamtprojektes. Das Hauptgeschäftsfeld liegt in der Verarbeitung hochschmelzender Metalle, die vorwiegend über Pulvermetallurgie hergestellt und je nach Anwendungsfeld weiterverarbeitet werden. Fundiertes Know-how der komplexen Herstellungstechnik dieser Metalle und Legierungen führen zu qualitativ hochwertigen Bauteilen und ermöglichen damit eine hohe Wertschöpfung. Die industrielle Herstellung von MSCs eröffnet, im Hinblick auf die sich in Richtung erneuerbarer Energien wandelnde Energiewirtschaft, ein hochinteressantes Geschäftsfeld mit großem Wachstumspotential. Als Konzeptentwickler und Zellhersteller müssen Forschungsergebnisse in die industrielle Fertigung übertragen, sowie Kundenwünsche der Anwenderfirmen erfüllt werden. Die eigene Forschung und Entwicklung wird hierbei unterstützt durch Kooperationen mit Forschungseinrichtungen wie der Forschungszentrum Jülich GmbH oder der TU

Wien. Zu Projektbeginn wurde der Fokus auf Anwendungen der MSC in APU Einheiten für LKW gelegt. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde als zweites Anwendungsziel der Range Extender für Elektrofahrzeuge definiert.

AVL List GmbH

Die AVL List GmbH ist ein weltweit agierender Partner von Automobilkonzernen in der Entwicklung von Antriebssystemen für Fahrzeugklassen aller Art. In diesem Zusammenhang werden seit 15 Jahren Brennstoffzellengeneratoren entwickelt, die als kompakte Einheit von den Automobilherstellern verbaut werden können und mit MSCs bestückt werden sollen. Als Hauptanwender der Zellen im aktuellen Projektkonsortium, zielte AVL zu Beginn des Projektes auf die APU Anwendung, deren erste Demonstrationseinheiten in den vergangenen Jahren vorgestellt wurden. Abb. 2.5 zeigt ein 3 kW (el) System, das Diesel direkt umsetzt und einen elektrischen Wirkungsgrad von 35 % aufweist. Unabhängig von der Bereitstellung elektrischer Energie kann bis zu 10 kW thermische Leistung generiert werden. Das Gesamtvolumen beträgt etwa 80 l bei einem Gewicht von 75 kg.

Abb. 2.5: APU Generator der AVL List GmbH. Zur Verfügung gestellt von AVL.

Neben der APU Anwendung ergänzte AVL den Anwendungsbereich für MSCs auf Range Extender Systeme. Dies steht im Zusammenhang mit der zunehmenden Umstellung der Automobilhersteller auf elektrisch angetriebene PKW. Die weiterhin durch die vorhandenen Batteriesysteme begrenzte Reichweite dieser Fahrzeuge ist ein erheblicher Wettbewerbsnachteil gegenüber Verbrennungsmotoren. Daher wird der Einsatz von Range Extendern angestrebt. Das in Abb. 2.6 dargestellte Modul

stellt eine Leistung von 5 kW (el) mit einer Effizienz von bis zu 50 % bei Dampfreformierung von Ethanol, Ethanol/Wasser, Erdgas und anderen Brennstoffen zur Verfügung.

Abb. 2.6: Range Extender System der AVL List GmbH. Zur Verfügung gestellt von AVL.

Für beide Anwendungsfälle ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Zellen und Systeme. APUs stellen gewöhnlich geringere Anforderungen bzgl. Gewicht und Raumbedarf der Systeme, benötigen eine moderate, relativ konstante Leistung und sollen herkömmlichen Diesel als Kraftstoff direkt umsetzen, der vor dem Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet reformiert werden muss. Damit ergibt sich der Bedarf nach einer ausreichend hohen Betriebstemperatur von etwa 750-800 °C, bei der die interne Reformierung von Diesel ablaufen kann und nach einer Toleranz gegenüber den im Brennstoff enthaltenen Verunreinigungen (z.B. Schwefel-Verbindungen). Die Range Extender Module für elektrisch betriebene PKW erfordern dagegen eine sehr hohe Leistungsdichte, um die benötigte Energie zum Laden der Batterie aus einem System mit möglichst geringer Masse und kleinem Volumen bereitzustellen. Zusätzlich ist eine erhöhte Toleranz gegenüber Start-Stop-Zyklen erforderlich, die thermische als auch Redox-Zyklen einschließen, da PKW typischerweise kürzere Betriebsintervalle aufweisen. Da nur ein geringer Bedarf an Nutzung von Abwärme besteht und der Betrieb mit „saubereren“ Kraftstoffen wie Erdgas oder Ethanol angedacht ist, ist auch die Zieltemperatur von etwa 600 °C für diese Anwendung geringer. Mit den unterschiedlichen Betriebstemperaturen ändern sich möglicherweise auch die Hauptmechanismen für die Degradation.

Nissan Motors Co., LTD

Die Nissan Motors Co., LTD kooperiert mit PSE und der Kyushu Universität (Fukuoka, Japan) auf dem Gebiet der Zellcharakterisierung. Als Automobilhersteller verfolgt Nissan das Ziel, mit (Bio)Ethanol betriebene Range Extender in Elektrofahrzeugen einzusetzen und deren Reichweite damit erheblich zu erhöhen. Es gelten hierbei die genannten Rahmenbedingungen für die MSC Anwendung in Range Extender Modulen. Die Kooperation ermöglicht es PSE und den Forschungspartnern die elektrochemische als auch post-test Charakterisierung zu intensivieren. Gleichzeitig wird Know-how beider Seiten genutzt und eine gezielte Entwicklung hin zu den Zielen der Anwender gefördert. Abb. 2.7 zeigt das Schema der geplanten Integration eines MSC Range Extender Moduls. [100] Durch die angestrebte, niedrigere Betriebstemperatur wird eine zusätzliche Reformereinheit benötigt, mit deren Hilfe H_2 als Brenngas für die Zellreaktion zur Verfügung gestellt wird. Eine weitere Kooperation zwischen PSE, Nissan Motor Manufacturing UK und weiteren Partnern erfolgt im Projekt „MeStREx“, das die Prozesskette von der Zellfertigung über den Stackbau bis zur Systemintegration in ein Prototyp-Fahrzeug umfasst. [101]

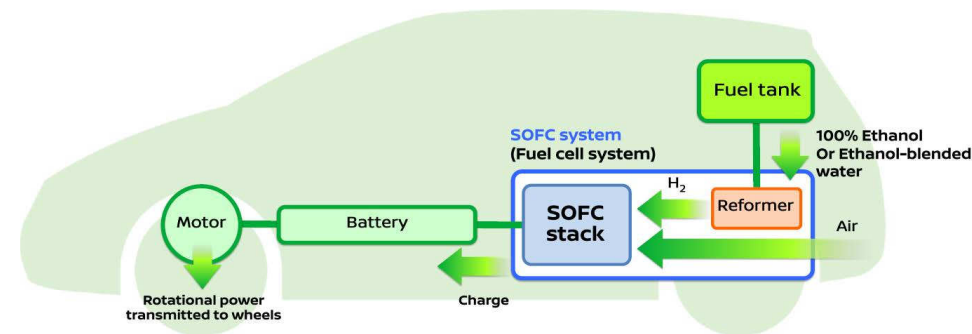


Abb. 2.7: Range Extender Konzept der Nissan Motors Co., LTD [100]

2.4.2. MSC Konzepte anderer Hersteller

Im Folgenden werden die Konzepte der bekanntesten MSC Hersteller aus Forschung und Industrie vorgestellt und die wesentlichen Abweichungen gegenüber dem Aufbau der Plansee MSC erläutert. Die erreichten elektrochemischen Kennwerte sind in Tab. 2.5 zusammengefasst. Da die Hersteller die Zelleistungen auf unterschiedliche Art angeben kann kein einheitlicher Vergleich erfolgen. Sofern verfügbar werden die erreichten Zelleistungen bei 0,7 V Zellspannung angegeben,

ansonsten die publizierten Werte bei abweichender Zellspannung oder die maximalen Leistungsdichten. Einen umfassenden Überblick über Herstellungswege, verwendete Werkstoffe, erreichte Leistungen und bestehende Herausforderungen der MSC Forschung geben die Review Artikel von Tucker [7] und Krishnan [14].

LBNL (USA)

Der bei LBNL verfolgte Ansatz beruht auf der Infiltration von katalytisch aktiven Materialien in zuvor hergestellte poröse Grundstrukturen. Es werden sowohl tubulare als auch planare Zellgeometrien verwendet. Von der Herstellung über Infiltration werden zwei Vorteile erwartet. Zum einen wird die Problematik der unterschiedlichen Anforderungen der Werkstoffe an die Sinteratmosphäre umgangen. Zum anderen wird der Einfluss von Spannungen verringert, die durch abweichende TAK auftreten. Für die metallische Stützstruktur wird eine pulvermetallurgisch hergestellte Fe-Cr-Legierung verwendet, deren TAK durch Zugabe von geringen Mengen $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_5$ an den TAK von 8YSZ angepasst wird. Eine symmetrische Schichtfolge Metallsubstrat(porös)/8YSZ(porös)/8YSZ(dicht)/8YSZ(porös)/Metall(porös) wird über Laminieren der foliengegossenen Schichten hergestellt und co-gesintert. Auf einer Seite werden anschließend die Precursoren für die aktiven Anodenwerkstoffe infiltriert. Diese sind typischerweise Ni und dotierte Ceroxide wie GDC in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Thermische Behandlungen in reduzierender Atmosphäre zum „precoarsening“ der infiltrierten Partikel können eine verbesserte Langzeitstabilität bewirken, führen aber auch leicht zu einer von Beginn an verringerten Leistung aufgrund des damit einhergehenden Verlusts an aktiver Oberfläche. Die Partikel der keramischen Phase wirken der Vergrößerung der Ni Partikel entgegen. Nach Abschluss aller reduzierend durchgeführten thermischen Behandlungen erfolgt die Infiltration des aktiven Kathodenmaterials (meist LSM) in die zuvor nicht beschichtete Seite. Die fein verteilten Partikel auf der porösen 8YSZ Stützstruktur stellen eine ausreichende Anzahl der Dreiphasenpunkte sicher und sollen resistent gegenüber TAK Differenzen sein. Die LSM Partikel auf der darüber liegenden porösen Metallstruktur verringern die Oxidationsanfälligkeit der Legierung und stellen einen Puffer gegen aus dem Stahl abdampfende Cr-Verbindungen dar. Die bei einer Zellspannung von 0,7 V und 700 °C erreichten Leistungsdichten wurden von moderaten 320 mW/cm² [102] aktuell bis auf etwa 1000 mW/cm² [59] gesteigert. Weitere Arbeiten beschäftigen sich mit $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) als Cr-tolerantem Kathodenmaterial. [7, 15, 59, 102, 103]

Topsøe/Risø/DTU (Dänemark)

Im Projektkonsortium um Topsøe Fuel Cells (bis 2014), Risø National Lab und DTU wird eine Fe/Cr Legierung als foliengegossenes Substrat verwendet. Die poröse Anodengrundstruktur besteht aus einer Fe/Cr Legierung und 8YSZ oder Nb-dotiertem SrTiO_3 (STN) als Cermet, oder vollkeramisch aus STN. Als Elektrolyt kommt mit Sc und Y dotiertes ZrO_2 (ScYSZ) zum Einsatz. Beide Schichten werden ebenfalls über Foliengießen hergestellt, laminiert und zusammen mit dem Substrat co-gesintert. Anschließend erfolgt eine Infiltration mit GDC und Ni im Gewichtsverhältnis 9/1. Als Kathode werden LSC und LSC/GDC oder LSCF/GDC Komposite verwendet. Die Komposite werden in einigen Tests mit einer LSC Stromsammlerschicht versehen. Kathode und Stromsammler werden siebgedruckt und in situ bei 800 °C während der Fügephase aktiviert. Der Betrieb ist bei Temperaturen zwischen 600 und 750 °C vorgesehen. Die bei 0,7 V Zellspannung maximal erreichten Stromdichten werden mit 1,5 A/cm² bei 650 °C und 1,8 A/cm² bei 750 °C, entsprechend 1,05 W/cm² bzw. 1,26 W/cm², für Zellen mit LSC Kathode angegeben [98, 104]. Im Mittel liegen die elektrochemischen Kennwerte aber meist noch darunter. Die geringeren Leistungen der Komposit-Kathoden werden nicht primär auf die Kathodenwerkstoffe zurückgeführt, da anhand Mikrostrukturanalysen auch ein Einfluss durch nicht optimale Kontaktierung zwischen Substrat und Anode in Betracht gezogen wurde. Es wird angestrebt Fe/Cr Anteile in der Anodengrundstruktur zu vermeiden, um eine Interdiffusion zwischen Fe, Cr und Ni und die damit verbundene Degradation sicher auszuschließen. Im Rahmen des METSOFC Projektes wurde ein Stacktest mit 25 Zellen von 12 x 12 cm² erfolgreich durchgeführt. Die Maximalleistung betrug etwa 450 W bei 700 °C mit einer Stromdichte von > 250 mA/cm² bei 0,7 V Zellspannung [16]. Als eine Hauptursache der Degradation während der parallel durchgeführten Einzelzelltests wurde die Vergrößerung der infiltrierten Partikel der Anode ausgemacht. Weniger stark wurde der Einfluss der Kathoden eingeschätzt. Die Auswertung der Stacktests zeigte jedoch eine deutliche Neigung zu Kathodendelamination. [13, 16, 104-106]

Ceres Power (UK)

Ceres Power entstand im Jahre 2001 als ein spin-off des Imperial College London. Der MSC Aufbau wird durch eine 200 µm dicke perforierte Stahlfolie gestützt. Der verwendete Werkstoff ist ein mit Ti und Nb stabilisierter Stahl mit 17 % Cr Anteil (Werkstoffnummer 1.4509). Der innere Bereich der Folie wird mittels Laserbohren perforiert, um die Gasversorgung der Zelle zu ermöglichen. Der äußere Bereich der Folie wird dicht belassen, um eine gasdichte Fügung zu erlangen. Über den porösen

Bereich wird eine NiO/GDC Anode siebgedruckt. Der Elektrolyt wird über EPD hergestellt und überlappt mit dem dichten Teil der Substratfolie, wodurch die Gasdichtigkeit sichergestellt wird. Zudem wird der Elektrolyt in einem Dreischichtsystem aufgebaut. Auf den eigentlichen, 10-30 µm dicken GDC10 Elektrolyt wird eine sehr dünne 8YSZ Schicht, gefolgt von einer weiteren dünnen GDC10 Schicht aufgebracht. Das 8YSZ dient dazu Verluste durch internen Kurzschluss aufgrund der elektronischen Leitfähigkeit des GDC zu vermeiden. Die zweite GDC Schicht stellt eine Diffusionsbarriere zum Schutz vor Zirkonatbildung durch Wechselwirkung mit der Kathode dar. Die Kathode ist zweischichtig, mit einer elektrochemisch aktiven Schicht und einem darauf aufgetragenen Stromsammeler, aufgebaut. Für beide Schichten werden $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und verwandte Werkstoffe verwendet. [30, 107-109]

Eine Besonderheit der Ceres Power Technologie ist ein patentiertes Verfahren mit dem es möglich wird, die Elektrolytschicht bei unter 1100 °C dicht zu sintern. Damit gibt Ceres Power an, dass alle Sinterschritte an Luft durchgeführt werden können und keine reduzierende Atmosphäre zum Schutz vor Oxidation des Substrates benötigt wird. [110]

Der Betrieb der Zellen erfolgt bei 450 bis 600 °C, mit einem primären Einsatz in mCHP (micro combined heat and power) Einheiten für Wohngebäude. [30, 109] Neben dem Heimatmarkt in Großbritannien erfolgt eine intensive Zusammenarbeit mit Partnern in Japan und Korea [111]. Des Weiteren bestehen Bestrebungen die Zellen in Range Extender Modulen für BEVs einzusetzen. Die Forschungsarbeiten hierzu erfolgen in Kooperation mit der Nissan Motor Manufacturing (UK) Ltd [112]. Die niedrige Betriebstemperatur wird durch die Verwendung von GDC als Elektrolytwerkstoff realisiert und soll den Einsatz von besonders kostengünstigen Materialien für Stacks und Gesamtsysteme ermöglichen. Zudem wird eine geringere Alterung durch Korrosion des Metallsubstrates erwartet. [107]

Die angegebenen Leistungsdichten von Einzelzellen und Stacks sind gut in Anbetracht der niedrigen Betriebstemperatur. In Einzelzellen werden Leistungen von etwa 300-400 mW/cm² bei 0,75 V Zellspannung und 600 °C erreicht. Gleichzeitig werden sehr geringe Alterungsraten, ein stabiles Redoxverhalten und geringe Anfälligkeit gegenüber Thermozyklen dokumentiert. Das gute Redoxverhalten wird auch auf die niedrige Betriebstemperatur zurückgeführt, da die Oxidation von Ni bei $T < 600$ °C verhältnismäßig langsam voranschreitet und daher keine vollständige Oxidation der Ni-Partikel erfolgt. Das Leistung/Masse Verhältnis der Ceres Power Stack-Wiederholeinheiten wird mit 0,12 kW/kg angegeben. [30, 107-109]

Tab. 2.5: Elektrochemische Kennwerte der MSC Konzepte verschiedener Hersteller. Leistungsdaten soweit nicht anders angegeben bei 0,7 V Zellspannung.

Hersteller	Zelleistung bei 0,7 V [W/cm ²]			Referenz
	600 °C	650 °C	700 °C	
LBNL	0,44 (P _{max})	0,75 (P _{max})	1,05	[59]
DTU/Risø	-	0,48	0,7	[13]
		0,53	0,9	[104]
		1,05	-	[98]
Ceres Power	0,40 (0,75 V)	-	-	[108]

2.4.3. Spezifisches Processing von MSC Kathoden – Herausforderungen und Lösungsansätze

Die Optimierung der Kathode von MSCs steht im Fokus dieser Arbeit. Ein großes Verbesserungspotential wurde dem Processing der Kathode zugeordnet. Daher geht dieses Kapitel im Detail auf das Processing von Kathoden unter MSC relevanten Bedingungen ein.

Im Idealfall sollte eine SOFC Kathode eine hochporöse Struktur mit großer spezifischer Oberfläche und gleichzeitig eine sehr gute Anbindung an den Elektrolyten bzw. die Diffusionsbarriere aufweisen. Alle diese Eigenschaften sollten für einen effizienten Betrieb über viele 1000 h Betriebsdauer beibehalten werden. Die Porosität wird für eine ausreichende Gaszufuhr benötigt. Eine hohe innere Oberfläche fördert die katalytische Aktivität der Elektrode. Eine flächige Versinterung von Kathode und Elektrolyt ist die Grundvoraussetzung zur Sicherstellung ausreichend großer Leitungsquerschnitte, die für möglichst geringe Übergangswiderstände und eine gute Langzeitstabilität erforderlich sind.

Im Fall der Jülicher ASC wurde die Prozessierung in der Art optimiert, dass eine fest angebundene Kathodenschicht mit gut versinterten Partikeln und einer verbleibenden Porosität von etwa 40 % erreicht wird. [20, 69] Diese Struktur stellt zum einen eine ausreichende offene Porosität für die Gasversorgung und zum anderen gut ausgeprägte Leitungspfade für die Leitung von Elektronen und Sauerstoffionen sicher. Da bei ASCs alle thermischen Behandlungsschritte an Luft durchgeführt werden können, wurde die Struktur in erster Linie durch Anpassungen der Partikelgröße des Kathodenpulvers, der Pastenzusammensetzung, des verwendeten Siebes und der eingestellten Sintertemperatur optimiert.

Aus der zuvor beschriebenen Problematik bzgl. der Kathodensinterung auf MSCs mit dem Kompromiss der in situ Aktivierung bei 850 °C resultiert eine von der (für ASCs) optimierten Kathode abweichende Struktur. Die feinere Mikrostruktur kann aus katalytischer Sicht vorteilhaft sein, da eine größere spezifische Oberfläche zur Verfügung steht. Andererseits fördert eine derartige Struktur aufgrund der kleineren Porenradien Gasdiffusionslimitierungen und Degradationseffekte. Die Verengung der Leitungsquerschnitte kann in hohen Stromdichtebereichen zu einer sog. „current constriction“ führen, da die verringerte effektive Querschnittsfläche der Leitpfade, entsprechend des ohmschen Gesetzes, einen erhöhten Widerstand für den Leitungsträgertransport zur Folge hat. Als eine der offensichtlichsten Degradationserscheinungen wird nicht selten eine Delamination von Teilen der Kathodenschicht beobachtet, wie beispielhaft in Abb. 2.8 dargestellt. Dies führt durch den Verlust aktiver Fläche zu einer irreversiblen Leistungsdegradation.

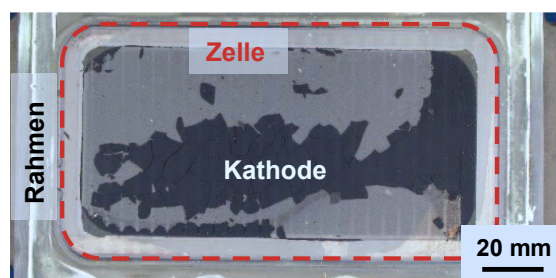


Abb. 2.8: Kathodenseite einer MSC Kassette nach Stackbetrieb (CM1.02-03, interne Daten).

Diese Form der unkontrollierten, mitunter sehr starken Degradation muss für eine industrielle Zellfertigung und den erforderlichen zuverlässigen Langzeitbetrieb unter allen Umständen verhindert werden. Daher muss die Verbesserung der (Langzeit)stabilität das primäre Ziel der weiteren Kathodenentwicklung sein.

Eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften oder eine höhere Toleranz gegenüber Verunreinigungen werden ohne eine verbesserte Schichtstabilität nur kurzzeitig ihr Potential ausspielen können. Mit Hinblick auf die industrielle Zellherstellung sollte demnach die mechanische Stabilität der Kathodenschicht über die Schritte der Prozessierung, der Lagerung und des Betriebes erhöht werden. Je nach gewähltem Ansatz kann dies durch Anpassung/Veränderung/Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/DBL/Kathode, der Eigenschaften des Ausgangspulvers, der Pastenzusammensetzung oder der Herstellungsparameter angegangen werden.

Entwicklung einer ex situ Sinterprozedur für LSCF Kathoden

Das Bestreben einen Sinterprozess zu entwickeln, mit dem die Kathode auf einer MSC vor dem Zellbetrieb gesintert werden kann, ist industriell von großem Interesse. Hierbei wird für die vorerst unverändert verwendeten (Schicht-)Werkstoffe eine Optimierung der Sinterbedingungen angestrebt. Für die thermische Behandlung von vollständigen MSCs muss eine Sinteratmosphäre eingestellt werden, unter der eine möglichst geringe Oxidation des Substrates und des metallischen Nickels in der Anodenschicht stattfindet. Die Sintertemperatur sollte dabei höher als die standardmäßige in situ Aktivierungstemperatur von 850 °C sein, um eine stärkere Anbindung der Kathode zu erreichen. Andererseits wird eine zunehmende Zersetzung der Kathodenwerkstoffe mit steigender Temperatur unter reduzierender Atmosphäre erwartet [95, 113, 114]. Auch kann ein negativer Einfluss der erhöhten Temperatur auf den Elektrolyt nicht ausgeschlossen werden, da dieser bei niedrigerer Temperatur (800 °C) abgeschieden und im Betrieb nach dem Stand der Technik einer maximalen Temperatur von 850 °C ausgesetzt wird. Es ergibt sich ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlicher Faktoren die letztlich die Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der hergestellten Zellen bestimmen.

Als Ausgangspunkt wurden das Sinterverhalten und die Phasenstabilität der Kathodenwerkstoffe in Abhängigkeit von Sauerstoffgehalt der Atmosphäre und der Temperatur charakterisiert. Als Sinteratmosphären wurden Luft, Argon5.0 ($p(\text{O}_2) < 2 \cdot 10^{-6}$ bar) und ein Argon/Wasserstoff-Gemisch mit 2,9 % Wasserstoffanteil verwendet ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ bar, im Folgenden als Ar/H₂ bezeichnet). Die Sintertemperatur lag zwischen 850 °C, als MSC Standard und Ausgangspunkt, und dem ASC Standard von 1040 °C. Bei auftretenden Phasenänderungen oder einer Zersetzung des Materials wurde auch die Reversibilität dieser Vorgänge überprüft.

Die ersten Untersuchungen an dem Kathodenwerkstoff wurden an Pulver oder Pulverpresslingen durchgeführt. Im weiteren Verlauf erfolgte schrittweise der Übergang zu den realen Strukturen. Eine erste Annäherung ergibt sich durch die Verwendung siebgedruckter Schichten auf Elektrolytsubstraten. Im nächsten Schritt erfolgte die Anwendung der Erkenntnisse auf siebgedruckte Kathoden auf MSCs. Den letzten Schritt stellten die Umsetzung der notwendigen Anpassungen zur ex situ Sinterung kompletter Zellen und deren elektrochemische Charakterisierung dar.

Randbedingungen für die ex situ Sinterung

Für die Realisierung einer ex situ Sinterung von Kathoden auf MSCs müssen unterschiedliche Eigenschaften des Kathodenmaterials und des Zellverbundes in Abhängigkeit der Sintertemperatur und -atmosphäre untersucht werden. Einzelne

dieser Eigenschaften wurden in der Vergangenheit schon untersucht und in der Literatur dokumentiert. Diese sind als Einzelaspekte jedoch nicht direkt gültig für die Anwendung als Kathodenschicht auf MSCs. Als Beispiel kann hier die Reversibilität einer Phasenumwandlung eines pulverförmigen Materials genannt werden, die eine generelle Information darüber gibt ob eine gegebene Reaktion wieder rückgängig gemacht werden kann. Jedoch wird keine Aussage dazu erhalten, ob die mechanische Integrität einer Schichtstruktur über die ablaufenden Umwandlungen erhalten bleibt oder nicht. Somit müssen alle untersuchten Aspekte im Hinblick auf die finale Anwendung diskutiert und analysiert werden. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über einige in der Literatur verfügbaren Informationen zur Phasenstabilität und Reversibilität von Phasenumwandlungen bzw. Zersetzungs Vorgängen von Kathodenwerkstoffen gegeben.

Tai et al. [114, 115] führten umfangreiche Untersuchungen zu thermochemischer Stabilität, strukturellen Eigenschaften und elektrischer Leitfähigkeit verschiedener $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Strukturen durch. Die Analysen erfolgten im $p(\text{O}_2)$ Bereich von 1 bis 10^{-19} bar bei Temperaturen bis 1200°C . Die Randkomponenten der Zusammensetzungsbereiche, LaCoO_3 und LaFeO_3 , wurden von Nakamura et al. [116] untersucht. Je nach Zusammensetzung des Ausgangsmaterials wurde eine Zersetzung in binäre Oxide und Metalle mit möglichen Zwischenschritten über Multielementoxide beobachtet. Während für LaFeO_3 ein direkter Übergang von der Perowskitstruktur zu La_2O_3 und Fe bei etwa 10^{-17} bar $p(\text{O}_2)$ und 1000°C beobachtet wurde, erfolgte die Zersetzung von LaCoO_3 als auch $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ mit Zwischenschritten über $(\text{La,Sr})_2(\text{Co,Fe})\text{O}_4$ und teilweise CoO . Die Koexistenzbereiche verschiedener Phasen und die Übergangspartialdrücke für die Phasenumwandlung hängen hierbei wesentlich von der Temperatur ab. Unter Zufuhr von Sauerstoff bei den gegebenen Temperaturen wurde eine vollständige Reversibilität der Phasenumwandlung von den Zersetzungsprodukten zurück zu der ursprünglichen Perowskitphase beobachtet. Jedoch führte die Zersetzung bei dichten Proben, die für Leitfähigkeitsmessungen verwendet wurden, zu mechanischem Versagen der Probenkörper durch Rissbildung, während einer vollständigen Phasenzersetzung bei 1000°C und $p(\text{O}_2) < 10^{-17}$ bar. Für $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ mit $0,2 \leq x \leq 0,4$ wurde im Ausgangszustand ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit von 200-330 S/cm im Temperaturbereich zwischen 600 und 800°C an Luft ermittelt. [115] Nach der thermischen Auslagerung in reduzierender Atmosphäre und der anschließenden Reoxidation wurden annähernd die Leitfähigkeitswerte des Ausgangszustands erreicht (Abweichungen von max. 10 %), wenn die mechanische Schädigung der Probenkörper bei den auftretenden Phasenumwandlungen verhindert wurde. [114]

Ovenstone et al. [117] untersuchten Varianten des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Systems. Beginnende Zersetzung von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ zu LaSrCoO_4 und CoO wurde bei 950°C unter 10^{-5} atm $p(\text{O}_2)$ dokumentiert. Bei thermischer Behandlung in stärker reduzierender $\text{N}_2/4\%\text{H}_2$ Atmosphäre wurde mittels XRD die Ausbildung einer Brownmillerit-Struktur mit geordneten Sauerstoffleerstellen zwischen 250 und 375°C beobachtet. Mit steigender Temperatur erfolgte – vergleichbar mit den Ergebnissen von Tai et al. an LSCF [114] – die Zersetzungssequenz über LaSrCoO_4 zu La_2O_3 , SrO und Co , die bei $T \geq 600^\circ\text{C}$ abgeschlossen ist. Wurden die durch vollständige Zersetzung unter reduzierender Atmosphäre erhaltenen Mischungen aus binären Oxiden und Metallen auf Raumtemperatur abgekühlt, konnte an Umgebungsluft eine Umwandlung zu Hydroxiden und Karbonaten beobachtet werden. Erneute thermische Behandlung bei 1000°C an Luft führte zu einer vollständig reversiblen Ausbildung der ursprünglichen Perowskitstruktur. Ein ähnliches Verhalten wurde für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ beobachtet [118], mit höherer Stabilität bei moderat niedrigen $p(\text{O}_2)$ von 10^{-5} atm aber ebenso vollständiger Zersetzung unter $\text{N}_2/4\%\text{H}_2$. Hier wurde zusätzlich eine irreversible Zerrüttung durch Rissbildung in dichten Presslingen durch die auftretenden Phasenumwandlungen berichtet, was einen Funktionsverlust der Komponenten zur Folge haben kann.

$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ mit $y = 0,2; 0,4; 0,6$ und $0,8$ wurde von Hashimoto et al. [94] anhand coulometrischer Titration untersucht. Für die Co-reichen Verbindungen wurde eine vollständige Zersetzung bei 800°C und 10^{-6} bar angegeben. An diesem Punkt erfolgt ein abrupter Anstieg des benötigten Stroms um Sauerstoff in die bzw. aus der Atmosphäre einer ZrO_2 basierten Messzelle zu pumpen. Für die Fe-reichen Verbindungen mit $y = 0,8$ wurde dieser Punkt erst bei 10^{-15} bar erreicht. Anhand der schon deutlich abfallenden Kurve und durch Vergleich mit HT-XRD Messungen kann aber angenommen werden, dass eine Zersetzung zu AB_2O_4 Strukturen und CoO schon bei deutlich höheren Sauerstoffgehalten einsetzt. Re-oxidation der Proben in Atmosphären mit 1 % Sauerstoff über 16 h bei 800°C führte zu einer vollständig reversiblen Phasenumwandlung im Fall der Stöchiometrie mit $y = 0,8$. Für die Zusammensetzung mit $y = 0,6$ wurde ein geringer verbleibender Anteil der AB_2O_4 Struktur ermittelt.

Niedrig et al. [95] verwendeten einen sehr ähnlichen Aufbau zur Analyse der thermochemischen Stabilität und der elektrischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (PSCF), $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) und $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$. Der notwendige Strom um Sauerstoff bei Anwesenheit einer Probe aus der Messkammer zu pumpen wurde mit einer Referenzmessung ohne Probe verglichen. Hieraus kann die von der Probe freigesetzte Sauerstoffmenge ermittelt werden. Ein plötzlicher Anstieg des Pumpstroms mit einem folgenden Maximum wird als irreversible Zersetzung des untersuchten Materials

interpretiert. Für alle untersuchten Werkstoffe wird ein Stabilitätsbereich bis $< 10^{-10}$ bar angegeben, für LSCF im speziellen $3 \cdot 10^{-13}$ bar als Punkt der irreversiblen Zersetzung.

Damit deuten einige Literaturstellen auf eine vollständige Reversibilität der Zersetzungsreaktion von LSCF und verwandten Strukturen hin. Gleichzeitig wird aber auch beobachtet, dass zuvor ausgebildete Strukturbauteile durch die ablaufenden Umwandlungen geschädigt werden können. Eine SOFC Kathode besteht aus in sich versinterten Partikeln, welche zudem als Schicht an ein Substrat angebunden sind. Es bleibt bis hierhin unklar, ob diese poröse Kathodenstruktur nach den auftretenden Umwandlungen weiterhin ihre Funktion erfüllen kann. Diese umfasst die katalytische Aktivität als auch die ionische und elektronische Leitfähigkeit.

Verbesserung der Haftfestigkeit der Kathode während der in situ Aktivierung

Die in situ Aktivierung der Kathode bei Temperaturen von ≤ 850 °C ist eine gängige Methode in der Herstellung von MSCs. [59, 96-98, 119, 120] Für einen Aufbau mit in poröse Grundstrukturen infiltrierte Katalysatoren ist diese Methode gut geeignet. Jedoch neigen die resultierenden Nanopartikel zu einer Agglomeration im Betrieb. Als Folge dessen verringert sich die aktive Oberfläche und es tritt eine Leistungsdegradation auf. Auch typischerweise siebgedruckte Kathoden können in situ aktiviert werden. Ein gängiges Problem dieser Kathoden ist eine unzureichende Schichthaftung, wie es auch für die Plansee MSC beobachtet wurde.

Für die Verbesserung der Haftfestigkeit der Kathode nach der in situ Aktivierung wurden verschiedene Methoden in Betracht gezogen. Zum einen sollte eine generelle Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Sinter Temperatur untersucht werden. Zum anderen sollten Wege aufgezeigt werden um die Sinteraktivität der Kathode zu erhöhen. Dies kann bspw. durch eine Verringerung der Partikelgröße oder Zugabe von Sinterhilfsmitteln erfolgen. Auch eine gezielte Vorbehandlung der zu bedruckenden Oberfläche der DBL kann die resultierende Haftfestigkeit beeinflussen. Bei allen Änderungen von Ausgangspulvern oder Zugabe von Additiven muss einerseits die Veränderung der Pulver- und Pasteneigenschaften untersucht werden. Andererseits können diese Maßnahmen auch die Wechselwirkung mit der DBL beeinflussen, so dass z.B. eine höhere Sinteraktivität des Kathodenpulvers nicht zwangsläufig zu einer besseren Anbindung an die darunterliegende DBL führt. Ebenfalls kann durch eine veränderte Sinterschrumpfung eine Änderung der Spannungszustände im Schichtverbund auftreten.

Einführung alternativer Kathodenwerkstoffe mit dem Ziel der Leistungssteigerung

Neben dem primären Ziel der erhöhten Zuverlässigkeit von MSC Kathoden durch eine verbesserte Anbindung an die DBL und eine höhere mechanische Stabilität, ist auch die Leistungssteigerung weiterhin ein Thema in der MSC Entwicklung. Um diesen Punkt aufzugreifen wurde die Anwendung von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) als Kathodenwerkstoff untersucht. Aus der SOFC Literatur ist LSC als eine der aussichtsreichsten Alternativen zu LSCF bekannt. [19, 40, 65] Neben der grundsätzlichen Leistungsfähigkeit von LSC muss hierbei auch die Haftfestigkeit und das Langzeitverhalten betrachtet werden. Unterschiede der Sinteraktivität im Vergleich zu LSCF können zu anderen Anforderungen bezüglich der Sintertemperatur führen und damit auch die Anbindung beeinflussen. Weiterhin sind die geringere thermochemische Stabilität und der höhere TAK von etwa $20,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [81] kritisch zu betrachtende Punkte. [6, 65, 121]

Komposite mit GDC sind ebenfalls eine Option für leistungsfähigere Kathoden. Durch Zugabe von GDC wird gewöhnlich eine bessere Anpassung des TAK und eine höhere Ionenleitfähigkeit erwartet.

3. Experimentelle Methoden und Werkstoffe

In diesem Kapitel wird das experimentelle Vorgehen dieser Arbeit beschrieben. Nach der Einführung der verwendeten Ausgangswerkstoffe wird die Herstellung der unterschiedlichen Probenarten erläutert. Anschließend erfolgt eine kurze Beschreibung der einzelnen Charakterisierungsmethoden.

3.1. Ausgangswerkstoffe

Als Ausgangswerkstoffe bzw. Basiskomponenten für die experimentelle Arbeit wurden intern hergestellte Pulver der Kathodenwerkstoffe vom Typ $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) Pulver (Treibacher Industrie AG, Österreich) Cobaltnitratsexahydrat $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - 6\text{H}_2\text{O})$, Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, Deutschland), 8YSZ Elektrolytfolien ($d = 200 \mu\text{m}$, Kerafol, Deutschland) sowie ITM Metallsubstrat und MSC Zellen der Fa. Plansee SE, mit und ohne Kathode verwendet. Die von PSE zur Verfügung gestellten MSCs entsprachen zum Großteil dem aktuellen Standard „06B“. Diese Zellen wurden mit einer Ni/YSZ Anode hergestellt, wie in Kap. 2.4 beschrieben. Zum Ende der Arbeit wurden auch einige Zellen der neueren Generation mit Ni/GDC Anode verwendet („Ni/GDC Ver. 1“).

3.1.1. Kathodenpulver

Die Herstellung der Kathodenpulver erfolgte über Sprühtrocknung, wie in [122] beschrieben. Die am IEK-1 hergestellten Pulver aus der Standardfertigung der Jülicher ASC werden im Zuge der Qualitätssicherung nach der Herstellung charakterisiert, sodass die Einhaltung der geforderten Pulvereigenschaften sichergestellt wird. Zu diesen Prüfkriterien gehören die Phasenanalyse über XRD, die chemische Analyse der elementaren Zusammensetzung, die Messung der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche und die Aufnahme von REM Bildern der Pulverpartikel. Die zugehörigen Ergebnisse des in dieser Arbeit verwendeten LSCF Pulvers der Charge SP313 sind im Folgenden dargestellt. Die XRD Analyse in Abb. 3.1 zeigt die Ausbildung einer einphasigen Perowskitstruktur, entsprechend der Stöchiometrie $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ (PDF Nummer 01-076-6086). Hier ist festzuhalten, dass die unterschiedlichen LSCF Stöchiometrien im Allgemeinen sehr

ähnliche Röntgendiffraktogramme aufweisen und daher kein direkter Rückschluss auf die elementare Zusammensetzung erfolgen kann.

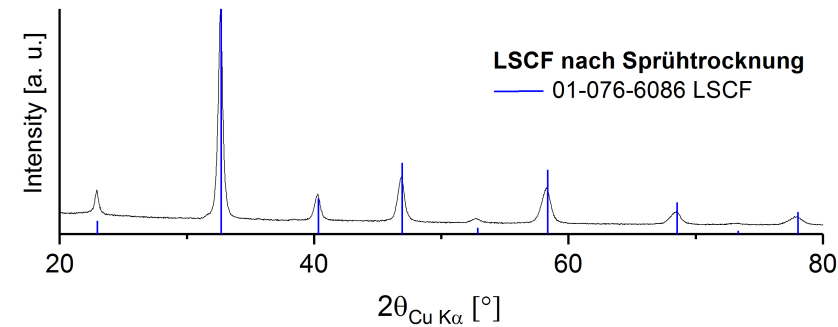


Abb. 3.1: XRD Analyse des sprühgetrockneten und kalzinierten LSCF Pulvers der Charge SP313.

In Abb. 3.2 sind REM Aufnahmen des Pulvers mit unterschiedlichen Vergrößerungen zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass das Pulver im Ausgangszustand aus großen, etwa 20-40 μm messenden, und kleineren Agglomeraten von wenigen μm Größe besteht. Diese Agglomerate wiederum sind aus unterschiedlich stark versinterten Primärpartikeln von etwa 100-200 nm zusammengesetzt. Die Partikelgrößenanalyse lieferte Werte von $d_{10} \approx 11 \mu\text{m}$, $d_{50} \approx 23 \mu\text{m}$ und $d_{90} \approx 45 \mu\text{m}$. Die spezifische Oberfläche wurde mit 3,2 m^2/g gemessen.

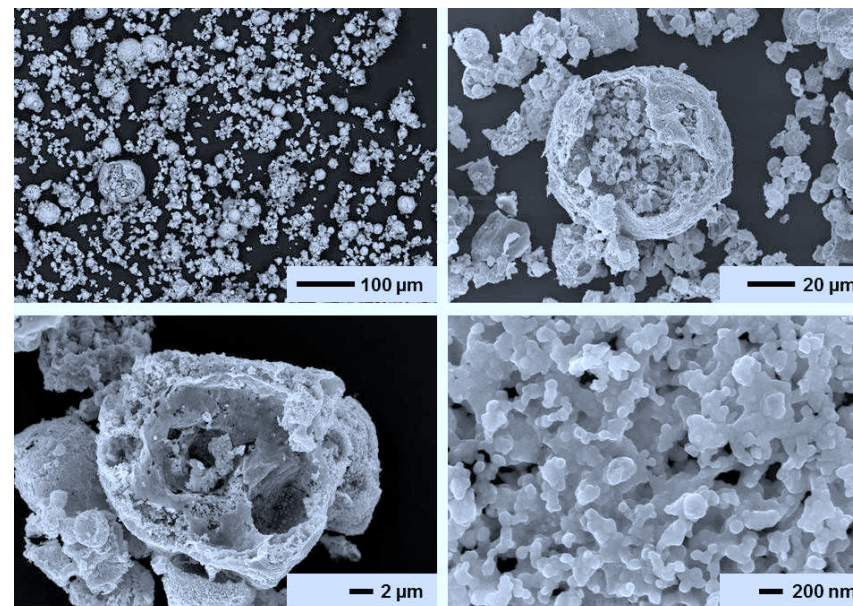


Abb. 3.2: REM Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen des sprühgetrockneten und kalzinierten LSCF Pulvers der Charge SP313.

Standardmäßig wird das Pulver nach der Sprühtrocknung und Kalzinierung bei 900 °C von einer Ausgangspartikelgröße von etwa 20 µm auf $d_{50} = 0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$, mit $d_{90} > 2 \mu\text{m}$ und $d_{10} = 0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$ gemahlen. Hierzu werden Pulver, ZrO₂ Mahlkugeln (3 mm Ø, SiLibeads, Sigmund Lindner GmbH, Deutschland) und Ethanol im Verhältnis 1:5:1,1 in eine PE-Flasche passender Größe gegeben und auf der Rollenbank für etwa 10-12 h gemahlen, bis die Zielpartikelgröße erreicht ist. Anschließend werden die Mahlkugeln abgesiebt und die Mahlsuspension bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Für einige Versuche wurde der Mahlschritt auf 70 h verlängert und die Partikelgröße damit auf etwa 200-300 nm verringert. REM Aufnahmen der Pulver nach 10 und 70 h Mahldauer zeigt Abb. 3.3.

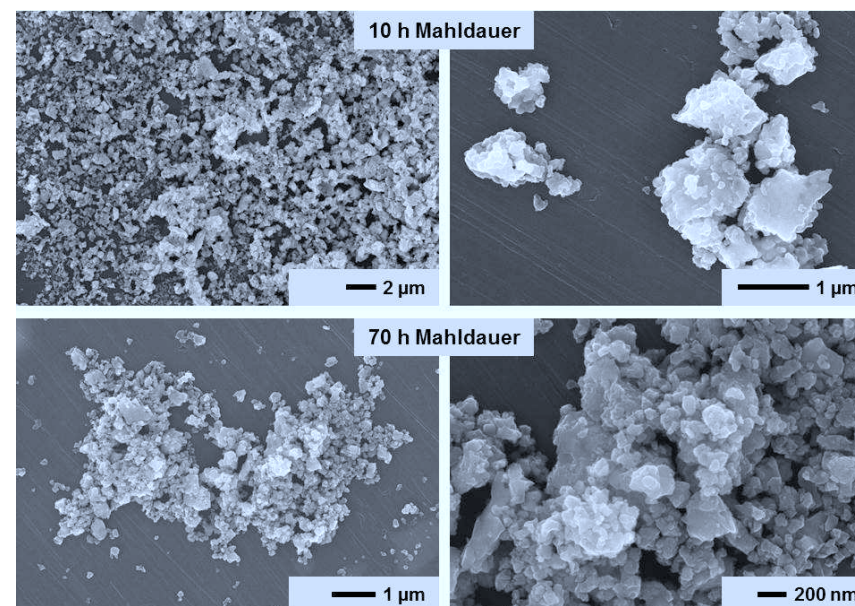


Abb. 3.3: REM Aufnahmen des LSCF Pulvers der Charge SP313 nach einer Mahldauer von 10 bzw. 70 Stunden.

LSC Pulver werden in der Pulveraufbereitung wie LSCF behandelt und daher an dieser Stelle nicht im Detail dargestellt.

Zugabe von Sinterhilfsmitteln

Co₃O₄ ist bekannt als wirkungsvolles Sinterhilfsmittel für verschiedene Keramiken. Beispielsweise wurde von Kleinlogel et al. [123] berichtet, dass GDC Presslinge durch Zugabe von Co₃O₄ bei Sinterung an Luft bei 900 °C nahezu die theoretische Dichte erreichen, während für reines GDC Temperaturen um 1300 °C benötigt

werden. Die Zugabe des Sinterhilfsmittels erfolgte dabei in Form von in Ethanol gelöstem Cobaltnitrathexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zu der Mahlsuspension und anschließender Trocknung. Im idealen Fall bildet sich durch die Zugabe in flüssiger Form vor der Trocknung des Pulvers ein sehr dünner Film des Additivs um die oxidkeramischen Partikel. Im Falle der genannten Referenz führte dies dazu, dass das Sinterhilfsmittel seine volle Wirkung entfalten konnte und den Materialtransport zwischen den GDC Partikeln beschleunigte. Während die Sinterkinetik von reinem CeO_2 durch Festphasendiffusion dominiert wird, führt die Zugabe von Co_3O_4 zu einer signifikant beschleunigten Sinterung über Flüssigphasensintern. In TEM Analysen von Proben, deren Sinterung nach 10 min bei 900 °C abgebrochen wurde, konnte ein amorpher Co_3O_4 Film mit einer Dicke von 2-4 nm nachgewiesen werden. Bei verlängerter thermischer Behandlung wurden die Co_3O_4 Anteile in der CeO_2 Matrix gelöst und es wurde kein Korngrenzenfilm mehr ermittelt. Die Analyse der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit zeigte keine negativen Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften, solange die zugegebene Menge Co_3O_4 bei ≤ 2 mol-% betrug und kein Co-reicher Film auf den Korngrenzen verblieb.

Der gleiche Ansatz wurde für die Versuche mit LSCF übernommen, da ein ähnlicher Mechanismus wie bei GDC auch für LSCF vorstellbar ist. Da Co als Bestandteil des Perowskitgitters vorhanden ist und Perowskitzusammensetzungen eine hohe Variabilität aufweisen, kann angenommen werden, dass eine Integration in das Kristallgitter während der Sinterung möglich ist. Die zugegebene Menge gelöster Nitrate wurde entsprechend 2 mol-% Co_3O_4 im getrockneten Pulver berechnet. Nach Verdampfen des Ethanol im Trockenschrank wurden die Nitrate bei 600 °C für 3 h ausgebrannt. Anschließend kann das Pulver genauso wie die Standardpulver weiterverarbeitet werden.

Ein anderes bekanntes Sinterhilfsmittel ist CuO. Die Einbindung von Kupfer in die Perowskitstruktur von LSF erhöht ebenfalls die Sinteraktivität im Vergleich zu Strukturen ohne Cu [124, 125]. Für $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$ Strukturen wurde eine Erhöhung der katalytischen Aktivität, aber auch eine Verringerung der Gesamtleitfähigkeit angegeben [126]. Für $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ wurde eine hohe Fehlstellenkonzentration ermittelt, was vorteilhaft für die Leistungsfähigkeit eines Kathodenwerkstoffs sein kann. Zur Leistungssteigerung wurde eine Substitution eines geringen Anteils Fe durch Cu in LSCF vorgeschlagen. Zur Überprüfung dieser Theorie wurden einige Versuche mit einem sprühgetrockneten Pulver der Stöchiometrie $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ durchgeführt. Die Aufbereitung des Pulvers erfolgte analog zum Standardverfahren für LSCF.

3.1.2. Probenherstellung

Zur Probenherstellung wurde das Pulver auf unterschiedliche Arten weiterverarbeitet. Zum einen wurden für anfängliche Experimente Tabletten des Pulvers gepresst. Dies erfolgte über uniaxiales Pressen von etwa 0,7 g Pulver mit einer Handhebelpresse in einer Pressmatrize von 8 mm Ø mit einem Pressdruck von etwa 100 MPa und 120 s Pressdauer.

Für die Erstellung der realen Kathodenstruktur wurde eine Siebdruckpaste aus dem gemahlenden Pulver hergestellt. Für eine Kathodenpaste mit $d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ wird das Pulver mit Terpeneol (Thinner 8250, Du Pont, UK) als Lösungsmittel, und Ethylcellulose (CAS 9004-57-3, Sigma-Aldrich, Deutschland) als Binder vermischt. In einem Dreiwalzwerk (80 E, EXAKT Advanced Technologies GmbH, Deutschland) werden die beim Trocknen gebildeten Agglomerate aufgebrochen und die Paste homogenisiert. Der Kathodendruck erfolgt mit einem Sieb mit $150 \mu\text{m}$ theoretischer Nassschichtdicke (POL 18-180 22,5°, KOENEN GmbH, Deutschland) in einem halbautomatischen Siebdruckautomat (Ekra E1, Ekra GmbH, Deutschland). Bei Verwendung anderer Pulver (Material und/oder Partikelgröße) muss die Zusammensetzung der Paste angepasst werden, so dass sich ein sauberes Druckbild ergibt. Bei Bedarf kann Dispergiermittel zugegeben werden. In dieser Arbeit wurde das Dispergiermittel Byk-P 104 (BYK-Chemie GmbH, Deutschland) verwendet. Die erreichbare Schichtqualität ergibt sich aus diversen Faktoren. Das verwendete Sieb gibt die theoretische Nassschichtdicke an. Zusammen mit Rakelgeschwindigkeit und Rakeldruck kann die auftretende Scherrate während des Siebdruckprozesses abgeschätzt werden. Ein geeignetes strukturviskoses Verhalten stellt sicher, dass die Paste bei der Scherbelastung während des Siebdruckvorgangs durch die Siebmaschen gedrückt wird, anschließend zu einer homogenen Schicht verläuft und diese beibehalten wird. Die Zähigkeit (oder anschaulicher: Klebrigkeit) der Paste beeinflusst die Maschenentleerung wenn das Sieb zum Ende des Druckvorgangs vom Substrat abgelöst wird. Hierbei spielt das Verhältnis zwischen offener Siebfläche, Haftkraft der Paste am Substrat und an den Siebfäden, sowie die Dicke der Fäden eine Rolle. Das Trocknungsverhalten und die Trocknungsgeschwindigkeit müssen aufeinander abgestimmt sein, damit die Schicht rissfrei trocknet. Details zum Siebdruck finden sich in [127, 128]. Tab. 3.1 zeigt die Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Standard LSCF Paste und die in vier Schritten angepasste Pastenzusammensetzung für das feinere LSCF Pulver mit etwa $0,3 \mu\text{m}$ Partikelgröße. Die weiteren verwendeten Pasten entsprechen der Zusammensetzung der Standardpaste, mit möglicher Zugabe geringer Mengen Terpeneol zur besseren Verdruckbarkeit.

Tab. 3.1: Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten LSCF Pasten.
Standardpaste mit $d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$ Partikelgröße und angepasste Pasten mit $d_{50} \approx 0,3 \mu\text{m}$.
EC = Ethylcellulose, Vergleichsviskositäten (46 cP und 10 cP) nach Herstellerangabe.

Paste	Zusammensetzung [Gew.-%]				
	Pulver	Terpineol	EC 46 cP	EC 10 cP	Byk-P 104
LSCF (Standard)	62,75	36,00	1,25	-	-
LSCF (0,3 μm) #1	66,00	32,39	1,11	-	0,5
LSCF (0,3 μm) #2	52,41	44,46	-	2,17	0,96
LSCF (0,3 μm) #3	59,48	36,30	-	3,05	1,17
LSCF (0,3 μm) #4	54,54	41,58	-	2,8	1,08

Kathodenschichten wurden auf Modellproben gedruckt um das Materialverhalten in der realen Kathodenstruktur zu untersuchen. Als Substrat wurden 200 μm dicke 8YSZ Elektrolytfolien verwendet, die mittels PVD mit einer dünnen CGO DBL versehen wurden. Als nächster Schritt wurden kleine MSC Proben mit 15 x 15 oder 25 x 25 mm² verwendet. Die getrockneten Kathodenschichten wurden bei Temperaturen von 850 bis 1040 °C in unterschiedlichen Atmosphären (Luft, Ar, Ar/H₂) gesintert und für weitere Charakterisierungen verwendet.

Die thermischen Behandlungen an Luft wurden in am IEK-1 vorhandenen Kammeröfen durchgeführt, die offen zur Umgebungsatmosphäre sind. Thermische Behandlungen unter Ar und Ar/H₂ wurden in einem vorhandenen Rohrofen (Al₂O₃ Rohr, beheizte Länge 750 mm, Durchmesser 80 mm) durchgeführt. Abb. 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des Ofenaufbaus. Die Gaszuleitung wurde über einen Massenflussregler zwischen 185 ml/min und dem maximal einstellbaren Sollwert von 840 ml/min geregelt. Zu Anfang der Versuche wurde der Sauerstoffpartialdruck mittels eines Sauerstoffsensors (Typ GSM, Metrotec GmbH, Deutschland) am Ofenausgang gemessen. Da das vorhandene Messgerät keine integrierte Pumpe hat, aber auf einen Durchfluss von 135-230 ml/min angewiesen ist um verlässliche Messwerte zu generieren, muss der Gasstrom am Ofenausgang über ein T-Stück aufgeteilt werden. Der Durchfluss durch den Sensor muss durch unvollständiges Verschließen des zweiten Gasauslasses eingestellt werden. Daher wurden nur beaufsichtigte Messungen durchgeführt und eine dauerhafte Beobachtung des p(O₂) war nicht möglich. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Ofensystem ab- und mit geringen Veränderungen an anderer Stelle wieder aufgebaut. Hierbei wurde der GSM-Sensor entfernt.

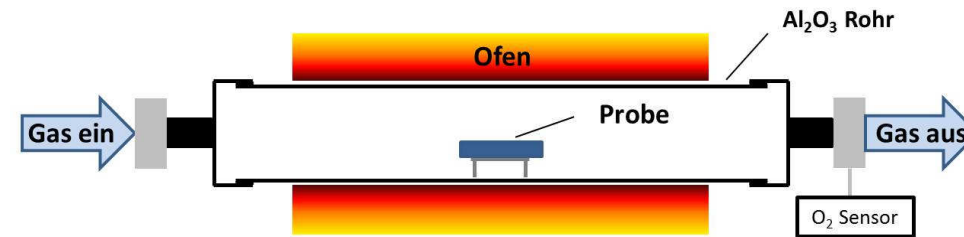


Abb. 3.4: Schema des Ofenaufbaus zur thermischen Behandlung von Proben unter Ar oder Ar/H₂.

3.2. Analytik

3.2.1. Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Laserlichtbeugung ermittelt (LA-950V2, Horiba Ltd., Japan). In diesem Messverfahren passieren die zu analysierenden Pulverpartikel einen Laserstrahl. An den Partikeln erfolgt eine Beugung des Lichts. Die gemessenen Beugungswinkel und Intensitäten sind abhängig von der Partikelgröße und können mithilfe einer geeigneten Software in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden. Die zugrundeliegenden Algorithmen basieren zumeist auf der Fraunhofer oder der Mie Theorie. Da die für eine Berechnung nach der Mie Theorie erforderlichen Brechungskoeffizienten für die vorliegenden Pulver nicht verfügbar waren, wurde die Berechnung nach der Fraunhofer Theorie durchgeführt. [129]

3.2.2. Messung der spezifischen Oberfläche

Die Messung der spezifischen Oberfläche der Pulver erfolgte nach der BET Methode [130]. Diese erhielt ihre Bezeichnung nach den Namen ihrer Entwickler Brunauer, Emmett und Teller. Das Messverfahren nutzt die Adsorption von N₂ Gasmolekülen an Festkörperoberflächen. Zur Messung wird eine Probe mit ausreichend großer Oberfläche zuerst bei etwa 200 °C ausgeheizt um bestehende Oberflächenbelegungen zu entfernen. Anschließend wird druckabhängig die Sorptionsisotherme, d.h. das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption der Gasmoleküle, bestimmt. Die gemessene adsorbierte bzw. desorbierte Gasmenge wird als proportional zu der freien Oberfläche angenommen. Als Messgerät wurde ein AREA-meter (Ströhlein GmbH, Deutschland) verwendet.

3.2.3. Dilatometrie

Die Sinter Eigenschaften der verschiedenen Pulver, in Abhängigkeit von Werkstoff, Temperatur, Atmosphäre, Partikelgröße und beigefügter Zusätze, wurde mittels Dilatometrie analysiert. Hierzu wurden die Pulverpresslinge (Ø 8 mm, Höhe 5 mm) in einem Schubstangendilatometer (DIL 402C, Netsch-Gerätebau GmbH, Deutschland) vermessen. Heiz- und Kühlraten betrugen 5 K/min, isotherme Temperaturen 800-1100 °C und Haltezeiten 5 Std.

Das Messprinzip beruht auf der Beobachtung der Längenänderung einer Probe in z-Richtung während einer thermischen Behandlung. Handelt es sich um eine nahezu dichte Probe, so wird bei einer Erwärmung und/oder Abkühlung der thermische Ausdehnungskoeffizient α gemessen. Überlagert werden kann die thermische Dehnung von einer zusätzlichen chemischen Dehnung. Dies ist der Fall, wenn wie bspw. bei LSCF Sauerstoff unter hohen Temperaturen aus dem Gitter ausgebaut wird und die sich ändernden Bindungsverhältnisse damit die Gitterparameter beeinflussen. Verstärkt wird ein solcher Effekt von Atmosphären mit geringem Sauerstoffgehalt.

Werden Pulverproben verwendet, so kann neben der thermischen Dehnung auch der Sintervorgang bei ausreichend hohen Temperaturen dokumentiert werden. Anhand des Kurvenverlaufs kann der Zeitpunkt, bzw. die Temperatur, bei der die Sinterschrumpfung einsetzt, als auch die auftretende Schrumpfung bei Durchlaufen eines Sinterprogrammes ermittelt werden.

3.2.4. Röntgendiffraktometrie – XRD

Die Phasenzusammensetzung von Pulvern und gesinterten Proben wurde mittels Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction – XRD) analysiert. Zur Identifikation von Kristallstrukturen wird die Beugung von Röntgenstrahlen an deren Gitterebenen genutzt. Die in einer Röntgenröhre mit nachgelagerten Filtern erzeugte monochromatische Röntgenstrahlung führt beim Auftreffen auf die periodische Struktur von Gitterebenen der Kristalle zu einer charakteristischen Wechselwirkung. Die Strahlung wird an den Ebenen gebeugt und es ergibt sich ein Interferenzmuster in Abhängigkeit von Einfallswinkel θ , Abstand der Gitterebenen d und der Wellenlänge λ der Strahlung, das durch die Bragg-Gleichung (Gl. 7) beschrieben wird.

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad \text{mit } n = 1,2,3,\dots \quad \text{Gl. 7}$$

Die Gleichung beschreibt die Bedingung für das Auftreten konstruktiver Interferenz. Diese ist gegeben, wenn der Gangunterschied ($2d \cdot \sin \theta$) der an den verschiedenen Kristallebenen gebeugten Strahlen ein Vielfaches (n) der Wellenlänge λ beträgt. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird mittels eines Detektors gemessen, der im Winkel 2θ zur Strahlungsquelle positioniert ist.

Durch Auftragung der gemessenen Reflexintensität gegen den Winkel 2θ wird ein Röntgendiffraktogramm erstellt. Die Anordnung und das Intensitätsverhältnis der Reflexe sind dabei charakteristisch für das jeweilige Material. So kann anhand des erhaltenen Reflexmusters eine kristalline Struktur identifiziert werden, was oft als vergleichbar mit der Zuordnung eines Fingerabdrucks bei Menschen beschrieben wird. Weiterentwicklungen der Auswertungsverfahren liefern zusätzliche Informationen über die untersuchte Probe. Mittels Analyse der Positionsverschiebungen, Intensitätsverhältnisse und Breite der Reflexe können bspw. Gitterparameter, Eigenspannungen, Vorzugsorientierung und bei mehrphasigen Proben die Phasenanteile ermittelt werden. [131, 132]

In der vorliegenden Arbeit wurden XRD Analysen mit den Geräten D4 Endeavor (Bruker Corp., USA; nur Raumtemperatur-Messungen) und Empyrean (PANalytical GmbH, Germany; Raumtemperatur und Hochtemperatur – HT-XRD) durchgeführt.

3.2.5. Mikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgte eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur der hergestellten Schichten und der gemessenen Zellen. Aufnahmen erfolgten mit einem Table-Top Gerät der Fa. Hitachi (TM-3000, Hitachi High-Technologies Corp., Japan) und für höherqualitative Aufnahmen mit dem Ultra 55 der Fa. Zeiss, Deutschland. Das Messprinzip beruht auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit den Elektronen der Atome und Ionen der zu untersuchenden Probe. Die Elektronen werden in einem Spannungsfeld beschleunigt und zu einem Strahl gebündelt, der die Probenoberfläche abstrahlt. Hierbei entstehen durch elastische und inelastische Streuung der Elektronen unterschiedliche Signale, die mit speziellen Detektoren aufgezeichnet werden können.

Die auf die Probe auftreffenden Elektronen werden als Primärelektronen bezeichnet. Bei Auftreffen auf die Oberfläche erfolgt die erste Antwort in Form von Sekundärelektronen (SE). Diese resultieren aus der inelastischen Streuung der Primärelektronen. Aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Energie erreichen nur SE, die aus der äußersten Oberflächenschicht herausgelöst werden, den Detektor. Damit liefern SE topographische Informationen über die Probe.

Durch elastische Streuung in den Elektronenhüllen der zu untersuchenden Probe resultieren höherenergetische Rückstreuielektronen (RE), die damit auch noch aus

tieferen Bereichen der Probe bis zum Detektor gelangen können. Da schwere Elemente mit hoher Ordnungszahl stärker zurück streuen als leichtere, werden unterschiedlich viele RE aus Bereichen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung detektiert. Dies führt zu einem Materialkontrast in der Form, dass Bereiche mit vorwiegend Elementen höherer Ordnungszahl in der Graustufendarstellung heller erscheinen. Neben diesem Materialkontrast können auch andere Effekte, wie unterschiedliche Kristallorientierungen, geneigte Flächen und elektrische Aufladungen zu einem Kontrast in der Abbildung führen und müssen dementsprechend berücksichtigt werden.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) gibt Informationen über die Elementzusammensetzung der betrachteten Oberfläche (und des oberflächennahen Volumens). Diese Messmethode erfasst die charakteristische Röntgenstrahlung, die ein Element emittiert, wenn ein Elektronenstrahl definierter Energie ein Elektron aus einer inneren Schale herausschlägt und der Platz von einem Elektron der äußeren Schalen aufgefüllt wird. [131, 133]

3.3. Haftfestigkeitstests

Aufgrund der vorliegenden porösen Struktur mit verhältnismäßig schwacher Anbindung an das darunterliegende Substrat sind klassische Testverfahren zur Ermittlung der Haftfestigkeit deutlich erschwert. Eine relativ einfache Methode zur qualitativen Abschätzung der Haftfestigkeit der hergestellten Kathodenschichten ist der Abziehtest mit einem Klebeband. Hierbei wurde ein Tesa 4124 Klebestreifen auf die Hälfte einer 20 x 20 mm² großen gesinterten Kathodenschicht geklebt und mit der Hand abgezogen. Anhand des hierdurch abgelösten Schichtanteils kann eine erste Aussage über die Qualität der Anbindung getroffen werden. Die Klebkraft von Tesa 4124 auf Stahl wird herstellenseitig mit 3,2 N/cm angegeben.

3.4. Elektrochemie

Die Analyse der elektrochemischen Leistung stellt die finalen Schritte zur Bewertung der hergestellten Elektroden dar. Zur ersten Abschätzung elektrochemischer Eigenschaften wird häufig elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an symmetrischen Zellen angewendet. Vollständige Zellen werden in Einzelzelltests elektrochemisch charakterisiert um die tatsächliche Leistungsfähigkeit einer Zelle zu analysieren.

Zellverluste

Während des Zellbetriebes treten unterschiedliche Verluste auf, die die Zelleistung begrenzen. Als am einfachsten zu identifizierende Verlustanteile sind die ohmschen Verluste zu nennen. Oft werden diese mit dem ohmschen Widerstand bzgl. der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten gleichgesetzt, was bei ausreichend dicken Elektrolyten vertretbar ist, bei einem sehr dünnen Elektrolyt jedoch eine zu starke Vereinfachung darstellt. Alle Zell- und Systemkomponenten tragen entsprechend ihrer ionischen und elektronischen Leitfähigkeit sowie ihrer Geometrie zu den ohmschen Verlusten bei und fallen umso mehr ins Gewicht, je dünner der Elektrolyt ist und dementsprechend kleiner sein Widerstandsbeitrag wird. Die ohmschen Verluste steigen proportional mit der Stromdichte i entsprechend des ohmschen Gesetzes. Folglich gilt

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad \text{Gl. 8}$$

mit R_{ohm} als Summe der ohmschen Widerstände.

Die kinetische Hemmung der Elektrodenprozesse führt zu Verlusten, die als Aktivierungspolarisation oder Überspannung bezeichnet werden. Diese resultieren aus den Widerständen, die überwunden werden müssen, damit die Teilreaktionen an den Elektroden ablaufen können. Hierzu gehören Ad- und Desorption der Betriebsgase, Redox-Reaktionen sowie der Ladungsdurchtritt an Grenzflächen. Bei kleinen Stromdichten, wenn der ohmsche Beitrag sehr gering ist, stellen die Aktivierungsverluste den Hauptanteil aller Verluste dar.

Im Bereich hoher Stromdichten treten vermehrt mit Gasdiffusion verbundene Verluste auf. Eine hohe Stromdichte im Betrieb bedeutet auch einen hohen Umsatz der Betriebsgase. Eine Limitierung durch Gasdiffusion tritt nun auf, wenn die Gaszufuhr in die Reaktionszone langsamer erfolgt als der Gasumsatz an den Elektroden und damit nicht ausreichend Ladungsträger für die elektrochemischen Reaktionen zugeführt werden. Eng verbunden mit Verlusten aufgrund der Gasdiffusion sind auch die direkt durch den Gasumsatz verursachten Verluste. Diese bezeichnen die Verringerung der Zellspannung entsprechend der Nernst Gleichung, aufgrund der mit steigendem Gasumsatz zunehmenden Bildung von Wasserdampf und Abnahme des H_2 Partialdruckes auf Anodenseite.

Das Zusammenspiel der verschiedenen Verlustmechanismen im Betrieb einer Zelle führt zu einem charakteristischen Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte. Ein wichtiger Einflussfaktor ist auch die Betriebstemperatur, da die ablaufenden Reaktionen thermisch aktiviert sind. Es ergibt sich die für SOFCs

bekannte Strom-Spannungs-Kennlinie, die schematisch entsprechend Abb. 3.5 dargestellt werden kann.

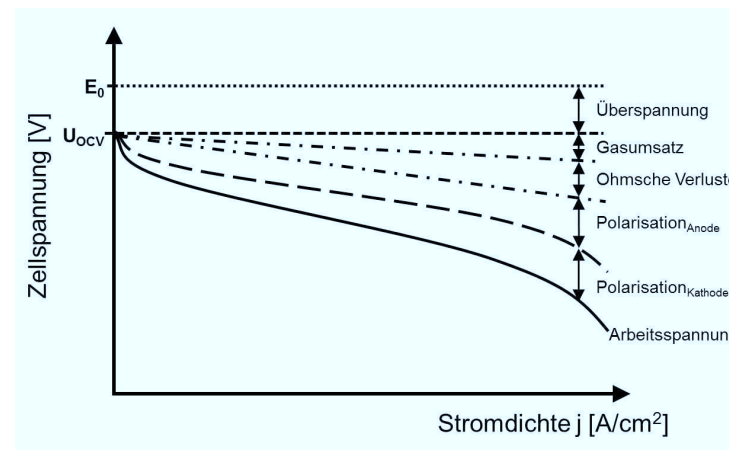


Abb. 3.5: Schematischer Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie einer SOFC und der auftretenden Verlustmechanismen bei einer gegebenen Temperatur.

Aus der Stromdichte im Lastbetrieb einer SOFC kann durch Vergleich mit den zugeführten Volumenströmen die nominelle Brenngas- und Luftnutzung berechnet werden. Ebenso kann bei der Kennlinienmessung anhand der maximal erreichten Stromdichte die maximale Brenngas- und Luftnutzung ermittelt werden. Die Berechnung der umgesetzten Brenngasmenge erfolgt anhand des Verhältnisses der Stromdichte zu der Ladungsträgermenge pro Gasvolumen. Aufteilen der Reaktionsgleichung (Gl. 1) in die einzelnen Elektrodenreaktionen ergibt für die Anodenreaktion (vgl. Abb. 2.2)



mit zwei Elektronen pro Formelumsatz. Mit den Zusammenhängen $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$, der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, der Avogadro Konstante $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, der Faraday Konstante $F = N_A \cdot e = 96485 \text{ C/mol}$ und der Annahme, dass 1 mol eines idealen Gases (bei Standardbedingungen, 0°C) einem Volumen von 22,414 Liter entsprechen, ergibt sich für die umgesetzte Brenngasmenge

$$\dot{V}_{fuel} = \frac{I}{z \cdot F} \cdot 22414 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = |I| \cdot 6,97 \frac{\text{ml}}{\text{min}} = |j| \cdot 6,97 \frac{\text{ml}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2} \quad \text{Gl. 10}$$

mit $|I|$ als Betrag der Stromstärke in A, bzw. $|j|$ als Betrag der Stromdichte in $\text{A} \cdot \text{cm}^2$.

Aus Gl. 1 folgt, dass in einem Formelumsatz die halbe Stoffmenge O_2 benötigt wird im Vergleich zu H_2 . Zusammen mit dem Luftsauerstoffgehalt von 21 % ergibt sich für die benötigte Luftmenge

$$\dot{V}_{air} = \dot{V}_{fuel} \cdot \frac{1}{2 \cdot 0,21} = \dot{V}_{fuel} \cdot 2,38. \quad \text{Gl. 11}$$

Die Brenngasnutzung wird häufig entsprechend der englischen Bezeichnung „fuel utilization“ mit FU abgekürzt. Die Berechnung der Brenngasnutzung erfolgt nach Gl. 12. Analog lässt sich die Luftnutzung (air utilization – AU) nach Gl. 13 berechnen.

$$\text{Brenngasnutzung:} \quad FU = \frac{\dot{V}_{fuel}}{\dot{V}_{fuel, supply}} \quad \text{Gl. 12}$$

$$\text{Luftnutzung:} \quad AU = \frac{\dot{V}_{air}}{\dot{V}_{air, supply}} \quad \text{Gl. 13}$$

3.4.1. EIS

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine leistungsfähige Analyse­methode zur Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften. Das grundlegende Funktionsprinzip beruht auf der Anregung eines Systems mittels eines periodischen Spannungssignals $v(t) = V_m \sin(\omega t)$ und der Messung des resultierenden Stroms $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$. [134] Die Stromantwort ist hierbei abhängig von der Anregungsfrequenz und den Probeneigenschaften wie elektronischer Leitfähigkeit, ionischer Leitfähigkeit oder Übergangswiderständen an Grenzflächen und Dreiphasenpunkten. Eine detaillierte Analyse kann sehr viele und hilfreiche Erkenntnisse über ein System liefern, ist aber auch sehr komplex in der Auswertung. Abb. 3.6 zeigt schematisch die Darstellung eines idealen RC-Gliedes im Nyquist-Diagramm. Hierbei wird der negative Imaginärteil, $-Z_{img}$ oder $-Z''$, über dem Realteil, Z_{real} oder Z' , der Impedanz aufgetragen. Die verwendeten Frequenzbereiche liegen bei 1 mHz bis 1 MHz. Die Spannungsamplituden liegen im Bereich von 1-20 mV.

Bei sehr hohen Anregungsfrequenzen kann keine Systemantwort in Form von elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Die Phasenverschiebung θ , zwischen Spannungssignal und Stromantwort, ist in diesem Fall null und es werden nur die ohmschen Anteile des Systems abgebildet. In diesem Zustand befindet sich der Messpunkt am Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse auf der hochfrequenten Seite des Nyquist-Diagramms (bei kleinen Z_{real} Werten). Dieser Achsenabschnitt wird daher mit der Summe der ohmschen Verluste im untersuchten System gleichgesetzt.

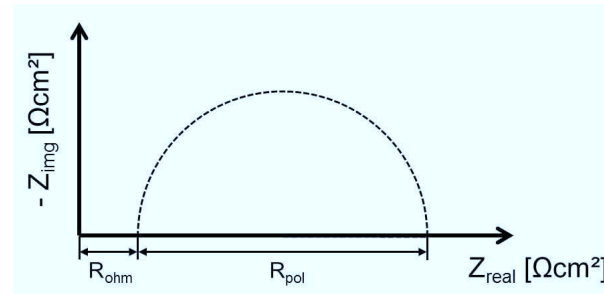


Abb. 3.6: Darstellung der Impedanz eines RC-Gliedes im Nyquist-Diagramm.

Ist die Anregungsfrequenz sehr klein, so ist ausreichend Zeit vorhanden damit das System seinen Gleichgewichtszustand erreichen kann. In diesem Fall sind in der Stromantwort neben den ohmschen Widerstandsanteilen auch alle Polarisationswiderstände enthalten. Der resultierende Messpunkt liegt am Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse auf der niederfrequenten Seite des Diagramms (hohe Z_{real} Werte) und gibt den Gesamtwiderstand des Systems an. Die Differenz der Werte zwischen ohmschem Anteil und Gesamtwiderstand wird als Summe der Polarisationswiderstände interpretiert.

Bei Überlagerung mehrerer Prozesse verändert sich das Erscheinungsbild des Nyquist-Plots. Bei genauer Kenntnis der ablaufenden Prozesse kann ein Ersatzschaltbild erstellt werden, das den Kurvenverlauf der EIS Messdaten wiedergibt. Hieraus können die Anteile der einzelnen Prozesse am Gesamtwiderstand ermittelt werden. Fehlinterpretationen sind in dieser Analysemethoden leicht möglich, da oftmals viele unterschiedliche Ersatzschaltbilder den Messdatenverlauf gut wiedergeben, ohne dass dies bedeutet, dass die getroffenen Annahmen korrekt sind. Daher wird in dieser Arbeit mit sehr vereinfachten Ansätzen gearbeitet und die Auswertung auf grundlegende Informationen, wie dem ohmschen Widerstandsanteil und der Gesamtpolarisation des Elektrode/Elektrolyt Verbunds beschränkt.

In der SOFC Forschung wird häufig eine vereinfachte Messanordnung verwendet, bei der im Wesentlichen nur die Eigenschaften der zu untersuchenden Elektrode hervortreten. Diese Messanordnung besteht aus einer symmetrischen Zelle mit beidseitig auf ein Elektrolytsubstrat gedruckten, gleichartigen Elektroden. Vorteil hiervon sind eine einfachere Versuchsdurchführung, da keine getrennten Gasräume benötigt werden, und eine einfachere Interpretation der Ergebnisse, da keine Überlagerung mit Effekten anderer Zellkomponenten auftritt. Wird EIS auf die gesamte Zelle angewendet, so ist die Auswertung anspruchsvoller, da hierbei kein symmetrischer Aufbau vorliegt und mehrere unterschiedliche Schichten das Ergebnis

beeinflussen. Zudem überlagern sich Effekte, die auf Anode bzw. Kathode zurückzuführen sind, was die Separation erschwert.

3.4.2. Zelltests

Elektrochemische Einzelzelltests wurden am IEK-9 der Forschungszentrum Jülich GmbH, bei Plansee SE sowie an der Kyushu Universität in Zusammenarbeit mit Nissan durchgeführt. Die Aufbauten der einzelnen Messplätze, sowie die eingestellten Messbedingungen werden im Folgenden erläutert.

IEK-9, Jülich

Die ersten Einzelzelltests im Rahmen dieser Arbeit wurden am IEK-9 in Jülich durchgeführt. Der verfügbare Messstand („MP16“) beinhaltete zwei Messplätze, welche parallel in einem Ofen beheizt wurden. Die hier getesteten Zellen wiesen Abmessungen von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ auf mit einer aktiven Kathodenfläche von $40 \times 40 \text{ mm}^2$, entsprechend 16 cm^2 .

Für die Messungen werden die Zellen in ein Keramikgehäuse eingesetzt, das die Gaszuleitung, Kontaktierung und Abdichtung sicherstellen soll. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus zeigt Abb. 3.7.

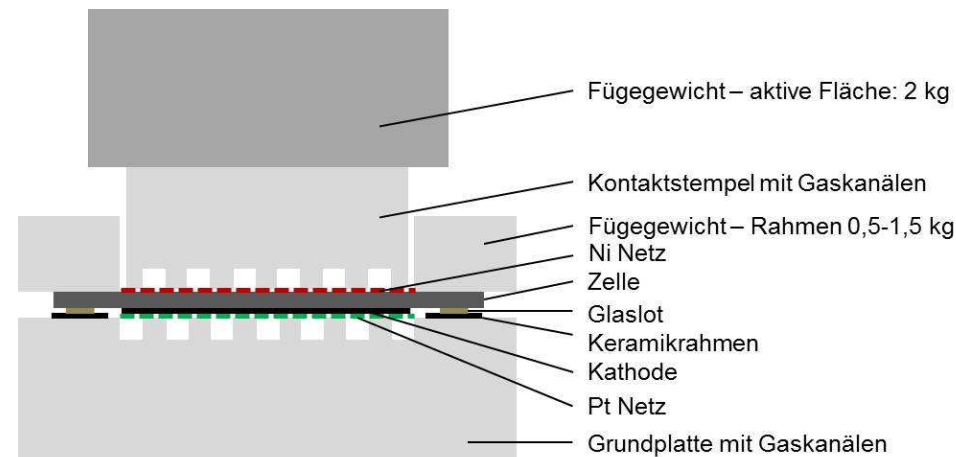


Abb. 3.7: Schemazeichnung des am IEK-9 verwendeten Messaufbaus.

Das Gehäuse besteht aus mehreren Teilen. Die Grundplatte enthält Gaskanäle und Anschlüsse für die Gaszufuhr. Ein Rahmen dient als Fügegewicht im äußeren Bereich der Zelle. In diesen Rahmen wird ein Stempel mit Gaskanälen gesetzt. Ein

weiteres, auf den Stempel platziertes Fügegewicht stellt die Kontaktierung der aktiven Fläche sicher.

Die Abdichtung der Zelle gegenüber dem Gehäuse und damit die Trennung der Gasräume wird mittels eines Glaslotes erreicht, das auf dünne Keramikrahmen aufgetragen wird. Zu Beginn der Arbeit wurde eine mittels Dispenser auf Al_2O_3 Rahmen applizierte Glaspaste verwendet. Abb. 3.8 zeigt eine $50 \times 50 \text{ mm}^2$ MSC und den Rahmen mit Glaslot.

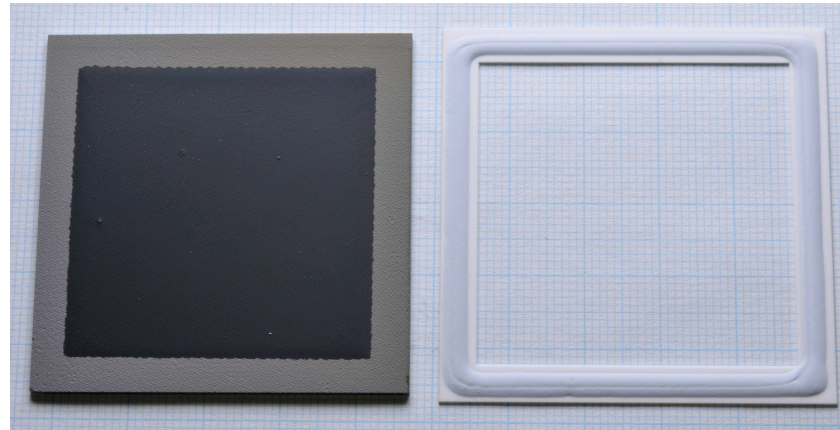


Abb. 3.8: $50 \times 50 \text{ mm}^2$ MSC & Rahmen mit Glaslot vor Zelltest.

Der dünne Keramikrahmen liegt plan auf der Bodenplatte des Gehäuses auf, was durch den Anpressdruck der Fügegewichte für eine gasdichte Abdichtung sorgen soll. Die Zelle wird mit der Kathode nach unten auf den Glaslotrahmen gelegt. Anschließend folgen Stempel und Fügegewichte. Das Glaslot erweicht während des Aufheizens zu Beginn einer Messung, kristallisiert während einer Haltezeit von 5-10 h bei 850°C und dichtet den kathodenseitigen Gasraum ab. Der Luftraum wird dabei im Wesentlichen auf die Gaskanäle unter der Kathode beschränkt. Der Brenngasraum ist offen, so dass um das Gehäuse eine reduzierende Atmosphäre besteht und keine weitere seitliche Abdichtung des (porösen) Substrates benötigt wird. Die Kontaktierung der Zelle erfolgt brenngasseitig über ein Ni Netz und luftseitig mittels eines Pt Netzes zwischen Gaskanälen und Zelle.

Zum Ende der Arbeit erfolgte ein Umstieg auf neu aufgebaute Messsysteme mit nur einem Messplatz pro Ofen und der Verwendung von etwas breiteren YSZ Rahmen mit Glaslotdichtungen, die am ZEA-1 über Siebdruck in der erforderlichen Geometrie bereitgestellt werden können. Zudem wird in dem neuen Aufbau mit je zwei Rahmen und Glasdichtungen gearbeitet. Der zweite Rahmen wird hierbei von oben auf die Zelle gelegt. Das Glas fließt beim Erweichen außen um die Zelle, verbindet so beide Rahmen und führt zu einer zuverlässigeren Abdichtung. An allen Messplätzen des

IEK-9 beträgt die maximale Stromstärke 40 A, d.h. Kennlinienmessungen können bis zu einer maximalen Stromdichte von 2,5 A/cm² durchgeführt werden.

In Tab. 3.2 wird der schrittweise Ablauf der Messungen mit den jeweils eingestellten Konditionen wiedergegeben. Die maximal zulässigen Heiz-/Kühlraten von 1 K/min sind durch die Messanordnung vorgegeben. Höhere Raten sind nicht möglich, da keramische Bauteile und Fügestellen bei schnellen Temperaturwechseln versagen können. Die Haltezeiten sind Sollwerte, die an MP16 variieren können, da die Zellmessungen manuell durchgeführt werden. An den neuen Messplätzen (MP1-4) kann ein Programm vorgegeben werden, so dass bei störungsfreiem Ablauf keine wesentliche Variation der Haltezeiten auftritt. Das aktuelle Jülicher Standardlot wurde am ZEA-1 in Jülich entwickelt und trägt die interne Bezeichnung „Glas87“. Dieses erweicht bei $T > 650\text{ °C}$ und kristallisiert während der Haltezeit bei 850 °C [135]. Anschließend besteht ein fester Verbund zwischen den gefügten Bauteilen.

Tab. 3.2: Ablauf der Einzelzellmessungen am IEK-9. Heiz-/Kühlraten jeweils 1 K/min.

Schritt	Haltezeit	T _{soll}	Anode	Kathode
spülen	30 min	RT	N ₂	-
Binderausbrand	1 h	350 °C	-	-
Fügung/ Kathodenaktivierung	5-10 h	850 °C	15 % H ₂ in N ₂	Luft
Kathodensinterung (optional)	3 h	950 °C	15 % H ₂ in N ₂	Luft
Anodenaktivierung/ „Reduktion“	ca. 30 min	850 °C	Schrittweise Erhöhung auf 100 % H ₂	Luft
Stabilisierung	1 h	850 °C	H ₂	Luft
Charakterisierung	1 h je Temperatur	850-650 °C	H ₂	Luft

Als optionaler Schritt im Messablauf wurde eine in situ Aktivierung der Kathode bei 950 °C über 3 h definiert. Diese erhöhte Aktivierungstemperatur soll die Sinteraktivität erhöhen und so zu einer zuverlässigeren Anbindung der Kathode führen. Damit kann ein Vergleich der Zelleistung nach Sinterung unter verschiedenen Atmosphären erfolgen, da die Gasräume bei der in situ Sinterung voneinander getrennt sind und die Aktivierung der Kathode somit unter Luft stattfindet. Aufgrund der im Vergleich zum Standardverfahren höheren Maximaltemperatur muss ein anderes Glaslot eingesetzt werden. Das ebenfalls am

ZE-1 entwickelte „Glas84“ weist ein ähnliches Erweichungs- und Kristallisationsverhalten auf, ist aber im Gegensatz zu Glas87 temperaturstabil bis 1000 °C. Diese Eigenschaft wurde für die Durchführung von Zelltests mit erhöhter in situ Aktivierungstemperatur genutzt. Der Ablauf ist bis 850 °C incl. Fügedauer identisch zu der Standardprozedur der Zellaktivierung. Anschließend wird auf 950 °C aufgeheizt. Die Sintertemperatur wird 3 Stunden gehalten. Nach Abkühlung auf 850 °C erfolgt die elektrochemische Charakterisierung.

Die Messbedingungen für Einzelzelltests am IEK-9 wurden zunächst analog zu einer vorherigen in Zusammenarbeit von PSE und dem IEK-1 durchgeführten Dissertation [57] gewählt, um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Als Brenngas wurde bei Raumtemperatur befeuchteter Wasserstoff verwendet, was in einem Wassergehalt von etwa 3 % resultiert. Als Oxidationsgas wurde Luft zugeführt. Die Flussraten wurden ebenfalls übernommen mit 533 ml/min H₂ und 667 ml/min Luft. Der Vergleich mit Gl. 10 und Gl. 13 und den in [57] erreichten maximalen Stromdichten von etwa 1,3 A/cm² ergibt sich unter diesen Bedingungen eine maximale Brenngas- bzw. Luftnutzung von 27 % und 52 %. Da eine deutliche Limitierung erwartet wird wenn die Luftnutzung über 50 % steigt, wurden für Messungen mit potentiell leistungsfähigerer LSC Kathode die in MP16 maximal möglichen Gasflüsse von jeweils 1000 ml/min Luft und H₂ verwendet.

Mit Wechsel auf die neuen Messplätze erfolgte eine weitere Erhöhung der zugeführten Luftmenge auf 2000 ml/min. Dies ist die höchste einstellbare Flussrate an diesen Messplätzen. Eine möglichst hohe Luftzufuhr sollte eingestellt werden, um sich den Bedingungen anzunähern, wie sie in den bei PSE durchgeführten Tests (s. folgendes Kapitel und Ergebnisteil 5.3) erarbeitet wurden. Eine Übersicht der an den Messplätzen am IEK-9 eingestellten Messbedingungen zeigt Tab. 3.3.

Tab. 3.3: Übersicht der zugeführten Brenngas- und Luftmenge bei Zelltests am IEK-9.

Messplatz	aktive Fläche [cm ²]	Befeuchtung H ₂ O in H ₂ [%]	Fluss absolut [ml/min]		Fluss relativ [ml/(min·cm ²)]	
			H ₂	Luft	H ₂	Luft
MP16	16	3	533	667	33	41
			1000	1000	63	63
MP1-4		-	1000	2000	63	125

Plansee SE

Bei PSE wurden Knopfzellen mit einem Durchmesser von 35 mm und 20 mm Ø Kathode (aktive Fläche: 3,14 cm²) gemessen. Eine Schemazeichnung des Messaufbaus und ein Foto einer Zelle im ungemessenen Zustand ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die Zelle liegt auf einem äußeren Al₂O₃ Rohr auf und wird mittels Glaslot, das als Paste aufgetragen wird und bei Erweichen um die Zelle fließt, gedichtet. Die Luft- und Brenngaszufuhr erfolgt in diesem Aufbau über Al₂O₃ Rohre, an dessen Enden poröse ZrO₂ Stempel befestigt sind, die die Kontaktnetze an die Zelle andrücken. Brenngasseitig wird ebenfalls ein Ni Netz verwendet, luftseitig ein Goldnetz. In den oberen ZrO₂ Stempel ist ein Thermoelement integriert, das der Aufzeichnung der tatsächlichen Zelltemperatur dient. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den anderen Messplätzen, bei denen sich das Thermoelement in der Nähe, jedoch nicht unmittelbar an der Zelle befindet. Der Luftraum ist offen zum Ofenvolumen, das verbrauchte Brenngas strömt zwischen dem inneren und dem stützenden äußeren Rohr zurück, so dass keine Vermischung der Betriebsgase stattfindet.

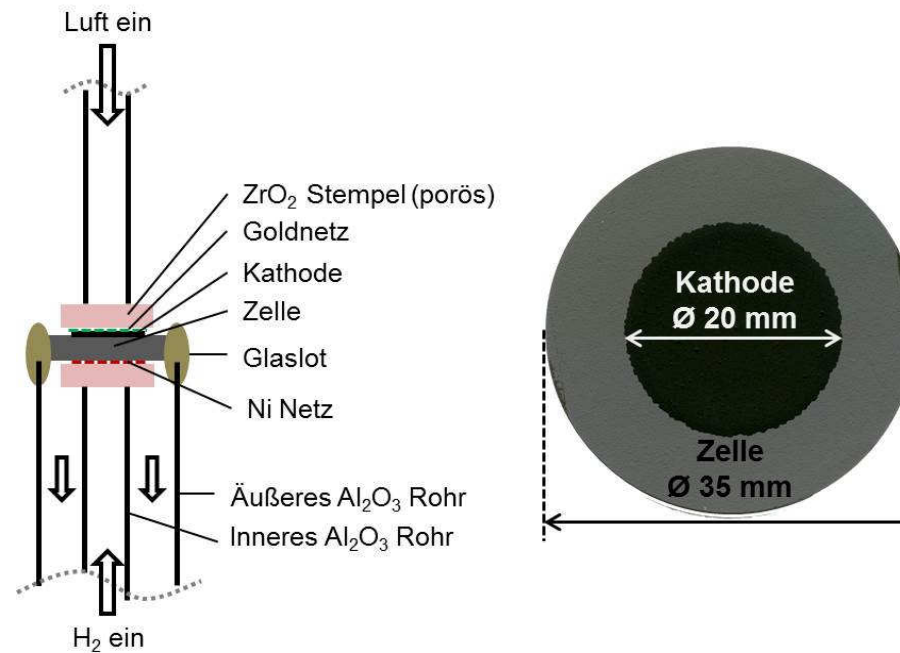


Abb. 3.9: Schemazeichnung des bei PSE verwendeten Messaufbaus und Beispielbild einer Knopfzelle vor der Messung.

Die systemseitig begrenzte maximale Stromstärke des PSE Aufbaus beträgt 5 A, entsprechend 1,6 A/cm². Der Messablauf erfolgt ähnlich wie in Tab. 3.2 für den Jülicher Messplatz beschrieben. Unterschiede sind die Dauer von 3 h für Fügung und Kathodenaktivierung und die maximale Temperatur von 850 °C. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt zwischen 800 und 650/600 °C.

Die Messungen bei PSE wurden mit verschiedenen Gasflusskombinationen durchgeführt. Dies ist zum einen durch die unterschiedlichen PSE intern verwendeten Flussraten begründet und andererseits durch das Bestreben Anoden- und Kathodeneinflüsse zu trennen. Als Brenngas wurde trockener Wasserstoff zugeführt, als Oxidationsgas Luft. Insgesamt wurden drei Sets von Gasströmen für die Tests verwendet, die in Tab. 3.4 dargestellt sind und im Folgenden kurz erläutert werden:

- 105 ml/min H₂ & 130 ml/min Luft
Diese Volumenströme entsprechen den in der Arbeit von V. Rojek-Wöckner [57] verwendeten Flussraten und stimmen damit – auf die aktive Fläche bezogen – mit den zu Anfang am IEK-9 genutzten Bedingungen überein.
- 200 ml/min H₂ & 200 ml/min Luft
Diese Volumenströme entsprechen, umgerechnet auf die aktive Fläche, den maximal möglichen Strömen des alten Messplatzes (MP16) am IEK-9.
- 200 ml/min H₂ & 600 ml/min Luft
Dies sind die höchsten einstellbaren Werte des PSE Messplatzes. Bezogen auf die maximal mögliche Stromdichte von 1,6 A/cm² ergibt sich eine maximale Brenngas- und Luftnutzung von 17 % bzw. 14 %.

Tab. 3.4: Übersicht der zugeführten Brenngas- und Luftmenge bei Zelltests bei PSE.

Messplatz	aktive Fläche [cm ²]	Befeuchtung H ₂ O in H ₂ [%]	Fluss absolut [ml/min]		Fluss relativ [ml/(min·cm ²)]	
			H ₂	Luft	H ₂	Luft
PSE	3,14	-	105	130	33	41
			200	200	63	63
			200	600	63	190

Kyushu Universität & Nissan

Die an der Kyushu Universität und bei Nissan verwendete Zellgeometrie sind Knopfzellen mit 29,5 mm Durchmesser und 9 mm Ø Kathode (aktive Fläche:

0,64 cm²). Der Messaufbau ist ähnlich zu dem bei PSE für Knopfzellen verwendeten Aufbau und wird daher nicht im Detail erläutert. Ein Unterschied ist die Verwendung von Pt Netzen zur Kontaktierung sowohl der Kathode als auch des Substrates. Alle in Kyushu gemessenen Zellen wurden unter zwei Betriebsbedingungen getestet, die standardmäßig an der Kyushu Universität bzw. bei Nissan verwendet werden. Diese sind in Tab. 3.5 dargestellt. In beiden Fällen werden der Anode 100 ml/min und der Kathode 200 ml/min Gas zugeführt. Die „Kyushu Bedingungen“ entsprechen mit bei Raumtemperatur befeuchtetem H₂ und Luft von den Gaszusammensetzungen denen am IEK-9. Bei Nissan wird teststandbedingt eine Brenngasmischung aus 78 % H₂, 16 % N₂ und 6 % H₂O verwendet. Diese Testdurchführung erfolgte um einerseits eine direkte Vergleichbarkeit zu den Nissan-internen Referenzen zu ermöglichen und andererseits um Einflüsse der abweichenden Brenngaszusammensetzung nachzuvollziehen. Die zugeführten Gasmengen sind hoch im Vergleich zu der aktiven Fläche der gemessenen Zellen, so dass selbst bei hohen Zelleistungen nur Luft- und Brenngasnutzungen von etwa 15 % vorlagen.

Zusätzlich zu der Kennlinienmessung besteht bei Nissan und an der Kyushu Universität die Möglichkeit während der Zelltests EIS Messungen durchzuführen. Diese geben zusätzliche Informationen zu den Verlustbeiträgen von ohmschem Widerstand R_{ohm} und Polarisationswiderstand R_{pol} und deren Temperaturabhängigkeit sowie zeitlicher Änderung. Somit kann beispielsweise erkannt werden, ob Degradationserscheinungen überwiegend auf Änderungen des ohmschen Widerstands R_{ohm} oder der Polarisationswiderstände der Elektroden R_{pol} zurückzuführen sind.

Tab. 3.5: Übersicht der zugeführten Brenngas- und Luftmenge bei Zelltests bei Nissan und an der Kyushu Universität.

Messplatz	aktive Fläche [cm ²]	Befeuchtung H ₂ O in H ₂ [%]	Fluss absolut [ml/min]		Fluss relativ [ml/(min·cm ²)]	
			H ₂	Luft	H ₂	Luft
Kyushu	0,64	3	100	200	157	314
Nissan		6	78 + 16 N ₂	200	123	314

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass alle vorgestellten Gasnutzungen theoretische Werte sind, da immer ein Teil des zugeführten Gases wieder ausgetragen wird, ohne die aktiven Zonen zu erreichen. Unterschiede zwischen den einzelnen Messplätzen sind hierbei unvermeidlich (Strömungsgeschwindigkeit, Anströmrichtung, etc.). Daher kann die Abhängigkeit der Leistung von der zugeführten Gasmenge unterschiedlich ausgeprägt sein, je nachdem an welchem Messplatz gearbeitet wird.

4. Ergebnisse & Diskussion – Teil 1:

Werkstoffeigenschaften und Prozessierung

In diesem Abschnitt werden die erarbeiteten Ergebnisse vorgestellt, die den Einfluss der Sinterbedingungen auf die Probenbeschaffenheit zeigen. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind hierbei die Sinter Temperatur und -atmosphäre, die Probenform – Pulverpresslinge oder Siebdruckschichten – und bei gedruckten Schichten das verwendete Substrat.

4.1. Ofencharakterisierung

Im Rahmen einer Ofencharakterisierung wurden die sich einstellenden Sauerstoffpartialdrücke bei Zufuhr unterschiedlicher Gase und der Einfluss des porösen ITM Substrats während einer thermischen Behandlung untersucht.

Die $p(\text{O}_2)$ Sollwerte bei Leermessungen des Ofens unter Ar oder Ar/H₂ sind durch die Spezifikation der Gasreinheit vorgegeben bzw. können näherungsweise berechnet werden. Für Ar(5.0) ergibt sich ein $p(\text{O}_2) < 2 \cdot 10^{-6}$ bar. Für Ar/2,9%H₂ ergibt sich bei 950 °C ein $p(\text{O}_2)$ von etwa 10^{-20} bar. Die Leermessung des in Kap. 3.1.2 beschriebenen Aufbaus ergab für Ar Werte im Bereich zwischen 10^{-6} und 10^{-5} bar. Dies kann als gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert betrachtet werden, da kleine Leckagen im Messaufbau den $p(\text{O}_2)$ im Bereich um 10^{-6} bar stark beeinflussen würden. Zudem wird eine Schwankung von einer Größenordnung um diesen Sollwert als vernachlässigbar für die vorliegenden Versuche betrachtet. Hintergrund dessen ist, dass Ar als Ausgangsatmosphäre verwendet wird, der $p(\text{O}_2)$ durch das vorhandene ITM Substrat bei der Sinterung von MSCs aber signifikant reduziert wird.

Bei der Messung während der thermischen Behandlung von MSCs unter Argon wurde ein Einfluss der Ofenbeladung und der Gasflussrate ermittelt. Einflussfaktoren seitens der Zellgeometrie kann einerseits die Gesamtgröße der Zellen sein. Eine möglicherweise größere Bedeutung hat jedoch die Substratfläche, die offen der Atmosphäre ausgesetzt ist. Da die Oberfläche der Zellen durch den Elektrolyt gasdicht ist, die Zellen während der Sinterung auf einer dichten Al₂O₃ Platte liegen und in allen Versuchen eine einheitliche Substratdicke verwendet wurde, ist die freie Substratoberfläche proportional zum Umfang der Zellen. Die in Abb. 4.1 dargestellte Substratseite einer Knopfzelle mit 35 mm Ø veranschaulicht diese Annahme. Nur im

äußersten Randbereich des Substrats ist eine Oxidation anhand der dunklen Verfärbung zu erkennen, während der Großteil der Fläche weiterhin metallisch erscheint.

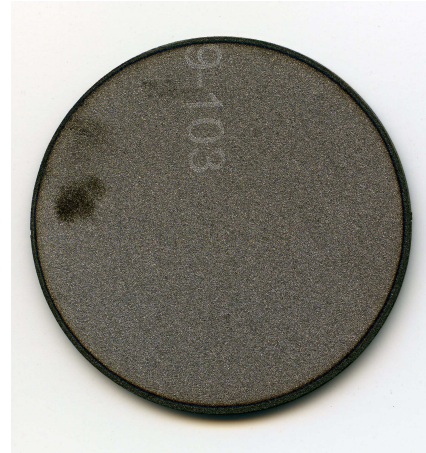


Abb. 4.1: Substratseite der Zelle DU_1309-103A_02-27 (Ø 35 mm) nach erfolgter ex situ Sinterung (Ar, 950 °C, 3 h).

Bei einem Ar-Fluss von 185 ml/min und einer Ofenbeladung mit MSCs einer Gesamtfläche von 120 cm² und freier Seitenlänge von 115 cm wurde ein minimaler $p(\text{O}_2)$ von 10^{-13} bar gemessen. Bei einer Fläche von 75 cm² und freier Seitenlänge von 60 cm wurden minimal 10^{-10} bar erreicht.

Wurde die maximale Flussrate von 840 ml/min eingestellt, so wurden $p(\text{O}_2)$ Werte zwischen 10^{-9} und 10^{-5} bar gemessen, die sich nicht eindeutig der Ofenbeladung zuordnen ließen.

Anhand der genannten Messwerte wurde für die ex situ Sinterung von MSCs eine Flussrate von 840 ml/min Ar festgelegt. Auch wurde die Anzahl an Zellen pro Sinterlauf auf maximal 3 Zellen á 50 x 50 mm² beschränkt. Beide Vorgaben sollen einer zu starken Reduzierung des $p(\text{O}_2)$ während der Sinterung entgegenwirken. Bei der Interpretation der Messwerte muss jedoch beachtet werden, dass der $p(\text{O}_2)$ lokal an der Probe signifikant niedriger sein kann als der am Ofenausgang gemessene Wert. Trotzdem geben die gemessenen Werte erste Anhaltspunkte, um die Phasenzersetzung der Kathoden während der ex situ Sinterung möglichst gering zu halten. Die stärkere Vermischung des Gasstroms bei hohen Flussraten kann die fehlende Abhängigkeit der Messwerte von der Ofenbeladung erklären.

4.2. Sintereigenschaften

Eine Sinterstudie zu Beginn der Arbeit bildete den Ausgangspunkt zur Ermittlung geeigneter Temperaturen und Atmosphären für die Sinterung von LSCF Kathoden. Hierzu wurden Sinterkurven von LSCF Pulverpresslingen unter Luft ($p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ bar}$), Argon ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-6} \text{ bar}$) und Ar/H_2 ($p(\text{O}_2) \approx 10^{-20} \text{ bar}$) bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1100 °C aufgenommen. LSC wurde aufgrund der geringeren thermochemischen Stabilität nur unter Luft und Argon untersucht.

4.2.1. LSCF

Sinterverhalten an Luft

Abb. 4.2 zeigt die Sinterschrumpfung von LSCF an Luft bei Sinterung über 5 h bei Temperaturen zwischen 850 und 1040 °C . Der Beginn einer deutlichen Schwindung (wenn die Sinterschwindung die thermische Dehnung überwiegt) ist übereinstimmend bei etwa 700 °C erkennbar. Die neben der thermischen Dehnung auftretende chemische Dehnung erschwert die Bestimmung eines TAK aus den Messkurven. Aus diesem Grund wurde keine Kompensation der thermischen Dehnung in den Diagrammen vorgenommen, sondern es wurden die unbearbeiteten Messdaten inklusive der thermischen Dehnung während der Aufheizphase geplottet. Die Kurven bei 850 und 900 °C zeigen einen nahezu identischen Verlauf mit nur wenig zunehmender Schwindung bei den höheren Temperaturen. Ab 950 °C ist ein deutlicher Anstieg der Sinteraktivität mit der Temperatur zu erkennen. Hiermit lässt sich eine sehr schwache Versinterung der Kathodenpartikel mit wenig ausgeprägter Sinterhalsbildung bei $T \leq 900 \text{ °C}$ annehmen.

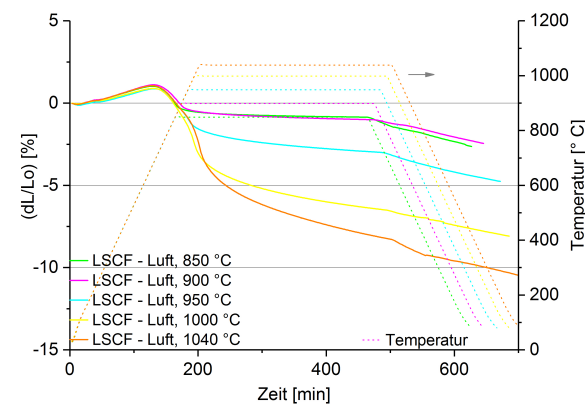


Abb. 4.2: Sinterschrumpfung von LSCF an Luft, ermittelt über Dilatometrie.

Sinterverhalten unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken

Das Sinterverhalten in Argon Atmosphäre unter moderat niedrigem $p(\text{O}_2)$ von etwa 10^{-6} bar und der Vergleich der Dilatometermessungen zur Versuchsdurchführung an Luft ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Temperatur an der die Sinterschrumpfung einsetzt zeigt sich unbeeinflusst von der Sinteratmosphäre. Der Kurvenverlauf stimmt für beide Atmosphären bis zu einer Temperatur von etwa 900 °C überein. Erst bei $T \geq 900$ °C lässt sich ein Einfluss des abgesenkten Sauerstoffgehalts erkennen, in der Form dass die Sinteraktivität unter Argon größer ist als an Luft. Mit steigender Temperatur verstärkt sich dieser Effekt.

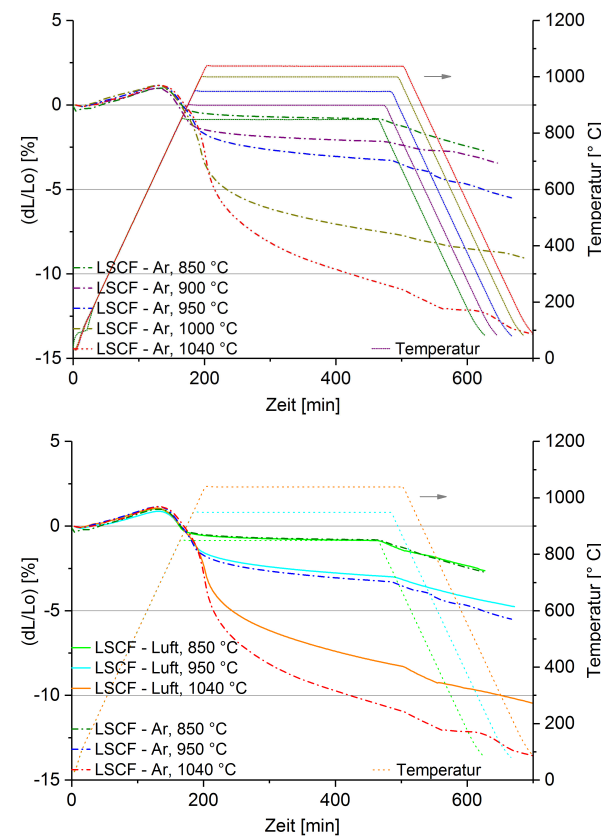


Abb. 4.3: Sinterschrumpfung von LSCF unter Argon (oben) und Vergleich mit Sinterung an Luft (unten), ermittelt über Dilatometrie.

Mit weiterer Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks durch Verwendung von Ar/H_2 , hin zu einer deutlich reduzierenden Atmosphäre mit $p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ bar, steigt zunächst die Sinteraktivität bei niedriger Temperatur und der Sinterbeginn verschiebt sich zu

einer etwas niedrigeren Temperatur, wie Abb. 4.4 zu entnehmen ist. Mit steigender Sinter Temperatur zu $T > 1000\text{ °C}$ kehrt sich dieser Trend um und bei 1100 °C ist die erreichte Sinterschwindung deutlich geringer als bei Sinterung unter Luft oder Argon.

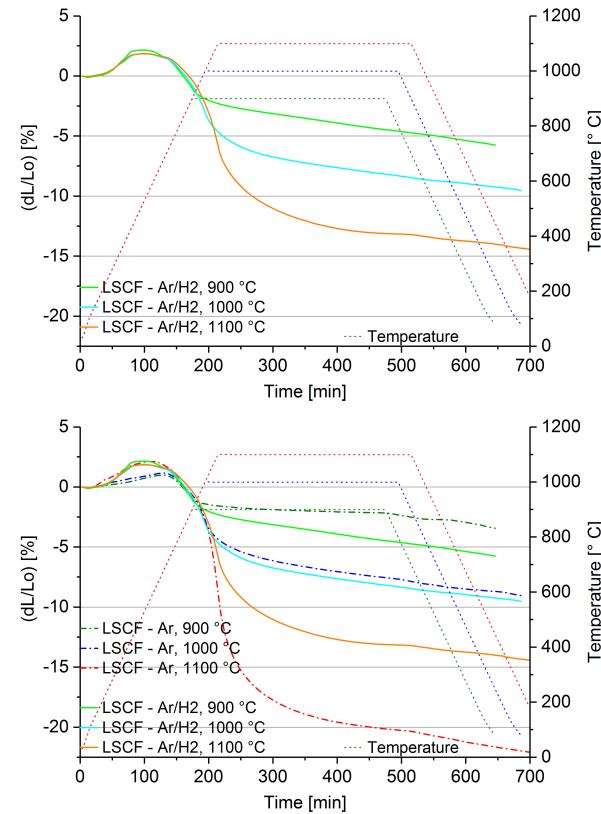


Abb. 4.4: Sinterschrumpfung von LSCF unter Ar/H_2 (oben) und Vergleich mit Sinterung unter Argon (unten), ermittelt über Dilatometrie.

Die unterschiedlichen Sinteraktivitäten bei Sinterung in verschiedenen Atmosphären lassen sich anhand der Materialeigenschaften wie der Defektchemie der betrachteten Perowskite erklären. Mit steigender Temperatur werden vermehrt Sauerstoffleerstellen gebildet. Dies verstärkt sich bei einer thermischen Behandlung in Atmosphären mit abgesenktem $p(\text{O}_2)$. Da eine Sauerstoffleerstelle formell positiv geladen ist muss ein Ladungsausgleich im Material stattfinden. Dies erfolgt über die Reduktion der B-Platz Kationen. Der Valenzwechsel der Kationen führt zu einer stärkeren elektronischen Abstoßung und damit einem größeren Ionenradius. Hierdurch wird das Kristallgitter aufgeweitet und es kommt zu dem Effekt der chemischen Dehnung. Gleichzeitig führen die größeren Gitterabstände zu einer höheren Mobilität der Sauerstoffionen als auch der Kationen. Aus den

beschleunigten Diffusionsprozessen resultieren eine höhere Sauerstoffionenleitfähigkeit und eine höhere Sinteraktivität. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Baumann et al. an BSCF [75] und von Esposito et al. an GDC [136, 137] beobachtet.

Cobaltoxid als Sinterhilfsmittel

Die Wirksamkeit von Co_3O_4 als Sinterhilfsmittel wurde angelehnt an [123] (s. Kap. 3.1.1) untersucht. Das erhaltene Pulver wurde zu Tabletten gepresst, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben. Wie aus Abb. 4.5 a) ersichtlich ist führt dieser Ansatz nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Sinteraktivität. Der Sinterbeginn scheint sogar später einzusetzen. Durch eine etwas höhere Sinterrate kann schließlich eine geringfügig größere Sinterschwindung erreicht werden. Erklären ließe sich dieses Verhalten anhand der Art der Zugabe des Sinteradditivs. Im idealen Fall bildet sich durch die Zugabe in flüssiger Form vor der Trocknung des Pulvers ein sehr dünner Film des Additivs um die LSCF Partikel. Im Falle der genannten Referenz [123] führt dies dazu, dass das Sinterhilfsmittel seine volle Wirkung entfalten kann und den Materialtransport zwischen den GDC Partikeln durch Flüssigphasensintern beschleunigt. Für LSCF scheint es jedoch einen geringeren Effekt auf den Materialtransport zu haben. Der spätere Sinterbeginn könnte darauf zurückzuführen sein, dass die LSCF Partikel bei Temperaturen deutlich unter 900 °C (Schmelzpunkt von Co_3O_4) voneinander separiert sind und so die sonst bei etwa 700 °C einsetzenden Sintervorgänge unterbunden werden. Abb. 4.5 b) zeigt den Sinterverlauf unter Argon. Es zeigt sich, dass Argon einen deutlich stärker ausgeprägten Effekt hat als das als Sinterhilfsmittel zugegebene Co_3O_4 . So wird eine etwas stärkere Schwindung erreicht als bei Sinterung von reinem LSCF unter Ar. Die Unterschiede sind jedoch nicht sehr groß, so dass keine wesentliche Verbesserung im Hinblick auf die resultierende Schichthaftung von Kathoden erwartet wird.

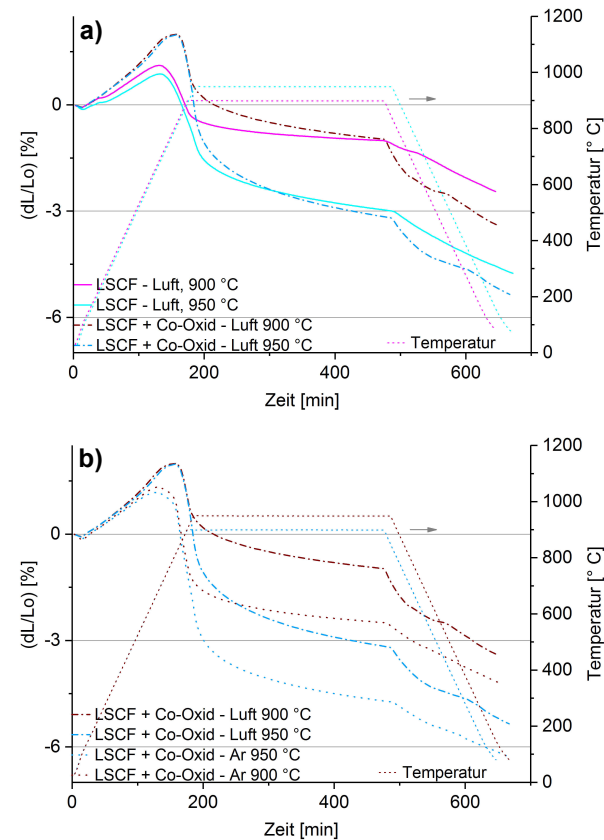


Abb. 4.5: Sinterschrumpfung von LSCF mit Zugabe von Co_3O_4 . Oben: Vergleich mit reinem LSCF; unten: LSCF mit Co_3O_4 unter Luft und Argon

Einfluss der Partikelgröße

Die Verwendung des auf etwa $0,3\text{ }\mu\text{m}$ gemahlene LSCF Pulvers offenbarte eine wesentliche Steigerung der Sinteraktivität durch die Verringerung der Partikelgröße, wie Abb. 4.6 zu entnehmen ist. Eine Sinterung bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ führt bei Verwendung des feineren Pulvers zu einer stärkeren Schwindung als für das Standardpulver bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird. Die Sinterschwindung der Presslinge des feinen Pulvers bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht mit etwa 11 % (nach Abkühlung) der des gröberen Pulvers bei $1040\text{ }^\circ\text{C}$. Durch Verwendung einer Argon Atmosphäre kann nur eine geringfügige weitere Erhöhung der Sinteraktivität erreicht werden. Anhand dieser Ergebnisse kann auf eine stärkere Versinterung und damit einen festeren Verbund der Kathodenpartikel bei einer gegebenen Sinter Temperatur geschlossen werden. Dies gilt für Pulverpresslinge. Es bleibt jedoch offen, wie sich diese deutlich erhöhte Sinteraktivität auf eine siebgedruckte Kathodenschicht auf einem nicht schwindenden

Substrat auswirkt. Damit eine hohe mechanische Stabilität einer solchen Schicht erreicht wird, muss auch die Anbindung an die DBL wesentlich verbessert werden. Wenn dies nicht der Fall ist, können höhere Scherkräfte an der Grenzfläche durch die verstärkte Sinterschwindung Probleme bezüglich der Haftung hervorrufen. Die Bewertung der Anwendbarkeit auf die Realstruktur muss daher durch Übertragung auf siebgedruckte Kathodenschichten erfolgen.

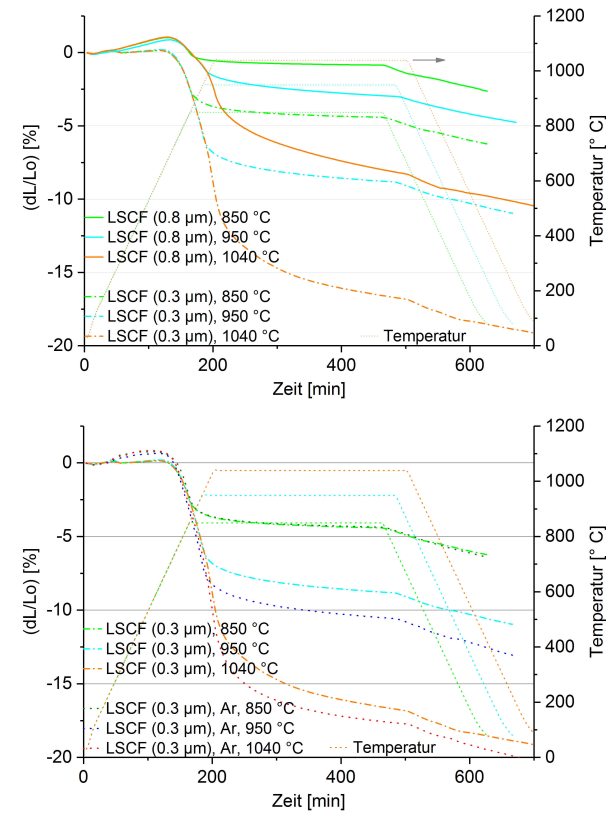


Abb. 4.6: Sinterschrumpung von feinem (0,3 μm) LSCF Pulver im Vergleich zu Standardpulver (oben) und bei Sinterung unter Argon (unten)

4.2.2. LSC

Sinterverhalten an Luft

In Abb. 4.7 sind die Dilatometerkurven der Sinterung von LSC an Luft und der Vergleich zur Sinterung von LSCF dargestellt. Es zeigt sich ein Sinterbeginn in einem ähnlichen Temperaturbereich und eine geringfügig höhere Sinteraktivität bei $T > 850\text{ °C}$.

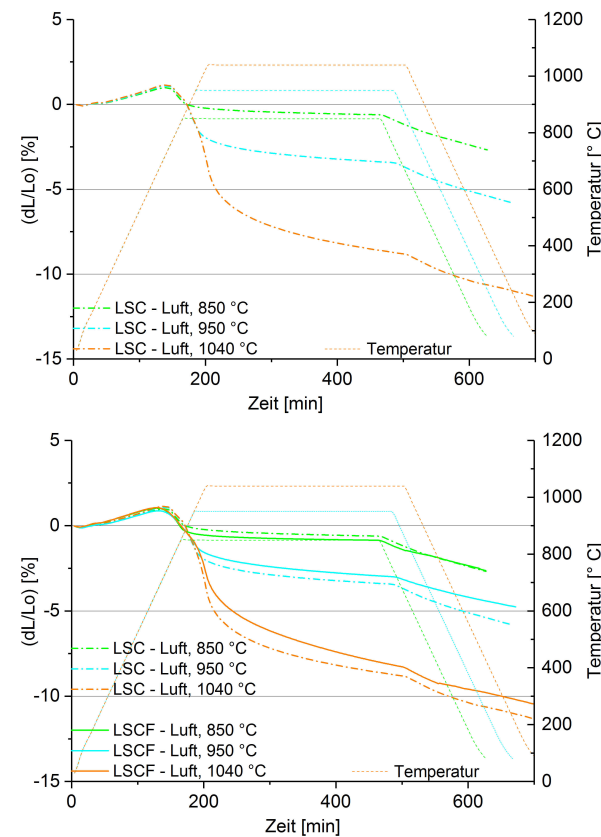


Abb. 4.7: Sinterschrumpfung von LSC an Luft (oben) und Vergleich mit LSCF (unten), ermittelt über Dilatometrie

Das ähnliche Sinterverhalten deutet darauf hin, dass auch für LSC eine höhere Sintertemperatur von Vorteil sein kann. Im Gegensatz dazu wurde in den bisherigen Arbeiten am IEK-1 meist eine sehr niedrige Sintertemperatur gewählt, da Bedenken bzgl. der TAK Differenzen bestanden. Die beobachteten Delaminationserscheinungen [138] können jedoch genauso von einer unzureichenden Anbindung an den Elektrolyten herrühren, wie von thermischer Fehldehnung.

Sinterverhalten unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken

Die Sinterung unter Argon führt für LSC, genauso wie es bei LSCF beobachtet wurde, zu einer Erhöhung der Sinteraktivität, wie Abb. 4.8 zu entnehmen ist. Dabei ist der Effekt etwas stärker ausgeprägt als bei der Sinterung von LSCF. Dies entspricht den Erwartungen, da bekannt ist, dass in LSC leichter Sauerstoffleerstellen entstehen, womit eine höhere katalytische Aktivität zur Reduktion von O_2 Molekülen aber auch eine geringere thermochemische Stabilität einhergeht.

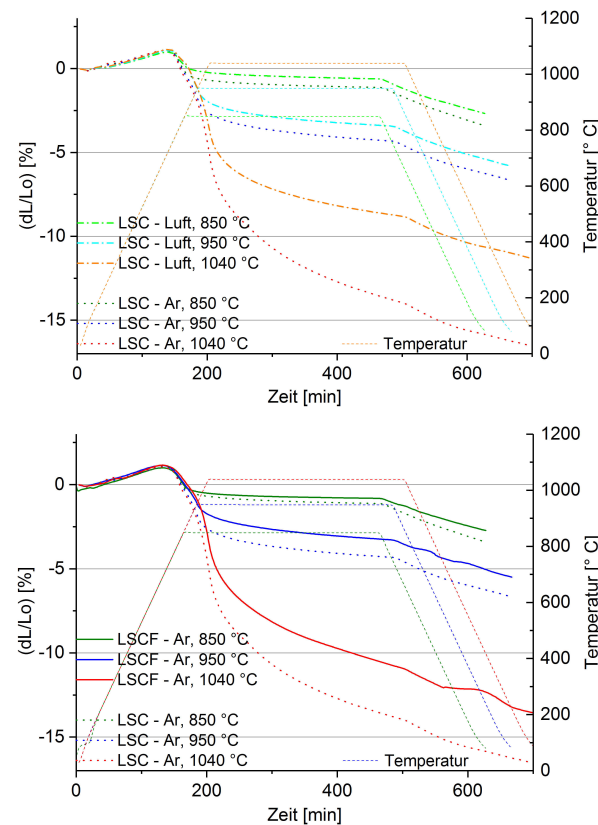


Abb. 4.8: Sinterschrumpfung von LSC an Luft und unter Argon (oben) und Sinterschrumpfung unter Argon im Vergleich zu LSCF (unten), ermittelt über Dilatometrie

4.2.3. $(\text{La,Sr})(\text{Co,Cu,Fe})\text{O}_{3-\delta}$

$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ wurde als potentiell vorteilhafter Kathodenwerkstoff für die in situ Aktivierung betrachtet. Daher wurde der Temperaturbereich zur Untersuchung dieses Materials auf 850-950 °C beschränkt. Die Sinterkurvenverläufe, mit Vergleich zu LSCF, sind in Abb. 4.9 dargestellt. Wie schon für LSCF und LSC ist bei 850 °C nur eine geringe Sinteraktivität zu beobachten. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur steigt die Sinteraktivität jedoch deutlich stärker an als bei den Cu-freien Werkstoffen. Bei 950 °C beträgt die Sinterschwindung etwa 17 % und ist damit sogar höher als für LSC und LSCF bei 1040 °C.

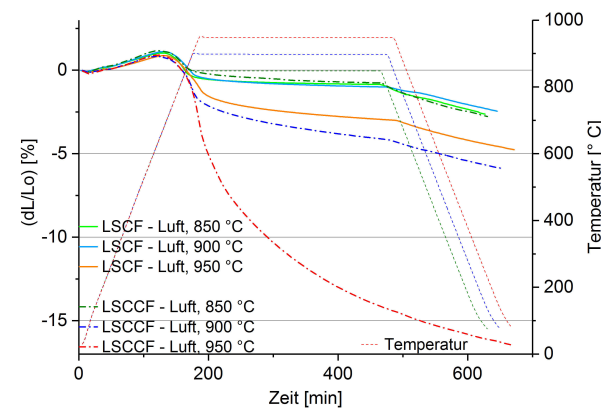


Abb. 4.9: Sinterschrumpfung von $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ im Vergleich zu LSCF, ermittelt über Dilatometrie.

4.3. Zersetzung und Rekombination der Kathodenwerkstoffe

4.3.1. LSCF

Die Phasenstabilität und die Reversibilität auftretender Phasenumwandlungen wurden über XRD nach der Durchführung thermischer Behandlungen untersucht. Neben den Messungen bei Raumtemperatur wurden auch einige gezielte in situ Messungen mittels HT-XRD durchgeführt. Da zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung keine zusätzliche Gasversorgung bestand, wurden alle Messungen an Luft durchgeführt. Entsprechende thermische Vorbehandlungen unter reduzierenden Atmosphären wurden zuvor in geeigneten Öfen vollzogen.

Wie in Kap. 2.4.3 beschrieben, wird in der Literatur eine vollständige Reversibilität zwischen der Zersetzung von LSCF Strukturen während einer thermischen Behandlung unter niedrigen $p(\text{O}_2)$ und der Reoxidation bei erneuter Auslagerung an Luft bei 800-1000 °C angegeben. Dies beschreibt die reinen Materialeigenschaften, ohne auf eine bestimmte Anwendung und deren Anforderungen einzugehen. Im Hinblick auf die Anwendung als MSC Kathode müssen die Umwandlungsvorgänge und deren Auswirkungen für eine poröse, siebgedruckte, auf dem Elektrolyten haftende Schicht betrachtet werden. Es ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Wie verlaufen die Phasenumwandlungen für Kathodenschichten?
- Wie stark ist die Zersetzung in Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$ und Temperatur?
- Welchen Einfluss hat das ITM Substrat auf die Sinteratmosphäre und damit auf die Zersetzung?
- Welche Temperatur und Dauer wird für eine Reoxidation benötigt?
- Zeigen die Phasenumwandlungen einen Einfluss auf die Schichtstabilität?

Zur Untersuchung des realen Anwendungsfalls wurden die XRD Analysen an Siebdruckschichten durchgeführt. Diese wurden nach dem standardisierten Siebdruckprozess auf Elektrolytfolien oder MSCs gedruckt. Die lateralen Abmessungen betrugen hierbei zwischen 9 mm und 40 mm.

Die Analyse einer auf Elektrolytsubstrat gedruckten und bei 950 °C für 3 h unter Argon gesinterten LSCF Schicht offenbarte eine beginnende Zersetzung des Kathodenmaterials. Neben der ursprünglichen ABO_3 Perowskitstruktur wurde eine tetragonale AB_2O_4 Struktur ermittelt (Abb. 4.10, unten). Diese entsteht durch vermehrten Sauerstoffabbau aus dem Perowskitgitter und einer damit induzierten Umordnung der Kristallstruktur zu einer Abfolge von abwechselnden Kristallebenen mit Perowskitstruktur und Steinsalzstruktur. [117] Derartige Strukturen gehören zu den sog. Ruddlesden-Popper Phasen. Die vorliegende Struktur mit jeweils einer Perowskit-Ebene zwischen zwei Ebenen mit NaCl-Struktur stellt die Variante mit $n = 1$ dar. Weitere Ruddlesden-Popper Strukturvarianten weisen zwei ($n = 2$) oder drei Perowskit-Ebenen ($n = 3$) zwischen den NaCl-Ebenen auf. [139]

Die Reoxidationsbehandlung wurde bei 800 °C für 3 h an Luft durchgeführt. Dies entspricht der unteren Grenze des Temperaturbereichs, der in der Literatur für das Einsetzen der Reoxidation angegeben wird. Des Weiteren ist dies auch eine Temperatur, die realistisch für den Betrieb einer MSC angenommen werden kann. In gängigen MSC Konzepten werden maximale Temperaturen von 800-850 °C erreicht, so dass die übrigen Systemkomponenten auch auf diese Temperaturen ausgelegt werden. Zudem werden hohe Temperaturen von > 1000 °C als potentiell kritisch für die Stabilität des PVD Elektrolyten und der Anodenmikrostruktur angesehen und

sollten daher vermieden werden. Die XRD Analyse nach der Reoxidation bei 800 °C bestätigte die reversible Rückumwandlung in die LSCF Perowskitstruktur (Abb. 4.10, oben).

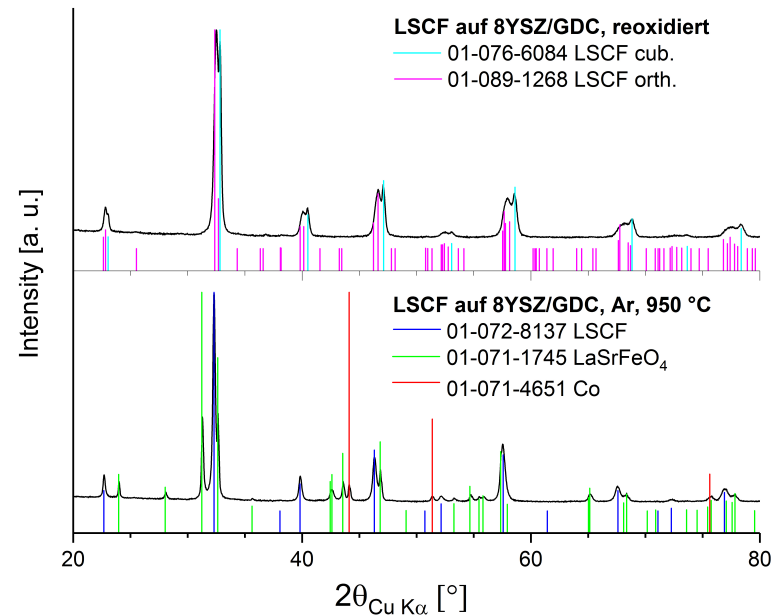


Abb. 4.10: XRD Analyse – LSCF Siebdruckschicht auf Elektrolytsubstrat nach Sinterung unter Argon bei 950 °C und nach Reoxidation bei 800 °C an Luft.

Der Einfluss des porösen Substrats auf die Sinteratmosphäre und damit auf die Phasenausbildung der Kathodenmaterialien wurde durch Sintern von Kathodenschichten auf MSCs unter Argon untersucht. Die Sinterung erfolgte ebenfalls für 3 h bei 950 °C. Es zeigte sich ein deutlicher Effekt durch die Anwesenheit des Metallsubstrats. Die Zersetzung war wesentlich stärker ausgeprägt wie Abb. 4.11 zeigt. Als Hauptphase kann LaSrFeO₄ identifiziert werden. La₂O₃ tritt als weitere Nebenphase auf, was auf eine starke Zersetzung hindeutet. Auch für diese Proben konnte eine vollständig reversible Ausbildung von LSCF Perowskitstrukturen durch Auslagerung bei 800 °C für 3 h an Luft erreicht werden. das Diffraktogramm zeigt Spuren von LaSrFeO₄ in Form von schwach ausgeprägten Peaks. Es wird angenommen, dass diese über eine längere Haltezeit verschwinden. NiO kann in diesem Fall nachgewiesen werden, da die vollständige Zelle an Luft aufgeheizt wurde und demnach Ni aus der Anode oxidiert wurde. Peaks der Substratwerkstoffe YSZ und GDC sind sichtbar, da der Messbereich größer als die laterale Abmessung der Kathode (10 mm) ist.

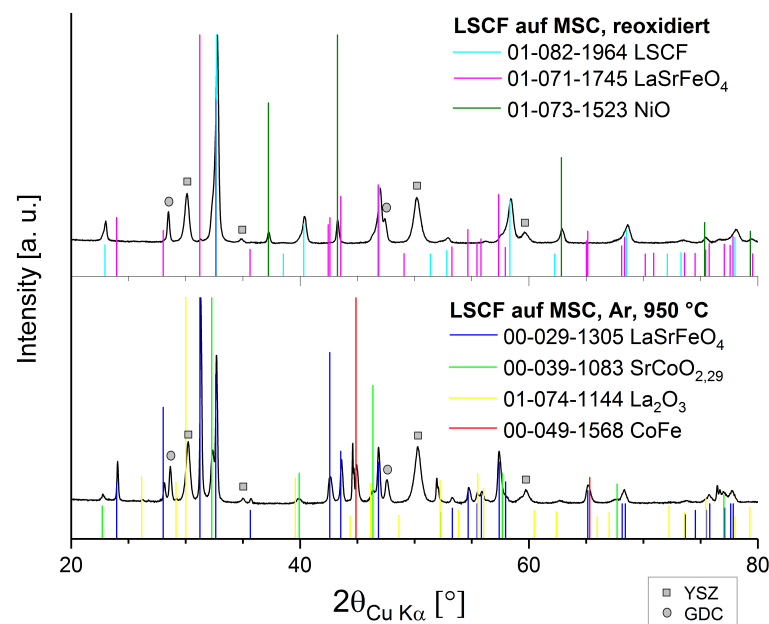


Abb. 4.11: XRD Analyse - LSCF Kathode auf MSC nach Sinterung unter Argon und nach Reoxidation

Eine detailliertere Analyse des Reoxidationsverhaltens von LSCF wurde mittels HT-XRD durchgeführt. Hierzu wurden 8YSZ Elektrolytfolien mit PVD CGO Barriere und siebgedruckter Kathode ($\varnothing$ 10 mm) bei 950 °C unter Ar/H₂ gesintert und direkt anschließend in die HT-XRD Anlage überführt. Nach einer Messung bei Raumtemperatur zur Analyse des Ausgangszustandes wurde die Messkammer mit 3 K/min aufgeheizt und die Hochtemperaturmessungen bei 500 °C und in 50 K Schritten zwischen 600 und 850 °C durchgeführt. Hierbei wurden bei jeder Temperatur 3 Scans von je 20 min über die isotherme Haltezeit von 1 h durchgeführt. Bei 850 °C wurde die Messdauer auf drei Mal 1 h ausgedehnt. Mittels der einzelnen Scans bei einer gegebenen Temperatur kann beobachtet werden ob zeitliche Veränderungen auftreten. Sofern dies nicht der Fall ist, können die Intensitäten der drei Scans aufsummiert und als eine Messung mit entsprechend höherer Intensität dargestellt werden.

Die sich ändernde Phasenzusammensetzung der Probe mit steigender Temperatur kann Abb. 4.12 entnommen werden. Die wesentlichen sichtbaren Veränderungen vollziehen sich bei Erreichen der Temperaturen von 700, 750 und 800 °C. Hier Verschwinden die Reflexe von La₂O₃ und LaSrFeO₄.

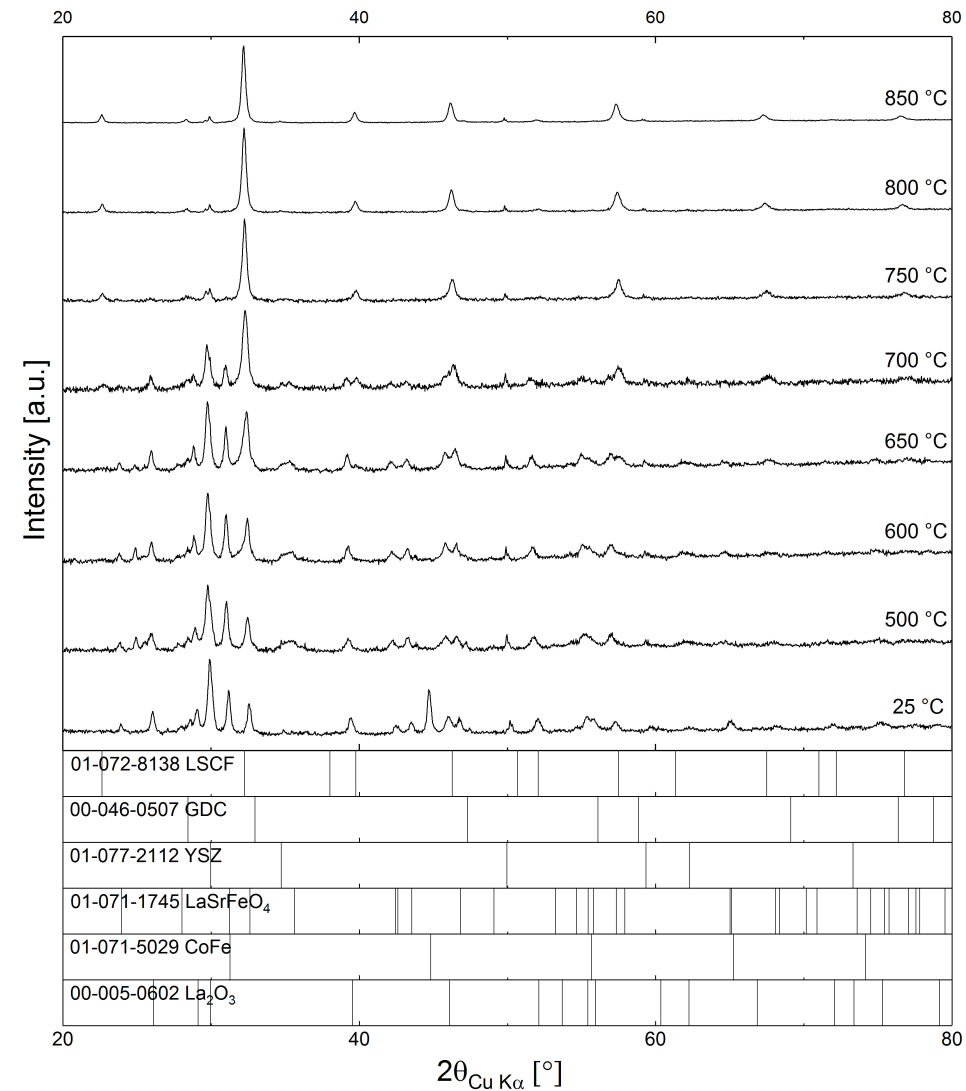


Abb. 4.12: HT-XRD – in situ Beobachtung der Reoxidation einer LSCF Siebdruckschicht nach Sinterung unter Ar/H₂. © The Electrochemical Society, Inc. (2017). All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in [90]

Nur bei 700 und 750 °C konnte eine Veränderung der gemessenen Reflexintensitäten über die isotherme Haltezeit ermittelt werden. Entsprechend wurden bei allen anderen Temperaturen die Intensitäten der drei Messungen aufaddiert und als ein Diffraktogramm dargestellt. Bei 800 und 850 °C können nur

noch Reflexe der LSCF Perowskitstruktur und der Substratwerkstoffe 8YSZ und CGO ermittelt werden. Die Reflexe der Substratwerkstoffe treten auf, da der Messbereich größer ist als die laterale Ausdehnung ($\varnothing$ 10 mm) der gedruckten LSCF Schicht.

Abb. 4.13 zeigt die während der 60 min Haltezeit bei 700 °C aufgenommenen Diffraktogramme. Während der Haltezeit nimmt die Intensität der der Perowskitphase zuzuordnenden Peaks leicht zu, während die der beiden Fremdphasen zurückgeht. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 750 °C und der anschließenden Haltezeit kann eine weitere Abnahme der Reflexintensität von La_2O_3 und LaSrFeO_4 beobachtet werden, wie Abb. 4.14 zu entnehmen ist. Bei 800 °C sind, wie zuvor erwähnt, keine Fremdphasen mehr nachweisbar (Abb. 4.12).

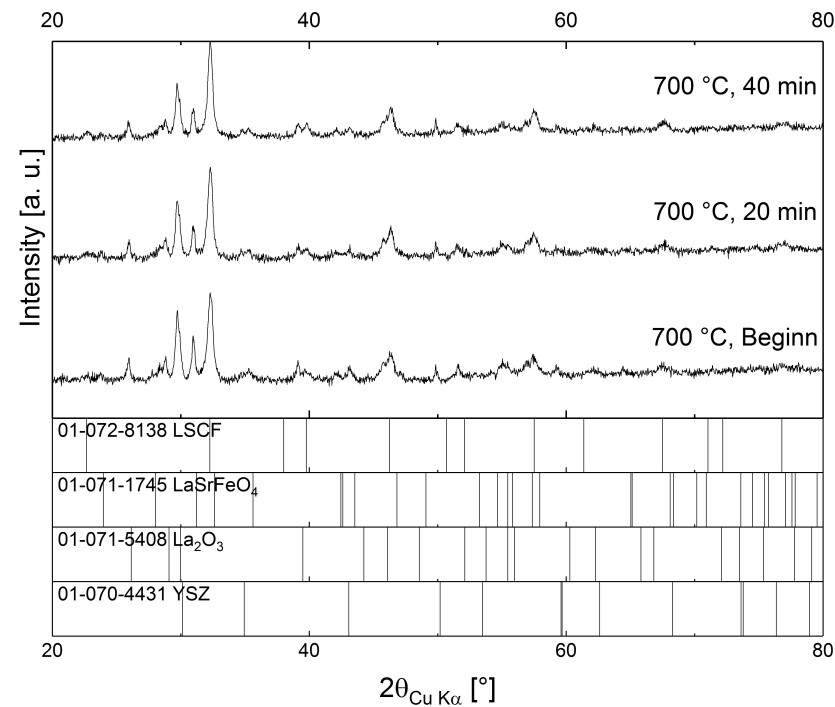


Abb. 4.13: HT-XRD in-situ Beobachtung der Re-Oxidation einer siebgedruckten LSCF Kathodenschicht an Luft nach Sinterung bei 950 °C unter $\text{Ar}/2,9\%\text{H}_2$ – Verlauf bei 700 °C dokumentiert anhand dreier Messungen über je 20 min.

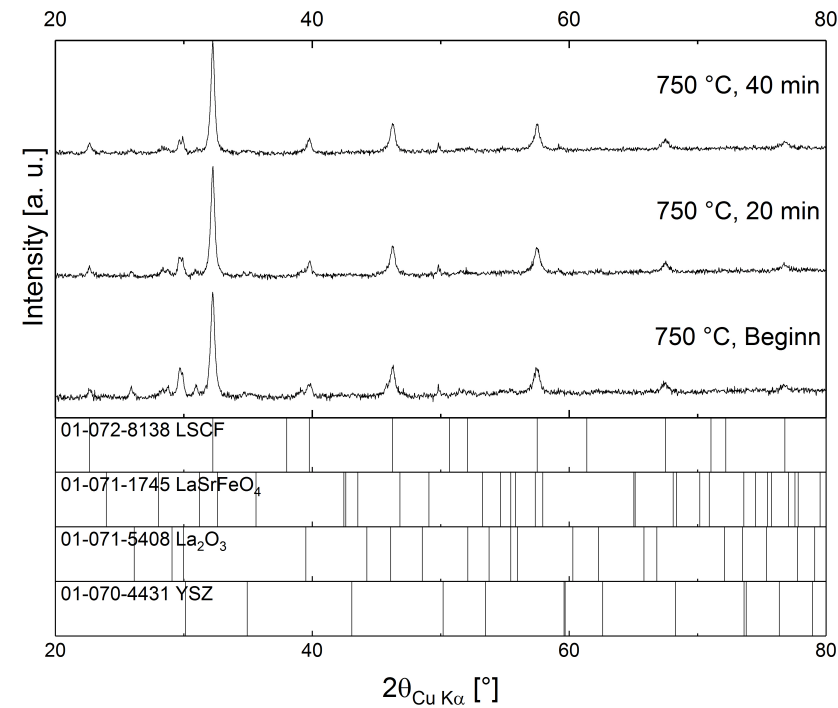


Abb. 4.14: HT-XRD in-situ Beobachtung der Re-Oxidation einer siebgedruckten LSCF Kathodenschicht an Luft nach Sinterung bei 950 °C unter Ar/2,9%H₂ – Verlauf bei 750 °C dokumentiert anhand dreier Messungen über je 20 min.

Zur genaueren Analyse, welche Temperatur und Haltezeit für die Reoxidation benötigt wird, wurde eine weitere HT-XRD Messung durchgeführt. Anhand der ersten Messung kann festgehalten werden, dass eine wesentliche Abnahme der La₂O₃ Reflexintensität ab einer Temperatur von 700 °C stattfindet. Daher wurde für die zweite Messung 700 °C als erste erhöhte Messtemperatur gewählt und die Haltezeit auf 15 h ausgedehnt. Anschließend wurde weiter auf 750 °C aufgeheizt und weitere 3 h gehalten. Über die isothermen Haltezeiten wurden kontinuierlich Messungen von je 30 min Dauer durchgeführt. Abb. 4.15 zeigt, dass die La₂O₃ Reflexe über die Haltezeit bei 700 °C vollständig verschwinden. Es verbleibt eine Zusammensetzung mit ABO₃ als Hauptphase und Spuren einer AB₂O₄ Struktur (in der vorliegenden Auftragung sind die AB₂O₄ Peaks kaum auszumachen und schwächer ausgeprägt als die YSZ Peaks des Substrats). Die vollständige Rückumwandlung zu einer Perowskitstruktur wird während der Haltezeit bei 750 °C erreicht.

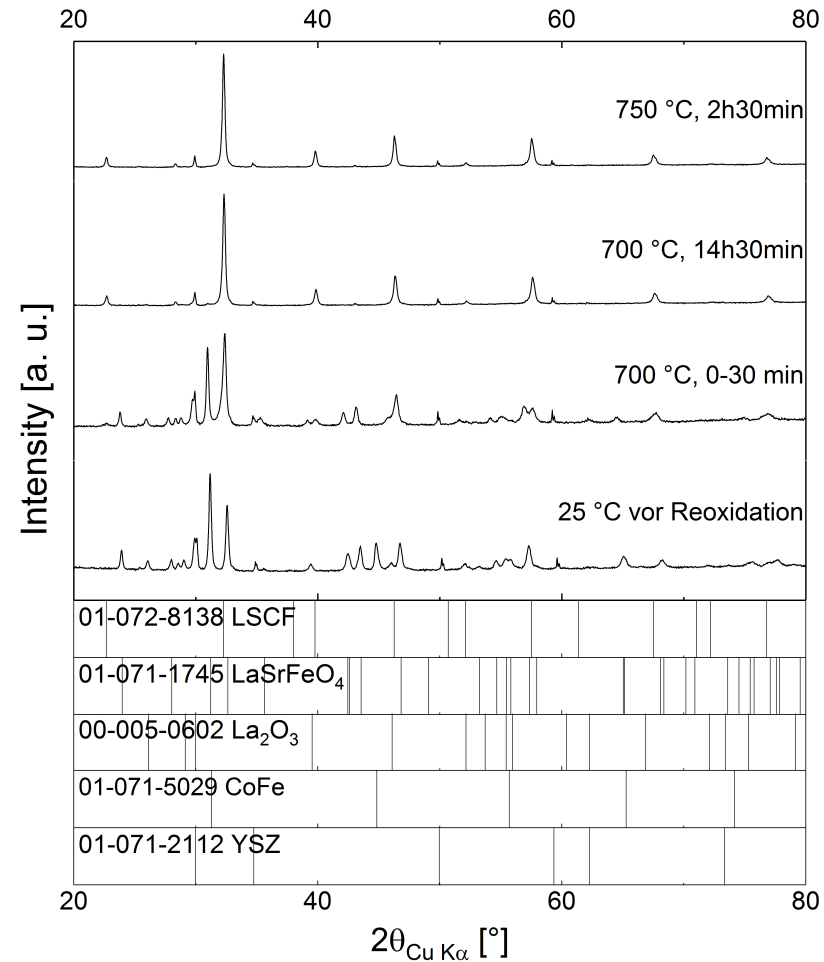


Abb. 4.15: Zweite HT-XRD Messung zur in situ Beobachtung der Reoxidation von LSCF an Luft nach Sinterung bei 950 °C unter $\text{Ar}/2,9\%\text{H}_2$ – Verlauf bei 700 °C über 15 h und weiteren 3 h bei 750 °C.

Die durchgeführten Versuche zur Phasenstabilität bestätigen die – im Rahmen der Messgenauigkeit der XRD Analyse – vollständige Reversibilität der Phasenumwandlungen von LSCF bei Sinterung unter reduzierenden Bedingungen (bis 950 °C und $p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ bar) und anschließender Reoxidation bei $T \leq 850$ °C an Umgebungsluft. Aus Sicht der Phasenausbildung ist eine Sinterung von MSC Kathoden unter reduzierenden Bedingungen und Reoxidation zu Betriebsbeginn daher vorstellbar. Die bis hierher vorgestellten Experimente geben noch keine endgültigen Informationen über die Anwendbarkeit auf vollständige Zellen. Der Einfluss auf die Schichteigenschaften von auf diesem Weg hergestellten Kathoden wird in Kap. 4.4 erläutert. Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

der reoxidierten Kathodenstrukturen erfolgte in Einzelzellmessungen, deren Ergebnisse in Kap. 5 dargestellt werden.

4.3.2. LSC

Die thermische Behandlung einer auf Elektrolytsubstrat gedruckten LSC Schicht bei 950 °C unter Argon bestätigte die geringere thermochemische Stabilität von LSC. Schon bei dem moderat niedrigen $p(\text{O}_2)$ von etwa 10^{-6} bar erfolgt eine vollständige Umwandlung der Perowskitstruktur zu LaSrCoO_4 und CoO , wie Abb. 4.16 zeigt.

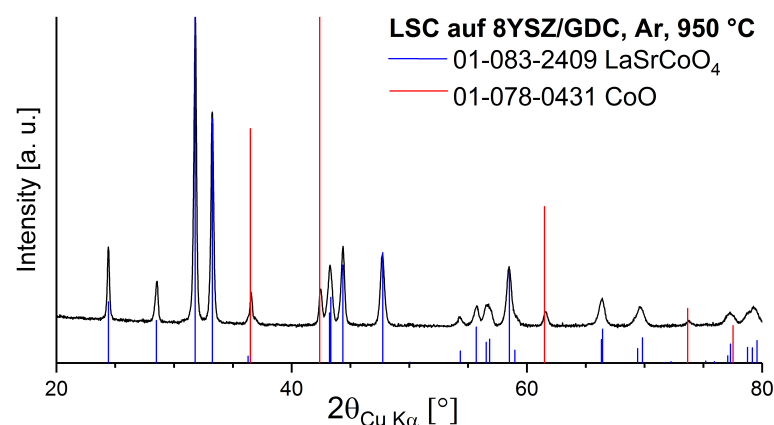


Abb. 4.16: XRD Analyse einer LSC Siebdruckschicht auf Elektrolytsubstrat, gesintert für 3 h unter Ar bei 950 °C.

Die Sinterung einer LSC Kathode auf einer MSC unter Argon führte zu einer noch stärker ausgeprägten Zersetzung, wie Abb. 4.17 zu entnehmen ist. Die Messung wurde innerhalb von zwei Stunden nach Entnahme der Probe aus dem Ofen durchgeführt. Zudem wurde die Probe mit einem Kapton Film (7,6 µm Dicke, VHG Labs, Inc., UK) abgedeckt um zu vermeiden, dass Bruchstücke das Gerät verunreinigen falls ein Schichtversagen während der Messung auftritt. Die La_2O_3 zugeordneten Reflexe sind sehr stark ausgeprägt und auch die der $\text{La}(\text{OH})_3$ Phase zugeordneten Reflexe sind deutlich erkennbar.

Die Reoxidationsbehandlung bei 800 °C an Luft führte für LSC nicht zu einer vollständigen Rückumwandlung zum LSC Perowskiten. Es konnten weiterhin Co_3O_4 und LaSrCoO_4 als Fremdphasen identifiziert werden. La_2O_3 oder $\text{La}(\text{OH})_3$ wurden hingegen nicht mehr nachgewiesen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Durchführung einer ex situ Sinterung von LSC Kathoden auf MSCs deutlich anspruchsvoller ist als für LSCF. Die ausgeprägte Zersetzung der LSC Kathode

während der ex situ Sinterung führt zu Problemen bezüglich der Schichtstabilität. Diese werden in Kap. 4.4.3 erläutert. Aufgrund der geringeren thermochemischen Stabilität von LSC wurden keine Versuche unter Ar/H₂ für reine LSC Kathoden durchgeführt.

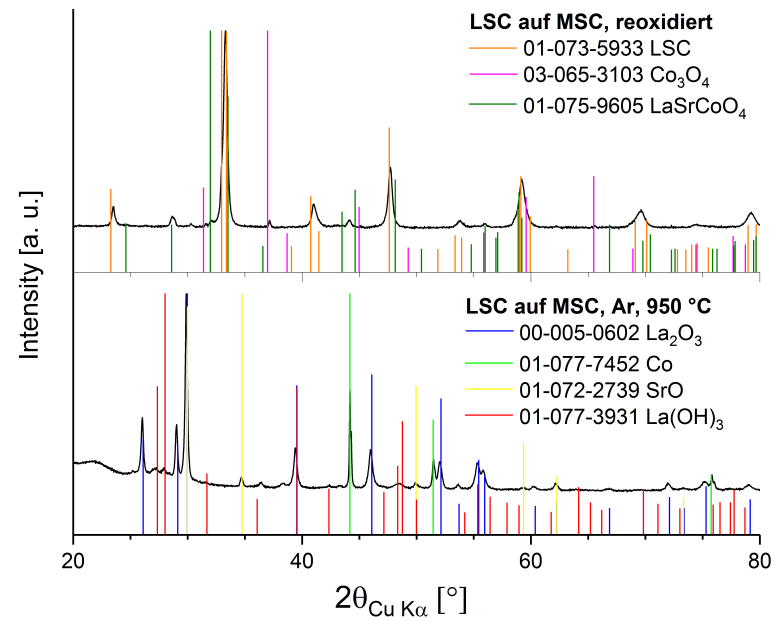


Abb. 4.17: XRD Analyse einer LSC Siebdruckschicht auf einer MSC, gesintert für 3 h unter Ar bei 950 °C (unten) und nach Re-Oxidation (oben).

4.3.3. Komposite mit GDC

Untersuchungen zur Phasenentwicklung bei Sinterung in reduzierender Atmosphäre und Reoxidation an Luft wurden auch für die LSC/GDC und LSCF/GDC Komposite durchgeführt. Siebdruckschichten auf Elektrolytfolien wurden in bei 950 °C für 3 h in Ar/H₂ gesintert und anschließend bei 800 °C für 3 h an Luft reoxidiert. Nach beiden thermischen Behandlungen wurde eine XRD Messung durchgeführt. Bei Sinterung unter Ar/H₂ tritt eine starke Zersetzung der Kathode auf, wie Abb. 4.18 zu entnehmen ist. Zudem scheint eine Wechselwirkung zwischen den beiden Ausgangswerkstoffen aufzutreten und es kann eine Sr₂CeO₄ Phase nachgewiesen werden. Nach der Re-Oxidation wurde eine Phasenzusammensetzung von LSCF, einer Ceroxid-Phase (hier als Ce₇O₁₂) und FeO(OH) ermittelt. Die Auswirkung der nicht vollständig reversiblen Umwandlung zu LSCF und GDC auf die Kathodenleistung muss anhand elektrochemischer Tests ermittelt werden.

Für LSC/GDC ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei LSCF/GDC. Der starken Zersetzung mit Ausbildung einer Sr₂CeO₄ Phase folgt mit Reoxidation die Ausbildung eines Phasengemischs aus LSC, GDC, Ce₇O₁₂ und Co₃O₄, wie in Abb. 4.19 dargestellt ist.

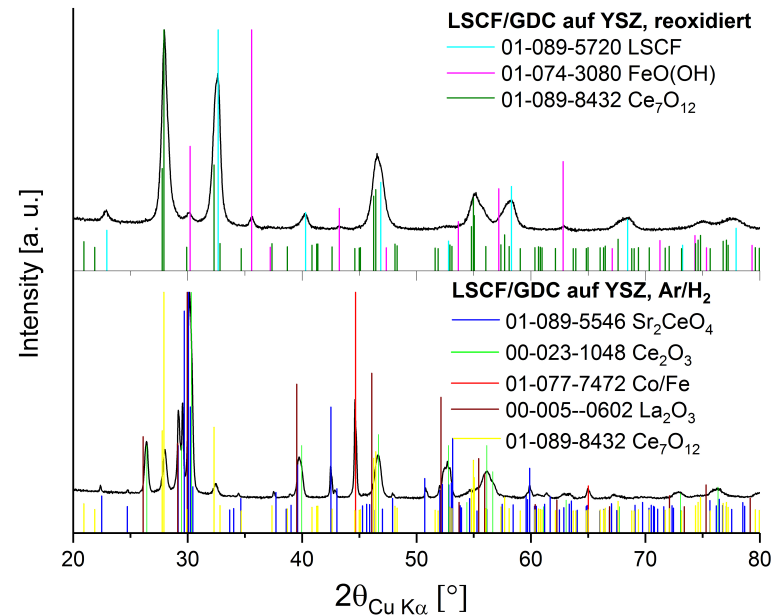


Abb. 4.18: XRD Analysen einer LSCF/GDC Komposit-Kathode auf Elektrolytsubstrat. Gesintert unter Ar/H₂ (unten) und nach Reoxidation (oben).

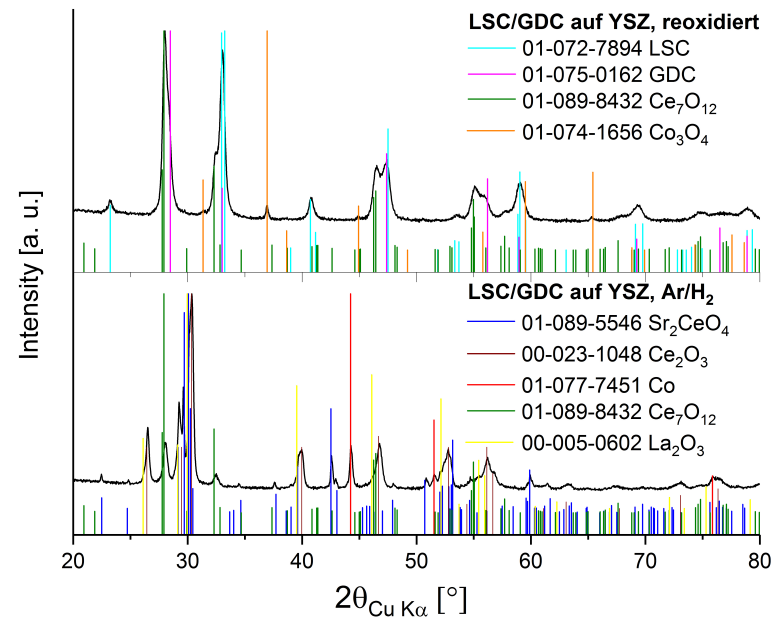


Abb. 4.19: XRD Analysen einer LSC/GDC Komposit-Kathode auf Elektrolytsubstrat. Gesintert unter Ar/H₂ (unten) und nach Reoxidation (oben).

Die Sinterung der beiden Komposit Varianten auf MSCs unter Ar, bei 950 °C führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Abb. 4.20 zeigt eine vollständige Zersetzung und die Ausbildung der Sr₂CeO₄ Phase. Im Fall von LSCF/GDC kann noch ein Anteil LaSrFeO₄ nachgewiesen werden, was auf die etwas höhere thermochemische Stabilität von LSCF zurückgeführt werden kann. Nach der Sinterung der LSC/CGO Kathode können auch Reflexe von La₂O₃ und La(OH)₃ zugeordnet werden.

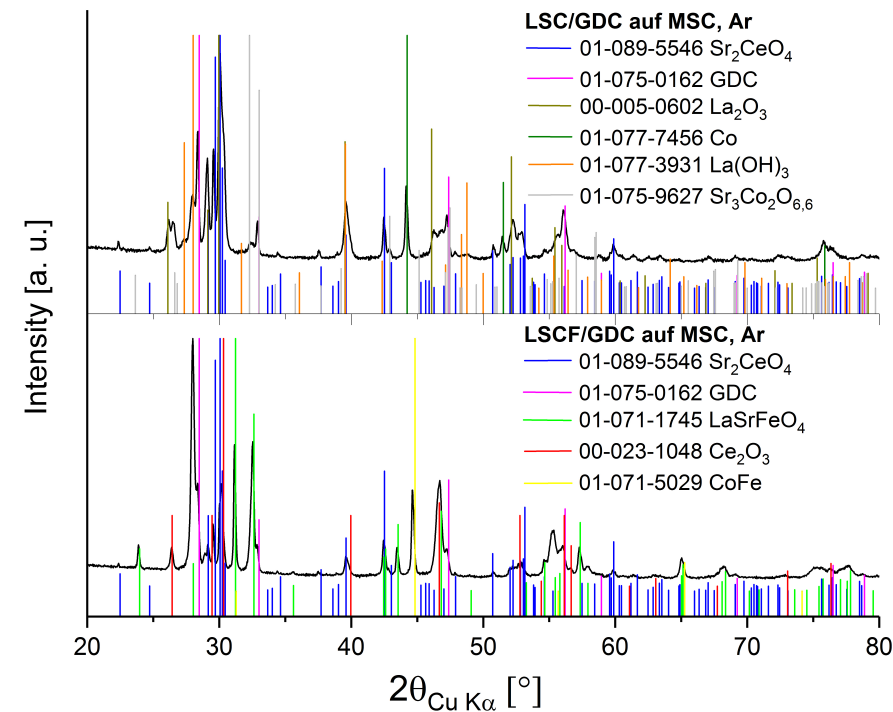


Abb. 4.20: XRD Analysen einer LSCF/GDC Komposit-Kathode (unten) und einer LSCF/GDC Komposit-Kathode (oben) ex situ gesintert unter Ar auf MSCs.

4.4. Haftung und mechanische Stabilität von Siebdruckschichten

Die Eigenschaften des Ausgangspulvers und die eingestellten Bedingungen während eines Sinterschrittes beeinflussen zwangsläufig die Schichteigenschaften. Die Mikrostruktur innerhalb der Kathodenschicht ist ebenso abhängig von dem gewählten Sinterprogramm wie die Wechselwirkung mit der CGO DBL, d.h. die Anbindung der Kathode an diese. Zur Bewertung der mechanischen Schichteigenschaften können unterschiedliche Kategorien betrachtet werden. Hierzu gehören die unmittelbar nach einem Sinterschritt erreichte Haftfestigkeit der Kathode, eine möglicherweise auftretende Änderung der Schichthaftung in Abhängigkeit von der Lagerdauer und den Lagerbedingungen, sowie das Erscheinungsbild der Kathodenschicht nach einem Betrieb über unterschiedliche Zeiträume. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu diesen einzelnen Punkten dargestellt.

4.4.1. Nanostrukturiertes Kathodenpulver

Das auf 200-300 nm aufgemahlene Pulver wurde mit unterschiedlichen Pastenrezepten weiterverarbeitet, die in Tab. 3.1, Kap. 3.1.2 aufgeführt sind.

Bei Verwendung der Standardrezeptur für LSCF Kathoden wurde die Paste sehr zäh und konnte nicht verdrückt werden. Dies resultiert aus der hohen spezifischen Oberfläche des Pulvers, die eine große Menge Lösungsmittel bindet und den höheren Wechselwirkungskräften feiner Partikel. Die Erhöhung des Lösungsmittelgehalts und die Zugabe von 0,5 % Byk-P 104 Dispergiermittel verbesserten die Pasteneigenschaften (Paste *LSCF (0,3 μm) #1*) für den Druck. Die Schicht wies jedoch eine sehr inhomogene Struktur auf und bildete starke Trocknungsrisse. Durch den Sintervorgang verstärkten sich die Risse und es resultierten lose auf dem Substrat liegende Bruchstücke, wie Abb. 4.21 zeigt.



Abb. 4.21: Foto der bei 850 °C für 3 h an Luft gesinterten Siebdruckschicht der Paste *LSCF (0,3 μm) #1* aus nanostrukturiertem LSCF Pulver ($d_{50} \approx 0,3 \mu\text{m}$) auf YSZ Substrat.

Durch Übergang zu einem an die GDC DBL angelehntes Pastenrezept konnte das erhaltene Druckbild der Nassschicht deutlich verbessert werden. Die Verwendung eines Ethylcellulose Binders mit einer Vergleichsviskosität von 10cP, anstelle der üblichen 45 cP, einer geringeren Pulvermenge und eines höheren Binderanteils, sowie die Zugabe von 1 % Dispergiermittel führten zu einer niedrigeren Viskosität der Paste *LSCF (0,3 μm) #2*. Die Siebstruktur bildete sich hierbei weniger stark in der gedruckten Schicht ab. Diese Pastenzusammensetzung führte aber zu starken Trocknungsrissen, die sich beim Sintern verstärkten und die Schicht in Bruchstücken absprengten, wie Abb. 4.22 zu entnehmen ist. Dieses Verhalten wird auf einen zu hohen Lösungsmittelanteil zurückgeführt. Wenn das Lösungsmittel verdampft schrumpft die Schicht stark und bildet Risse.

Für die weitere Pastenoptimierung wurde der Pulver- und Binderanteil im Verhältnis zur Lösungsmittelmenge erhöht um eine geringere Trocknungsschwindung zu erreichen. Hierdurch konnte ein deutlicher Fortschritt bezüglich der Schichtanbindung erreicht werden. Die geringere Lösungsmittelmenge führte erneut zu einer stärkeren

Abbildung der Siebstruktur. Die Trocknungsdefekte wurden reduziert ohne jedoch eine zufriedenstellende Schichtqualität zu erreichen. Die gesinterte Schicht mit deutlichen Defekten haftete auf dem Substrat (Paste *LSCF* ($0,3\ \mu\text{m}$) #3, Abb. 4.23).

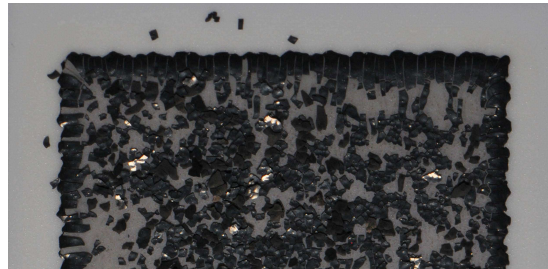


Abb. 4.22: Foto der bei 850 °C für 3 h an Luft gesinterten Siebdruckschicht der Paste *LSCF* ($0,3\ \mu\text{m}$) #2 aus nanostrukturiertem LSCF Pulver ($d_{50} \approx 0,3\ \mu\text{m}$) auf YSZ Substrat.

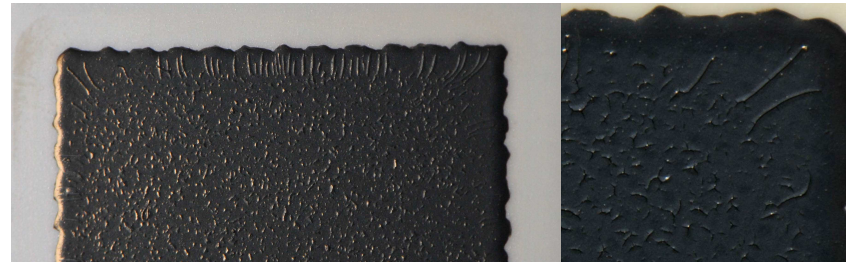


Abb. 4.23: Fotos der bei 850 °C für 3 h an Luft gesinterten Siebdruckschicht der Paste *LSCF* ($0,3\ \mu\text{m}$) #3 aus nanostrukturiertem LSCF Pulver ($d_{50} \approx 0,3\ \mu\text{m}$) auf YSZ Substrat.

Für die letzte hergestellte Paste (*LSCF* ($0,3\ \mu\text{m}$) #4) wurde der Lösungsmittelgehalt wieder leicht erhöht, um ein besseres Druckverhalten einzustellen. Hierdurch wurde eine homogenere Schicht hergestellt. Die Rissbildung wurde reduziert, beschränkte sich auf die Randbereiche und führte nicht zu einer offensichtlichen Beeinträchtigung der Schichthaftung im gesinterten Zustand (Abb. 4.24).



Abb. 4.24: Fotos der bei 850 °C für 3 h an Luft gesinterten Siebdruckschicht der Paste *LSCF* ($0,3\ \mu\text{m}$) #4 aus nanostrukturiertem LSCF Pulver ($d_{50} \approx 0,3\ \mu\text{m}$) auf YSZ Substrat.

Mit weiteren leichten Anpassungen der vorliegenden Paste sollte mit absehbarem Aufwand eine ausreichende Schichtqualität erreicht werden können, um elektrochemische Analysen durchzuführen. Für eine verlässliche Bewertung der Haftfestigkeit dieser Kathoden sollten Schichtdefekte wie Trocknungsrisse vermieden werden. Daher ist eine weitere Optimierung der Pasteneigenschaften notwendig.

4.4.2. Klebestreifentest

An auf 8YSZ Substrate gedruckten Kathodenschichten sollte der Einfluss von Sinter Temperatur, Sinteratmosphäre und Kathodenwerkstoff auf die Haftfestigkeit und mechanische Stabilität der Kathoden ermittelt werden. Die quantitative Analyse der Haftfestigkeit dünner poröser Schichten – mit dem Ziel zwischen schwach und stärker haftenden Schichten sicher zu differenzieren – ist eine aus experimenteller Sicht schwierige Aufgabe, da es keine normierten Testverfahren gibt. Eine Methode, die Haftfestigkeit zumindest qualitativ zu bestimmen, ist der Klebestreifentest. Hierzu wurde ein Tesa 4124 Klebestreifen auf die Hälfte einer 20 x 20 mm² großen gesinterten Kathodenschicht geklebt und mit der Hand abgezogen. Im Wesentlichen lässt sich bei dieser Versuchsdurchführung zwischen vier möglichen Resultaten unterscheiden:

a) Keine Schädigung der Schicht

Hinweis auf:

- sehr gute Haftung auf Substrat
- hohe mechanische Schichtstabilität

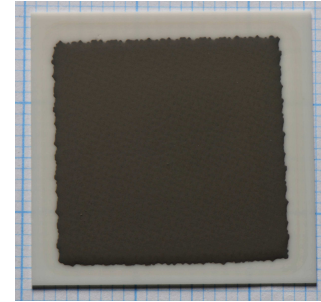


Abb. 4.25: Bei 950 °C unter Ar gesinterte LSCF Kathode auf YSZ Substrat, nach Abziehtest.

b) Teilweise Ablösung der Schicht

Hinweis auf:

- gute Haftung auf Substrat
- ausreichende Schichtstabilität

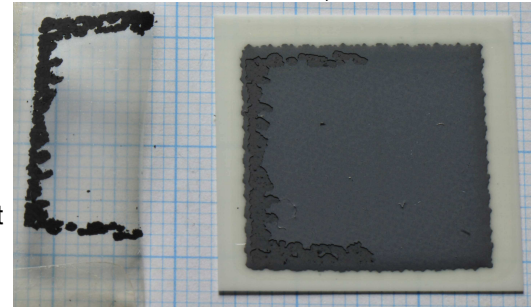


Abb. 4.26: Bei 1040 °C an Luft gesinterte LSCF Kathode auf YSZ Substrat, nach Abziehtest.

c) vollflächig abgelöste Schicht mit deutlichen verbleibenden Anhaftungen

Hinweis auf:

- mäßige Haftung und/oder Schichtstabilität

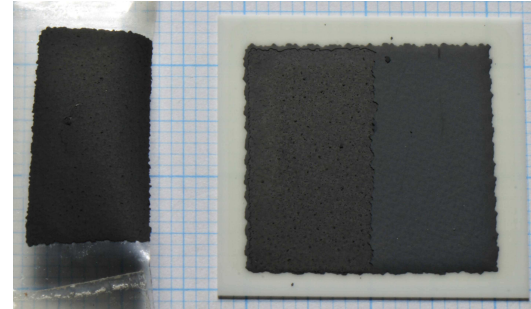


Abb. 4.27: Bei 850 °C an Luft gesinterte LSCF Kathode auf YSZ Substrat, nach Abziehtest.

d) vollständig abgelöste Schicht

Hinweis auf:

- schlechte Haftung und/oder Schichtstabilität

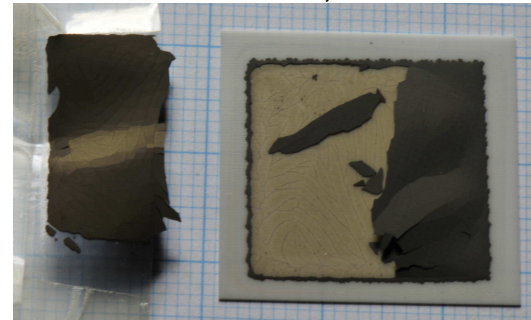


Abb. 4.28: Bei 900 °C unter Ar gesinterte LSCF Kathode auf YSZ Substrat, nach Abziehtest.

Bei diesen drei Varianten und den vorliegenden porösen Schichten kann im Fall einer teilweisen Ablösung noch von einer guten Haftung auf dem Substrat ausgegangen werden. Dies wird dadurch begründet, dass der Übergang von geringer zu vollständiger Delamination sehr schnell erfolgt. Abstufungen zwischen den Hauptresultaten können gemacht werden, die Bewertung ist jedoch eher subjektiv und daher wenig aussagekräftig. Von der in Abb. 4.26 gezeigten Probe mit teilweise durch den Abziehtest abgelöster Kathode, ist eine REM Querschliffaufnahme in Abb. 4.29 dargestellt. Diese zeigt die Ausprägung der Schichtablösung in den Fällen b) und c), in denen auch in den abgelösten Bereichen weiterhin Kathodenmaterial auf dem Substrat haftet. Das Schichtversagen erfolgt wenige μm von der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt, d.h. die Kathode wird fast vollständig abgelöst.

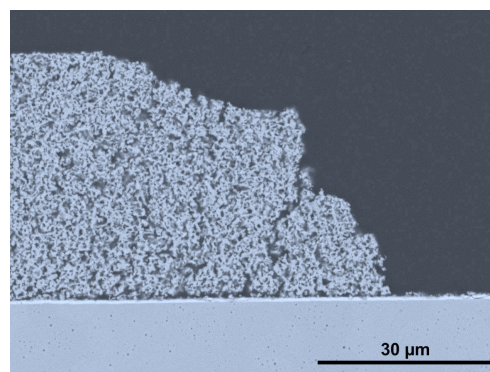


Abb. 4.29: REM Querschliffaufnahme der in Abb. 4.26 dargestellten Probe mit bei 1040 °C an Luft gesinterter LSCF Kathode nach Abziehtest. Am linken Bildrand weist die Kathode ihre vollständige Dicke auf, am rechten Bildrand ist der abgelöste Bereich mit sehr geringen verbleibenden Anhaftungen zu erkennen.

Trotz der relativ einfachen Art der Versuchsdurchführung, konnten hilfreiche Schlussfolgerungen in Bezug auf die Schichtstabilität der gesinterten Siebdruckschichten auf 8YSZ Substraten gezogen werden. Während die Schichten mit der schlechtesten Haftung schon nach dem Sintern oder während der anschließenden Lagerung deutliche Delamination zeigten, überstanden einige Schichten selbst das Abziehen eines Klebebandes unbeschadet.

LSCF

Eine niedrigere Sintertemperatur führte einheitlich zu geringeren Haftfestigkeiten. Einige bei niedrigen Temperatur von 850-900 °C gesinterte Proben zeigten schon

nach der Sinterung eine ausgeprägte Schichtdelamination, die bei $T \geq 950^\circ\text{C}$ nicht mehr beobachtet wurde.

Ebenfalls deutlich ausgeprägt zeigte sich der Einfluss der Sinteratmosphäre im Temperaturbereich $T \geq 950^\circ\text{C}$, in dem eine merkliche Versinterung des Kathodenmaterials beginnt. In Ar gesinterte Proben wiesen eine höhere Haftfestigkeit auf als Proben die bei gleicher Temperatur in Luft gesintert wurden. Diese Beobachtungen lassen sich übereinstimmend mit den Dilatometrie-Ergebnissen interpretieren. In Ar wird bei vorgegebener Temperatur eine stärkere Versinterung der Kathodenschicht als in Luft beobachtet. Entsprechend ergibt sich in Ar eine bessere Ansinterung der Kathode auf der DBL und damit eine höhere Haftfestigkeit. Die bei 950°C und 1040°C in Ar gesinterten Proben überstanden den Abziehtest als einzige ohne ersichtliche Schädigung der Kathodenschicht. Die als Referenz in Luft bei 1040°C gesinterten Proben zeigten eine Schädigung im Randbereich (Abb. 4.26). Bei 950°C gesinterte Kathoden wurden sogar vollflächig abgezogen. Da festgestellt wurde, dass LSCF Siebdruckschichten eine beginnende Phasenumwandlung bei Sinterung in Ar zeigen, verbleibt noch die Frage wie sich die Haftfestigkeit durch eine Reoxidationsbehandlung verändert. Hierfür wurden die bei 950°C bzw. 1040°C in Ar gesinterten und anschließend bei 800°C für 3 h in Luft reoxidierten Proben ebenfalls dem Klebestreifentest unterzogen. Hier konnte ein Einfluss der vorherigen Sintertemperatur ausgemacht werden. Die Kathode, die bei 950°C in Ar gesintert wurde, zeigte auch nach Reoxidation eine intakte Schicht, konnte jedoch im Gegensatz zum nicht reoxidierten Zustand mit einem leicht erhöhten Kraftaufwand abgezogen werden. Hierbei verblieben deutliche Anhaftungen auf der Probe, wie Abb. 4.30 zeigt.

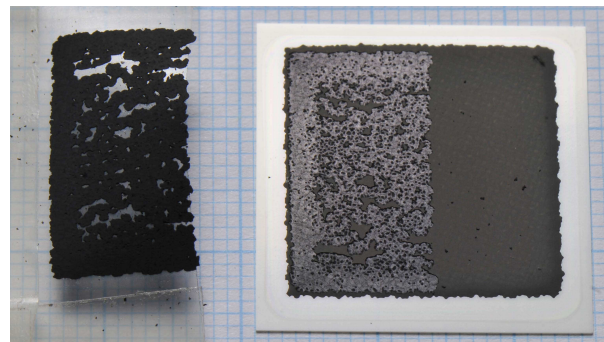


Abb. 4.30: Probe nach Durchführung des Abziehtests. $20 \times 20 \text{ mm}^2$ LSCF Kathode siebgedruckt auf 8YSZ (Dicke: $200 \mu\text{m}$, Fa. Kerafol) mit GDC DBL, gesintert bei 950°C , 3 h in Ar und anschließend reoxidiert (3 h, 800°C in Luft)

Die bei 1040°C in Ar gesinterte Probe zeigte auch nach der Reoxidation keine Schädigung bei Durchführung des Abziehtests. Aufgrund der als gut bewerteten

Anbindung und Schichtstabilität nach Sinterung bei 950 °C und der mit steigender Temperatur zunehmenden Phasenzersetzung, wurde die Temperatur von 950 °C im Folgenden für die ex situ Sinterung der Kathoden gewählt.

Da MSCs eine deutlich rauere Oberflächenstruktur aufweisen ($R_a \approx 1,2 \mu\text{m}$) als die sehr glatten, foliengegossenen Elektrolytsubstrate ($R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$) wurde der Abziehtest auch an auf MSCs gesinterten LSCF Kathoden durchgeführt. Hierfür wurden zwei 25 x 25 mm² große MSCs mit 20 x 20 mm² LSCF Kathode zusammen mit weiteren MSCs bei 950 °C für 3 h in Ar gesintert. Unmittelbar nach Ofenentnahme wurde der Abziehtest durchgeführt. Ebenfalls getestet wurde eine LSCF Kathode auf Elektrolytfolie, die zusammen mit den MSCs gesintert wurde. Alle drei Proben wiesen nach dem Abziehtest keine sichtbare Schädigung auf.

Reoxidierte Schichten auf MSCs wurden nicht getestet, da die Reoxidationsbehandlung zu einer Oxidation des Substrats und der Anode führt. Hierbei treten Risse im Elektrolyt auf wodurch das Ergebnis eines Abziehtests nicht mehr eindeutig bewertet werden kann.

LSC

In Anbetracht der Dilatometrie-Ergebnisse und der geringeren thermochemischen Stabilität im Vergleich zu LSCF, kommt LSC als Kathodenwerkstoff für eine in situ Aktivierung sowohl bei 850 °C als auch bei 950 °C infrage. Die Proben mit bei 850 °C gesinteter LSC Kathode zeigten nach Sinterung intakte Schichten, die jedoch im Vergleich zu LSCF Kathoden weicher erschienen (verbleibender Abrieb am Handschuh beim Überstreichen der Probe) und sich mit Klebestreifen leicht abziehen ließen. Mit Erhöhung der Sintertemperatur wird eine festere Anbindung erreicht. Bei 950 °C oder 1040 °C gesinterte LSC Schichten zeigten keine Anzeichen für Kompatibilitätsprobleme aufgrund des höheren TAK. In den Abziehtests zeigten diese Schichten eine höhere Festigkeit, so dass mehr Kraft aufgewendet werden musste, um sie mit dem Klebeband abzuziehen. Abb. 4.31 zeigt die bei den höheren Temperaturen gesinterten Schichten vor und nach dem Abziehtest. Nach Sinterung bei 950 °C wird die Sicht vollflächig abgezogen und es verbleibt nur eine dünne anhaftende Schicht. Die bei 1040 °C gesinterte Schicht weist Bereiche auf, in denen die vollständige Dicke der Kathode auf dem Substrat verbleibt. Damit zeigt sich die höhere mechanische Festigkeit mit steigender Sintertemperatur.

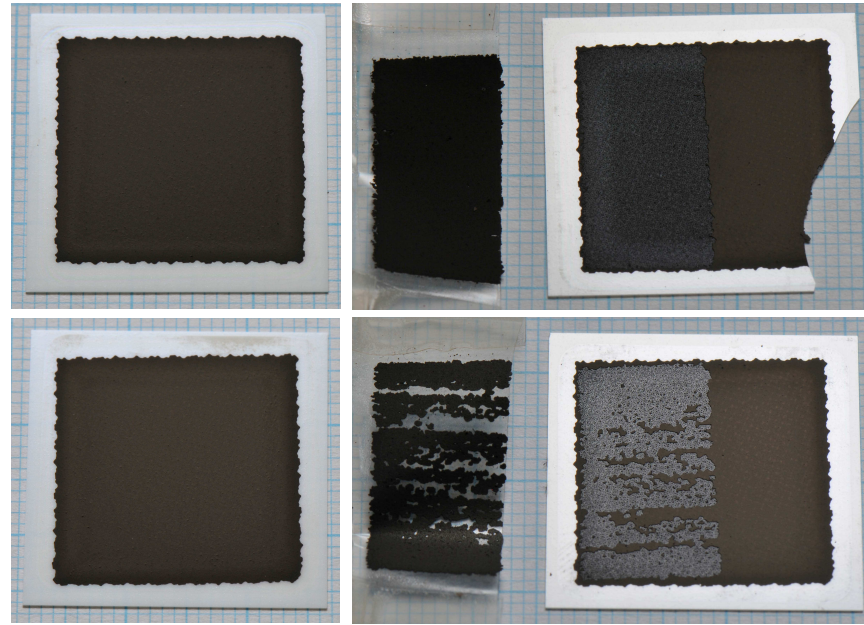


Abb. 4.31: LSC Schichten vor und nach dem Abziehtest. 20 x 20 mm² LSC Kathode siebgedruckt auf 8YSZ (Dicke: 200 µm, Fa. Kerafol) mit GDC DBL, gesintert an Luft. Oben: 950 °C; Unten: 1040 °C.

Komposite

LSC/GDC und LSCF/GDC Komposit-Kathoden wurden als potentielle Kathoden für die ex situ Sinterung untersucht. Beide Varianten zeigten eine gute Haftfestigkeit nach Sinterung bei 950 °C. Getestet wurden unter Ar gesinterte 20 x 20 mm² Schichten auf MSCs (ohne Reoxidation) und unter Ar/H₂ gesinterte und anschließend reoxidierte Schichten auf Elektrolytsubstraten. Die Schichten auf MSCs überstanden den Abziehtest unbeschadet, wie Abb. 4.32 zu entnehmen ist. Die LSCF/GDC Kathode (Abb. 4.33, links) auf Elektrolytsubstrat zeigte ebenfalls keine Schädigung. Im Gegensatz hierzu wurde die LSC/GDC Kathode durch das Klebeband abgezogen, wie Abb. 4.33 (rechts) zeigt. Die verbleibenden Anhaftungen auf dem Substrat deuten – wie im Fall der unter Ar gesinterten und reoxidierten LSCF Kathode – auf eine ausreichende Anbindungsfestigkeit hin.

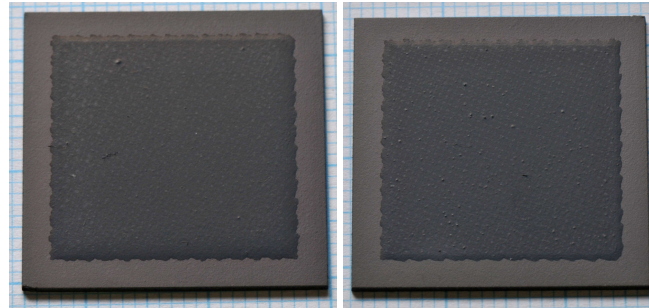


Abb. 4.32: Komposit-Kathoden auf MSCs nach Sinterung bei 950 °C unter Ar und Durchführung des Klebestreifentests. Links: LSCF/GDC; Rechts: LSC/GDC.

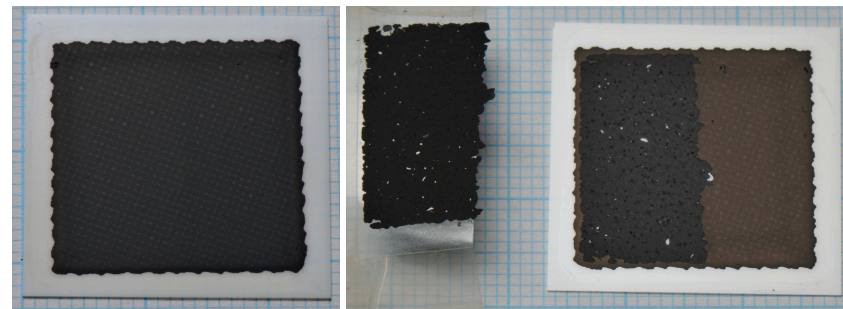


Abb. 4.33: Komposit-Kathoden auf Elektrolytfolien gesintert bei 950 °C unter Ar/H₂ und reoxidiert (800 °C, Luft). Durchführung des Klebestreifentests nach Reoxidation. Links: LSCF/GDC; Rechts: LSC/GDC.

Cu und Co Zusätze

$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ wurde als mögliche in situ Kathode untersucht. Daher wurde nur die bei 850 °C an Luft gesinterte Schicht getestet. Diese konnte mit geringem Kraftaufwand von der Elektrolytfolie abgezogen werden. Abb. 4.34 zeigt die verbleibenden leichten Anhaftungen auf der Elektrolytfolie. Somit wird keine wesentliche Verbesserung der Anbindung an die DBL im Vergleich zu LSCF erreicht.

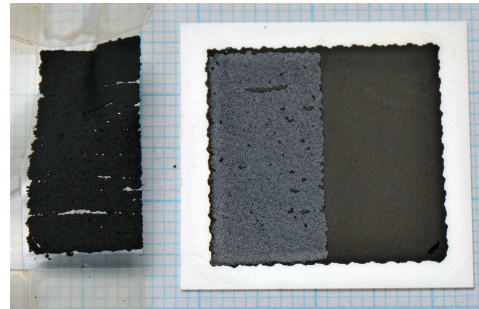


Abb. 4.34: $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode auf Elektrolytsubstrat nach Sinterung an Luft bei 850 °C und Durchführung des Abziehtests.

Ein vergleichbares Bild ergab sich bei der Verwendung des LSCF Pulvers mit Zusatz von Co_3O_4 als Sinterhilfsmittel. Auch hier wurde keine signifikante Verbesserung der Haftfestigkeit beobachtet und die Schicht konnte leicht abgezogen werden. Somit wurde das primäre Ziel der Co Zugabe – eine Verbesserung der Anbindungsqualität – nicht erreicht, weshalb keine weiteren Versuche mit diesem Zusatz erfolgten.

Nanostrukturierte LSCF Kathoden

Zwei der Schichten aus nanostrukturiertem LSCF Pulver (etwa 0,3 µm Partikelgröße) konnten mittels Klebestreifentest untersucht werden. Wie zuvor beschrieben, wurde in den ersten Versuchen keine haftende Schicht erreicht. Die nach erfolgter Sinterung weiterhin haftenden Schichten (vgl. Abb. 4.23 und Abb. 4.24) wurden getestet. Die Fotos der getesteten Proben zeigt Abb. 4.35. Bei der Schicht mit vielen Trocknungsrissen kann die Position der Risse auch nach dem Abziehen noch als helle Stellen auf dem Substrat ausgemacht werden. Die Schicht mit weniger Fehlern haftet besser und hinterlässt nach dem Abziehen eine gleichmäßig braune Verfärbung aufgrund anhaftender Reste der Kathodenschicht. Hiermit zeigt sich die Auswirkung und Bedeutung der Schichtqualität für die Anbindung. Gleichzeitig ist jedoch ersichtlich, dass bei einer Sinter Temperatur von 850 °C die Versinterung zwischen LSCF und GDC auch bei Verwendung eines feineren Pulvers nicht sehr ausgeprägt ist.

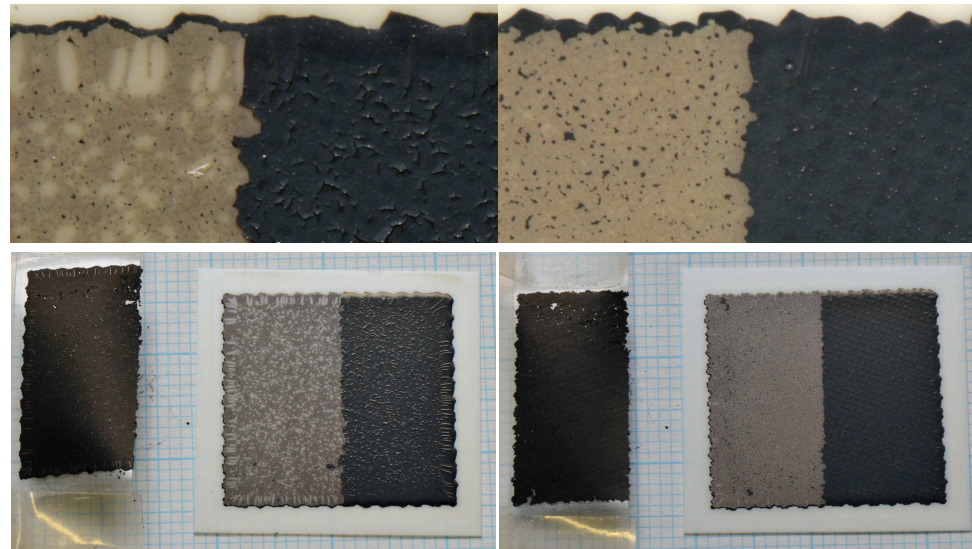


Abb. 4.35: Proben mit nanostrukturierter Kathodenpaste (ca. 0,3 µm Partikelgröße) nach Sinterung bei 850 °C und Durchführung des Abziehtests. Links: Siebdruckschicht mit ausgeprägten Trocknungsrissen; Rechts: Schicht nach Verbesserung der Pastenzusammensetzung, mit weniger Trocknungsrissen.

4.4.3. Zeitabhängige Schichteigenschaften

Eine Veränderung der Sinterbedingungen, speziell wenn sie zu Phasenumwandlungen des zu behandelnden Materials führt, kann neben dem

unmittelbar ersichtlichen Einfluss auf Mikrostruktur und Anbindung einer Schicht auch Effekte hervorrufen, die zu einer zeitabhängigen Schädigung der Schicht während der Lagerung führen. Die bei der ex situ Sinterung auftretenden Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen können zu veränderten Spannungsverhältnissen in einer Schicht führen, die möglicherweise unterkritisches Risswachstum über die Lagerdauer begünstigen. Zudem können die Zersetzungsprodukte mit Molekülen aus der umgebenden Atmosphäre reagieren. Dies kann ebenfalls eine Schädigung der Schicht, z.B. aufgrund einer Volumenexpansion durch die Reaktionsprodukte, hervorrufen. Im Folgenden wird das zeitabhängige Schichtverhalten in Bezug auf die mechanische Stabilität/Integrität erläutert. In Anbetracht der zuvor ermittelten guten Anbindung als Resultat einer Sinter Temperatur von 950 °C, wurde diese für die weiteren Versuche zu Grunde gelegt.

Kathodenschichten auf Elektrolytfolien

Die auf Elektrolytfolien gedruckten und in Luft oder Ar gesinterten LSCF und LSC Schichten zeigten auch bei langen Lagerzeiten unter Umgebungsbedingungen keine Auffälligkeiten. Dies deutet darauf hin, dass durch die Umordnung der ABO_3 Perowskitstruktur zu der AB_2O_4 Ruddlesden-Popper Struktur keine erheblichen Spannungen induziert werden und Schichtversagen somit vermieden wird.

Die stärkere Zersetzung von LSCF auf MSCs sollte ebenfalls nachgestellt werden. Da der exakte $p(\text{O}_2)$ während der Sinterung von MSCs, insbesondere lokal an der Probe, nicht gemessen werden kann und die Einstellung eines $p(\text{O}_2)$ im abgeschätzten Bereich von etwa 10^{-13} bar (vgl. Kap. 4.1) nicht ohne weiteres darstellbar ist, wurde eine Modellatmosphäre ausgewählt. Durch Einstellen einer Ar/H_2 Atmosphäre wurden stärker reduzierende Bedingungen als sie tatsächlich bei der Sinterung von MSCs unter Argon auftreten simuliert. $20 \times 20 \text{ mm}^2$ LSCF Schichten, die bei 950 °C unter Ar/H_2 auf YSZ Substraten gesintert wurden, zeigten sich unmittelbar nach Entnahme aus dem Ofen intakt. Innerhalb weniger Tage versagten diese Kathoden jedoch in Form einer vollflächigen Ablösung der Schicht. Dabei wurden die Schichten in ihrer lateralen Abmessung als Ganzes abgesprengt. Eine dünne anhaftende Schicht des Kathodenmaterials verblieb hierbei auf dem Substrat.

Durch eine thermische Behandlung bei 800 °C an Luft, bei der eine nahezu vollständige Reoxidation der Perowskit-Phase erreicht wird, konnte für alle beschriebenen Schichten ein Versagen verhindert werden. Im Falle der zeitabhängig versagenden Schichten muss diese Reoxidation zeitnah nach der reduzierenden Sinterung durchgeführt werden.

Kathodenschichten auf MSCs

Die Schichthaftung der Kathode in Abhängigkeit der Lagerbedingungen wurde auch für MSCs untersucht. Hierfür wurden die Kathodenschichten zuerst unter Ar oder Ar/H₂ gesintert. Die Sinterung von LSCF unter Ar/H₂ führte wie bei den Schichten auf Elektrolytsubstrat (und wie nicht anders zu erwarten) zu einer sehr starken Zersetzung und der damit verbundenen, innerhalb kurzer Zeit eintretenden Schädigung der Schichten.

Die Sinterung von LSCF Kathoden auf MSCs unter Ar zeigte ein stärker variierendes Bild. Hier konnte ein zwar generell auftretendes, zeitliches Schichtversagen (s. Abb. 4.36) beobachtet werden, das jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Ofenbelegung (Anzahl der Proben im Ofen) und der eingestellten Ar Flussrate aufwies. Wurde die Anzahl der in einem Lauf gesinterten Zellen erhöht, oder die Flussrate zugeführten Ar gesenkt, so trat das Schichtversagen früher ein. Umgekehrt führte die Sinterung weniger Zellen bei erhöhtem Ar Fluss zu einem verzögert auftretenden Schichtversagen. Ein Einfluss der lateralen Abmessung der Kathoden konnte hierbei nicht ermittelt werden. LSC Kathoden zeigten bereits bei Sinterung in Ar eine sehr starke Zersetzung (s. Kap. 4.3.2) und versagten beim vorliegenden Test innerhalb eines Tages.

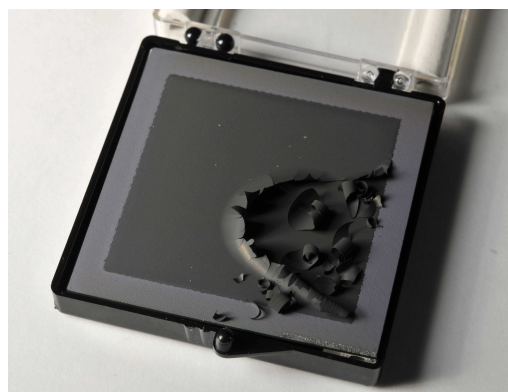


Abb. 4.36: Versagensbild einer bei 950 °C unter Ar gesinterten LSCF Kathode auf einer 50 x 50 mm² MSC nach einer Woche Lagerung.

Auch die Kathoden auf MSCs konnten durch eine thermische Behandlung bei 800 °C an Luft reoxidiert werden, ohne mechanisch geschädigt zu werden. Allerdings führt diese hohe Temperatur unter oxidierenden Bedingungen zu einer irreversiblen Schädigung der Zelle aufgrund Oxidation der Anode und des Substrates und damit einhergehender Rissbildung im Elektrolyten. Im realen Stackbetrieb wird diese Oxidation von Anode und Metallsubstrat verhindert, da Luft- und Brenngasseite

während der Stackfügung gegeneinander abgedichtet werden. Luft gelangt nur auf in das kathodenseitige Manifold, so dass die Reoxidation stattfinden kann sobald die notwendige Temperatur von $\geq 750\text{ °C}$ erreicht wird.

4.4.4. Geeignete Lagerbedingungen & Schichtmodifikationen

Aus den zuvor dargestellten Ergebnissen der Phasenanalyse und der Beobachtung der zeitabhängigen Schichtstabilität lässt sich folgern, dass die Ausbildung von La_2O_3 bei der Kathodensinterung von MSCs (vgl. Abb. 4.11) und die bei anschließender Lagerung an Umgebungsluft stattfindende Umwandlung zu $\text{La}(\text{OH})_3$ durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit die Hauptursache für die Schädigung der Kathodenschichten ist. Die $\text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3$ Umwandlung ist mit einer Volumenzunahme von $> 70\%$ verbunden [140-142], was bei gepressten oder dichten Probenkörpern schon bei einem Phasenanteil weniger % zu einer mechanischen Schädigung der Struktur führt. Zuvor wurde nachgewiesen, dass eine Reoxidationsbehandlung keine Schädigung der Kathoden hervorruft und die Schichten anschließend stabil bleiben. Somit kann gefolgert werden, dass die gesinterten Proben während der Lagerung vor Feuchtigkeit geschützt werden müssen. Wenn dies sichergestellt ist, kann zu Betriebsbeginn die Reoxidation der Kathode erfolgen.

Für die feuchtigkeitsgeschützte Lagerung wurden drei Ansätze betrachtet: die Lagerung in einem Exsikkator mit Silicagel als Trockenmittel; das Einschweißen der Zellen in eine luftdichte Folie unmittelbar nach Sinterung; und die Lagerung in einer Glovebox unter Ar Atmosphäre, bzw. das Einschweißen in eine evakuierte, luftdichte Folie unter Argon.

Lagerung im Exsikkator

Die Lagerung der gesinterten Zellen im Exsikkator stellte sich als nicht zielführend heraus. Das Versagen trat leicht verzögert auf und der beobachtete Fortschritt der Schädigung erfolgte langsamer, konnte aber nicht verhindert werden. Bei Entnahme aus dem Exsikkator wurde eine unmittelbar fortschreitende Ablösung der Kathode beobachtet. Damit kann geschlossen werden, dass aufgrund der stark hygroskopischen Eigenschaft von La_2O_3 bei Verwendung von Silicagel die verbleibende Restfeuchte in der Atmosphäre keinen ausreichenden Schutz vor Versagen bietet.

Einschweißen gesinterter Zellen

Das Einschweißen in eine luft- und feuchtedichte Folie an Umgebungsluft stellt eine einfache Möglichkeit zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit dar. Das Prinzip wurde aus der Li-Ionen Batterietechnik übernommen, in der zum Schutz vor Sauerstoff und Feuchtigkeit sog. „pouch cells“ hergestellt werden. Verwendet werden Beutel einer beschichtete Al-Folie („Aluminum Laminated Foil“, MTI Corporation, USA), deren Polymerbeschichtung durch auf 180 °C erwärmte Pressbacken verschweißt wird. Hierbei wird die tagesabhängig vorhandene Feuchte der Umgebungsluft mit eingeschlossen, aber eine weitere Zufuhr von Feuchte während der Lagerdauer unterbunden. Für 50 x 50 mm² MSCs mit 40 x 40 mm² aktiver Kathodenfläche wurde dieses Verfahren angewendet und erwies sich als ausreichend, um die Stabilität der Kathodenschicht sicherzustellen. Eine eingeschweißte Probe konnte so über mehr als ein Jahr gelagert werden, ohne dass eine Schädigung beobachtet wurde. Auch für Knopfzellen mit 35 mm Ø und einer 20 mm Ø Kathode wurde eine ausreichende Stabilität gewährleistet. Nach Herstellung und Verpacken konnten diese Zellen zum Firmenpartner Plansee SE versendet und dort elektrochemisch getestet werden. Ein noch nicht geklärtes Erscheinungsbild ergab sich für die Sinterung und Lagerung von MSCs mit kleinen, 9 mm Ø messenden LSCF Kathoden. Diese scheinen empfindlicher bezüglich der gewählten Sinterbedingungen zu sein und zeigten trotz des Einschweißens in luftdichte Folie Schichtschädigungen schon innerhalb einer Woche Lagerung.

Lagerung unter Argon Atmosphäre

Für einen vollständigen Schutz gegen die Aufnahme von Feuchtigkeit wurden gesinterterte Zellen in einer Glovebox unter Ar Atmosphäre mit einem H₂O Gehalt < 0,1 ppm gelagert. Eine 50 x 50 mm² MSCs mit 40 x 40 mm² aktiver Kathodenfläche zeigte, wie die eingeschweißte Zelle, keine Schädigung nach einem Jahr der Lagerung. Eine 25 x 25 mm² MSC mit 9 mm Ø Kathode wies nach 23 Tagen in der Glovebox weiterhin eine intakte Kathodenschicht auf. Nach Entnahme aus der Glovebox konnte nach etwa 30 Stunden an Umgebungsluft eine beginnende Aufwölbung am Rand der Schicht beobachtet werden. Zur Ermittlung der Transportfähigkeit von unter Ar gelagerten Zellen, wurden 25 x 25 mm² MSCs mit 9 mm Ø Kathode unter Ar in der Glovebox eingeschweißt. Das hier vorhandene Gerät evakuiert den Folienbeutel zusätzlich zu der umgebenden Ar Atmosphäre. Zwei Zellen wurden nach Entnahme aus der Glovebox 14 Tage gelagert, bevor die Folien geöffnet wurden. Eine Zelle wurde erst unmittelbar vor dem Öffnen des Folienbeutels aus der Glovebox entnommen. Alle drei dieser eingeschweißten

Proben wiesen eine Schädigung im Randbereich auf, wie sie für die an Luft eingeschweißten Proben beobachtet wurde. Dies deutet darauf hin, dass schon die während etwa 10 Minuten (Transport von Ofen zu Glovebox) an Umgebungsluft aufgenommene Feuchtigkeit im weiteren Verlauf der Lagerung zu Schichtversagen führt.

Komposit-Kathoden mit GDC

Die Herstellung von Komposit-Kathoden auf Basis LSCF/GDC bzw. LSC/GDC ist ein Ansatz um Differenzen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu minimieren oder auch die Leistungsfähigkeit von nur geringfügig ionenleitenden Kathodenwerkstoffen zu verbessern. Auf diesem Ansatz beruhte die ursprüngliche Idee, diese Komposite als Kathode zu untersuchen. Die unter Ar/H₂ gesinterten Komposit-Kathoden zeigten ein überraschend positives Ergebnis in Bezug auf die Schichtstabilität. Während sich reine Perowskitkathoden nach der Sinterung ablösten, zeigten sich Komposite auch bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen dauerhaft stabil. Beide Komposite aus 60 Gew.-% Perowskit und 40 Gew.-% GDC wiesen die gleiche, mechanisch stabile Schicht nach Sinterung unter Ar/H₂ auf. Über mehrere Wochen Lagerung an Umgebungsluft wurde keine Schädigung beobachtet. Auch als Kathoden auf MSCs, mit Sinterung unter Ar bei 950 °C für 3 h, konnten die Proben an Luft gelagert werden ohne zu versagen.

Es können verschiedene Gründe für die erhöhte Stabilität der Komposite angenommen werden. Eine Möglichkeit ist eine Pufferwirkung des GDC, das unter reduzierender Atmosphäre ebenfalls Sauerstoff aus dem Kristallgitter freisetzt und damit eine zu starke Zersetzung des Perowskitwerkstoffs verhindern kann. Durch die Mischung feiner Partikel und die reduzierende Atmosphäre kann auch eine veränderte Wechselwirkung zwischen den beiden Werkstoffen auftreten, die zu einer lagerstabilen Schicht führt. Des Weiteren wird durch GDC Zugabe der effektive TAK der Komposit-Kathode und damit die Spannung durch thermische Fehldehnung verringert. Die Anbindung des gleichartigen Materials an die DBL kann ebenfalls zu einer verbesserten Anbindung beitragen. Unter Berücksichtigung der gewöhnlich deutlich höheren Sintertemperaturen für GDC wird dieser Beitrag jedoch als gering eingeschätzt.

4.5. Fazit der Vorversuche für die elektrochemische Charakterisierung

Anhand der Ergebnisse zu Werkstoffeigenschaften und Prozessierung wurden die Herstellungsvarianten für die elektrochemische Charakterisierung ausgewählt. Das Ziel hierbei ist eine Verbesserung der Haftfestigkeit der Kathode ohne dass Leistungseinbußen auftreten oder die Erhöhung der Zelleistung bei mindestens gleicher Qualität der Anbindung. Aufgrund der beschränkten Dauer und Anzahl für Einzelzelltests muss eine Auswahl der vielversprechendsten Varianten erfolgen, die anschließend weiter untersucht werden.

Aus den erlangten Ergebnissen geht hervor, dass insbesondere eine höhere Sintertemperatur zu einer verbesserten Anbindung der Kathode führt. Dies zeigt sich anhand der in den Dilatometer-Versuchen ermittelten erhöhten Sinteraktivität bei $T \geq 950\text{ °C}$ und ist in Übereinstimmung mit den Klebestreifentests. Eine Kathoden-Sintertemperatur von 950 °C kann über eine Erhöhung der in situ Aktivierungstemperatur oder mittels ex situ Sinterung unter Inertgasatmosphäre realisiert werden. Aus industrieller Sicht ist die ex situ Sinterung bevorzugt, da eine fertig prozessierte Komponente zur Verfügung gestellt wird und keine zusätzliche thermische Belastung des Gesamtsystems durch eine höhere Temperatur zu Beginn der Anwendung auftritt. Daher wurde für die Kathodenwerkstoffe, deren thermochemische Stabilität als ausreichend hoch bewertet wurde, eine Charakterisierung ex situ gesinterter Schichten geplant. Dies trifft für LSCF, LSCF/GDC und LSC/GDC zu. Für diese Kathoden kann angenommen werden, dass sie die Testvorbereitung an Umgebungsluft unbeschadet überstehen. Nach Öffnen des Folienbeutels sollten Zellen mit ex situ gesinterter LSCF Kathode innerhalb eines Verarbeitungsfensters von etwa 5 h in Betrieb genommen werden. Die Komposit-Kathoden sind weniger anfällig gegenüber Luftfeuchte und können nach gegenwärtigem Kenntnisstand ohne weiteren Feuchteschutz gelagert werden. Nichtsdestotrotz wurden sie zwischen Herstellung und elektrochemischer Charakterisierung ebenfalls in Folie eingeschweißt, um ein Versagen sicher auszuschließen. Im Betrieb bei $> 750\text{ °C}$ erfolgt anschließend die Reoxidation der Kathode. Für LSCF als Standard Kathodenwerkstoff wurde zusätzlich die in situ Aktivierung bei 950 °C geplant, um den Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Kathodenleistung zu ermitteln. Generell stand LSCF als Standardwerkstoff im Fokus der Untersuchungen und wurde daher am umfassendsten analysiert.

Im Fall von LSC wurde aufgrund der im Vergleich zu LSCF stärker ausgeprägten Zersetzung davon abgesehen, ex situ gesinterte Kathoden elektrochemisch zu charakterisieren. Dies wird dadurch begründet, dass selbst wenn einzelne

Charakterisierungen erfolgreich durchgeführt werden könnten, keine ausreichend hohe Zuverlässigkeit der ex situ gesinterten LSC Kathodenschichten sichergestellt werden kann. Das Verarbeitungsfenster wäre aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr klein, was zu einer erhöhten Versagenswahrscheinlichkeit in der Testvorbereitung führen würde. Aus diesem Grund wurde für LSC nur die in situ Aktivierung bei 850 °C als auch bei 950 °C vorgesehen.

Als potentiell vorteilhaft für die standardmäßige in situ Aktivierung bei 850 °C wurde die $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3,5}$ Kathode beurteilt. Auch wenn keine signifikant verbesserte Anbindung im Abziehtest ermittelt wurde, so sollte die elektrochemische Leistungsfähigkeit untersucht werden, da in der Literatur eine mögliche Leistungssteigerung im Vergleich zu LSCF prognostiziert wurde [70]. Die Variante mit Co_3O_4 als Sinterhilfsmittel für LSCF wurde nicht weiter untersucht, da kein wesentlicher Effekt bezüglich der Haftfestigkeit einer solchen Kathode ermittelt wurde.

Für die Verwendung des nanostrukturierten LSCF Pulvers musste nach den vielversprechenden Dilatometrieergebnissen eine Anpassung der Siebdruckpaste vorgenommen werden. Mit Verwendung der Ausgangsrezeptur und mit den ersten Anpassungen konnte aufgrund der ausgeprägten Trocknungsrisse keine anhaftende Schicht erreicht werden. Im weiteren Verlauf wurde eine nahezu rissfrei trocknende Schicht erreicht, die auch nach der Sinterung auf dem Substrat haftete. Da jedoch weiterer Optimierungsbedarf für diese Paste besteht wurde auf eine elektrochemische Charakterisierung verzichtet. Der aktuelle Stand kann als Ansatzpunkt für weitere Arbeiten dienen.

5. Ergebnisse & Diskussion – Teil 2: Elektrochemische Charakterisierung

Zur Einführung dieses Kapitels sollen die Beweggründe für die Zellmessung an unterschiedlichen Standorten und unter verschiedenen Messbedingungen erläutert werden. Der Aufbau der einzelnen Messplätze ist in Kap. 3.4.2 beschrieben.

Generell müssen Zellmessungen extern durchgeführt werden, da es am IEK-1 keine Möglichkeit gibt, die Zellen intern zu charakterisieren. Gleichzeitig liefern nur elektrochemische Messungen belastbare Aussagen über die Funktion der Kathoden im Zellverbund.

Motivation für die Zellmessung an drei Standorten

- Durchführung vieler Tests in begrenzter Zeit
- Messplätze stark ausgelastet & Priorität eigener QS der Industriepartner
- Benchmark verschiedener Messplätze & Zellgeometrien
- Nicht alle Parameter sind an allen Prüfständen einstellbar
(max. Stromstärke, verfügbare Gase, Befeuchtung)
- Ausschluss messstandsspezifischer Probleme

Gründe für die Variation der Messbedingungen

- Messplatzvorgaben
- Umbau der Messplätze während der Arbeit
- Industrienahes Projekt → Berücksichtigung individueller Zielsetzungen
- Fortschreibung der industriellen Zielsetzungen im Projektverlauf
- Range Extender als neue Anwendung & Nissan als neuer Partner
(niedrige Betriebstemperatur & Fokus auf Leistungsdichte)

Die bestehenden Vorteile (+) und Nachteile (-) der Messaufbauten, bzw. die im Verlauf der Messungen ermittelten Herausforderungen werden im Folgenden für die einzelnen Prüfstände zusammengefasst.

IEK-9

- + Partnerinstitut vor Ort
- + Hohe Expertise der Arbeitsgruppe bzgl. Elektrochemie
- ± Wechsel der Prüfstände
(Änderung der Messbedingungen; Verbesserung der Abdichtung an MP 1-4)
- Unzuverlässige Abdichtung an MP16 führt zu hoher Ausfallrate
(für ASCs optimierter Messaufbau; anderes Krümmungsverhalten von MSCs)

Plansee

- + Projektpartner → gemeinsame Zielsetzung
- + Zellhersteller → Know-how bzgl. Test eigener Zellen
- Nur trockenes Brenngas verfügbar
- Eingeschränkte Messkapazität (Priorität eigene QS, F&E)

Kyushu Universität & Nissan

- + Zellmessung vor Ort während Gastaufenthalt
- + Hohe Motivation der Partner aufgrund ambitionierter Zielsetzung
- + EIS im Zellbetrieb
- Hohe Ausfallrate aufgrund Leckagen der Gaszuleitungen (verbessert zum Ende der Messungen)
- Vorgabe von Messbedingungen für Vergleich zu Nissan Referenzmessungen

5.1. Zellvarianten und Messbedingungen

Es wurden insgesamt 8 Kathodentypen definiert, die sich in der Auswahl des Kathodenwerkstoffs und der Sinterbedingungen unterscheiden. Als Kürzel für die Probenbezeichnung wurde folgende Nummerierung gewählt:

- 01 = Standard LSCF Kathode mit in situ Aktivierung bei 850 °C
- 01a = LSCF Kathode mit in situ Aktivierung bei 950 °C
- 02 = ex situ gesinterte LSCF Kathode (950 °C, Ar)
- 04 = LSC Kathode mit in situ Aktivierung bei 850 °C
- 04a = LSC Kathode mit in situ Aktivierung bei 950 °C
- 05 = ex situ gesinterte LSCF/CGO Kathode
- 06 = ex situ gesinterte LSC/CGO Kathode
- 07 = „LSCCF“ – $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode
mit in situ Aktivierung bei 850 °C

Die vollständige Probenbezeichnung getesteter Zellen ergibt sich beispielhaft wie folgt:

DU_1309-006 A_02-24.

DU im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Versuche.
1309-006 A von PSE vergebene Zellnummer (kann für die Nachverfolgung der Produktionsschritte bis zur luftseitigen DBL herangezogen werden)
02 Kathodentyp.
24 fortlaufende Nummer der mit dem entsprechenden Kathodentyp durchgeführten Versuche.

Der Großteil der durchgeführten Einzelzellmessungen wurde an Zellen des Typs „06B“ durchgeführt. Dies bezeichnet den derzeitigen Standardaufbau der PSE MSC mit Ni/YSZ Anode.

Einige Versuche wurden am intern als „Ni/GDC Ver.1“ bezeichneten, weiterentwickelten Zelltyp mit Ni/GDC als elektrochemisch aktiver (dritter) Anodenschicht durchgeführt. Die beiden Zwischenschichten der Anode bestehen hierbei weiterhin aus einem Ni/YSZ Cermet.

Wie in Kap. 3.4.2 erläutert, wurden Zelltests unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die dabei eingestellten Flussraten von Luft und Brenngas, sowie dessen Befeuchtung resultieren im Wesentlichen aus Messplatzvorgaben und

traditionell an den einzelnen Messständen verwendeten Bedingungen. Eine zusammenfassende Übersicht zeigt Tab. 5.1.

Tab. 5.1: Übersicht der an den einzelnen Messplätzen zugeführten Brenngas- und Luftmenge.

Messplatz	aktive Fläche [cm ²]	Befeuchtung H ₂ [%]	Fluss absolut [ml/min]		Fluss relativ [ml/(min·cm ²)]	
			H ₂	Luft	H ₂	Luft
Jülich, IEK-9	16	3	533	667	33	41
MP16			1000	1000	63	63
Jülich, IEK-9	16	-	1000	2000	63	125
MP1-4						
PSE	3,14	-	105	130	33	41
			200	200	63	63
			200	600	63	190
Kyushu/ Nissan	0,64	3	100	200	157	314
		6	78 + 16 N ₂	200	123	314

Aus dem Vergleich der am IEK-9 (MP16, MP1-4) und bei PSE eingestellten Gasflüsse ist ersichtlich, dass diese in Bezug auf die aktive Kathodenfläche weitgehend übereinstimmen. Die Luft-Flussrate kann an MP16 nicht über 63 ml/(min·cm²) und an MP1-4 nicht über 125 ml/(min·cm²) angehoben werden und erreicht daher nicht ganz die bei PSE möglichen 190 ml/(min·cm²).

Die Flussratenkombination mit 33 ml/(min·cm²) H₂ und 41 ml/(min·cm²) Luft entstammt PSE internen Messungen, bei denen die Brenngas- und Luftnutzung in einem Bereich zwischen typischen Messbedingungen für Knopfzellen (hohe Gaszufuhr, geringe Gasnutzungen, weit entfernt von der realen Anwendung) und Stacktests (hohe Gasnutzung, anwendungsnäher) liegen sollte. Diese wurden in der Dissertation von Veronika Rojek-Wöckner verwendet. [57] Um einen direkten Vergleich zu diesen Messungen zu gewährleisten, wurden identische Messabläufe für die ersten Zelltests am IEK-9 und bei PSE eingestellt. Die in [57] erreichten maximalen Stromdichten betrugen bei 850 °C etwa 1,3 A/cm², womit eine Brenngasnutzung von etwa 27 % und eine Luftnutzung von etwa 52 % errechnet werden kann. Diese Luftnutzung ist relativ hoch und kann somit auch ein Grund dafür sein, dass die beobachtete Stromdichte auch für Zellen mit Ni/GDC nicht über 1,2 A/cm² bei 0,7 V anstieg, sondern für T ≥ 750 °C bei diesem Wert stagnierte.

In Anbetracht der möglichen Limitierung durch die begrenzte Luftzufuhr und der erwarteten höheren Leistungsfähigkeit von LSC Kathoden, sollten die Flussraten für diese Zellen angehoben werden. An MP16 ist dabei sowohl die Brenngas- als auch

die Luftzufuhr auf $63 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ begrenzt. Diese Werte wurden entsprechend für wenige Versuche in Jülich an MP16 und bei PSE übernommen. Tab. 5.2 gibt neben der Angabe der flächenspezifischen Flussraten auch beispielhaft die resultierenden Gasnutzungen bei einer imaginären Stromdichte von $1,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ an.

Bei PSE wurde die Luftmenge bis auf $190 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ angehoben um zu ermitteln, ob in diesem hohen Bereich der Flussraten weiterhin eine Beeinflussung der Zelleistung auftritt.

Mit Verfügbarkeit der neuen Messplätze des IEK-9 (MP1-4) konnte die zugeführte Luftmenge auf $125 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ erhöht werden. Damit werden nicht ganz die $190 \text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ von PSE erreicht. Es wird jedoch sichergestellt, dass die Luftnutzung unter 33 % beträgt, da die maximale Stromstärke während der Messung auf 40 A (d.h. $2,5 \text{ A}/\text{cm}^2$) beschränkt ist. Es wird angenommen, dass unter diesen Bedingungen keine ausgeprägte Konzentrationslimitierung auftritt.

Tab. 5.2: Zugeführte flächenspezifische Betriebsgasmengen und resultierende theoretische Gasnutzungen bei $1,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ (^{*}) die Stromdichte wurde willkürlich festgelegt und ist nicht zwangsläufig unter allen Bedingungen erreichbar)

Messplatz	aktive Fläche [cm ²]	H ₂ O in H ₂ [%]	H ₂		Luft	
			ml/min·cm ²	Nutzung bei $1,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ [*])	ml/min·cm ²	Nutzung bei $1,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ [*])
Jülich, IEK-9 MP16	16	3	33	32 %	41	61 %
			63	17 %	63	39 %
Jülich, IEK-9 MP1-4		-	63	17 %	125	20 %
PSE	3,14	-	33	32 %	41	61 %
			63	17 %	63	39 %
			63	17 %	190	13 %
Kyushu/ Nissan	0,64	3	157	7 %	314	8 %
		6	123	9 %	314	8 %

Die an der Kyushu Universität und bei Nissan verwendeten Bedingungen stellen die dort gewöhnlich genutzten Messkonditionen dar. Es wird angenommen, dass aufgrund der jeweils sehr geringen Gasnutzungen eine gute Vergleichbarkeit zu den Messungen mit den höchsten Flussraten bei PSE gegeben ist. Besonders aus Firmensicht von Nissan sind unveränderte Messbedingungen wünschenswert, um einen zweifelsfreien Vergleich zu ermöglichen.

5.2. Zelltests mit LSCF am IEK-9

Das Ziel der ersten Zelltests war ein Funktionsnachweis der Zellen nach Anwendung der erarbeiteten Prozessparameter zur optimierten Kathodenherstellung. Bei erfolgreicher Durchführung sollte ein Vergleich zu der Leistung von Typ 06B Referenzzellen aus der Dissertation Rojek-Wöckner gezogen werden, weshalb identische Betriebsbedingungen vorgegeben wurden. Eine Übersicht der am IEK-9 getesteten Zellen mit LSCF Kathode gibt Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Am IEK-9 (MP16) gemessene Zellen mit LSCF Kathode und angewendete Sintervariante.

Zell-Nr.	Anode	Kathode	Sintervariante
DU_1309-006 A_02-24	Ni/YSZ	LSCF	ex situ
DU_1309-004 A_01a-01	Ni/YSZ	LSCF	in situ 950 °C
DU_1309-004 B_01a-02	Ni/YSZ	LSCF	in situ 950 °C
DU_1309-025B_01a-04	Ni/YSZ	LSCF	in situ 950 °C

5.2.1. Ex situ gesinterte LSCF Kathode

Das in Kap. 4.4.4 beschriebene Einschweißen der ex situ gesinterten Zellen in eine luft- und feuchtedichte Folie erlaubte die elektrochemische Charakterisierung dieser Zellen. Nach Einbau in den Messplatz, Aufheizen und Fügen der Zellen wurden zwischen 850 °C und 650 °C Kennlinien in Schritten von 50 K aufgenommen. Die gemessenen Kennlinien und ein Foto der Zelle nach dem Betrieb zeigt Abb. 5.1. Die starken Schwankungen der Messwerte können durch die nicht optimale Abdichtung der Zelle hervorgerufen werden. Relativ große Bereiche der vorgesehenen Dichtfläche weisen keine Anzeichen für die Ausbildung einer fehlerfreien Glaslotfübung auf. Bei näherer Betrachtung zeigte sich, dass der Randbereich der Zelle nach dem Test leicht in Richtung des Substrats gebogen war. Möglicherweise wurde dadurch der Fügespalt zu groß, um eine fehlerfreie Glaslotfübung zu gewährleisten. Nichtsdestotrotz konnte die Messung durchgeführt werden. Die gemessenen OCV Werte von 1,04-1,07 V sind etwas niedriger als die unter den gegebenen Bedingungen zu erwartenden theoretischen Werte von 1,09-1,13 V. Dies deutet auf geringfügige Leckagen hin, die über die unvollständige Glasdichtung oder auch über Fehlstellen des Elektrolyten hervorgerufen werden können.

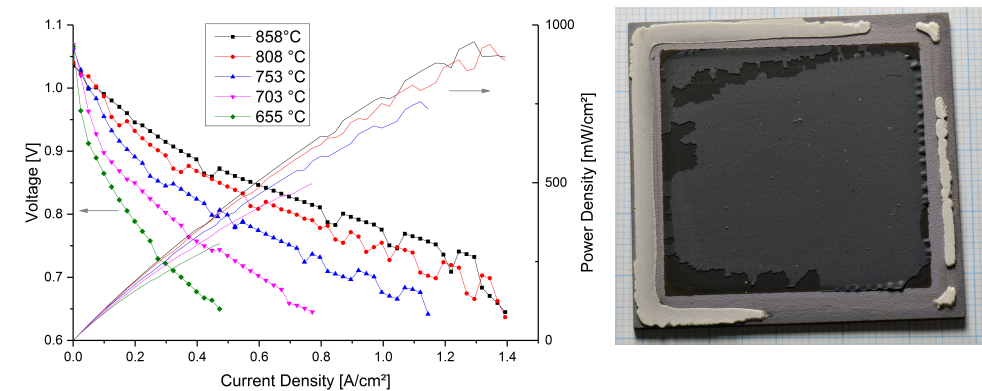


Abb. 5.1: Kennlinien der ex situ gesinterten Zelle DU_1309-006 A_02-24 und Zelle nach Betrieb.

In Tab. 5.4 sind die bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte der OCV und der Stromdichte bei 0,7 V Betriebsspannung mit Vergleich zu einer Standardzelle mit in-situ Aktivierung aufgeführt, die in der Arbeit von V. Rojek-Wöckner [57] gemessen wurde. Es zeigte sich eine weitgehend identische OCV der Zellen. Für die vor der Messung ex situ gesinterte Zelle ergab sich eine etwas höhere Stromdichte. Damit ist die grundsätzliche Leistungsfähigkeit der mit dem neuen ex-situ Sinterprogramm hergestellten Zellen nachgewiesen. Anhand dieser ersten Ergebnisse kann angenommen werden, dass die ex situ Sinterung der Zelle keine negative Auswirkung auf die anfängliche Zelleistung hat.

Tab. 5.4: Vergleich der Messwerte aus Einzelzelltests einer ex situ gesinterten MSC und einer Standard PSE MSC des Typs 06B mit in-situ Aktivierung (Daten zur Standard Zelle aus [57])

ex-situ gesinterte MSC			PSE Standard Zelle (in-situ Aktivierung)	
T _{soll} [°C]	OCV [V]	j [A/cm²] @ 0,7 V	OCV [V]	j [A/cm²] @ 0,7 V
850	1,04	1,32	1,04	1,20
800	1,04	1,14	1,05	1,07
750	1,06	0,97	1,07	0,82
700	1,07	0,60	1,07	0,55
650	1,07	0,35	1,07	0,34

Die anschließende Analyse über XRD bestätigte die reversible Ausbildung einer LSCF Perowskitphase während des Zellbetriebs, wie Abb. 5.2 zeigt. Tests mit einer längeren Messdauer können Aufschluss darüber geben ob das Ziel einer geringeren Alterung ebenfalls erreicht werden konnte. Diese Fragestellung wird in Kap 5.3.2 aufgegriffen.

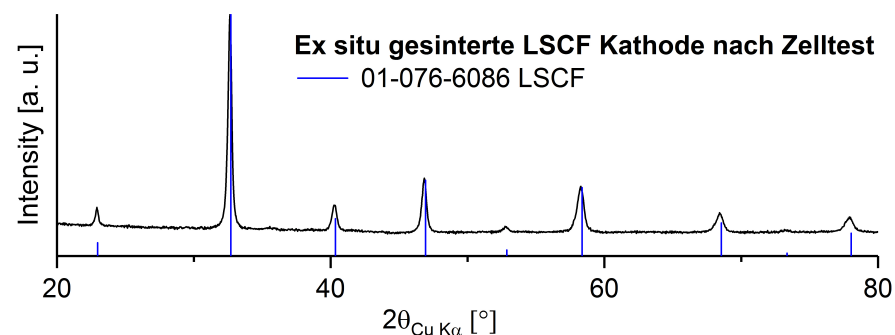


Abb. 5.2: Röntgendiffraktogramm der ex situ gesinterten LSCF Kathode der Zelle DU_1309-006 A_02-24 nach Zelltest am IEK-9.

5.2.2. Optimierte in situ Aktivierung

Neben der ex situ Sinterung der Kathode wurde auch die Umsetzbarkeit einer höheren in situ Sintertemperatur untersucht. Wie in Kap. 3.4.2 beschrieben, konnte die maximale Temperatur während des Fügeprozesses durch Verwendung eines anderen Glaslotes auf 950 °C erhöht werden.

Im ersten Versuch konnte das geplante Temperaturprogramm nicht vollständig durchlaufen werden. Durch das Auslösen eines Sicherheitssensors zur Temperaturbegrenzung wurde die Aufheizphase kurz vor Erreichen der Zieltemperatur von 950 °C abgebrochen. Der Ofen konnte aus dem Modus der Notabschaltung wieder in den normalen Betrieb versetzt werden. Als Folge dessen wurde jedoch nur eine Temperatur von etwa 940 °C erreicht und ohne Haltezeit auf 850 °C abgekühlt. Hier wurde der Ofen wieder stabilisiert und die Messungen wurden durchgeführt. Die gemessenen Kennlinien der beiden Zellen und die Fotos nach dem Betrieb sind in Abb. 5.3 dargestellt. Aus Tab. 5.5 ergibt sich das bemerkenswerte Bild, dass die Leistung bei den hohen Temperaturen von 800/850 °C niedriger, bei den niedrigen Temperaturen von 700/650 °C aber höher ist als die der Referenzzellen aus [57] und der zuvor gemessenen, ex situ gesinterten Zelle.

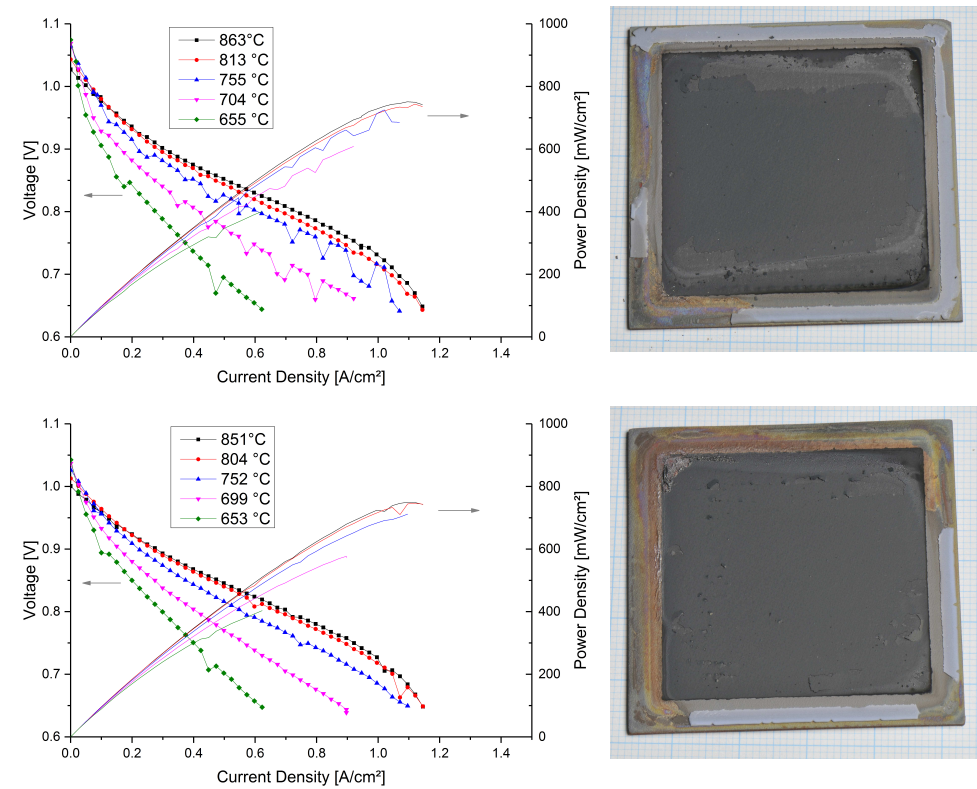


Abb. 5.3: Kennlinien der Zellen aus dem ersten Versuch zur 950 °C Aktivierung und Zellen nach Betrieb. (Erreichte Temperatur: etwa 940 °C, keine Haltezeit. Zell-Id: DU_1309-004 A_01a-01 & DU_1309-004 B_01a-02)

Tab. 5.5: Vergleich der Messwerte aus Einzelzelltests einer ex-situ gesinterten MSC und einer MSC mit angepasster in-situ Aktivierung bei knapp 950 °C.

ex-situ gesinterte MSC			MSC mit angepasster in-situ Sinterung	
T_{soll} [°C]	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V
850	1,04	1,32	1,00	1,07
800	1,04	1,14	1,01	1,05
750	1,06	0,97	1,03	0,95
700	1,07	0,60	1,04	0,72
650	1,07	0,35	1,04	0,50

Nach Anpassung des Temperaturbegrenzers konnte ein zweiter Messdurchlauf mit Aktivierung der Zellen bei 950 °C durchgeführt werden. In diesem Versuch konnte das Ofenprogramm planmäßig durchlaufen werden. Von den zwei Zellen konnte jedoch nur eine erfolgreich charakterisiert werden. Die Messungen der anderen Zelle zeigten sehr starke Schwankungen und einen steilen Abfall der Zellspannung mit zunehmender Stromdichte. Nach Entnahme aus dem Messplatz wurden deutliche Abplatzungen und Hinweise auf eine unzureichende Abdichtung beobachtet. Die Kennlinie der ohne Auffälligkeiten messbaren Zelle sind sehr einheitlich, wie Abb. 5.4 zu entnehmen ist. Die Kathode weist nur sehr geringe Unregelmäßigkeiten auf, die möglicherweise erst mit Abkühlung und Ablösen des Kontaktnetzes verursacht wurden. Eine leichte farbliche Veränderung der freien Elektrolytoberfläche um die Kathode deutet darauf hin, dass über den Großteil der Fläche ein Kontakt mit dem Fügmaterial bestand. Diese Einschätzung passt zu den homogenen Kennlinien. Tab. 5.6 zeigt den Vergleich der Messwerte der beiden MSCs mit veränderter Prozessierung der Kathoden. Die bei höherer Temperatur in-situ aktivierte Zelle weist sehr ähnliche Leistungsdaten auf wie die ex-situ gesinterte Zelle. Damit scheint die Sinteratmosphäre keinen wesentlichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Kathode zu haben. Zudem bestätigt dieses Ergebnis, dass die partielle Zersetzung des Kathodenwerkstoffs beim Sintern unter reduzierenden Bedingungen und die anschließende Rekombination keine Beeinträchtigung der Zelleistung hervorrufen.

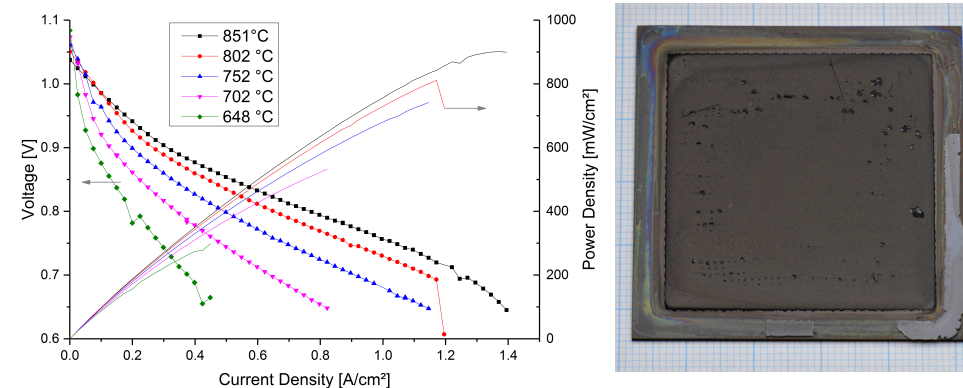


Abb. 5.4: Kennlinie der Zelle DU_1309-025 B_01a-04 aus dem zweiten Versuch zur 950 °C Aktivierung, mit 3 h Haltezeit und Zelle nach Betrieb.

Tab. 5.6: Vergleich der Messwerte aus Einzelzelltests einer ex-situ gesinterten MSC und der MSC mit angepasster in-situ Aktivierung bei 950 °C.

ex-situ gesinterte MSC			MSC mit angepasster in-situ Sinterung (950 °C, 3 h)	
T_{soll} [°C]	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V
850	1,04	1,32	1,04	1,27
800	1,04	1,14	1,05	1,15
750	1,06	0,97	1,06	0,92
700	1,07	0,60	1,07	0,65
650	1,07	0,35	1,08	0,37

5.2.3. Fazit der ersten Zelltests

Anhand der erfolgreich durchgeführten Einzelzellmessungen mit bei 950 °C ex situ und in situ gesinterten Kathoden kann geschlossen werden, dass die höhere Sinter-/Aktivierungstemperatur die Schichthaftung der Kathode gegenüber der Standardzelle verbessert. Die Krümmung der Zellen während des Zelltests führte zu einer nicht optimalen Glaslotfübung. Die hieraus resultierende unvollständige Abdichtung zwischen den Gasräumen führte zu vermehrten Schwankungen der Messwerte. Trotzdem zeigen die Ergebnisse einen klaren Trend. Die während der ex situ Sinterung unter Ar auftretende partielle Phasenzersetzung von LSCF und die reversible Ausbildung der Perowskitstruktur im Zellbetrieb zeigen keine negative Auswirkung auf die Zelleistung. Der Vergleich mit Referenzzellen aus einer vorigen Arbeit [57] deutet sogar eine leicht verbesserte Leistungsfähigkeit an, wenn die Kathodensinterung bei erhöhter Temperatur durchgeführt wurde. Das Erscheinungsbild nach durchgeführtem Zelltest ist vielversprechend in der Hinsicht, dass die Anbindung an die DBL verbessert wird. Abplatzungen der Kathode werden im Wesentlichen auf eine unzureichende Abdichtung des Glaslotes zurückgeführt. Zudem findet die Ablösung nicht unmittelbar an der Grenzfläche zwischen DBL und Kathode statt, sondern es verbleibt – wie auch in den Abziehtests beobachtet wurde – Kathodenmaterial auf der Zelle. Dies deutet auf eine festere Anbindung hin, so dass ein Schritt in die richtige Richtung getan ist, um die Grenzfläche nicht mehr als Schwachpunkt der Schichtstruktur auszumachen.

5.3. Zelltests mit LSCF bei PSE

Die bei PSE durchgeführten Zelltests sind in Tab. 5.7 aufgeführt. Der geplante direkte Vergleich zu einer standardmäßig bei 850 °C aktivierten Zelle konnte nicht durchgeführt werden. Die betreffende Zelle zeigte aus unbekanntem Grund eine deutlich geringere Leistung als erfahrungsgemäß erreicht wird.

Tab. 5.7: Bei PSE gemessene Zellen mit LSCF Kathode und angewendete Sintervariante.

Zell-Nr.	Anode	Kathode	Sintervariante
DU_1309-103 A_02-27	Ni/YSZ	LSCF	ex situ
DU_1309-104 C_02-29	Ni/YSZ	LSCF	ex situ

5.3.1. Ex situ gesinterte LSCF Kathoden – Vergleich zu Messungen am IEK-9 und Flussratenabhängigkeit

Am PSE Messstand wurden ebenfalls Einzelzellmessungen an MSCs mit ex situ gesintelter LSCF Kathode durchgeführt. Zum Vergleich der Messplätze wurden zu Beginn Flussraten eingestellt, die auf die aktive Fläche der Zelle bezogen mit den Gasflüssen am IEK-9 übereinstimmen. Für die Knopfzellen mit 3,14 cm² aktiver Fläche sind dies 105 ml/min H₂ und 130 ml/min Luft. Auch in dieser Geometrie konnten die Zellen mit ex situ gesintelter Kathode erfolgreich getestet werden. Die bei 750 und 800 °C aufgenommenen Kennlinien sind in Abb. 5.5 im Vergleich zu den am IEK-9 an Zellen mit 16 cm² aktiver Fläche gemessenen Kennlinien dargestellt. Es ergibt sich ein gut übereinstimmender Kurvenverlauf und damit eine gute Vergleichbarkeit von unter diesen Bedingungen gemessenen Leistungskennwerten. Bei der Einstellung hoher Stromdichten > 1,3 A/cm² liegt unter den gegebenen Bedingungen eine Luftnutzung von > 50 % vor. Dies kann zu einer Limitierung der Zelleistung aufgrund einer nicht ausreichenden Gasversorgung führen (Gasdiffusions- bzw. Massentransportlimitierung). Bei einer Einzelzellmessung ist dies in der Regel nicht erwünscht, da der objektive Vergleich unterschiedlicher Zellen beeinträchtigt wird. Entsprechend werden gewöhnlich niedrige Gasnutzungen eingestellt wenn die maximale Leistungsfähigkeit einer Zelle, bzw. die Unterschiede der Leistungsfähigkeit verschiedener Werkstoffe analysiert werden soll. Ein Zellbetrieb mit überproportional großen Gasflüssen (geflutete Bedingungen) ist ein übliches Mittel, um eine Limitierung aufgrund mangelnder Gaszufuhr zu vermeiden.

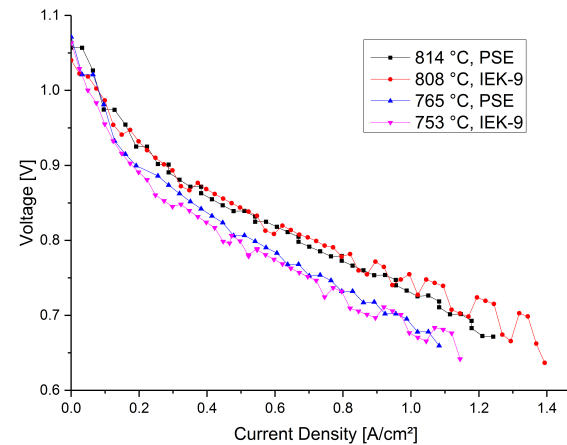


Abb. 5.5: Messplatzvergleich zwischen PSE und IEK-9 anhand Messung der Kennlinien bei 800 °C und 750 °C. PSE: DU_1309-103 A_02-27 – 3,14 cm² aktive Fläche; IEK-9: DU_1309-006 A_02-24 – 16 cm² aktive Fläche. Gaszufuhr jeweils 33 ml/(min·cm²) H₂ und 41 ml/(min·cm²) Luft.

Im Hinblick auf leistungsfähigere Zellen, die noch größere Mengen Brenngas und Luftsauerstoff umsetzen, muss dies bei der Einstellung der Gasflüsse unbedingt berücksichtigt werden. Daher wurden in weiteren Einzelzellmessungen höhere Flussraten verwendet und der Einfluss auf die Zelleistung untersucht. Zum einen wurde eine Flussratenkombination von jeweils 200 ml/min H₂ und Luft eingestellt. Dies entspricht den am IEK-9, MP16, höchsten einstellbaren Flussraten mit 63 ml/(min·cm²). Zum anderen wurden auch die höchsten bei PSE einstellbaren Flussraten von 200 ml/min H₂ und 600 ml/min Luft angewendet.

Abb. 5.6 veranschaulicht den Einfluss der Flussraten der Betriebsgase auf die Zelleistung. Mit Erhöhung der Flussraten auf jeweils 63 ml/(min·cm²) wird ein weniger steiler Verlauf der Kennlinie im Bereich niedriger Stromdichten erreicht und die Zellspannung bei einer gegebenen Stromdichte liegt somit höher. Im Bereich hoher Stromdichten (> 0,8 A/cm²) ist jedoch eine Tendenz zu Gasdiffusionslimitierung zu erkennen. Im Gegensatz dazu verläuft die Kennlinie bei auf 190 ml/(min·cm²) erhöhtem Luftstrom auch bei > 0,8 A/cm² linear weiter und erreicht mit 1,5 A/cm² die maximal einstellbare Stromdichte des Messplatzes für eine Zelle mit 3,14 cm² Kathodenfläche bei einer Zellspannung von 0,73 V. Die in Abb. 5.6 dargestellten Kennlinien wurden jeweils bei einer Ofentemperatur von 800 °C aufgenommen. Die gemessene Zelltemperatur ist bei diesen Messungen höher als die Ofentemperatur und wurde daher als tatsächliche Betriebstemperatur betrachtet. Diese Differenz wird auf Leckagen im System und damit verbundene Verbrennung von Wasserstoff zurückgeführt. Eine erhöhte H₂ Zufuhr verstärkt diesen Effekt, während die höhere Luftzufuhr einen kühlenden Effekt aufweist. Die hieraus

resultierenden Temperaturunterschiede zwischen den dargestellten Kennlinien trägt ebenfalls zu Leistungsunterschieden bei.

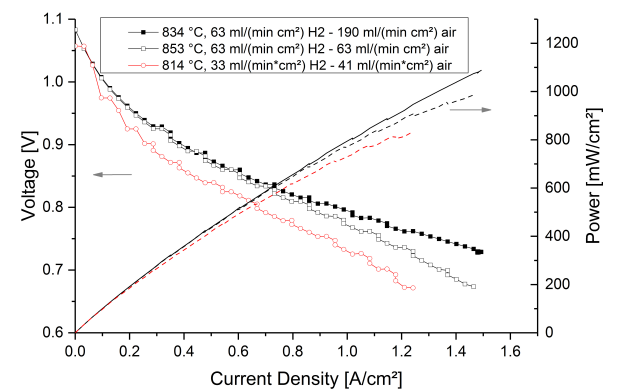


Abb. 5.6: Einfluss der Flussraten der Betriebsgase, gemessen an zwei ex situ gesinterten Zellen mit LSCF Kathode (schwarz: DU_1309-104 C_02-29; rot: DU_1309_103 A_02-27). Ofentemperatur: 800 °C (höhere gemessene Zelltemperaturen resultieren höchstwahrscheinlich aus Leckagen im System).

In Tab. 5.8 sind die erreichten Stromdichten bei einer Zellspannung von 0,7 V bei 750 bzw. 800 °C Ofentemperatur unter niedriger und hoher Betriebsgaszufuhr aufgeführt. Es zeigt sich ein erheblicher Einfluss der eingestellten Flussraten mit einer Leistungssteigerung von mehr als 50 % durch Erhöhung der Gasflüsse (bei leicht erhöhter Zelltemperatur). Anhand dieses Vergleiches wurden für die folgenden Messungen am PSE Messplatz einheitlich die höchsten Flussraten von 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft verwendet.

Tab. 5.8: Erreichte Stromdichte bei einer Zellspannung von 0,7 V in Abhängigkeit von den zugeführten Betriebsgasströmen bei 750 und 800 °C Ofentemperatur. Knopfzellen mit ex situ gesinteter LSCF Kathode und 3,14 cm² aktiver Fläche. Niedrige Gasflüsse: DU_1309-103 A_02-27; Hohe Gasflüsse: DU_1309-104 C_02-29.

T _{Ofen} [°C]	A/cm² bei 0,7 V mit 33 ml/(min·cm²) H ₂ und 41 ml/(min·cm²) Luft	T _{Zelle} [°C]	A/cm² bei 0,7 V mit 63 ml/(min·cm²) H ₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft	T _{Zelle} [°C]
750	0,92	765	1,43	785
800	1,11	814	> 1,49	834

Abb. 5.7 zeigt die bei Ofentemperaturen zwischen 650 und 800 °C aufgenommenen Kennlinien bei Zufuhr von 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft. Unter diesen Bedingungen können mit ex situ gesinteter Kathode bei einer Zelltemperatur

von 785 °C Leistungsdichten von 1 W/cm², entsprechend 1,43 A/cm² und 0,7 V Zellspannung, erreicht werden.

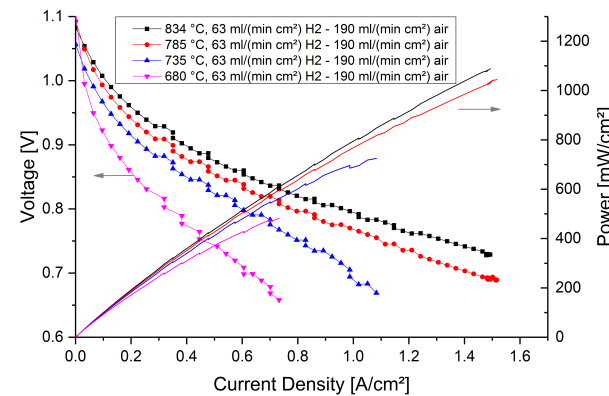


Abb. 5.7: Kennlinien und Leistung der Zelle DU_1309-104 C_02-29 mit ex situ gesinterter LSCF Kathode und Gasströmen von 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft.

5.3.2. Langzeittest mit ex situ gesinterter LSCF Kathode

Zur Untersuchung des Einflusses der höheren Sinter Temperatur und speziell der Zersetzungs- und Rekombinationsvorgänge des Kathodenwerkstoffs auf die Leistungsfähigkeit im Dauerbetrieb der Zelle wurde ein Langzeittest bei PSE durchgeführt. Die im vorigen Kapitel anhand der Charakterisierung ihrer anfänglichen Leistung eingeführte Zelle DU_1309-104 C_02-29 wurde nach Abschluss der Kennlinienmessungen auf 700 °C aufgeheizt und bei einer konstanten Stromdichte von 300 mA/cm² betrieben. Während des Dauerbetriebes wurde der Verlauf der Zellspannung aufgezeichnet. Zudem wurde die Ofentemperatur manuell so nachgeregelt, dass die gemessene Zelltemperatur bei einem konstanten Wert von 700 °C lag. Der Verlauf der Zellspannung über 1500 h Betriebsdauer ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die Sprünge zu Beginn der Aufzeichnung resultieren aus dem Nachregeln der Ofentemperatur. Die weiteren Unregelmäßigkeiten bei etwa 300 und 600 h Betriebsdauer wurden durch Probleme in der Messsoftware hervorgerufen, die durch einen Neustart des Datenloggers behoben werden konnten. Es wurde eine mit der Betriebsdauer leicht ansteigende Zellspannung beobachtet. Parallel näherte sich die Zelltemperatur an die Ofentemperatur an. Dies deutet auf eine Verbesserung der Abdichtung der Gasräume über den Messzeitraum hin. Diese kann über eine Fortschreitende Kristallisation des Glaslotes oder das Ausheilen kleiner Elektrolytdefekte erfolgen. Zu Beginn des Dauerbetriebs wurden bei 700 °C 0,83 V erreicht. Nach 1500 h betrug die Zellspannung 0,87 V. Somit konnte über diese, für

MSCs sehr lange Betriebsdauer keine Spannungsdegradation festgestellt werden. Gleichzeitig konnte nachgewiesen werden, dass die ex situ gesinterte LSCF Kathode dauerhaft leistungsfähig ist.

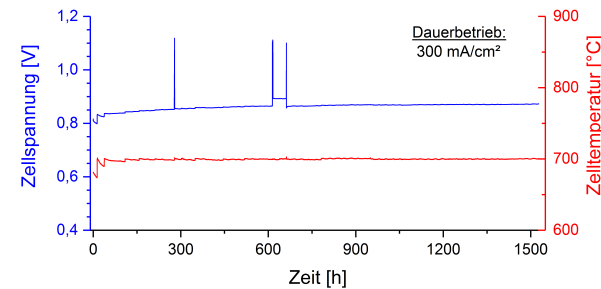


Abb. 5.8: Zellspannung der Zelle DU_1309-104 C_02-29 mit ex situ gesintert LSCF Kathode während des Dauerbetriebes bei 700 °C mit 300 mA/cm² über 1500 h. Gasströme: 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft.

Nach Erreichen der Betriebsdauer von 1500 h wurde die Zelle abschließend mittels Kennlinienmessung zwischen 800 und 600 °C charakterisiert und anschließend abgeschaltet, um eine Mikrostrukturcharakterisierung durchzuführen. Die Kennlinien nach dem Dauerbetrieb sind in Abb. 5.9 dargestellt. Zum Vergleich der Zelleistung vor und nach dem Dauerbetrieb sind die Leistungsdaten in Tab. 5.9 gegenübergestellt. Da sich die gemessene Zelltemperatur während des Dauerbetriebes an die Ofentemperatur annäherte, sind die Zelltemperaturen der abschließenden Kennlinien etwas niedriger als zu Messbeginn. Es bestätigt sich im Vergleich der Messwerte die etwas höhere Leistung bei gegebener Temperatur zu Betriebsende.

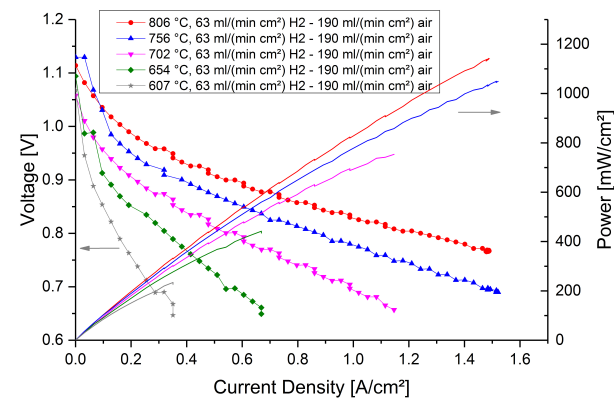


Abb. 5.9: Kennlinien und Leistung der Zelle DU_1309-104 C_02-29 mit ex situ gesintert LSCF Kathode nach Dauerbetrieb über 1500 h. Gasströme: 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft.

Tab. 5.9: Leistungsdaten der Zelle DU_1309-104 C_02-29 vor und nach 1500 h Dauerbetrieb (300 mA/cm², 700 °C). Gasströme: 63 ml/(min·cm²) H₂, 190 ml/(min·cm²) Luft.

Zelleistung zu Testbeginn			Zelleistung nach 1500 h Betrieb		
T _{Zelle} [°C]	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V	T _{Zelle} [°C]	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V
834	1,08	1,49 (@ 0,73 V)	806	1,11	1,49 (@ 0,77 V)
785	1,09	1,43	756	1,12	1,47
735	1,06	0,99	702	1,06	0,99
680	1,10	0,61	654	1,09	0,54
600	-	-	607	1,07	0,28

Abb. 5.10 zeigt Fotos der Substratseite und der Kathode nach dem Betrieb. Das Substrat erscheint unauffällig, mit nur geringen Anzeichen für Oxidation (Bereich A). Die schwach ausgeprägte Oxidation des Substrats resultiert aus der Verwendung eines trockenen Brenngases. Auch die Alterungserscheinungen auf der Anodenseite wurden hierdurch minimiert. Auf der Kathodenseite wurde der Elektrolyt während des Ausbaus teilweise mit dem Glaslot abgelöst, was aber nur den Randbereich (B) betrifft. Unmittelbar um die Kathodenfläche (C) sind keine Auffälligkeiten auszumachen. Die Kathode selbst (D) ist praktisch vollständig intakt, nahezu ohne Verfärbungen und Ablösungen. Dieses Erscheinungsbild bestätigt die eindeutig verbesserte mechanische Stabilität und feste Anbindung der ex situ gesinterten LSCF Kathode.

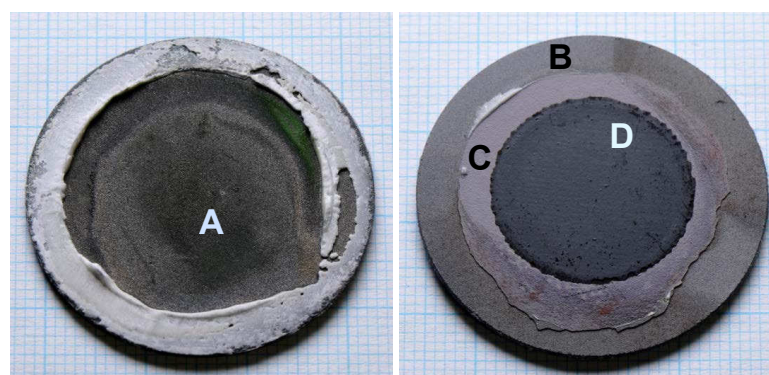


Abb. 5.10: Zelle DU_1309-104 C_02-29 nach 1500 h Betrieb. Links: Substrat mit markiertem Bereich (A) leichter Oxidation; rechts: Kathodenseite – (B) bei Ausbau der Zelle mit dem Glaslot entfernter Elektrolyt; (C) freie Elektrolytoberfläche; (D) Kathode.

5.4. LSC Kathode – Zelltests am IEK-9

Eine weitere Möglichkeit zur Leistungssteigerung ist der Ersatz der LSCF Kathode durch eine LSC Kathode. LSC Kathoden wurden nur für eine in situ Aktivierung in Betracht gezogen, da die sehr ausgeprägte Zersetzung leicht zu Schichtversagen führt (vgl. Abb. 4.17 und Kap. 4.4.3). Die mittels Dilatometrie analysierten Sinter Eigenschaften deuten zudem darauf hin, dass aufgrund der etwas höheren Sinteraktivität eine verbesserte Anbindung bereits bei niedrigeren Sinter Temperaturen erreicht werden kann. Am IEK-9 wurden, wie in den vorigen Tests, 50 x 50 mm² MSCs mit 40 x 40 mm² aktiver Kathodenfläche verwendet. Aufgrund der erwarteten höheren Leistungsfähigkeit von LSC im Vergleich zu LSCF und den hohen ermittelten Gasnutzungen, wurden die höchsten möglichen Gasflüsse mit 63 ml/(min·cm²) H₂ und Luft eingestellt. Es wurde jeweils ein Lauf mit in situ Aktivierung bei 850 °C und bei 950 °C geplant. Aufgrund der Krümmung der Zellen im Betrieb und der resultierenden unzureichenden Abdichtung wurden beide Zellen mit geplanter Aktivierung bei 850 °C geschädigt und konnten nicht elektrochemisch charakterisiert werden. Die Aktivierung bei 950 °C wurde für eine Zelle erfolgreich durchgeführt. Die zweite Zelle dieses Laufs konnte auch gemessen werden, zeigte aber eine deutlich niedrigere Leistung und Anzeichen für eine unzureichende Abdichtung. Eine Übersicht zeigt Tab. 5.10.

Tab. 5.10: Am IEK-9 (MP16) gemessene Zellen mit LSC Kathode und angewendete Sintervariante. (In grau gehaltene Zellen konnten nicht erfolgreich getestet werden)

Zell-Nr.	Anode	Kathode	Sintervariante
DU_1309-016 A_04a-01	Ni/YSZ	LSC	in situ 950 °C
DU_1309-016 B_04a-02	Ni/YSZ	LSC	in situ 950 °C
DU_1309-013 A_04-01	Ni/YSZ	LSC	in situ 850 °C
DU_1309-013 B_04-02	Ni/YSZ	LSC	in situ 850 °C

Die gemessenen Kennlinien für die Zelle mit bei 950 °C in situ aktivierter LSC Kathode sind in Abb. 5.11 dargestellt. Tab. 5.11 zeigt die zwischen 850 und 650 °C erreichte OCV sowie die Stromdichte bei 0,7 V Zellspannung. In Abb. 5.12 erfolgt die Gegenüberstellung mit der vergleichbar getesteten Zelle mit LSCF Kathode. Bei Verwendung von LSC ist eine deutlich höhere Leistung bei T > 750 °C zu erkennen. Diese wird jedoch teilweise auf die erhöhte Brenngas-Flussrate zurückzuführen sein. Die, trotz erhöhter Gaszufuhr, sehr ähnlichen Kurvenverläufe der bei 650 und 700 °C gemessenen Kennlinien deuten auf eine Limitierung der Zelle durch die Anode bei

niedrigen Betriebstemperaturen hin. Bei 750 °C wurde eine zusätzliche Kennlinie mit den zuvor verwendeten, niedrigeren Gasflüssen gemessen. Diese zeigt eine nur geringfügig höhere Leistung mit LSC Kathode. Mit Erhöhung der Flussraten wird der Leistungsanstieg etwas deutlicher. Dies bestätigt eine zumindest etwas höhere Leistungsfähigkeit von LSC und die Anwendbarkeit der erhöhten Aktivierungstemperatur für diesen Werkstoff.

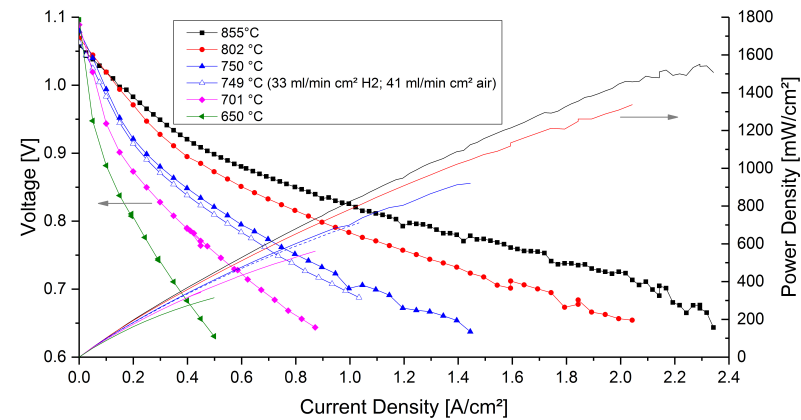


Abb. 5.11: Kennlinien der Zelle DU_1309-016 B_04a-02 mit bei 950 °C in situ aktivierter LSC Kathode. Gefüllte Symbole: jeweils 63 ml/(min·cm²) H₂ und Luft; Offene Symbole: 33 ml/(min·cm²) H₂ und 41 ml/(min·cm²) Luft

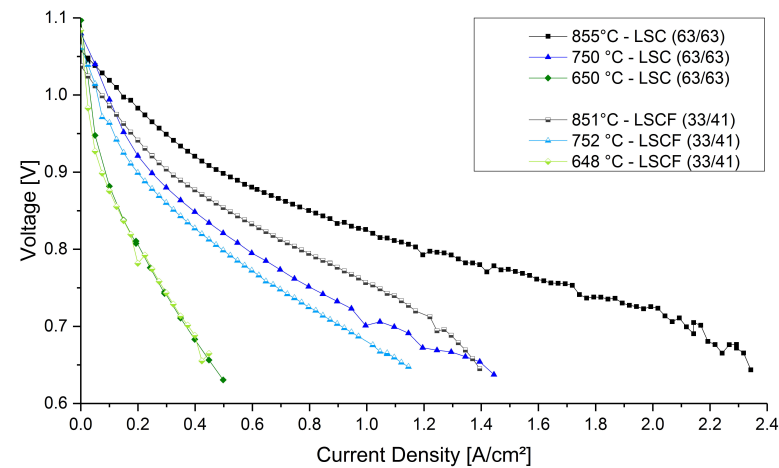


Abb. 5.12: Vergleich der Zelleistung mit LSC & LSCF nach in situ Aktivierung bei 950 °C LSC: DU_1309-016 B_04a-02, jeweils 63 ml/(min·cm²) H₂ und Luft; LSCF: DU_1309-025 B_01a-04; 33 ml/(min·cm²) H₂ und 41 ml/(min·cm²) Luft.

Nach dem Test wurde eine weiterhin haftende Kathode mit geringen Ablösungen beobachtet, wie Abb. 5.13 zeigt. Die geringe Anhaftung von Glaslot auf der Zelle und die leicht verfärbten Spuren im Bereich ohne Glaslotreste deuten darauf hin, dass ein Kontakt zwischen Zelle und Glaslot bestand, aber keine vollständige Abdichtung erreicht wurde.

Da der Messplatz anschließend abgebaut wurde, konnte keine Wiederholung der Messung mit Aktivierung bei 850 °C und keine Vergleichsmessung mit LSCF an diesem Messplatz erfolgen.

Tab. 5.11: Elektrochemische Kennwerte der Zelle DU_1309-016 B_04a-02 mit bei 950 °C in situ aktivierter LSC Kathode (aktive Fläche: 16 cm², Gasflüsse: je 63 ml/(min·cm²) H₂ und Luft).

T [°C]	OCV [V]	A/cm ² @ 0,7 V
855	1,06	2,12
802	1,07	1,64
750	1,08	1,10
701	1,09	0,67
650	1,10	0,35



Abb. 5.13: Zelle DU_1309-016 B_04a-02 mit bei 950 °C in situ aktivierter LSC Kathode und Rahmen mit Glaslot nach Zelltest am IEK-9.

5.5. LSC Kathode – Zelltests bei PSE

Auch bei PSE wurden Einzelzellmessungen mit LSC Kathode durchgeführt. Wie zuvor handelt es sich hier um Knopfzellen mit $3,14 \text{ cm}^2$ aktiver Kathodenfläche. Die getesteten Zellen sind in Tab. 5.12 aufgeführt. Da bei Plansee messstandsbedingt keine Temperaturen über 900 °C eingestellt werden können wurden nur Tests mit in situ Aktivierung bei 850 °C durchgeführt.

Tab. 5.12: Bei PSE gemessene Zellen mit LSC Kathode und angewendete Sintervariante.

Zell-Nr.	Anode	Kathode	Sintervariante
DU_1309-103 C_04-03	Ni/YSZ	LSC	in situ 850 °C
DU_1309-104 A_04-05	Ni/YSZ	LSC	in situ 850 °C

5.5.1. LSC – Flussratenabhängigkeit und Vergleich zu LSCF

Abb. 5.14 zeigt den Einfluss der zugeführten Gasströme auf die Zelleistung mit LSC Kathode, wie er schon für Zellen mit LSCF Kathode gezeigt wurde. Es ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, mit etwas höheren Zellspannungen bei niedrigen Stromdichten und etwas stärker ausgeprägter Gasdiffusionslimitierung bei niedrigen Flussraten der Betriebsgase. Die erreichten Stromdichten sind sehr ähnlich, wobei die gemessene Zelltemperatur für die Zellen mit LSC jeweils etwa 25 °C niedriger liegt als bei den Zellen mit LSCF.

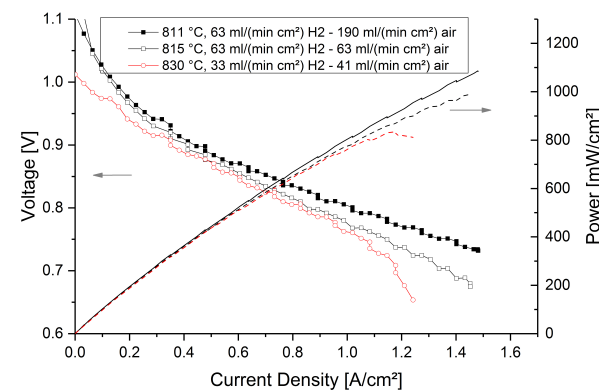


Abb. 5.14: Einfluss der Flussraten der Betriebsgase, gemessen an zwei Zellen mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode (schwarz: DU_1309-104 A_04-05;

rot: DU_1309-103 C_04-03). Ofentemperatur: 800 °C (höhere gemessene Zelltemperaturen resultieren höchstwahrscheinlich aus Leckagen im System).

Die Zelle DU_1309-104 A_04-05 wurde mit den höchsten am Messstand einstellbaren Flussraten von 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft charakterisiert. Die in Abb. 5.15 dargestellten Leistungsdaten sind sehr ähnlich zu der Zelle mit LSCF Kathode. Auch hier ist die Zelltemperatur etwa 25 °C geringer, bei gleicher erreichter Leistung, wie Tab. 5.13 zu entnehmen ist. Dies deutet, wie auch in Kap. 5.4, auf eine etwas höhere Leistungsfähigkeit von Zellen mit LSC Kathode im Vergleich zu Zellen mit LSCF Kathode hin.

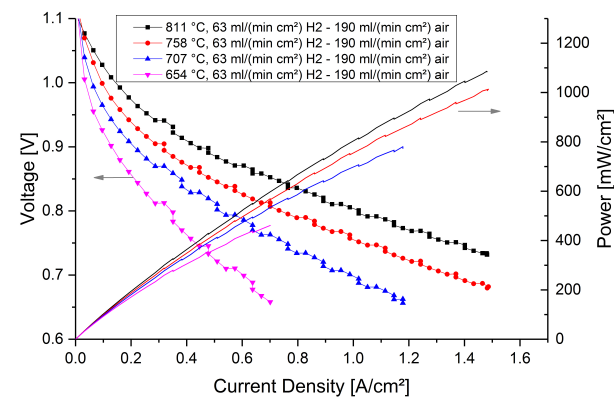


Abb. 5.15: Kennlinien und Leistung der Zelle DU_1309-104 A_04-05 mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode. Gasströme: 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft.

Tab. 5.13: Vergleich der Leistungsdaten der Zelle DU_1309-104 A_04-05 mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode und der Zelle DU_1309-104 C_02-29 mit ex situ gesinterter LSCF Kathode (vgl. Tab. 5.9) zu Betriebsbeginn.

LSC (850 °C in situ)			LSCF (950 °C ex situ)		
T _{Zelle} [°C]	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V	T _{Zelle} [°C]	OCV [V]	j [A/cm ²] @ 0,7 V
811	1,11	1,48 (@ 0,73 V)	843	1,08	1,49 (@ 0,73 V)
758	1,13	1,37	785	1,09	1,43
707	1,13	0,99	735	1,06	0,99
654	1,14	0,61	680	1,10	0,61

5.5.2. Langzeittest mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode

Die Zelle DU_1309-104 A_04-05 wurde, wie zuvor schon die Zelle mit LSCF Kathode, nach den Kennlinienmessungen auf 700 °C aufgeheizt, bei einer konstanten Stromdichte von 300 mA/cm² betrieben und die resultierende Zellspannung aufgezeichnet. Der Verlauf der Zellspannung über 700 h Betriebsdauer ist in Abb. 5.16 dargestellt. Auch hier wurde eine mit der Betriebsdauer leicht ansteigende Zellspannung, ohne merkwürdige Spannungsdegradation beobachtet. Zu Beginn des Dauerbetriebs wurden bei 700 °C 0,85 V erreicht. Nach 700 h betrug die Zellspannung 0,87 V. Dieses Verhalten deckt sich sehr gut mit dem Ergebnis des Langzeittests mit LSCF Kathode (Kap. 5.3.2).

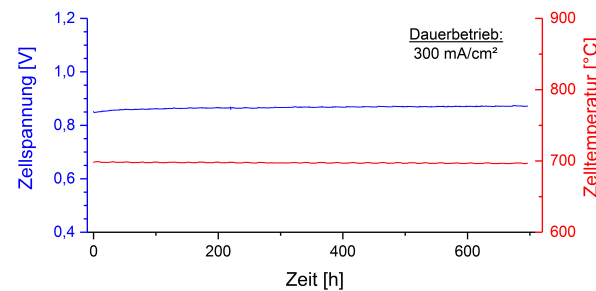


Abb. 5.16: Zellspannung der Zelle DU_1309-104 A_04-05 mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode während des Dauerbetriebes bei 700 °C mit 300 mA/cm² über 700 h. Gasströme: 63 ml/(min·cm²) H₂ und 190 ml/(min·cm²) Luft.

Nach 700 h Betrieb wurde aufgrund einer Notabschaltung die H₂ Zufuhr unterbrochen und die Zelle anodenseitig über etwa 30 h mit automatisch zugeschaltetem Formiergas beaufschlagt. Nach diesem Zwischenfall wurde eine ausgeprägte Degradation der Zelle beobachtet, wodurch auch die Leistungswerte der anschließend gemessenen Kennlinien deutlich verringert waren. Da dieser Abfall aber eindeutig auf einen Fehler des Messstands zurückzuführen ist, wird dieser Effekt hier nicht weiter diskutiert.

Abb. 5.17 zeigt das Erscheinungsbild der LSC Kathoden einer bezüglich ihrer elektrochemischen Kennwerte charakterisierten Zelle (Testdauer ca. 12 h) und der über 700 h betriebenen Zelle. Die Anbindung der Kathode erscheint in beiden Fällen zufriedenstellend. Es sind jedoch geringe Ablösungen erkennbar. Diese Ablösungen von kleinen Flächenanteilen können ggf. erst beim Abkühlen der Zelle und Ablösen des Kontaktnetzes aufgetreten sein. Die an den abgelösten Stellen sichtbare Elektrolyt-/DBL-Oberfläche deutet auf eine nicht sehr ausgeprägte Wechselwirkung

der LSC Kathode mit der DBL während der in situ Aktivierung bei 850 °C hin. Bei einer festeren Anbindung der Kathode an die DBL würde auch an geschädigten Stellen Kathodenmaterial auf der Zelle verbleiben. Damit scheint die Grenzfläche zwischen LSC Kathode und DBL eine geringere Festigkeit aufzuweisen als das Volumen der Kathodenschicht. Die nur sehr geringe Schädigung der 700 h getesteten Kathode weist jedoch auf eine etwas bessere Anbindung im Vergleich zu einer bei 850 °C in situ aktivierten LSCF Kathode hin.

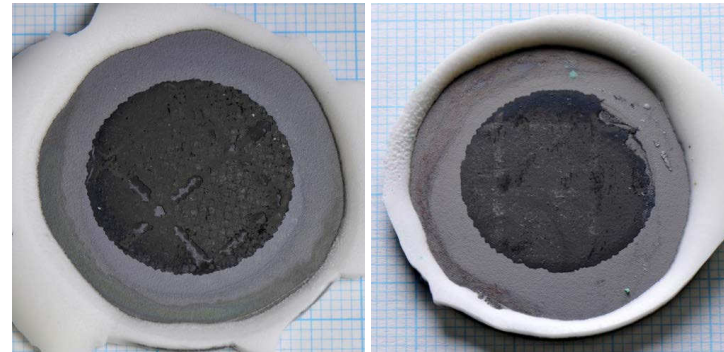


Abb. 5.17: Zellen mit LSC Kathode: DU_1309-103 D_04-04 (links) nach anfänglicher Charakterisierung und DU_1309-104 A_04-05 (rechts) nach Betrieb über 700 h.

5.6. Zelltest-Studie an der Kyushu Universität und Tests bei Nissan

Während eines 6-wöchigen Forschungsaufenthalts an der Kyushu Universität und in Kooperation mit dem Next-FC (Next-Generation Fuel Cell Research Center) Institut sowie Nissan wurde eine Zelltestreihe durchgeführt um die Leistungsfähigkeit der unterschiedlich prozessierten LSCF und LSC Kathoden in Kombination mit Zellen mit Ni/YSZ als auch Ni/GDC Anoden zu vergleichen. Die in der Arbeit von V. Rojek-Wöckner entwickelte Ni/GDC Anode ist aufgrund ihrer höheren elektrochemischen Leistungsfähigkeit von besonderem Interesse für die Range Extender Anwendung von Nissan. Hier sollen Zellen bei niedriger Betriebstemperatur hohe Stromdichten erreichen, was mit den bisherigen Zellen vom Typ 06B nicht möglich ist.

In den vorigen Tests wurden die Erkenntnisse erlangt, dass eine ex situ Sinterung für LSCF möglich ist, für LSC aber bisher noch nicht zuverlässig realisiert werden konnte. Zudem wurde eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse nach ex situ Sinterung und in situ Aktivierung bei jeweils 950 °C beobachtet. Für die Tests an der Kyushu Universität wurde daher die Charakterisierung von ex situ gesinterten Kathoden auf Zellen mit Ni/YSZ und Ni/GDC Anode angestrebt. LSC sollte zum einen mit der üblichen in situ Aktivierung bei 850 °C und zum anderen nach in situ Aktivierung bei 950 °C auf Zellen mit Ni/YSZ als auch mit Ni/GDC Anode getestet werden. Als Referenzwerte dienten die von Nissan gemessenen Werte der beiden Zelltypen 06B (Ni/YSZ) und „Ni/GDC Ver.1“ mit bei 850 °C in situ aktivierter LSCF Kathode. Damit sollte ein direkter Vergleich der Zellvarianten unter weitgehend identischen Messbedingungen erfolgen. Es wurden nur geringfügige Unterschiede der Zelleistung unter den Messbedingungen der Kyushu Universität ($\text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) und von Nissan ($78\% \text{H}_2 + 16\% \text{N}_2 + 6\% \text{H}_2\text{O}$) beobachtet. Für eine direkte Vergleichbarkeit zu den Referenzdaten werden daher im Folgenden hauptsächlich unter den „Nissan Bedingungen“ gemessene Werte präsentiert.

Wie auch an den anderen Messplätzen führten messtechnische Probleme zu einer erhöhten Ausfallrate bei den Messungen. Die Analyse der erfolgreichen Zelltests ermöglicht trotzdem belastbare Schlussfolgerungen zur Leistungsfähigkeit der verschiedenen Zellvarianten.

5.6.1. Zellen mit ex situ gesinterter LSCF Kathode

Für die Tests an der Kyushu Universität wurden jeweils drei Proben mit LSCF Kathoden (9 mm Ø) auf Zellen mit Ni/YSZ und mit Ni/GDC Anode ex situ gesintert

(Ar, 950 °C, 3 h), anschließend in Folie eingeschweißt und nach Japan versandt. Bei Öffnen der Folienbeutel vor Ort wurde an allen Zellen eine Ablösung der Kathodenschicht im Randbereich beobachtet, wie Abb. 5.18 zu entnehmen ist. Bei einem betroffenen Randbereich von 2 mm würde dies zu einem Verlust an aktiver Fläche von etwa 30 % führen. Gleichzeitig kann dies aber auch nicht exakt ermittelt werden, da eine dünne Schicht der Kathode an der DBL haften bleibt und somit nicht eindeutig geklärt werden kann, wie groß die tatsächliche aktive Fläche ist. Wie in Kap. 4.4.4 beschrieben, stellten sich diese kleineren Kathodenflächen als anfälliger für ein mit der reduzierenden Sinterung verbundenen Schichtversagen heraus. Aus diesem Grund wurden Messungen mit ex situ gesinterter LSCF Kathode zurückgestellt. Anstelle dessen wurde für alle in Japan getesteten Zellen eine in situ Aktivierung durchgeführt.

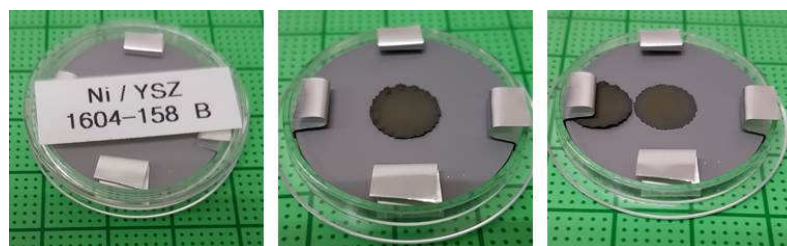


Abb. 5.18: Fotos der Zelle 1604-158 B mit geschädigter LSCF Kathode nach ex situ Sinterung und Versand nach Japan.

5.6.2. Getestete Zellvarianten

Eine Übersicht der letztendlich erfolgreich getesteten Zellvarianten gibt Tab. 5.14. Für LSCF konnte der Einfluss der beiden Sintertemperaturen von 850 und 950 °C, sowie die Kombination mit Ni/YSZ als auch mit Ni/GDC Anode getestet werden. Für LSC konnte aufgrund der geringeren Anzahl verfügbarer Proben kein erfolgreicher Test mit in situ Aktivierung bei 950 °C auf einer Zelle mit Ni/GDC Anode durchgeführt werden. Die Messdaten N-Ref.A und N-Ref.B wurden von Nissan als Referenzwerte zur Verfügung gestellt.

Tab. 5.14: Übersicht der an der Kyushu Universität und von Nissan getesteten Zellen, sowie der für Referenzdaten herangezogenen Zellen aus Tests von Nissan.

Zell-Nr.	Kathode	Sintervariante	Anode
DU_1702-013 F_04-09	LSC	in situ 850 °C	Ni/GDC
DU_1702-013 G_04-10	LSC	in situ 850 °C	Ni/GDC
DU_1604-171 B_04-08	LSC	in situ 850 °C	Ni/YSZ
DU_1604-171 C_04a-05	LSC	in situ 950 °C	Ni/YSZ
DU_1505-100 E_01a-08	LSCF	in situ 950 °C	Ni/YSZ
DU_1704-009 E_01a-09	LSCF	in situ 950 °C	Ni/GDC
1501-028 B (N-Ref.A)	LSCF	in situ 850 °C	Ni/YSZ
1505-080 A (N-Ref.B)	LSCF	in situ 850 °C	Ni/GDC

5.6.3. Ermittlung der elektrochemischen Kennwerte von Zellen mit in situ aktivierter Kathode

Einfluss des Anodentyps

Aus vorigen Arbeiten im Rahmen des CD-Labors ist bekannt, dass MSCs mit Ni/GDC Anode eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit aufweisen als die bisherige Standardvariante mit Ni/YSZ Anode. Dies bestätigte sich, wie zu erwarten war, auch in den aktuellen Tests. Der Hauptgrund für die Verwendung der Zellen mit Ni/GDC Anode ergab sich aus der Fragestellung, ob mit einer leistungsfähigeren Anode ein weiterer Leistungszugewinn in Kombination mit einer LSC Kathode erreicht werden kann. Zudem ist der Einfluss der höheren Temperatur während der Kathodensinterung auf die Ni/GDC Anode bisher nicht bekannt. In Abb. 5.19 sind beispielhaft die Leistungsdaten der als Referenz bei Nissan gemessenen Zellen dargestellt. Die Leistungssteigerung durch Verwendung der Ni/GDC Anode ist klar ersichtlich. Die – trotz hoher Gaszufuhr und Gasnutzungen unter 20 % – bei hoher Stromdichte einsetzende Gasdiffusionslimitierung deutet auf eine nicht optimale Gasversorgung der aktiven Zonen von Anode und/oder Kathode hin. Mögliche Ursachen sind die Mikrostruktur der Elektroden oder Einflüsse des Messaufbaus, wie die Porosität der Al₂O₃ Stempel, Anströmungsrichtung/-geschwindigkeit etc.

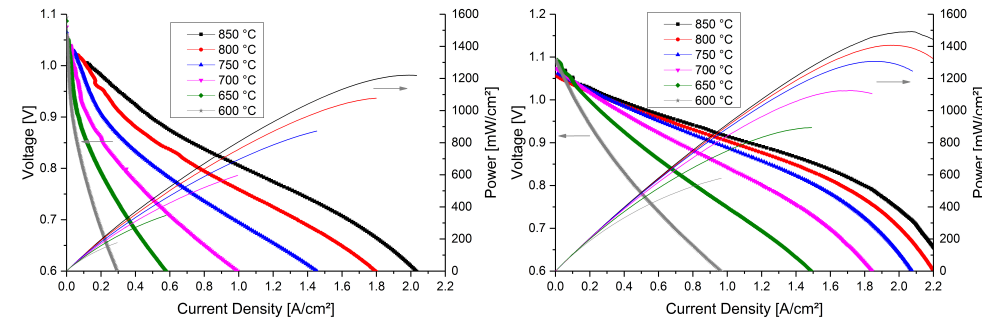


Abb. 5.19: Kennlinien und Leistung der Referenzzellen mit bei 850 °C in situ aktivierter LSCF Kathode. Links: Zelle 1501-028 B mit Ni/YSZ Anode; rechts: Zelle 1505-080 A mit Ni/GDC Anode. Messdaten zur Verfügung gestellt von Nissan.

Einfluss des Kathodenwerkstoffs

Zellen mit LSC Kathode wurden in Kombination mit Ni/YSZ und Ni/GDC Anode getestet und die Leistungsdaten mit den Referenzmessungen von Nissan verglichen. Beide in Abb. 5.20 dargestellten Messungen zeigen eine übereinstimmende Tendenz gegenüber den Referenzzellen mit LSCF Kathode. Die während der Charakterisierung zu Betriebsbeginn erreichten Zelleistungen sind für die Zellen mit LSC durchweg höher. Bei der niedrigsten Betriebstemperatur von 600 °C sind die Leistungsunterschiede am geringsten. Mit steigender Temperatur wird der Leistungszugewinn durch Verwendung der LSC Kathode höher.

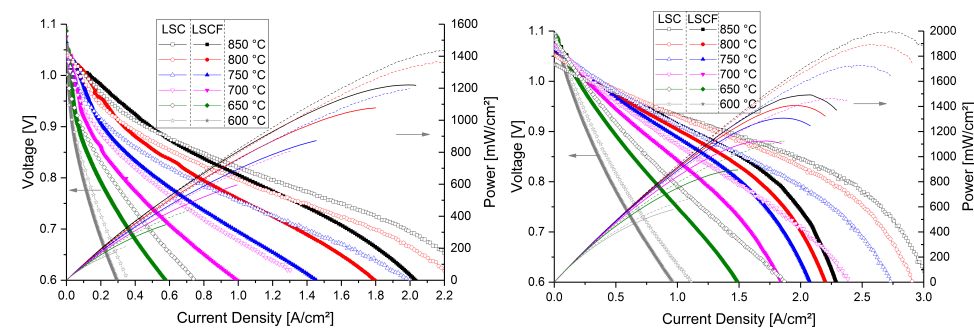


Abb. 5.20: Vergleich der Zelleistungen mit LSCF (geschlossene Symbole) und LSC (offene Symbole) für Zellen mit Ni/YSZ Anode (links) und Ni/GDC Anode (rechts).

Die bei 0,7 V Zellspannung erreichten Stromdichten der bei 850 °C in situ aktivierten Zellen mit LSCF bzw. LSC Kathode und Ni/YSZ oder Ni/GDC Anode sind in Tab. 5.15 zusammengefasst. Der absolute Leistungszugewinn durch den Einsatz von LSC Kathoden ist höher für Zellen mit Ni/GDC Anode, mit bis zu +0,72 A/cm² bei 850 °C. Auf die Leistung der jeweiligen Referenzzelle bezogen sind die Unterschiede weniger

ausgeprägt und die Leistungssteigerung der Zelle mit Ni/YSZ Anode ist prozentual höher. Für die Zelle mit Ni/YSZ Anode kann die Leistung je nach Temperatur um ca. 20-41 % gesteigert werden. Für die Zelle mit Ni/GDC Anode sind es etwa 14-34 %.

Tab. 5.15: Übersicht der erreichten Stromdichte bei einer Zellspannung von 0,7 V, in Abhängigkeit von Anoden- (Ni/YSZ oder Ni/GDC) und Kathodenvariante (LSCF oder LSC), jeweils nach in situ Aktivierung bei 850 °C.

T [°C]	A/cm² mit Ni/YSZ Anode		A/cm² mit Ni/GDC Anode	
	LSCF	LSC	LSCF	LSC
850	1,64	1,98	2,11	2,83
800	1,34	1,79	2,01	2,69
750	0,98	1,40	1,86	2,47
700	0,63	0,89	1,60	2,04
650	0,36	0,49	1,18	1,41
600	0,18	0,24	0,70	0,80

Einfluss der Sintertemperatur

Neben der standardmäßigen Aktivierung bei 850 °C wurde auch die Aktivierung bei 950 °C für LSCF und LSC untersucht. Es zeigt sich ein Einfluss der Sintertemperatur, der für Ni/YSZ und Ni/GDC Anode unterschiedlich stark ausgeprägt ist. LSCF und LSC Kathoden zeigten ein übereinstimmendes Verhalten bei Erhöhung der Aktivierungstemperatur.

Abb. 5.21 zeigt den Einfluss der auf 950 °C erhöhten Aktivierungstemperatur auf die Zelleistung von Zellen mit Ni/YSZ Anode (links: LSCF; rechts: LSC).

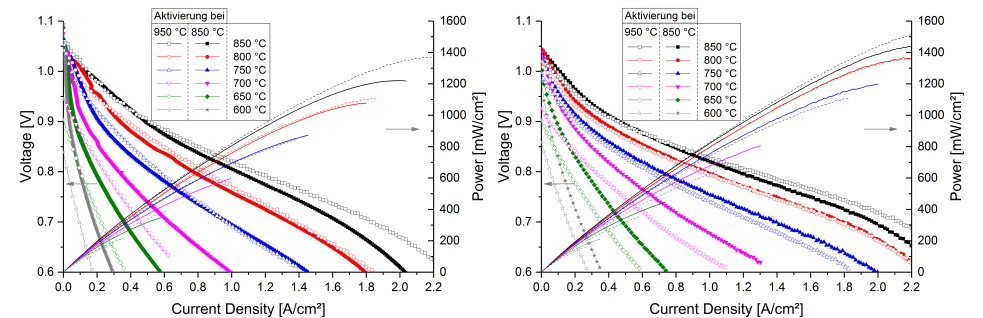


Abb. 5.21: Einfluss der Aktivierungstemperatur – Zelleistungen mit Ni/YSZ Anode nach in situ Aktivierung bei 850 °C (gefüllte Symbole) und 950 °C (offene Symbole); links: LSCF Kathode; rechts: LSC Kathode.

Während die Leistung im Temperaturbereich von 750-850 °C in etwa gleich oder geringfügig höher ist als nach Aktivierung bei 850 °C, werden bei den niedrigeren Temperaturen von 600-700 °C deutliche Leistungseinbußen beobachtet.

Die bei 950 °C aktivierte Zelle mit LSCF Kathode und Ni/GDC Anode erreichte nur bei 850 °C eine vergleichbare Leistung wie die bei 850 °C aktivierte Referenzzelle. Mit fallender Temperatur trat eine deutliche Verringerung der Leistung auf, wie Abb. 5.22 zu entnehmen ist.

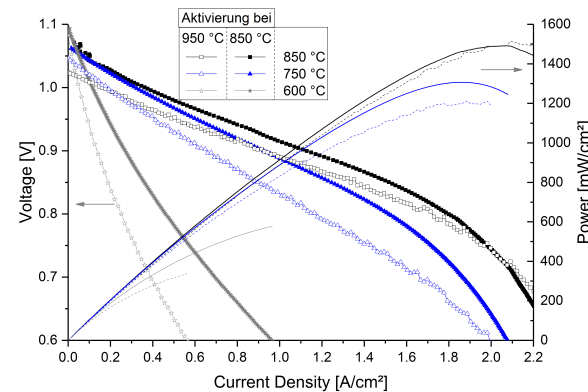


Abb. 5.22: Einfluss der Aktivierungstemperatur – Zelleleistungen mit Ni/GDC Anode und LSCF Kathode nach in situ Aktivierung bei 850 °C (gefüllte Symbole) und 950 °C (offene Symbole).

Die Ergebnisse stimmen teilweise überein mit den Erkenntnissen aus Kap. 5.2.2., wo eine Leistungssteigerung bei den höheren Betriebstemperaturen > 700 °C beobachtet wurde. Jedoch wurden dort keine Einbußen der Leistung bei den niedrigeren Betriebstemperaturen beobachtet. Unterschiede in den beiden Messungen sind die höheren Flussraten der Betriebsgase und die Verwendung von befeuchtetem H₂ bei den hier dargestellten Tests. Generell könnte eine auf 950 °C erhöhte Sintertemperatur eine Vergrößerung der Elektrodenstrukturen hervorrufen. Es erscheint wahrscheinlich, dass ein solcher Effekt eher die Anodenleistung beeinträchtigt als die der Kathode. In der Jülicher ASC erfolgt die Sinterung der LSCF Kathode bei deutlich höheren Temperaturen (1040 °C), ohne dass dies die Leistungsfähigkeit der Zelle merklich einschränkt [20]. Zudem kann die Tendenz zur Vergrößerung durch die Befeuchtung des Brenngases verstärkt werden, was den Unterschied zu den am IEK-9 durchgeführten Messungen erklären kann.

5.6.4. Langzeitbetrieb und Thermozyklierung von Zellen mit LSC Kathode

Nach der beobachteten Leistungssteigerung der Zelle mit Ni/GDC Anode durch Verwendung einer LSC Kathode, sollte deren Betriebsstabilität untersucht werden. Hierfür wurde ein Langzeittest zur Beobachtung der Zelleistung über die Zeit durchgeführt. Weiterhin wurde geplant, eine Zelle mit thermischen Zyklen zu belasten, um zu beobachten ob der im Vergleich zu LSCF höhere TAK von LSC Kompatibilitätsprobleme in Bezug auf die Kathodenhaftung hervorruft.

Langzeitbetrieb – MSC mit Ni/GDC Anode und LSC Kathode

Der Langzeittest wurde an der Zelle 1702-013 F durchgeführt. Der Testverlauf lässt sich in drei Abschnitte unterteilen:

- i) Charakterisierung der anfänglichen Leistung zwischen 850 und 600 °C unter den Messbedingungen von Nissan (Brenngas: 78 % H₂, 16 % N₂, 6 % H₂O);
- ii) Charakterisierung zwischen 850 und 600 °C unter den Messbedingungen der Kyushu Universität (97 % H₂, 3 % H₂O);
- iii) Langzeitbetrieb bei 600 °C mit 3 % befeuchtetem H₂ und einer konstanten Zellspannung von 0,85 V.

Die Auswertung der Messdaten offenbart eine signifikante Degradation der Zelle schon vor Beginn des Dauerbetriebes, die während des Betriebes unter konstanter Zellspannung weiter steigt. Diese Degradation lässt sich anhand des in Tab. 5.16 aufgeführten Messablaufes, der Gesamtbetriebsdauer und der resultierenden Messwerte nachvollziehen.

Leistungsvergleiche im Betriebsverlauf lassen sich für die Messtemperaturen von 750 °C und 600 °C ziehen. Bei 750 °C wurden zusätzliche Kennlinienmessungen zwischen den drei Abschnitten durchgeführt, um zu überprüfen ob bis zu dem jeweiligen Zeitpunkt eine Degradation stattgefunden hat.

Bei 600 °C erfolgte der Dauerbetrieb für die vorliegende Zelle mit Kennlinienmessungen zu Beginn, während und zu Ende des Betriebes. Somit wurden im Betriebsverlauf je 5 Kennlinien bei 750 °C und 600 °C gemessen. Der in Abb. 5.23 dargestellte Verlauf der Kennlinien zeigt eindeutig die abnehmende Leistung mit zunehmender Betriebsdauer. Tab. 5.17 gibt die jeweils erreichten Stromdichten bei 0,7 V Zellspannung an. Hiermit ergibt sich bis zum Beginn des Dauerbetriebes ein Leistungsverlust von 30 % über die Laufzeit von etwa 360 h. Ein

Großteil dieser Zeit betrug die Zelltemperatur ≥ 750 °C. Im Betrieb mit 0,85 V Zellspannung bei 600 °C erfolgte über die ersten 500 h eine fortschreitende Degradation. Über die weitere Betriebsdauer bis 1080 h wurde keine weitere Degradation beobachtet. Dies stimmt überein mit dem Verlauf der Kennlinien in Abb. 5.23 und mit der Entwicklung der Stromdichte über den Betrieb mit konstanter Zellspannung in Abb. 5.24.

Tab. 5.16: Messablauf der Zelle DU_1702-013 F_04-09 mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode und Ni/GDC Anode, gemessen an der Kyushu Universität.
(IV = Messung einer Strom-Spannungs-Kennlinie; *exakte Zeit nicht bekannt)

Schritt	Messung	Temperatur [°C]	Bedingungen	Zeit seit Aktivierung [h]
1	IV	850	N = Nissan	0
2	IV	800	N	*
3	IV	750	N	*
4	IV	700	N	*
5	IV	650	N	*
6	IV	600	N	*
7	IV	750	N	≈ 50
8	IV	850	K = Kyushu	≈ 96
9	IV	800	K	*
10	IV	750	K	*
11	IV	700	K	≈ 168
12	IV	650	K	*
13	IV	600	K	*
14	IV	750	K	≈ 192
15	IV	600	K	360
16	Betrieb 0,85 V	600	K	360
17	IV	600	K	860
18	Betrieb 0,85 V	600	K	860
19	IV	600	K	1420
20	IV	750	K	1420

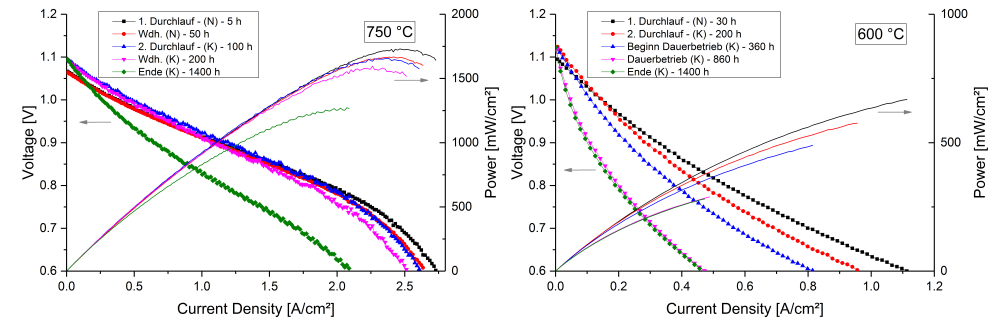


Abb. 5.23: Über die Betriebsdauer gemessene Kennlinien bei 750 °C (links) und 600 °C (rechts). Zelle DU_1702-013 F_04-09, Ni/GDC Anode und LSC Kathode, in situ aktiviert bei 850 °C.

Tab. 5.17: Übersicht der bei 750 bzw. 600 °C erreichten Stromdichten bei 0,7 V Zellspannung über die Betriebsdauer der Zelle DU_1702-013 F_04-09. Der Temperaturverlauf zwischen den Messungen ist Tab. 5.16 zu entnehmen.

Kennlinienmessung bei 750 °C			Kennlinienmessung bei 600 °C		
Betriebsdauer (T ≠ konst.) [h]	A/cm² @ 0,7 V	Leistungs- verlust [%]	Betriebsdauer (T ≠ konst.) [h]	A/cm² @ 0,7 V	Leistungs- verlust [%]
5	2,47	-	30	0,80	-
50	2,37	4	200	0,69	14
100	2,36	4	360	0,56	30
200	2,25	9	860	0,31	61
1400	1,69	32	1400	0,31	61

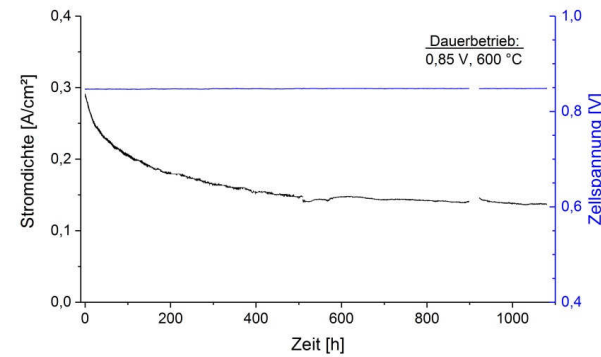


Abb. 5.24: Verlauf der Stromdichte der Zelle DU_1702-013 F_04-09 mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode und Ni/GDC Anode während des Dauerbetriebs über 1080 h bei 600 °C und 0,85 V Zellspannung. Aktive Fläche: 0,64 cm²

Die beobachtete starke Degradation der Zelle DU_1702-013 F_04-09 unterscheidet sich somit deutlich von der bei PSE getesteten Zelle DU_1309-104 A_04-05 mit LSC Kathode (Kap. 5.5.2), die bei Betrieb mit trockenem Brenngas keine erkennbare Degradation über 700 h Betrieb bei 700 °C zeigte. Mögliche Ursachen für diese Unterschiede sind die Ni/GDC Anode der Zelle DU_1702-013 F_04-09 sowie die in den vorliegenden Messungen verwendete Befeuchtung des Brenngases.

Anhand der EIS Messungen, die meist in Verbindung mit den Kennlinienmessungen durchgeführt wurden, können erste Rückschlüsse auf die von der Degradation betroffenen Zellkomponenten gezogen werden. Abb. 5.25 gibt die während der Kennlinienmessungen zu Betriebsbeginn, und im Verlauf des Dauerbetriebes aufgenommenen Impedanzspektren (im lastfreien Betrieb) wieder. Abb. 5.26 zeigt die aus den Impedanzmessungen ermittelten Anteile des ohmschen Widerstands (R_{ohm}) und des Polarisationswiderstands (R_{pol}). Es zeigt sich – insbesondere unter Beachtung der unterschiedlichen Skalierung – dass die beobachtete Degradation im Wesentlichen auf einen Anstieg des Polarisationswiderstandes zurückzuführen ist. R_{ohm} macht einen relativ geringen Anteil des Gesamtwiderstands aus und verdoppelt sich in etwa von 80 m Ω cm² zu Betriebsbeginn auf 155 m Ω cm² zu Betriebsende nach 1420 h Gesamtdauer. Dagegen steigt R_{pol} von 664 m Ω cm² auf das fast 6-fache, mit 3845 m Ω cm². Der zwischen 860 h und 1420 h Betriebsdauer weiter ansteigende Polarisationswiderstand (Abb. 5.26), im Vergleich zu den identisch verlaufenden Kennlinien zu diesen Zeitpunkten (Abb. 5.23), ist durch die EIS Messung unter OCV zu begründen. So kann die Aktivierungspolarisation (d.h. die Steigung der Kennlinie im Bereich niedriger Stromdichten) sich deutlich unterscheiden, während der Kennlinienverlauf unter Belastung nahezu identisch ist.

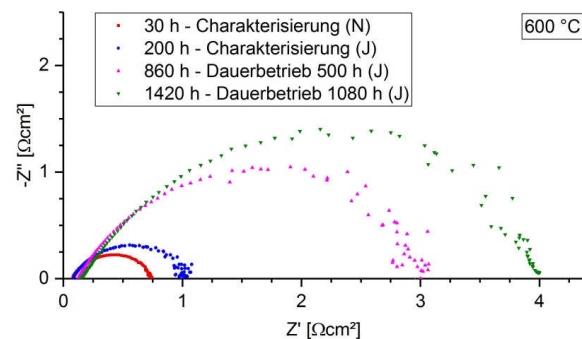


Abb. 5.25: Bei 600 °C aufgenommene Impedanzspektren nach unterschiedlicher Betriebsdauer der Zelle DU_1702-013 F_04-09 (Ni/GDC Anode, LSC Kathode).

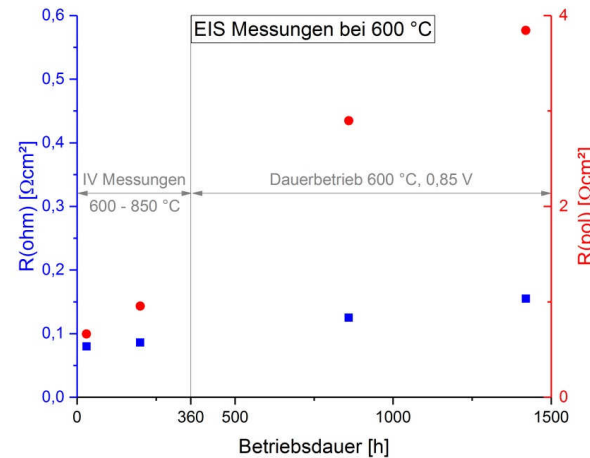


Abb. 5.26: Aus den Impedanzspektren ermittelte Widerstandsanteile der Zelle DU_1702-013 F_04-09 im Verlauf der Betriebsdauer. Blau: R_{ohm} ; Rot: R_{pol} – Bitte die unterschiedliche Skalierung beachten.

Aus diesen Daten lässt sich schließen, dass die Verluste nicht primär durch eine Oxidation des Substrates hervorgerufen werden, da dieser Effekt in einem Anstieg des ohmschen Widerstands resultieren würde. R_{ohm} steigt zwar im Verlauf der Messung kontinuierlich an, was auf Oxidationseffekte hindeutet, ist aber im Vergleich zum Anstieg des R_{pol} in erster Näherung vernachlässigbar. Der starke Anstieg des Polarisationswiderstands weist auf einen Degradationsvorgang der Elektroden hin, der einen oder mehrere Schritte der elektrochemischen Reaktionen hemmt. Kathodenseitig lassen sich als mögliche Ursachen eine Vergrößerung der Mikrostruktur, d.h. ein Verlust aktiver Oberfläche, oder Effekte wie die Sr-Segregation der LSC Kathode aufführen, die zu einer verminderten elektrochemischen Aktivität des Werkstoffs führen. Anodenseitig können eine Ni-Vergrößerung durch Sintervorgänge, die ebenfalls eine verringerte aktive Oberfläche zur Folge haben, sowie die Diffusion von Fe und Cr aus dem Substrat in die Anode die elektrochemische Leistungsfähigkeit beeinträchtigen.

Der Vergleich mit der bei PSE über 700 h getesteten Zelle mit Ni/YSZ Anode und LSC Kathode spricht gegen eine hauptsächlich durch die Kathode bedingte Degradation. Da die Testbedingungen kathodenseitig im Wesentlichen übereinstimmen, sollte sich das Verhalten nicht signifikant unterscheiden. Auch ein Verlust aktiver Fläche durch partielle Delamination aufgrund TAK Differenzen wird als nicht wahrscheinlich angesehen, da sich dies stärker auf den ohmschen Widerstand auswirken würde. Dagegen sind anodenseitig mit der Verwendung einer Ni/GDC Anode und befeuchtetem Brenngas zwei veränderte Parameter zu berücksichtigen. Der Einsatz von GDC anstelle von YSZ als keramische Phase der Anode führt zu

einem veränderten Verhältnis der Oberflächenenergien des Cermets. Damit kann GDC als eine Art Sinteradditiv wirken und so die Ni-Vergrößerung verstärken. Der Wasserdampfanteil des Brenngases ändert ebenfalls die Oberflächenenergie und kann somit auch zu einer verstärkten Agglomeration aufgrund der Tendenz zur Minimierung der freien Oberfläche führen [143-147]. Der Vergleich der EIS Daten zu an symmetrischen Zellen (Ni/GDC auf YSZ Substrat) gemessenen Werten [58] stützt die Annahme, dass die wesentlichen Widerstandsbeiträge von Anodenprozessen herrühren. In [58] wurde für diese symmetrischen Zellen ein R_{pol} von gut $550 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei 668°C unter $\text{Ar}/2,5\%\text{H}_2/2,5\%\text{H}_2\text{O}$ gemessen. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem im Zelltest unter $\text{H}_2/3\%\text{H}_2\text{O}$ bei 650°C gemessenen Wert von $530 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$.

Thermozyklisierung – MSC mit Ni/GDC Anode und LSC Kathode

Eine oftmals als kritisch angesehene Eigenschaft von LSC ist der hohe TAK dieses Werkstoffs im Vergleich zu Elektrolytwerkstoffen wie 8YSZ oder GDC. Zur Untersuchung der Kompatibilität hinsichtlich der thermischen Dehnung wurde ein Zelltest mit Thermozyklisierung durchgeführt.

Im geplanten Ablauf sollten 5 Zyklen mit $2,5 \text{ K/min}$ von 600°C auf 300°C , mit Kennlinienmessung jeweils bei 600°C , erfolgen. Dies ist eine moderate Beanspruchung in der die Temperaturdifferenz eher als die Heiz-/Kühlrate eine Belastung darstellt. Aufgrund eines Stromausfalls erfolgte eine Notabschaltung bevor der erste Zyklus anlief. Hierdurch wurde die Gas-Notversorgung eingeschaltet und somit N_2 auf die Substratseite geleitet, während die Zelle frei auf Raumtemperatur abkühlte. Im Anschluss wurde erneut auf 600°C aufgeheizt und die Messungen wurden wie geplant durchgeführt. Abb. 5.27 zeigt die Auswirkung der Notabschaltung auf die Zelleistung. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur unter Zufuhr von N_2 und erneutem Aufheizen auf 600°C ist ein deutlicher Leistungsverlust zu beobachten.

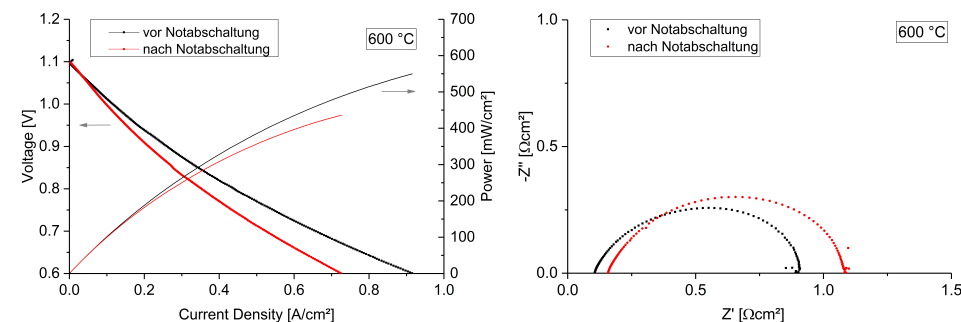


Abb. 5.27: Auswirkungen der Notabschaltung und Abkühlung unter N_2 Zufuhr. Kennlinien und Impedanzmessungen bei 600°C vor und nach Notabschaltung. Zelle DU_1702-013 G_04-10, Ni/GDC Anode, LSC Kathode.

Während der 5 Thermozyklen tritt keine weitere Degradation auf, wie aus Abb. 5.28 ersichtlich ist. Somit scheint die LSC Kathode, wie auch die übrigen Zellkomponenten, durch eine auf diese Weise durchgeführte Thermozyklierung nicht geschädigt zu werden. Nach Abkühlen und Ausbau der Zelle wurden keine Auffälligkeiten der Kathode beobachtet. Die zusätzliche Belastung durch die Notabschaltung erschwert die Bewertung dieses Versuchs, da auch die geänderte Gaszufuhr die Zelle beeinflussen haben kann. Für eine besser belastbare Aussage sollte ein Wiederholungsversuch durchgeführt werden. Zusätzlich sind schnellere Zyklen eine Option, da in der bisherigen Versuchsdurchführung keine Schädigung beobachtet wurde.

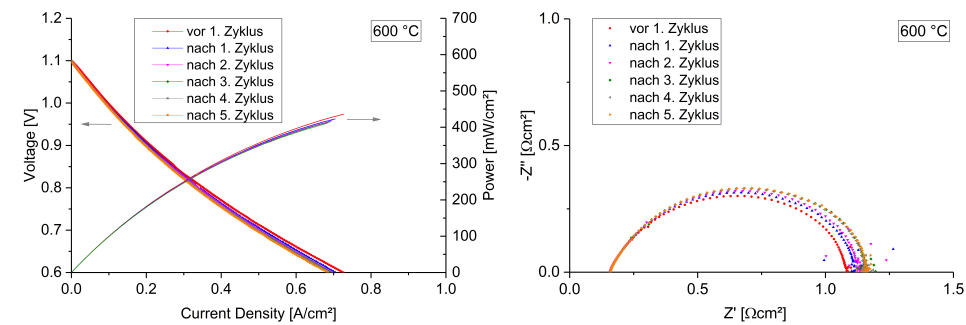


Abb. 5.28: Kennlinien und Impedanzmessungen bei 600 °C über 5 Thermozyklen mit 2,5 K/min zwischen 600 und 300 °C. Zelle DU_1702-013 G_04-10, Ni/GDC Anode, LSC Kathode.

5.7. Komposit-Kathoden & (La,Sr)(Co,Cu,Fe)O₃

Nach der Ermittlung der verbesserten (Lager-)Stabilität der Komposit-Kathoden wurden zum Ende der Arbeit Einzelzellmessungen zur Charakterisierung der elektrochemischen Leistung durchgeführt. Hierbei sollte die Eignung der ex situ Sinterung für diese Kathoden überprüft werden. In Abhängigkeit von den Ergebnissen kann in nachfolgenden Doktorarbeiten eine weitere Optimierung hinsichtlich der Phasenanteile und der Mikrostruktur erfolgen.

Weiterhin wurde eine elektrochemische Charakterisierung für die Cu-dotierte Perowskitvariante $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ durchgeführt. Die in [70] genannte potentiell hohe elektrochemische Leistungsfähigkeit, zusammen mit der höheren Sinteraktivität durch die Cu-Zugabe, passen gut zu der MSC Anwendung mit vergleichsweise niedrigen Sintertemperaturen.

Die Messungen wurden an den neuen Messplätzen MP1 und MP2 am IEK-9 durchgeführt. Aufgrund der anderen Messplatzeigenschaften wurde trockenes Brenngas zugeführt und die Volumenströme wurden auf 63 ml/(min·cm²) H₂ und 125 ml/(min·cm²) Luft festgelegt. Hiermit soll eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit den Messwerten von Plansee und der Kyushu Universität bei hohen Gasflüssen erreicht werden. Eine Übersicht der gemessenen Zellen ist in Tab. 5.18 dargestellt.

Tab. 5.18: Am IEK-9 (MP1 & MP2) gemessene Zellen mit LSCF/GDC, LSC/GDC bzw. $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode und angewendete Sintervariante.

Zell-Nr.	Anode	Kathode	Sintervariante
DU_1309-092 A_05-01	Ni/YSZ	LSCF/GDC	ex situ
DU_1309-092 B_05-02	Ni/YSZ	LSCF/GDC	ex situ
DU_1309-096 A_06-01	Ni/YSZ	LSC/GDC	ex situ
DU_1309-096 B_06-02	Ni/YSZ	LSC/GDC	ex situ
DU_1309-001 A_07-01	Ni/YSZ	LSCCF	in situ 850 °C
DU_1309-001 B_07-02	Ni/YSZ	LSCCF	in situ 850 °C
DU_1309-084 B_07-03	Ni/YSZ	LSCCF	in situ 850 °C

5.7.1. LSCF/GDC

Die Zellen mit ex situ gesinterter LSCF/GDC Kathode zeigten eine niedrige Leistung, wie Abb. 5.29 zu entnehmen ist. Die Abweichung zwischen den beiden gemessenen Zellen ist gering. Bei 850 °C und 0,7 V Zellspannung wurden etwa 0,72 A/cm² erreicht, bei 650 °C 0,22 A/cm². Damit liegt die Zelleistung trotz der höheren Gasflüsse deutlich unter der Leistung der in Kap. 5.2.1 beschriebenen Zelle mit ex situ gesinterter LSCF Kathode. Die Glaslotdichtung erscheint in dem neuen Aufbau signifikant verbessert. Dies zeigen zum einen die durch das Glas fest mit der Zelle verbundenen YSZ Rahmen und zum anderen die homogene Zellfläche auf der Luftseite. Auch die OCV mit etwa 1,2 V deutet auf eine bessere Abdichtung im Vergleich zu den an MP16 gemessenen Zellen hin.

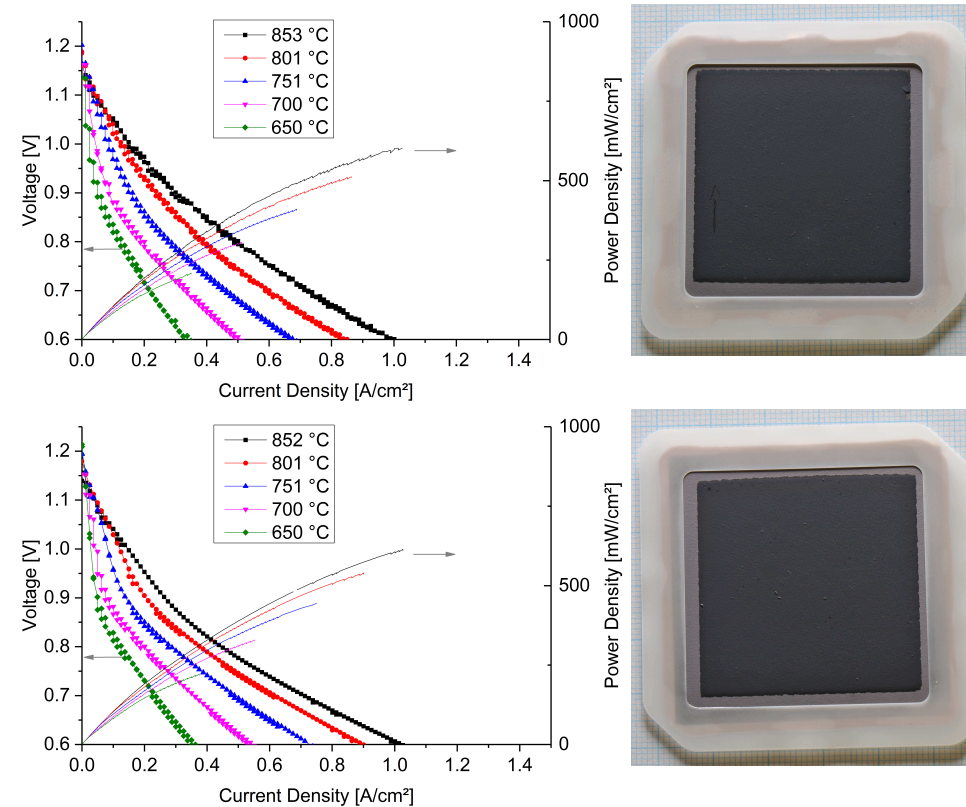


Abb. 5.29: Kennlinien und Leistung sowie Fotos der Zellen mit ex situ gesinterter LSCF/GDC Kathode nach Zelltest am IEK-9 (MP1). Oben: DU_1309-092 A_05-01; unten: DU_1309-092 B_05-02. Gaszufuhr: 63 ml/(min·cm²) H₂ & 125 ml/(min·cm²) Luft.

Die trotz verbessertem Messaufbau geringere Leistung der Zellen ist demnach mit großer Wahrscheinlichkeit der Kathode zuzuordnen. Die zweiphasige Zusammensetzung der Kathode mit LSCF/GDC ist ein bekannter Ansatz, dessen Leistungsfähigkeit nachgewiesen ist. Der Unterschied der vorliegenden Messungen ist die ex situ Sinterung unter reduzierender Atmosphäre. Die in Kap. 4.3.3 dargestellten XRD Analysen zeigen eine ausgeprägte Phasenzersetzung während der ex situ Sinterung und eine Wechselwirkung mit Mischphasenbildung zwischen LSCF und GDC. Nach der Reoxidation einer unter Ar/H₂ auf Elektrolytfolie gesinterten LSCF/GDC Kathode konnte zudem kein GDC mehr nachgewiesen werden. Anstelle dessen wurde den Reflexen eine Ce₇O₁₂ Phase zugeordnet. In der XRD Analyse nach durchgeführtem Zelltest konnte hingegen eine zweiphasige Zusammensetzung aus LSCF und GDC ermittelt werden, wie Abb. 5.30 zeigt. Schwach ausgeprägte weitere Reflexe deuten darauf hin, dass möglicherweise eine Nebenphase verbleibt. Eine weitere Ceroxid-Phase kann zugeordnet, aber nicht eindeutig identifiziert werden. Diese reversible Phasenausbildung kann zwei Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass bei der MSC Sinterung unter Argon eine weniger starke Zersetzung und Mischphasenbildung auftritt als unter Ar/H₂. Zum anderen findet die Zellfüllung bei 850 °C statt, so dass für die Reoxidation eine höhere Temperatur zur Verfügung steht. Damit erscheint es unwahrscheinlich, dass die geringe Leistungsfähigkeit der Kathode durch die Phasenumwandlungen verursacht wird. Ein weiterer potentieller Einflussfaktor ist eine veränderte Mikrostruktur gegenüber der reinen LSCF Kathode. Diese wurde im aktuellen Stand der Entwicklung nicht optimiert und muss mittels REM Analysen nachuntersucht werden, um eine endgültige Schlussfolgerung ziehen zu können. Eine Veränderung der Phasenanteile und/oder der Sinterprozedur kann die Leistungsfähigkeit der LSCF/GDC Kathode möglicherweise erheblich verbessern.

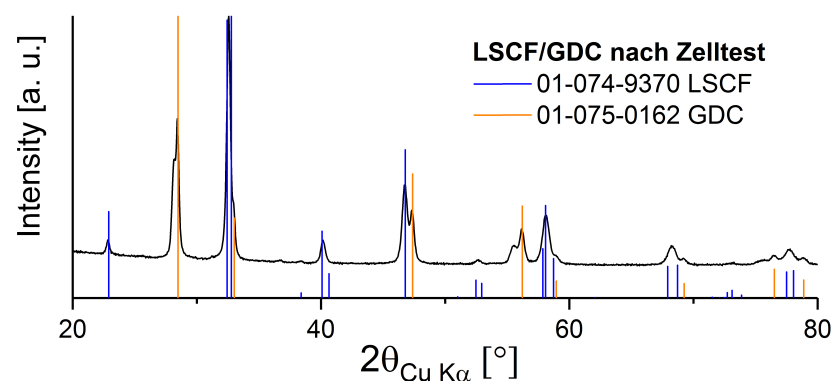


Abb. 5.30: Röntgendiffraktogramm der ex situ gesinterten LSCF/GDC Kathode der Zelle DU1309-092 B_05-02 nach Zelltest am IEK-9.

5.7.2. LSC/GDC

Die Zellen mit ex situ gesinterter LSC/GDC Kathode wurden am IEK-9 in MP1 und MP2 getestet. Abb. 5.31 zeigt die gemessenen Kennlinien und die Zellen nach dem Betrieb. Die Leistung beider Zellen ist deutlich höher im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Zellen mit ex situ gesinterter LSCF/GDC Kathode und übertrifft auch die reine LSCF Kathode. Tab. 5.19 zeigt einen Vergleich der bei einer Zellspannung von 0,7 V erreichten Stromdichte der Zellen mit ex situ gesinterten Kathoden. Zu beachten ist die geringere Gaszufuhr der Zelle mit LSCF Kathode aus Kap. 5.2.1. Der Vergleich zu den Leistungsdaten (s. Tab. 5.9) der bei Plansee gemessenen Zelle DU_1309-104 C_02-29 mit ex situ gesinterter LSCF Kathode zeigt eine, in Anbetracht der unterschiedlichen Messplätze und Zellgrößen, gute Übereinstimmung der Messwerte. Dasselbe gilt für den Vergleich mit den Messwerten der an der Kyushu Universität gemessenen Zelle DU_1604-171 B_04-08 mit bei 850 °C in situ aktivierter LSC Kathode und Ni/YSZ Anode (s. Tab. 5.15). Dies bestätigt das Potential der ex situ gesinterten LSC/GDC Kathode für die Anwendung auf MSCs.

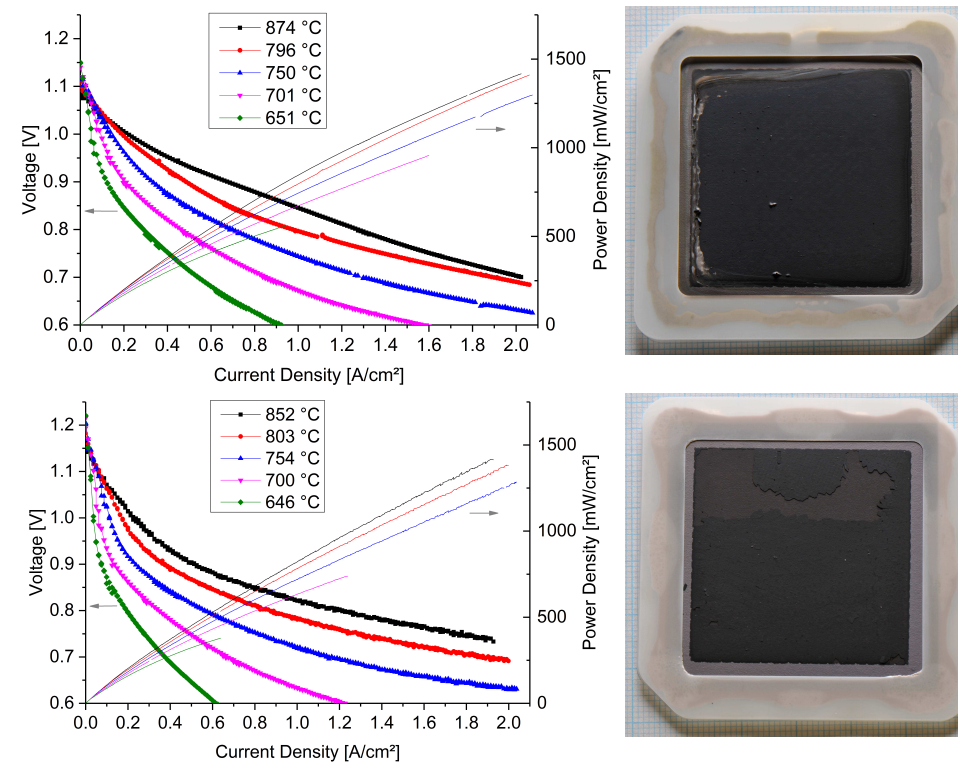


Abb. 5.31: Kennlinien und Leistung sowie Fotos der Zellen mit ex situ gesinterter LSC/GDC Kathode nach Zelltest am IEK-9. Oben: DU_1309-096 A_06-01 (MP2); unten: DU_1309-096 B_06-02 (MP1). Gaszufuhr: 63 ml/(min·cm²) H₂ & 125 ml/(min·cm²) Luft.

Beide hier dargestellten Zellen mit ex situ gesinterter LSC/GDC Kathode zeigen gewisse Unregelmäßigkeiten. Die Zelle DU_1309-096 A_06-01 wurde an MP2 gemessen und weist eine unvollständige Abdichtung des Glaslots auf. Der Grund hierfür ist eine geringere Beschwerung im Randbereich der Zelle in MP2, die das Aufwölben der Zelle nicht vollständig verhindern kann. In zukünftigen MSC Zelltests wird das entsprechende Fügegewicht erhöht um die Abdichtung zu verbessern.

Die an MP1 gemessene Zelle DU_1309-096 B_06-02 weist einen Bereich auf, in dem die Kathode abgelöst wurde. Unklar ist hierbei zu welchem Zeitpunkt die Schädigung aufgetreten ist. Jedoch kann der hiermit verbundene Verlust aktiver Zellfläche die Ursache für die geringere Leistung im Vergleich zu der vorigen Zelle sein. Die mechanische Stabilität der Kathode im Zellbetrieb muss damit in zukünftigen Versuchen weiter beobachtet werden. Die Kathodenleistung zeigt sich insgesamt als vielversprechend und weist weiteres Verbesserungspotential durch Optimierung der Mikrostruktur und Phasenverteilung auf.

Tab. 5.19: Vergleich der bei einer Zellspannung von 0,7 V erreichten Stromdichte für am IEK-9 gemessene Zellen mit ex situ gesinterten Kathoden (aktive Fläche: 16 cm²). Daten zu LSCF aus Kap. 5.2.1.

T _{soll}	Stromdichte bei 0,7 V [A/cm ²]		
	ex situ LSCF	ex situ LSCF/GDC	ex situ LSC/GDC
850 °C	1,32	0,72	1,93 - 2,02
800 °C	1,14	0,6	1,87 - 1,90
750 °C	0,97	0,47	1,14 - 1,30
700 °C	0,6	0,35	0,66 - 0,85
650 °C	0,35	0,22	0,38 - 0,54

Abb. 5.32 zeigt die XRD Analyse der ex situ gesinterten LSC/GDC Kathode nach dem Zelltest. Wie bei der LSCF/GDC Kathode kann eine eindeutige Zuordnung von LSC und GDC erfolgen. Auch hier sind geringe Anteile an Nebenphasen nicht endgültig auszuschließen. Die ermittelte gute Leistungsfähigkeit dieser reoxidierten Kathode bestätigt die generelle Anwendbarkeit der ex situ Sinterung für Komposit-Kathoden.

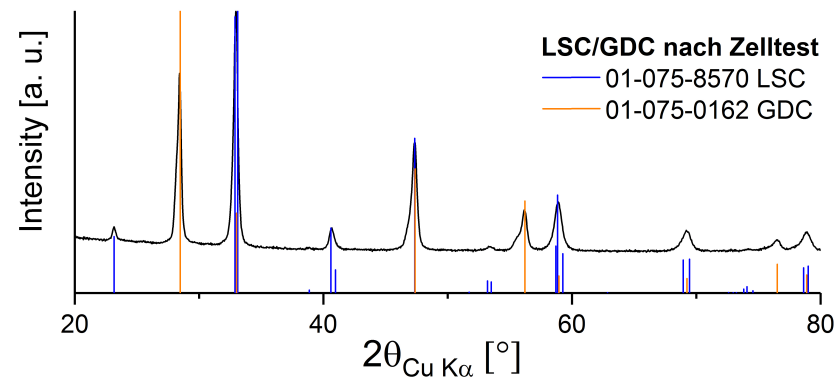


Abb. 5.32: Röntgendiffraktogramm der ex situ gesinterten LSC/GDC Kathode der Zelle DU1309-096 B_06-02 nach Zelltest am IEK-9.

5.7.3. $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$

Die Zellen mit $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode wurden am IEK-9 mit in situ Aktivierung bei 850 °C getestet. Eine dritte Zelle der Serie wurde gemessen, da ein großer Unterschied der Zelleistungen der ersten beiden Zellen ermittelt wurde. Die ermittelten Zelleistungen zeigen eine relativ große Streuung. Tab. 5.20 fasst die bei 0,7 V Zellspannung erreichten Stromdichten der drei nominell identischen Zellen zusammen. Abb. 5.33 zeigt die gemessenen Kennlinien und Fotos der Zellen nach der Charakterisierung.

Tab. 5.20: Vergleich der bei einer Zellspannung von 0,7 V erreichten Stromdichte für Zellen mit bei 850 °C in situ gesinterten $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathoden.

T _{soll}	Stromdichte bei 0,7 V [A/cm²]		
	1309-001 A_07-01	1309-001 B_07-02	1309-084 B_07-03
850 °C	1,15	1,69	> 1,92
800 °C	0,82	1,41	1,75
750 °C	0,57	0,95	1,10
700 °C	0,37	0,59	0,65
650 °C	0,22	0,34	0,36

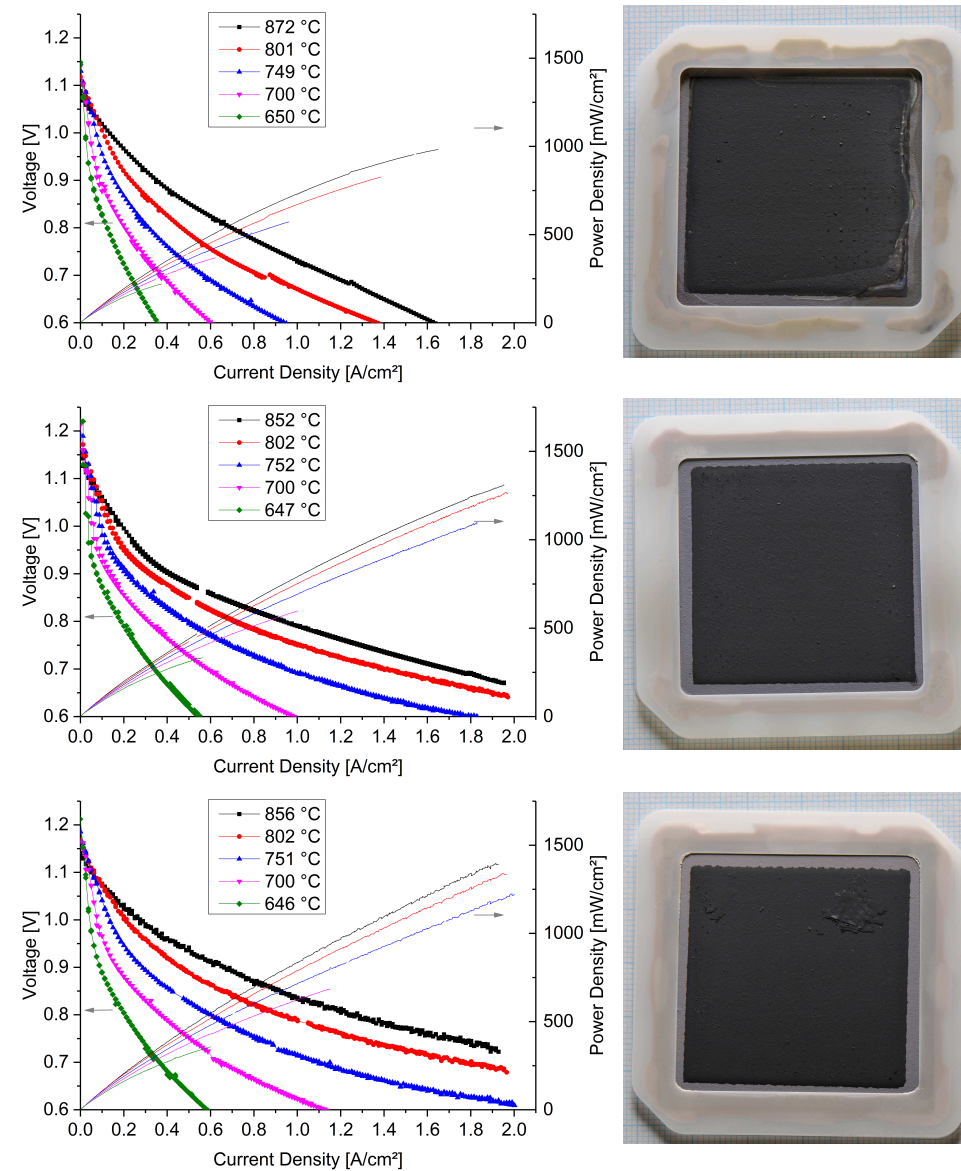


Abb. 5.33: Kennlinien und Leistung sowie Fotos der Zellen mit bei 850 °C in situ aktivierter $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode nach Zelltest am IEK-9.
Oben: DU_1309-001 A_07-01 (MP2); Mitte: DU_1309-001 B_07-02 (MP1); unten: DU_1309-084 B_07-03 (MP1). Gaszufuhr: 63 ml/(min·cm²) H_2 & 125 ml/(min·cm²) Luft.

Die niedrige Leistung der Zelle DU_1309-001 A_07-01 kann durch die unzureichende Abdichtung in MP2 begründet werden. Aber auch zwischen den Leistungen der beiden gut gedichteten Zellen DU_1309-001 B_07-02 und

DU_1309-084 B_07-03 besteht ein signifikanter Unterschied. Der Vergleich zu den in Tab. 5.19 aufgeführten Messwerten deutet auf eine vergleichbare Leistungsfähigkeit mit LSCF hin. Eine deutliche Leistungssteigerung scheint mit diesen Kathoden nicht erreicht zu werden. In Hinblick auf die weitere Entwicklung kann untersucht werden, ob durch den Einsatz der $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ Kathode eine verbesserte Haftfestigkeit im Vergleich zu LSCF bei mindestens gleicher Leistung erlangt werden kann. In den vorliegenden Versuchen wies die Kathodenschicht keine Haftungsprobleme auf und zeigte ein homogenes, unauffälliges Erscheinungsbild nach dem Betrieb. Auch für diese Kathode können REM Analysen einen Hinweis darauf geben, ob weiteres Verbesserungspotential durch die Optimierung der Mikrostruktur besteht.

5.8. Mikrostrukturanalyse getesteter Zellen

Die Wahl des Kathodenwerkstoffs als auch die eingestellten Sinterbedingungen wirken sich auf die resultierende Mikrostruktur der Kathode aus. Diese wiederum beeinflusst die Leistungscharakteristik einer Zelle maßgeblich. Eine optimal prozessierte Kathode weist eine Kombination verschiedener Eigenschaften auf. Hierzu gehört eine offenporöse Mikrostruktur, die für eine gute Gaszufuhr in die aktive Zone notwendig ist. In verschiedenen Arbeiten wurde die Ausdehnung der aktiven Zone (beginnend an der Grenzfläche zum Elektrolyt) modelliert und mit experimentellen Werten verglichen. Für LSCF und verwandte Kathodenwerkstoffe wie LSC oder BSCF wurde bei relevanten Betriebstemperaturen zwischen 600 und 900 °C meist eine aktive Zone von unter 10 µm angegeben. Für Details zu Modellierung und Simulation wird auf die entsprechende Literatur verwiesen. [148-150] Die Struktur sollte soweit versintert sein, dass die Leitungspfade ausreichend große Querschnitte aufweisen und damit der ohmsche Widerstand der gesamten Kathode gering gehalten wird. Auch die Anbindung der Kathode an die DBL bzw. den Elektrolyten ist wichtig, da sonst erhöhte Durchtrittswiderstände auftreten und die Gefahr einer partiellen Delamination besteht. Gleichzeitig muss aber auch eine möglichst große aktive Oberfläche zur Verfügung stehen, damit die Gasumsatzreaktion schnell genug ablaufen kann und hohe Polarisationswiderstände vermieden werden. Unter diesen Gesichtspunkten muss die Mikrostruktur der Elektroden einer MSC analysiert und optimiert werden. Dabei ist neben der Herstellung der gewünschten Struktur auch deren Langzeitstabilität zu beachten. Im Folgenden werden die vor und nach Zellbetrieb mittels REM ermittelten Mikrostrukturen diskutiert und mit standardmäßig produzierten MSC bzw. ASC Kathoden verglichen.

5.8.1. Referenzstrukturen von MSC und ASC Kathoden

Für den Vergleich von Kathodenmikrostrukturen können die Strukturen von standardmäßig hergestellten ASC und MSC Kathoden als Referenz herangezogen werden. Abb. 5.34 zeigt die LSCF Kathode einer Jülicher ASC nach Sinterung bei 1040 °C für 3 h an Umgebungsluft.

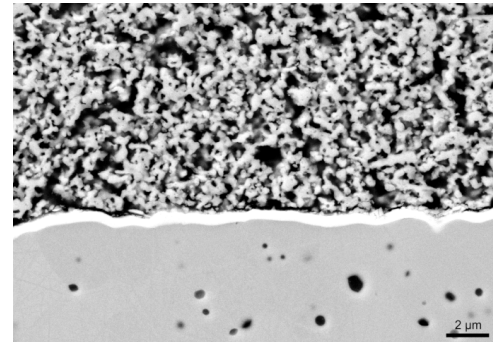


Abb. 5.34: Mikrostruktur einer bei 1040 °C an Luft gesinterten LSCF Kathode auf einer Jülicher ASC. [90, 151]

Weitere Informationen zur Zellherstellung sind Referenz [151] zu entnehmen. In Abb. 5.35 ist die Struktur einer bei 850 °C in situ aktivierten LSCF Kathode auf einer Typ 06B MSC nach Zellbetrieb dargestellt. Details hierzu finden sich in [152]. In Folge der höheren Sintertemperatur ist die Mikrostruktur der ASC Kathode gröber als die der MSC Kathode.

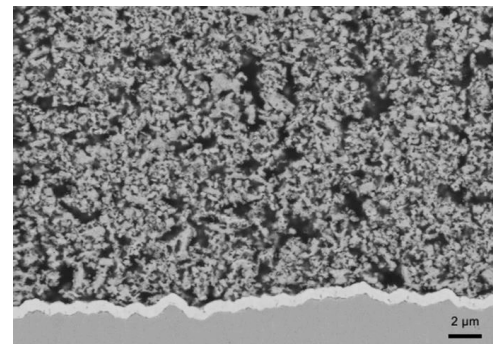


Abb. 5.35: Mikrostruktur einer bei 850 °C in situ aktivierten LSCF Kathode auf einer MSC des Typs 06B. [90, 152]

5.8.2. Bei 950 °C in situ aktivierte LSCF Kathode

Die Mikrostruktur einer bei 950 °C in situ aktivierten LSCF Kathode ist in Abb. 5.36 dargestellt. Erwartungsgemäß ist die Versinterung weiter fortgeschritten als bei der 850 °C Aktivierung und weiterhin feiner im Vergleich zu der ASC Kathode. Anhand der REM Aufnahmen der Querschliffe sind keine Auffälligkeiten der Kathodenstruktur zu erkennen.

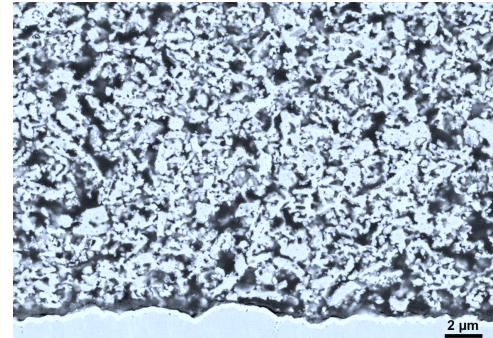


Abb. 5.36: Bei 950 °C aktivierte LSCF Kathode nach Zelltest am IEK-9 (Zelle DU_1309-025 B_01a-04).

5.8.3. Ex situ gesinterte LSCF Kathode

Die folgenden Abbildungen zeigen die Mikrostruktur von ex situ gesinterten LSCF Kathoden vor dem Zellbetrieb (Abb. 5.37), nach Charakterisierung der anfänglichen Zelleistung (Abb. 5.38) und nach 1500 h Dauerbetrieb bei 700 °C mit einer Stromdichte von 300 mA cm^{-2} (Abb. 5.39). Auch hier lassen sich keine Auffälligkeiten ausmachen. Die Struktur ist etwas feiner als bei der bei 950 °C in situ aktivierten Zelle. Dies lässt sich auf zwei Arten begründen. Zum einen kann die lokale Temperatur an der Kathode bei der in situ Aktivierung nicht exakt kontrolliert werden. Aufgrund unvollständiger Abdichtung und damit verbundener Verbrennung von Wasserstoff kann eine höhere Temperatur an der Zelle herrschen, was zu einer stärkeren Versinterung führt. Zum anderen können bei den reversiblen Phasenumwandlungen, die mit der ex situ Sinterung verbunden sind, Volumenänderungen auftreten und zu einer erhöhten Mikroporosität führen. Insbesondere wird an den Zellen in keinem Betriebszustand eine Rissbildung beobachtet. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, insbesondere in Bezug auf die ablaufenden Phasenumwandlungen während der ex situ Sinterung und der Reoxidation zu Beginn des Zellbetriebs. Auch nach dem Langzeitbetrieb über 1500 h erscheint die Kathodenstruktur weitgehend unverändert.

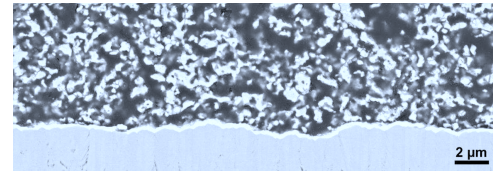


Abb. 5.37: Ex situ gesinterte LSCF Kathode vor Zelltest (Zelle DU_1309-018 B_02-01)

Abb. 5.38: Ex situ gesinterte LSCF Kathode nach Zelltest am IEK-9 (Zelle DU_1309-006 A_02-24). [90]

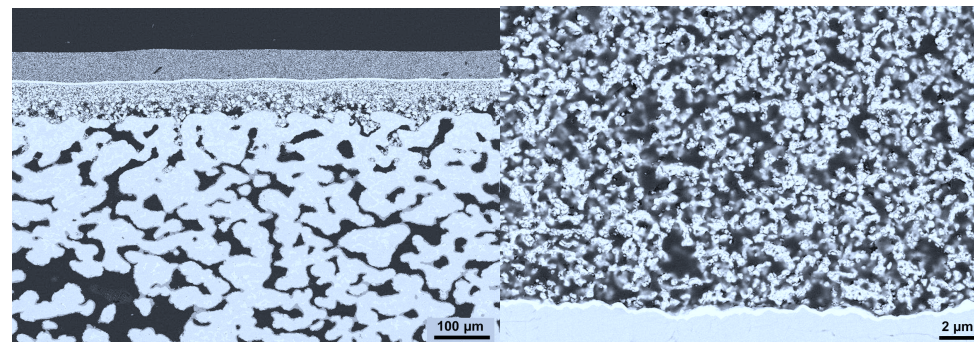


Abb. 5.39: Zelle mit ex situ gesintertem LSCF Kathode nach 1500 h Dauerbetrieb bei PSE (700 °C, 300 mA cm⁻², Zelle DU_1309-104 C_02-29).

5.8.4. Bei 850 °C in situ aktivierte LSC Kathode

Die LSC Kathode einer bei 850 °C in situ aktivierten und bei PSE gemessenen Zelle ist in Abb. 5.40 dargestellt. Die Mikrostruktur erscheint sehr fein, mit schwach versinterten Partikeln, wie schon an der bei 850 °C aktivierten LSCF Kathode (Abb. 5.35) beobachtet wurde. Zudem ist die Struktur inhomogener. Es sind Bereiche mit höherer Porosität zu erkennen, die die stärker versinterten, feinporigen Bereiche voneinander trennen. Die großen Poren können den Gastransport begünstigen. Dagegen kann die feinporige Struktur die Gastzufuhr beeinträchtigen. Die aufgrund

der schwächeren Versinterung weniger ausgeprägten Leitungspfade können zudem einen erhöhten Widerstand bezüglich der Ionen- und Elektronenleitung bewirken.

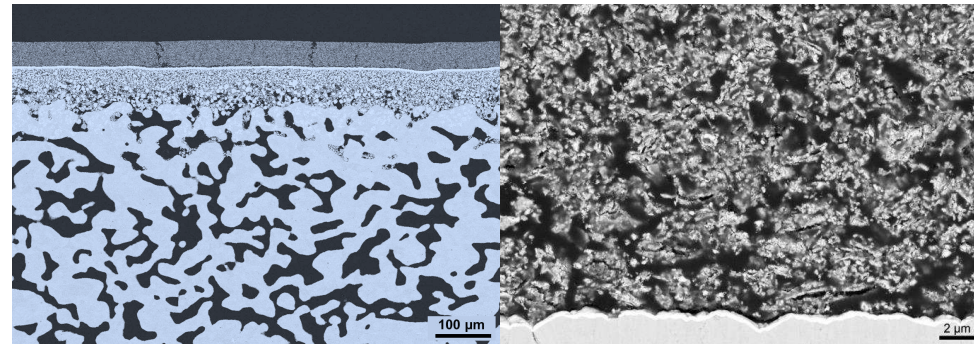


Abb. 5.40: Zelle mit bei 850 °C aktivierter LSC Kathode nach Zelltest bei PSE (Zelle DU_1309-103 C_04-03). [90]

Abb. 5.41 zeigt die Mikrostruktur der über 700 h bei PSE betriebenen Zelle mit LSC Kathode. Es ist keine wesentliche Änderung der Mikrostruktur nach der längeren Betriebsdauer zu erkennen. Beide Zellen weisen eine leichte Tendenz zur Rissbildung in der Kathodenschicht auf. Diese wird auf den höheren TAK von LSC zurückgeführt. Zudem wurde das Processing bisher nicht speziell für eine LSC Kathode optimiert, was die inhomogenere Mikrostruktur erklären kann.

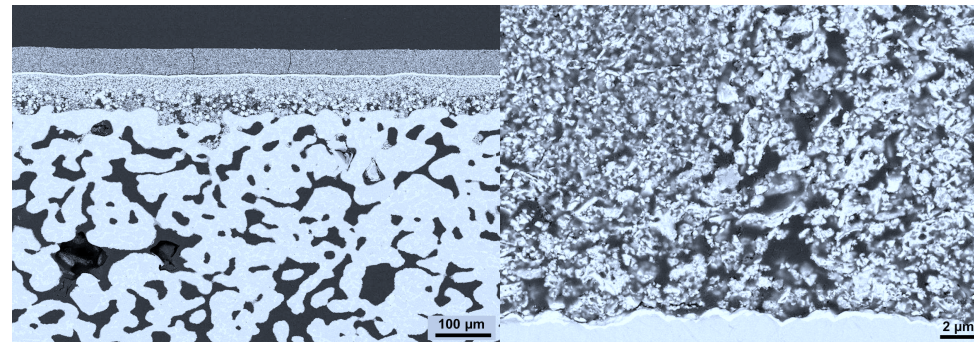


Abb. 5.41: Zelle mit bei 850 °C aktivierter LSC Kathode nach 700 h Dauerbetrieb bei PSE (Zelle DU_1309-104 A_04-05).

5.8.5. Bei 950 °C in situ aktivierte LSC Kathode

Die REM Aufnahmen in Abb. 5.42 zeigen eine Zelle mit LSC Kathode nach in situ Aktivierung bei 950 °C und anschließendem Zellbetrieb am IEK-9. Die Struktur ist stärker versintert und homogener im Vergleich zu der Aktivierung bei 850 °C. Dies

entspricht den Erwartungen bei Anwendung einer höheren Sinter- und Aktivierungstemperatur und deckt sich mit den Beobachtungen an LSCF Kathoden.

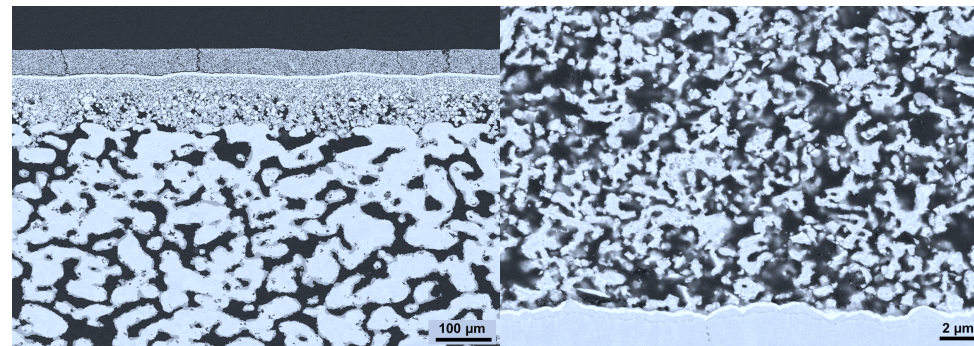


Abb. 5.42: Zelle mit bei 950 °C aktivierter LSC Kathode nach Zelltest am IEK-9 (Zelle DU_1309-016 A_04a-01).

Eine Auffälligkeit dieser Proben ist die stärkere Tendenz zur Rissbildung. Diese tritt in Form von Segmentierungsrissen, als auch nah an der Grenzfläche zur DBL lateral verlaufenden Rissen auf. Es ist nicht endgültig zu beurteilen, ob die Rissbildung bereits bei der in situ Aktivierung und dem nachfolgenden Zellbetrieb einsetzt, oder erst mit Abkühlung und Ausbau aus dem Messplatz auftritt. In Anbetracht des höheren TAK von LSC ist eine höhere Anfälligkeit gegenüber Rissbildung bei Temperaturwechseln zu erwarten. Mit Erhöhung der Temperatur der in situ Aktivierung und damit auch der Temperaturdifferenzen im Betrieb verstärkt sich die mechanische Belastung infolge der thermischen Fehldehnung. In weiterführenden Zelltests ist dies daher zu berücksichtigen und gegebenenfalls eine niedrigere Sinter-/Aktivierungstemperatur zu wählen.

5.9. Stand der MSC Entwicklung im Vergleich zu anderen Herstellern

Abschließend sollen die erzielten Fortschritte mit den publizierten Ergebnissen der bekanntesten MSC Herstellern verglichen und anhand dessen bewertet werden. Die umfangreichsten Untersuchungen über einen längeren Zeitraum wurden, wie in Kap. 2.4.2 beschrieben, von den Forschergruppen des LBNL (USA), des Projektkonsortiums um DTU (Dänemark) und seitens Ceres Power (UK) durchgeführt. Aufgrund unterschiedlicher Aufbauten und Zielsetzungen unterscheiden sich die Anwendungstemperaturen zwischen den einzelnen MSC Konzepten. Zudem ist die Qualität der veröffentlichten elektrochemischen Kenndaten

unterschiedlich. In einigen Fällen werden nur grafische Darstellungen der Kennlinien publiziert, aus denen sich die Stromdichte und Zelleistung an verschiedenen Betriebspunkten zumindest in guter Näherung ablesen lassen. Auch die für Jülicher Publikationen übliche Angabe von Stromdichte und Zelleistung bei 0,7 V Zellspannung wird häufig verwendet. Es existieren jedoch auch leicht abgeänderte Varianten, wie die seitens Ceres Power gewählte Angabe der Zelleistung bei einer Betriebsspannung von 0,75 V. Eine ebenfalls häufig anzutreffende Angabe ist die maximale Zelleistung $P_{\max}$, die jedoch nur eine eingeschränkte Aussagekraft besitzt. Da nicht angegeben wird, bei welcher Zellspannung die betreffende Leistung erreicht wird, kann kein direkter Vergleich zu anderen Messdaten erfolgen. Beispielsweise wird im realen SOFC Betrieb häufig vermieden, eine Zellspannung von 0,6 V zu unterschreiten. Das Redoxpotential von Ni ist abhängig von der Zellspannung, was bei Unterschreiten eines (temperaturabhängigen) kritischen Wertes zu einer elektrochemischen Oxidation unter H_2/H_2O Atmosphäre führen kann [153]. Jedoch wird der Betriebspunkt, an dem die maximale Zelleistung in Einzelzelltests auftritt, nicht selten bei signifikant niedrigeren Spannungen erreicht und ist somit in der Anwendung nicht darstellbar. Für die vorliegende Diskussion wird daher nach Möglichkeit die Stromdichte/Zelleistung bei 0,7 V Zellspannung und einer gegebenen Temperatur herangezogen. Auch werden Vergleichsdaten mit möglichst ähnlichen Betriebsgasen gewählt. Diese sind zumeist H_2 mit wenigen % Befeuchtung und Luft.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen ausgeprägten Einfluss des Anodentyps auf die erreichbare Zelleistung, in Übereinstimmung mit vorigen Arbeiten aus der Zusammenarbeit zwischen Plansee und dem IEK-1 [57, 58, 87]. Im Fall des Zelltyps mit Ni/GDC Anode wurden bei Verwendung der gleichen Kathoden (LSCF oder LSC) signifikant höhere Leistungen im Vergleich zur Plansee Standardzelle mit Ni/YSZ Anode erreicht. Dies zeigt, dass die Kathode im derzeitigen Entwicklungsstand eine untergeordnete Rolle für das Erreichen der maximalen Leistung einnimmt. Für den Vergleich der Zelleistung zu den von anderen Gruppen erreichten Werten wird daher die Zelle mit der weiterentwickelten Ni/GDC Anode herangezogen.

Eine Gegenüberstellung der Zelleistung verschiedener Zelltypen zeigt Tab. 5.21. Neben der in dieser Arbeit präsentierten Plansee MSC mit Ni/GDC Anode werden die der Literatur entnommenen Leistungsdaten der MSC Konzepte der einzelnen Hersteller und der Jülicher ASC angegeben. Die Jülicher ASC wird unterschieden nach Typ B (mit 10 μm YSZ Elektrolyt) und Typ C (mit 1 μm Dünnschichtelektrolyt), sowie Zellen mit LSCF bzw. LSC Kathode. Für den dargestellten Vergleich wurde ein Temperaturbereich von 600-700 °C gewählt. Niedrige Betriebstemperaturen um 600 °C stehen derzeit, hinsichtlich der Range Extender Anwendung, besonders im

Fokus der Entwicklung. Im Temperaturbereich um 700 °C liegt die Zieltemperatur für den Betrieb von APUs.

Es ist ersichtlich, dass die Plansee MSC über den gesamten Temperaturbereich zumeist höhere Leistungen erreicht, als von den genannten MSC Herstellern bisher veröffentlicht wurden. Nur die seitens DTU publizierten 1,05 W/cm² bei 650 °C und 0,7 V Zellspannung [98] liegen minimal über der Leistung von 1,00 W/cm² der Plansee MSC, wurden in den nachfolgenden Arbeiten aber nicht mehr erreicht. Im Vergleich zur Jülicher ASC stimmen die Zelleistungen mit dem Zelltyp B (10 µm Elektrolyt) überein, während mit Zelltyp C (1 µm Elektrolyt) wesentlich höhere Leistungen erbringt.

Tab. 5.21: Gegenüberstellung der in dieser Arbeit präsentierten elektrochemischen Kennwerte der Plansee MSC, der MSC Konzepte verschiedener Hersteller und der Jülicher ASCs Typ B (10 µm Elektrolyt) und Typ C (1 µm Elektrolyt). Leistungsdaten soweit nicht anders angegeben bei 0,7 V Zellspannung.

Hersteller	Zelleistung bei 0,7 V [W/cm²]			Referenz
	600 °C	650 °C	700 °C	
LBNL	0,44 (P _{max})	0,75 (P _{max})	1,05	[59]
DTU/Risø	-	0,48	0,7	[13]
		0,53	0,9	[104]
		1,05	-	[98]
Ceres Power	0,40 (0,75 V)	-	-	[108]
PSE/JÜLICH Ni/GDC + LSCF	0,43 (0,75 V)	0,83 (0,7 V)	1,12	Referenz PSE/Nissan
	0,49 (0,7 V)	0,89 (0,6 V)		
	0,58 (0,6 V)			
PSE/JÜLICH Ni/GDC + LSC	0,50 (0,75 V)	1,00 (0,7 V)	1,43	Diese Arbeit
	0,56 (0,7 V)	1,12 (0,6 V)		
	0,67 (0,6 V)			
JÜLICH ASC 1 µm YSZ + LSCF	0,7	1,12	1,4	[40]
JÜLICH ASC 1 µm YSZ + LSC	1,33	1,96	2,38	[40]
JÜLICH ASC 10 µm YSZ + LSCF	-	0,7	1,05	[40]
JÜLICH ASC 10 µm YSZ + LSC	0,56	0,98	1,47	[40]

Vergleich zum Zellkonzept von LBNL

LBNL verwendet Infiltrationsmethoden für beide Elektroden. SDC und Ni werden im Gewichtsverhältnis 80:20 als aktive Anodenbestandteile infiltriert. LSM wird kathodenseitig als katalytisch aktives Material verwendet. Die Methode der Infiltration feiner Partikel in die Grundstruktur aus ferritischem Stahl (17 % Cr) soll eine breite Anwendungstemperatur und hohe Toleranz gegenüber thermischen Zyklen ermöglichen, da die Anfälligkeit gegen thermisch induzierte Spannungen gering ist. Ebenso soll anodenseitig eine sehr hohe Reoxidationsbeständigkeit bestehen, da die

Ni-Partikel keine mechanische Stützfunktion einnehmen und eine Oxidation keine kritischen Spannungen induziert.

Im Vergleich erreicht die Plansee MSC wesentlich höhere Zelleistungen, mit mindestens 36 % höheren Leistungsdichten im Temperaturbereich von 600-700 °C. Kathodenseitig ist eine höhere Leistungsfähigkeit durch die Verwendung von LSC anzunehmen. Dies kann nicht direkt auf das LBNL Konzept übertragen werden, da für Werkstoffe wie LSCF und LSC voraussichtlich problematische Wechselwirkungen mit dem Stahl der Grundstruktur stattfinden. Auch die Langzeitstabilität der Kathode wird im Plansee Konzept höher eingeschätzt, da infiltrierte Kathoden wie im LBNL Konzept zu Vergrößerung neigen. Anodenseitig wird in beiden Zellkonzepten Optimierungsbedarf gesehen. Im Aufbau von LBNL wird, insbesondere bei erhöhter Betriebstemperatur, eine Vergrößerung der Ni-Partikel erwartet. Auch die Plansee MSC zeigt im derzeitigen Stand bei Betrieb mit befeuchtetem Brenngas ausgeprägte Degradationserscheinungen, deren Ursache im Verlust aktiver Fläche der Ni-Phase vermutet wird.

Vergleich zum Zellkonzept von DTU/Risø

Im Zellkonzept von DTU/Risø wird die Anode mit Ni und GDC infiltriert. Die Kathode wird siebgedruckt und bei 800 °C in situ aktiviert. Damit ergibt sich auch hier die schon zuvor genannte Problematik der Anodendegradation durch Vergrößerung der Partikel der aktiven Phase. Für die Kathode wurde in Stacktests das aus der vorliegenden Arbeit bekannte Problem der mangelnden Haftfestigkeit beobachtet [16].

Der höchste Leistungswert wurde (unter Berücksichtigung der Betriebstemperatur) in [98] erreicht. Während hier 1,05 W/cm² bei 650 °C und 0,7 V gemessen wurden, liegen die Angaben in weiteren Veröffentlichungen bei etwa 0,5 W/cm². Der niedrigere Leistungswert kann schon unter Verwendung der Standardzelle von Plansee (Typ 06B) eingestellt und teilweise übertroffen werden. Mit Ni/GDC Anode wird mit 1 W/cm² annähernd der höhere Wert eingestellt. Bei 700 °C werden Leistungen von 0,7-0,9 W/cm² angegeben. Diese werden von der Plansee MSC um mehr als 50 % übertroffen.

Wie schon für das LBNL Konzept diskutiert, weist die infiltrierte Anode eine Anfälligkeit gegenüber Vergrößerung der aktiven Phase auf. Somit ist auch hier bisher kein wesentlicher Vorteil gegenüber der Plansee MSC gegeben. Kathodenseitig erreicht die Plansee MSC mit der ex situ Sinterung eine erheblich verbesserte mechanische Langzeitstabilität. Hier ist in weiteren Zelltests zu überprüfen, wie sich diese auf die Leistung von Zellen mit Ni/GDC Anode auswirkt.

Vergleich zum Zellkonzept von Ceres Power

Das MSC Konzept von Ceres Power ist auf niedrige Betriebstemperaturen ausgelegt, da ein GDC Elektrolyt zum Einsatz kommt. Im Wesentlichen werden Zelleistungen bei 600 °C und 0,75 V und Stackergebnisse veröffentlicht. Das patentierte Verfahren zur Zellherstellung, mit dem alle Sinterschritte an Luft durchgeführt werden können, bietet eine gute Grundlage für die Fertigung der Elektroden. Mit dem von ACSs bekannten Aufbau der Anode mit NiO in der Cermetstruktur kann eine hohe katalytisch aktive Ni-Oberfläche der reduzierten Anode eingestellt werden. Für die Kathode werden Perowskite des Typs $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ eingesetzt. Die Sintertemperaturen werden nicht explizit genannt, liegen aber schätzungsweise bei 900-1000 °C.

Die Zelleistung von 0,4 W/cm² bei 0,75 V und 600 °C wird von der Plansee MSC um 25 % übertroffen. Bemerkenswert sind relativ geringe Degradationsraten der Ceres Power Stacks, mit 0,16 % je 1000 h bei vergleichsweise hoher Brenngasnutzung von 75 % [12, 108].

Fazit zum Vergleich der MSC Zellkonzepte

Im Gesamtbild lässt sich festhalten, dass die Plansee MSC hinsichtlich der Betriebstemperatur den breitesten Anwendungsbereich unter den beschriebenen MSC Konzepten abdeckt. Gleichzeitig erbringt sie über den gesamten Temperaturbereich von 600-800 °C die höchsten Zelleistungen. Alle elektrochemischen Kenndaten der Plansee MSC wurden nach einer Zellfüllung bei 850 °C ermittelt. Damit ist die Temperaturbeständigkeit höher einzuschätzen als für Zellen mit infiltrierten Elektroden, die mit steigender Aktivierungstemperatur unmittelbar verbundene Degradationserscheinungen aufweisen. Mittels Zelltests der ex situ gesinterten LSCF Kathode über 1500 h Betrieb und der in situ aktivierten LSC Kathode über 700 h Testdauer mit übereinstimmendem Verhalten konnte die Langzeitbeständigkeit dieser Kathoden nachgewiesen werden. Insbesondere die neu entwickelte Herstellungsrouten mit ex situ Sinterung führte zu einer signifikant verbesserten Haftung der Kathode auf der Zelle. Nach dem Langzeitbetrieb wurde auch nach 1500 h keine sichtbare Schichtschädigung beobachtet.

Vergleich zur Jülicher ASC und weiteres Entwicklungspotential

Anhand der Referenzdaten der Jülicher ASC aus [40] ist ersichtlich, dass auch für die Plansee MSC weiteres Optimierungspotential besteht. Die aktuelle MSC mit

Ni/GDC Anode erreicht Leistungswerte, die denen der Jülicher ASC vom Typ B entsprechen. Diese liegen im Bereich von 0,5 W/cm² bei 600 °C, 1 W/cm² bei 650 °C bzw. 1,4 W/cm² bei 700 °C. Die Typ B ASC weist eine Elektrolytdicke von 10 µm auf. Durch Anwendung des Zelltyps C mit 1 µm Dünnschichtelektrolyt konnte die Leistung der Jülicher ASC signifikant gesteigert werden, so dass bei 600 °C bis zu 1,33 W/cm² möglich sind. Bei den aufgeführten Referenzwerten dieses Zelltyps ist zu beachten, dass alle Werte über 1 W/cm² linear extrapoliert wurden. Bei dieser Leistungsdichte wurde die maximale Stromstärke des verwendeten Messplatzes erreicht. Daher mussten die Kennlinien bei höheren Zelleistungen auf die Stromdichte bei 0,7 V extrapoliert werden. Damit die dargestellten Leistungen tatsächlich erreicht werden muss daher sichergestellt sein, dass keine Massentransportlimitierungen auftreten. Zudem wird ein möglicher Einfluss durch Erwärmung der Zelle bei hoher Stromdichte nach dem Stromwärmegesetz diskutiert. Somit kann die effektive Zelltemperatur höher sein als die gemessene Temperatur und damit zu einer erhöhten Zelleistung beitragen.

Die Elektrolytdicke der Plansee MSC liegt mit etwa 4 µm zwischen denen der Typ B und Typ C ASCs. Damit sollte – bei Verwendung gleicher Werkstoffe – eine höhere Leistung erreichbar sein als mit Typ B ASCs. Da dies nicht der Fall ist, müssen mikrostrukturelle Effekte eine Rolle spielen, die die Leistung der MSC limitieren. Der wesentliche Unterschied ist hierbei seitens der Anode auszumachen, deren Herstellung angepasst werden musste. Dies führte zu einer gröberen Struktur der Ni-Phase und damit geringerer katalytischer Aktivität im Vergleich zur Anode der ASC. Auch das Kathodenprocessing musste angepasst werden, unterscheidet sich aber weniger zwischen MSC und ASC. In beiden Fällen kann die LSCF Kathode bei höheren Temperaturen gesintert werden (ASC: 1040 °C, MSC: ex situ 950 °C) als die LSC Kathode (ASC: 800 °C, MSC 850 °C), womit sich keine signifikanten Unterschiede ergeben. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass selbst die bei deutlich höherer Temperatur gesinterte und damit gröbere LSCF Kathode (mit entsprechend kleinerer aktiver Oberfläche) in Kombination mit einer Typ C ASC höhere Leistungen erbringt als die MSC mit feiner LSC Kathode (und hoher aktiver Oberfläche). Es ergibt sich folgende Schlussfolgerung: i) Die Optimierung der Anodenstruktur in Form einer Erhöhung der aktiven Oberfläche bietet Potential zur Leistungssteigerung der Plansee MSC; ii) nach erfolgter Anodenoptimierung kann die Zelleistung durch Verringerung der Elektrolytdicke weiter erhöht werden; iii) insbesondere nach Optimierung der Anode und Verringerung der Elektrolytdicke wird LSC ein hohes Potential zur weiteren Leistungssteigerung zugewiesen. Für alle diese Schritte muss beachtet werden, dass die Leistung über einen langen Zeitraum beibehalten werden muss.

6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Dissertation war die Verbesserung der Kathodenhaftung auf metallgestützten Festoxidbrennstoffzellen (MSCs) der Fa. Plansee SE. Diese metallgestützte Bauform zielt auf den Einsatz von SOFCs in mobilen Systemen. Die primär angestrebten Anwendungen sind derzeit Brennstoffzellengeneratoren für die Bordstromversorgung in Nutzfahrzeugen und Range Extender Module zur Reichweitenerhöhung von batteriebetriebenen PKW. Neben den Vorteilen metallgestützter Brennstoffzelle wie der Verwendung kostengünstiger metallischer Werkstoffe und deren einfacherer Füge-technik gegenüber vollkeramischen Zellen treten neue Herausforderungen bzgl. des Processings auf. Auf die Kathodenfertigung bezogen ist dies das Fehlen einer geeigneten Sinterprozedur auf MSCs. Dieses Problem ergibt sich durch die gegenläufigen Anforderungen von Metallsubstrat und Kathodenwerkstoff in Bezug auf die Sinteratmosphäre bei der thermischen Behandlung. Die gewöhnlich für Kathoden wie LSCF angewendete Sinterung an Luft führt zu einer nicht vertretbaren Oxidation der metallischen Zellkomponenten (Ni in der Komposit-Anode, metallische Fe-Cr-Legierung als Substrat). Die thermische Behandlung unter reduzierender Schutzgasatmosphäre, wie sie gewöhnlich für die Sinterung metallischer Komponenten verwendet wird, hat dagegen eine Phasenzersetzung gängiger Kathodenwerkstoffe zur Folge. Als Kompromiss hat sich die in situ Aktivierung der Kathoden zu Betriebsbeginn ergeben. Hierbei erfolgt die Entbinderung und Sinterung der Zelle zu Beginn des Zellbetriebs während der Zell- oder Stackfügung. Die dabei durch die Füge-temperatur des üblicherweise verwendeten Glaslots vorgegebene Sinter-temperatur von 850 °C ist deutlich niedriger als beispielsweise die 1040 °C der etablierten Kathodensinterung auf Jülicher ASCs. Als Folge dessen ist die Anbindung der Kathode weniger ausgeprägt und die Delamination der Kathode wurde als einer der Hauptdegradationsmechanismen metallgestützter Brennstoffzellen ausgemacht. Eine solche irreversible Degradation aufgrund des Verlustes aktiver Fläche durch Delamination muss für eine industrielle Nutzbarkeit zwingend verhindert werden. Drei Ansätze zur Verbesserung der Kathodenanbindung und Erhöhung der Zelleistung wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht: i) die Entwicklung einer geeigneten „ex situ“ Sinterprozedur, d.h. das Sintern der Kathode auf einer vollständigen Zelle bei einer höheren Temperatur als der Füge-temperatur von 850 °C; ii) die mögliche Verbesserung der Haftfestigkeit nach einer in situ Aktivierung durch Anpassungen des Aktivierungsprogramms, Änderungen des Kathodenpulvers oder Zusatz von Sinteradditiven; und iii) die Verwendung alternativer Kathodenwerkstoffe mit

verbesserter Kompatibilität (z.B. thermischer Ausdehnungskoeffizient) oder potentiell höherer Leistungsfähigkeit.

Die Untersuchung der Sinter Eigenschaften mittels Dilatometrie an Luft offenbarte eine signifikante Steigerung der Sinteraktivität von LSCF als auch LSC bei einer Erhöhung der Sinter Temperatur auf 950 °C, während im Bereich zwischen 800 und 900 °C nur geringfügige Unterschiede zu beobachten sind. Die Zugabe von Co_3O_4 als Sinterhilfsmittel wurde zur Verbesserung der Kathodenhaftung bei der standardmäßigen in situ Aktivierung bei 850 °C untersucht, zeigte aber keinen wesentlichen Effekt im Temperaturbereich von 800-900 °C. Auch die Cu-substituierten Zusammensetzung $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ wurde für die in situ Aktivierung bei 850 °C in Betracht gezogen. Diese zeigte ebenfalls keine erhöhte Sinteraktivität bei 850 °C. Erst mit weiterer Erhöhung der Temperatur auf $T \geq 900$ °C wurde eine wesentliche Steigerung der Sinteraktivität ermittelt. Dies ist für Versuche mit höherer Sinter Temperatur zu beachten, aber nicht relevant für die in situ Aktivierung nach Stand der Technik.

Durch eine Erhöhung der Sinter Temperatur konnte eine deutlich gesteigerte Haftfestigkeit der Kathodenschichten auf der DBL erreicht werden. In Übereinstimmung mit den Dilatometrie-Ergebnissen, wurde eine erheblich festere Anbindung ermittelt, wenn die Sinterung bei ≥ 950 °C erfolgte. Diese Temperatur wurde demnach als bevorzugte Sinter Temperatur verwendet.

Die Verwendung von Ar zur Einstellung einer Sinteratmosphäre mit abgesenktem Sauerstoffpartialdruck führte übereinstimmend für alle betrachteten Werkstoffe zu einer leichten Erhöhung der Sinteraktivität. Dies wird durch die vermehrte Bildung von Sauerstoffleerstellen und der damit einhergehenden höheren Mobilität der Kationen begründet. Diese Zusammenhänge wurden in der Literatur für GDC und BSCF beschrieben [75, 136, 137] und lassen sich auf Perowskitvarianten wie LSCF und LSC übertragen.

Die Phasenstabilität der Kathodenwerkstoffe LSCF und LSC bei einer thermischen Behandlung in reduzierender Atmosphäre wurde über XRD untersucht. Bereits bei einer Sinterung unter Argon, mit einem Sauerstoffgehalt < 2 ppm, treten ausgeprägte Phasenumwandlungen auf. Unter reiner Ar Atmosphäre beschränkten sich diese auf die teilweise Umwandlung von der Perowskit- zu LaSrFeO_4 bzw. LaSrCoO_4 Ruddlesden-Popper-Strukturen und CoO . Bei Anwesenheit des porösen ITM Substrats wird der Sauerstoffgehalt während der thermischen Behandlung – im Vergleich zur reinen Ar-Atmosphäre – signifikant reduziert. Die resultierenden $p(\text{O}_2)$ können je nach Ofenbeladung und Gasflussrate Werte von 10^{-13} bar oder weniger erreichen. Bei steigender Temperatur und sinkenden Sauerstoffpartialdrücken tritt eine zunehmende bis vollständige Zersetzung von LSCF in binäre Oxide und Metalle auf. Mittels Hochtemperatur-XRD konnte nachgewiesen werden, dass der

Phasenbestand von Siebdruckschichten nach dieser Zersetzung durch eine Reoxidationsbehandlung an Luft wieder reversibel zurückgebildet werden konnte. Hierzu werden Temperaturen $\geq 750\text{ °C}$ benötigt. Bei 800 °C erfolgt die Rückumwandlung innerhalb weniger Minuten. Damit kann diese reversible Ausbildung der LSCF Phase während der Aufheizphase zu Beginn des Zellbetriebs erfolgen, in der Luft auf die Kathodenseite geleitet wird und das Glaslot die Gasräume gegeneinander abdichtet. Den Ablauf der Phasenumwandlungen veranschaulicht Abb. 6.1 anhand XRD Analysen des LSCF Kathodenpulvers, einer LSCF Kathode nach ex situ Sinterung (zersetzt) und einer LSCF Kathode nach durchgeführtem Zelltest (reoxidiert). Eine bemerkenswerte und wichtige Erkenntnis ist, dass die Kathodenschichten durch die Phasenzersetzung und Reoxidation mechanisch nicht geschädigt werden. In den Mikrostrukturanalysen mittels REM wurden keine Auffälligkeiten wie z.B. Rissbildung oder Delamination an der Grenzfläche beobachtet. Die Kathodenstruktur ist erwartungsgemäß feiner als die von bei 1040 °C gesinterten ASC Kathoden und gröber als bei 850 °C in situ aktivierte MSC Kathoden bei Verwendung des gleichen Ausgangspulvers.

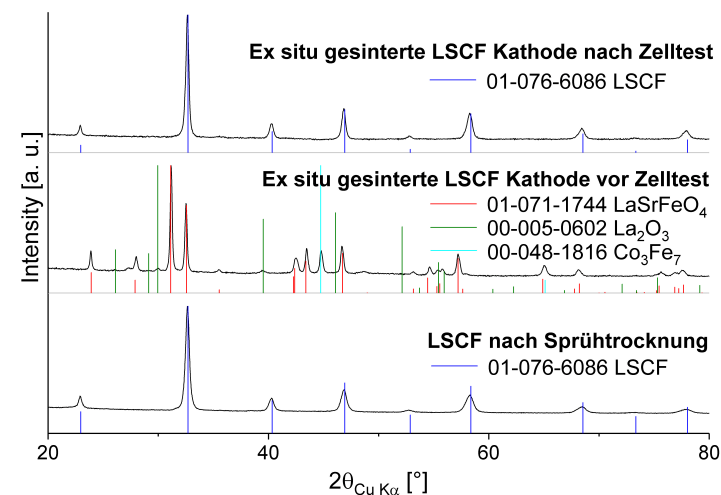


Abb. 6.1: XRD Analyse – Phasenzersetzung von LSCF bei der ex situ Sinterung und der reversiblen Ausbildung der Perowskitphase durch Reoxidation im Zellbetrieb.
Unten: LSCF Ausgangspulver; Mitte: LSCF Kathode nach ex situ Sinterung;
Oben: LSCF Kathode nach Zelltest

Kritisch bezüglich der Schichtstabilität unter reduzierenden Bedingungen gesinterter Kathoden ist die Bildung des Zersetzungsprodukts La_2O_3 . Bei Lagerung an Umgebungsluft reagiert La_2O_3 aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften mit Luftfeuchtigkeit und bildet $\text{La}(\text{OH})_3$. Die damit verbundene Volumenausdehnung von $> 70\%$ führt zu einer Schädigung der Schichten, die während der Reoxidation nicht

rückgängig gemacht werden kann. Daher muss eine ex situ gesinterte LSCF Kathode während der Lagerung vor Feuchte geschützt werden. Dies kann für Schichten mit lateraler Abmessung von 20 mm und mehr durch Einschweißen in eine luftdichte Folie sichergestellt werden. Für kleine Schichten mit 9 mm Ø erwies sich schon die während in kurzer Zeit – etwa 10 min von Ofenentnahme bis zum Einschweißen – aufgenommene Feuchtigkeit als nicht tolerierbar. LSC Schichten sind aufgrund der geringeren thermochemischen Stabilität des Werkstoffs anfälliger gegen eine Schädigung. Daher konnten bisher keine ausreichende Stabilität ex situ gesinteter LSC Schichten sichergestellt werden.

Eine Erhebliche Steigerung der Schichtstabilität nach ex situ Sinterung konnte durch Zugabe von GDC zu LSCF oder LSC erreicht werden. Diese Komposit-Kathoden können nach den bisherigen Ergebnissen an Umgebungsluft gelagert werden, ohne zu versagen. Dies ist eine wichtige Verbesserung hinsichtlich einer industriellen Umsetzung.

Die elektrochemische Charakterisierung vollständiger Zellen des derzeitigen Standardtyps der Plansee MSC (Typ 06B), d.h. mit Ni/YSZ Anode, bestätigte die elektrochemische Aktivität der gesinterten und reoxidierten Kathoden. Die Leistungsfähigkeit wurde als vergleichbar mit standardmäßig in situ aktivierten Kathoden aus einer vorangegangenen Arbeit [57] ermittelt. Bei Sicherstellung einer geringen Brenngasnutzung wurde eine höhere Leistung erreicht. Die Stromdichte von 1,4 A/cm² bei einer Zellspannung von 0,7 V und 785 °C Zelltemperatur entspricht einer Zelleistung von 1 W/cm².

Durch die Verwendung von LSC als Kathodenwerkstoff wurde eine leichte Leistungssteigerung erreicht. Vergleichbare Leistungen zu Zellen mit LSCF Kathode wurden bei etwa 30 K niedrigeren Betriebstemperaturen erreicht. Bereits bei 758 °C und 0,7 V Zellspannung konnte eine Stromdichte von 1,37 A/cm², entsprechend 0,96 W/cm², gemessen werden.

Auch bei Verwendung von MSCs mit Ni/GDC Anodenfunktionsschicht wurde eine Leistungssteigerung durch den Einsatz von LSC Kathoden erreicht. Signifikante Leistungssteigerungen durch LSC Kathoden wurden insbesondere bei hoher Betriebstemperatur > 750 °C ermittelt. Abb. 6.2 veranschaulicht die erzielte Steigerung der Zelleistung der Plansee MSC im Rahmen des CD-Labors seit 2014 und die mit Jülicher ASCs erreichten Leistungen. Die höchsten Zelleistungen wurden in der vorliegenden Arbeit gemessen wenn Zellen mit Ni/GDC Anode mit LSC Kathode kombiniert wurden (blaue Symbole in Abb. 6.2). Diese Zellen erreichten bei 0,7 V Zellspannung Stromdichten von 0,8 A/cm² bei 600 °C, 2,04 A/cm² bei 700 °C und 2,47 A/cm² bei 750 °C Betriebstemperatur. Damit wurden die höchsten Leistungen erreicht, die bisher für MSCs bei Betrieb mit H₂ und Luft publiziert wurden. Eine Ausnahme bildet die Temperatur von 650 °C, bei welcher eine von

DTU (Dänemark) gemessene Zelle mit $1,5 \text{ A/cm}^2$ eine geringfügig höhere Leistung erreichte [98].

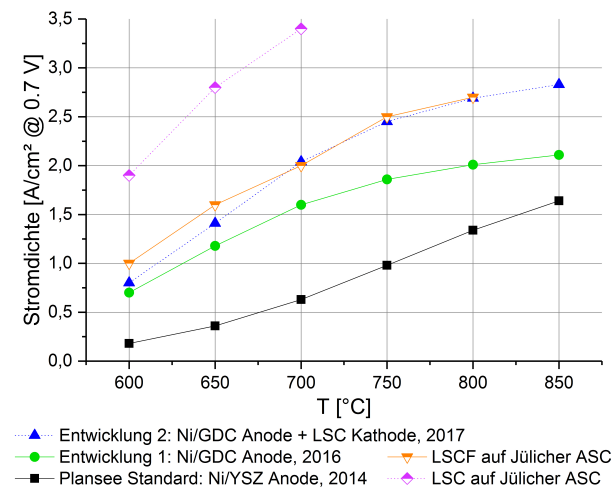


Abb. 6.2: Steigerung der Zelleistung durch Weiterentwicklung der Elektroden im Rahmen des CD-Labors von 2014 bis 2017 und Referenzwerte aus [19, 40] für die Jülicher ASC mit Dünnschichtelektrolyt.

Der Dauerbetrieb einer Knopfzelle bei 700 °C , mit 300 mA/cm^2 über 1500 h bestätigte die Langzeitstabilität der gesinterten LSCF Kathode. Im Betrieb unter trockenem Brenngas (H_2) wurde keine Spannungsdegradation beobachtet. Über die Betriebsdauer stieg die Zellspannung von $0,83 \text{ V}$ auf $0,87 \text{ V}$. Dies deutet auf eine bessere Abdichtung der Gasräume im Verlauf der Messung hin, die aus einer Verbesserung der Glaslotdichtung oder ausheilen kleiner Elektrolytdefekte resultieren kann. Auch Nachsintereffekte der Kathode im Betrieb können zu einer Verbesserung der Zelleistung beitragen. Ebenso konnte eine Zelle mit in situ aktivierter LSC Kathode über 700 h ohne Alterung betrieben werden. Der Betrieb erfolgte mit trockenem H_2 als Brenngas und Luft als Oxidant. Dies bestätigt die Beständigkeit der LSC Kathode über den betrachteten Zeitraum.

Eine im Vergleich hierzu stark alternde Zelle wurde mit befeuchtetem Brenngas ($3 \text{ \% H}_2\text{O}$) betrieben. Da die kathodenseitigen Bedingungen hierbei übereinstimmten, wird die Alterung der nach dem gegenwärtigen Stand der Technik gefertigten MSC in erster Linie auf Degradationsprozesse an der Anode zurückgeführt. Der wahrscheinlichste Alterungsmechanismus ist hierbei die Vergrößerung des katalytisch aktiven Nickels in der Anode. Dieser Effekt wird durch Wasserdampf beschleunigt.

Zur Untersuchung des Einflusses des höheren TAK von LSC im Vergleich zu LSCF wurde ein Zelltest mit thermischen Zyklen durchgeführt. Fünf Zyklen mit 2,5 K/min zwischen 600 und 300 °C zeigten keine negative Auswirkung auf die Zelleistung.

Als umfassende Schlussfolgerung kann festgehalten werden, dass die Kathodenprozessierung in der vorliegenden Arbeit erfolgreich optimiert werden konnte. Das primäre Ziel der besseren Anbindung an die DBL konnte dabei auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Eine auf 950 °C erhöhte in situ Aktivierungstemperatur hatte eine deutlich höhere Haftfestigkeit zur Folge. Industriell wird eine höhere Temperatur für die in situ Aktivierung jedoch nicht bevorzugt, da diese im Stackbau nur schwierig umsetzbar wäre. Die weiteren Systemkomponenten müssten auf diese höhere Temperatur ausgelegt werden. Zudem entstünden insbesondere bei niedrigen angestrebten Betriebstemperaturen zusätzliche thermische Spannungen aufgrund der größeren Temperaturdifferenz zur Aktivierungstemperatur. Im Vergleich hierzu sind bei Durchführung einer ex situ Sinterung die wesentlichen Sintervorgänge bereits vor dem Betrieb abgeschlossen und die Zelle kann wie gewohnt gefügt und in Betrieb genommen werden. Die erarbeiteten ex situ Sinterbedingungen erwiesen sich als anwendbar auf vollständige MSCs und die elektrochemische Charakterisierung zeigte keine Leistungseinbußen gegenüber standardmäßig in situ aktivierten Kathoden. Mit ex situ gesinterter LSCF Kathode konnte ein Betrieb über 1500 h erfolgen, ohne dass eine kathodenseitige Degradation beobachtet wurde. Die Problematik der eingeschränkten Lagerstabilität ex situ gesinterter LSCF Kathoden konnte durch den Übergang zu LSCF/GDC Komposit-Kathoden gelöst werden. Mit diesem Ansatz kann sogar der thermochemisch weniger stabile Werkstoff LSC als LSC/GDC Kathode ex situ gesintert werden. Diese Komposit-Kathoden können nach derzeitigem Erkenntnisstand an Umgebungsluft gelagert werden ohne zu versagen.

Hinsichtlich der Leistungssteigerung von MSCs wurde ein erster Fortschritt durch den Einsatz von LSC in der Plansee MSC erlangt. Im Vergleich zu den Leistungswerten der Jülicher ASCs ist die Leistung der Plansee MSC – auch unter Anwendung der leistungsfähigeren Ni/GDC Anode – bisher noch geringer (s. Abb. 6.2). Die Verwendung der gleichen Kathodenwerkstoffe, mit verbesserter Anbindung an die DBL und die durchgeführten Langzeittests deuten im aktuellen Stand der Technik auf eine Limitierung der Zellen durch die Anode hin. Die im Vergleich zur ASC größeren Ni Partikel stellen eine geringere katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung und neigen zu weiterer Agglomeration im Betrieb, insbesondere unter feuchten Anoden-Bedingungen.

Mittels der erlangten Ergebnisse können Ansätze für die weitere Optimierung der Plansee MSC vorgeschlagen werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Einzelzellmessungen weisen in Übereinstimmung mit einer weiteren, parallel zu

dieser Arbeit durchgeführten Doktorarbeit darauf hin, dass ein wesentlicher Fortschritt von einer optimierten Anodenstruktur erwartet werden kann. Hierbei sollte zum einen die spezifische Oberfläche der Ni-Phase in der Anode unter Beibehaltung der Ni-Perkolation erhöht werden um eine höhere katalytische Aktivität der Anode zu erlangen. Zum anderen muss sichergestellt werden, dass die Vergrößerung des Ni-Netzwerkes in der Anode unterbunden wird, um die Leistungsdegradation zu minimieren. Kathodenseitig ist die vollständige Ausnutzung der höheren Leistungsfähigkeit von LSC Kathoden zu erwarten, wenn die Anodenleistung entsprechend verbessert werden kann. Für LSC weiter kritisch zu betrachten sind der Einfluss der größeren thermischen Fehldehnung und mögliche Degradationseffekte aufgrund der geringeren Stabilität gegenüber LSCF. Dies kann beispielsweise eine verstärkte Sr-Segregation sein. Die verwendeten Komposit-Kathoden zeigten gegenläufige Ergebnisse. Die Zelle mit ex situ gesinterter LSCF/GDC Kathode zeigte eine deutlich niedrigere Leistung als vergleichbare Zellen mit reiner LSCF Kathode. Nach dem Zelltest konnten keine signifikanten Fremdphasenanteile anhand XRD ermittelt werden. Zur Ermittlung der Ursache des Leistungsverlusts sind REM (ggf. TEM) Analysen notwendig, die aus zeitlichen Gründen nicht mehr Teil dieser Arbeit sind. Diese können Aufschluss darüber geben, ob mikrostrukturelle Anpassungen notwendig sind, oder Mischphasen die Kathodenaktivität hemmen. Vielversprechend sind die ersten Ergebnisse der LSC/GDC Komposit-Kathode, mit bis zu $0,54 \text{ A/cm}^2$ bei 650°C , bzw. $1,3 \text{ A/cm}^2$ bei 750°C und $0,7 \text{ V}$ auf einer Zelle mit Ni/YSZ Anode. Insbesondere für den Betrieb bei niedrigen Temperaturen $< 700^\circ\text{C}$ kann dieser Kathodentyp vorteilhaft sein. Ob eine vergleichbare oder sogar höhere Leistung als mit reiner LSC Kathode erreicht werden kann muss in weiterführenden Zelltests, möglichst auch in Kombination mit der Ni/GDC Anode untersucht werden. Im Hinblick auf die signifikant höhere Stabilität der ex situ gesinteren LSC/GDC Kathode im Vergleich zur reinen LSC Kathode nach ex situ Sinterung, ist die zweiphasige Zusammensetzung für die weitere Entwicklung vorzuziehen, sofern mindestens vergleichbare Leistungen erreicht werden. Eine Optimierung von Zusammensetzung und Mikrostruktur verspricht zudem weiteres Verbesserungspotential. Diese ergibt sich aus dem Zusammenspiel von aktiver Oberfläche, Gasversorgung, thermischer Ausdehnung, ionischer sowie elektronischer Leitfähigkeit. Auch die weitere Entwicklung und Charakterisierung nanoskaliger Kathoden kann zu einer Leistungssteigerung der Kathode beitragen.

Zur Weiterführung der Kathodenentwicklung ergeben sich aus der vorliegenden Arbeit verschiedene Ansatzpunkte. Eine systematische Untersuchung der bei ex situ Sinterung der LSCF/GDC und LSC/GDC Komposit-Kathoden ablaufenden

Phasenumwandlungen, Mischphasenbildung und deren Reversibilität während der Reoxidation ist erforderlich für ein besseres Verständnis der resultierenden Schichteigenschaften. Eine Optimierung der Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung kann anschließend über Änderungen der Partikelgrößen der Ausgangspulver, der Mischungsverhältnisse und des Sinterablaufs erfolgen.

Zum Nachweis der Stabilität aller Zellkomponenten unter anwendungsnahen Betriebsbedingungen sind detaillierte Analysen mittels Zell- und Stacktests unter verschiedenen Bedingungen notwendig. Hierzu zählen beispielsweise der Betrieb unter hohen Stromdichten, Redox-Zyklen, der Betrieb mit befeuchteten Betriebsgasen (anoden- als auch kathodenseitig), Thermozyklen zur Simulation des Start-Stop-Verhaltens und weitere Langzeittests. Zur Auswertung werden systematische Nachuntersuchungen der Mikrostruktur benötigt.

Die Variation der Partikelgröße der Kathodenpulver ist von Interesse um zu untersuchen ob eine Erhöhung der aktiven Oberfläche bei verbesserter Anbindung möglich ist. In den bisherigen Versuchen hierzu wurde ein signifikanter Einfluss der Partikelgröße auf die Sinteraktivität des Kathodenpulvers ermittelt. Bei Verwendung eines Pulvers mit einem d_{50} von etwa 300 nm kann schon bei 850 °C eine höhere Sinterschwindung beobachtet werden, als mit dem Standardpulver mit $d_{50} = 800$ nm bei 950 °C erreicht wird. Aufgrund der durch die veränderten Pulvereigenschaften erschwerten Pastenherstellung konnte bisher noch keine rissfrei trocknende Schicht gedruckt werden. Kathoden mit starken Trocknungsrissen führten zu nicht haftenden Schichten nach der Sinterung. Durch Anpassung der Pastenzusammensetzung wurde eine haftende Schicht nach der Sinterung erreicht. Diese kann als Ausgangspunkt für die elektrochemische Charakterisierung in weiterführenden Arbeiten dienen.

Literatur

- [1] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433-455, 10// 2002.
- [2] E.ON SE. (19.08.2015). Available: <http://www.eon.com/content/eon-content-pool/eon/de/finders/asset-finder/irsching.html>
- [3] Deutscher Bundestag, "Gesetz zur grundlegenden Reform des Erneuerbare-Energien-Gesetzes und zur Änderung weiterer Bestimmungen des Energiewirtschaftsrechts," ed. Bonn, 2014, pp. 1066-1121.
- [4] Bundesnetzagentur, ""Smart Grid" und "Smart Market", Eckpunktepapier der Bundesnetzagentur zu den Aspekten des sich verändernden Energieversorgungssystems," Bundesnetzagentur, Bonn, Forschungsbericht 2011.
- [5] S. A. Sherif, F. Barbir, and T. N. Veziroglu, "Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology," *Solar Energy*, vol. 78, pp. 647-660, 2005/05/01/ 2005.
- [6] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. Buchkremer, and D. Stöver, "Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 3109-3135, 2010/06/01 2010.
- [7] M. C. Tucker, "Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 4570-4582, 2010.
- [8] W. Vielstich, *Handbook of fuel cells. fundamentals, technology and applications / fundamentals and survey of sytems*. New York, NY: Wiley, 2003.
- [9] J. Rechberger and P. Prenninger, "The role of fuel cells in commercial vehicles," *SAE Technical Papers, Commercial Vehicle Engineering Congress and Exhibition*, 2007.
- [10] T. Franco, M. Brandner, M. Rüttinger, G. Kunschert, A. Venskutonis, and L. Sigl, "Recent Development Aspects of Metal Supported Thin-Film SOFC," *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 681-688, September 25, 2009 2009.
- [11] M. Rüttinger, R. Mücke, T. Franco, O. Büchler, N. H. Menzler, and A. Venskutonis, "Metal-Supported Cells with Comparable Performance to Anode-Supported Cells in Short-Term Stack Environment," *ECS Transactions*, vol. 35, pp. 259-268, April 25, 2011 2011.
- [12] R. T. Leah, A. Bone, E. Hammer, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, *et al.*, "Development Progress on the Ceres Power Steel Cell Technology Platform: Further Progress Towards Commercialization," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 87-95, May 30, 2017 2017.
- [13] J. Nielsen, A. H. Persson, T. T. Muhl, and K. Brodersen, "Towards High Power Density Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell for Mobile Applications," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 2029-2037, May 30, 2017 2017.
- [14] V. V. Krishnan, "Recent developments in metal-supported solid oxide fuel cells," *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, pp. n/a-n/a, 2017.
- [15] Y. B. Matus, L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson, and S. J. Visco, "Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling," *Solid State Ionics*, vol. 176, p. Start Page: 443, 2005.
- [16] B. J. McKenna, N. Christiansen, R. Schaperl, P. Prenninger, J. Nielsen, P. Blennow, *et al.*, "Advances in Metal Supported Cells in the METSOFC EU Consortium," *Fuel Cells*, vol. 13, pp. 592-597, 2013.
- [17] T. Franco, M. Haydn, R. Mücke, A. Weber, M. Rüttinger, O. Büchler, *et al.*, "Development of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells," *ECS Transactions*, vol. 35, pp. 343-349, April 25, 2011 2011.

- [18] T. Franco, M. Haydn, A. Weber, W. Schafbauer, L. Blum, U. Packbier, *et al.*, "The Status of Metal-Supported SOFC Development and Industrialization at Plansee," *ECS Transactions*, vol. 57, pp. 471-480, October 6, 2013 2013.
- [19] L. Blum, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. H. Menzler, J. Remmel, and R. Steinberger-Wilckens, "Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development," *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 477-485, 11/1/ 2013.
- [20] F. Tietz, Q. Fu, V. A. C. Haanappel, A. Mai, N. H. Menzler, and S. Uhlenbruck, "Materials Development for Advanced Planar Solid Oxide Fuel Cells," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 4, pp. 436-445, 2007.
- [21] W. R. Grove, "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum," *Philosophical Magazine*, vol. 14, pp. 127-130, 1839/02/01 1839.
- [22] B. Ebbinghaus, *Thermodynamics of Gas Phase Chromium Species: The Chromium Oxides, the Chromium Oxyhydroxides, and Volatility Calculations in Waste Incineration Processes* vol. 93, 1993.
- [23] W. G. Colella, F. B. Prinz, S.-W. Cha, and R. O'Hayre, *Fuel cell fundamentals*, Third edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2016.
- [24] A. Heinzl, *Brennstoffzellen : Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 3., neu bearb. u. erw. Aufl. ed. Heidelberg: Müller Verlag, 2006.
- [25] K. Kendall, "2 - History," in *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*, ed Boston: Academic Press, 2016, pp. 25-50.
- [26] K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, and K. Sasaki, "Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 411-416, 12// 2002.
- [27] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, "Intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 1568-1578, 2008.
- [28] J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 30-40, 2006/11/08/ 2006.
- [29] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, and A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, pp. 135-149, 2004/10/29/ 2004.
- [30] R. T. Leah, A. Bone, A. Selcuk, D. Corcoran, M. Lankin, Z. Dehaney-Steven, *et al.*, "Development of Highly Robust, Volume-Manufacturable Metal-Supported SOFCs for Operation Below 600°," *ECS Transactions*, vol. 35, pp. 351-367, April 25, 2011 2011.
- [31] H. Inaba and H. Tagawa, "Ceria-based solid electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 83, pp. 1-16, 1996/01/01/ 1996.
- [32] R. A. George, "Status of tubular SOFC field unit demonstrations," *Journal of Power Sources*, vol. 86, pp. 134-139, 3// 2000.
- [33] S. C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 405-410, 2002.
- [34] S. C. Singhal, *High temperature solid oxide fuel cells : fundamentals, design and applications*. Oxford: Elsevier, 2003.
- [35] L. Blum, P. Batfalsky, Q. Fang, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, *et al.*, "SOFC Stack and System Development at Forschungszentrum Jülich," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, pp. F1199-F1205, January 1, 2015 2015.
- [36] L. Blum, H. P. Buchkremer, S. Gross, A. Gubner, L. G. J. de Haart, H. Nabielek, *et al.*, "Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Juelich," *Fuel Cells*, vol. 7, pp. 204-210, 2007.
- [37] L. Blum, Q. Fang, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N. H. Menzler, *et al.*, "SOC Development at Forschungszentrum Jülich," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 1791-1804, May 30, 2017 2017.
- [38] V. A. C. Haanappel, "Performance improvement of (La,Sr)MnO₃- and (La,Sr)(Co,Fe)O₃-Type Anode-Supported SOFCs," 2005.
- [39] V. A. C. Haanappel, "A review of standardising SOFC measurement and quality assurance at FZJ," 2007.

- [40] F. Han, R. Mücke, T. Van Gestel, A. Leonide, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer, *et al.*, "Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 218, pp. 157-162, 2012.
- [41] Junkers. (2016, 01.09.2017). *Presseinformation: CeraPower FC*. Available: https://junkers-de.resource.bosch.com/media/de_nj/ueber_junkers_3/03_presse/bilder_1/pressemappen_1/shk_2016/04_cerapower-fc.pdf
- [42] SOLIDpower GmbH. (2016, 01.09.2017). *BlueGEN_Brochure*. Available: http://www.solidpower.com/fileadmin/user_upload/pages/Logos_materialien/SOLIDpower_BlueGEN_Brochure_UK_web.pdf
- [43] Buderus. (2016, 01.09.2017). *Logapower FC10 Produktinfo*. Available: https://productsde.buderus.com/buderus/productsde.buderus.com/products_de/brennstoffzellen-energiezentrale/logapower-fc-10/produktinfo_energiezentrale_fc10-1-.pdf
- [44] Hexis. (2014, 01.09.2017). *Galileo Broschüre*. Available: http://www.hexis.com/sites/default/files/media/publikationen/140527_hexis_broschuer_e_d_web.pdf
- [45] Y. Zhang, R. Knibbe, J. Sunarso, Y. Zhong, W. Zhou, Z. Shao, *et al.*, "Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 °C," *Advanced Materials*, pp. 1700132-n/a.
- [46] B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, p. 345, 11/15/online 2001.
- [47] E. D. Wachsman and K. T. Lee, "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells," *Science*, vol. 334, pp. 935-939, 2011.
- [48] J. A. Kilner, J. Druce, and T. Ishihara, "4 - Electrolytes A2 - Kendall, Kevin," in *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*, M. Kendall, Ed., ed Boston: Academic Press, 2016, pp. 85-132.
- [49] M. Cassidy, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, and C. D. Savaniu, "5 - Anodes A2 - Kendall, Kevin," in *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*, M. Kendall, Ed., ed Boston: Academic Press, 2016, pp. 133-160.
- [50] S. P. Jiang and S. H. Chan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells," *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 4405-4439, 2004.
- [51] S. P. S. Badwal and F. T. Ciacchi, "Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells," *Ionics*, vol. 6, pp. 1-21, January 01 2000.
- [52] W. C. Chueh, Y. Hao, W. Jung, and S. M. Haile, "High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria-Pt and ceria-Ni composite anodes," *Nature Materials*, vol. 11, p. 155, 12/04/online 2011.
- [53] T. Nakamura, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Otake, K. Sato, T. Kawada, *et al.*, "Determination of the Reaction Zone in Gadolinia-Doped Ceria Anode for Solid Oxide Fuel Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, pp. B1244-B1250, December 1, 2008 2008.
- [54] M. Gerstl, A. Hutterer, J. Fleig, M. Bram, and A. K. Opitz, "Model composite microelectrodes as a pathfinder for fully oxidic SOFC anodes," *Solid State Ionics*, vol. 298, pp. 1-8, 12/15/ 2016.
- [55] M. Gerstl, A. Nanning, R. Iskandar, V. Rojek-Wöckner, M. Bram, H. Hutter, *et al.*, "The Sulphur Poisoning Behaviour of Gadolinia Doped Ceria Model Systems in Reducing Atmospheres," *Materials*, vol. 9, p. 649, 2016.
- [56] V. Rojek, D. Roehrens, M. Brandner, N. H. Menzler, O. Guillon, A. K. Opitz, *et al.*, "Development of High Performance Anodes for Metal-Supported Fuel Cells," *ECS Transactions*, vol. 68, pp. 1297-1307, June 2, 2015 2015.
- [57] V. A. Rojek-Wöckner, "Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle," 2017.
- [58] V. A. Rojek-Wöckner, A. K. Opitz, M. Brandner, J. Mathé, and M. Bram, "A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 328, pp. 65-74, 10/1/ 2016.
- [59] M. C. Tucker, "Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell with High Power Density," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 2015-2020, May 30, 2017 2017.

- [60] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, *et al.*, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," *Nature Materials*, vol. 3, p. 17, 01/01/online 2004.
- [61] J. T. S. Irvine, D. Neagu, M. C. Verbraeken, C. Chatzichristodoulou, C. Graves, and M. B. Mogensen, "Evolution of the electrochemical interface in high-temperature fuel cells and electrolyzers," *Nature Energy*, vol. 1, p. 15014, 01/11/online 2016.
- [62] G. Tsekouras, D. Neagu, and J. T. S. Irvine, "Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, pp. 256-266, 2013.
- [63] R. Trebbels, *Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme*. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2009.
- [64] L. Niewolak, F. Tietz, and W. J. Quadackers, "7 - Interconnects A2 - Kendall, Kevin," in *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*, M. Kendall, Ed., ed Boston: Academic Press, 2016, pp. 195-254.
- [65] C. Sun, R. Hui, and J. Roller, "Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, pp. 1125-1144, July 01 2010.
- [66] N. Q. Minh and T. Takahashi, "Chapter 5 - Cathode," in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, ed Oxford: Elsevier Science Ltd, 1995, pp. 117-146.
- [67] T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. Dordrecht: Springer, 2009.
- [68] S. B. Adler, J. A. Lane, and B. C. H. Steele, "Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 3554-3564, November 1, 1996 1996.
- [69] A. Mai, V. A. C. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, and D. Stöver, "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition," *Solid State Ionics*, vol. 176, pp. 1341-1350, 2005.
- [70] A. Mai, *Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)*. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2004.
- [71] Z. Shao and S. M. Haile, "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells," *Nature*, vol. 431, pp. 170-173, 09/09/print 2004.
- [72] B. Wei, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, *et al.*, "Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$)," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 2827-2832, 2006/01/01/ 2006.
- [73] A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, *et al.*, "Investigation of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based cathode IT-SOFC: I. The effect of CO_2 on the cell performance," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, pp. 64-71, 2006/06/20/ 2006.
- [74] E. Bucher, A. Egger, G. B. Caraman, and W. Sitte, "Stability of the SOFC Cathode Material $(\text{Ba}, \text{Sr}) (\text{Co}, \text{Fe}) \text{O}_{3-\delta}$ in CO_2 -Containing Atmospheres," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, pp. B1218-B1224, November 1, 2008 2008.
- [75] S. Baumann, W. A. Meulenbergh, and H. P. Buchkremer, "Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, pp. 1251-1261, 2013/07/01/ 2013.
- [76] P. Niehoff, *Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranmodule zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens*. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2015.
- [77] M. Haydn, T. Franco, R. Mücke, M. Rüttinger, N. H. Menzler, A. Weber, *et al.*, "A Novel Manufacturing Route for Metal-Supported Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells," in *Euro PM 2012*, 2012.
- [78] F. Tietz, "Thermal expansion of SOFC materials," *Ionics*, vol. 5, pp. 129-139, January 01 1999.
- [79] F. Tietz, "Densification Behaviour, Thermal Expansion and Chemical Properties of ZrO_2 - and CeO_2 -Based Solid Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells," 1997.

- [80] A. Petric, P. Huang, and F. Tietz, "Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 719-725, 2000/11/01/ 2000.
- [81] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou, "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 79-90, 12/1/ 2000.
- [82] J. Nielsen, T. Jacobsen, and M. Wandel, "Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 7963-7974, 9/30/ 2011.
- [83] E. Perry Murray, M. J. Sever, and S. A. Barnett, "Electrochemical performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃–(Ce,Gd)O₃ composite cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 148, pp. 27-34, 2002/05/01/ 2002.
- [84] V. Dusastre and J. A. Kilner, "Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications," *Solid State Ionics*, vol. 126, pp. 163-174, 1999.
- [85] H. J. Hwang, J.-W. Moon, S. Lee, and E. A. Lee, "Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 243-248, 2005.
- [86] A. Venskutonis, G. Kunschert, E. Mueller, and H.-M. Hoehle, "P/M Processing and Coating Technologies for Fabrication of Interconnect for Stationary and Mobile SOFC Applications," *ECS Transactions*, vol. 7, pp. 2109-2115, May 25, 2007 2007.
- [87] M. Haydn, C. Bischof, D. Udomsilp, A. K. Opitz, G. Bimashofer, W. Schafbauer, *et al.*, "Metal Supported SOFCs: Electrochemical Performance under Various Testing Conditions," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 1993-2003, May 30, 2017 2017.
- [88] M. Haydn, K. Ortner, T. Franco, N. H. Menzler, A. Venskutonis, and L. S. Sigl, "Development of metal supported solid oxide fuel cells based on powder metallurgical manufacturing route," *Powder Metallurgy*, vol. 56, pp. 382-387, 2013.
- [89] M. Haydn, K. Ortner, M. Rüttinger, T. Franco, T. Jung, and S. Uhlenbruck, "Mehrlagige Schichtanordnung für einen Festkörperelektrolyt," ed: Google Patents, 2016.
- [90] D. Udomsilp, D. Roehrens, N. H. Menzler, C. Bischof, L. G. J. de Haart, A. K. Opitz, *et al.*, "High-Performance Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells by Advanced Cathode Processing," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. F1375-F1384, January 1, 2017 2017.
- [91] S.-W. Baek, J. Jeong, Y.-M. Kim, J. H. Kim, S. Shin, and J. Bae, "Metal-supported solid oxide fuel cells with barium-containing in-situ cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 192, pp. 387-393, 2011.
- [92] R. Fernández-González, E. Hernández, S. Savvin, P. Núñez, A. Makradi, N. Sabaté, *et al.*, "A novel microstructured metal-supported solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 272, pp. 233-238, 2014.
- [93] M. Al Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, and I. Arual Raj, "Oxides of the AMO₃ and A₂MO₄-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion," *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 141-150, 2// 2003.
- [94] S.-i. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, and J. Mizusaki, "Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}FeyO_{3-δ} (y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 1713-1719, 2010.
- [95] C. Niedrig, S. F. Wagner, W. Menesklou, and E. Ivers-Tiffée, "Characterization of oxygen-dependent stability of selected mixed-conducting perovskite oxides," *Solid State Ionics*, 2014.
- [96] J. Nielsen, P. Hjalmarsson, M. H. Hansen, and P. Blennow, "Effect of low temperature in-situ sintering on the impedance and the performance of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 418-428, 2014.
- [97] J. Jeong, S.-W. Baek, and J. Bae, "A diesel-driven, metal-based solid oxide fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 250, pp. 98-104, 2014.
- [98] T. Klemensø, J. Nielsen, P. Blennow, Å. H. Persson, T. Stegk, B. H. Christensen, *et al.*, "High performance metal-supported solid oxide fuel cells with Gd-doped ceria barrier layers," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9459-9466, 2011.

- [99] A. Ansar, P. Szabo, J. Arnold, Z. Ilhan, D. Soysal, R. Costa, *et al.*, "Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for Auxiliary Power Units - Progress, Challenges and Lessons Learned," *ECS Transactions*, vol. 35, pp. 147-155, April 25, 2011 2011.
- [100] Nissan Motors Co., Ltd. (2016, 01.09.2017). *Pressemitteilung Range Extender*. Available: <https://newsroom.nissan-global.com/releases/release-3e21870a4078f6ae6a08693da300e19f-160614-01-e?year=2016&month=6>
- [101] "MeStREx project uses ethanol fueled SOFCs in EV range-extenders," *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2016, pp. 2-3, 2016/11/01/ 2016.
- [102] M. C. Tucker, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, and S. J. Visco, "Performance of metal-supported SOFCs with infiltrated electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 477-482, 2007.
- [103] M. C. Tucker, G. Y. Lau, C. P. Jacobson, L. C. DeJonghe, and S. J. Visco, "Stability and robustness of metal-supported SOFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 175, pp. 447-451, 2008.
- [104] P. Blennow, T. Klemensø, A. Persson, K. Brodersen, A. K. Srivastava, B. R. Sudireddy, *et al.*, "Metal-Supported SOFC with Ceramic-Based Anode," *ECS Transactions*, vol. 35, pp. 683-692, April 25, 2011 2011.
- [105] P. Blennow, J. Hjelm, T. Klemensø, Å. H. Persson, S. Ramousse, and M. Mogensen, "Planar Metal-Supported SOFC with Novel Cermet Anode," *Fuel Cells*, vol. 11, pp. 661-668, 2011.
- [106] P. Blennow, B. R. Sudireddy, Å. H. Persson, T. Klemensø, J. Nielsen, and K. Thydén, "Infiltrated SrTiO₃:FeCr-based Anodes for Metal-Supported SOFC," *Fuel Cells*, pp. n/a-n/a, 2013.
- [107] P. Bance, N. P. Brandon, B. Girvan, P. Holbeche, S. O'Dea, and B. C. H. Steele, "Spinning-out a fuel cell company from a UK University—2 years of progress at Ceres Power," *Journal of Power Sources*, vol. 131, pp. 86-90, 5/14/ 2004.
- [108] R. T. Leah, A. Bone, E. Hammer, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, *et al.*, "Development of High Efficiency Steel Cell Technology for Multiple Applications," *ECS Transactions*, vol. 78, pp. 2005-2014, May 30, 2017 2017.
- [109] R. T. Leah, A. Bone, M. Lankin, A. Selcuk, M. Rahman, A. Clare, *et al.*, "Ceres Power Steel Cell Technology: Rapid Progress Towards a Truly Commercially Viable SOFC," *ECS Transactions*, vol. 68, pp. 95-107, June 2, 2015 2015.
- [110] R. Leah, M. Lankin, R. Pierce, and A. Bone, "Process for Forming a Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell," ed: Google Patents, 2015.
- [111] Ceres Power. (2016, 31.08.2017). *FY 16 Review*. Available: <http://www.cerespower.com/media/1571/edison-a-fuel-cell-in-every-home.pdf>
- [112] Ceres Power. (2016). *SteelCell™ Technology As Electric Vehicle Range Extender*. Available: <http://www.cerespower.com/news/latest-news/steelcell-technology-as-electric-vehicle-range-extender/>
- [113] M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, and J. Mizusaki, "Thermo-chemical lattice expansion in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}FeyO_{3-δ}," *Solid State Ionics*, vol. 241, pp. 12-16, 2013/06/15/ 2013.
- [114] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, and H. U. Anderson, "Thermochemical Stability, Electrical Conductivity, and Seebeck Coefficient of Sr-Doped LaCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 118, pp. 117-124, 1995.
- [115] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and S. R. Sehlin, "Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃. Part 2. The system La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃," *Solid State Ionics*, vol. 76, pp. 273-283, 3// 1995.
- [116] T. Nakamura, G. Petzow, and L. J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase LaBO₃ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results," *Materials Research Bulletin*, vol. 14, pp. 649-659, 1979/05/01/ 1979.
- [117] J. Ovenstone, J. S. White, and S. T. Mixture, "Phase transitions and phase decomposition of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} in low oxygen partial pressures," *Journal of Power Sources*, vol. 181, pp. 56-61, 2008.

- [118] J. Ovenstone, J.-I. Jung, J. S. White, D. D. Edwards, and S. T. Mixture, "Phase stability of BSCF in low oxygen partial pressures," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, pp. 576-586, 2008.
- [119] I. Villarreal, M. Rivas, L. M. Rodriguez-Martinez, L. Otaegi, A. Zabala, N. Gomez, *et al.*, "Tubular Metal Supported SOFC Development for Domestic Power Generation," *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 689-694, September 25, 2009 2009.
- [120] Y. Zhou, X. Ye, J. Li, Z. Zhan, and S. Wang, "Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells with a Simple Structure," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, pp. F332-F336, January 1, 2014 2014.
- [121] A. Weber and E. Ivers-Tiffée, "Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications," *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 273-283, 2004.
- [122] P. Kountouros, R. Förthmann, A. Naoumidis, G. Stochniol, and E. Syskakis, "Synthesis, forming and characterization of ceramic materials for the planar solid oxide fuel cell (SOFC)," *Ionics*, vol. 1, pp. 40-50, 1995.
- [123] C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, "Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions," *Solid State Ionics*, vol. 135, pp. 567-573, 2000.
- [124] S. Simner, M. Anderson, J. Bonnett, and J. Stevenson, "Enhanced low temperature sintering of (Sr, Cu)-doped lanthanum ferrite SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 175, pp. 79-81, 2004.
- [125] S. P. Simner, M. D. Anderson, and J. W. Stevenson, "La(Sr)FeO₃ SOFC cathodes with marginal copper doping," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, p. Start Page: 1471, 2004.
- [126] A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, and A. Y. Zuev, "Thermodynamics, defect structure, and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, pp. 517-537, 2006.
- [127] P. Hahne, *Innovative Drucktechnologien : Siebdruck - Tampondruck ; Photolithographie, InkJet, BubbleJet, Digitaldruck, LFP, Drop-On-Demand, Non-Impact-Verfahren, Dickfilm, Heißprägen, Offsetdruck, Flexodruck, Fodel-Verfahren, Driographie*. Lübeck: Verlag Der Siebdruck, 2001.
- [128] H. G. Scheer, *Siebdruck-Handbuch*. Lübeck: Verlag der Siebdruck, 1999.
- [129] G. d. Boer, "Laser diffraction spectrometry : Fraunhofer diffraction versus Mie scattering," 1987.
- [130] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938/02/01 1938.
- [131] H. Czichos, T. Saito, and L. Smith, *Springer handbook of materials measurement methods*. [Berlin]: Springer, 2006.
- [132] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Aufl. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [133] E. Hornbogen and B. Skrotzki, *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, 3. Aufl. ed. Dordrecht b Springer, 2009.
- [134] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, "Fundamentals of Impedance Spectroscopy," in *Impedance Spectroscopy*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.
- [135] S. M. Gross, T. Koppitz, J. Remmel, J.-B. Bouche, and U. Reisgen, "Joining properties of a composite glass-ceramic sealant," *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2006, pp. 12-15, 2006/09/01/ 2006.
- [136] V. Esposito, D. W. Ni, Z. He, W. Zhang, A. S. Prasad, J. A. Glasscock, *et al.*, "Enhanced mass diffusion phenomena in highly defective doped ceria," *Acta Materialia*, vol. 61, pp. 6290-6300, 9// 2013.
- [137] V. Esposito, D. W. Ni, D. Marani, F. Teocoli, K. T. Sune Thyden, D. Z. De Florio, *et al.*, "Accelerated ceria-zirconia solubilization by cationic diffusion inversion at low oxygen activity," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, pp. 16871-16878, 2016.
- [138] F. Han, *Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells* vol. 100. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2011.

- [139] B. V. Beznosikov and K. S. Aleksandrov, "Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series," *Crystallography Reports*, vol. 45, pp. 792-798, September 01 2000.
- [140] Y. Zhao, "Design of Higher-k and More Stable Rare Earth Oxides as Gate Dielectrics for Advanced CMOS Devices," *Materials*, vol. 5, p. 1413, 2012.
- [141] J. Seeger, *Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen [E-Book]* vol. 188. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2013.
- [142] S. P. Simner, J. F. Bonnett, N. L. Canfield, K. D. Meinhardt, J. P. Shelton, V. L. Sprenkle, *et al.*, "Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 113, pp. 1-10, 2003.
- [143] A. Gubner, "Investigations into the degradation of the cermet anode of a solid oxide fuel cell," 1997, pp. 844-850.
- [144] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, and D. Herbsttritt, "Materials and technologies for SOFC-components," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, pp. 1805-1811, 2001/01/01/ 2001.
- [145] T. Iwata, "Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 1521-1525, May 1, 1996 1996.
- [146] A. Müller, *Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)*, 2005.
- [147] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, and A. Mai, "Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability," *Journal of Power Sources*, vol. 182, pp. 400-412, 2008.
- [148] T. Carraro, J. Joos, B. Rüger, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: I. Performance quantification," *Electrochimica Acta*, vol. 77, pp. 315-323, 2012/08/30/ 2012.
- [149] T. Carraro, J. Joos, B. Rüger, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: II. Parameter sensitivity analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 77, pp. 309-314, 2012/08/30/ 2012.
- [150] J. Joos, "Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes," *Schriften des Instituts für Angewandte Materialien - Werkstoffe der Elektrotechnik, Karlsruher Institut für Technologie*, 2017.
- [151] S. Uhlenbruck, N. Jordan, D. Sebold, H. P. Buchkremer, V. A. C. Haanappel, and D. Stöver, "Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O_{2-δ} interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 4053-4060, 2/26/ 2007.
- [152] D. Roehrens, O. Büchler, D. Sebold, M. Kappertz, W. Schafbauer, T. Franco, *et al.*, "Redox-Stability of a Planar Metal-Supported SOFC," *ECS Transactions*, vol. 57, pp. 665-672, October 6, 2013 2013.
- [153] D. Sarantaridis, R. A. Rudkin, and A. Atkinson, "Oxidation failure modes of anode-supported solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 704-710, 2008/06/01/ 2008.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Dissertation unterstützt haben. Die vergangenen drei Jahre waren eine spannende und lehrreiche Zeit, die viel zu meiner professionellen und persönlichen Entwicklung beigetragen haben.

Zuallererst gebührt ein großer Dank meinem Doktorvater und wissenschaftlichen Betreuer PD Dr. Martin Bram, für die intensive Betreuung, große Motivation und die investierte Zeit für Diskussionen und Anregungen. Ebenso danken möchte ich Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen für die Übernahme des Zweitreferats und Prof. Dr.-Ing. V. Scherer als Vorsitzendem der Prüfungskommission. Prof. Dr. Olivier Guillon danke ich für die Begleitung der Arbeit als Institutsleiter.

Herzlichen Dank an alle Kollegen des Christian Doppler Labors für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern. Eine sehr offene Zusammenarbeit, Verfügbarkeit für Fragen und Diskussionen und die gute Atmosphäre in den Projekttreffen haben dieses Projekt geprägt.

Vielen Dank an Dr. Marco Brandner für die ruhige, besonnene und jederzeit freundliche Führung als Abteilungsleiter seitens Plansee. Dr. Wolfgang Schafbauer gilt der gleiche Dank als Nachfolger in der Abteilungsleitung und zuvor in der Leitung der Zellproduktion. Die sachlichen und zielführenden Anregungen waren stets hilfreich für die weitere Versuchsplanung. Dr. Markus Haydn, Cornelia Bischof, Stefan Hummel danke ich vielmals für die Durchführung und Auswertung von Zelltests mit hilfreicher Diskussion und Feedback.

Seitens der TU Wien gilt mein Dank Dr. Alexander K. Opitz, Dr. Matthias Gerstl, Michael Doppler und Katharina Fitzek für detaillierte Informationen in der grundlegenden Elektrochemie. Den Kollegen der AVL List GmbH, DI Jürgen Rechberger und DI Jörg Mathé, danke ich für Input aus Industrie- und Anwendersicht.

Ein besonderer Dank geht an meine Kollegen am IEK-1, die in der alltäglichen Zusammenarbeit eine gute Arbeitsatmosphäre ermöglicht haben. Zuvorderst gilt dies den Jülicher Kollegen des CD-Labors: Dr. Daniel Röhrens, als inoffizieller Betreuer meiner Arbeit, für die jederzeitige Verfügbarkeit für Diskussionen, Hilfe in vielen Fragestellungen aufgrund seiner Erfahrung im Themengebiet SOFC und MSC und die überaus freundschaftliche Zusammenarbeit; Alexander Beez, als Mit-Doktorand und Bürokollege, für Diskussionen, Korrekturlesen oder auch einfach nur ruhige Arbeitsgemeinschaft; Dr. Florian Thaler, als Post-Doc Nachfolger von Daniel, für wissenschaftlichen Input und Hilfe bei Versuchsaufbauten.

Herzlichen Dank an Dr. Norbert H. Menzler – nochmals für die Betreuung meiner Masterarbeit – und als Abteilungsleiter SOFC des IEK-1 als Experte im Themenbereich meiner Arbeit für Diskussion, Korrekturen und Motivation, sowie lösungsorientierte Anregungen. Bei Dr. Robert Mücke und Dr. Markus Mutter bedanke ich mich für die Unterstützung bei Berechnungen und Modellierung, sowie Teilen der Expertise in Herstellungsverfahren und Messmethoden. Dr. Christian Lenser, Dr. Sven Uhlenbruck, Dr. Stefan Baumann und Dr. Falk Schulze-Küppers danke ich für das Teilen ihrer Erfahrung bezüglich der Kathodenwerkstoffe und deren thermo-/elektrochemischem Verhalten. Vielen Dank an Dr. Yoo Jung Sohn für XRD Analysen und an Dr. Doris Sebold für REM Aufnahmen.

Werner Herzhof und Markus Brauner danke ich für die große Hilfe bei Pulveraufbereitung, Pastenherstellung und Siebdruck, Ralf Kauert für die Organisation von Aufträgen zum Laserschneiden, Volker Bader für thermische Behandlungen von Proben und technische Unterstützung jeder Art, den Kollegen der mechanischen Werkstatt, Tobias Offermanns und Erhan Socuoğlu für Herstellung von Probenhaltern und Hilfen bei dem Aufbau von Messplätzen, Michaela Andreas für die Pulverherstellung, Sigrid Schwarz-Lückge, Andrea Hilgers, Marie-Theres Gerhards, Silke Pristat, Frank Vondahlen, Mark Kappertz und Kai Wilkner für die Durchführung von Analysen, Messungen, Beschichtungen und Probenbearbeitung. Für die Fotoaufnahmen danke ich Hiltrud Moitroux.

Den Kollegen des IEK-9, Dr. L.G.J. de Haart, Tanja Brambach, Britta Bär und Claudia Tropartz, gebührt Dank für die Durchführung von Einzelzellmessungen.

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Georg Mauer, Dr. Reeti Singh und Dr. Diana Marcano für die entspannte Mittagspausengesellschaft. Danke an Dr. Cornelius Berger und Peter Orzessek für deren Hilfe zu Beginn meiner Arbeit. Vielen Dank an die Kollegen in der Administration des Instituts und an die „IEK-1 Allstars“ für den Erfolg bei dem diesjährigen Fußballturnier.

Ein herzlicher Dank geht in den fernen Osten an die Kollegen der Kyushu Universität. Many thanks to my colleagues and project partners from Japan: Taniguchi sensei, Takemiya san and Pham at the Kyushu University, as well as Fukuyama san, Kawabuchi san, Miura san and their colleagues at Nissan Motors Co. Ltd. It has been a pleasure working with you. My stay in Fukuoka was a great experience.

Der größte Dank geht an meine Familie. Ich danke Katharina und Gaith für Unterstützung, Gesellschaft, gemeinsame Abende, Schwesterliebe und Freundschaft. Widmen möchte ich diese Arbeit drei Personen: Meiner Mutter, Ulrike, für bedingungslose Unterstützung und Liebe zu jeder Zeit; in Gedenken meines Vaters, Amarindr, der mich ebenfalls immer unterstützt, geliebt und gefördert hat – ich bin sicher er hat großen Spaß hiermit – und Emine, für die Liebe, deine Energie und die Freude, die du in mein Leben gebracht hast.

Band / Volume 399

**Carbonyl Sulfide in the Stratosphere: airborne instrument development
and satellite based data analysis**

C. Kloss (2017), vi, 84, 1-14 pp

ISBN: 978-3-95806-276-4

Band / Volume 400

**Lagrangian transport of trace gases in the upper troposphere
and lower stratosphere (UTLS)**

P. Konopka (2017), 70 pp

ISBN: 978-3-95806-279-5

Band / Volume 401

Numerical Simulation of Plasma Spray-Physical Vapor Deposition

P. Wang (2017), IX, 127 pp

ISBN: 978-3-95806-282-5

Band / Volume 402

**The Selective Separation of Am(III) from Highly Radioactive
PUREX Raffinate**

P. Kaufholz (2017), IV, 173 pp

ISBN: 978-3-95806-284-9

Band / Volume 403

**Spatio-Temporal Estimation and Validation of Remotely Sensed
Vegetation and Hydrological Fluxes in the Rur Catchment, Germany**

M. Ali (2018), xvi, 116 pp

ISBN: 978-3-95806-287-0

Band / Volume 404

**Thermomechanical Characterization of Advanced
Ceramic Membrane Materials**

Y. Zou (2018), xvi, 168 pp

ISBN: 978-3-95806-288-7

Band / Volume 405

**Betrachtung der Kristallinitätsentwicklung in mikrokristallinem
Dünnschicht-Silizium mit in-situ Raman-Spektroskopie**

T. Fink (2018), XI, 166 pp

ISBN: 978-3-95806-289-4

Band / Volume 406
**Institute of Energy and Climate Research
IEK-6: Nuclear Waste Management
Report 2015 / 2016**
Material Science for Nuclear Waste Management
S. Neumeier, H. Tietze-Jaensch, D. Bosbach (Eds.)
(2018), 221 pp
ISBN: 978-3-95806-293-1

Band / Volume 407
Reduction properties of a model ceria catalyst at the microscopic scale
J. Hackl (2018), VIII, 98 pp
ISBN: 978-3-95806-294-8

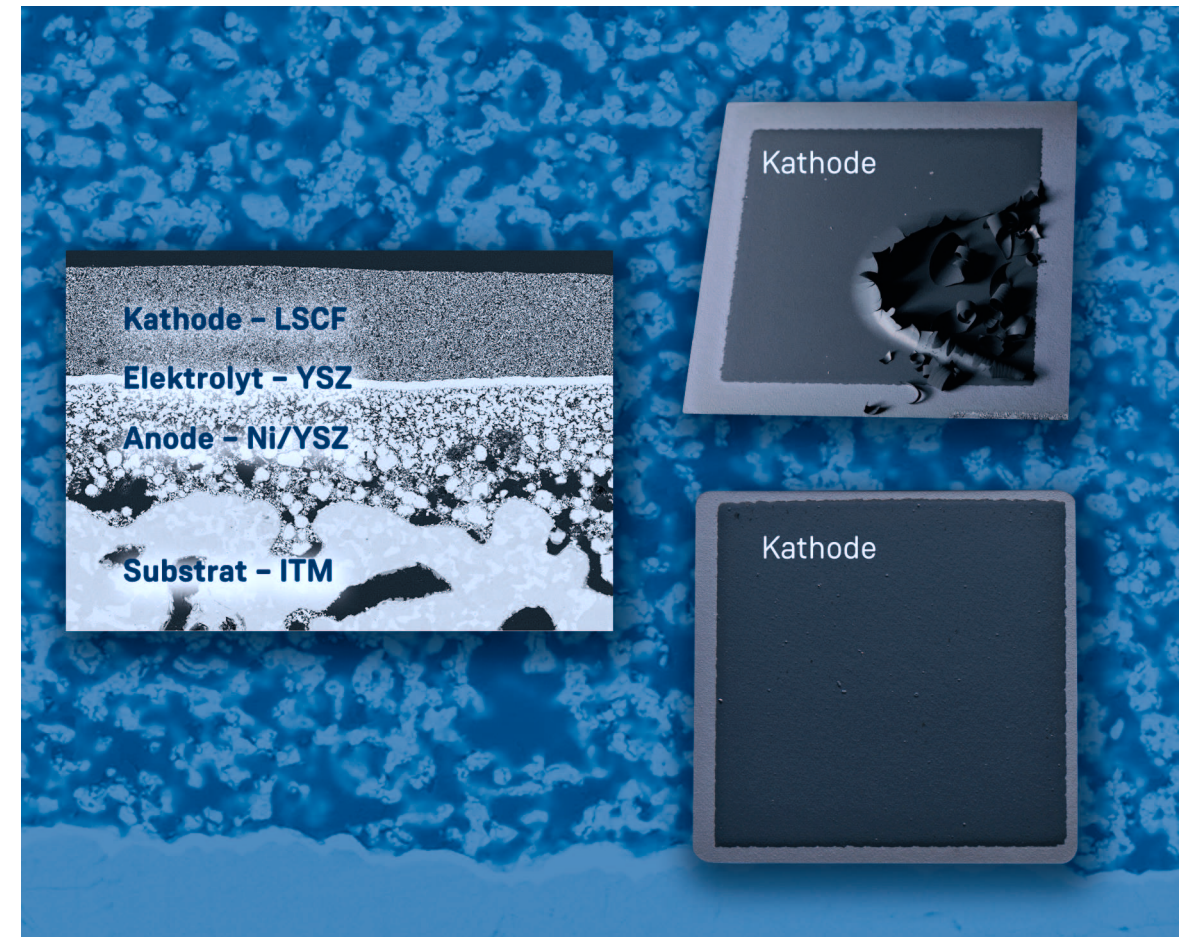
Band / Volume 408
**Comparative Analysis of Infrastructures:
Hydrogen Fueling and Electric Charging of Vehicles**
M. Robinus, J. Linßen, T. Grube, M. Reuß, P. Stenzel, K. Syranidis,
P. Kuckertz and D. Stolten (2018), VII, 108 pp
ISBN: 978-3-95806-295-5

Band / Volume 409
**Reactions between nitrite and soil organic matter and their role in
nitrogen trace gas emissions and nitrogen retention in soil**
J. Wei (2018), XXII, 160 pp
ISBN: 978-3-95806-299-3

Band / Volume 410
**The impact of soil water distribution on root development
and root water uptake of winter wheat**
G. Cai (2018), xviii, 143 pp
ISBN: 978-3-95806-303-7

Band / Volume 411
**Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode
in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen**
D. Udomsilp (2018), XI, 176 pp
ISBN: 978-3-95806-304-4

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Charakterisierung und Optimierung der Grenzfläche Elektrolyt/Kathode in metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen

David Rasnanda Udomsilp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 411
ISBN 978-3-95806-304-4

David Rasnanda Udomsilp

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 411
ISBN 978-3-95806-304-4