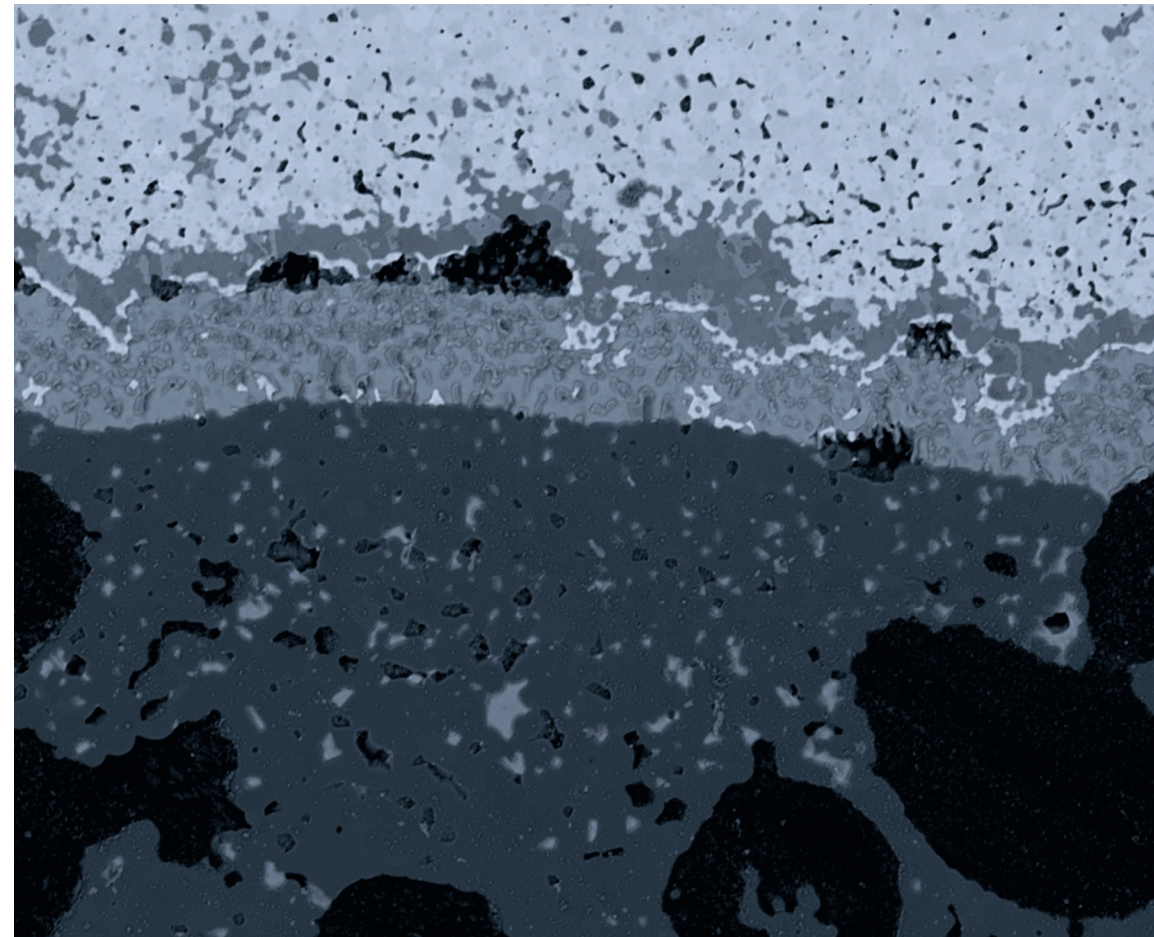




Charakterisierung des Werkstoffverhaltens während des Kosinterns einer neuartigen, inert gestützten Festoxid- brennstoffzelle

Fabian Grimm

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 498
ISBN 978-3-95806-482-9

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

Charakterisierung des Werkstoffverhaltens während des Kosinterns einer neuartigen, inert gestützten Festoxidbrennstoffzelle

Fabian Grimm

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

Band / Volume 498

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-482-9

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 2020

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 498

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-482-9

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.

Kurzfassung

Festoxidbrennstoffzellen, als emissionsarme bzw. emissionsfreie Energiequellen, sind, aufgrund zu hoher Kosten, die sich auf die Herstellungs- und Materialkosten zurückführen lassen, noch nicht breit verfügbar. Im Rahmen des, vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), öffentlich geförderten Projekts KerSOLife100 wurde ein neuartiges vollkeramisches inert gestütztes Festoxidbrennstoffzell-Konzept (ISC-BOSCH) untersucht. Durch den Einsatz kostengünstiger Materialien und eine vereinfachte Herstellungsrouten sollen die Herstellungskosten der ISC-BOSCH im Vergleich zu herkömmlichen Zellen drastisch gesenkt werden. Diese neuartige inert gestützte Zelle nutzt luftseitig ein poröses Magnesium-Silikat (Forsterit) als Trägermaterial. Die vereinfachte Herstellungsrouten basiert auf dem Kosintern, dem Sintern aller Schichten in nur einem einzigen Wärmebehandlungsschritt, bei 1200°C. Im Gegensatz dazu nutzen herkömmliche Festoxidbrennstoffzellen wie beispielsweise die anodengestützte Zelle (ASC) teurere NiO/8YSZ Trägermaterialien und wird meist mit drei bis fünf, präzise auf die einzelnen Schichten angepasste und dadurch kostenintensive, Sinterschritte hergestellt. Die Kostenreduktion der ISC-BOSCH durch den Einsatz des Trägermaterials Forsterit und der vereinfachten Herstellungsrouten führt jedoch zu einer reduzierten Zelleistung welche auf Interaktionen des Trägermaterials mit der direkt angrenzenden Kathode und der Entstehung von Leckagen und/oder Rissen im Elektrolyten zurückgeführt werden können. Die ISC-BOSCH nutzt als Ausgangskathodenmaterial LSM/8YSZ, welches unter den Kosinterbedingungen mit Forsterit zur Ausbildung eines, sich negativ auf die Leistung der Zelle auswirkenden, Zn-Mn-Spinells führt.

Auf diesen Erkenntnissen basierend wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei Ziele verfolgt: die Anpassung des 8YSZ Elektrolytmaterials auf die Kosinterbedingungen und die Auswahl einer Kathode, welche unter den Kosinterbedingungen mit Forsterit eine unverändert hohe katalytische Aktivität zeigt. In Bezug auf den 8YSZ-Elektrolyten konnte die benötigte Sinter Temperatur durch eine 5,1mol%tige Eisendotierung von ursprünglich 1400°C auf 1200°C abgesenkt werden. Zur Auswahl eines geeigneten Kathodenmaterials wurden zwölf verschiedene Kathoden untersucht die sich über bekannte Perowskit-Materialien wie LSC und LSF über Titanate wie STO und STF und neuartige Ruddlesden-Popper-Phasen erstrecken. In Bezug auf die Wechselwirkungen zeigte STO die geringsten Interaktionen mit Forsterit nach dem Kosintern. Im Gegensatz dazu konnten beispielsweise LSF und LSC als hochreaktiv mit Forsterit eingeordnet werden. Trotz dessen zeigte LSF, zusammen mit den Ruddlesden-Popper-Phasen die geringsten Polarisationswiderstände nach dem Kosintern. Die durchgeführte Arbeit stellt damit die Wichtigkeit, ein Kathodenmaterial nicht nur hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften auszuwählen sondern auch den gesamten Herstellungsprozess der jeweiligen Zelle miteinzubeziehen, dar. Basierend auf den durchgeführten Impedanzanalysen und Zelltests werden die vielversprechenden Kathodenmaterialien $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ als leistungssteigernde Kathodenmaterialien für die ISC-BOSCH empfohlen.

Abstract

Despite the advantages of solid oxide fuel cells as an potentially emission-free energy source, their commercialization has been limited due to relatively high costs that can be attributed to manufacturing and material costs. Within the KerSOLife 100 project, which is publicly funded by the Federal Ministry of Economic Affairs and Energy (BMWi), a novel all-ceramic inert-supported solid oxide fuel cell (ISC-BOSCH) was investigated. Due to the use of cost-efficient materials and a simplified manufacturing route, the total costs of the ISC-BOSCH can be drastically reduced compared to conventional cells. The ISC-BOSCH utilizes a porous manganese-silicate (forsterite), which is applied at the air side, as support material. The simplified manufacturing route is based on the sintering of all layers within one single heat treatment step, so called co-sintering, at 1200°C. In contrast, conventional solid oxide fuel cells such as the anode-supported cell (ASC) require more expensive NiO/8YSZ support materials. They are usually manufactured with three up to five heat-treatment steps which are precisely adapted to the individual layers and thus cost-intensive. However, the cost reduction of the ISC-BOSCH by using the relatively cheap support material forsterite and the simplified manufacturing route leads to a reduced cell performance. This reduced cell performance may originate from the interactions of the support material forsterite with the adjacent cathode layer during sintering and the formation of cracks and/or leakages within the electrolyte. The ISC-BOSCH uses LSM/8YSZ as cathode material, which leads to the formation of a Zn-Mn-spinel when co-sintered with forsterite, which negatively affects the cell performance.

Based on these finding, two different tasks , were addressed in the present work: the adaption of the sintering properties of the 8YSZ electrolyte material to the co-sintering conditions, and the selection of a cathode which displays a high catalytic activity that is not negatively affected when co-sintered with forsterite. Concerning the 8YSZ electrolyte, the required sintering temperature of 1400°C could be reduced to 1200°C by a 5.1 mol% iron doping. To select a suitable cathode material twelve different cathodes were investigated, ranging from well-known perovskite materials such as LSC and LSF to titanates such as STO and STF and rather new Ruddlesden-Popper phases. In terms of interactions, after the co-sintering, STO showed the least interactions with forsterite. In contrast, LSF and LSC could be identified as being highly reactive with forsterite. Despite the high reaction tendency, after the co-sintering, LSF and the Ruddlesden-Popper phases displayed the lowest polarization resistances. Thus, this work demonstrates the importance of selecting a cathode material not only based on its catalytic properties, rather considering the entire manufacturing procedure of the desired cell type and precisely adjusting the layer properties to its surrounding conditions. Based on the performed impedance analyses and cell tests, the most promising cathode materials $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ are highly recommended as performance-enhancing cathode materials for the ISC-BOSCH.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	10
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	15
2.1	<i>Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle</i>	<i>15</i>
2.2	<i>Die Festoxidbrennstoffzelle – Grundlagen.....</i>	<i>17</i>
2.3	<i>Verlustmechanismen.....</i>	<i>21</i>
2.3.1	Gasumsetzung.....	22
2.3.2	Ohmsche Verluste	22
2.3.3	Polarisationsverluste.....	22
2.4	<i>Zelldesigns und Materialien.....</i>	<i>23</i>
2.4.1	Zellkonzepte	24
2.4.2	Materialien.....	27
2.4.2.1	Elektrolyt	27
2.4.2.2	Anode.....	28
2.4.2.3	Kathode.....	29
2.4.2.4	Barriere-Schicht.....	32
2.4.2.5	Stromsammlerschicht.....	32
2.5	<i>Inert gestützte Zelle der Firma BOSCH.....</i>	<i>33</i>
2.5.1	Forsterit	35
3	Experimentelle Methoden.....	38
3.1	<i>Synthese von Pulvern.....</i>	<i>38</i>
3.1.1	Elektrolytvariation	38
3.1.2	Kathodenmaterialien.....	39
3.1.2.1	Auswahl der Materialien.....	40
3.1.2.2	Validierung der Kathodensynthese	41
3.2	<i>Probenübersicht.....</i>	<i>42</i>
3.2.1	Pulver-Presslinge	43
3.2.1.1	Elektrolyt – 8YSZ.....	43
3.2.1.2	Kathodenmaterialien.....	44
3.2.1.3	Singuläre Oxide.....	44
3.2.2	Siebdruckpasten.....	45
3.2.2.1	Elektrolytpasten.....	45

3.2.2.2	Kathodenpasten	46
3.2.2.3	LSM-Stromsammelpasten-Herstellung.....	47
3.2.2.4	GDC-Barriereschicht.....	48
3.2.3	Gasdichtigkeitsproben	48
3.2.4	Einzelzellen – ESC	50
3.2.5	Querschliffe für die Mikroskopie.....	51
3.2.5.1	Kathodenquerschliffe.....	51
3.2.6	Modellzellen für die Impedanzmessung	51
3.2.6.1	Elektrolytmaterialvariationen.....	51
3.2.6.2	Kathodenmaterialien.....	52
3.3	<i>Analysemethoden</i>	53
3.3.1	Partikelgrößenanalyse	53
3.3.2	Gaspyknometer	54
3.3.3	Dichtemessung (Archimedisches-Prinzip).....	54
3.3.4	Thermooptische Messungen.....	55
3.3.5	Leckraten-Test	55
3.3.6	Kristallographische Messungen – XRD	56
3.3.7	Mikroskopie.....	57
3.3.7.1	Rasterelektronenmikroskop	57
3.3.7.2	Transmissionselektronenmikroskop.....	59
3.3.8	Elektrochemie.....	62
3.3.8.1	Elektrochemische Impedanzmessungen	62
3.3.8.2	Einzelzelltests	66
4	Ergebnisse.....	68
4.1	<i>Flüssigdotierung von 8YSZ mit $Fe(NO_3)_3$</i>	68
4.1.1	Partikelgrößenverteilung.....	68
4.1.2	Dichtemessung	70
4.1.3	Thermooptische Messungen.....	71
4.1.4	Gasdichtigkeit der 8YSZ-Elektrolytvariationen.....	72
4.1.5	Kristallographische Untersuchungen der 8YSZ+Fe-Proben.....	73
4.1.6	Eisenhaltige Ausscheidungen nach dem Sintern	74
4.1.7	Stabilität der 8YSZ+Fe-Proben unter Ar/H ₂	76
4.1.8	Einfluss der Fe-Dotierung auf die elektrischen und ionischen Eigenschaften von 8YSZ.....	78
4.1.8.1	Volumen und Korngrenzleitfähigkeit der 8YSZ-Variationen.....	79

4.1.8.2 Einfluss der Eisen-Ausscheidungen auf den Polarisationswiderstand.....	80
4.2 Kathodenwechselwirkungen	81
4.2.1 Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien	82
4.2.2 Optische Bestimmung der Reaktivität mit Forsterit	84
4.2.2.1 Optische Reaktionstendenz der Kathoden mit Forsterit.....	84
4.2.2.2 EDX/WDX-Analyse der Fremdphasen.....	86
4.2.2.3 TEM-Analyse der Fremdphasen	88
4.2.3 Kristallographische Untersuchung der Fremdphasen.....	90
4.2.4 Abstrahierung der Wechselwirkungsversuche	92
4.2.5 Elektrochemische Messungen	95
4.2.5.1 Symmetrische Zellen	95
4.2.5.2 Zelltests an elektrolytgestützten LSF-Vollzellen	96
4.2.5.3 Optische mikrostrukturelle Analysen der Modellzellen.....	99
5 Diskussion.....	103
5.1 Elektrolyt	103
5.1.1 Literaturdiskussion zur Wahl des Dotiermittels für 8YSZ	104
5.1.2 Sinterprozesse und damit einhergehende Materialparameter	106
5.1.3 Elektrochemische Ergebnisse des Elektrolyten	111
5.2 Kathoden.....	114
5.2.1 Wechselwirkungen.....	114
5.2.2 Elektrochemie.....	118
5.2.3 GDC-Verdichtung.....	128
6 Zusammenfassung und Ausblick	129
Literaturverzeichnis	138
Abbildungsverzeichnis.....	150
Tabellenverzeichnis.....	154
Appendix	156
Danksagung.....	167

Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit

Grimm, F., et al., *Screening of Cathode Materials for Inert-Substrate-Supported Solid Oxide Fuel Cells*. ECS Transactions, 2019. 91(1): p. 1397-1411.

Grimm, F., et al., Selection of cathode materials for forsterite supported solid oxide fuel cells - Part I: Materials Interactions. Journal of Power Sources, 2020. 451: p. 227607.

Grimm, F., et al., *Selection of cathode materials for forsterite-supported solid oxide fuel cells - Part II: Electro-catalytic activity*. Journal of Power Sources, 2020. 451: p. 227811.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
3YSZ	Mit 3 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
8YSZ	Mit 8 mol% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
a. u.	Willkürliche Einheit (engl.: <i>arbitrary units</i>)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (engl.: <i>Alkaline Fuel Cell</i>)
ASC	Anodengestützte Brennstoffzelle (engl.: <i>Anode Supported Fuel Cell</i>)
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
CO ₂ -äq	CO ₂ -Äquivalente
CTF	Kalzium-Titan-Eisen-Oxid (Ca _{0,5} Ti _{0,45} Fe _{0,05} O ₃)
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle (engl.: <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
engl.:	englisch
ESC	Elektrolyt gestützte Zelle (engl.: <i>Electrolyte Supported Cell</i>)
FIB	Ionenfeinstrahlanlage (engl.: <i>Focused Ion Beam</i>)
GDC	Gadolinium dotiertes Ceroxid (Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{2-δ})
Gew.	Gewicht
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
ISC	Inert gestützte Zelle (engl.: <i>Inert Supported Cell</i>)
kWGes	Die Gesamt-Leistung (elektrisch + thermisch) eines Systems
La ₃ Ni ₂	Lanthan-Nickel-Oxid (La ₃ Ni ₂ O ₇)
La ₄ Ni ₃	Lanthan-Nickel-Oxid (La ₄ Ni ₃ O ₁₀)
LCCF	Lanthan-Kalzium-Kobalt-Eisen-Oxid (La _{0,58} Ca _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃)
LSC	Lanthan-Stontium-Kobalt-Oxid (La _{0,58} Sr _{0,4} CoO ₃)
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid (La _{0,58} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O ₃)
LSF	Lanthan-Stontium-Eisen-Oxid (La _{0,58} Sr _{0,4} FeO ₃)
LSFM_95S1M3	Lanthan-Strontium-Eisen-Mangan-Oxid ((La _{0,9} Sr _{0,1}) _{0,95} Fe _{0,7} Mn _{0,3} O ₃)

LSFM_95S2M8	Lanthan-Strontium-Eisen-Mangan-Oxid ($(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$)
LSM	Lanthan-Strontium-Mangan-Oxid ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$)
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl.: <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MIEC	Misch-Elektrisch-Ionisch-Leitend (engl.: <i>Mixed Ionic-Electric Conductor</i>)
MSC	Metall gestützte Zelle (engl.: <i>Metal Supported Cell</i>)
NiO	Nickeloxid
OCV	Leerlaufspannung (engl.: <i>Open Circuit Volatge</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: <i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl.: <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PE	Primärelektron
PEFC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl.: <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PSCF	Praseodym-Strontium-Kobalt-Eisen-Oxid ($\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$)
RE	Rückstreuelektron
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektron
SFE	Substrat-Funktionschicht-Elektrolyt
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl.: <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl.: <i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
STF25	Strontium-Titan-Eisen-Oxid ($\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$)
STO	Strontium-Titan-Oxid ($\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Vol.	Volumen
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>wavelength dispersive X-ray</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-Ray Diffraction</i>)
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid

1 Einleitung und Motivation

Der weltweite und stetig ansteigende Energiebedarf wird derzeit zu $\approx 80\%$ aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern gedeckt [1]. Dabei werden Verbrennungsprodukte, wie beispielsweise NO_x , SO_x , Rußpartikel und CO_2 , in die Atmosphäre freigesetzt. Diese Verunreinigungen haben einen schädlichen Einfluss auf das Weltklima und die Luftqualität. Während CO_2 maßgeblich zur Erderwärmung beiträgt, zeigen die schädlichen NO_x - und SO_x -Gase einen starken Einfluss auf die Umwelt [2]. Die Energiebereitstellungsproblematik wird weiterverschärft, da die fossilen Energieträger nur begrenzt vorhanden sind [3]. Daher ist es unausweichlich, alternative neuartige emissionsarme bzw. emissionsfreie Energiewandlungs-Technologien zu entwickeln. Deutschland hat sich hierbei, im Rahmen des Pariser Abkommens (Erderwärmung soll auf $+ 2^\circ\text{C}$ begrenzt werden), als Ziel gesetzt, die Treibhausgasemissionen drastisch zu reduzieren. Damit die Ziele des Pariser Abkommens eingehalten werden können, postuliert die aktuelle Studie „Wege für die Energiewende“ von Robinius et al. [4] zwei mögliche Szenarien.

Die Autoren haben herausgearbeitet, dass zur Erreichung der von der Bundesregierung definierten Ziele die Treibhausgasemissionen 2050 im Vergleich zu 1990 ($\approx 1200 \text{ Mt}_{\text{CO}_2, \text{äq}}$) sukzessiv um 80 bzw. 95 % (auf ≈ 240 bzw. $\approx 60 \text{ Mt}_{\text{CO}_2, \text{äq}}$) gesenkt werden müssen. Nachfolgend wird das Szenario der Treibhausgasemissionsreduktion von 95 % zugrunde gelegt. Hierbei müssen im Mobilitätssektor neue Energieträger wie Wasserstoff oder andere synthetische Kraftstoffe aus Power-to-X-Kraftwerken eingesetzt werden. Wie wichtig dieser Umstieg ist, zeigt die Studie mit der Zielvorgabe, dass im Jahre 2050 70 % des gesamten Fuhrparks mit batterie- oder brennstoffzellenelektrischen Fahrzeugen ausgerüstet sein müssen (batterieelektrische und Brennstoffzellenantriebe sind hierbei mit gleichen Anteilen vertreten). Gerade in Bezug auf Langstreckenfahrten postuliert die Studie, dass 75 % aller LKWs mit einem Brennstoffzellensystem ausgestattet sind sowie das alte Dieselszüge mit neuen Brennstoffzellenzügen ersetzt werden (in Regionen, in denen kein Oberleitungsausbau möglich ist). Auch außerhalb des Mobilitätssektors findet Wasserstoff eine große Anwendung; beispielsweise im Industriesektor. Hierbei wird im Rahmen der Roheisenherstellung bzw. der Stahlerzeugung die Technologie der künftigen Wasserstoffdirektreduktion eine wichtige Rolle spielen.

Neben den genannten Sektoren der Mobilität und der Industrie stellt jedoch der Grundstrombedarf den Hauptanteil der CO₂-Emissionen dar. Damit eine Emissionsreduktion von 95 % im Jahr 2050 gegenüber 1990 umgesetzt werden kann, muss der Ausbau der regenerativen Energien massiv vorangetrieben werden. In der Studie von Robinius et al. [4] wird der notwendige Ausbau der heutigen Photovoltaik- und Windkraftanlagenkapazitäten mit den Faktoren 3,7 bzw. 4 betitelt. Dabei verlangt die Volatilität der Photovoltaik- und Windparkanlagen nach Langzeitspeicher-Technologien. Hierbei spielen Wasserstoff und Biomethan eine entscheidende Rolle. In der Studie wird die Gasspeicherung von Wasserstoff in ehemaligen Erdgaskavernen als eine notwendige Maßnahme beschrieben. So muss eine Gaskapazität von 67 TWh in den Kavernen gespeichert werden. Die Rückverstromung der gespeicherten Gase soll anschließend über Gas-Kraftwerke und Festoxidbrennstoffzellen stattfinden. Die Festoxidbrennstoffzelle, als stationäre Einheit, ist dabei mit einer Leistung von 33 GW und einer Stromproduktion von ≈ 52 TWh vertreten. Die Wasserstoffrückverstromung über Festoxidbrennstoffzellen-Systeme spielt damit eine entscheidende Rolle und wird im Jahr 2050 mit insgesamt 5 % an der gesamten Stromerzeugung beteiligt sein [4].

Die Wichtigkeit des Einsatzes erneuerbarer Gase aus Power-to-Gas und Elektrolysezellkonzepten in Bezug auf die CO₂-Einsparungen wurde auch in der Strompreisstudie (2019) des Lehrstuhls für Energieverfahrenstechnik (Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg) unterstrichen [5]. Die Festoxidbrennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) kann hierbei als Elektrolyseur (zur Wasserstofferzeugung) in Power-to-Gas-Prozessen im reversiblen Modus problemlos eingesetzt werden (der gegebenenfalls durch die Zugabe von CO₂ methanisiert werden kann). Alternativ kann zusätzlich zur Wasserdampfelektrolyse auch die Ko-Elektrolyse, also die parallele Umsetzung von Wasser und Kohlendioxid zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der gleichen Anlage durchgeführt werden [6]. Bei der Rückverstromung der Energieträger Wasserstoff, Methan oder anderer kohlenstoffhaltigen Brenngasen erreicht die Festoxidbrennstoffzelle in Kombination mit einer Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) System-Wirkungsgrade bis zu 95 % (am Beispiel des System Galileo 1000 N der Firma Hexis) [7].

Der breiten Markteinführung stehen jedoch aktuell die hohen Kosten der SOFC-Systeme entgegen. Fontell et al. [8] geben in ihren Berechnungen bezüglich eines 250 kW SOFC-KWK-Systems einen Preis von ≈ 1000 Euro pro kW_{Ges} an. Von Lipman et al. [9] wird jedoch ein Preisrahmen von 450–700 Euro pro kW_{Ges} als obere Grenze für die erfolgreiche Markteinführung der stationären Festoxidbrennstoffzellen angegeben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiges vollkeramisches SOFC-System untersucht (BMW-Projekt KerSOLife 100: Untersuchung eines vollkeramischen SOFC-Konzepts für kosteneffiziente μ -CHPs: Langzeitverhalten, Degradationsmechanismen, Material- und Prozessoptimierung; koordiniert von der Firma BOSCH). Durch den Einsatz kostengünstiger Materialien und einer vereinfachten Herstellungsrouten können die Kosten der Zelle stark reduziert werden. Jedoch führen diese Kostenreduktionsmaßnahmen gleichzeitig zu schlechten Leistungsdichten der gefertigten Zelle. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Wechselwirkungen und damit einhergehenden Degradationsmechanismen der vollkeramischen Zelle zu verstehen, damit letztendlich die Zellleistung durch geeignete Materialvariationen erhöht werden kann. Dabei fokussiert sich die Arbeit auf die Materialsynthese verschiedener Kathodenmaterialien und Elektrolytvariationen und deren katalytischen Eigenschaften und Reaktionstendenz, um letztendlich die Fertigung eines kostengünstigen SOFC-Systems voranzutreiben.

Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprojekts „KerSOLife 100“ wurde eine bei BOSCH intern entwickelte inert gestützte Brennstoffzelle, bei der sich das Trägermaterial auf der Kathodenseite befindet, fortentwickelt. Das KerSOLife 100-Zellkonzept verfolgt die Idee, die fertige Zelle über das Kosintern, also das Eliminieren von mehreren spezifisch angepassten kostenintensiven Wärmebehandlungsschritten für jede einzelne Schicht der Zelle, umzusetzen. Durch die Nutzung von Forsterit, einem kostengünstigen Material, werden die Herstellungskosten weiter gesenkt. Bei diesem Ansatz treten jedoch verschiedene Probleme auf: Die Sintereigenschaften der einzelnen Schichten müssen präzise aufeinander angepasst werden, um mechanische Spannungen und Risse zu vermeiden; zusätzlich gestaltet sich durch das Kosintern das Einstellen verschiedener notwendiger Mikrostrukturen als schwierig. Das Kosintern bei 1200 °C stellt eine Kompromisstemperatur dar. Zum einen werden sehr hohe Temperaturen von >1300 °C benötigt, um einen gasdichten Elektrolyten zu gewährleisten. Auf der anderen Seite sollen die Elektroden eine gewisse Porosität aufweisen, um den Gasfluss nicht zu beeinträchtigen und zusätzlich eine große katalytisch aktive Oberfläche bereitzustellen. Dies wird typischerweise bei geringeren Sintertemperaturen von <1100 °C erzielt. Weiterhin ist das Trägermaterial Forsterit, ein Magnesium-Silikat, welches mit Zink und Kalzium dotiert wurde, sehr reaktiv und bildet beispielsweise mit dem gängigen Kathodenmaterial LSM einen Zn-Mn-Spinell, der für eine geringe Leistungsdichte verantwortlich ist.

Das KerSOLife 100-Projekt verfolgt das Ziel des Verständnisses der auftretenden Degradationsmechanismen und Wechselwirkungen einer vollkeramischen SOFC. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt hierbei auf dem Ziel, die Leistungsdichte der vollkeramischen Zelle zu erhöhen. Dazu wurden zwei materialspezifische Ziele verfolgt:

- Das Herabsetzen der benötigten Sintertemperatur des 8YSZ-Elektrolyten durch Dotierung mit Eisennitrat, um sich der Kompromiss-Kosintertemperatur von 1200 °C anzunähern. Die Diskussion zur Auswahl des Dotiermittels befindet sich in Kapitel 5.1.1.
- Synthetisieren eines leistungsfähigen, langzeitstabilen Kathodenmaterials, welches keine bzw. nur eine sehr eingeschränkte Reaktivität mit Forsterit zeigt. Die Auswahl der Kathodenmaterialien wird in Kapitel 3.1.2.1 diskutiert und erläutert.

Aufbau der Arbeit

Die Arbeit beginnt mit einer theoretischen Einführung in die Thematik der Brennstoffzellen (Kapitel 2.1). Hierbei wird auf die grundlegenden Funktionen der einzelnen Schichten und die für die Hochtemperaturbrennstoffzelle charakteristische Leistungskurve eingegangen. Da sich die vorliegende Arbeit intensiv mit der Synthese verschiedener Elektrolyt- und Kathodenpulvervariationen und den auftretenden Wechselwirkungen derselben mit dem Trägermaterial Forsterit auseinandersetzt, werden die einzelnen Materialien im Grundlagenkapitel detaillierter beschrieben. Das Grundlagenkapitel endet mit der Vorstellung der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten vollkeramischen inert gestützten Zelle und den daraus resultierenden Herausforderungen und Zielen.

Im Laufe der Dissertation wurden verschiedenste Experimente durchgeführt und speziell angepasste Proben hergestellt. Um dem Leser einen besseren Überblick über die eingesetzten Werkstoffe und Probenvariationen zu geben, beginnt Kapitel 3 mit einer Beschreibung der Pulversynthesen, der verschiedenen Probengeometrien und deren weiteren nötigen Bearbeitung, damit diese die geometrischen Rahmenbedingungen der unterschiedlichen, in Kapitel 3.3 aufgeführten, Analysemethoden erfüllen. Die Ergebnisse, die mit den benannten Analysemethoden und Probenvariationen erzielt wurden, sind anschließend im Ergebnisteil aufgelistet (Kapitel 4). Der Ergebnisteil selbst wird nochmals in elektrolyt- und kathodenspezifische Ergebnisse (Kapitel 4.1 bzw. Kapitel 4.2) unterteilt.

Im Ergebnisteil der Arbeit werden die unterschiedlichen Sintereigenschaften, Hochtemperaturstabilitäten und Reaktionstendenzen bis hin zu den elektrochemischen Eigenschaften der Pulvervariationen untersucht.

Die detaillierte Analyse der Ergebnisse findet im anschließenden Diskussionsteil der Arbeit statt (Kapitel 5). In Anlehnung an die Unterteilung des Ergebnisteils ist auch der Diskussionsteil nach elektrolyt- und kathodenspezifischen Schlussfolgerungen (Kapitel 5.1 bzw. Kapitel 5.2) unterteilt. Die jeweiligen Kernaussagen sind nochmals im abschließenden Kapitel 6 der Arbeit zusammengefasst. Kapitel 6 gibt zusätzlich einen Ausblick auf mögliche anschließende Untersuchungen und Maßnahmen.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Zum Einstieg in die Thematik der Brennstoffzellen werden zuerst verschiedene Brennstoffzelltypen vorgestellt und dann genauer auf die Hochtemperaturbrennstoffzelle eingegangen. Diese Grundlagen sind notwendig, um die später durchgeführten Versuche bewerten zu können.

2.1 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Verbrennungsmotor überspringt die Brennstoffzelle den Schritt der Verbrennung und stellt direkt elektrische Energie aus der chemischen Energie, die in den Edukten (z. B. H_2 und O_2) gespeichert ist, bereit. Das führt zu sehr hohen elektrischen Wirkungsgraden von 60 %. Seit ihrer Erfindung im Jahre 1838 von William Robert Grove existieren mittlerweile verschiedenste Systeme, die nachfolgend kurz in Abbildung 2-1 vorgestellt werden [10]. Dabei bleibt das Wirkungsprinzip der Brennstoffzelle immer gleich: Der Elektrolyt trennt beide Gasbereiche voneinander. An der Anode wird das Brenngas oxidiert, an der Kathode wird das Eduktgas reduziert. Die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen lassen sich demnach (siehe Abbildung 2-1) durch zwei Faktoren kategorisieren: (i) die Betriebstemperatur und den (ii) eingesetzten Elektrolyten. Die nachfolgende Beschreibung der unterschiedlichen Brennstoffzellentypen basiert auf den Literaturstellen [2, 10-12]. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC) werden bei niedrigen Temperaturen von $\approx 80^\circ C$ betrieben. Bei der PEFC kommt hochreiner Wasserstoff als Brenngas zum Einsatz. Verunreinigungen wie CO, aus der Reformierung von H_2 , sind sehr schädlich für die eingesetzten Katalysatoren und würden zu einer sehr starken Degradation der PEFC-Leistung führen. Dabei wird außerdem der Elektrolyt, welcher aus Nafion besteht und semipermeabel für H^+ -Ionen ist, angegriffen und zersetzt. Dieses Zersetzen führt zu einer Gasundichtigkeit im Elektrolyten und einem damit einhergehenden Zelleistungseinbruch. Trotz deren Sensitivität gegenüber Verunreinigungen wird diese Art von Brennstoffzellen häufig in der Elektromobilität eingesetzt, da sie ein sehr gutes Kaltstartverhalten aufweisen.

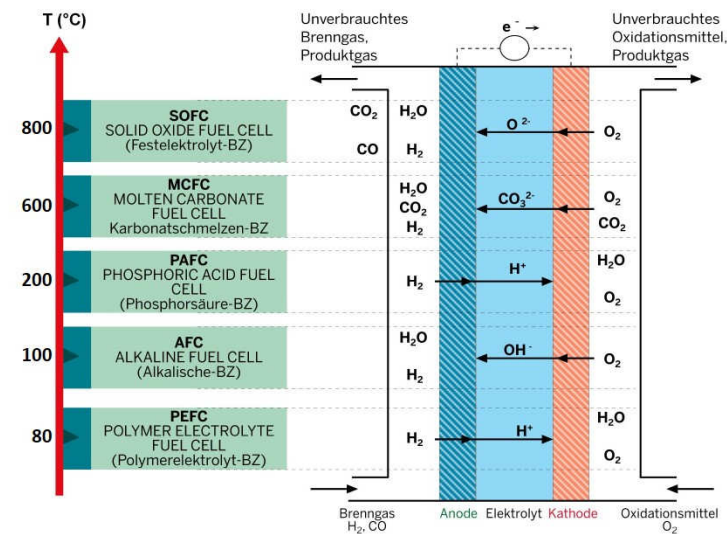


Abbildung 2-1: Brennstoffzellensysteme: Übersicht und Auflistung der unterschiedlichen Brennstoffzellen von Niedertemperaturbrennstoffzellen bis zu Hochtemperaturbrennstoffzellen. Die Darstellung ist der EnergieAgentur.NRW GmbH entnommen und wurde modifiziert [11].

Genau wie die PEFC gehört auch die alkalische Brennstoffzelle (engl.: Alkaline Fuel Cell; AFC) zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen ($\approx 100\text{ °C}$). Kalilauge, welche semipermeabel für OH^- -Ionen ist, stellt bei dieser Art der Brennstoffzelle den Elektrolyten dar. Dabei benötigt die AFC hochreine Brenngase, da sie, ähnlich der PEFC, sehr anfällig gegenüber Verunreinigungen ist. Diese Anforderungen an die Brenngase gestalten die Betreibung der AFC sehr kostenintensiv, weshalb diese Form der Brennstoffzelle ausschließlich in der Raumfahrt und im Rahmen von militärischen Anwendungen genutzt wird. Die Phosphorsäurebrennstoffzelle (engl.: Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC) wird bei relativ niedrigen Temperaturen von $\approx 200\text{ °C}$ betrieben. Namensgebend ist bei der PAFC der Elektrolyt: Phosphorsäure. Die Phosphorsäure wird bei der PAFC als Gel in eine Kunststoffmatrix eingebunden. Anders als die bereits vorgestellten Zellkonzepte ist die PAFC resistent gegenüber Verunreinigungen der Zustromgase. Des Weiteren erzielt die PAFC sehr hohe Gesamtwirkungsgrade, da die anfallende Abwärme (durch die etwas erhöhten Betriebstemperaturen) durch Integration in Blockheizkraftwerke zusätzlich genutzt werden kann.

Durch die wesentlich höheren Betriebstemperaturen dazu abgegrenzt, sind die Hochtemperaturbrennstoffzellen gesondert zu betrachten. Eine Art der Hochtemperaturbrennstoffzelle ist die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (engl.: Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC). Dabei stellt eine Alkalikarbonat-Mischschmelze, die aus den Karbonaten Li_2CO_3 und K_2CO_3 besteht, den Elektrolyten der MCFC da.

Die genannten Karbonate sind ab Temperaturen von 600 °C CO_3^{2-} -ionenleitend. Durch die hohen Betriebstemperaturen wird die interne Reformierung von Kohlenwasserstoffen ermöglicht, weshalb diese auch bei der MCFC als Brenngase eingesetzt werden können. Insgesamt wird aber die Lebensdauer der MCFC durch die sehr korrosive Karbonatschmelze stark limitiert.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Festoxidbrennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell; SOFC). Wie der Name schon sagt, besteht diese spezielle Form der Brennstoffzellen aus Hochleistungs-Oxidkeramik-Funktionsschichten. In den nachfolgenden Kapiteln wird daher detaillierter auf das Prinzip der SOFC und die eingesetzten Materialien sowie die Zellfertigung unterschiedlicher Zellarchitekturen eingegangen.

2.2 Die Festoxidbrennstoffzelle – Grundlagen

Die SOFC besteht im Wesentlichen aus drei Schichten: dem gasdichten Elektrolyten und zwei weiteren Funktionsschichten der Anode und der Kathode. Anode und Kathode sind über einen externen Stromkreislauf, an den ein Verbraucher angeschlossen werden kann, miteinander verbunden. Die nachfolgende Erläuterung der SOFC-Brennstoffzelle wurde auf Grundlage der Literaturstellen [12-14] durchgeführt.

An der Anodenseite wird das Brenngas (H_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO) und an der Kathodenseite wird Sauerstoff bzw. Luft zugeführt. Der Elektrolyt stellt hierbei sicher, dass beide Gasströme voneinander räumlich getrennt sind, wodurch die elektrochemische Reaktion der Eduktgase ermöglicht wird. Die Betriebstemperatur der SOFC wird anhand der temperaturabhängigen Anionen-Leitfähigkeit des gewählten Elektrolytmaterials bestimmt. Gadolinium-dotiertes Ceroxid (engl.: Gadolinium-doped ceria; GDC) beispielsweise ermöglicht Betriebstemperaturen von ≈ 600 °C, während Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (engl.: yttria-stabilized zirconia; YSZ) höhere Temperaturen von ≈ 700 -1000 °C benötigt. Die letztendliche Betriebstemperatur kann jedoch zusätzlich durch den Einsatz eines Dünnschichtelektrolyten weiter herabgesetzt werden. Die in Abbildung 2-2 schematisch dargestellten Reaktionen laufen, aufgrund des Potentialunterschieds zwischen Anode und Kathode, ab [12].

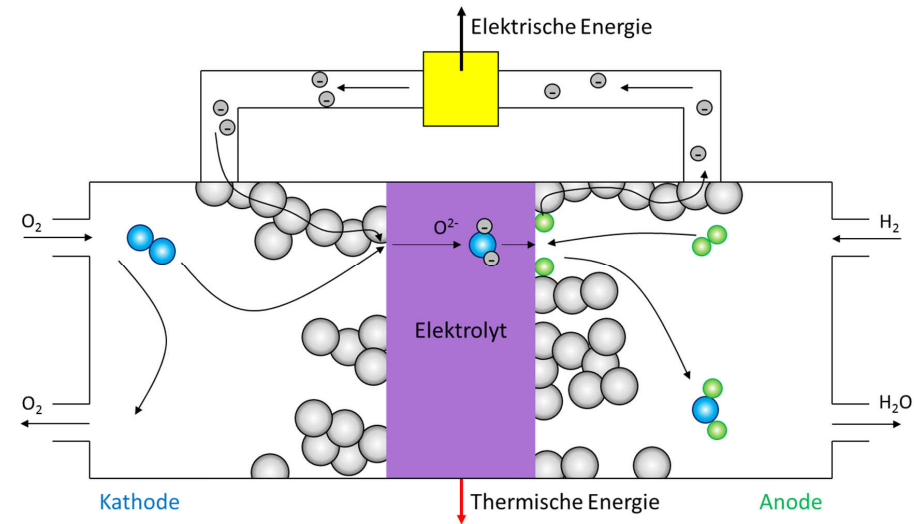
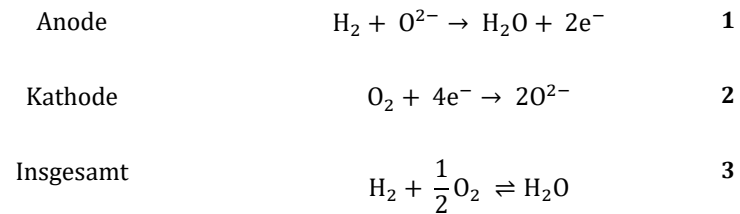


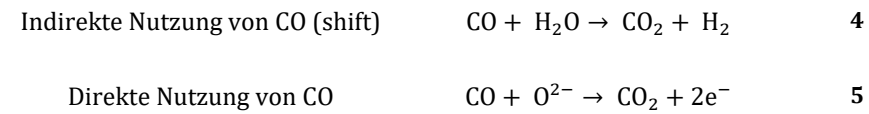
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung einer SOFC und der ablaufenden Reaktion an der Kathode (Sauerstoffreduktion) und der Anode (Brenngas-Oxidation). Die Abbildung wurde [15] bzw. [16] nachempfunden.

Die Reaktionen setzen sich hierbei aus mehreren Teilreaktionen zusammen. Kathoden-seitig wird der gasförmige Sauerstoff an der Kathodenoberfläche adsorbiert, dissoziiert, ionisiert und schließlich in das Kristallgitter, abhängig von der Art der Kathode, des Kathoden-/Elektrolytmaterials eingebaut. Hierbei muss unterschieden werden, ob es sich bei dem Kathodenmaterial um (i) ein rein elektrisch leitendes Kathodenmaterial oder um ein (ii) elektrisch und ionisch leitendes Kathodenmaterial (engl.: Mixed Ionic-Electric Conductor; MIEC) handelt. Ist das Kathodenmaterial nur elektrisch leitend, erfolgen die benannten Teilreaktionen an der Dreiphasengrenze (engl.: Triple-Phase-Boundary; TPB) Kathode/Elektrolyt/Sauerstoffgasraum. Liegt ein MIEC-Kathodenmaterial vor (Fall (ii)), dann kann das O^{2-} -Ion an jeder beliebigen Stelle der Kathodenoberfläche eingebaut werden. Anschließend diffundiert das O^{2-} -Ion durch das MIEC-Kathodenmaterial hindurch zur Dreiphasengrenze und wird schließlich wie in Fall (i) in den Elektrolyten eingebaut. Anodenseitig reagieren die O^{2-} -Ionen mit H_2 durch Abgabe von zwei Elektronen zu H_2O , welches als gasförmiges Produkt abgeführt wird. Die freigesetzten Elektronen auf der Anodenseite müssen die Zelle über einen externen Stromkreislauf passieren, da der Elektrolyt nur permeabel für O^{2-} -Ionen ist.

Dabei werden die freigesetzten Elektronen als elektrischer Strom für den Verbraucher nutzbar. Der Reaktionsablauf der Anode gleicht dabei dem von Fall (i) der Kathode: Die Reaktion läuft an den Dreiphasengrenzen Anode/Elektrolyt/Brenngas ab. Zusammengefasst laufen folgende Reaktionen (Gleichung 1-3) an den jeweiligen Elektroden ab:



Der SOFC ist es möglich, auch andere Brenngase wie beispielsweise CO zu nutzen. Die dabei ablaufenden Anodenreaktionen sind in Gleichung 4 und 5 dargestellt.



Ist der Stromkreis offen, so baut sich durch die Ladungstrennung ein elektrisches Potential auf, welches dem chemischen Potential entgegenwirkt. Dieses entgegenwirkende Potential wird als Nernst-Spannung oder Leerlaufspannung (engl.: Open Circuit Voltage; OCV) bezeichnet.

Die Leerlaufspannung einer Zelle lässt sich in Abhängigkeit der Sauerstoffpartialdrücke berechnen, wenn die Nernst-Gleichung (Gleichung 6) wie in Gleichung 7-9 dargestellt zu Gleichung 10 umgeformt wird.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}\right) \quad 6$$

$$E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} \quad 7$$

$$E = \Delta E_0 + \frac{RT}{2F} \ln(\sqrt{p_{\text{O}_2}}) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad 8$$

$$E = \Delta E_0 + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad 9$$

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}(\text{Cathode})}{p_{\text{O}_2}(\text{Anode})}\right) \quad 10$$

Der kathodenseitige Sauerstoffpartialdruck liegt hierbei zwischen 0,01-1 atm und der anodenseitige Sauerstoffpartialdruck ist mit Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-13} bis 10^{-27} atm wesentlich geringer [16]. Das sich daraus ergebende durchschnittliche elektrochemische Potential liegt bei typischen Betriebspunkten (Anode: H_2 mit 3-5 Vol% H_2O ; Kathode: Luft, $T=800^\circ\text{C}$) bei ca. 1 V. [17] Dieses Ausgangspotential kann durch die Reihenschaltung von mehreren Einzelzellen im Rahmen eines SOFC-Stacks erhöht werden. Dabei werden die Anode und die Kathode von zwei benachbarten Einzelzellen durch einen sogenannten Interkonnektor elektrisch leitend verbunden, wobei ein Ionen- und Gasaustausch nicht möglich ist [18].

2.3 Verlustmechanismen

Die Spannung einer Einzelzelle liegt jedoch im Lastfall nicht bei der zuvor berechneten Leerlaufspannung. Dieser Verlust der Spannung wird durch einen im Lastfall auftretenden Innenwiderstand der Zelle hervorgerufen. Dieser Innenwiderstand setzt sich aus verschiedenen Verlustmechanismen zusammen.

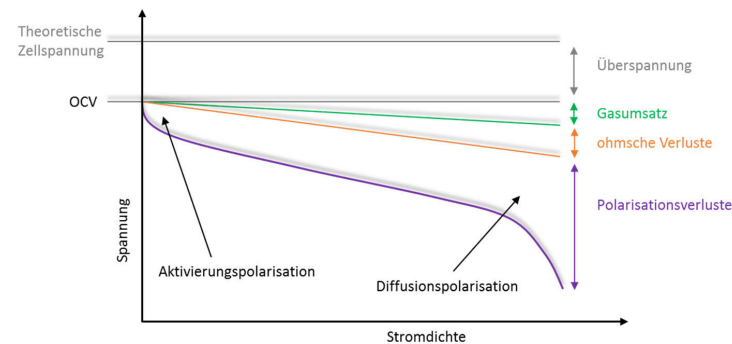


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Leistungskennlinie einer SOFC im Betrieb. Die theoretische Zellspannung wird durch die angegebenen Verluste im Betrieb verringert. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [12, 19] angefertigt.

Neben den aufgeführten Verlustanteilen in Abbildung 2-3 treten auch Blindverluste, abhängig von der Stromdichte, unter der die Zelle betrieben wird, auf. Diese Blindverluste, welche sich auf Leckagen, ungewünschte Elektronenleitfähigkeiten des Elektrolyten oder variierende Gaszusammensetzungen der Eduktgase zurückführen lassen, reduzieren die offene Zellspannung. Leckagen können einerseits auf einen nicht 100 % gasdichten Elektrolyten oder auf Undichtigkeiten des Zellmesstandes zurückgeführt werden. In beiden Fällen werden die Eduktgase nicht mehr räumlich voneinander getrennt, was zu einer Absenkung des chemischen Potentials führt und sich somit reduzierend auf die Leerlaufspannung auswirkt. Das chemische Potential hängt von den Eduktgasen ab – wird die Gasmischung variiert, variiert folglich auch das chemische Potential zwischen Anode und Kathode und somit auch die Leerlaufspannung. Die unterschiedlichen Verlustanteile aus Abbildung 2-3 werden nachfolgend kurz erläutert.

2.3.1 Gasumsetzung

Während des Betriebes werden kontinuierlich die Eduktgase auf Anoden- und Kathodenseite umgesetzt (Gleichung 3). Dabei nimmt die Konzentration der jeweiligen Eduktgase ab, wodurch sich auch die Leerlaufspannung (Gleichung 10) verringert. Die Gasumsetzung stellt daher einen Messwert der Gasausnutzung dar. Diesem kann durch hohe Zufuhrgasströme entgegengewirkt werden. Streng genommen handelt es sich beim Gasumsatz nicht um Verlustprozesse der Zelle – vollständigkeitshalber wird dieser jedoch aufgeführt.

2.3.2 Ohmsche Verluste

Die ohmschen Verluste resultieren aus den einzelnen Verlustanteilen, hervorgerufen durch Widerstände des elektrischen Transports, der Anode und Kathode und des ionischen Transports des Elektrolyten. Dieser Verlustanteil ist linear zur Stromdichte und kann nach dem ohmschen Gesetz berechnet werden. Die ohmschen Verluste der jeweiligen Elektroden sind jedoch verhältnismäßig kleiner (entsprechen jeweils $\approx 25\%$ der ohmschen Verluste) im Gegensatz zu dem Beitrag des Elektrolyten (Anteil von $\approx 40\%$ am ohmschen Verlust) [20].

2.3.3 Polarisationsverluste

Die nicht lineare Abhängigkeit zur Stromdichte der Polarisationsverluste stellt den wesentlichen Unterschied zu den zuvor beschriebenen ohmschen Verlusten dar. Die Polarisationsverluste einer Zelle beinhalten Diffusionsverluste, die sich auf die Gasräume der Elektroden zurückführen lassen, und elektrochemische Reaktionsverluste, die an den Elektroden stattfinden (siehe Kapitel 2.2; Seite 16) [20]. Die Polarisationsverluste lassen sich hierbei in (i) Aktivierungspolarisationsverluste und (ii) Diffusionspolarisationsverluste unterteilen.

- (i) Die Aktivierungspolarisationsverluste treten bei geringen Stromdichten auf und werden durch den Ladungsträgertransfer an den Dreiphasengrenzen beschrieben. Sie können als Oberflächenreaktionen zusammengefasst werden (Adsorption, Dissoziation, Ladungstransfer). Das notwendige Überpotential für den Ladungsträgertransfer senkt die Zellspannung ab. Der Anteil der Aktivierungspolarisation sinkt mit steigender Stromdichte ab.
- (ii) Bei den Diffusionspolarisationsverlusten lässt sich ein umgekehrter Zusammenhang feststellen: Bei steigender Stromdichte nimmt dieser Verlustterm zu. Unterschieden wird hierbei zwischen den Partialdrücken an den TPB (also dort, wo die elektrochemischen Reaktionen ablaufen) und den Partialdrücken des Gasraumes außerhalb der Elektroden. Während des Betriebes werden das Brenngas und das Oxidationsmittel (Luft) verbraucht, was zu einer Partialdruckabsenkung nahe der Dreiphasengrenzen führt. Dadurch entsteht ein Partialdruckgradient von der jeweiligen Elektrode hin zu den Dreiphasengrenzen. Dieser Gradient nimmt bei steigender Stromdichte zu. Faktoren wie Mikrostruktur und Porosität der jeweiligen Elektrode behindern den Gastransport zu den Dreiphasengrenzen und verschärfen somit den Effekt des Partialdruckgradienten. Dabei entsteht eine Überspannung, die die Zellspannung herabsetzt.

Zusammenfassung der Verluste

Die Verlustmechanismen lassen sich somit zusammenfassend auf Betriebsbedingungen wie Temperatur, Eduktgas-Zusammensetzung, Flussraten, Leckagen und material-spezifische Kennwerte (MIEC oder nicht) und den Elektrolyten herunterbrechen. Im Nachfolgenden soll genauer auf die materialspezifischen Charakteristiken eingegangen werden.

2.4 Zelldesigns und Materialien

Aufgrund der sehr hohen Anschaffungskosten der angebotenen SOFC-Systeme ist die breite Markteinführung der SOFC bislang nicht erfolgt. Das Kostenreduktionspotential stellt einerseits die Stack-Technologie, aber auch die Herstellung der Einzelzellen dar. In Bezug auf die Einzelzellherstellung spielen folgende Faktoren eine wichtige Rolle: die Anzahl der Herstellungsschritte und deren Industrialisierbarkeit (Formgebung, Schneiden, Beschichten, Drucken, Trocknen, Handhabbarkeit), die Sinterbedingungen und die Materialkosten der einzelnen Funktionsschichten [21].

Basierend auf diesen Rahmenbedingungen sind verschiedene SOFC-Zelltypen entstanden. Die Zellkonzepte werden nachfolgend kurz vorgestellt, deren Vor- und Nachteile dargestellt und anschließend genauer auf das inert gestützte Zellkonzept, auf dem die Zelle des Projektes KerSoLife100, in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit entstanden ist, basiert, eingegangen. Zusätzlich werden die einzelnen Funktionsschichten und deren Materialien genauer erläutert. Dabei werden die Materialien grundlegend beschrieben und anschließend anhand von Literaturstellen diskutiert, um die im Experimentaltail der Arbeit gewählten Stöchiometrien und deren Variationen für den Leser nachvollziehbar zu machen.

2.4.1 Zellkonzepte

Die Einteilung der verschiedenen SOFCs erfolgt anhand der tragenden Strukturen, die auch die Namensgebung des jeweiligen Zelltyps bestimmen. So lassen sich vier verschiedene Zelltypen unterscheiden: anodengestützte Zellen (engl.: Anode-Supported Cell; ASC), elektrolytgestützte Zellen (engl.: Electrolyte-Supported Cells; ESC), metallgestützte Zellen (engl.: Metal-Supported Cells; MSC) und inert gestützte Zellen (engl.: Inert-Supported Cells; ISC). Die verschiedenen Zelltypen sind mit ihren charakteristischen Schichtdickenverhältnissen schematisch in Abbildung 2-4 darstellt.

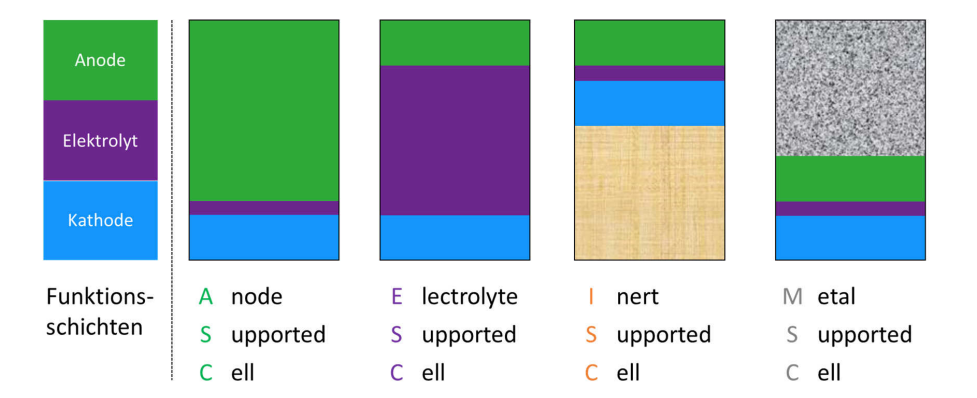


Abbildung 2-4: Schematischer Aufbau der unterschiedlichen SOFC-Zelltypen. Die Schichtdicken sind nur schematisch dargestellt und dienen der besseren Visualisierung.

Die unterschiedlichen Zelltypen bringen verschiedene Vor-, aber auch Nachteile mit sich. Prinzipiell verfolgen alle Zellarchitekturen die Fertigung einer kostengünstigen SOFC, um deren Marktfähigkeit zu erhöhen. Die anodengestützte Zelle (ASC) erhält ihre mechanische Stabilität durch eine relativ dicke, poröse Anodensubstratschicht ($> 200 \mu\text{m}$). Diese poröse zumeist foliengegossene Schicht ermöglicht eine hohe Brenngaszufuhr. Per Folienguss oder per Siebdruckverfahren werden auf die poröse Anodensubstratschicht eine feinkörnige dünne ($5\text{--}10 \mu\text{m}$) Anodenschicht (negative Elektrode; allgemein Funktionsschicht genannt), bestehend aus NiO und 8YSZ, aufgebracht. Durch den hohen Feinkornanteil wird die Anzahl der Dreiphasengrenzen anodenseitig erhöht. Dadurch, dass die mechanische Stabilität der Zelle durch die Anodenstützschicht gewährleistet wird, kann der Elektrolyt mit $2\text{--}20 \mu\text{m}$ sehr dünn gewählt werden. Die reduzierte Elektrolytdicke ermöglicht niedrige ohmsche Widerstände und niedrige Betriebstemperaturen [22]. Nach jedem Fertigungsschritt wird in der Regel ein separater, auf die jeweilige Schicht präzise angepasster, Sinterschritt durchgeführt. Nach dem Aufbringen der Diffusionsbarriereschicht (GDC, wird nur benötigt, wenn Hochleistungskathodenmaterialien eingesetzt werden), der Kathode und ggf. der Stromsammlerschicht auf die gefertigte SFE-Halbzelle (Substrat-Funktionsschicht-Elektrolyt) beträgt die Gesamtanzahl der Sinterschritte zwischen drei und fünf – abhängig von den gewählten Materialien [23]. Die Anzahl der Sinterschritte kann drastisch reduziert werden, wenn das Verfahren des sequentiellen Foliengießens, wie es von Menzler et al. [21] beschrieben wurde, eingesetzt wird.

Ähnlich wie beim sequentiellen Foliengießen der ASC können auch die elektrolytgestützten Zellen (ESCs) in nur zwei Sinterschritten fertiggestellt werden. Die ESC-Herstellungsrouten beginnt mit dem Folienguss einer $\geq 100 \mu\text{m}$ dicken Elektrolytschicht und einem anschließenden Hochtemperatursinterschritt (1400°C). Im Anschluss werden per Siebdruck die Elektroden auf den dicht gesinterten Elektrolyten aufgebracht. In einem zweiten Wärmebehandlungsschritt wird die ESC dann fertiggestellt [24]. Die mechanische Stabilität der Zelle wird über die relativ dicke Elektrolytschicht gewährleistet. Diese relativ dicke Elektrolytschicht führt auf der einen Seite zu sehr geringen Leckraten, auf der anderen Seite müssen die ESCs dadurch bei erhöhten Temperaturen ($\geq 850^\circ\text{C}$) betrieben werden, damit bei dem resultierenden sehr hohen ohmschen Widerstand eine ausreichende Ionenleitfähigkeit gewährleistet werden kann [22].

Die Zellarchitektur der metallgestützten Zelle (MSC) nutzt kostengünstige poröse Metallschichten (im Vergleich zu den teureren Keramikträgern auf Basis von beispielsweise YSZ und/oder Ni(O)), die meist Eisen und Chrom enthalten, als Trägerschicht. Damit entfallen dicke, und dadurch teure, Anoden- oder Elektrolytschichten. Eine weitere Methode zur Reduzierung der Material- und Fertigungskosten ist die Verwendung eines porösen Metallträgers [25].

MSCs werden typischerweise bei relativ niedrigen Temperaturen von $\approx 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben (z. B.: Ceres Power [26]). Die Verwendung eines porösen Metallträgers bringt jedoch neue Herausforderungen mit sich: Das Sintern der Zelle muss in einer reduzierenden Atmosphäre oder im Vakuum erfolgen, damit keine Korrosion des Metallträgers auftritt. Die Problematik wird weiter durch die auftretende Interdiffusion zwischen Nickel (anodenseitig) und dem Metallträger verschärft. Zusätzlich zeigt sich eine starke Oxidbildung an dem Metallträger, wenn mit hohen Wasserdampfpartialdrücken gearbeitet wird [27, 28].

Der Vergleich der vorgestellten Zell-Architekturen (ASC, ESC und MSC) im Hinblick auf die Skalierbarkeit zur Herstellung kostengünstiger SOFC-Zellen stellt den entscheidenden Faktor dar: die Materialkosten [29]. Bei genauerer Betrachtung der ASC-, ESC- und MSC-Zellarchitektur wird deutlich, dass ein kostengünstiges Trägermaterial (die dickste Schicht in der Zelle), ein dünner Elektrolyt (zur Senkung der ohmschen Verluste und der Betriebstemperaturen) und das Ausschließen von Metall (zur Vermeidung kostenintensiver Vakuumsinterschritte) die Anforderungen für die Umsetzung einer kostengünstigen SOFC darstellen [30]. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte erfüllt die inert-gestützte Zelle (ISC) alle diese Kriterien. Die ISC nutzt kostengünstige Trägermaterialien, die entweder auf der Brenngas-[31] oder auf der Luftseite angebracht werden können [32]. Dadurch entfallen kostenintensive Vakuumsinterschritte wie für die MSC. Die Stützfunktion des günstigen inerten Trägermaterials ermöglicht, wie bei der ASC, das Nutzen dünner Elektrolytschichten und, wie bei der ESC, dünner Anodenschichten. ISC-Konzepte wurden ehemals beispielsweise von den Firmen Rolls-Royce [31] und TOTO [33] verfolgt.

2.4.2 Materialien

In diesem Kapitel werden die einzelnen Materialien, die zuvor in der Zelldesign-Beschreibung (Kapitel 2.4) erwähnt wurden, genauer beschrieben.

2.4.2.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt separiert den Anoden- und Kathodengasraum voneinander, bei gleichzeitiger Semipermeabilität für Sauerstoffanionen und Isolationswirkung für Elektronen. Dabei spielen bei der Wahl des Elektrolyten nicht nur die speziellen ionischen und elektrischen Eigenschaften eine große Rolle, zusätzlich muss der Elektrolyt eine chemische und mechanische Stabilität unter oxidierenden (Luftseite) bzw. reduzierenden (Brenngasseite) Bedingungen aufweisen. Dazu wurden in der Literatur unterschiedlichste Elektrolytmaterialien untersucht, wobei die gängigsten Elektrolytmaterialien 8YSZ ($(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{ZrO}_2)_{0,92}$) und GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde 8YSZ und 3YSZ als Elektrolytmaterial genutzt. Das Basismaterial ZrO_2 (Zirkoniumoxid) durchläuft im Temperaturbereich von Raumtemperatur (RT) und 1400 °C (Elektrolyt-Sintertemperatur) eine Phasenumwandlung vom monoklinen ins tetragonale Kristallgitter [34]. Diese Phasenumwandlung geht mit einer Volumenexpansion einher, die zu Leckagen und Rissen der Zelle führen würde. Zur Vermeidung dieser beschriebenen Phasenumwandlung wird das Basismaterial ZrO_2 mit z.B. Yttrium dotiert. Durch die Dotierung wird die kubische ZrO_2 -(Hochtemperatur)Phase im gesamten Temperaturbereich (bis zur Schmelzgrenze von 2500 °C) stabilisiert [35]. Zusätzlich wird durch die Substitution der Zr^{4+} - mit den Y^{3+} -Ionen die ionische Leitfähigkeit des dotierten YSZ gegenüber dem Basismaterial ZrO_2 drastisch erhöht. Die Dotierung erzeugt Sauerstoffleerstellen, welche durch sogenannte Hopping-Mechanismen zur Sauerstoff-Ionenleitfähigkeit beitragen [35]. In der vorliegenden Arbeit wurden Einzelzellmessungen an elektrolytgestützten Zellen durchgeführt. Diese ESC-Zellen nutzen tetragonales 3YSZ als Elektrolytmaterial. 3YSZ weist im Gegensatz zu 8YSZ eine höhere mechanische Stabilität auf, jedoch eine niedrigere ionische Leitfähigkeit [34, 36]. Zellen mit 3YSZ-Elektrolyten werden daher meist bei höheren Temperaturen betrieben, wodurch der ohmsche Widerstand des Elektrolyten herabgesetzt wird [22].

Im Gegensatz zu den erhöhten Betriebstemperaturen bei der Wahl des 3YSZ-Elektrolyten werden Ceroxid-basierte Elektrolytmaterialien bei niedrigeren Temperaturen eingesetzt. Auch bei GDC wird eine hohe Ionenleitfähigkeit durch Sauerstoffleerstellen, welche durch eine teilweise Substitution der Ce^{4+} -Ionen mit z.B. Gd^{3+} eingebracht werden, erreicht [37]. Die niedrigeren Betriebstemperaturen ($\approx 600\text{ °C}$) von SOFCs mit einem GDC-Elektrolyten lassen sich auf die Stabilität des GDCs unter reduzierenden Bedingungen zurückführen. Liegen niedrige Sauerstoffpartialdrücke vor, wie sie anodenseitig auftreten, wird das Ce^{4+} -Ion des GDC-Elektrolytmaterials zu Ce^{3+} reduziert. Diese Reduktion führt zu folgenden negativen Effekten: (i) Die Anzahl der Sauerstoffleerstellen wird reduziert, was zu einer verminderten Ionenleitfähigkeit führt [37, 38], (ii) die beschriebene Reduktion geht mit einer 6%-igen Volumenzunahme [36] einher, was zu Rissen und Leckagen des Elektrolyten führen kann, und (iii) durch die Reduktion erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials GDC [36]. Das Elektrolytmaterial GDC wird daher nur bei Zellbetriebstemperaturen unterhalb von 600 °C eingesetzt.

2.4.2.2 Anode

An der Anode läuft die Oxidation des Brenngases ab. Aufgrund der reduzierenden Atmosphäre, welche anodenseitig vorherrscht, muss das Anodenmaterial unter reduzierenden Bedingungen stabil sein, eine hohe katalytische Aktivität bei gleichzeitiger hoher elektrischer Leitfähigkeit aufweisen und zusätzlich inert gegenüber dem gewählten Elektrolytmaterial sein. All diese Kriterien werden von dem Werkstoff Nickel erfüllt. Hierbei wird bei der Anode nicht reines Nickel eingesetzt, sondern eine Mischung aus Nickel und z.B. YSZ. Diese Kombination des metallischen Nickels und des keramischen YSZ wird als Cermet bezeichnet. Durch die Mischung mit YSZ erhält die Anode neben der hohen elektrischen Leitfähigkeit des metallischen Nickels zusätzlich eine ionische Leitfähigkeit [39]. Dadurch verteilt sich die katalytische Oxidationsreaktion des Brenngases von der ursprünglichen, sehr lokal begrenzten Kontaktfläche des Nickels und des Elektrolyten auf das gesamte Nickel/YSZ-Cermet [39]. Neben der drastischen Erhöhung der Dreiphasengrenzen und der damit einhergehenden Zellleistungssteigerung wird auch durch Zugabe von YSZ der sehr hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von Nickel an den der restlichen SOFC-Materialien angepasst [39]. Die Dreiphasengrenzen (Nickel/YSZ/Brenngas) sind schematisch in Abbildung 2-5 dargestellt. In der Literatur wird beschrieben, dass ab einem Nickel-Anteil von $>40\text{ vol\%}$ des Ni/YSZ-Cermets Perkolation auftritt [39, 40]. Der Begriff der Perkolation bezieht sich hierbei auf die kontinuierliche Ni-Ni-Verbindung, welche für eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Anode benötigt wird.

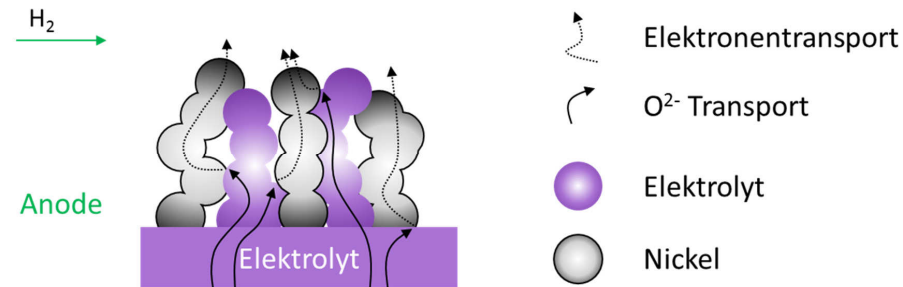


Abbildung 2-5: Elektronen und O^{2-} -Iontentransportwege einer Ni/YSZ-Anode schematisch skizziert. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [16] angefertigt.

Bei der Herstellung der Träger- bzw. der Anodenschicht wird mit Nickeloxid-Pulver gearbeitet. Das Nickeloxid wird während des ersten Zellbetriebs zu metallischem Nickel reduziert.

2.4.2.3 Kathode

An der Kathode läuft die Sauerstoffreduktionsreaktion ab. Diese unterteilt sich in die Prozesse der Adsorption, Dissoziation und des Ladungstransfers der O^{2-} -Ionen. Zusätzlich müssen die Kathodenmaterialien hochtemperaturstabil unter oxidierenden Bedingungen sein, eine ähnliche thermische Ausdehnung wie die der restlichen SOFC-Schichten aufweisen und inert gegenüber dem Elektrolytmaterial sein (oder der Barriere-Schicht). Die üblichen Kathodenmaterialien zählen zur Werkstoffgruppe der Perowskite (ABO_3), bei denen das A- und B-Platz-Element von unterschiedlichen Elementen bzw. Elementpaarungen besetzt werden kann [19]. Zusätzlich erlangen derzeit die Ruddlesden-Popper-Strukturen (RP-Strukturen) viel Aufmerksamkeit, da sie als thermisch stabil und gleichzeitig katalytisch aktiv gelten [41]. Die empirische Formel der RP-Strukturen beläuft sich auf $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Die Kristallstruktur besteht aus abwechselnd übereinander gelagerten ABO_3 -Perowskiten und AO-Steinsalzphasen. Mit dem Zählerfaktor „n“ wird beschrieben, wie viele Perowskit-Schichten von einer Steinsalzphase getrennt sind [41, 42]. Unterschiedlichste stöchiometrische und elementspezifische Variationen der Kristallstrukturen führen zu unterschiedlichsten Kathodeneigenschaften [41, 43, 44]. Dabei muss zwischen (A) einphasigen elektrisch leitenden, (B) zweiphasigen elektrisch und ionisch leitenden und (C) einphasigen mischleitenden Kathodenwerkstoffen unterschieden werden [19]. Die unterschiedlichen Funktionsprinzipien sind in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt.

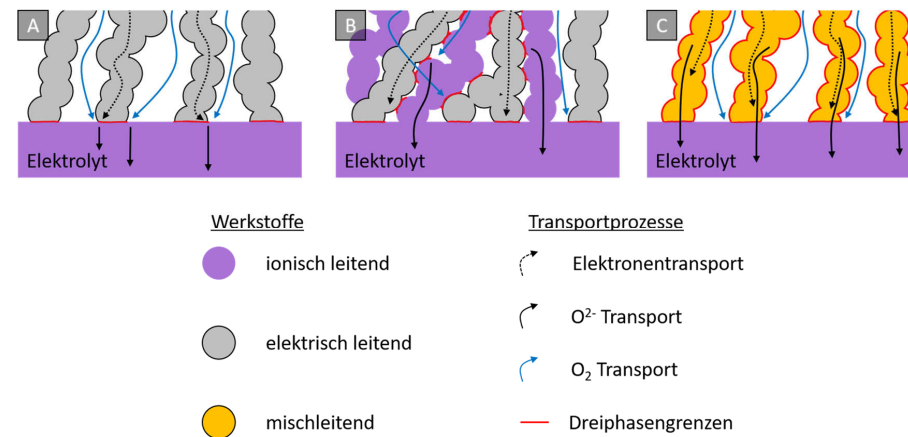


Abbildung 2-6: Funktionsprinzip und Anzahl der Dreiphasengrenzen für die Kathodenvarianten. Es werden (A) einphasigen elektrisch leitenden, (B) zweiphasigen elektrisch und ionisch leitenden und (C) einphasigen mischleitenden Kathodenwerkstoffen unterschieden. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [45] angefertigt.

LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) gehört zur Kategorie (A), den einphasigen elektrisch leitenden Kathodenmaterialien [46, 47]. Zur Erhöhung der Dreiphasengrenzen wird LSM mit einem Ionenleiter, z. B.: 8YSZ, vermengt. Diese Komposit-Kathode stellt, wie in Abbildung 2-6 (B) dargestellt, wesentlich mehr Dreiphasengrenzen für die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: oxygen-reduction-reaction; ORR) zur Verfügung als das einphasige, nur elektrisch leitende Kathodenmaterial LSM. Diese drastische Erhöhung der katalytisch aktiven Dreiphasengrenzen führt zur Leistungssteigerung der Zelle. Stand der Technik ist jedoch der Einsatz von sogenannten mischleitenden (engl.: Mixed Ionic-Electronic Conductors; MIEC) Kathodenmaterialien [48]. Die Dreiphasengrenzen verteilen sich hierbei über die komplette Kathodenoberfläche, was die katalytisch aktive Fläche im Gegensatz zu den Komposit-Kathoden nochmals erhöht [46-48]. Zellmessungen mit MIEC-Kathodenmaterialien zeigen daher bisher die besten Leistungs-Ergebnisse. Von Blum et al. [49] wurde hierfür eine sehr anschauliche Zusammenfassung der Kathodenentwicklung und der erzielbaren Leistungen über die Zeit in Jülich dargestellt. Aus Abbildung 2-7 geht hervor, dass die MIEC-Kathoden LSC und LSCF die besten Ergebnisse zeigen.

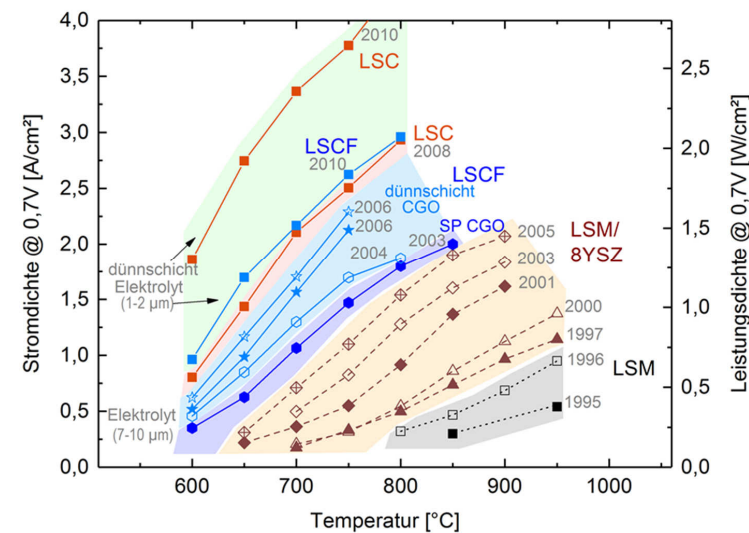


Abbildung 2-7: Übersicht über die Entwicklung der verschiedenen Kathodenmaterialien und deren erreichbaren Stromdichten. Die Grafik stammt ursprünglich von Robert Mücke (Forschungszentrum Jülich; IEK-1) und wurde in einer abgeänderten Form von Blum et al. [49] veröffentlicht.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher nur Kathoden der Kategorie (C), den MIEC-Kathoden, synthetisiert. Auf die Synthese (Kapitel 3.1.2) und die genaue Auswahl der Kathodenvariationen (Kapitel 3.1.2.1), die in der vorliegenden Arbeit genutzt wurden, wird später eingegangen. Neben den hervorragenden katalytischen Eigenschaften der MIEC-Kathoden neigen diese Sr-haltigen Kathodenmaterialien dazu, im direkten Kontakt mit YSZ (dem Elektrolytmaterial) eine isolierende SrZrO_3 -Phase auszubilden [50]. Zur Verhinderung dessen wird daher zwischen die Kathode und den Elektrolyten eine zusätzliche Schicht, die GDC-Barriere-Schicht aufgebracht. Um gleiche Ausgangsbedingungen für alle Kathodenmaterialien zu schaffen, wurden daher in der vorliegenden Arbeit alle Kathodentests mit einer GDC-Barriere-Schicht durchgeführt.

2.4.2.4 Barriere-Schicht

Die Barriere-Schicht soll eine Materialwechselwirkung zwischen der mischleitenden Hochleistungs-Kathode und dem YSZ-Elektrolyten verhindern. Neben der Interaktionshemmung muss die Barriere-Schicht zusätzlich O^{2-} -ionenleitend sein, damit die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) kathodenseitig ablaufen kann. Der Werkstoff GDC ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,95}$) erfüllt die aufgeführten Kriterien [51]. Eine Barriere-Schicht ist nur bei reaktiven Kathodenmaterialien zur Verhinderung der Ausbildung einer $SrZrO_3$ -Phase zwischen der Kathode und dem Elektrolyten notwendig. Szász et al. [50] haben die drastischen Auswirkungen einer kontinuierlichen $SrZrO_3$ -Phase auf die Zelleistung in ihrer Arbeit detailliert beschrieben. Das Aufbringen einer GDC-Barriere-Schicht beim Einsatz hochreaktiver Kathodenmaterialien ist somit unerlässlich. So muss beispielsweise für die Kathode LSM/8YSZ keine, jedoch für die Kathode LSC eine GDC-Barriere-Schicht eingesetzt werden.

2.4.2.5 Stromsammlerschicht

Bei der Verwendung der oben beschriebenen MIEC-Kathodenmaterialien (Kapitel 2.4.2.3) erübrigt sich der Einsatz einer Stromsammlerschicht, da die Kathode selbst über eine hohe elektrische Leitfähigkeit verfügt. In der vorliegenden Arbeit wurden zwölf unterschiedliche Kathodenmaterialien synthetisiert und analysiert. Damit bei jeder Messung ein gleicher elektrischer Kontakt vorausgesetzt werden kann, wurden daher alle elektrochemischen Kathodentests mit einer LSM-Stromsammlerschicht versehen. Als LSM-Stromsammlerschicht wurde das alte, früher am IEK-1-übliche $La_{0,65}Sr_{0,3}MnO_3$ ausgewählt. Über mögliche Reaktionen der MIEC-Kathodenmaterialien mit der LSM-Stromsammlerschicht wurde eine kurze Literaturrecherche mit dem Werkstoff LSCF, als Vertreter der Hochleistung-MIEC-Kathoden, und LSM durchgeführt. Die Literaturstellen [52-55] stellen dar, dass LSCF und LSM nicht miteinander reagieren. Lediglich die Sr-Segregation der LSCF-Kathode konnte beispielsweise von den Autoren Liu et al. [52] durch eine LSM-Infiltration reduziert werden. In der vorliegenden Arbeit wird daher davon ausgegangen, dass die MIEC-Kathoden gegenüber LSM kaum Reaktionstendenzen zeigen.

2.5 Inert gestützte Zelle der Firma BOSCH

Im Rahmen des öffentlich geförderten BMWi-Projektes KerSOLife100, koordiniert von der Firma BOSCH, wurde ein neues ISC-Konzept untersucht. Bei dieser Form der ISC handelt es sich um ein vollkeramisches SOFC-Konzept. Der ursprüngliche röhrenförmige Aufbau dieser ISC [56] wurde während der Projektlaufzeit zu einem planaren ISC-Konzept abgeändert [32]. Die inert gestützte Zelle der Firma BOSCH (ab jetzt als ISC-BOSCH bezeichnet) setzt sich aus fünf Schichten zusammen: dem inerten Träger Forsterit (ein Magnesiumsilikat Mg_2SiO_4 , dotiert mit Zn und Ca), einer LSM-Stromsammerschicht, einer LSM/8YSZ-Komposit-Kathode, einem 8YSZ-Elektrolyten und einer Ni/8YSZ-Anode. Das Trägermaterial Forsterit wird hierbei mit Porenbildnern versetzt. Nach dem Sintern weist die Trägerschicht mit $\approx 50\text{--}55\text{ Vol\%}$ Poren eine ausreichende Sauerstoff-Durchströmbarkeit auf [57]. In Kapitel 2.4.1 wurden die unterschiedlichen Zellkonzepte dargestellt und als Zusammenfassung herausgearbeitet, dass das ISC-Konzept alle Vorteile der beschriebenen Zellkonzepte kombiniert. Anknüpfend daran wurde versucht, die Kosten der ISC-BOSCH durch nur einen Sinterschritt bei einer Kompromisstemperatur von 1200 °C („zu niedrig für den Elektrolyten“; „zu hoch für die Kathode“) bei gleichzeitigem Einsatz eines kostengünstigen Trägermaterials, weiter zu senken. Zur besseren Darstellung wird in Abbildung 2-9 die Jülicher IEK-1-ASC-Herstellungsrouten mit der ISC-BOSCH-Kosinterherstellung bezüglich des thermischen Energieaufwandes verglichen.

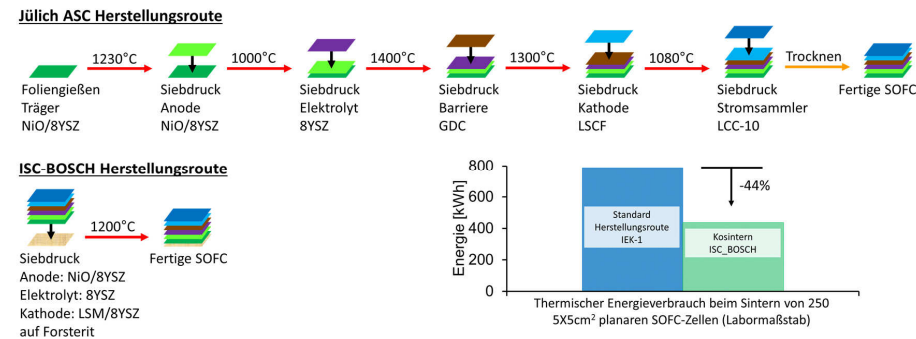


Abbildung 2-8: Vergleich der Herstellungsrouten: (A) Standardfertigung der Jülicher IEK-1 ASC; (B) Kosinterung der ISC-BOSCH. Die Energieberechnung wurde von Siri Harboe (Forschungszentrum Jülich; IEK-1) durchgeführt.

Aus dem Sinterenergieaufwandsvergleich der Jülicher Standard-ASC-Herstellungsroute mit dem der ISC-BOSCH geht hervor, dass durch die Kosinterung $\approx 44\%$ der thermischen Energie eingespart werden können. Die resultierende Zelleistung der ISC-BOSCH ist jedoch mit 200 mW/cm^2 (Stand: Projekttreffen 2017) gegenüber der Jülicher IEK-1 ASC (mit einer LSCF-Kathode) mit $1000\text{--}1200 \text{ mW/cm}^2$ ($T=750^\circ\text{C}$; $0,7 \text{ V}$; siehe Abbildung 2-7 [49]) um den Faktor fünf bis sechs geringer. Dies lässt sich auf den Prozess des Kosinterns und den Einsatz des Trägermaterials Forsterit zurückführen. Während des Kosinterns treten unerwünschte Reaktionsphasen zwischen der Kathode und dem Trägermaterial Forsterit auf. Zusätzlich wirkt sich das Kosintern negativ auf die Mikrostruktur, die Porosität und damit letztendlich auf die Zelleistung aus. Im Rahmen des Projektes KerSOLife 100 sollen die auftretenden Degradationsmechanismen und die Materialwechselwirkungen an der vollkeramischen ISC-BOSCH untersucht und analysiert werden. Abbildung 2-9 zeigt eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Querschnitts einer ISC-BOSCH-Halbzelle (die Ni/8YSZ-Anode ist nicht abgebildet). Aus der REM-Aufnahme und den durchgeführten EDX-Punktanalysen geht hervor, dass Zn vom Trägermaterial zu den LSM/8YSZ/Sauerstoff-Dreiphasengrenzen diffundiert und dort mit Mangan (aus LSM) einen Zn-Mn-Spinell bildet. Diese, in der Literatur [32, 58] bekannte, Zn-Mn-Phase wird unter anderem als Grund für eine verringerte Zelleistung aufgeführt.

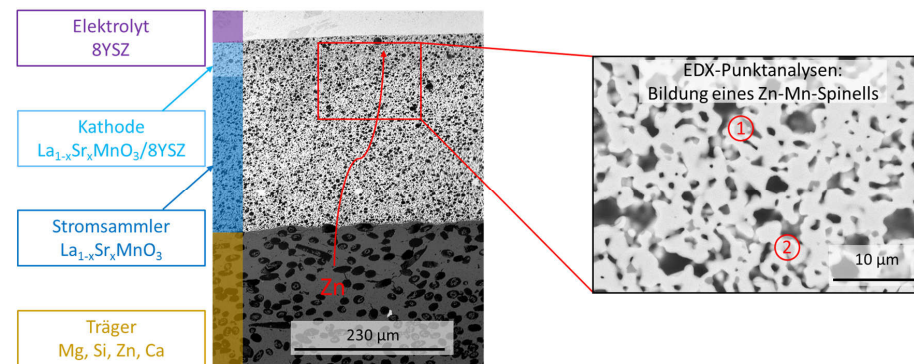


Abbildung 2-9: REM-Aufnahme der ISC-BOSCH-Halbzelle. Die Punktanalysen im rechten Teil des Bildes zeigen die Bildung eines Zn-Mn-Spinells.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist daher die Auswahl eines Kathodenmaterials, welches langzeitstabil ist, kaum Tendenzen mit Forsterit zu reagieren aufweist und zusätzlich unter den Kosinterbedingungen seine katalytische Aktivität nicht verliert. Des Weiteren wies der Elektrolyt zu Beginn des Projektes (2017) nach dem Kosintern oft Risse bzw. Leckagen auf (reduzierte Leerlaufspannung). Daher wurde die Materialentwicklung zusätzlich auf den Elektrolyten ausgeweitet. Hier wurde das Ziel verfolgt, eine geeignete Elektrolytvariation, angepasst auf die Kosinterbedingungen von 1200 °C, zu finden. Zusammenfassend ist das Ziel der vorliegenden Doktorarbeit die Leistungssteigerung der ISC-BOSCH-Zelle.

2.5.1 Forsterit

In diesem Unterkapitel soll kurz auf den Werkstoff Forsterit eingegangen werden, da dieser, nach aktuellem Kenntnisstand, bisher noch nicht im Bereich der SOFC verwendet bzw. eingesetzt wurde. In der Literatur konzentrieren sich die meisten Veröffentlichungen bezüglich Forsterit auf dessen Synthese und den Einfluss verschiedener Dotierstoffe auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften. Durch sein natürliches Vorkommen in der oberen Erdkruste handelt es sich bei Forsterit (Mg_2SiO_4) um ein kostengünstiges Material [59]. Der derzeitige Einsatz von Forsterit beschränkt sich weitestgehend auf Radarsysteme und medizintechnische Anwendungen. Jedoch werden die Einsatzmöglichkeiten des Minerals durch seine elektrisch sowie thermisch isolierenden Eigenschaften zusätzlich erweitert [60, 61]. Die Ergebnisse der verschiedenen Gruppen sind nachfolgend kurz zusammengefasst.

Synthese von Forsterit

1974 beschrieben Takei und Kobayashi [59] die Einkristall-Synthese von Forsterit. Die von Jordan und Naughton 1963 durchgeführte Synthese führte zur starken Blasenbildung innerhalb des Olivin-Kristalls [62]. Takei und Kobayashi nutzten für die Forsterit-Synthese MgO und SiO₂ als Edukte. Die Oxide wurden in einem Ir-haltigen Tiegel bei 1890 °C aufgeschmolzen. Diese Syntheseroute wurde auch von Ando et al. [63] adaptiert. Zur Vermeidung von sehr hohen Synthesetemperaturen ($T > 1800\text{ °C}$), wie sie bei der Einkristall-Synthese im Rahmen des Czochralski-Verfahrens zum Einsatz kommen, können auch andere Syntheserouten, wie beispielsweise die Festkörperreaktion oder die Sol-Gel-Synthese, genutzt werden. Tavangarian und Emadi [64] führten beispielsweise eine Festkörpersynthese von Forsterit bei 1000 °C mit Talk, Magnesiumkarbonaten und Ammoniumchlorid (NH₄Cl) als Edukte durch. Maliavski et al. [60] nutzten im Gegensatz zu Burlich et al. [65] eine abgewandelte Sol-Gel-Route zur Synthese von Mg₂SiO₄. Im Gegensatz zu der bis dahin häufig eingesetzten Synthese über Tetraethylorthosilikat (TEOS), Magnesiumalkoxid und Ethanol nutzten Maliavski et al. [60] partiell polykondensiertes γ -Aminopropylsilanetriol (APSTOL) als Si-Quelle, Magnesium-Acetat als Mg-Quelle und H₂O als Lösemittel. Nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C wurde die Kristallisation von Forsterit abgeschlossen. Die XRD-Spektren zeigten geringe Anteile an Fremdphasen von MgO, MgSiO₃ und SiO₂. Gleiches beobachteten auch Nurbaiti et al. [66] nach der Festkörpersynthese (Sintertemperatur von 950 °C-1200 °C) von MgO und SiO₂.

Dotierungen des Werkstoffes Forsterit: Bezüglich Fremdphasen und deren thermodynamischer Stabilität wurde von Jung et al. [67] 2005 eine umfassende Studie an dem Materialsystem CaO-MgO-SiO₂ durchgeführt. Nebenphasen wie SiO₂, Ca₂SiO₄, CaO + MgO-Mischkristalle, Akermanit Ca₂MgSi₂O₇, Merwinit Ca₃MgSi₂O₈, Hatruiit Ca₃SiO₅ und Rankinit Ca₃Si₂O₇ können zusätzlich zum angestrebten Mg-Ca-SiO₄-Olivin-Kristallsystem entstehen. In späteren Arbeiten wurde Forsterit mit verschiedenen Oxiden dotiert, um beispielsweise den thermischen Ausdehnungskoeffizienten oder die benötigte Sintertemperatur anzupassen. Bei der Nachfolgenden Auflistung der Dotierelemente wird nur auf jene eingegangen die im Zusammenhang mit den untersuchten Kathodenmaterialien dieser Arbeit stehen.

Dotierelement: Eisen (Fe) Heilmann et al. [61] nutzen das Reaktions-Sintern (1600 °C für 5 h) von Fe₂O₃-SiO-MgO zur Herstellung von Fe-dotiertem Forsterit.

Dotierelement: Mangan (Mn) Tamin et al. [68] untersuchten 2018 die Auswirkungen einer Mn-Dotierung auf Forsterit. Unterschiedliche Mn-Konzentrationen wurden der Sol-Gel-Synthese beigelegt. Ab einer Dotierung von $\text{Mg}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{SiO}_4$ zeigten die XRD-Messungen MgO als Hauptphase an. Bei geringen Anteilen von Mn deuten die Diffraktogramme jedoch darauf hin, dass Mn in die Olivin-Struktur von Forsterit eingebaut wurde. Des Weiteren führten geringe Mn-Dotierungen zu einer Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit.

Dotierelement: Strontium (Sr) Gheitanchi et al. [69] nutzten eine modifizierte Sol-Gel-Synthese, um $\text{Mg}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4$ herzustellen. Ein Überschuss an Sr führte zu MgSiO_3 , MgO und $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ als Nebenphase. Das restliche Sr wurde im Forsterit eingebaut und führte zu einer Partikelvergrößerung.

Dotierelement: Zink (Zn) Die Autoren Ullah et al. [70] nutzten eine Festkörpersynthese, um MgSiO_3 mit Zn zu dotieren ($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_3$). Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) substituierte Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$), was sich in einer Reflexlagen-Verschiebung der gemessenen Diffraktogramme bemerkbar machte. Ab einer Zn-Konzentration $> 0,15 \text{ mol\%}$ sank die theoretische Dichte nach dem Sintern auf $\leq 92 \text{ \%}$ (um $3 \text{ \%}$ Punkte) ab. Die Autoren führen diesen Effekt auf die Verdampfung von Zn zurück. Des Weiteren wurden bei erhöhten Zn-Konzentrationen Nebenphasen im Diffraktogramm festgestellt und die Zn-Dotierung führte zu einer Reduzierung der Sintertemperatur um $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dotierelement: Kalzium (Ca) Durch eine Pulvermischung von Mg_2SiO_4 und CaSiO_3 konnten von Sun et al. [71] bessere mechanische Eigenschaften von Forsterit erreicht werden. Die erhöhte mechanische Stabilität wurde von den Autoren auf das durch die Anwesenheit von CaSiO_3 hervorgerufene Flüssigphasensintern zurückgeführt.

Zusammenfassend zeigt die Literaturrecherche, dass Forsterit über verschiedene Syntheserouten mit oder ohne Dotierungen hergestellt werden kann. Ni und Zn substituieren Mg im Olivin-Kristallsystem und führen zu einer Änderung der Gitterparameter. Dabei entstehen Nebenphasen wie MgSiO_3 und SiO_2 . Zusätzlich führt Ca zur Ausbildung verschiedenster Ca-Si-Mg-Nebenphasenzusammensetzungen. Eine Sr-Dotierung führt zur zusätzlichen $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -Phase und zur Partikel-Vergrößerung. Die untersuchte Zn-Dotierung führt zu einer T_{Sinter} -Reduktion, jedoch treten hierbei ZnSiO_4 und SiO_2 als Nebenphase auf. In der Literatur wurde bisher nur CaSiO_3 als nicht reaktiv mit Forsterit aufgeführt. Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzt Forsterit ist mit Zn und Ca zu folgender stöchiometrischen Zusammensetzung dotiert: $\text{Mg}_{1,71}\text{Zn}_{0,27}\text{Ca}_{0,02}(\text{SiO}_4)$.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird auf die Herstellungsrouten der unterschiedlichen Kathoden- und Elektrolytpulver, deren weitere Bearbeitung und die unterschiedlichen Probenpräparationen bzw. Charakterisierungs- und Analysemethoden eingegangen.

3.1 Synthese von Pulvern

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzten Pulver wurden mit drei verschiedenen Herstellungsrouten synthetisiert:

- Flüssigdotierung eines Basiswerkstoffes
- Sol-Gel-Synthese
- Sprühtrocknen

Hierbei wurden die 8YSZ-Pulvervariation über die Flüssigdotierung von 8YSZ erreicht und die unterschiedlichen Kathodenpulver wurden über zwei verschiedene Herstellungsrouten synthetisiert: die Pechini-Synthese (ein Sol-Gel-Prozess) und die Sprühtrocknung.

3.1.1 Elektrolytvariation

Eisennitrat-Nonahydrat wurde als Flüssigdotierstoff für den Basiswerkstoff 8YSZ gewählt. Mit der Methode der Flüssigdotierung kann eine möglichst homogene Verteilung des Dotierstoffes im Wirtsmaterial 8YSZ gewährleistet werden. Unterschiedliche Anteile an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden in vollentsalztem Wasser gelöst und mit 8YSZ zu einer Suspension vermengt. Nach einem Trockenschritt bei 80 °C für 24 Stunden wurden die Pulver bei 500 °C für 30 Minuten kalziniert. Diese Wärmebehandlung dient der Zersetzung der Stickstoffgruppen und anderen möglichen organischen Verunreinigungen. Neben dem reinen Werkstoff 8YSZ wurden so folgende 8YSZ+Fe Dotierkonzentrationen erzielt: 1,1; 2,1; 3,1 und 5,1 mol% Fe. Für die weitere Verarbeitung wurden die Pulver mit einem Handmörser aufbereitet. Die genauen Einwaagen der Edukte können Tabelle 3-1 entnommen werden.

Tabelle 3-1: Einwaagen der 8YSZ-Pulvervariationen

Probe	8YSZ [g]	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O [g]
8YSZ	120,00	
8YSZ+1,1mol%Fe	120,05	3,97
8YSZ+2,1mol%Fe	120,00	7,97
8YSZ+3,1mol%Fe	120,00	11,98
8YSZ+5,1mol%Fe	120,00	19,89

3.1.2 Kathodenmaterialien

Zwölf verschiedene Kathodenmaterialien wurden synthetisiert und analysiert. Die Synthese umfasst hierbei das Verfahren der Sprühtrocknung und des Pechini-Prozesses, eine Sol-Gel-Syntheseroute. Beide Synthesen nutzen als Edukte die Nitrate der jeweiligen Elemente. Nach der stöchiometrischen Einwaage der Nitrate werden diese beim Sprühtrocknungsverfahren in der Verbrennungskammer zur Reaktion der Zielphase gebracht [72, 73]. Um die Kristallisation vollends abzuschließen werden die sprühgetrockneten Pulver anschließend bei 900 bzw. 850 °C für 5 Std. kalziniert. Bei der Sol-Gel-Synthese hingegen werden die Edukte zuvor in vollentsalztem Wasser gelöst und anschließend durch Zugabe von einem 20%-igen Zitronensäureüberschuss komplexiert [74, 75]. Nach vollständiger Lösung der Nitrate unter ständigem Rühren (auf einer Heizplatte bei 80 °C) wird Ethylenglykol hinzugegeben, eine chelatbildende Verbindung. Beim kontrollierten Aufheizen der Suspension auf 350 °C dampft Wasser ab, was zu einer Aufkonzentration der Suspension und damit zur exothermen Reaktion der gelösten Kationen führt. Bei 650 °C werden anschließend die organischen Verbindungen ausgebrannt. Die abschließende Phasenbildung findet bei höheren Kalzinierungstemperaturen (900-1050 °C) und längeren Haltezeiten (2-8 h) statt (siehe Tabelle 3-2). Die Kathodenmaterialien können in zwei Hauptgruppen, die Perowskite (ABO₃) und die Ruddlesden-Popper-Phasen (A_{n+1}B_nO_{3n+1}), unterteilt werden. Die Gruppe der Perowskite unterteilt sich weiterhin in die der (i) Ferrite: La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF), Pr_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (PSCF), La_{0.58}Sr_{0.4}FeO₃ (LSF), La_{0.58}Ca_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LCCF), (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.95}Fe_{0.7}Mn_{0.3}O₃ (LSFM_95S1M3), (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}Fe_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (LSFM_95S2M8), die der (ii) Titanate: SrTiO₃ (STO), SrTi_{0.75}Fe_{0.25}O₃ (STF25), CaTi_{0.5}Fe_{0.5}O₃ (CTF); und der (iii) Kobaltate: La_{0.58}Sr_{0.4}CoO₃ (LSC). Die untersuchten Ruddlesden-Popper-Phasen sind La₃Ni₂O₇ (La₃Ni₂) und La₄Ni₃O₁₀ (La₄Ni₃).

Tabelle 3-2: Übersicht über die synthetisierten Kathodenmaterialien und deren nominelle Zusammensetzung.

Kathodenmaterial		Herstellungsrout	Kalzinierung
<i>Abkürzung</i>	<i>Nominelle Zusammensetzung</i>		<i>[°C] / [h]</i>
LSCF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	Sprühtrocknen	900 / 5
PSCF	$\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	Sprühtrocknen	900 / 5
LSF	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	Sprühtrocknen	900 / 5
LCCF	$\text{La}_{0,58}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	Pechini	1000 / 10
LSFM_95S1M3	$(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,95}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$	Pechini	900 / 2
LSFM_95S2M8	$(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$	Pechini	900 / 2
STO	$\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$		
STF25 *	$\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$	Pechini *	
CTF *	$\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	Gesintert gebrochen *	
LSC	$\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$	Sprühtrocknen	850 / 5
La4Ni3	$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$	Pechini	1050 / 4
La3Ni2	$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$	Pechini	950 / 8

Die mit * markierten Materialien wurden in einer vorherigen Arbeit [76] synthetisiert. STO wurde über die Firma Sigma Aldrich bezogen (CAS: 12060-59-2).

3.1.2.1 Auswahl der Materialien

Die Variation der Ferrite und Kobaltate lässt sich auf den Stand der Technik der SOFC-Kathodenmaterialien, mit LSCF als Hochleistungskathodenmaterial, zurückführen. Laut Literatur erreichen Dünnschichtelektrolyt-ASCs mit LSCF als Kathodenmaterial sehr hohe Stromdichten [77]. LSF und LSC wurden als Variation der B-Platz-Elemente in Bezug auf LSCF ausgewählt (Fe und Co) und stellen die „Endgruppen“ der LSC-LSCF-LSF Reihe dar. Des Weiteren wird LSC in der Literatur als elektrokatalytisch aktiver als LSCF bezeichnet [78, 79]. Die elektrokatalytische Aktivität von LSF hingegen ist geringer als die von LSCF, jedoch zeigt LSF eine erhöhte thermische Stabilität [80]. PSCF und LCCF wurden genutzt, um die Auswirkungen der Änderung des A-Platzes von La und Sr zu untersuchen. Zusätzlich sollte LCCF im Vergleich zu LSCF thermisch stabiler sein, da der Atomradius von Ca, im Vergleich zu Sr, bezogen auf den Atomradius von La geringere Abweichungen zeigt ($r_{\text{Ca}}=1.34 \text{ \AA}$; $r_{\text{La}}=1.36 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Sr}}=1.44 \text{ \AA}$ [36]). Dadurch wird die Abweichung zur idealen Perowskitstruktur mit La und Ca im Vergleich zu La und Sr auf dem A-Platz geringer gehalten [81]. Des Weiteren sollte somit eine mögliche Sr-Segregation unterbunden werden.

Um mögliche Einflüsse verschiedener Stöchiometrien auszuschließen, wurden die Zusammensetzungen nominell gleich gehalten: $(A_{0.58}A'_{0.4})B_{0.2}B'_{0.8}O_3$. Eine 2%-ige Unterstöchiometrie wurde eingestellt, da diese den aktuellen Stand der Technik mit LSCF als Kathodenmaterial beschreibt [77]. Die LSMF-Zusammensetzungen sollen als Variation der derzeit genutzten LSM/8YSZ-Kathode die Auswirkungen einer höheren und niedrigeren Mn-Konzentration demonstrieren. Die Titanate wurden genutzt, da STO bekannt dafür ist schwefeltolerant zu sein, was für die Stabilität von STO spricht. [76, 82] Mit STF25 und CTF als Variation von STO werden der Einfluss von Fe auf dem B-Platz und der Ausschluss von Sr dargestellt. Die Ruddlesden-Popper-Phasen wurden untersucht, da sie in der Literatur als sehr gute Kathodenmaterialien klassifiziert werden [41, 42, 83]. Zusätzlich kann mit den zwei Zusammensetzungen La_4Ni_3 und La_3Ni_2 der Einfluss der Abwesenheit von Sr, Ca, Ti und Fe untersucht werden.

3.1.2.2 Validierung der Kathodensynthese

Zur Überprüfung, ob die gewünschten kristallografischen Phasen und eingestellten Stöchiometrien erreicht wurden, wurden die Pulver nach der Synthese mittels XRD und ICP-OES hinsichtlich ihrer kristallographischen Phase und Kationen-Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Tabelle 3-3: Validierung der Phasenreinheit mittels XRD und der nominellen Zusammensetzung der Kathodenmaterialien mittels ICP-OES nach deren Synthese.

Kathode	Phasenreinheit	Berechnete Zusammensetzung (nach ICP-OES)
LSCF	✓	$La_{0.587 \pm 0.018}Sr_{0.405 \pm 0.012}Co_{0.202 \pm 0.006}Fe_{0.787 \pm 0.024}O_3$
PSCF	✓	$Pr_{0.581 \pm 0.017}Sr_{0.403 \pm 0.012}Co_{0.201 \pm 0.006}Fe_{0.798 \pm 0.024}O_3$
LSF	✓	$La_{0.585 \pm 0.018}Sr_{0.403 \pm 0.012}Fe_{0.992 \pm 0.030}O_3$
LCCF	✓	$La_{0.581 \pm 0.017}Ca_{0.394 \pm 0.012}Co_{0.196 \pm 0.006}Fe_{0.810 \pm 0.024}O_3$
LSFM_95S1M3	✓	$(La_{0.892 \pm 0.028}Sr_{0.101 \pm 0.003})_{0.95}Fe_{0.701 \pm 0.021}Mn_{0.306 \pm 0.009}O_3$
LSFM_95S2M8	✓	$(La_{0.852 \pm 0.026}Sr_{0.193 \pm 0.006})_{0.95}Fe_{0.192 \pm 0.006}Mn_{0.765 \pm 0.023}O_3$
STO	✓	$Sr_{0.493 \pm 0.015}Ti_{0.507 \pm 0.015}O_3$
STF25	✓	$Sr_{1.048 \pm 0.031}Ti_{0.68 \pm 0.021}Fe_{0.263 \pm 0.008}O_3$
CTF	✓	$Ca_{0.506 \pm 0.015}Ti_{0.445 \pm 0.013}Fe_{0.050 \pm 0.001}O_3$
LSC	✓	$La_{0.595 \pm 0.018}Sr_{0.404 \pm 0.012}Co_{0.981 \pm 0.029}O_3$
La_4Ni_3	✓	$La_{4.01 \pm 0.12}Ni_{2.99 \pm 0.09}O_{10}$
La_3Ni_2	✓	$La_{3 \pm 0.09}Ni_{2 \pm 0.06}O_7$

3.2 Probenübersicht

Im Rahmen der Arbeit wurden unterschiedlichste Proben hergestellt, um die Untersuchung von verschiedenen Phänomenen zu erleichtern. Für eine bessere Übersicht werden in diesem Unterkapitel die einzelnen Herstellungsschritte der Proben beschrieben, die anschließend in Kapitel 4 analysiert und deren Ergebnisse in Kapitel 5 diskutiert werden.



Abbildung 3-1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Probenvariationen. Die unterschiedlichen Probengeometrien wurden jeweils auf die unterschiedlichen Analysemethoden angepasst.

3.2.1 Pulver-Presslinge

Die zuvor beschriebenen Pulver wurden mit einer Handpresse und entsprechenden Pressformen (Die Pressformen wurden zuvor mit WD40 geschmiert) in Grünkörper gepresst. Die Grünkörper wurden anschließend mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen wärmebehandelt und dann weiter analysiert.

3.2.1.1 Elektrolyt – 8YSZ

Die Sintereigenschaften und der Einfluss der Fe-Dotierungen wurden am Elektrolytwerkstoff 8YSZ analysiert. Nach dem Pressen wurden die aufgelisteten Presslinge bei 1400 °C für 5 Stunden an Luft gesintert (entsprechend der Elektrolyt-Sinterung bei der Jülicher ASC-Herstellung).

- i. Thermooptische Messungen: Stäbchen ($40 \cdot 5 \cdot 5 \cdot \text{mm}^3$)
2,8 g des reinen bzw. des dotierten 8YSZ-Elektrolytmaterials wurden mit einem Druckprofil per Handpresse in Stäbchenform gepresst. Mit dem Druckprofil konnten Brüche oder Risse in den Proben vermieden werden. Die Probenpräparation startete mit 2 min bei 50 MPa und verlief dann wie folgt: 2 min bei 25 MPa; 2 min bei 75 MPa; 2 min bei 50 MPa; 2 min bei 110 MPa gefolgt von einem langsamen Absenken des Druckes. Die so hergestellten Stäbchen-Presslinge eignen sich aufgrund ihrer Maße sehr gut zur Beobachtung der thermischen Dehnung bzw. Schrumpfung während der Wärmebehandlung.
- ii. Impedanz-Messungen: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
2 g des reinen bzw. des dotierten 8YSZ-Elektrolytmaterials wurden mit der Handpresse bei einem Druck von 44 MPa und einer Haltezeit von 2 min gepresst. Die Rundproben wurden anschließend zur besseren Kontaktierung mit Silberpaste bestrichen.

3.2.1.2 Kathodenmaterialien

Für die Untersuchung der Kathodenmaterialien wurden aus den synthetisierten Pulvern verschiedene Probenvariationen hergestellt. Die Proben wurden anschließend alle bei 1200 °C für 5 Stunden unter Luft wärmebehandelt (entsprechend der Kosintertemperatur der ISC-BOSCH)

- i. Hochtemperatur-Stabilität: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
2 g des reinen Kathodenmaterials wurden bei 44 MPa für 2 min gepresst.
- ii. Wechselwirkungsproben doppelschichtig: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
1 g Kathodenmaterial wurde in die Pressform gefüllt und leicht angepresst. Anschließend wurde die Pressform mit 1 g Forsterit befüllt und in die Handpresse eingebaut. Der fertige Pressling wurde bei 44 MPa und einer Haltezeit von 2 min hergestellt.
- iii. Wechselwirkungsproben gemischt: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
1 g Kathodenmaterial und 1 g Forsterit wurden gemörsert, damit eine homogene Mischung beider Pulver gewährleistet werden kann. Anschließend wurden die gemischten Pulver in die Pressform gefüllt und bei 44 MPa für 2 min gepresst.

3.2.1.3 Singuläre Oxide

Zur separaten Bestimmung der einzelnen Reaktionstendenzen der unterschiedlichen Kathodenelemente mit Forsterit wurden zusätzlich äquivalente Proben aus den jeweiligen singulären Oxiden hergestellt. Die fertigen Presslinge wurden bei 1200 °C für 5 h wärmebehandelt.

- i. Kristallographische Proben: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
2 g der singulären Oxide wurde bei 44 MPa für 2 min gepresst.
- ii. Wechselwirkungsproben doppelschichtig: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
1 g Oxid wurde in die Pressform gefüllt und leicht angepresst. Anschließend wurde die Pressform mit 1 g Forsterit befüllt und in die Handpresse eingebaut. Der Pressling wurde bei 44 MPa und einer Haltezeit von 2 min hergestellt.

- iii. Wechselwirkungsproben gemischt: Tabletten (D=12 mm; H=2 mm)
1 g Oxid und 1 g Forsterit wurden gemörstert, damit eine homogene Mischung beider Pulver gewährleistet werden kann. Anschließend wurden die gemischten Pulver in die Pressform gefüllt und bei 44 MPa für 2 min gepresst.

3.2.2 Siebdruckpasten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Siebdruckverfahren genutzt, um definierte Geometrien mit unterschiedlichen Höhen (Nassschichtdicken) auf variierende Substrate zu drucken. Dazu wurden die synthetisierten Pulver im Vorfeld in Pasten überführt. Die genauen Pastenzusammensetzungen und deren Viskositäten und Partikelgrößen sind nachfolgend aufgelistet.

3.2.2.1 Elektrolytpasten

Die Elektrolytpasten setzen sich aus zwei Komponenten zusammen: der Vorsuspension und dem Transportmittel. Für die Herstellung der Vorsuspension wurden folgende Komponenten in eine 250 ml-PE-Flasche eingewogen: 3,3 mm (52,17 Gew%) und 10 mm (26,09 Gew%) ZrO₂-Mahlkugeln, 15,65 Gew% Elektrolytpulver, 5,90 Gew% Terpeneol und 0,19 Gew% Dispergierer (Elementis; Nuosperse FX9086). Die Vorsuspension wurde anschließend 41 Stunden bei mittlerer Geschwindigkeit im Taumelmischer aufbereitet. Nach dem Abfiltrieren der Mahl­kugeln wurde die fertiggestellte Vorsuspension mit dem Transportmittel (Terpeneol mit 6 Gew% 45 cp Ethylcellulose) vermengt. Auch das Transportmittel wurde zuvor filtriert, um eventuelle nicht gelöste Ethylcellulose-Reste zu vermeiden. Dabei wurden 84 Gew% Vorsuspension mit 16 Gew% Transportmittel bei 1000 U/min für 70 Sekunden vermengt (Thinky Mixer). Die exakten Einwaagen für die Vorsuspension und die finale Elektrolytpaste sind in Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Tabelle 3-4: Einwaagen der Edukte zur Herstellung der Elektrolyt-Vorsuspension

Proben	Pulver <i>[g]</i>	Terpineol <i>[g]</i>	Dispergierer <i>[g]</i>
8YSZ	30,06	11,30	0,36
8YSZ+1,1Fe	30,08	11,31	0,37
8YSZ+2,1Fe	30,05	11,31	0,38
8YSZ+3,1Fe	30,09	11,32	0,37
8YSZ+5,1Fe	30,06	11,32	0,37

Tabelle 3-5: Einwaagen der Elektrolyt-Vorsuspension und des Transportmittels zur Herstellung der finalen Elektrolytpasten

Proben	Vorsuspension <i>[g]</i>	Transportmittel <i>[g]</i>
8YSZ	21,03	4,05
8YSZ+1,1Fe	22,28	4,29
8YSZ+2,1Fe	26,97	5,14
8YSZ+3,1Fe	24,45	4,68
8YSZ+5,1Fe	24,93	4,75

Die Pasten wurden anschließend hinsichtlich ihrer Partikelgrößen und Viskosität untersucht.

3.2.2.2 Kathodenpasten

Die synthetisierten Kathodenpulver wurden mittels Dreiwalzenstuhl in eine Kathodenpaste überführt. Dazu wurden 62,75 Gew% Kathodenpulver mit 20,85 Gew% Terpeneol (Firma: DuPont) und mit 16,4 Gew% Transportmittel (bestehend aus 6 Gew% 45 cp Ethylcellulose und Terpeneol) vermengt. Die Partikelgröße der Pasten und deren Viskositäten sind in Tabelle 3-6 aufgelistet.

Tabelle 3-6: Partikelgrößen (nach Partikelgrößenanalyse, Kapitel 3.3.1) und Viskositäten (Rotationsviskosimeter) der Kathodenpasten. Zur Partikelgrößenbestimmung wurden die Pasten vorher mit Ethanol verdünnt und anschließend analysiert.

Kathode	Laser Diffraction Analyzer			Viskosität at 109 s ⁻¹
	$d_{(10)}$	$d_{(50)}$	$d_{(90)}$	
LSCF	0,63	0,88	1,21	22,9
PSCF	0,60	0,82	1,10	13,4
LSF	0,58	0,77	1,00	13,8
LCCF	0,40	0,80	2,48	13,3
LSFM_95S1M3	0,61	0,88	1,26	11
LSFM_95S2M8	0,60	0,79	1,05	13,8
STO	0,30	0,90	2,46	7,9
STF25	0,52	0,80	1,22	15,4
CTF	0,59	0,82	1,13	13,1
LSC	0,61	0,85	1,16	12,7
La4Ni3	0,42	0,70	1,57	8,9
La3Ni2	0,60	0,80	1,04	7

3.2.2.3 LSM-Stromsammlerpasten-Herstellung

Für die elektrochemischen Versuche wurde als zusätzliche Schicht noch eine Stromsammlerschicht eingesetzt. Der Werkstoff $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM) wurde zuvor im Rahmen der Standardfertigung am Forschungszentrum Jülich IEK-1 synthetisiert. Zwei verschiedene Stromsammlerpasten wurden hergestellt: (i) reines $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSM) und (ii) LSM mit 20 Gew% Forsterit. Beide Pasten wurden nach folgendem Rezept hergestellt: 50 Gew% LSM bzw. LSM mit 20 Gew% Forsterit vermengt mit 50 Gew% Transportmedium (6 Gew% 45cp Ethylcellulose gelöst in Terpeneol). Die Gemische wurden anschließend mit dem Dreiwalzenstuhl weiterbearbeitet. Tabelle 3-7 zeigt die Partikelgrößenverteilung und Viskosität der hergestellten Pasten.

Tabelle 3-7: Partikelgrößen und Viskositäten der LSM-Stromsammlerpasten-Variationen. Zur Partikelgrößenbestimmung wurden die Pasten vorher mit Ethanol verdünnt und anschließend analysiert

Stromsammler	Partikelgröße			Viskosität <i>109 s⁻¹</i>
	<i>d₍₁₀₎</i>	<i>d₍₅₀₎</i>	<i>d₍₉₀₎</i>	
LSM	1,04	1,71	3,84	27,3
LSM+20 Gew%For.	0,93	1,35	2,11	27,3

3.2.2.4 GDC-Barrierschicht

Ähnlich wie die Elektrolytpaste setzt sich auch die Barriere-Paste aus zwei Komponenten zusammen: der Vorsuspension und dem Transportmittel. Für die Vorsuspension wurden folgende Komponenten in eine PE-Flasche eingewogen: 54,6 Gew% ZrO₂-Mahlkugeln (D=5 mm), 32,7 Gew% GDC-Pulver (Treibacher Industrie AG), 12,3 Gew% Terpeneol (DuPont) und 0,4 Gew% Dispergierer (Elementis; Nuosperse FX9086). Nach 72 Stunden auf mittlerer Geschwindigkeit im Taumelmischer wurde die Vorsuspension abfiltriert und anschließend mit dem Transportmittel (bestehend aus 85 Gew% Terpeneol und 15 Gew% 45cp-Ethylcellulose) in folgendem Verhältnis vorvermengt: 83,9 Gew% Vorsuspension und 16,1 Gew% Transportmittel. Die GDC-Barriere-Paste wurde über den Dreiwalzenstuhl mit den finalen Spaltmaßen 5 und 10 µm hergestellt.

3.2.3 Gasdichtigkeitsproben

Es wurden verschiedene Gasdichtigkeitsproben hergestellt, um den Einfluss der Wärmebehandlung und der 8YSZ-Elektrolytpulvervariation mit/ohne Fe-Dotierung sichtbar zu machen. Dazu wurden für zwei Probentypen (Abbildung 3-2 Grau und Gelb) vorgesinterte SF-Zellen (1230 °C) per Siebdruck mit den Elektrolytpasten bedruckt und anschließend bei 1200 °C für 5 h (bei 1150 °C für 3 Std. gebügelt) bzw. bei 1400 °C für 15 min (bei 1350 °C für 15 min gebügelt) wärmebehandelt. Der Terminus „SF“-Zelle beschreibt hierbei die Trägerzelle, welche sich lediglich aus einem Substrat (S steht für Substrat – NiO/8YSZ) und einer Funktionsschicht (F steht für Funktionsschicht – NiO/8YSZ) zusammensetzt. Der dritte Probentyp (Abbildung 3-2 Rot) wurde aus Grün-SF-Substraten hergestellt. Dadurch, dass die Grün-SF-Substrate nicht vorgesintert sind, schrumpfen diese beim späteren Sintern des Elektrolyten stärker mit und unterstützen somit das Versintern der Elektrolytschicht [17]. Die Proben wurden nach dem Bedrucken mit den oben genannten Elektrolytpasten bei 1400 °C für 15 min; 1 h und bei 1350 °C für 15 min wärmebehandelt.

Für diese Versuche wurden nur die Pasten Variationen 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe ausgewählt, da die Proben 8YSZ+3,1Fe und 8YSZ+5,1Fe einen sehr großen Anteil einer eisenhaltigen Zweitphase nach dem Sintern zeigen. Die jeweilige Wärmebehandlung läuft in den Probennamen mit ein. Die geringe Haltezeit von 15 min wurde anhand der durchgeführten thermooptischen Messungen der 8YSZ-Elektrolytpulvervariationen bestimmt, mit dem Ziel, dass die mit Eisen dotierten Elektrolyte bereits nach kurzen Haltezeiten eine ausreichende Gasdichtigkeit aufweisen.

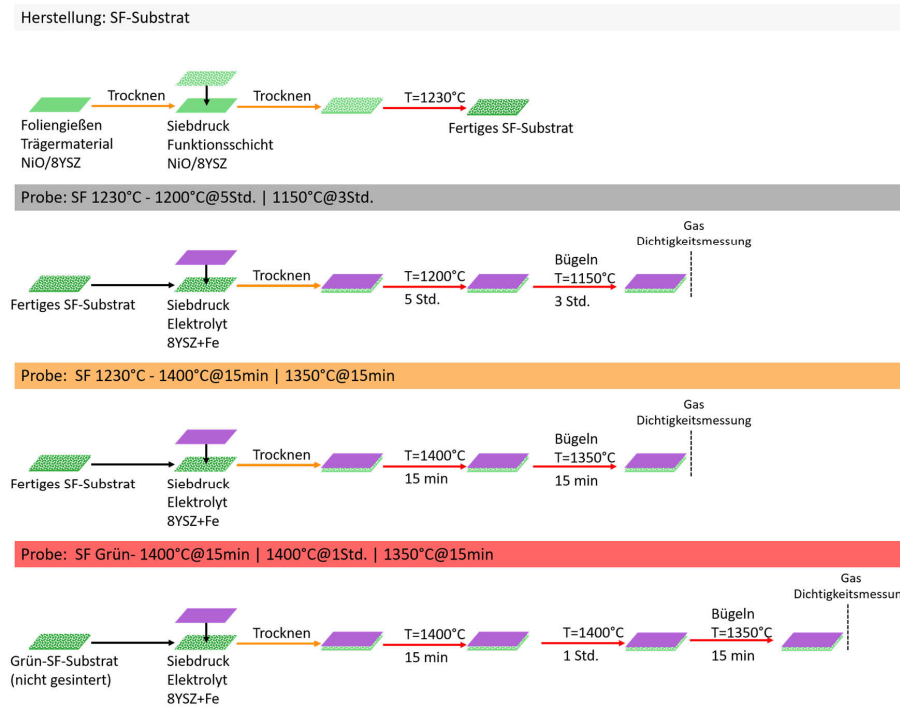


Abbildung 3-2: Herstellung der Halbzellen (Anode – Funktionsschicht – Elektrolyt) für die Gasdichtkeitsmessungen.

3.2.4 Einzelzellen – ESC

Für die Einzelzelltests wurden ESC-Substrate von Kerafol genutzt. Diese Dreiviertelzellen bestehen aus einer NiO/GDC-Anode, einem 90 µm dicken 3YSZ-Elektrolyten und einer GDC-Barriere-Schicht. Auf die GDC-Schicht wurde mittels Siebdruck eine LSF-Kathodenschicht mit 2·2 cm² und einer Nassschichtdicke (NSD) von 65 µm gedruckt. LSF wurde auf Grundlage der durchgeführten Impedanzmessungen für die Einzelzellmessungen ausgewählt. LSF zeigte hier mit einem LSM+Forsterit Stromsammler die niedrigsten Polarisationswiderstände (detailliert beschrieben in Kapitel 4.2.5.1). Nach dem Trocknen der Kathodenschicht wurde per Siebdruck die Stromsammlerschicht aufgetragen. Die Druckfläche betrug auch hier 2·2 cm² bei einer NSD von 178 µm. Dieser Druckschritt wurde nach dem Trocknen der ersten Stromsammlerschicht wiederholt. Die fertig bedruckte ESC-Vollzelle wurde anschließend bei 1200 °C für 5 h gesintert. Das Kosintern der Kathoden und der Stromsammlerschicht soll die Herstellungsrouten der ISC-BOSCH modellhaft simulieren. Die LSF-ESC-Vollzellen-Herstellungsrouten ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

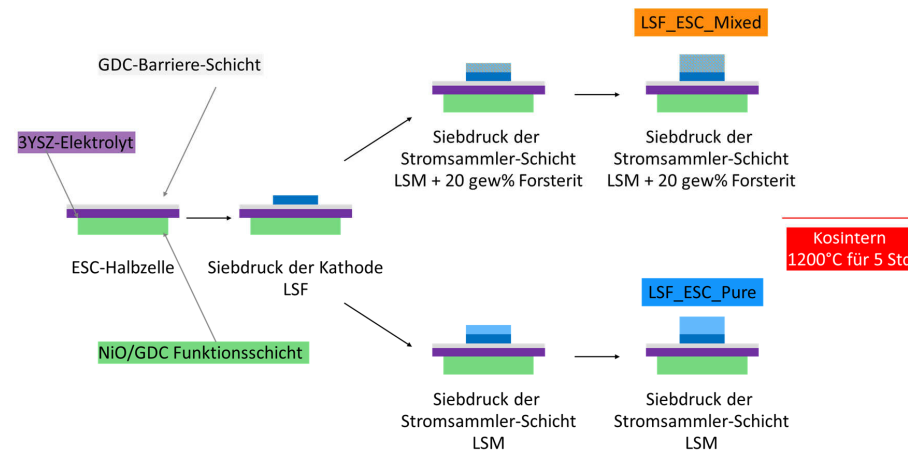


Abbildung 3-3: Herstellung der zwei ESC-Vollzellen-Varianten mit (LSF_ESC_Mixed) und ohne (LSF_ESC_Pure) Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht. Nach dem Siebdruck der Kathode und der zwei Stromsammlerschichten wurden die Zellen bei 1200 °C für 5 h kogesintert.

3.2.5 Querschliffe für die Mikroskopie

Für die mikroskopischen Verfahren wurden Querschliffe der unterschiedlichen Probenarten angefertigt. Hierbei wurde gleichermaßen verfahren, egal ob es sich um eine Elektrolyt-, Kathoden-, Zell-, oder Einzeloxidprobe handelt. Die zu untersuchende Probe wurde unter Vakuum in Epoxid eingegossen, geschliffen und anschließend mittels Silica-suspension poliert. Um eine ausreichende Leitfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurden die polierten Querschliffe mit Platin besputtert und zusätzlich mit einem Kupferband versehen.

3.2.5.1 Kathodenquerschliffe

Zur bildgebenden Untersuchung der Reaktionstendenzen wurden die zuvor beschriebenen Kathodenpasten (Kapitel 3.2.2.2) auf das Trägermaterial Forsterit gedruckt und anschließend bei 1200 °C (5 Std.) kokesintert. Die Probe wurde dann nach dem beschriebenen Standardverfahren eingebettet und als Querschliff für die Mikroskopie aufbereitet.

3.2.6 Modellzellen für die Impedanzmessung

Zur Analyse der Materialvariationen (Elektrolyt- und Kathodenmaterialien) und deren Auswirkungen auf die Elektrochemie wurden Impedanzmessungen an Modellzellen angefertigt. Dafür wurden für die jeweiligen Untersuchungen spezielle Proben angefertigt. Die Herstellung der unterschiedlichen Probenarten wird nachfolgend erläutert.

3.2.6.1 Elektrolytmaterialvariationen

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Einflüsse der 8YSZ-Eisendotierungen wurden unter reduzierenden Bedingungen Impedanzmessungen an symmetrischen Zellen bestehend aus 8YSZ und 8YSZ+1,1Fe Elektrolytplättchen (D=12 mm) und einer symmetrisch aufgedruckten (D=8 mm) Anodenpaste (NiO/8YSZ im Verhältnis 72/28 Gew%) hergestellt. Die Plättchen wurden aus gesinterten Tabletten (1400 °C; 5 Std. unter Luft-Herstellung beschrieben in Kapitel 3.2.1.1; Probe: ii) angefertigt. Die 2 mm hohen Tabletten wurden auf eine Dicke von 360 µm (8YSZ) und 380 µm (8YSZ+1,1Fe) heruntergeschliffen und anschließend mit einer wasserbasierten monokristallinen 1 µm Diamantsuspension poliert. Die Dicken von 360 µm bzw. 380 µm lassen sich auf die mechanische Stabilität der Plättchen zurückführen (Dünnere Plättchen konnten nicht mehr ohne Zerbrechen bedruckt werden).

Auf die aufbereiteten Elektrolytplättchen wurde die Anodenpaste mittels Siebdruck (NSD=26 μm) aufgebracht. Die symmetrisch bedruckten Modellzellen wurden bei 1200 °C für 3 Std. unter Luft gesintert und anschließend unter Ar/H₂ für 10 Std. bei 900 °C reduziert.

3.2.6.2 Kathodenmaterialien

Im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung der synthetisierten Kathodenmaterialien wurden symmetrische Modellzellen für die Impedanzmessung hergestellt. Als Basissubstrat dient ein 200 μm dicker 8YSZ-Elektrolyt der Firma Kerafol (Marktrechwitz, Deutschland). Die kreisrunden Substrate (D=20 mm) wurden mit einer 14 mm runden GDC-Barriere-Schicht (NSD=35 μm) bedruckt und bei 1300 °C für 3 h gesintert. Anschließend wurde die Kathodenpaste mit einem Durchmesser von 12 mm und einer NSD von 65 μm gedruckt. Nach einem Trockenschritt wurden zwei Stromsammlerschichten mit einem Durchmesser von 12 mm und einer NSD von 173 μm auf die Kathodenfläche gedruckt. Die Stromsammlerschicht besteht für die Proben (i) EIS_Kathode_Pure aus reinem LSM und für die Proben (ii) EIS_LSF_mixed aus einer LSM-Stromsammlerschicht mit einem Forsteritanteil von 20 Gew%. Diese Probenvariation bietet die Möglichkeit, den Einfluss des Trägermaterials Forsterit modellhaft darzustellen. Dabei ist zu beachten, dass in der realen Forsterit-ISC-Zelle das Trägermaterial nicht mit dem LSM-Stromsamm-ler vermischt ist, sondern nur direkt angrenzt (geringe Oberfläche). Der gewählte Aufbau stellt somit ein „worst case“ Szenario dar und ermöglicht eine einfache Kontaktierung der Modellzellen. Das beschriebene Druckschema wurde auf beiden Zellseiten durchgeführt.

Die Kathoden und Stromsammlerschichten wurden anschließend bei 1200 °C für 5 h kogesintert. Die zwei symmetrischen Modellzellaufbauten sind in Abbildung 3-4 dargestellt.

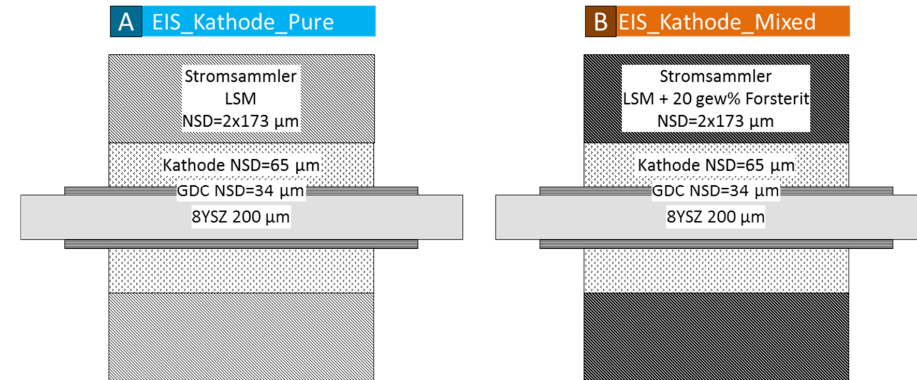


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau der symmetrischen Modellzellvariationen mit einer (A) LSM-Stromsammlerschicht und einer (B) LSM-Stromsammlerschicht mit zusätzlich 20 Gew% Forsterit. Die symmetrischen Impedanzproben EIS_Kathode werden nachfolgend mit dem Zusatz „Pure“ oder „Mixed“ betitelt, wenn Zellaufbau (A) bzw. (B) betrachtet wird.

3.3 Analysemethoden

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Messverfahren erläutert. Die Ergebnisse, die im Rahmen der Messungen entstanden sind, werden anschließend im nachfolgenden Kapitel 4 dargestellt.

3.3.1 Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenmessung basiert auf dem Prinzip der Laserlichtbeugungsmessung (engl.: Laser Diffraction Analyzer) und wurde mit dem Gerät LA-950V2 durchgeführt (Horiba Ltd., Japan). Bei diesem Messverfahren ist die Beugung des Laserlichtes eine Funktion der Partikelgröße, des Winkels des Laserstrahls und dessen Streuintensität. Die Informationen werden an einen Algorithmus übertragen, welcher die Daten mittels Fraunhofer- oder Mie-Theorie verarbeitet [84]. Die zu untersuchenden Pulver wurden mit Ethanol vermengt und per Ultraschall aufbereitet. Durch die Ultraschallbehandlung brechen sogenannte weiche Agglomerate (engl.: soft agglomerates) auf und verfälschen somit nicht die Laserlichtbeugungsmessung.

Die Partikel werden von der Analysekommer mit der Trägerflüssigkeit Ethanol durch das Gerät transportiert und passieren hierbei den Laserstrahl. Zur anschließenden Partikelgrößenverteilungsberechnung werden für die Mie-Theorie noch die Zusatzinformation des realen und imaginären Brechungsindex benötigt. Da diese Brechungsindizes jedoch für die synthetisierten Pulver nicht vorlagen, wurde auf die Berechnung mittels Fraunhofer-Theorie zurückgegriffen. Da bei diesem Vorgehen aber harte Agglomerate nicht aufbrechen sind die Partikelgrößenmessungen nicht 100%ig belastbar.

3.3.2 Gaspyknometer

Die Dichte berechnet sich aus dem Quotienten der Masse und des Volumens, die das zu untersuchende Material einnimmt. Dabei wird die Masse des Pulvers über eine Waage bestimmt und dessen Volumen über die Volumenverdrängung des Feststoffes. Der Feststoff wird in die Probenkammer (bekanntes Volumen) gegeben und mit Helium-Gas gespült. Über das für das Helium-Gas verfügbare Volumen kann dann das Pulvervolumen bestimmt werden. Unabhängig vom Porenvolumen der zu untersuchenden Probe kann somit sehr präzise deren theoretische Dichte berechnet werden [85]. In der vorliegenden Arbeit wurde das Gerät „Ultra Pycnometer 1000“ der Firma Quantachrome Instruments genutzt.

3.3.3 Dichtemessung (Archimedisches-Prinzip)

Die Messung beruht auf dem Prinzip der Auftriebskraft, die ein in Flüssigkeit getauchter Körper erfährt. Die Auftriebskraft entspricht dabei der Gewichtskraft der Masse der verdrängten Flüssigkeit. Beinhaltet die Probe offene Porositäten, muss die Messung durch eine zusätzliche Messung verfeinert werden. Die Dichtemessung wurde folgendermaßen durchgeführt: Gewicht der trockenen Probe an Luft, Gewicht der gewässerten Probe in Wasser und Gewicht der gewässerten Probe an Luft. Dazu wurde die Probe zuerst an Luft vermessen ($m_{1\text{-trocken}}$) und anschließend das offene Porenvolumen für zwei Stunden in einem Exsikkator evakuiert. Während sich die Probe in dem Exsikkator befand, wurde sie mit destilliertem Wasser begossen. Das Wasser konnte somit ungehindert in die offenen Poren der Probe eindringen. Nach weiteren zwei Stunden Wässern der Probe wurde das Probengewicht in einem Wasserbad ($m_{2\text{-in Wasser}}$) gemessen. Anschließend wurde die Probe aus dem Wasserbad entfernt, abgetupft und an Luft vermessen ($m_{3\text{-nass}}$). Mit den aufgenommenen unterschiedlichen Probengewichtswerten und der Dichte von Wasser ließ sich abschließend die Probendichte errechnen. Die zugrundeliegende Rechnung ist in Gleichung 11 dargestellt [86].

$$\rho_{\text{Material}} = \frac{m_{1-\text{trocken}}}{(m_{2-\text{im Wasser}} - m_{3-\text{nass}})} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad 11$$

3.3.4 Thermooptische Messungen

Die Sintereigenschaften der Pulverpresslinge wurden mittels eines thermooptischen Messgeräts (TOMMI plus; Fraunhofer ISC; Würzburg) analysiert. Die Apparatur besteht aus einem Ofen, einer Lichtquelle und einer Kamera, welche kontinuierlich die Probensilhouette aufzeichnet. Dimensions- und Formänderungen können dadurch nachvollzogen werden. Somit ist es möglich, den Einfluss verschiedener Partikelgrößen, Materialien und Dotierkonzentrationen auf die Sintereigenschaften eines Werkstoffes zu analysieren. Die Messwerte werden dabei auf den normierten Ausgangszustand bezogen. Anhand der Messungen kann beispielsweise der Zeitpunkt der einsetzenden Schrumpfung bzw. maximalen Sinteraktivität ermittelt werden.

Für die Messung werden die Pulverpresslinge auf einer, sich mittig im Ofen befindlichen, Al_2O_3 -Platte platziert. Die zu untersuchenden Proben wurden mit folgendem Temperaturprogramm wärmebehandelt: 5 K/min auf 1400 °C; 5 Std. Haltezeit; Abkühlen mit 5 K/min auf Raumtemperatur. Vor dem Versuchsbeginn wurde die Ofentemperatur mit sogenannten „process temperature control rings“ (PTCR) validiert. Die PTCRs zeigten bei 1400 °C eine Temperaturdifferenz von ± 12 °C an.

3.3.5 Leckraten-Test

Die Gasdichtigkeit der hergestellten 8YSZ-Pulvervariationen wurde mit einem Luftlecktest überprüft (HTL 260, Pfeiffer Vakuum GmbH, Asslar). Die Halbzellen (Herstellung Kapitel 3.2.3) wurden elektrolytseitig auf den Dichtungsring des Ansaugstutzens gelegt. Per Unterdruck wird die Zelle dann angesaugt. Die Anodensubstratoberfläche befindet sich dabei in Kontakt mit der Außenluft. Liegen Leckagen vor, gelangen durch Diffusionsprozesse Luftbestandteile durch die Halbzelle hindurch in den Unterdruckbereich. Anhand der sich einstellenden Druckdifferenz (Außendruck: Anodenseite vs. Innendruck: Elektrolytseite) kann somit auf die spezifische Leckrate der Halbzelle ($\text{hPa dm}^3/\text{s cm}^3$) geschlossen werden. Die Halbzellen werden als gasdicht deklariert, wenn die spezifische Leckrate den Wert von $8 \cdot 10^{-6} \text{ hPa dm}^3/\text{s cm}^2$ nicht unterschreitet (Institutsinterner Schwellenwert).

3.3.6 Kristallographische Messungen – XRD

Zur kristallographischen Analyse unterschiedlicher Phasen und deren individuelle Zusammensetzung wurde die Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction; XRD) genutzt. Dabei können Pulver und oder gesinterte Proben analysiert werden. Die Röntgendiffraktometrie nutzt dabei die Beugung des Röntgenstrahls zur Identifikation der verschiedenen Phasen bzw. deren kristallographischer Zusammensetzung. Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie basiert darauf, dass die Probe mit monochromatischen Röntgenstrahlen bestrahlt wird. Das sich periodisch wiederholende Kristallgitter der zu untersuchenden Probe führt dann zu einer, für die Probe charakteristischen, Wechselwirkung: dem Interferenzmuster. Über die Bragg-Gleichung wird mit folgenden Größen: dem Einfallswinkel θ , dem Abstand der Gitterebenen d und der Wellenlänge λ (dargestellt in Gleichung 12) die Bedingung für das Auftreten konstruktiver Interferenz beschrieben.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta; n = 1,2,3, \dots \quad 12$$

Die Bragg-Gleichung drückt hierbei aus, dass konstruktive Interferenz nur dann auftritt, wenn der Gangunterschied (ausgedrückt über $2d \cdot \sin \theta$) ein Vielfaches „ n “ der einfallenden monochromatischen Röntgenstrahlung „ λ “ ist. Die gebeugte Röntgenstrahlung trifft dann auf einen Detektor, der im Winkel 2θ zur Strahlungsquelle angeordnet ist. Die sich ergebenden charakteristischen Reflexlagen der untersuchten Probe werden daher über den Winkel 2θ aufgetragen. Das Röntgendiffraktogramm zeigt hierbei gittertypische Reflexlagen. Die Reflexlagen stellen also eine Art „Fingerabdruck“ der zu untersuchenden Probe dar. Über die Analyse der Reflexe, deren Breite, Positionsverschiebung und Intensitätsverhältnisse können zusätzlich noch Aussagen über Gitterparameter, Phasenanteile und beispielsweise Dotierungen getroffen werden [87]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Gerät D4 Endeavor (Bruker Corp., USA) mit einer Kupfer- $K\alpha_{1,2}$ -Strahlungsquelle (Wellenlänge, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) genutzt. Das Detektionslimit unterschiedlicher Phasen liegt bei diesem Gerät bei $\approx 2\text{-}3 \text{ Gew\%}$. Die sich ergebenden Röntgendiffraktogramme werden mit einer hinterlegten Datenbank abgeglichen. Die Reflexlagen der Phasen aus der Datenbank wurden nach der Messung mit dem gemessenen Röntgendiffraktogramm abgeglichen. Die Phase mit der besten Übereinstimmung der Reflexlagen wurde dann der gemessenen Probe zugeordnet. Damit birgt diese Analyse den Fehler der falschen Zuordnung aufgrund eines Nichtvorhandenseins der echten Phase in der hinterlegten Datenbank.

3.3.7 Mikroskopie

Die Mikroskopie wurde intensiv genutzt, um detaillierte Analysen der Mikrostrukturen, der sich bildenden Fremdphasen und der hergestellten Schichten durchzuführen. Hierbei kam die Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit einem energiedispersiven röntgenspektroskopischen Detektor (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX) und einem wellendispersiven röntgenspektroskopischen Detektor (engl.: wavelength dispersive X-ray analysis; WDX) zum Einsatz. Ausgewählte Proben wurden noch detaillierter mittels Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: transmission electron microscopy; TEM) untersucht. Nachfolgend werden die unterschiedlichen Techniken und deren Funktionsweise kurz erläutert.

3.3.7.1 Rasterelektronenmikroskop

Die Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops, zurückzuführen auf Max Knoll (1935) [88, 89], ist der des Lichtmikroskops sehr ähnlich. Im Gegensatz zum Lichtmikroskop wird der Lichtstrahl durch einen Elektronenstrahl und die Glaslinsen durch elektromagnetische Linsen ersetzt. Zusätzlich setzt die Rasterelektronenmikroskopie ein Hochvakuum voraus, damit die Elektronen nicht durch das Vorhandensein von Gasmolekülen beeinflusst werden. Folglich muss die zu untersuchende Probe hochvakuumstabil sein. Die geringe Wellenlänge des Elektronenstrahls im Gegensatz zu der eines Lichtstrahls ermöglicht wesentlich größere Vergrößerungen. Die Wellenlänge der Elektronen hängt hierbei von der Beschleunigungsspannung ab, die zwischen Kathode (Glühelktrode) und Anode angelegt ist, und liegt im Bereich von 10^{-11} m. Im Gegensatz dazu liegt die Wellenlänge von sichtbarem Licht im Bereich von $400\text{--}800 \cdot 10^{-9}$ m [90, 91]. Der erzeugte Elektronenstrahl (Primärelektronen) rastert die Probenoberfläche punktförmig ab und wechselwirkt dabei mit dem Probenmaterial. Hierbei entstehen verschiedene Signalarten, die wiederum mit unterschiedlichen Detektoren analysiert werden können. Dabei muss zwischen der elastischen und inelastischen Streuung von Elektronen unterschieden werden. In Abbildung 3-5 sind das durch die Primärelektronen entstehende Wechselwirkungsvolumen (Anregungsbirne) und die dabei entstehenden Signale in Abhängigkeit der Probentiefe schematisch dargestellt [88-90].

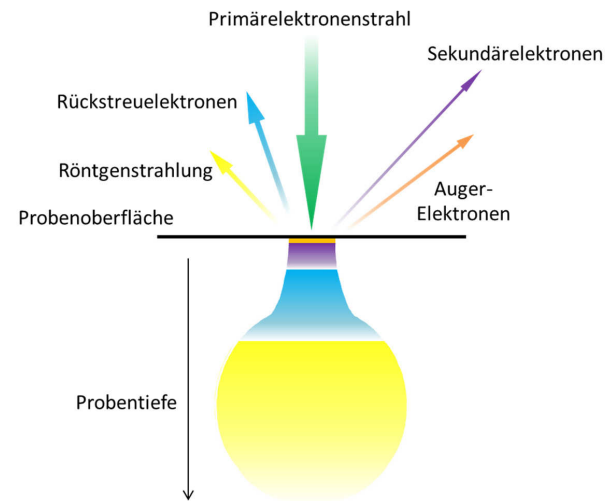


Abbildung 3-5: Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probenoberfläche. Die unterschiedlichen Signale sind in Abhängigkeit der Probertiefe dargestellt. Die Abbildung ist [90] nachempfunden.

Die Größe der Anregungsbirne, also der Bereich des Probenvolumens, der durch die Primärelektronen beeinflusst wird, hängt hierbei von der gewählten Beschleunigungsspannung ab und dem zu untersuchenden Material. Für die Bilderzeugung werden die Sekundär- (engl.: Secondary Electrons; SE) und Rückstreuелеktronen (engl.: Backscattered Electrons; BSE) genutzt. Die Sekundärelektronen resultieren aus einer inelastischen Streuung der Primärelektronen an der Probenoberfläche. Aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Energie erreichen nur Sekundärelektronen aus der unmittelbaren Probenoberfläche (Bereich nm) den SE-Detektor. Die Sekundärelektronen liefern somit topographische Informationen der Probe. Durch einfach oder mehrfach elastische Streuung der Primärelektronen an den Atomkernen der Probe entstehen die sogenannten Rückstreuелеktronen. Aufgrund ihrer höheren Energie gelangen auch noch Rückstreuелеktronen aus tieferen Probenschichten an die Oberfläche bzw. zum RE-Detektor. Die Anzahl und die Energie der Rückstreuелеktronen hängen dabei von der Ordnungszahl des streuenden Atoms ab. Schwerere Atome streuen stärker als leichtere Atome. Dies ermöglicht die Darstellung eines Materialkontrasts in Form von unterschiedlichen Graustufen im RE-Bild.

Des Weiteren lassen sich auch unterschiedliche Phasen identifizieren, da Phasen mit einer mittleren höheren Ordnungszahl stärker streuen und somit heller erscheinen als Phasen mit einer geringeren mittleren Ordnungszahl [88-90].

Schlägt der Elektronenstrahl aus der inneren Elektronenhülle ein Elektron, so wird der freie Platz von einem Elektron aus der äußeren Elektronenschale eingenommen. Dabei entsteht die für jedes Element spezifische charakteristische Röntgenstrahlung. Die energiedispersive (EDX) und wellenlängendispersive (WDX) Röntgenanalyse dieser charakteristischen Röntgenstrahlung erlaubt somit eine qualitative Analyse der Phasen- bzw. Elementzusammensetzung. Trifft die entstandene charakteristische Röntgenstrahlung auf ein Elektron der äußeren Schale, so wird dieses als sogenanntes Auger-Elektron freigesetzt [88-90].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Sekundär- und Rückstreuelektronen sowie die charakteristische Röntgenstrahlung verschiedener Proben zur Bildanalyse bzw. Elementanalyse genutzt. Hierfür kamen drei verschiedene REM-Geräte zum Einsatz. Zum einen zwei Table-Top-Geräte: Phenom (Firma Thermo Fisher Science; USA) und TM-3000 (Hitachi High Technologies Corporation, Japan). Letzteres ist zusätzlich mit einem EDX-Detektor ausgestattet und wurde für EDX-Punkt- und Flächenanalysen genutzt. Zum anderen wurden für detailliertere Bild- und Elementaufnahmen zusätzlich das Gerät Ultra 55 der Firma Zeiss (Deutschland) genutzt. Zusätzlich wurde das Gerät Supra 50 VP der Firma Zeiss (Deutschland) genutzt da dieses Gerät ist mit einem EDX- und WDX-System der Firma Oxford Instruments (England) ausgestattet ist.

3.3.7.2 Transmissionselektronenmikroskop

Der entscheidende Unterschied zwischen der Rasterelektronenmikroskopie und der Transmissionselektronenmikroskopie ist die Elektronentransparenz der TEM-Proben. Das bedeutet, dass die Elektronen, anders als bei REM-Untersuchungen, die Probe passieren. Um dies zu gewährleisten, muss die Probe speziell präpariert werden. Mit einem fokussiertem Ionenstrahl (engl.: focused ion beam; FIB) wird im Vorfeld aus der zu untersuchenden Probe eine hauchdünne (150 nm) Lamelle geschnitten, was zu einer Elektronentransparenz der Probe führt. Des Weiteren liegt die verwendete Beschleunigungsspannung bei der TEM-Analyse mit $\approx 100\text{-}400\text{ kV}$ um einen Faktor von ca. 10 höher als bei den REM-Untersuchungen. Die dadurch geringere Wellenlänge der Elektronen ermöglicht im Vergleich zur REM-Analyse eine wesentlich höhere Vergrößerung der zu untersuchenden Lamelle [90].

Die Elektronen passieren die Lamelle auf drei verschiedene Arten: unbeeinflusst, elastisch (an den Atomkernen) und inelastisch (an den Elektronen der Probe) gestreut. Die ursprüngliche REM-Abbildung 3-5 muss also für die Transmissionselektronenmikroskopie folgendermaßen erweitert werden:

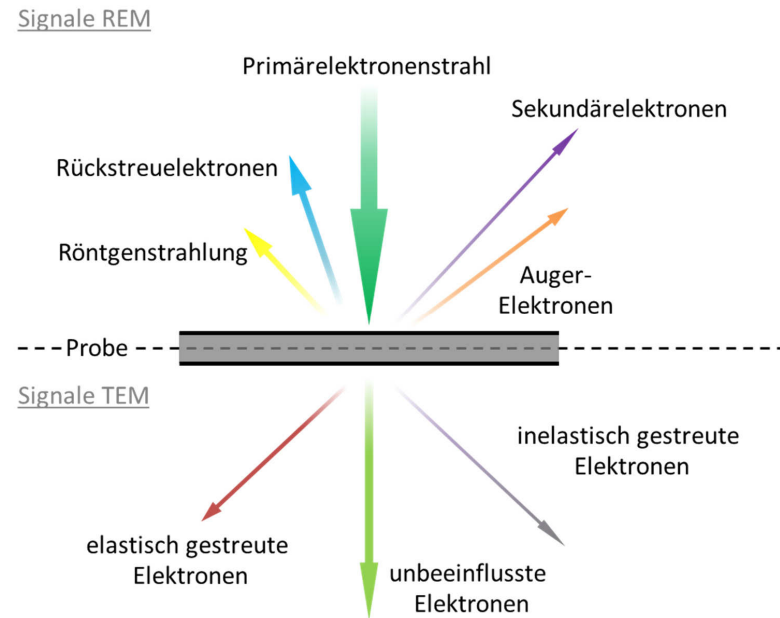


Abbildung 3-6: Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe. Im oberen Bereich sind die REM-Signale aufgelistet, im unteren Bereich (wenn der Elektronenstrahl die dünne Probe passiert) die TEM-Signale dargestellt. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [91] erstellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden rastertransmissionselektronenmikroskopische (engl.: scanning transmission electron microscopy; STEM) Aufnahmen durchgeführt. Genau wie in der Rasterelektronenmikroskopie wird bei STEM-Aufnahmen die TEM-Lamelle Punkt für Punkt abgerastert. Durch die Fokussierung des Elektronenstrahls wird die Ausbildung der in Abbildung 3-5 dargestellten REM-Anregungsbirne sehr klein gehalten. Diese Fokussierung und die wesentlich höheren Beschleunigungsspannungen (geringe Wellenlänge der Elektronen) [92] ermöglichen eine sehr hohe Auflösung von $<0,1$ nm. Bei der Bildgebung wird ein Hell-Dunkelkontrast durch das Nutzen unterschiedlicher Blenden erreicht. Das Hellfeld beschreibt den unbeeinflussten (bzw. kaum gestreuten) Elektronenstrahlengang, das Dunkelfeld beschreibt die Darstellung der gestreuten Elektronen.

Bei der Hellfeld-Darstellung erscheinen folglich die beeinflussten Bereiche der Probe dunkler, da diese herausgefiltert werden – bei der Dunkelfeld-Darstellung ist es genau umgekehrt [91, 92]. Die TEM-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE, RWTH Aachen) an dem Gerät Tecnai G2 F20 S-Twin (Thermo Fisher Scientific, USA) durchgeführt.

Probenpräparation

Wie bereits beschrieben müssen die Proben für die TEM-Untersuchungen elektronentransparent sein. Diese Elektronentransparenz wird durch hauchdünne (≈ 150 nm) Probenausschnitte gewährleistet. Die hauchdünnen Probenausschnitte wurden aus den zu untersuchenden Proben mittels fokussiertem Ionenstrahl (engl.: focused ion beam; FIB) herausgetrennt. Das Vorgehen zur TEM-Probenpräparation ist nachfolgend (Abbildung 3-7) an der gesinterten Probe 8YSZ+2,1Fe dargestellt.

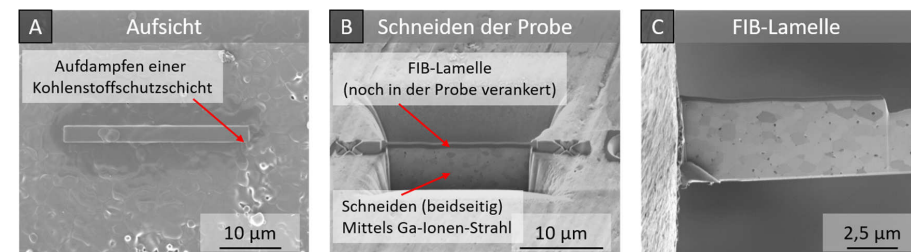


Abbildung 3-7: TEM-Proben-Präparation Schritt für Schritt anhand der Probe 8YSZ+2,1Fe dargestellt. (A) zeigt das Aufdampfen einer C-Schutzschicht. Die gewünschte Stelle wird anschließend mittels Ga-Ionen-Strahl bearbeitet (B) und (C) zeigt die herausgelöste Lamelle.

Abbildung 3-7 zeigt beispielhaft an der gesinterten Probe 8YSZ+2,1Fe das Vorgehen der TEM-Probenpräparation in drei Schritten. Nach dem Aufdampfen der Kohlenstoff-Schutzschicht auf die gewünschte Probenoberseite (A) wird mittels Ga-Ionenstrahl (Beschleunigungsspannung von 30 kV) von beiden Seiten an die Schutzschicht heran geschnitten. Der Probenteller wird zum Abtrennen der Lamelle, welche sich noch fest verankert in der Probe befindet, um 45° zum Ionenstrahl gekippt, was ein Abschneiden der Probenunterseite ermöglicht. Zur Entnahme der Lamelle wird die fragile Probe mit einer Sputterschicht aus Platin an eine feinst ausgezogene Wolframnadel angeheftet (C). So kann die Lamelle vorsichtig aus der Probe entnommen werden. Die Lamelle weist anschließend folgende Probendimensionen auf: Länge ≈ 12 µm; Höhe ≈ 5 µm und Dicke ≈ 150 nm.

Bei Bedarf kann die entnommene Lamelle noch nachgedünnt werden. Die FIB-Probenpräparation wurde für die vorliegende Arbeit am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE, RWTH Aachen). Hierfür wurde das Gerät Strata 400s (Thermo Fisher Scientific, USA) genutzt.

3.3.8 Elektrochemie

Mit der elektrochemischen Analyse können die unterschiedlichen Kathoden- und 8YSZ-Pulvervariationen abschließend bewertet werden. Dazu wurden elektrochemische Impedanzmessungen (engl.: electrochemical impedance spectroscopy; EIS) an 8YSZ-Pulvervariationen-Tabletten und an symmetrischen Proben durchgeführt. LSF wurde auf Basis der durchgeführten Impedanzmessungen als Kathodenmaterial für Vollzelltest-Messungen ausgewählt. Nachfolgend werden die genutzten Analyseverfahren kurz beschrieben.

3.3.8.1 Elektrochemische Impedanzmessungen

Als Impedanz wird der komplexe und frequenzabhängige Widerstand eines Systems bezeichnet. Dieser wird durch Aufprägung eines periodischen Spannungssignals $v(t) = V \cdot \sin(\omega t)$ und die Messung der um die Phase θ verschobenen Stromantwort $i(t) = I \cdot \sin(\omega t + \theta)$ berechnet. Durch die Variation der Frequenz (ω) ergibt sich das Impedanzspektrum [93-96]. Hierbei können verschiedene Auftragungsarten gewählt werden, wie beispielsweise die des Bode-Diagramms (Phasenverschiebung und Amplitudenverstärkung aufgetragen über die Frequenzänderung) oder die des Nyquist-Diagramms (Der reale und imaginäre Teil des Gesamtsignales wird dargestellt. Der imaginäre Teil wird hierbei meist invers aufgetragen) [94, 95]. Bei sehr großen Frequenzen ist die Phasenverschiebung null, was folglich nur zur Auftragung des ohmschen Anteils des Systems führt. Bei geringeren Frequenzen kann das System den jeweiligen Gleichgewichtszustand erreichen, was dazu führt, dass neben dem ohmschen Signal auch Polarisationswiderstände enthalten sind [95]. Jeder Halbkreis im Nyquist-Diagramm beschreibt eine physikalische Ursache [96]. Solch eine Trennung der physikalischen Größen ist nur dann möglich, wenn sich die Relaxationsfrequenz der Prozesse maßgeblich unterscheidet. So können mittels Impedanzspektroskopie z. B. an Kathodenmaterialien unterschiedliche Prozesse identifiziert werden. Beispielsweise kann die Sauerstoff Einbaureaktion im Rahmen der EIS-Messung exakt identifiziert werden, wenn die Messung bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt wird [95].

Die SOFC-relevanten Prozesse können im Messbereich von ca. 1 mHz bis 1 Mhz erfasst werden. Hierbei treten Verluste an der Anode und Kathode und weitere Polarisationsverluste auf. Bei hohen Betriebstemperaturen sind die Prozesse des Elektrolyten nicht mehr darstellbar, da sie zu schnell ablaufen (Anregungsfrequenzen >1 MHz müssten genutzt werden). Durch ein Absenken der Messtemperatur werden die Ionentransportprozesse des Elektrolyten verlangsamt und somit im angelegten Frequenzbereich darstellbar [95].

Die elektrochemischen Impedanzmessungen wurden zur Charakterisierung bzw. zur elektrochemischen Bewertung der 8YSZ-Pulvervariationen und der symmetrischen Modellzellen genutzt. Der röhrenförmige Messstand besteht aus einem Al_2O_3 -Gehäuse. Die elektrische Kontaktierung der Proben wird über Platindrähte, an denen feinmaschige Platinnetze angeschweißt sind, gewährleistet. Der röhrenförmige Messstand ist zusätzlich an die Gasanlage des Labors angeschlossen und ermöglicht somit das Einstellen von verschiedenen Atmosphären wie z. B. die Messung unter stehender Luft oder unter kontinuierlichem Ar/H_2 -Gasstrom. Zur Temperierung der Probe kann der Messstand in einen Rundofen gefahren werden und auf Temperaturen von Raumtemperatur (RT) bis 1000°C aufgeheizt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde über die Impedanzspektroskopie der gesamte Widerstand eines Systems in einem Frequenzspektrum von $1 \cdot 10^6$ bis $9,6 \cdot 10^{-2}$ Hz vermessen. Dabei wurde mit einer Spannungsamplitude von 20 mV gearbeitet. Für die Darstellung wurde das Nyquist-Diagramm gewählt.

Elektrolyt-Rundproben

Die physikalischen Prozesse der Ionenleiter können sehr gut im niedrigen Temperaturbereich ($200\text{-}400^\circ\text{C}$) im Frequenzbereich von 1 mHz bis 1 Mhz dargestellt werden [97]. Die Elektrolytsysteme sind in der Literatur sehr bekannt und vielfach mittels Impedanzspektroskopie beschrieben worden [97-103]. Das Nyquist-Diagramm des Elektrolyt-Materials 8YSZ kann hierbei in zwei verschiedene Prozesse unterteilt werden und durch das Ersatzschaltbild zwei seriell geschalteter R-CPE-Elemente ausgedrückt werden (engl.: constant phase element; CPE). Jedes R-CPE-Glied beschreibt hierbei einen Halbkreis und stellt einen elektrochemischen Prozess dar [95, 97, 103]. Nachfolgend sind diese Prozesse in dem Nyquist-Diagramm für die Rundprobe 8YSZ+2,1Fe dargestellt (Abbildung 3-8).

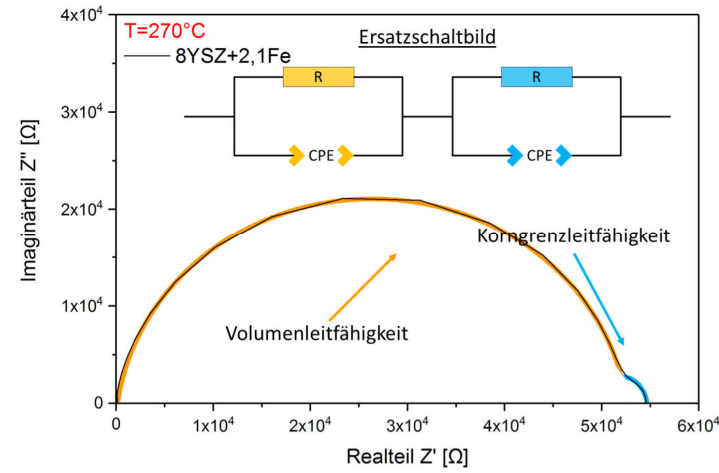


Abbildung 3-8: Nyquist-Diagramm der Probe 8YSZ+2,1Fe für die Messtemperatur von 270 °C, unterteilt in den Volumenanteil und Korngrenzanteil der Probe.

Die Größen der jeweiligen R- und CPE-Elemente der Volumen- und Korngrenzleitfähigkeiten wurden mit dem Programm Z-View bestimmt. Aus diesen Werten kann mit den Gleichungen 13-15 die entsprechende Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit des 8YSZ-Elektrolyt-Systems berechnet werden [96, 97, 103].

$$\text{Volumenleitfähigkeit} \quad \sigma_{\text{bulk}} = \frac{L}{R_{\text{bulk}}A} \quad 13$$

$$\text{Korngrenzleitfähigkeit} \quad \sigma_{\text{gb}} = \frac{C_{\text{bulk}}}{C_{\text{gb}}} \frac{L}{R_{\text{gb}}A} \quad 14$$

$$\text{Gesamtleitfähigkeit} \quad \sigma = \frac{L}{R_{\text{total}}A} \quad 15$$

Die Korngrenzleitfähigkeit (Gleichung 14) wird mit dem Quotienten aus den jeweiligen Konstant-Phasen-Elementen als Korrekturfaktor multipliziert.

Symmetrische Proben

Die symmetrischen Proben wurden genau wie die Tablette-Rundproben im Frequenzbereich von 1 mHz bis 1 MHz vermessen. Bei den symmetrischen Kathoden-Proben treten eine Vielzahl an verschiedenen physikalischen Prozessen auf. Die Doktorarbeit von Szász [93] widmet sich der Aufklärung der unterschiedlichen Prozesse, die sich im Rahmen der elektrochemisch vermessenen LSCF/GDC/8YSZ-Modellzellen identifizieren lassen. Zusätzlich zu den bisher bekannten Prozessen Gasdiffusion (≈ 1 Hz), dem chemischen Oberflächenaustausch (≈ 100 Hz), dem ionischen Ladungsübertritt (O^{2-} ; ≈ 1000 Hz) und dem elektrischem Ladungsübertritt (e^- ; ≈ 10000 Hz) konnte Julian Tibor Szász im Rahmen seiner Doktorarbeit drei weitere Prozesse identifizieren. Die Prozesse der Degradation der Oberflächenaustauschkinetik der sich bildenden Zweitphasen und der Interdiffusionszone (zwischen GDC und 8YSZ) müssen zusätzlich berücksichtigt werden [93]. Zur Analyse der jeweiligen Prozesse mussten die Sintertemperaturen der Modellzellen und deren Mikrostruktur variiert werden. Zusätzlich wurden die Modellzellen elektrochemisch in unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken vermessen.

Eine detaillierte Analyse der 24 unterschiedlichen Kathodenmodellzellen (zwölf verschiedene Kathoden mit einer LSM- und einer LSM+20Gew%-Forsterit-Stromsammlerschicht), die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, war aufgrund der Komplexität der Analysen nicht Gegenstand dieser Arbeit. Eine umfangreiche Parametervariation wäre für jedes einzelne Kathodenmaterial und dessen Modellzellvariation notwendig gewesen. In der Literatur werden Kathodenmaterialien oft anhand ihres reinen Polarisationswiderstandes bewertet [104, 105]. Aufgrund dessen wurde auf eine detaillierte Ersatzschaltbildanalyse der symmetrischen Modellzellen verzichtet und stattdessen die Differenz des Polarisationswiderstandes zur Bewertung herangezogen. Dieses Vorgehen ist exemplarisch in Abbildung 3-9 für das Kathodenmaterial STF25 mit einem LSM-Stromsammler dargestellt.

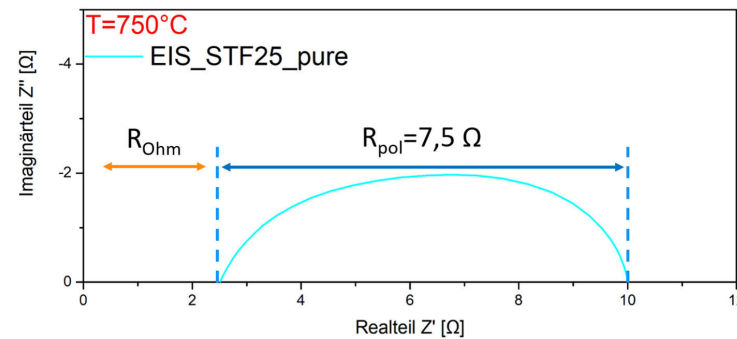


Abbildung 3-9: Nyquist-Diagramm der symmetrischen Probe STF25 mit einem reinen LSM-Stromsammeler. Das Nyquist-Diagramm kann in den ohmschen (R_{Ohm}) und Polarisationsanteil (R_{pol}) unterteilt werden.

Abbildung 3-9 zeigt das Nyquist-Diagramm ($T=750\text{ °C}$) der symmetrischen Probe STF25 mit einem LSM-Stromsammeler. Das Nyquist-Diagramm der symmetrischen Proben lässt sich in den ohmschen und Polarisationsanteil unterteilen. Da der ohmsche Anteil durch den Messstand und zusätzlich durch die Probenkontaktierung (Art, Qualität und das Kontaktierungsmaterial) beeinflusst wird, wurde in der vorliegenden Arbeit nur die Differenz des Polarisationswiderstandes betrachtet (in Abbildung 3-9 beträgt dieser $7,5\ \Omega$). Anhand des Polarisationswiderstandes ist es möglich, den elektrochemischen Einfluss von Fremdphasen, Ausscheidungen oder Sinterbedingungen sichtbar zu machen und die Kathoden- und Elektrolytmaterialien untereinander zu vergleichen.

3.3.8.2 Einzelzelltests

Einzelzellmessungen an elektrolytgestützten Zellen wurden an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) am Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT) durchgeführt. Der Prüfstand ist komplett aus Al_2O_3 gefertigt. Die Kontaktierung der SOFC wird anodenseitig über ein Nickelnetz und kathodenseitig über ein Goldnetz bewerkstelligt. Die Gasdichtigkeit der Zelle wird über den Anpressdruck eines Al_2O_3 -Gewichtes realisiert. Abbildung 3-10 zeigt den realen Prüfaufbau (links bzw. rechts) und die CAD-Zeichnung (Mitte) der einzelnen Komponenten des Zellgehäuses.

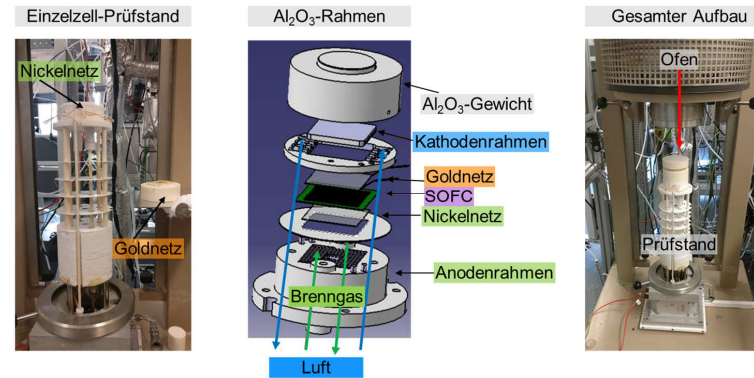


Abbildung 3-10: Aufbau des Einzelzell-Prüfstandes. Die Kontaktierung der Anode wurde über ein Nickelnetz; die der Kathode über ein Goldnetz realisiert. Die Gasdichtigkeit des Systems wurde über den Anpressdruck (Al_2O_3 -Gewicht) gewährleistet.

Die Einzelzellmessungen wurden kathodenseitig mit trockener und befeuchteter Luft (3 Nl/min) und anodenseitig mit einem 1:1 N_2/H_2 (0,6 Nl/min) Brenngasgemisch durchgeführt. Die Zelltemperatur wurde auf 750 °C eingestellt. Während der galvanostatischen Degradationstests (konstante Stromdichte von 0,125 A/cm^2) wurde die Zellspannung aufgezeichnet. Durch das Umschalten der Kathodenluft von trockener auf befeuchtete Luft sollte der Einfluss von H_2O auf die Zellspannung visualisiert werden. Jeder Zustand (trockene oder befeuchtete Kathodenluft) wurde 24 Std. lang überprüft. Die kathodenseitige Druckluft wurde über eine auf 60 °C aufgeheizte Waschflasche befeuchtet. Bei einer Wassertemperatur von 60 °C (unter der Annahme, dass die Luft beim Passieren der Waschflasche vollständig gesättigt wird) beträgt die Wasserbeladung der Druckluft unter befeuchteten Bedingungen 130 $\text{g H}_2\text{O/m}^3$. Um eine Kondensation des Wassers in der Zuleitung zum Prüfstand zu vermeiden, wurde diese beheizt. Der beschriebene Messstand ähnelt damit den in der Literatur verwendeten Messständen [106, 107].

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die, im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen, Ergebnisse der unterschiedlichen Analysemethoden vorgestellt. Dabei unterteilt sich das Ergebniskapitel in die spezifischen Elektrolytpulvervariations-Analysen (Kapitel 4.1) und in die Kathodenwechselwirkungs-Analysen (Kapitel 4.2).

4.1 Flüssigdotierung von 8YSZ mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Mit dem Ziel des Herabsetzens der Sintertemperatur von 8YSZ wurde das Elektrolytmaterial mit verschiedenen Anteilen an Eisennitrat flüssigdotiert (genaue Synthese der Pulver siehe Kapitel 3.1.1). Die Pulver wurden hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung, Sinter Eigenschaften, Gitterparameter und Stabilität unter reduzierenden Bedingungen untersucht. Der Einfluss der Eisendotierung auf die elektrischen Eigenschaften von 8YSZ wurde mittels Impedanzspektroskopie an 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe- und 8YSZ+2,1Fe-Tabletten und an symmetrischen NiO/8YSZ-Proben mit 8YSZ und 8YSZ+1,1Fe als Elektrolytmaterial durchgeführt.

4.1.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der Pulver hat einen erheblichen Einfluss auf die Sinter Eigenschaften. Zur Charakterisierung wurden die Pulver daher mit dem Laser Diffraction Analyzer (beschrieben in Kapitel 3.3.1) untersucht. Die Messdaten wurden zur Validierung mit REM-Pulver-Aufnahmen abgeglichen.

Partikelgrößenanalyse

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben wurden die fünf 8YSZ-Variationen hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung mit dem Laser Diffraction Analyzer untersucht. In Tabelle 4-1 sind die Ergebnisse der einzelnen Pulver zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Partikelgrößenverteilung der Pulver 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe; 8YSZ+2,1Fe; 8YSZ+3,1Fe und 8YSZ+5,1Fe.

Probe	Partikelgröße [μm]		
	$d_{(10)}$	$d_{(50)}$	$d_{(90)}$
8YSZ	0,48	0,65	0,87
8YSZ+1,1Fe	0,68	0,80	0,95
8YSZ+2,1Fe	0,49	0,70	0,98
8YSZ+3,1Fe	0,50	0,73	1,05
8YSZ+5,1Fe	0,63	0,79	1,03

Tabelle 4-1 zeigt den $d_{(10)}$ -, $d_{(50)}$ - und $d_{(90)}$ -Wert der unterschiedlichen 8YSZ-Pulvervariationen. Dabei lässt sich aus den Daten folgender Trend ablesen: Eine erhöhte Eisenkonzentration führt zu einer moderaten Vergrößerung der Partikel. Zur Validierung der PSA-Ergebnisse wurden REM-Pulver-Aufnahmen von reinem 8YSZ und 8YSZ mit der höchsten Eisenkonzentration (8YSZ+5,1Fe) durchgeführt.

Partikelgrößenbestimmung anhand der REM-Aufnahmen

Zur Validierung der vorangegangenen Partikelgrößenmessung (Tabelle 4-1) wurden an reinem 8YSZ und 8YSZ+5,1Fe REM-Pulver-Aufnahmen durchgeführt. Die REM-Analyse erlaubt hierbei, anders als der Laser Diffraction Analyzer, eine Unterscheidung zwischen Primärpartikeln und Agglomeraten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Aus Abbildung 4-1 geht hervor, dass die Primärpartikelgröße der eisendotierten Pulver strukturell tendenziell kleiner ist: 8YSZ $\approx$ 88-158 nm (Median: 118 nm); 8YSZ+5,1Fe $\approx$ 19-96 nm (Median: 61,5 nm). Die Auswertungen basieren jeweils auf 50 vermessenen Partikeln. Damit weichen die Ergebnisse der REM-Analysen erheblich von denen der Partikelgrößenverteilungsmessungen ab. Vergleicht man Abbildung 4-1 (A) und (C), so fällt direkt auf, dass die Agglomeratgröße durch die Eisenzugabe drastisch zunimmt.

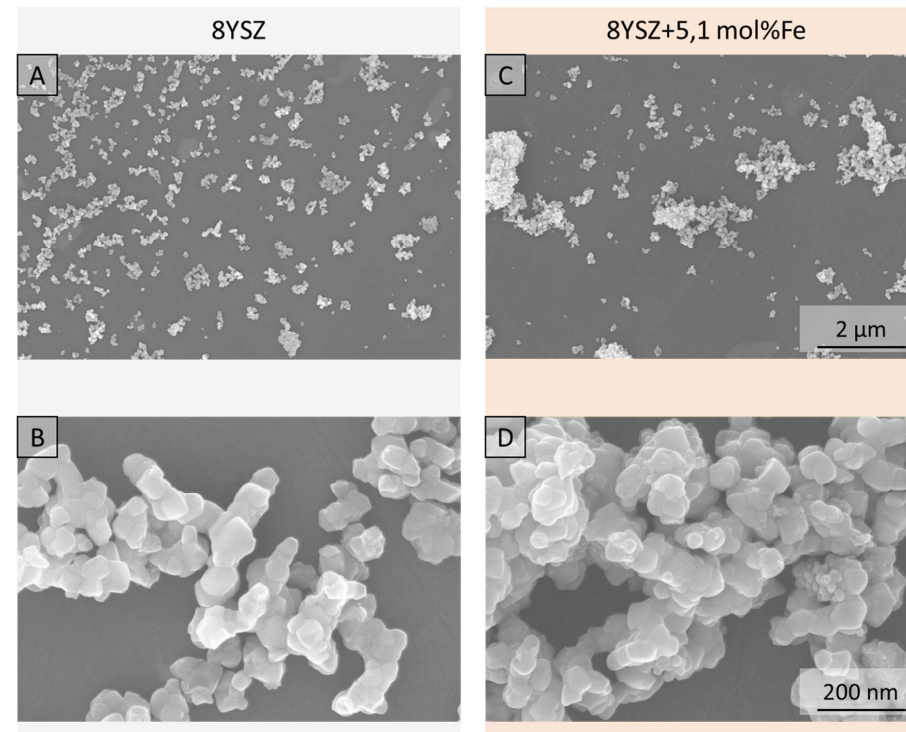


Abbildung 4-1: REM-Pulver-Aufnahmen der Pulver 8YSZ (A, B) und 8YSZ+5,1mol%Fe (C, D)

4.1.2 Dichtemessung

Um die Sintereigenschaften analysieren zu können, wurden die Pulver in Grünkörper gepresst (siehe Kapitel 3.2.1.1; Probe: i) und anschließend gesintert. Zur Berechnung der theoretischen Dichte, die nach dem Sintern erreicht wurde, wurde mittels Gaspyknometer (Kapitel 3.3.2) die Dichte der unterschiedlichen 8YSZ-Pulver-Variationen bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-2: Dichte der 8YSZ-Pulver-Variationen, der gepressten Grünkörper und der gesinterten Proben. Aus den Messwerten kann die relative Dichte der Proben errechnet werden: $\sigma_{\text{Rel.}} = \sigma_{\text{Gesintert}} / \sigma_{\text{Theo.}}$. Die Probe wird als gasdicht bezeichnet, wenn sie eine relative Dichte von $\geq 95\%$ aufweist.

Probe	Dichte [g/cm^3]			Relative Dichte [%]
	$\sigma_{\text{Theo.}}$	$\sigma_{\text{Grün}}$	$\sigma_{\text{Gesintert}}$	
8YSZ	5,9	2,66	5,89	99,8
8YSZ+1,1Fe	5,9	2,64	5,82	98,6
8YSZ+2,1Fe	5,9	2,64	5,84	99,0
8YSZ+3,1Fe	5,9	2,69	5,87	99,5
8YSZ+5,1Fe	5,9	2,68	5,78	98,0

Aus den Messwerten kann die relative Dichte der Proben berechnet werden. Von einer gasdichten Probe spricht man, sobald die sich ergebende relative Dichte $\geq 95\%$ ist. Die 8YSZ-Pulverdichte wird von der Firma Tosoh mit $5,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ angegeben. Über die Gaspyknometrie wurde ein 8YSZ-Pulverdichtewert von $6,12 \text{ g}/\text{cm}^3$, der in Mehrfachmessungen stark schwankte, bestimmt. In der Literatur findet sich der Dichtewert von $5,966 \text{ g}/\text{cm}^3$ [108] für 8YSZ. Aufgrund dessen wurde für die Dichtebestimmung der 8YSZ-Pulverdichtewert von der Firma Tosoh mit $5,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ angenommen. Aus den Daten geht hervor, dass alle Proben nach der Wärmebehandlung von 1400°C für 5 Std. unter Luft gasdicht sind.

4.1.3 Thermooptische Messungen

Thermooptische Messungen, durchgeführt an Stäbchenproben (Kapitel 3.2.1.1; Probe: i), ermöglichen eine Analyse des Sinterverhaltens der unterschiedlichen 8YSZ-Pulver-Variationen. Die Stäbchenbreite wurde während des Sinterprogramms ($T=1400^\circ\text{C}$; $t=5 \text{ Std.}$) aufgezeichnet und anschließend über die Dauer des Temperaturprogrammes graphisch dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-2 (A) und (B) dargestellt.

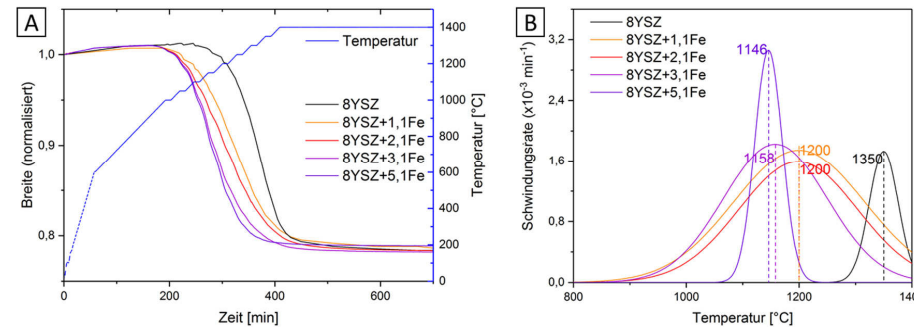


Abbildung 4-2: Sinterverhalten der 8YSZ-Pulvervariationen. 8YSZ+5,1Fe zeigt das früheste Einsetzen der Schrumpfung. Aus (A) wurde die Schrumpfrate (B) bestimmt, deren Maximum gibt an, bei welcher Temperatur die maximale Schwindungsrate des Stäbchens vorliegt.

Abbildung 4-2 zeigt die Sinterkurven bzw. die Temperaturen der maximalen Schrumpfraten für die jeweiligen 8YSZ-Pulvervariationen. Aus der graphischen Darstellung lässt sich ablesen, dass eine erhöhte Eisenkonzentration zum früheren Einsetzen der Schrumpfung führt. Die Temperaturen mit der jeweiligen maximalen Schrumpfrate der 8YSZ-Pulvervariationen sind neben den Graphen aufgelistet. Neben der Temperatur mit der maximalen Schwindungsrate ist auch die Temperatur des Einsetzens und des Abschlusses der Schrumpfung zu beachten (Abbildung 4-2 B). 8YSZ+1,1Fe; +2,1Fe und +3,1Fe zeigen ein Einsetzen der Schrumpfung ab 900 °C, reines 8YSZ schrumpft hingegen erst ab ca. 1250 °C (Die Werte beziehen sich auf Abbildung 4-2 B und beschreiben die Temperatur ab der ein Anstieg der Schwindungsrate aus Abbildung 4-2 B graphisch festgestellt werden konnte). Die Probe 8YSZ+5,1Fe zeigt ein Einsetzen der Schrumpfung ab 1080 °C, also später als bei geringeren Eisenkonzentrationen, jedoch ist die Schrumpfung in einem wesentlich kürzeren Temperaturintervall abgeschlossen.

4.1.4 Gasdichtigkeit der 8YSZ-Elektrolytvariationen

Wie die thermooptischen Messungen gezeigt haben (Kapitel 4.1.3), konnte durch die Eisendotierung erfolgreich die benötigte Sintertemperatur des 8YSZ-Elektrolyten herabgesetzt werden. Ob die Elektrolytvariationen aber auch bei geringeren Sintertemperaturen bereits gasdicht sind, sollte anschließend mit Leckratentests an SFE-Halbzellen überprüft werden. Die Halbzellen wurden hierfür wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben hergestellt und anschließend wie in Kapitel 3.3.5 dargestellt untersucht. Die Messdaten sind in Abbildung 4-3 zusammengefasst.

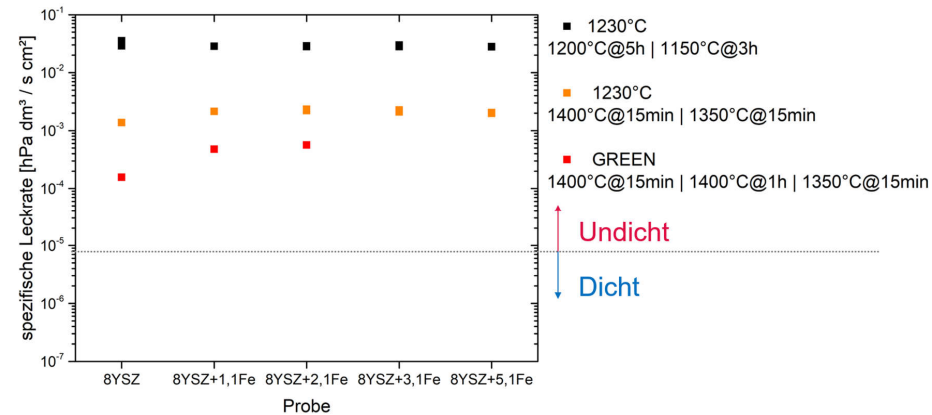


Abbildung 4-3: Gasdichtigkeit der SFE-Halbzell-Elektrolytvariationen mit unterschiedlichen Temperaturhistorien: (■) SF wurde bei 1230 °C vorgesintert und der Elektrolyt anschließend bei 1200 °C für 5 h unter Luft gesintert. Die SFE-Halbzelle wurde dann bei 1150 °C für 3 h gebügelt. (■) SF wurde bei 1230 °C vorgesintert und der Elektrolyt anschließend bei 1400 °C für 15 Minuten unter Luft gesintert. Die SFE-Halbzelle wurde dann bei 1350 °C für 15 min gebügelt. (■) SF wurde nicht vorgesintert und zusammen mit dem Elektrolyten bei 1400 °C für 15 Minuten unter Luft ko-gesintert. Die SFE-Halbzelle wurde zur besseren Handhabung nochmals für 1 h bei 1400 °C wärmebehandelt und anschließend bei 1350 °C für 15 Minuten gebügelt.

SFE-Halbzellen werden ab einer spezifischen Leckrate von $8 \cdot 10^{-6} \text{ hPa dm}^3/\text{s cm}^2$ als gasdicht deklariert (gestrichelte Markierung in Abbildung 4-3). Unabhängig von der Elektrolytvariation und Temperaturhistorie sind somit alle gemessenen Proben aus Abbildung 4-3 als nicht gasdicht zu deklarieren.

4.1.5 Kristallographische Untersuchungen der 8YSZ+Fe-Proben

Aus den Röntgendiffraktogrammen wurden mittels Bragg-Gleichung die kubischen 8YSZ-Gitterparameter berechnet. Die sich ergebenden Gitterparameter sind nachfolgend in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Tabelle 4-3: Gitterparameter der Elektrolytpulvervariationen

Probe	Gitterparameter [Å]		
	<i>Pulver</i>	<i>Gesintert</i>	<i>Gesintert und</i>
	<i>500 °C; 30 min;</i>	<i>1400 °C; 5 Std.;</i>	<i>Reduziert</i>
	<i>Luft</i>	<i>Luft</i>	<i>900 °C; 3 Std.</i> <i>Ar/H₂</i>
8YSZ	5,144	5,140	
8YSZ+1,1Fe	5,143	5,137	5,137
8YSZ+2,1Fe	5,143	5,135	5,136
8YSZ+3,1Fe	5,143	5,133	5,134
8YSZ+5,1Fe	5,143	5,128	5,130

Die unterschiedlichen Elektrolyt-Pulvervariationen zeigen, dass durch Zugabe von Eisen die kubischen 8YSZ-Gitterparameter schrumpfen. Dasselbe Verhalten, nur stärker ausgeprägt, lässt sich an den gesinterten Proben feststellen. Nach dem zusätzlichen Schritt der Reduktion zeigen die 8YSZ-Gitterparameter die Tendenzen, im Vergleich zu den zuvor gesinterten 8YSZ-Gitterparametern wieder zuzunehmen (Vernachlässigen der Probe 8YSZ+1,1Fe). Im Gegensatz zu den folgenden REM-Analysen (Kapitel 4.1.6 und 4.1.7) konnte mittels Röntgendiffraktometrie keine eisenhaltige Fremdphase detektiert werden. Wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben liegt die Nachweisgrenze des benutzten XRDs bei 2-3 Gew%, was genau die maximale 8YSZ-Eisen-Pulvervariation (8YSZ+5,1 mol%Fe entspricht 8YSZ+2,2 Gew%Fe) darstellt.

4.1.6 Eisenhaltige Ausscheidungen nach dem Sintern

Nach der Wärmebehandlung zeigen die Elektrolytpulvervariationspresslinge schwarze Verfärbungen. Zur genaueren Analyse wurden die gesinterten Presslinge wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben für die Rasterelektronenmikroskopie aufbereitet. Die Querschliffe der Proben 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe sind in Abbildung 4-4 (A)-(D) dargestellt.

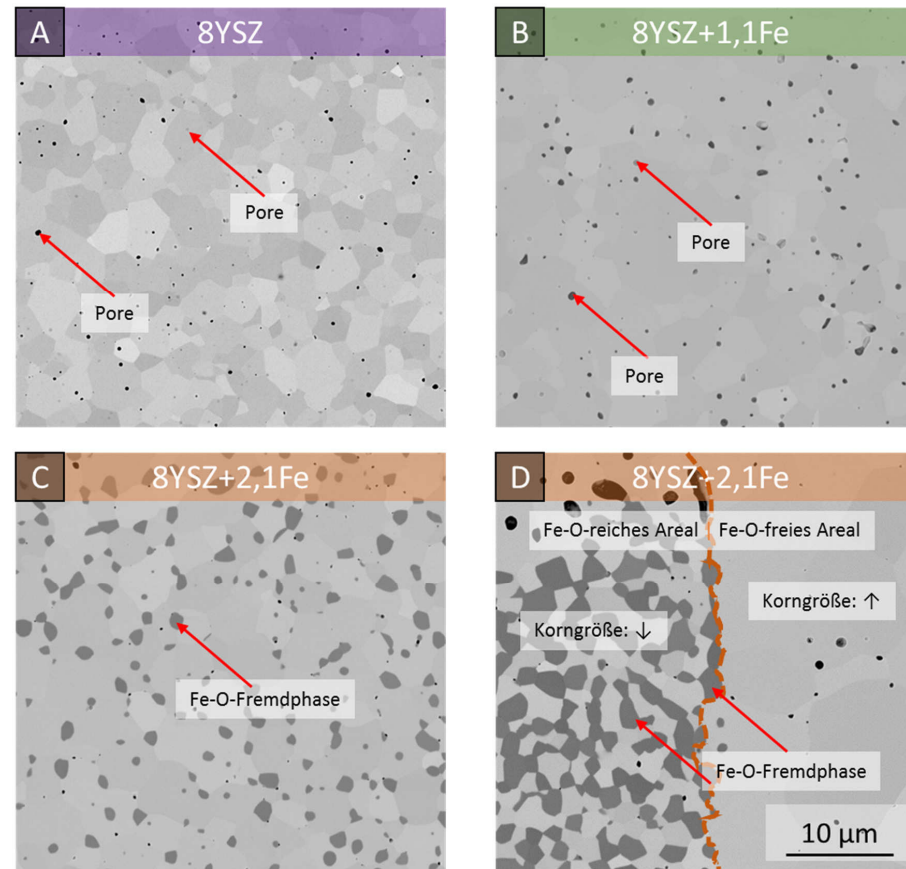


Abbildung 4-4: REM-Querschliffaufnahmen der Proben (A) 8YSZ, (B) 8YSZ+1,1Fe, (C) und (D) 8YSZ+2,1Fe. Die Proben wurden bei 1400 °C für 5 Std. wärmebehandelt. Rote Pfeile markierten die sich bildenden Fremdphasen nach dem Sintern.

Die Proben 8YSZ und 8YSZ+1,1Fe (Abbildung 4-4 (A) und (B)) sehen optisch ähnlich aus, lediglich eine leichte Vergrößerung der Körner ist für 8YSZ+1,1Fe erkennbar. Die unterschiedlichen Grauwerte der Löcher in Abbildung 4-4 (A) und (B) stellen unterschiedlich stark angeschliffene Poren da. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe 8YSZ+2,1Fe (Abbildung 4-4 (C) und (D)) die Ausbildung einer Fremdphase (dunkelgraue Flecken, mit roten Pfeilen markiert in Abbildung 4-4). Mittels EDX-Punktanalysen konnten die Fremdphasen auf Fe-O-reiche Ausscheidungen zurückgeführt werden. Diese Fremdphase tritt erst bei Eisendotierungen >1,1 mol% auf. Weiterhin zeigt die Probe 8YSZ+2,1Fe (Abbildung 4-4 (D)) eine scharfe Abgrenzung der Fe-O-Bereiche und der reinen 8YSZ-Bereiche. Die 8YSZ-Körner im Bereich der Ausscheidungen sind wesentlich kleiner als die 8YSZ-Körner in den Fe-O-freien Arealen.

Die inhomogene Verteilung der Fe-O-Phase konnte durch Vorversuche, die hier nicht aufgelistet sind, auf eine Inhomogenität im Rohpulver zurückgeführt werden.

4.1.7 Stabilität der 8YSZ+Fe-Proben unter Ar/H₂

In einer Vollzelle befindet sich der Elektrolyt anodenseitig unter reduzierenden Bedingungen. Daher stellt sich die Frage, ob die Elektrolytpulvervariationen auch unter reduzierenden Bedingungen stabil sind. Da die Proben 8YSZ+3,1Fe und 8YSZ+5,1Fe durch die Pulverinhomogenitäten große Poren aufweisen und die Probe 8YSZ+1,1Fe sich gerade an der Löslichkeitsgrenze (Löslichkeit von Eisen im 8YSZ-Gitter von $1,0 \pm 0,1$ mol%Fe nach Verkerk et al. [109]) befindet, wurde zur Stabilitätsanalyse unter reduzierenden Bedingungen die Probe 8YSZ+2,1Fe herangezogen.

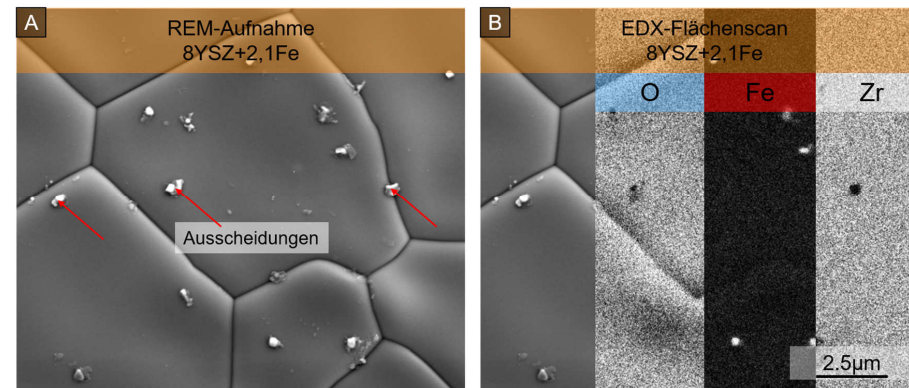


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen (A) der Probe 8YSZ+2,1Fe nach dem Sintern (1400 °C; 5 Std.; Luft) und anschließender Auslagerung (900 °C; 3 Std.; Ar/H₂). Rote Pfeile in (A) markieren die Fremdphasen-Ausscheidungen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde ein EDX-Flächenscan durchgeführt (B).

Abbildung 4-5 zeigt, dass durch das reduzieren Partikel auf der Oberfläche ausgeschieden werden. Diese Ausscheidungen treten an Korngrenzen und innerhalb der 8YSZ-Körner auf. Die EDX-Analyse der Probe (Abbildung 4-5 (B)) zeigt sehr deutlich, dass die Ausscheidungen sauerstoffarm sind, kein Zirkonium beinhalten, aber reich an Eisen sind. Basierend auf dieser Analyse lässt sich sagen, dass es sich bei den Ausscheidungen um metallisches Eisen handelt.

Die Aufnahmen lassen weiterhin vermuten, dass die Ausscheidungen aus den 8YSZ-Körnern herauswachsen und eventuell noch im 8YSZ-Wirtsgitter verankert sind. Zur genaueren Analyse über die Art der Partikel wurde die Probe mittels FIB zur TEM-Analyse aufbereitet (siehe Kapitel 3.3.7.2).

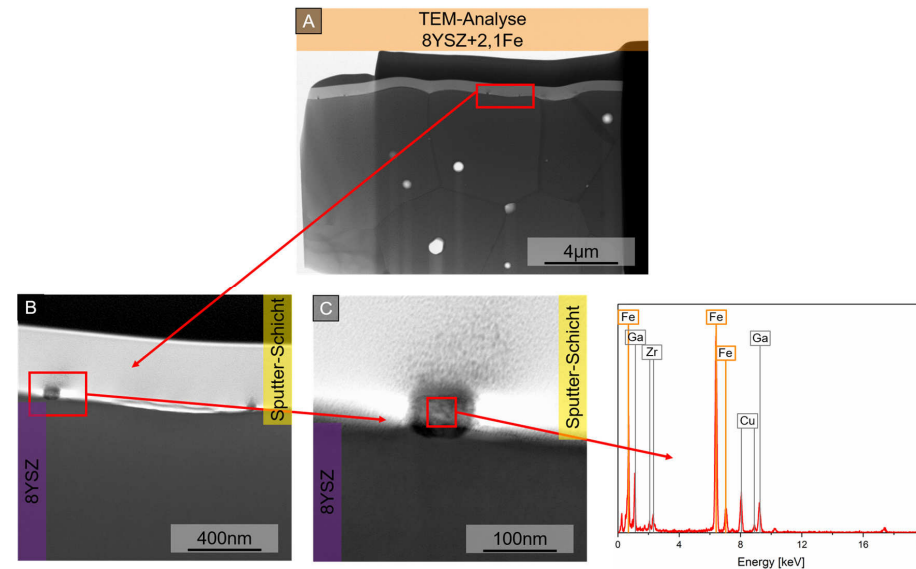


Abbildung 4-6: TEM-Aufnahmen der zuvor mittels REM- und EDX-Flächenscan analysierten Probe 8YSZ+2,1Fe. Die präparierte Lamelle zeigt zwei Partikel (A), an dem größeren (B) (C) wurde zusätzlich, zur Überprüfung der Elementzusammensetzung, eine EDX-Punktanalyse durchgeführt. Der Punktskan zeigt, dass es sich um metallisches Eisen handelt. Gallium lässt sich auf die FIB-Präparation zurückführen.

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-6) zeigen eindeutig, dass es sich bei den Ausscheidungen um metallisches Eisen handelt. An Abbildung 4-6 (A) und (B) lässt sich beobachten, dass die Ausscheidungen nicht im Volumen der Probe entstehen, sondern nur an deren Oberfläche zu finden sind. Zusätzlich lässt Abbildung 4-6 (C) die Vermutung zu, dass der Partikel leicht mit der Wirtsmatrix verankert ist. Zur Überprüfung der Mobilität wurden längere Auslagerungsversuche (178 Stunden) an der Probe 8YSZ+2,1Fe durchgeführt. Die Probenoberfläche wurde vor und nach dem Auslagern analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-7 dargestellt.

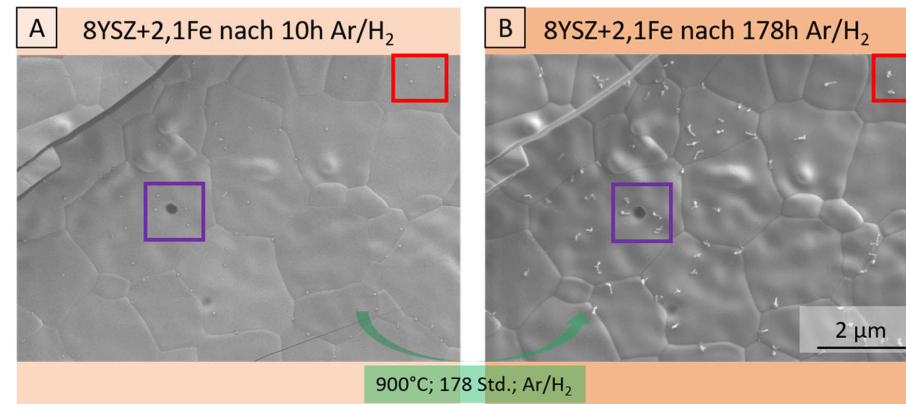


Abbildung 4-7: REM-Aufnahmen der Probe 8YSZ+2,1Fe. Die Probe wurde zuerst bei 1400 °C für 5h unter Luft gesintert und anschließend (A) 10 Std. bei 900 °C unter Ar/H₂ ausgelagert. Die Probe wurde anschließend nochmals ausgelagert: 178 Std. bei 900 °C unter Ar/H₂. Die REM-Aufnahmen (A) und (B) zeigen exakt die gleiche Position der Probe.

Die eisenreichen Partikel, die in Abbildung 4-7 (A) sichtbar sind, nehmen bei längeren Auslagerungszeiten in ihrer Anzahl und Größe zu. Das Wachstum der eisenreichen Partikel ist hierbei nicht abhängig von ihrer Position: inmitten eines 8YSZ-Korns oder an dessen Korngrenze. Aufgrund der unveränderten Partikelposition nach zusätzlicher Auslagerung von 178 Stunden unter Ar/H₂ bei 900 °C (vergleiche Position in (A) und (B) der Partikel im roten und lila Rahmen) können die Eisen-Ausscheidungen als stabil bezeichnet werden.

4.1.8 Einfluss der Fe-Dotierung auf die elektrischen und ionischen Eigenschaften von 8YSZ

Zur Bestimmung des Einflusses der unterschiedlichen Fe-Dotierungen auf die elektrischen und ionischen Eigenschaften von 8YSZ wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Die Impedanzmessungen unterteilen sich in Messungen an dicht gesinterten Tabletten (Kapitel 3.2.1.1; Probe: ii) und symmetrischen Anode/8YSZ-Fe/Anode-Modellzellen (Kapitel 3.2.6.1).

4.1.8.1 Volumen und Korngrenzleitfähigkeit der 8YSZ-Variationen

Die Impedanzmessung (beschrieben in Kapitel 3.3.8.1) an den 8YSZ-Fe-Tabletten (Kapitel 3.2.1.1; Proben: ii) wurden im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C durchgeführt. Aus den Impedanzmessungen wurde die Volumen-, Korngrenz- und Gesamtleitfähigkeit der Pulvervariationen berechnet (Berechnung erläutert in Kapitel 3.3.8.1). Die Messungen wurden nur an den Proben 8YSZ; 8YSZ+1,1 und 8YSZ+2,1Fe durchgeführt, da die anderen Dotierkonzentrationen durch die sehr starke Präsenz der Fe-O-Fremdphase in einer realen Zelle keine Anwendung finden werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 zusammengefasst.

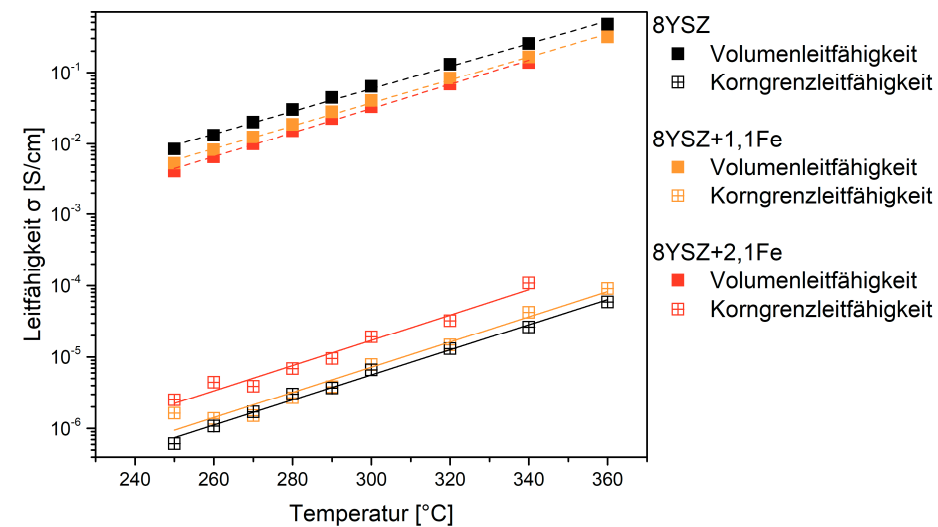


Abbildung 4-8: Volumen- und Korngrenzleitfähigkeiten der Tabletten 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe. Die Leitfähigkeitswerte wurden aus den Impedanzmessungen berechnet.

Abbildung 4-8 zeigt, dass mit zunehmender Eisenkonzentration die Volumenleitfähigkeit der Proben abnimmt und umgekehrt die Korngrenzleitfähigkeit ansteigt. Die Korngrenzleitfähigkeit nimmt aber nicht gleichermaßen zu, wie die Volumenleitfähigkeit durch die Fe-Dotierung abnimmt, was insgesamt zu einer Absenkung der Gesamtleitfähigkeit der 8YSZ-Proben durch die Fe-Dotierung führt. Zur besseren Übersicht wurden die Gesamtleitfähigkeitsdaten in einer neuen Grafik (Abbildung 4-9) dargestellt.

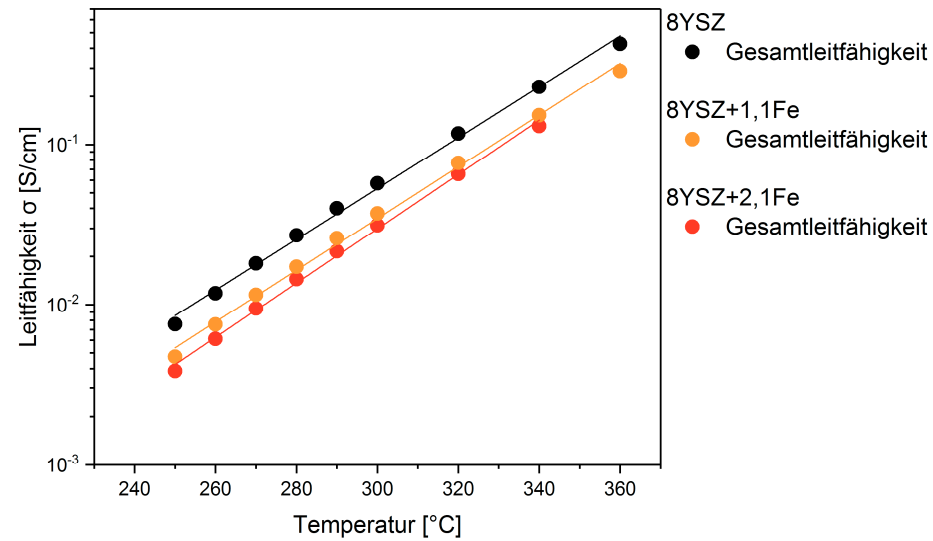


Abbildung 4-9: Gesamtleitfähigkeiten der Proben 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe. Die Gesamtleitfähigkeitswerte wurden aus den zuvor berechneten Volumen- und Korngrenzleitfähigkeiten der unterschiedlichen Proben berechnet.

4.1.8.2 Einfluss der Eisen-Ausscheidungen auf den Polarisationswiderstand

Die Probe 8YSZ+1,1Fe befindet sich mit einer Eisendotierkonzentration von 1,1 mol% an der Eisenlöslichkeitsgrenze im 8YSZ-Gitter [109]. Wie zuvor dargestellt, zeigten die REM-Aufnahmen nach dem Sintern unter Luft keine Fe-O-Fremdphase. Aufgrund dessen wurde nur die Probe 8YSZ+1,1Fe mit reinem 8YSZ für den folgenden Vergleich herangezogen: eine symmetrische NiO/8YSZ-Modellzelle mit einem 8YSZ- und einem 8YSZ+1,1Fe-Elektrolyten. Die Elektrolyten wurden wie in Kapitel 3.2.6.1 beschrieben zur Herstellung symmetrischer Modellzellen aufbereitet, mit der NiO/8YSZ-Paste symmetrisch bedruckt und anschließend bei 1200 °C für 3 Std. unter Luft gesintert. Die Proben wurden anschließend bei 900 °C für 10 Std. unter Ar/H₂ reduziert und in den Impedanzmessstand eingebaut. Das Volumen des Messstandes wurde während der gesamten Versuchsdauer mit Ar/H₂ (0,6 l/min) durchströmt. Nach der Aufheizphase (800 °C; Haltezeit: 10 Std.) wurde die Messung bei 750 °C unter Ar/H₂ durchgeführt. Die Messdaten sind Abbildung 4-9 graphisch dargestellt.

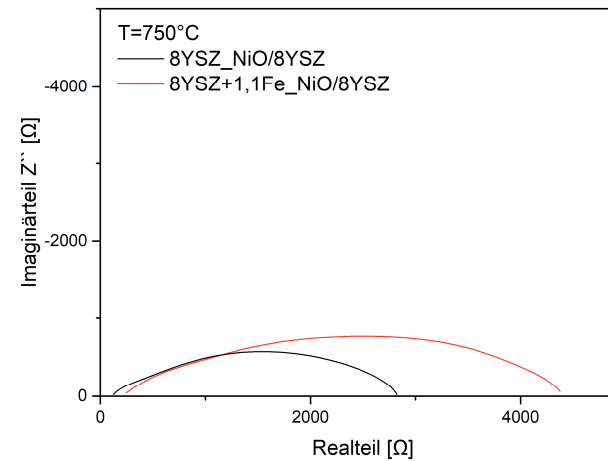


Abbildung 4-10: Impedanz der symmetrischen NiO/8YSZ-Modellzellen mit einem 8YSZ- und 8YSZ+1,1Fe-Elektrolyten.

Aus der Impedanzmessung der symmetrischen Modellzellen geht hervor, dass der Widerstand der Probe mit dem dotiertem 8YSZ+1,1Fe-Elektrolyten mit 4363 Ω wesentlich größer ist als der der undotierten Modellzelle (2821 Ω).

4.2 Kathodenwechselwirkungen

Mit dem Ziel, die Leistung der inert getragenen Festoxidbrennstoffzelle aus dem Ker-SOLife 100-Projekt (ISC-BOSCH) zu steigern, wurden zwölf verschiedene Kathodenmaterialien synthetisiert. Die hergestellten Kathodenmaterialien müssen, aufgrund der Kosinter-Temperatur von 1200 °C, hochtemperaturstabil sein. Die Hochtemperaturstabilität wurde mittels XRD-Messungen an den gesinterten Kathodenmaterialien untersucht (Kapitel 4.2.1). Die Visualisierung der Reaktionstendenz der Kathoden mit Forsterit wurde anschließend mittels SEM und TEM (siehe Kapitel 4.2.2) bestimmt. Zusätzlich wurden EDX-Punkt und Flächenanalysen genutzt, um die Zusammensetzung der sich bildenden Fremdphasen zu analysieren. Zur detaillierteren Bestimmung der Fremdphasen wurden an speziell hergestellten Kathoden-Forsterit-Mischproben XRD-Messungen durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte anhand einer hinterlegten Datenbank bekannter chemischer Verbindungen (siehe Erläuterung XRD; Kapitel 3.3.6).

Um die Vielzahl der Fremdphasen auf einzelne Elemente herunterbrechen zu können, wurden zusätzlich Wechselwirkungsversuche mit Forsterit und singulären Oxiden durchgeführt. EDX-Flächenscans gaben hierbei Aufschluss auf die Reaktivität der einzelnen Elemente mit Forsterit (siehe Unterkapitel 4.2.4). Die Ergebnisse sind nachfolgend exemplarisch an ausgewählten Beispielen dargestellt, die restlichen Kathodenmaterialien und deren detaillierte Analyse befinden sich im Anhang der vorliegenden Arbeit.

Damit eine Aussage über den Einfluss der unterschiedlichen Fremdphasen auf die elektrochemische Aktivität der Kathoden getroffen werden kann, wurden die Kathodenmaterialien mit und ohne Forsterit im Rahmen von Impedanzmessungen untersucht. Basierend auf den Ergebnissen der Impedanzmessungen und des vorgegeben Zeitrahmens der Arbeit wurde nur LSF als Kathodenmaterial für elektrolytgestützte Vollzellen genutzt und dessen Degradationsverhalten unter trockener und mit wasserangereicherter Luft untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.5 dargestellt.

4.2.1 Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien

Beim Herstellungsprozess der Forsterit-ISC wird die gesamte Zelle Temperaturen von 1200 °C ausgesetzt. Diese in Bezug auf die Kathode hohen Sintertemperaturen können sich negativ auf die Phasenstabilität der eingesetzten Kathodenmaterialien auswirken. Zur Überprüfung der Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien wurden an mit 1200 °C 5 Std. wärmebehandelten Kathodenpulverpresslingen (Kapitel 3.2.1.2; Probe: i) kristallographische Untersuchungen hinsichtlich der Phasenstabilität durchgeführt. Exemplarisch ist das Röntgendiffraktogramm des Kathodenmaterials LSCF vor und nach der Wärmebehandlung in Abbildung 4-11 dargestellt.

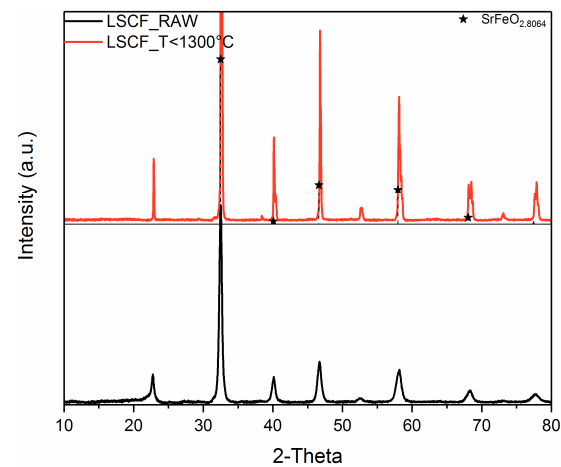


Abbildung 4-11: Röntgendiffraktogramm LSCF vor (schwarz) und nach der Wärmebehandlung (rot). Nach der Wärmebehandlung lässt sich eine (★) Fremdphase ($\text{SrFeO}_{2.8064}$) zuordnen.

Diese Untersuchung wurde an allen zwölf Kathodenmaterialien durchgeführt. War das Kathodenmaterial nach dem Sintern nicht phasenrein, so wurde die sich bildende Fremdphase in Tabelle 4-4 aufgelistet. Die jeweiligen Röntgendiffraktogramme der restlichen Kathodenmaterialien befinden sich in Abbildung A. 1 und Abbildung A. 2.

Tabelle 4-4: Untersuchung der Fremdphasenbildung der reinen Kathodenmaterialien nach der Wärmebehandlung von 1200 °C. Bildet sich eine Fremdphase, so ist diese in der rechten Spalte der Tabelle benannt.

Kathoden		Fremdphasen nach T=1200 °C
Perowskit	Ferrite	LSCF
		PSCF
		LSF
		LCCF
		LSFM_95S1M3
		LSFM_95S2M8
	Titanate	STO
		STF25
		CTF
	LSC	
RP	La4Ni3	
	La3Ni2	

Die XRD-Untersuchungen zeigen, dass LSF, LSMF_95S2M8, STO, STF25, CTF und La_3Ni_2 bei 1200 °C phasenrein sind.

4.2.2 Optische Bestimmung der Reaktivität mit Forsterit

Zur Bestimmung der Reaktivität der Kathodenmaterialien mit dem Trägermaterial Forsterit wurden Querschliffe aus den Kathoden-Forsterit-Wechselwirkungsproben (Herstellung beschrieben in Kapitel 3.2.5.1) präpariert. Die Querschliffproben wurden für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen sowie EDX- und WDX-Messungen genutzt. Detaillierte TEM-Untersuchungen wurden an den Wechselwirkungsproben $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ durchgeführt.

4.2.2.1 Optische Reaktionstendenz der Kathoden mit Forsterit

Die Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen zeigen, dass alle getesteten Kathodenmaterialien mit dem Trägermaterial Forsterit reagieren. Dabei lassen sich die Reaktionen in drei verschiedene Reaktionstendenzen klassifizieren: (A) Fremdphasenbildung im Volumen der Kathode und/oder des Trägermaterials Forsterit, (B) Ansammlung inselförmiger Fremdphasenbildung an der Kathoden-Forsterit-Grenzfläche und Ausbildung von Fremdphasen innerhalb der Kathode, (C) Bildung von geschlossenen Reaktionsschichten und Fremdphasen an der Grenzfläche und in den Volumina der Reaktionspaare. Exemplarisch sind die verschiedenen Reaktionstypen in Abbildung 4-12 dargestellt und die Kathodenmaterialien, die ähnliche Reaktionstendenzen wie die jeweilige Gruppe zeigen, aufgelistet.

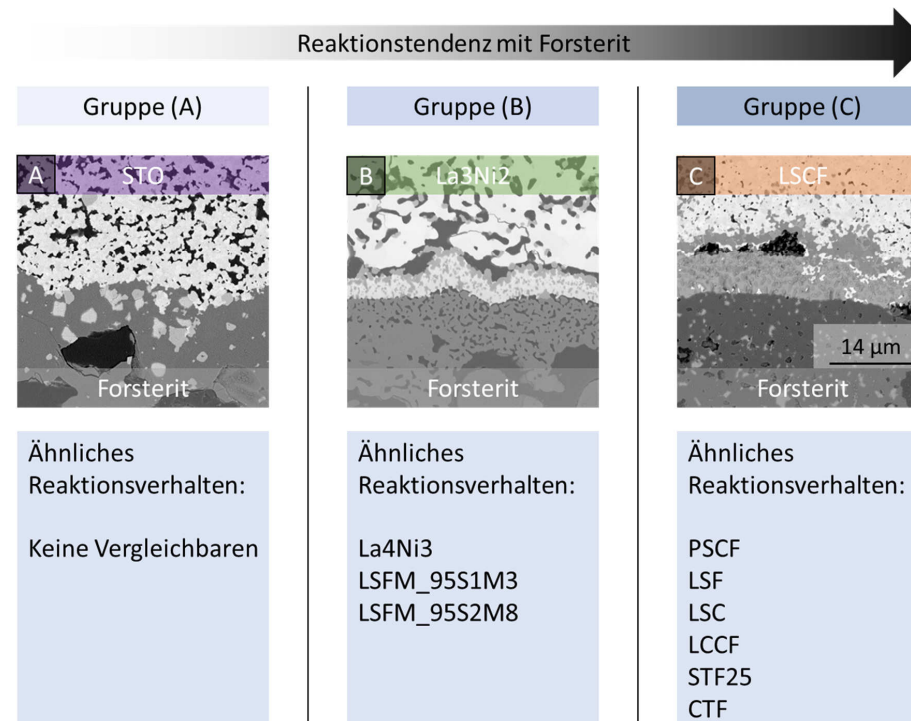


Abbildung 4-12: Klassifizierung der verschiedenen Reaktionstendenzen der Kathodenmaterialien mit dem Trägermaterial Forsterit nach Reaktionsgruppen (A) bis (C).

Im unteren Teil der REM-Aufnahmen der Abbildung 4-12 (A) bis (C) befindet sich das Trägermaterial Forsterit, im oberen Teil das jeweilige zu untersuchende Kathodenmaterial. Die Reaktionstendenz wurde optisch anhand der Anzahl der auftretenden Fremdphasen und Reaktionsschichten sowie deren Dicken klassifiziert. Wie Abbildung 4-12 (A) zeigt, bildet STO während des Kosinterns bei 1200 °C mit Forsterit nur wenige Fremdphasen aus, die sich über das Kathodenmaterial und Trägermaterial verteilen. STO und Forsterit zeigen damit die geringsten Reaktionstendenzen und das stabilste Verhalten. Gruppe (B) hingegen (vgl. Abbildung 4-12 (B)) zeigt eine Ansammlung von Fremdphasen an der Kathoden-Forsterit-Grenzfläche. Zusätzlich treten auch Zweitphasen im Kathodenmaterial auf, jedoch nicht im Trägermaterial Forsterit. Dieses Reaktionsverhalten konnte auch bei folgenden Kathoden-Forsterit-Werkstoffpaarungen beobachtet werden: La₄Ni₃, LSFM_95S1M3 und LSFM_95S2M8. Abbildung 4-12 (C) zeigt die stärkste Reaktion mit Forsterit: LSCF bildet während des Kosinterns mit Forsterit zwei Reaktionsschichten mit einer Dicke von ca. 2 bzw. 7 µm. Fremdphasen befinden sich im Trägermaterial Forsterit und in der Kathode. Gruppe (C) klassifiziert damit die stärkste optische Reaktion mit Forsterit.

Ein fast identisches Reaktionsbild konnte bei folgenden Kathoden-Forsterit-Werkstoffpaarungen beobachtet werden: PSCF, LSF, LCCF, STF25, CTF und LSC. Die durchgeführten Wechselwirkungsversuche geben Aufschluss über die Reaktionstendenzen der einzelnen Kathodenmaterialien und die thermodynamischen stabilen Verbindungen unter den Kosinterbedingungen, jedoch lassen diese Versuche noch keine Aussage über den Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Kathodenmaterialien zu.

4.2.2.2 EDX/WDX-Analyse der Fremdphasen

Zur genaueren Analyse der auftretenden Fremdphasen sowie Reaktionsschichten wurde die EDX- sowie WDX-Analyse genutzt. Hierbei war insbesondere darauf zu achten, das Silizium- und das Strontiumsignal voneinander trennen zu können, da deren Anregungslinien mit 1,740 keV und 1,806 keV sehr nah beieinander liegen. Für eine detaillierte Analyse kam daher der WDX-Detektor zum Einsatz. Nachfolgend wird hier nur genauer auf Ergebnisse für die Werkstoffpaarung LSCF-Forsterit eingegangen, da die Reaktion und die auftretenden Fremdphasen am deutlichsten zu erkennen sind. Das exemplarisch für LSCF-Forsterit dargestellte EDX-Mapping beinhaltet auch ein WDX-Mapping für die Elemente Silizium und Strontium. Da die Ruddlesden-Popper in der Literatur [42] als katalytisch aktiv und thermodynamisch stabil eingeordnet werden wird hier zusätzlich das EDX-Mapping La₃Ni₂-Forsterit dargestellt. Auf die Darstellung der La₃Ni₂-Forsterit Punktanalysen wird an dieser Stelle jedoch verzichtet da in Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 eine detaillierte TEM-Analyse dieser Werkstoffpaarung dargestellt ist. Die restlichen Kathoden-Forsterit EDX-Flächenanalysen sind in im Anhang in Abbildung A. 3 bis Abbildung A. 6 dargestellt.

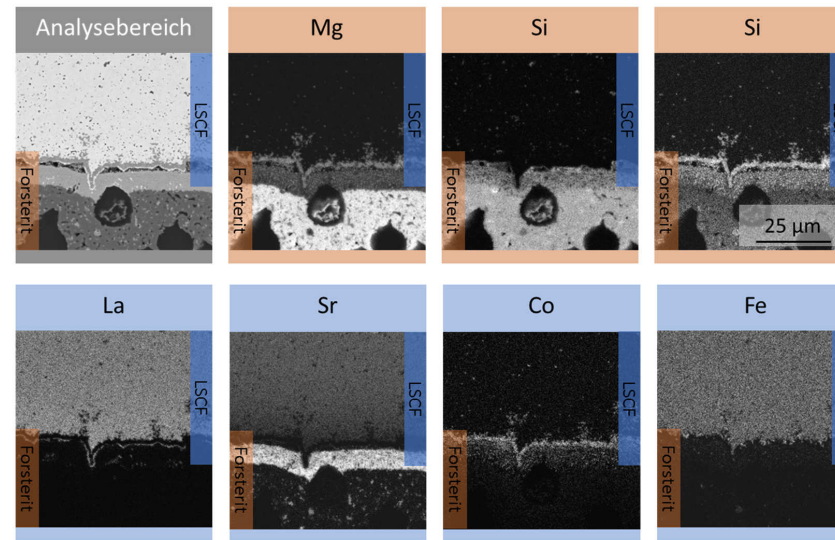


Abbildung 4-13: EDX- bzw. WDX-Flächenscan der Werkstoffpaarung LSCF-Forsterit. Für die Elemente Sr und Si wurde die WDX-Analyse genutzt. Im oberen Teil des Bildes sind die Elemente vom Trägermaterial Forsterit aufgelistet: Mg, Si und Zn (der Ca-Anteil ist sehr gering und daher hier vernachlässigt). Im unteren Teil des Bildes sind die Kathodenelemente aufgelistete: La, Sr, Co und Fe.

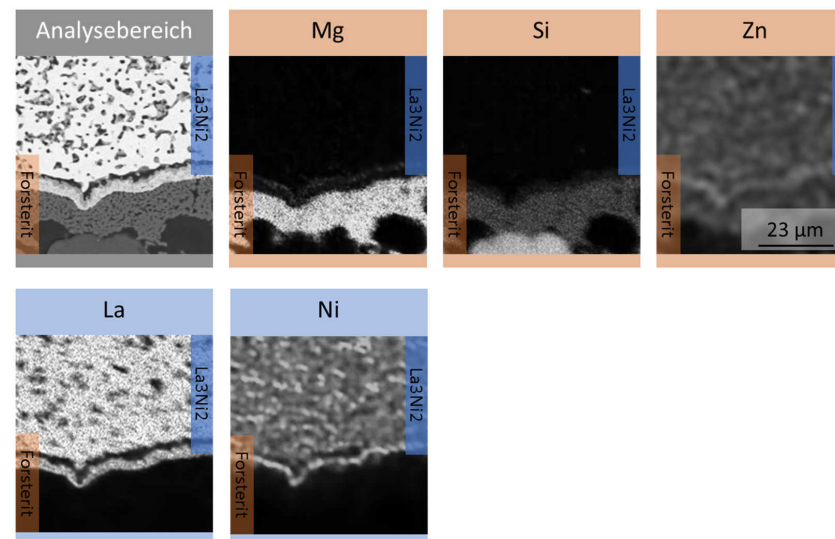


Abbildung 4-14: EDX-Flächenscan der Werkstoffpaarung La₃Ni₂-Forsterit. Im oberen Teil des Bildes sind die Elemente vom Trägermaterial Forsterit aufgelistet: Mg, Si und Zn (der Ca-Anteil ist sehr gering und daher hier vernachlässigt). Im unteren Teil des Bildes sind die Kathodenelemente aufgelistete: La und Ni.

Zur Bestimmung der einzelnen Fremdphasen wurden zusätzlich EDX-Punktanalysen durchgeführt. Zur Trennung des Si- und Sr-Signales wurden die Punktanalysen mit Rechenoption „Peak-Entfaltung“ nachbearbeitet. Abbildung 4-15 fasst die Ergebnisse der Analyse für die Werkstoffpaarung LSCF-Forsterit zusammen.

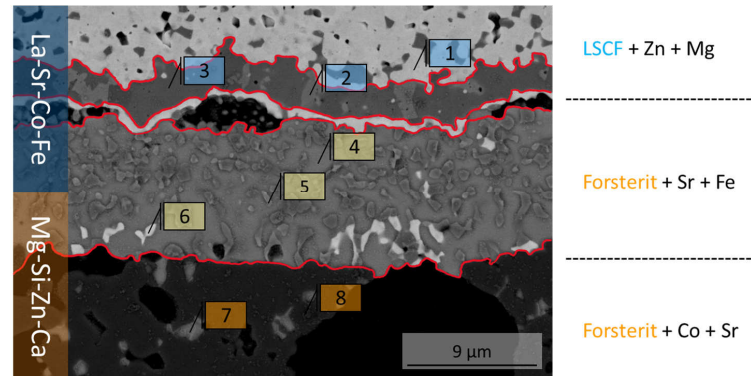


Abbildung 4-15: EDX-Punktanalysen der Probe LSCF-Forsterit. Acht verschiedene Fremdphasen treten nach dem Sintern bei 1200 °C auf.

Mittels EDX-Punktanalyse konnten acht verschiedene Fremdphasen identifiziert werden. Die 2 µm-Reaktionsschicht (rot umrandet) im oberen Kathodenteil besteht dabei hauptsächlich aus LSCF mit Anreicherungen an Zn und Mg. Die 7 µm dicke Reaktionsschicht (orange umrandet) weist hauptsächlich Forsterit mit einem großen Anteil an Sr und vereinzelt auch Fe auf. Die Reliefstruktur der dicken Reaktionsschicht lässt sich auf unterschiedliche Härten der Phasen 4 und 5 zurückführen. Im unteren Teil des Bildes, dem Trägermaterial Forsterit, finden sich an Kobalt und Strontium reiche Fremdphasen. Zusammenfassend lässt sich beobachten, dass alle Proben eine gewisse Interdiffusion der Elemente zeigen: Die Kathodenelemente diffundieren in Richtung des Trägermaterials und umgekehrt diffundieren die Elemente des Trägermaterials in Richtung der Kathode.

4.2.2.3 TEM-Analyse der Fremdphasen

Aufgrund der geringen Reaktionstendenz der Ruddlesden-Popper-Kathodenmaterialien (siehe Schliffbilder und SEM-Analysen der Ruddlesden-Popper-Kathodenmaterialien; Kapitel 4.2.2.1; und die EDX-Flächenanalyse Abbildung 4-14) wurden diese für die hochauflösende TEM-Analyse ausgewählt.

Die Stöchiometrien $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ zeigen hierbei ein identisches Reaktionsbild, weshalb nachfolgend nur die Analyse an der Werkstoffpaarung $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ -Forsterit dargestellt ist.

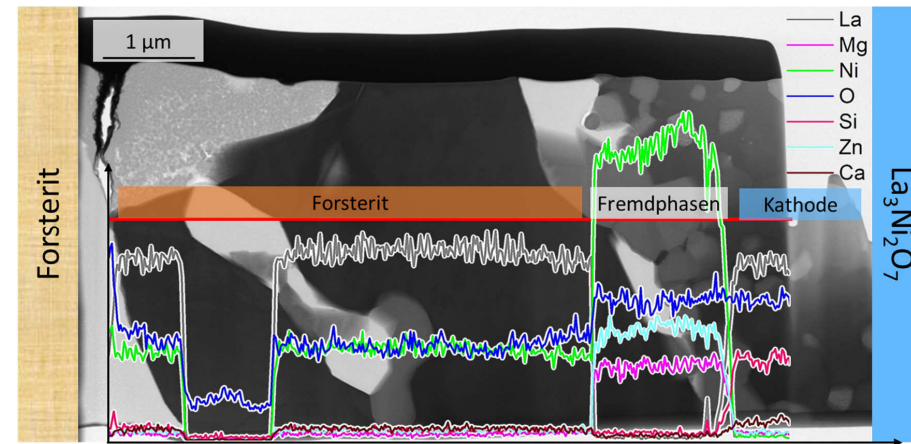


Abbildung 4-16: Linienanalyse (entlang der roten Linie) der Probe $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ und Forsterit (Hellfeld-Aufnahme → Poren sind weiß). Hohe Konzentrationen eines Elementes sind durch hohe „y-Werte“ dargestellt.

Die Linienanalyse der Probe $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ -Forsterit erstreckt sich über das Trägermaterial Forsterit, die Interdiffusionszone und die Kathode $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Die Analyse zeigt, dass die Lanthan-Konzentration in allen drei Bereichen gleich ist. Die Nickelkonzentration hingegen nimmt mit Entfernung zur Kathode ab. Die trägerseitigen Elemente Zn und Mg sind im Bereich der Fremddphasen angereichert, während Si und Ca im Kathodenbereich angereichert sind. Nach dem Sintern diffundieren Si und Ca in das Kathodenmaterial $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Die sich bildenden Fremddphasen sind reich an Ni, Zn und Mg. Die Kathode $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ zeigt eine Nickelverarmung während sich im Trägermaterial eine gleichmäßige Nickelkonzentration einstellt. Um im Detail die einzelnen Fremddphasen aufzulösen, wurden zusätzlich an der $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ -Forsterit-TEM-Lamelle Punktanalysen durchgeführt. Die Analysen (Abbildung 4-17) zeigen, dass sich nach dem Sintern insgesamt nur vier verschiedene Fremddphasen bilden.

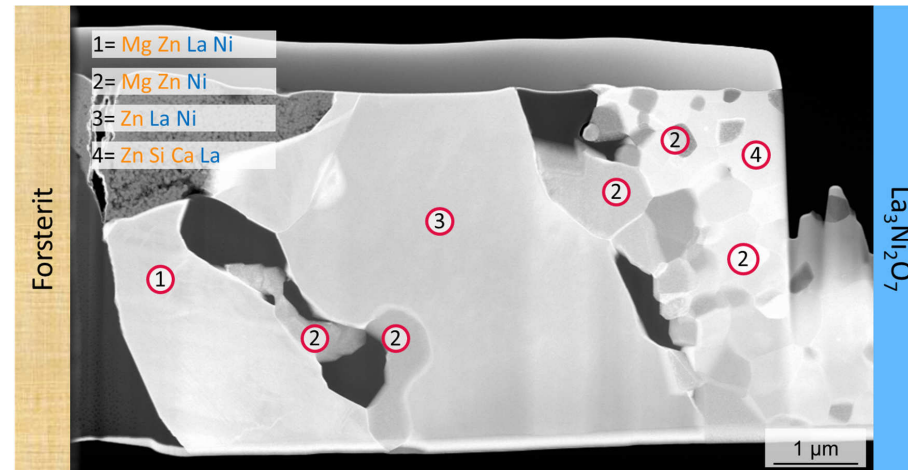


Abbildung 4-17: Punktanalysen der TEM-Lamelle La₃Ni₂O₇-Forsterit (Dunkelfeld Aufnahme → Poren sind schwarz). Die vier Fremdphasen und deren Zusammensetzung sind im oberen linken Teil des Bildes aufgelistet.

Bei Abbildung 4-17 und Abbildung 4-16 handelt es sich um exakt die gleiche TEM-Lamelle. Die vier Fremdphasen im Bereich des Trägermaterials, der Fremdphasen und der Kathoden, die sich nach dem Sintern bilden, beinhalten alle Zn. Prinzipiell lässt sich der gleiche Diffusionstrend der Elemente wie aus Abbildung 4-16 ablesen: La₃Ni₂O₇ verarmt an Nickel und zeigt neben La eine Anreicherung von Zn, Si und Ca (Phase 4). Weiterhin ist Mg stark an der Bildung der Fremdphasen (Phase 2) beteiligt. Im restlichen Trägermaterial zeigen sich konstante La- und Ni-Konzentrationen neben den Forsterit-Elementen (Phase 1 und 3).

4.2.3 Kristallographische Untersuchung der Fremdphasen

Die REM-Querschliff-Aufnahmen der Kathoden-Forsterit-Proben zeigen die Bildung unterschiedlichster Fremdphasen. Um die Fremdphasen zu quantifizieren, wurden an Kathoden-Forsterit-Misch-Pulver-Presslingen (Kapitel 3.2.1.2; Probe iii) XRD-Messungen durchgeführt. Die sich bildenden Fremdphasen nach dem Kosintern (1200 °C) sind in Tabelle 4-5 aufgelistet.

Tabelle 4-5: XRD-Analysen der unterschiedlichen Kathoden-Forsterit-Misch-Wechselwirkungsproben. Bilden sich nach dem Kosintern Fremdphasen, so sind diese in der rechten Spalte aufgelistet.

Kathoden			Fremdphasenbildung der Kathoden-Forsterit-Mischpresslinge (T=1200 °C)			
Perowskit	Ferrite	LSCF	Sr ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	Sr ₂ La ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂	Fe _{1.71} Mg _{1.43} O ₄	
		PSCF	Sr ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	Sr ₂ Pr ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂	Fe _{1.71} Mg _{1.43} O ₄	
		LSF	Sr ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	SiO ₂	Ca ₂ SiO ₄	ZnFe ₂ O ₄
		LCCF	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	CaLa ₄ (SiO ₄) ₃ O		
		LSFM_95S1M3	Fe ₃ O ₄	La _{9.33} (Si ₆ O ₂₆)		
		LSFM_95S2M8	La ₂ O ₃	La _{0.7} Sr _{0.3} FeO ₃		
	Titanate	STO				
		STF25	Sr ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	Fe ₂ MgO ₄		
		CTF	CaMgSiO ₄	Fe ₂ MgO ₄		
		LSC	Sr ₂ Si	SrSi ₂	Co _{1.76} Zn _{13.24}	
RP	La4Ni3	La ₉ Mg _{0.5} Si ₆ O ₂₆	La ₂ NiO _{4.003}			
	La3Ni2	La ₉ Mg _{0.5} Si ₆ O ₂₆				

Die Ergebnisse stellen die starke Reaktivität von Sr, Si und Zn dar: Fast alle der sich bildenden Fremdphasen beinhalten Sr, Si und/oder Zn. LSCF und PSCF sind anhand ihrer optischen Reaktivität der gleichen Reaktionsgruppe (C) zugeordnet. Diese Zuordnung wird mit den XRD-Messungen bestätigt: PSCF und LSCF bilden exakt die gleichen Fremdphasen nach dem Kosintern mit Forsterit. Lediglich das A-Platz-Element variiert, da PSCF im Gegensatz zu LSCF kein Lanthan beinhaltet. Des Weiteren zeigen auch die anderen C-Gruppen-Kathodenmaterialien bei der Röntgendiffraktometrie ähnliche Fremdphasen: $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ tritt auch bei LSF-Forsterit und STF25-Forsterit auf. Ähnliche Verbindungen finden sich für LCCF-Forsterit und CTF-Forsterit, mit dem Unterschied, dass Ca statt Sr als A-Platz-Element mit Si und Mg aus dem Trägermaterial Forsterit in Wechselwirkung tritt. LSC-Forsterit hingegen unterstreicht die schon zu Beginn benannte starke Reaktivität von Sr und Si durch die Ausbildung von zwei Si-Sr-Fremdphasen.

Die Kathodenmaterialien, klassifiziert als Reaktivitätsgruppe „B“, zeigen mit ein bis zwei Fremdphasen nach dem Kosintern (vgl. Tabelle 4-5) eine abnehmende Reaktionstendenz mit Forsterit im Gegensatz zu den Kathoden-Forsterit-Wechselwirkungspaaren der C-Gruppe. Gleiches konnte auch in den REM-Querschliffbildern (Abbildung 4-12) beobachtet werden.

Anders als die Kathoden-Forsterit-Wechselwirkungspaare der C-Gruppe zeigen die B-Gruppen Kathoden-Forsterit Materialpaarungen keine Phasen, in denen gleichzeitig Sr, Si und/oder Zn auftritt. Die geringere Reaktionstendenz mit Forsterit der zwei LSFM-Stöchiometrien und der untersuchten Ruddlesden-Popper-Strukturen mit $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ und $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ wurde auch mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt.

STO-Forsterit, Reaktionsgruppe (A), zeigt im Rahmen der XRD-Untersuchung keine Fremdphase. Bei dem REM-Querschliff (Abbildung 4-12 (A)) ließen sich jedoch optisch vereinzelte Fremdphasen im Kathodenmaterial beobachten. Das Nichtauftreten dieser Fremdphasen in den XRD-Messungen lässt sich auf das Detektionslimit des XRD-Geräts zurückführen: Je nach Probenpräparation muss die zu untersuchende Phase mit mehr als 1-5 Gew% vorliegen, damit diese detektiert werden kann.

4.2.4 Abstrahierung der Wechselwirkungsversuche

Um die Vielzahl der Fremdphasen durch die komplexen Wechselwirkungsversuche (zwei bis vier kathodenseitige Elemente; vier trägerseitige Hauptelemente) auf einzelne Kathodenelemente herunterbrechen zu können, wurden Einzeloxid-Versuche durchgeführt. Doppelschichtige Tabletten (Kapitel 3.2.1.3 Proben (ii)) wurden genutzt, um folgende Einzeloxid-Forsterit-Werkstoffpaarungen zu untersuchen: La_2O_3 , Co_3O_4 , SrO , Pr_6O_{11} , Fe_2O_3 , CaO , Mn_3O_4 und NiO (als Basisoxide der jeweiligen Perowskite bzw. Ruddlesden-Popper). Die doppelschichtigen Tabletten wurden nach dem Sintern bei 1200 °C wie in Kapitel 3.2.5 bzw. 3.3.7 zur Rasterelektronenmikroskopie vorbereitet. Die Proben wurden anschließend per EDX-Flächenscans analysiert. Dabei konnte sehr gut die Reaktivität der einzelnen Oxide mit Forsterit visualisiert werden. Abbildung 4-18 stellt exemplarisch die Ergebnisse der Doppelschichtprobe Fe_2O_3 -Forsterit dar. Die EDX-Flächenanalysen der restlichen Einzeloxid-Forsterit Werkstoffpaarungen sind im Anhang unter Abbildung A. 7 und Abbildung A. 8 dargestellt.

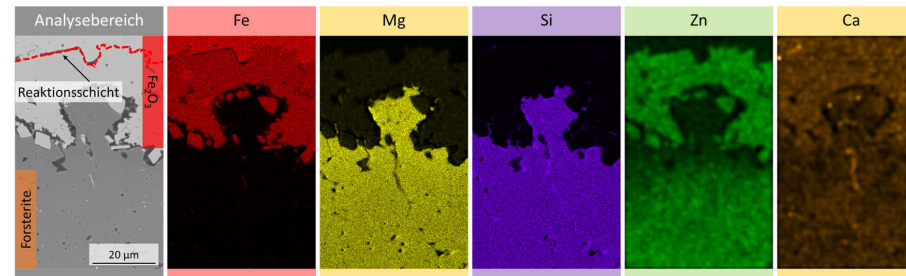


Abbildung 4-18: EDX-Flächenscan der Doppelschichtprobe Fe_2O_3 -Forsterit. Zwei Reaktionsschichten sind sichtbar. Die Reaktionsschichten (abgetrennt im Analysebereich durch eine rot gestrichelte Linie) variieren in ihrer Elementzusammensetzung (Mg- und Zn-Konzentration).

Der in Abbildung 4-18 dargestellte EDX-Flächenscan der Doppelschichtprobe Fe_2O_3 -Forsterit zeigt zwei Reaktionsschichten. Die trägernähe Reaktionsschicht beinhaltet Fe, Zn und Ca. Die oxidseitige Reaktionsschicht ist reich an Fe, Mg, Zn und Ca. Dabei verhält sich Fe_2O_3 -Forsterit ähnlich wie die zuvor dargestellte LSCF-Forsterit-Wechselwirkungsprobe (vgl. Abbildung 4-13). Die Reaktionsschichten beider Proben beinhalten den Großteil an Zn und Ca. Auch alle anderen getesteten Einzeloxid-Forsterit-Doppelschicht-Tabletten-Werkstoffpaarungen zeigen eine Diffusion der einzelnen Elemente untereinander. Dabei ist Zn und Ca die am stärksten diffundierende Spezies – genau wie bei den untersuchten Forsterit-Kathoden-Wechselwirkungsproben. Im Gegensatz dazu, zeigen die Einzeloxide La_2O_3 , Pr_6O_{11} und NiO kaum bzw. keine Reaktionstendenzen mit dem Trägermaterial Forsterit. Zur Validierung der optischen Wechselwirkungsergebnisse der Einzeloxid-Forsterit doppelschichtigen Tabletten wurden an Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten (Kapitel 3.2.1.3; Probe: iii) nach dem Sintern XRD-Messungen für alle Einzeloxid-Forsterit-Paarungen (La_2O_3 , Co_3O_4 , SrO , Pr_6O_{11} , Fe_2O_3 , CaO , Mn_3O_4 und NiO) durchgeführt. Exemplarisch sind die Röntgendiffraktogramme für Fe_2O_3 -Forsterit (reaktiv) und NiO -Forsterit (nicht reaktiv) dargestellt. Die restlichen XRD-Analysen der Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten sind im Anhang in Abbildung A. 9 dargestellt.

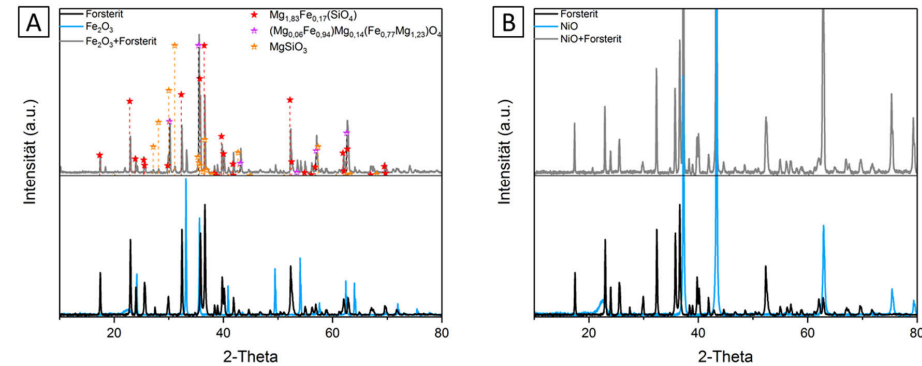


Abbildung 4-19: Röntgendiffraktogramme der Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten für die Oxide (A) Fe₂O₃ und (B) NiO. Im unteren Teil der Graphen sind in Blau und Schwarz die Röntgendiffraktogramme der Edukte aufgelistet, im oberen Teil der Graphen sind in Grau die wärmebehandelten Mischungen dargestellt. Entstehen Fremdphasen, sind diese ab Intensitäten größer als 10 % mit (*) gekennzeichnet.

Abbildung 4-19 zeigt die sich bildenden Fremdphasen für die Mischtabletten Fe₂O₃-Forsterit und NiO-Forsterit nach dem Kosintern bei 1200 °C. Bei der Gegenüberstellung wird deutlich, dass NiO keinerlei Reaktion mit Forsterit zeigt. Tabelle 4-6 listet die sich bildenden Fremdphasen der jeweiligen Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten nach dem Sintern auf.

Tabelle 4-6: XRD-Analyse der Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten. Treten Fremdphasen nach dem Kosintern (1200 °C) auf, so sind diese in der rechten Spalte der Tabelle aufgelistet.

Oxid	Fremdphasenbildung der Oxid-Forsterit-Mischpresslinge (T=1200 °C)		
SrO	Sr ₂ SiO ₄	Sr ₃ MgSi ₂ O ₈	Sr ₃ O(SiO ₄)
Mn ₃ O ₄	Ca ₃ (SiO ₃) ₃	MgMnSi ₂ O ₆	Mn ₁₁ Si ₁₉
Co ₃ O ₄	(Co _{0.175} Mg _{0.825}) ₂ (SiO ₄)	MgO	
CaO	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	MgO
Pr ₆ O ₁₁	O ₉ Pr ₅		
La ₂ O ₃	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	Mg ₂ SiO ₄

Die sich bildenden Fremdphasen der Einzeloxide mit Forsterit (Tabelle 4-6) beinhalten immer Mg und/oder Si. Als nicht reaktiv können die Einzeloxide La₂O₃, Pr₆O₁₁ und NiO eingeordnet werden. La₂O₃ zeigt zwar nach dem Sintern mit Forsterit drei verschiedene Fremdphasen: Ca₂SiO₄; Ca₂Mg(Si₂O₇) und Mg₂SiO₄, jedoch beinhaltet keine dieser Fremdphasen Lanthan.

Die Ergebnisse der Einzeloxidmessungen bestätigen somit die zuvor durchgeführten komplexen Kathoden-Forsterit-Analysen (Kapitel 4.2.2): Lanthan, Praseodym und Nickel zeigen keine Tendenzen mit Forsterit zu reagieren.

Im Gegensatz dazu kann SrO als reaktivstes Einzeloxid klassifiziert werden. Die sich bildenden Reaktionsphasen zeigen ähnliche Zusammensetzungen wie die C-Gruppen-Kathodenmaterialien aus den vorhergegangenen Wechselwirkungsversuchen (vgl. Kapitel 4.2.2 und 4.2.3).

4.2.5 Elektrochemische Messungen

Die unterschiedlichen Fremdphasen, die während des Kosinterns (1200 °C) entstehen, wurden zuvor mittels XRD, REM, EDX, WDX und TEM optisch sowie kristallographisch untersucht. Damit eine Aussage getroffen werden kann, wie stark der Einfluss auf die elektrochemische Aktivität der Kathodenmaterialien durch das Kosintern und die damit einhergehende Interdiffusion der verschiedenen Elemente (und Fremdphasenbildung) ist, wurden an symmetrischen Modellzellen (vgl. Kapitel 3.2.6.2) die Kathodenmaterialien mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht untersucht. Auf Basis der zugrundeliegenden Impedanzmessungen und dem Zeitrahmen der Arbeit wurde nur LSF als Kathodenmaterial für ESC-Vollzellen ausgewählt. Bei den Zelltests sollten die tatsächliche Zelleistung und der Einfluss von H₂O auf die Zelleistung untersucht werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Impedanzmessungen und Zellmessungen dargestellt.

4.2.5.1 Symmetrische Zellen

Mittels Impedanzspektroskopie (Kapitel 3.3.8.1) wurden die symmetrischen Halbzellen ohne (pure) und mit (mixed) Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht analysiert (Zellaufbau siehe Kapitel 3.2.6.2). Zur Gegenüberstellung der Kathodenmaterialien wurde nur der jeweilige Polarisationswiderstand betrachtet. Das in Abbildung 4-20 logarithmisch dargestellte Säulendiagramm aller Kathodenmaterialien und des Standard-Kathodenmaterials LSM/8YSZ der ISC-BOSCH (mit und ohne mikrostrukturelle Änderungen) zeigt die gemessenen Polarisationswiderstände bezogen auf die Zellfläche ($R_{\text{pol,fläche}}$). Im Anhang der Arbeit (Abbildung A. 10 bis Abbildung A. 12) sind alle Impedanz Spektren der unterschiedlichen Kathoden Modellzellvariationen aufgelistet

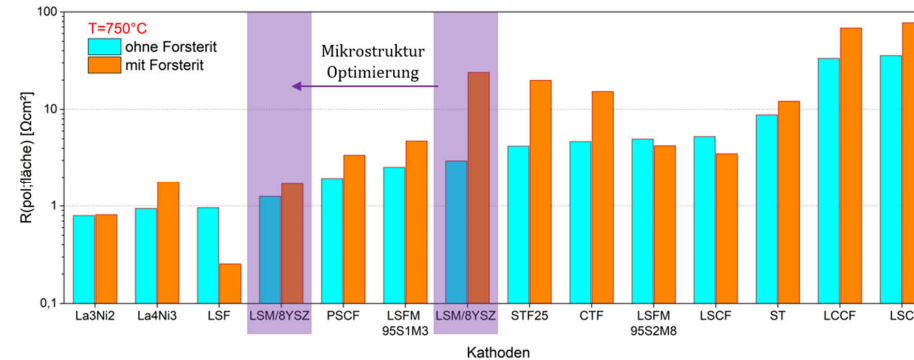


Abbildung 4-20: Polarisationswiderstände aller getesteten Kathodenmaterialien mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht.

Durch Anpassen der Mikrostruktur auf das Kosintern der symmetrischen Halbzellen konnte der $R_{(pol;fläche)}$ für das Standard-Kathodenmaterial LSM/8YSZ des „mixed“ Zellaufbaues von ursprünglich $23,96 \Omega\text{cm}^2$ auf $1,71 \Omega\text{cm}^2$ und für den Zellaufbau „pure“ von $2,96 \Omega\text{cm}^2$ auf $1,26 \Omega\text{cm}^2$ gesenkt werden. Damit konnte der $R_{(pol;fläche)}$ von LSM/8YSZ durch die mikrostrukturellen Anpassungen um den Faktor 14 bzw. 2,3 gesenkt werden. Die geringsten $R_{(pol;fläche)}$ -Messwerte erzielten, unabhängig davon, ob die Zellen ohne oder mit Forsterit im LSM-Stromsammel vermessen wurden, die Kathodenmaterialien LSF, La4Ni3 und La3Ni2. Die „mixed“ und „pure“ $R_{(pol;fläche)}$ -Werte der Kathoden LSF, La4Ni3 und La3Ni2 betragen 0,25/0,96; 1,79/0,94 und 0,81/0,8 Ωcm^2 . LSF, LSMF_95S2M8 und LSCF zeigen im Vergleich der Zellvarianten „pure“ und „mixed“ für „mixed“ eine Verringerung des Polarisationswiderstandes. LSC zeigt mit die höchsten gemessenen $R_{(pol;fläche)}$ -Werte: $77,43 \Omega\text{cm}^2$ „mixed“ und $35,6 \Omega\text{cm}^2$ „pure“.

Die in Abbildung 4-20 gezeigten Kathodenmaterialien wurden im Gegensatz zu LSM/8YSZ nicht hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und Kosinterbarkeit optimiert. Es ist anzunehmen, dass durch Mikrostrukturoptimierungen noch geringere $R_{(pol;fläche)}$ -Werte erzielt werden können.

4.2.5.2 Zelltests an elektrolytgestützten LSF-Vollzellen

Aus den durchgeführten Impedanzmessungen geht hervor, dass die Kathodenmaterialien La3Ni2O7; La4Ni3O10 und LSF die niedrigsten Polarisationswiderstände aufweisen. Von diesen drei Kathodenmaterialien zeigt wiederum LSF mit Abstand den geringsten Polarisationswiderstand für die Probe mit dem Forsterit-gemischten LSM-Stromsammel. Aufgrund dessen wurde LSF als Kathodenmaterial für Einzelzellmessungen ausgewählt. Die ESC-Substrate von Kerafol wurden mit dem Kathodenmaterial LSF und dem LSM-

Stromsammler (wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben) bedruckt. Zwei Zelltypen wurden untersucht: ohne und mit 20 Gew% Forsterit im LSM-Stromsammler.

Die so hergestellten Einzelzellen LSF_ESC_Pure und LSF_ESC_Mixed wurden im Wechsel unter trockener Luft und befeuchteter Luft bei einer konstanten Stromdichte von 125 mA/cm^2 vermessen, während der Verlauf der Spannung aufgezeichnet wurde. Der genaue Aufbau ist in Kapitel 3.3.8.2 beschrieben. Abbildung 4-21 (A) und (B) zeigen die Ergebnisse beider Zellvariationen.

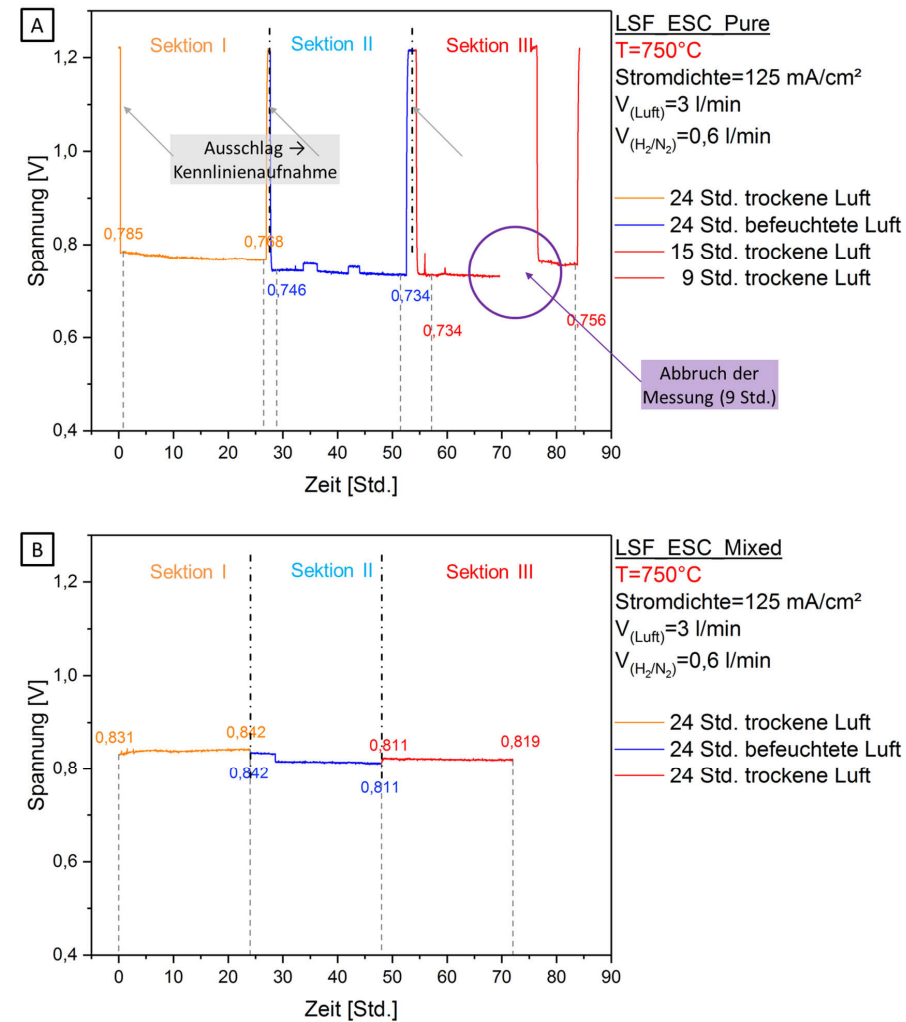


Abbildung 4-21: ESC-Zellmessung der Zellvariation (A) LSF_ESC_Pure und (B) LSF_ESC_Mixed. Die Messungen wurden bei 750°C , $V_{(\text{Luft})}=3 \text{ l/min}$, $V_{(\text{H}_2/\text{N}_2)}=0,6 \text{ l/min}$ und einer Stromdichte von 125 mA/cm^2 durchgeführt.

Sektion I beschreibt die erste Messung unter trockener Luft. In Sektion II wurde die Luftzufuhr zur Befeuchtung durch eine auf 60 °C beheizte Waschflasche geleitet, in Sektion III wurde die Luftzufuhr wieder auf trockene Luft umgeschaltet. Die Zellmessungen Abbildung 4-21 (A) und (B) wurden nacheinander durchgeführt. Während bei der Zellmessung LSF_ESC_Pure zwischen den einzelnen Sektionen jeweils eine Kennlinie aufgenommen wurde (mit grauen Pfeilen markiert), wurde bei der Zellmessung LSF_ESC_Mixed darauf verzichtet. Die Ausschläge und die etwas längere Zelltestdauer der Probe LSF_ESC_Pure als die angestrebten 72 Std. lassen sich auf diese Zwischenmessungen zurückführen. Zusätzlich zeigt Abbildung 4-21 (A) in Sektion III einen Abbruch der Messung (lila markiert). Der Versuch wurde aufgrund einer Fehlfunktion abgebrochen. Während dieses Abbruchs (9 Std.) sank die Zelltemperatur von 750 °C auf 600 °C. Des Weiteren wurde die Zelle während dieser Zeit mit trockener Druckluft kathodenseitig gespült. Die Zellmessung LSF_ESC_Mixed konnte ohne Fehlfunktionen durchgeführt werden. Beim Vergleich der absoluten Spannungswerte sind die leicht abweichenden Testbedingungen zu berücksichtigen.

Beide Messungen zeigen in Sektion II (befeuchtete Luft) ein Abfallen der Spannung und in Sektion III (umschalten auf trockene Luft) einen Wiederanstieg der Spannung. Der Anstieg der Spannung von 734 mV auf 756 mV (Messung LSF_ESC_Pure) und von 811 mV auf 819 mV (Messung LSF_ESC_Mixed) entspricht jedoch nicht den ursprünglichen Start-Spannungswerten von 785 mV bzw. 831 mV. Die auftretende Zelldegradation kann folglich in einen irreversiblen und reversiblen Degradationsanteil unterteilt werden. Tabelle 4-7 listet die Spannungswerte der jeweiligen Zellen und Sektionen nochmals auf und gibt die Gesamtdegradation an.

Tabelle 4-7: Spannungswerte der LSF_ESC_Pure- und LSF_ESC_Mixed-Zelltests.

	LSF_ESC_Pure			LSF_ESC_Mixed		
	Beginn [mV]	Ende [mV]	%	Beginn [mV]	Ende [mV]	%
Sektion I	785	768	-2,2	831	842	+1,3
Sektion II	746	734	-1,6	842	811	-3,7
Sektion III	734	756	+2,9	811	819	+1,0
Insgesamt	785	756	-3,7	831	819	-1,4

Die Zellmessungen spiegeln den angedeuteten Trend der Impedanzmessungen wider: Niedrige Polarisationswiderstände (wie sie für LSF_Mixed mit $0,25 \Omega\text{cm}^2$ im Vergleich zu LSF_Pure mit $0,96 \Omega\text{cm}^2$ gemessen wurden) führen zu besseren Zelleistungen (831 mV LSF_ESC_Mixed vs. 785 mV LSF_ESC_Pure).

4.2.5.3 Optische mikrostrukturelle Analysen der Modellzellen

Zur genaueren Untersuchung der gemessenen $R_{(\text{pol};\text{fläche})}$ -Werte aus den Impedanzmessungen der symmetrischen Halbzellen mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht wurden die symmetrischen Zellen zu Post-Test-Analysen aufbereitet. Hierbei wurde der Querschnitt der symmetrischen Zellen mittels REM und EDX untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Untersuchungen aufgelistet. Insbesondere werden die symmetrischen Zellen mit LSF (niedrigste $R_{(\text{pol};\text{fläche})}$ -Werte) und LSC (höchsten $R_{(\text{pol};\text{fläche})}$ -Werte) verglichen.

Einfluss des Kosinterns auf die Kathodenmikrostruktur

Unterschiedliche Kathodenmaterialien zeigen unterschiedliche Sinteraktivitäten. Mit einer Bildanalyse der Poren-/Material-Verteilung der symmetrischen Halbzellen soll die Sinteraktivität quantitativ anhand der Dichte der Kathoden dargestellt werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 4-22 die REM-Aufnahmen der Zellen LSF und LSC mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht.

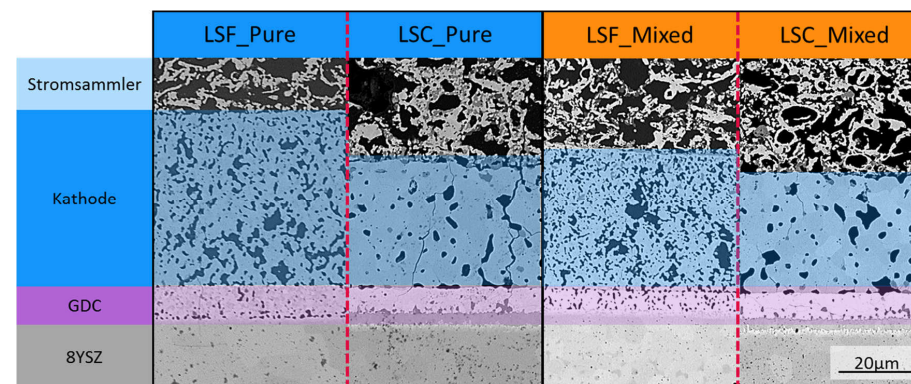


Abbildung 4-22: Querschliff der zwei symmetrischen Modellzellen mit LSF und LSC als Kathode mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht.

Optisch lässt sich direkt erkennen, dass, unabhängig von der LSM-Stromsammlervariation, LSF weniger stark verdichtet als LSC (blau hinterlegte Kathodenschicht in Abbildung 4-22). Die exakten Werte aus der Porenanalyse sind in Tabelle 4-8 aufgelistet.

Tabelle 4-8: Poren-/Volumenanalyse der symmetrischen Halbzellen mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht. Die angegebenen Werte basieren jeweils auf zehn Bildanalyse-Messungen (Image J) und stellen den gerundeten Durchschnittswert dar.

	Ohne Forsterit (Pure) <i>Porosität [%]</i>	Mit Forsterit (Mixed) <i>Porosität [%]</i>
La3Ni2	32	28
La4Ni3	33	27
LSF	24	23
PSCF	5	5
LSFM_95S1M3	31	31
STF25	25	39
CTF	23	21
LSFM_95S2M8	33	28
LSCF	17	15
STO	28	28
LCCF	0,1	2
LSC	12	15

Tabelle 4-8 listet die Kathodenmaterialien nach den gemessenen Polarisationswiderständen auf, beginnend mit dem geringsten (La3Ni2). Dabei sind die Kathodenmaterialien mit der niedrigsten Porosität lila hinterlegt. Auffällig ist, dass die geringsten Porositäten immer Co-haltigen Kathodenmaterialien zugeordnet werden können.

Einfluss des Kathodenmaterials auf die GDC-Mikrostruktur

Ähnlich wie die unterschiedlichen Porositäten der Kathodenmaterialien konnten auch Abweichungen in den Porositäten der GDC-Barriere-Schicht, in Abhängigkeit des eingesetzten Kathodenwerkstoffes, festgestellt werden. Abbildung 4-23 fasst die Ergebnisse zusammen.

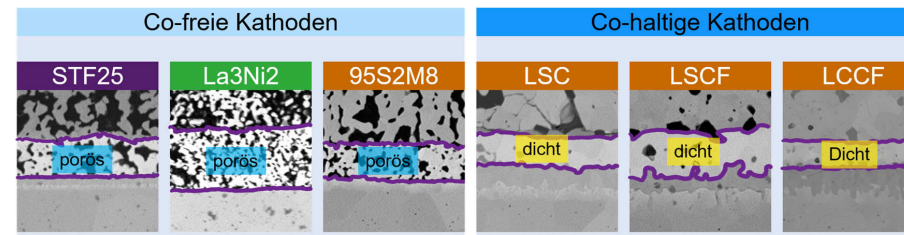


Abbildung 4-23: Vergleich der GDC-Barriere-Schicht unterschiedlicher symmetrischer Modellzellen in Abhängigkeit des eingesetzten Kathodenmaterials. Die GDC-Barriere-Schicht ist lila umrandet.

Aus Abbildung 4-23 geht hervor, dass in Abhängigkeit der gesinterten Kathodenmaterialien eine dichte GDC-Barriere-Schicht beobachtet werden konnte. Bei folgenden Zellvariationen, unabhängig vom eingesetzten Stromsammeler, konnte eine dichte GDC-Schicht beobachtet werden: PSCF, LSCF, LCCF, LSC.

Bildung einer Fremdphase zwischen GDC/8YSZ

Bei der genauen Betrachtung der GDC-Barriere-Schicht konnte bei manchen Kathodenmaterial-Variationen eine Fremdphasenbildung zwischen der GDC-Barriere-Schicht und dem 8YSZ-Elektrolyten beobachtet werden. Diese Fremdphase konnte bei folgenden symmetrischen Zellen nicht festgestellt werden: La₃Ni₂, La₄Ni₃, LSCF_95S1M3, CTF, LSCF_95S2M8 und STO. Bei den anderen Kathodenmaterialien (LSF, PSCF, STF25, LSCF, LCCF und LSC) lassen sich unterschiedliche Anteile der Fremdphase feststellen. Abbildung 4-24 zeigt die symmetrischen Modellzellen, bei denen sich die Fremdphase zwischen der GDC-Barriere-Schicht und dem 8YSZ-Elektrolyten ausbildet.

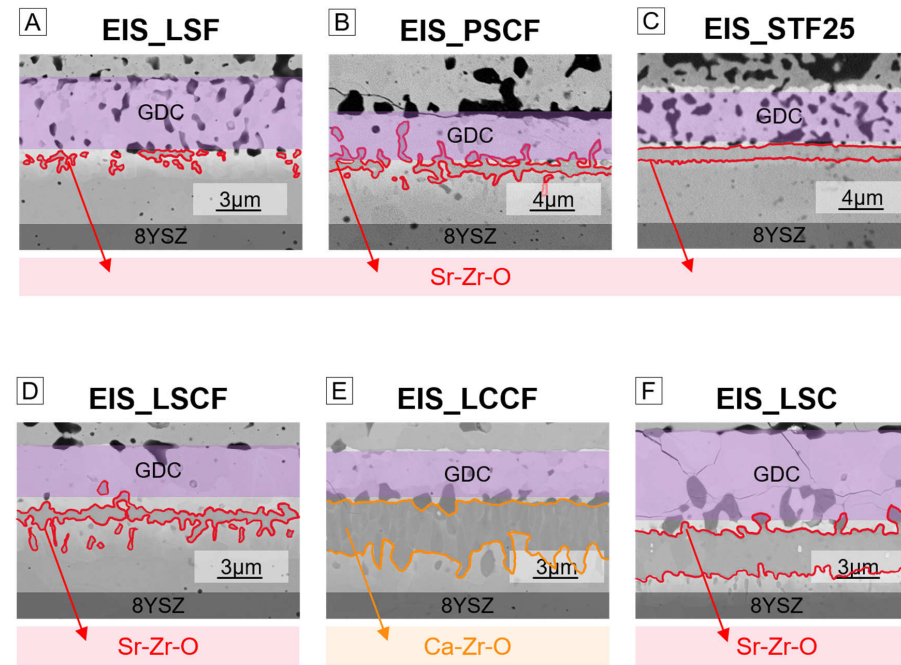


Abbildung 4-24: EDX-Analyse der Fremdphasen zwischen GDC und 8YSZ. Die Fremdphase ist rot bzw. orange umrandet und wurde mittels EDX-Punktskans analysiert.

Die Fremdphase zwischen der GDC-Barriere-Schicht und dem 8YSZ-Elektrolyten ist in Abbildung 4-24 rot umrandet. Durch EDX-Punktanalysen konnte die Fremdphase auf Sr-Zr-O (Annahme, dass es sich um SrZrO_3 handelt) bzw. Ca-Zr-O (Annahme, dass es sich um $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ handelt) zurückgeführt werden. Bei der Probe EIS_LSF ist eine inselförmige Ausbildung der Fremdphase zu beobachten. EIS_PSCF zeigt eine Unterbrechung der Sr-Zr-O-Schicht. Die anderen Zellen zeigen eine kontinuierliche Sr-Zr-O- bzw. Ca-Zr-O-Schicht.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden sind, mit Literaturstellen verglichen, diskutiert und interpretiert. Die Diskussion der Elektrolytergebnisse ist hierbei von den Kathodenergebnissen getrennt.

5.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt erfüllt die Rolle eines Ionenleiters und die eines elektronischen Isolators. Zusätzlich zu den elektrischen Eigenschaften muss er gasundurchlässig sein, damit eine Trennung der Anoden- und Kathodengasräume gewährleistet werden kann. Leckagen im Elektrolyten führen zu einer niedrigen Leerlaufspannung und resultieren letztendlich in einer verminderten Zelleistung [110]. Mücke et al. [111] berichteten über eine erforderliche Sinter Temperatur von 1400 °C für einen gasdichten 8YSZ-Elektrolyten auf einem mitschrumpfenden Anodensubstrat. Die für 8YSZ erforderliche Sinter Temperatur von 1400 °C ist jedoch zu hoch für das Kosintern der ISC-BOSCH, da bei solch hohen Temperaturen keine ausreichende Porosität, Sauerstoffdiffusion und Anzahl an Dreiphasengrenzen der Elektroden gewährleistet werden kann [22, 112]. Diese Problematik führt dazu, dass als Kosintertemperatur eine Kompromisstemperatur von 1200 °C gewählt wurde. Ziel der 8YSZ-Dotierversuche war es, die benötigte Sinter Temperatur von 8YSZ herabzusetzen, um bei der relativ niedrigen Kosintertemperatur von 1200 °C einen gasdichten Elektrolyten zu ermöglichen. Die Herabsetzung der benötigten 8YSZ-Sintertemperatur wurde auch schon zuvor vielfach in der Literatur untersucht. Verschiedene Gruppen testen die Auswirkung unterschiedlichster Dotierstoffe auf die Sintereigenschaften von 8YSZ. Nachfolgend wird anhand der Literatur diskutiert, warum Eisennitrat als Dotiermittel gewählt wurde, und anschließend werden die Ergebnisse aus Kapitel 4.1 diskutiert.

5.1.1 Literaturdiskussion zur Wahl des Dotiermittels für 8YSZ

Schon im Jahre 1979 berichteten Wilhelm und Howarth [113] über die Dotierwirkung von Eisen auf 8YSZ. Die Autoren verglichen hierbei eine Festoxiddotierung (Fe_2O_3) mit einer Flüssigdotierung ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) des Werkstoffes 8YSZ. Unabhängig von der Dotiervariante führten beide Sinteradditive zu höheren theoretischen Dichten als der, die für reines 8YSZ erreicht wurde (beste Ergebnisse für Eisennitrat). Den Autoren war es möglich, über die Flüssigdotiervariante mehr Eisen im 8YSZ-Gitter zu lösen und somit den Anteil einer sich ausbildenden eisenhaltigen Zweitphase (wie es bei der Wahl der Festoxiddoterroute der Fall ist) zu reduzieren. Die Autoren gehen von zwei Fe-Einbaumechanismen in das 8YSZ-Wirtsgitter aus. Die Fe^{3+} -Ionen werden im 8YSZ-Gitter entweder interstitiell oder durch den Austausch/die Substitution eines größeren Zr^{4+} -Ions (Ionenradius von $0,79 \text{ \AA}$) mit einem kleineren Fe^{3+} -Ion (Ionenradius von $0,69 \text{ \AA}$) im 8YSZ-Gitter gelöst. Da die kubischen 8YSZ-Gitterparameter aufgrund der Eisendotierung abnehmen, kamen die Autoren zu dem Schluss, dass der Großteil des Eisens durch den Austausch der Zr^{4+} -Ionen in das 8YSZ-Gitter gelangt. Wurde das dotierte 8YSZ-Material für 2 Std. auf $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, war es den Autoren möglich, 5 mol% Eisen im 8YSZ-Gitter zu lösen. Die Dotierungswirkung verschiedener Additive auf YSZ ($(\text{ZrO}_2)_{0,83}(\text{YO}_{1,5})_{0,17}$) wurde von Verkerk et al. [109] weiter untersucht. Die Autoren verglichen den Einfluss von Al_2O_3 , Bi_2O_3 und Fe_2O_3 auf YSZ. Eisen zeigte aus diesem Vergleich die besten Ergebnisse: Bereits bei niedrigeren Sintertemperaturen konnte ein dichter YSZ-Elektrolyt erreicht werden. Zusätzlich beobachteten die Autoren einen linearen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Leitfähigkeit und der Zunahme von Sinteradditiven. Diese Ergebnisse unterstützten die Schlussfolgerung von Wilhelm und Howarth. Die verminderte Ionenleitfähigkeit von 8YSZ lässt sich somit auf die Sinteradditive zurückführen, die substitutionsbedingt in das 8YSZ-Gitter eindringen. Durch die Substitution größerer Zr^{4+} -Ionen schrumpfen die Gitterabstandsparameter, was zu einer behinderten Sauerstoffleerstellen-Mobilität führt. Darüber hinaus berichteten die Autoren [109] über eine Eisenlöslichkeit von $1,1 (\pm 0,1) \text{ Mol-\%}$ innerhalb der ZrO_2 -Matrix für eine Wärmebehandlung bei ca. $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die früher einsetzende Verdichtung des 8YSZ-Elektrolyten durch eine Fe-Dotierung wurde auch von anderen Gruppen festgestellt. Im Jahr 2012 berichteten Guo et al. [114] über einen dichten ($>95 \text{ \%}$ theoretische Dichte) 8YSZ-Elektrolyten bei $T=1150 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund von Fe_2O_3 -Dotierung. Dieser Effekt wurde auch bei Flegler et al. [108] im Jahr 2014 festgestellt. Darüber hinaus verglichen die Autoren verschiedene Sinteradditive: Ni, Zn, Mn, Co, Li und Bi (um die Wirksamkeit bei der Senkung der erforderlichen Sintertemperatur zu erhöhen). Mehr Forschung in diesem Bereich wurde von verschiedenen Gruppen durchgeführt.

Zum Beispiel berichteten Gao et al. [115] über einen dichten 8YSZ-Elektrolyten bei $T=1250\text{ °C}$ aufgrund der Festoxid Dotierung mit Fe_2O_3 . Ähnliche Ergebnisse wurden von Gao et al. [115] und Dey et al. [116] erzielt. Weitere Dotierversuche wurden beispielsweise von Hansch et al. [117] durchgeführt wobei der Einfluss von B_2O_3 und MnO als Sinteradditive für 8YSZ untersucht wurde. Die gewählten Sinteradditive (5 - 10 Gew.-%) führten jedoch nur zu einer schnelleren Erhöhung der Dichte, aber die Proben erreichten nicht die finale Dichte des reinen 8YSZ. Die Autoren schlussfolgerten, dass eine zu hohe Menge an Sinteradditiven zu einer Zersetzung dieser führt, was zu höheren Leckraten führt. In einer früheren Arbeit berichteten Hassan et al. [118] über den Einfluss von Al_2O_3 auf 8YSZ. Es stellte sich heraus, dass Al_2O_3 als Sinteradditiv die Gesamtzelleistung verbessert und die erforderliche Verweilzeit bei 1400 °C von 5 h für einen reinen 8YSZ-Elektrolyten auf 2 h für einen Al_2O_3 (beste Ergebnisse mit 0,77 bis 1,0 Gew.-% Al_2O_3) dotierten 8YSZ-Elektrolyten senkt. Zusätzlich berichteten Menzler et al. [119] im Jahr 2003 über den Einfluss von Sinteradditiven auf die Verdichtung von 8YSZ. Zwei verschiedene Sinteradditive für 8YSZ wurden getestet: Al_2O_3 und Bornitrat. Für Al_2O_3 berichteten die Autoren über ähnliche Ergebnisse wie Hassan et al. [118]: einen dichten 8YSZ-Elektrolyten nach einer kürzeren Verweilzeit (2 h) bei 1400 °C im Vergleich zu einem reinen 8YSZ-Elektrolyten (5 h). Für Bornitrat als Sinteradditiv konnte die erforderliche Sintertemperatur für eine dichte 8YSZ-Schicht auf 1300 °C gesenkt werden. Darüber hinaus berichteten die Autoren, dass ein $d_{(50)}$ -Wert von 8YSZ im Bereich von 250-300 nm optimal ist, um die Sinteraktivität zu erhöhen.

Zusammenfassend lässt sich aus der Literaturrecherche entnehmen, dass die besten Ergebnisse mit Fe-Dotierungen erzielt wurden [108, 109, 117, 118, 120]. Die benötigte 8YSZ-Sintertemperatur konnte durch die Fe-Dotierung auf 1150 °C herabgesetzt werden [114] (im Gegensatz zu den ursprünglichen 1400 °C [111]). Dabei wurden die besten Ergebnisse mit einer Eisennitratdotierung erzielt, da über die Flüssigdotierung mehr Eisen im 8YSZ-Gitter gelöst werden konnte [113]. Beim Dotieren des Werkstoffes 8YSZ werden die kubischen Gitterparameter herabgesetzt und gleichzeitig sinkt die Volumenleitfähigkeit des 8YSZ-Systems [109, 113, 121].

5.1.2 Sinterprozesse und damit einhergehende Materialparameter

Aufgrund der Literaturstellen [108, 109, 117, 118, 120] wurde für die 8YSZ-Pulvervariationsversuche $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ als Dotiermittel ausgewählt. Fünf Pulvervariationen wurden untersucht: 8YSZ; 8YSZ+1,1mol%Fe; 8YSZ+2,1mol%Fe; 8YSZ+3,1mol%Fe und 8YSZ+5,1mol%Fe. Nach der Synthese zeigen die 8YSZ-Pulvervariationen unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen. Durch Zugabe von Eisennitrat nimmt die Partikelgröße zu. REM-Aufnahmen (Abbildung 4-1) zeigen, dass Eisennitrat die Bildung von Agglomeraten fördert. Diese Agglomerate lassen sich selbst durch die Ultraschallbehandlung der Pulver während der Partikelgrößenmessung (Kapitel 3.3.1) nicht aufbrechen. Die Eisennitrat-Dotierung fungiert hierbei wie eine Art Gelbildner und ruft somit die Agglomeratbildung hervor. Ähnliches wurde in der Literatur von Pal et al. [122] berichtet. Die Autoren gehen davon aus, dass bei einer Magnesium-Aluminat-Hydrat-Dotierung von Al_2O_3 (bei 600 °C kalziniert) nicht das gesamte Magnesium-Aluminat-Hydrat zersetzt wird und somit zur Agglomeratbildung führt. Die Partikelgrößenverteilung (aufgelistet in Tabelle 4-1) der 8YSZ-Pulvervariationen entspricht durch die hervorgerufene Agglomeratbildung nicht dem in der Literatur angegeben, idealen $d(50)$ -Wert von 250-300 nm [119]. Die Agglomeratbildung wirkte sich in den für die vorliegende Arbeit durchgeführten Versuchen bei 1400 °C nicht negativ aus. Bei einer Sintertemperatur von 1400 °C und einer Haltezeit von 5 Std. zeigten alle Pulvervariationen eine theoretische Dichte von >95 % (siehe Kapitel 4.1.2). Die Proben sind somit als gasdicht zu bewerten. Genau wie in der zuvor diskutierten Literatur [108, 109, 117, 118, 120] konnte eine früher einsetzende Schrumpfung der 8YSZ-Dotier-Pulver im Gegensatz zum reinen 8YSZ festgestellt werden. Die thermooptischen Messungen zeigen hierbei folgende Temperaturen (Kapitel 4.1.3) für die maximale Sinteraktivität der Pulvervariationen (aufgelistet in Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: 8YSZ-Dotier-Pulvervariationen: Auflistung der Temperaturen der maximalen Schwindungsrate und des Temperaturbereichs der Schwindung. Die Bezeichnung >1400 °C bedeutet, dass die Schwindung im Rahmen des Versuchs, der auf 1400 °C beschränkt war, nicht komplett aufgezeichnet werden konnte.

Material	Temperatur der maximalen Schwindungsrate [°C]	Temperaturbereich, in dem die Schwindung stattfindet [°C]
8YSZ	1350	1260 bis >1400
8YSZ+1,1Fe	1200	820 bis >1400
8YSZ+2,1Fe	1200	810 bis >1400
8YSZ+3,1Fe	1158	830 bis >1400
8YSZ+5,1Fe	1146	1050-1230

Tabelle 5-1 zeigt, dass für die Pulvervariationen 8YSZ+1,1Fe; 8YSZ+2,1Fe und 8YSZ+3,1Fe zwar die Temperatur der maximalen Sinteraktivität zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird (ausgehend von 8YSZ mit 1350 °C), jedoch der Temperaturbereich, in dem der Prozess des Versinterns stattfindet, unverändert bleibt bzw. ausgeweitet wird. Aus Tabelle 5-1 lässt sich entnehmen, dass bis zu einer Dotierkonzentration von 3,1 mol%Fe der Temperaturbereich des Prozesses des Versinterns der Pulver ausgeweitet wird. Die Probe 8YSZ+5,1Fe hingegen zeigt erst ab 1050 °C eine einsetzende Schwindung, jedoch ist der Sinterprozess schon beim Erreichen von 1230 °C abgeschlossen.

In Bezug auf die 8YSZ Pulvervariationen wurde keine detaillierte Auswertung bzw. Quantifizierung der 8YSZ Mikrostrukturen über den Einfluss der Eisendotierung durchgeführt da in der vorliegenden Arbeit lediglich das Ziel verfolgt wurde durch die Eisendotierung die 8YSZ Sintertemperatur herabzusetzen. Aufgrund der Ausbildung einer eisenreichen Zweitphase, die sich an den Korngrenzen befindet, bei Dotierkonzentrationen oberhalb der Löslichkeitsgrenze ($\approx 1,1$ mol%Fe in dem 8YSZ-Wirtsgitter) beschränkt sich die Betrachtung der 8YSZ-Pulvervariationen prinzipiell auf die Varianten 8YSZ und 8YSZ+1,1Fe da in der realen SOFC Anwendung die eisenreiche Zweitphase mögliche elektrische Leitpfade darstellt. Für eine detaillierte Studie des Einflusses von Eisen auf die 8YSZ-Mikrostruktur wäre eine Versuchsreihe mit einer variierenden Fe-Konzentration zwischen reinem 8YSZ bis zur Löslichkeitsgrenze von Fe in 8YSZ notwendig. Die folgende Diskussion beschränkt sich daher nur auf die möglichen Effekte der Fe-Dotierung auf die Versinterbarkeit der 8YSZ-Pulvervariationen.

Anhand des $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ Phasendiagramm (System $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$: flüssige Phase tritt erst oberhalb 1600 K auf; System $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$: flüssige Phase tritt erst oberhalb 1800 K auf; vgl. [123]) kann ein Flüssigphasensintern für die untersuchten 8YSZ-Pulvervariationen ausgeschlossen werden (siehe dazu auch Abbildung 4-4 und Tabelle 5-1). Die früher einsetzende Schrumpfung der mit Eisen dotierten 8YSZ-Pulvervariationen lässt sich daher auf die in der Literatur beschriebenen Dotiereffekte auf die Sintereigenschaften erklären. Rahaman [124] und Kang [125] stellen dabei dar wie sich eine erhöhte Defektkonzentration positiv auf die Versinterbarkeit keramischer Pulver auswirkt. Dieses Phänomen ist an den 8YSZ-Pulvervariationen dieser Arbeit zu beobachten. Durch den Einbau von Fe^{3+} -Ionen (im Austausch von Zr^{4+} -Ionen) [113] entstehen Defekte. Diese zusätzlichen Defekte führen zu einer besseren Mobilität der Ionen, was den Sinterprozess beschleunigt [125]. Die Autoren Wilhelm und Howarth [113] beschreiben beispielsweise die Entstehung einer Sauerstoffleerstelle durch die Substitution eines Zr^{4+} -Ions von 2 Fe^{3+} -Ionen. Dasselbe wird auch von Guo et al. [114] angenommen. Des Weiteren lässt sich in der Literatur [124, 126] der sogenannte Impurity-Drag-Effect – „Die Bremswirkung des Korngrenzwachstums durch Verunreinigen“ – als ein weiterer möglicher Mechanismus der früher einsetzenden Schrumpfung beschrieben. Der Impurity-Drag beschreibt das beschränkte Korngrenzwachstum aufgrund der Verunreinigungen in einem Werkstoff. Gelangt eine Korngrenze an eine Verunreinigung bzw. Fremdphase, stellt diese Fremdphase für die Korngrenzenergie eine Energiebarriere dar. Die Korngrenze wird somit in ihrem weiteren Wachstum gestoppt. Dieses Festhalten der Korngrenze wird durch den Zener-Pinning-Effekt beschrieben [124]. Dieses Festpinnen führt zu einem stagnierenden Kornwachstum. Kleine Korngrenzen führen wiederum zu größeren Oberflächenenergien, welche das Versintern des Materials beschleunigen [124]. Die geringe Korngröße bei steigender Eisenkonzentration im 8YSZ-Wirtsgitter lässt sich deutlich im Vergleich der Abbildung 4-4 (A) bis (D) erkennen. Während Abbildung 4-4 (A) und (B) für 8YSZ und 8YSZ+1,1mol%Fe keine merklichen Unterschiede im Kornwachstum zeigen (da das gesamte Eisen im 8YSZ-Wirtsgitter gelöst ist), ist in Abbildung 4-4 (D) für die Probe 8YSZ+2,1Fe eine drastische Trennung erkennbar:

Bereiche mit der eisenhaltigen Zweitphase zeigen ein reduziertes 8YSZ-Kornwachstum im Gegensatz zu den großen 8YSZ-Körnern in den Fe-O-freien Arealen. Dieser Effekt und Einfluss ist erst ab einem Fe-Dotiergehalt von >1,1 mol% erkennbar, da hier die Löslichkeitsgrenze von Fe im 8YSZ-Gitter überschritten wird (siehe Abbildung 4-4 und Literaturstelle [109]). Die zuvor beschriebene Agglomeratbildung der 8YSZ-Fe-Pulver macht sich hierbei sehr stark bemerkbar. Durch die Fe-reichen Agglomerate treten Probeninhomogenitäten auf. Diese Inhomogenität, gezeigt in Abbildung 4-4 (D), wirkt sich auch auf

die Löslichkeitsgrenze und die Gasdichtigkeit der Proben aus. Bezogen auf die Löslichkeitsgrenze können die kubischen 8YSZ-Gitterparameter herangezogen werden (Tabelle 4-3). Durch die Fe-Dotierung des Elektrolytmaterials 8YSZ werden die kubischen 8YSZ-Gitterparameter reduziert. Nach dem Sintern bei 1400 °C für 5 Std. zeigt die Probe mit 8YSZ+5,1mol%Fe kleinere kubische Gitterparameter von 5,128 Å im Gegensatz zu den nicht dotierten 8YSZ-Gitterparametern (5,140 Å). Da die Löslichkeitsgrenze in 8YSZ bei ca. 1,0mol%Fe liegt [109], würde man jedoch eigentlich davon ausgehen, dass ab einer Dotierkonzentration von 1,1mol%Fe die kubischen Gitterparameter (8YSZ+1,1Fe → 5,137 Å) nicht weiter herabgesenkt werden können. Da die Gitterparameter aber weiter schrumpfen, ist davon auszugehen, dass bei einer Sintertemperatur von 1400 °C die Löslichkeitsgrenze von Fe in 8YSZ oberhalb von $\approx 1,0$ mol% liegt. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass durch höhere Wärmebehandlungstemperaturen mehr Eisen im Werkstoff 8YSZ eingebaut werden kann. Brechta et al. [127] war es möglich, bei einer Sintertemperatur von 1800 °C bis zu 13 mol% FeO in ZrO₂ zu lösen. Bei niedrigeren Temperaturen (≈ 1300 °C) nimmt die Löslichkeit ab, den Autoren gelang es, noch $2,2 \pm 0,3$ mol%Fe in ZrO₂ zu lösen. Die widersprüchlichen REM-Aufnahmen (Abbildung 4-4 (D)) sind daher auf die lokalen Pulverinhomogenitäten zurückzuführen, da aufgrund der Inhomogenitäten lokal sehr hohe Fe-Dotierkonzentrationen auftreten. Die Löslichkeitsgrenze in den umliegenden 8YSZ-Körnern wird dabei lokal überschritten und es kommt zur Ausbildung der Fe-O-reichen Zweitphase. Zusammenfassend lässt sich der Sinterprozess bzw. die früher einsetzende Versinterung der 8YSZ-Pulverdotiervariationen auf folgende Faktoren zurückführen:

- (i) Erhöhte Sinteraktivität der Pulvervariationen aufgrund der Erzeugung von Defekten, die die Mobilität der Atome während des Sinterns erhöhen.
- (ii) Eventuelle Reduzierung der Korngrenzmobilität aufgrund der Fe-O-Fremdphase und eine damit einhergehende Erhöhung der Sinteraktivität der Fe-dotierten 8YSZ-Pulver (Vergleich Abbildung 4-4 (A) und (D)).

Mit dem Ziel, einen gasdichten Elektrolyten schon bei niedrigeren Temperaturen zu erzielen, wurden SF-Halbzellen mit den unterschiedlichen 8YSZ-Fe-Pasten bedruckt (Kapitel 4.1.4). Basierend auf den thermooptischen Messungen (Kapitel 4.1.3) würde man davon ausgehen, dass die Proben 8YSZ+1,1Fe und +2,1mol%Fe schon ab 1200 °C eine Gasdichtigkeit der SFE-Halbzelle zeigen. Alle getesteten Sinterprogramme und 8YSZ-Fe-Pulvervariationen führten jedoch zu gasundichten SFE-Halbzellen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem foliengegossenen Anodensubstrat im Grünzustand erzielt. Dadurch, dass das Substrat beim Sintern der 8YSZ-Pasten mitschrumpft (bei 1400 °C schrumpft das foliengegossene Anodensubstrat linear um 14,5 % – bestimmt durch thermooptische Messungen), wurde die Verdichtung des Elektrolyten unterstützt. Dass ein mitschrumpfendes Substrat die Verdichtung unterstützt, wurde beispielsweise in der Literatur von Mücke et al. [111] beschrieben. Die Haltezeit von 1,25 Std. war jedoch zu gering, um einen gasdichten Elektrolyten zu erzeugen. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den thermooptischen Messungen: Der Sinterprozess der 8YSZ-Proben (mit Ausnahme von 8YSZ+5,1mol%Fe) ist bei 1400 °C und einer Haltezeit von 5 Std. noch nicht abgeschlossen. Des Weiteren führen die Agglomerate zu Fe-O-reichen Arealen, die lokal wesentlich stärker schrumpfen und somit zur Porenbildung beitragen. In Anlehnung daran beschrieben Hansch et al. [117], dass eine zu hohe Dotierkonzentration zur Porenbildung führen kann, da sich die Dotierstoffe (in diesem Fall wurde B_2O_3 und MnO zur 8YSZ-Dotierung genutzt) bei der gewählten Sintertemperatur von 1400 °C zersetzen. Die Wiederholung der Versuche mit Forsterit als Substrat (schrumpft um 17 % bei 1200 °C – bestimmt durch thermooptische Messungen) und eine bessere Rohpulveraufbereitung könnte die Gasdichtigkeit weiter verbessern. Zusammenfassend haben die Versuche gezeigt, dass

- (I) die Pulverinhomogenitäten sich negativ auf die Gasdichtigkeiten der SFE-Halbzellen auswirken,
- (II) sich ein mitschrumpfendes Substrat positiv auf die Verdichtung des Elektrolyten auswirkt.

5.1.3 Elektrochemische Ergebnisse des Elektrolyten

Die 8YSZ-Fe-Pulvervariationen wurden elektrochemisch im Rahmen von Impedanzmessungen charakterisiert. Hierbei wurden nur die Pulvervariationen 8YSZ, 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe betrachtet, da diese keine bzw. nur sehr geringe Anteile der Fe-O-Fremdphase und Pulverinhomogenitäten aufweisen. Die untersuchten Pulver zeigten, dass durch eine Erhöhung der Eisenkonzentration die Volumenleitfähigkeit herabgesetzt wird, die Korngrenzleitfähigkeit jedoch zunimmt. Insgesamt nimmt die Gesamtleitfähigkeit des Systems aber mit steigender Eisen-Konzentration ab. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den 8YSZ+Fe-Leitfähigkeitsmessungen aus der Literatur [109, 113, 115, 128].

Basierend auf den zuvor diskutierten Austausch- bzw. Einbauphänomenen der kleineren Fe^{3+} -Ionen im Gegensatz zu den größeren Zr^{4+} -Ionen und der damit einhergehenden Senkung der kubischen 8YSZ-Gitterparameter (Tabelle 4-3) lässt sich sehr gut die reduzierte Volumenleitfähigkeit durch die Fe-Dotierung beschreiben. Durch das Schrumpfen der Gitterparameter können die O^{2-} -Ionen das 8YSZ-Gitter schlechter passieren und treffen somit auf einen größeren Systemwiderstand, was sich durch eine reduzierte Volumenleitfähigkeit äußert (siehe dazu Literaturstelle [113]). Die Korngrenzleitfähigkeit (durch eine zunehmende Elektronen Leitung) hingegen nimmt drastisch zu, sobald die Löslichkeitsgrenze von $\approx 1,0 \pm 0,1 \text{ mol\%Fe}$ im 8YSZ-Gitter überschritten wird. Die Ausscheidung der Fe-O-Phase an den Korngrenzen (Abbildung 4-4 (D)) führt zu einer Zunahme der Korngrenzleitfähigkeit. Da aber der Anstieg der Korngrenzleitfähigkeit geringer ist als die Abnahme der Volumenleitfähigkeit, wird insgesamt durch die Fe-Dotierung die Systemleitfähigkeit herabgesetzt. Die Daten sind in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 zusammengefasst.

Bei der elektrochemischen Charakterisierung sind die Beobachtungen von Gao et al. [115, 128] sehr interessant. Die Autoren verglichen Einzelzellen (Betrieb bei 800°C) mit einem reinen YSZ, einem $\text{YSZ}+2 \text{ mol\%Fe}_2\text{O}_3$ und $8\text{YSZ}+4 \text{ mol\%Fe}_2\text{O}_3$ dotiertem Elektrolyten (gesintert bei 1400°C). Bei einer Stromdichte von 125 mA/cm^2 und einer Temperatur von 800°C ergaben sich folgende Leistungsdichten (W/cm^2): 0,038 (8YSZ); 0,048 ($8\text{YSZ}+4 \text{ mol\%Fe}_2\text{O}_3$) und 0,06 ($8\text{YSZ}+2 \text{ mol\%Fe}_2\text{O}_3$). Durch die Fe-Dotierung wurde somit eine Leistungssteigerung der Einzelzelle erzielt. Die Autoren spekulieren darüber, ob eine bessere Anhaftung der Anode an die 8YSZ+Fe-Elektrolyten die Leistungssteigerung verursacht haben kann. Dazu konnten die Autoren jedoch noch keine abschließende Schlussfolgerung bzw. Erklärung liefern. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Hypothese entworfen: Der mit Eisen dotierte Elektrolyt erhöht unter Zellbetrieb die Anzahl der anodenseitigen Dreiphasengrenzen, was letztendlich zu einer Leistungssteigerung der Zelle führt. Diese Hypothese stützt sich

darauf, dass der Elektrolyt anodenseitig im Zellbetrieb unter reduzierenden Bedingungen (H_2 als Brenngas) betrieben wird und dabei metallisches Eisen ausscheidet. Eisen gilt als katalytisch aktiv [129-131] und kann somit zur Steigerung der Anzahl der Dreiphasengrenzen beitragen. Wie in der Literatur beschrieben wurde, führen mehr Dreiphasengrenzen zu einer höheren Zelleistung [39]. Die REM-Analysen der reduzierten 8YSZ+2,1Fe-Probe bestätigen diese Annahme: Nach der Reduktion unter Ar/ H_2 scheiden sich eisenhaltige Partikel aus. Dabei wurde die Anzahl der Fe-Partikel im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht quantifiziert da der Fokus lediglich auf der Analyse der elektrochemischen Eigenschaften der reduzierten 8YSZ-Pulvervariationen lag. Die EDX-Flächenanalyse zeigt, dass diese Partikel kaum Sauerstoff oder Zirkonium beinhalten, aber reich an Eisen sind (siehe Kapitel 4.1.7 und Abbildung 4-5). Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um metallische Eisenpartikel im Nanometer-Bereich handelt. Das Wiederausscheiden von Dotieratomen wurde beispielsweise von Oh et al. [132] am Ni-dotierten Perowskit $La_{0,4}Sr_{0,4}Ti_{0,97}Ni_{0,03}O_{3-\delta}$ unter reduzierenden Bedingungen beobachtet. Die Dotierung führt unter reduzierenden Bedingungen dazu, dass metallisches Nickel ausgeschieden wird. In der Doktorarbeit von Neagu [133] wird dieser Effekt des Ausscheidens als sogenannte „Ex-Solution“ betitelt. Dabei ist der Begriff der Ex-Solution nicht klar definiert bzw. abgegrenzt von regulären Ausscheidungen [134]. Die metallischen Eisen-Ausscheidungen in der vorliegenden Arbeit am 8YSZ-Kristallsystem fallen somit auch unter die Bezeichnung der Ex-Solution. Auf Basis der durchgeführten Literaturrecherche zum 8YSZ+Fe-System wurden keine Literaturstellen gefunden, die die Ausscheidung von metallischen Partikeln unter reduzierenden Bedingungen an dem fluoritischen 8YSZ-Kristallsystem beschreiben. Um genauere Einblicke in den Ausscheidungsprozess und die mögliche Verankerung der Fe-Partikel in der 8YSZ-Wirtsmatrix zu erlangen, wurde eine FIB-Lamelle aus der reduzierten 8YSZ+2,1Fe-Probe angefertigt (Abbildung 4-6). Die Lamelle wurde dabei so ausgewählt, dass der Ionenstrahl genau durch zwei Fe-Partikel schneidet. Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-6 (C)) zeigen, dass die Partikel nicht tief im 8YSZ-Wirtsgitter verankert sind. Weiterhin ist erkennbar, dass keine Ausscheidungen im Volumen der Lamelle vorhanden sind. Die Fe-Partikel befinden sich folglich nur auf der 8YSZ-Oberfläche. Um zu klären, ob die Partikel aufgrund der geringeren Verankerung in dem 8YSZ-Material zur Agglomeratbildung tendieren, wurde die Probe 8YSZ+2,1Fe unter Ar/ H_2 bei 900 °C für 10 Std. und zusätzlich für 168 Std. reduzierend ausgelagert. Die Ergebnisse zeigen, dass zwar die Größe der Fe-Ausscheidungen zunimmt, jedoch die Anzahl gleich bleibt (vergleiche lila und rote Rechtecke der Abbildung 4-7 A und B). Die metallischen Eisenpartikel zeigen somit ein stabiles Verhalten.

Nach der Reduktion der zuvor an Luft gesinterten 8YSZ-Fe-Probenvariationen steigen die kubischen 8YSZ-Gitterparameter wieder an (siehe Tabelle 4-3). Dieser Anstieg der Gitterparameter im Gegensatz zu den unter Luft gesinterten Proben lässt sich mit der Ausscheidung von metallischem Eisen unter Ar/H₂ erklären. Unter reduzierenden Bedingungen wird Eisen aus der 8YSZ-Matrix ausgebaut. Die (im Gegensatz zu den ursprünglich substituierten Zr⁴⁺-Ionen) kleineren Fe³⁺-Ionen verlassen also das 8YSZ-Gitter, die kubischen 8YSZ-Gitterparameter steigen wieder an, und Eisen scheidet sich an der Oberfläche der 8YSZ-Probe ab. Dieser Effekt kann für die Probe 8YSZ+1,1Fe nicht beobachtet werden, da die Fe-Dotierkonzentration mit 1,1 mol% zu gering ist, um einen merklichen Effekt zu erzielen.

Die reduzierten Proben wurden im Rahmen von Impedanzmessungen elektrochemisch charakterisiert (Abbildung 4-10). Im Vergleich zeigt die symmetrische Anoden-8YSZ-Modellzelle einen geringeren Polarisationswiderstand ($R_{\text{pol}}=2695 \Omega$) als die Modellzelle mit dem 8YSZ+1,1mol%Fe-dotiertem Elektrolyten ($R_{\text{pol}}=41285 \Omega$). Je niedriger der Polarisationswiderstand ist, desto schneller laufen die Transportprozesse ab. Der sehr hohe Polarisationswiderstand der 8YSZ+1,1Fe-Probe lässt also die Schlussfolgerung zu, dass die Zelleistung durch die 1,1mol%Fe-Dotierung nicht erhöht werden konnte. Bei der Bewertung der Fe-Dotierung sollten aber folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- (i) Die Anzahl der Fe-Ausscheidungen und die damit einhergehende Erhöhung der Anzahl der Dreiphasengrenzen der Probe 8YSZ+1,1Fe unter Ar/H₂ ist zu gering.
- (ii) Die Anodenpaste (NiO/8YSZ) könnte die wenigen Fe-Ausscheidungen blockieren, wodurch der Effekt der zusätzlichen Dreiphasengrenzen nicht erreicht werden kann.
- (iii) Metallisches Nickel reagiert mit dem metallischen Eisen zu einer Fe-Ni-Legierung und macht damit den katalytischen Effekt zunichte.
- (iv) Das metallische Eisen diffundiert in das reine 8YSZ aus der Anodenpaste.

Aufgrund dessen sollten die Versuche mit einer erhöhten Eisenkonzentration in dem Elektrolyten der symmetrischen Modellzellen wiederholt werden. Zusätzlich wäre es von Vorteil, bereits das 8YSZ aus der Anodenpaste zu dotieren. Dadurch könnte die Anzahl der Dreiphasengrenzen in der Funktionsschicht zusätzlich erhöht werden.

5.2 Kathoden

Aus der Kompromisstemperatur von 1200 °C für das Kosintern der ISC-BOSCH entsteht die Problematik, dass die Kathodenmaterialien sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Normalerweise werden Temperaturen von ca. 1000-1100 °C zum Sintern der Kathodenschichten eingesetzt [22, 23, 112]. Die sehr hohe Zellsintertemperatur von 1200 °C kann somit dazu führen, dass sich das Kathodenmaterial zersetzt (und damit seine katalytischen Eigenschaften verliert). Zusätzlich kann eine stärkere Versinterung (hervorgerufen durch die 1200 °C) der Kathodenmaterialien dazu führen, dass die katalytisch aktive Oberfläche stark reduziert wird, was wiederum zu einer reduzierten Zellleistung führt [135]. Zur Evaluation der Hochtemperaturstabilität wurden daher alle synthetisierten Kathodenmaterialien nach der Wärmebehandlung (1200 °C) röntgendiffraktometrischen Untersuchungen unterzogen. Die Reaktivität der Kathoden mit dem Trägermaterial Forsterit wurde durch REM- und TEM-Aufnahmen visualisiert und zusätzlich über XRD-Messungen quantifiziert. Aufgrund der sehr komplexen Kathoden-Forsterit-Stoffsysteme wurden Einzeloxidversuche durchgeführt, um die sichtbaren Reaktionstendenzen verschiedener Kathodenmaterialien auf einzelne Elemente herunterbrechen zu können. Aus diesen Wechselwirkungsversuchen wurden zur elektrochemischen Charakterisierung Modellzellen (in Anlehnung an die ISC-BOSCH) entwickelt (siehe Kapitel 3.2.6.2). Diese Modellzellen sollen den Einfluss der sich bildenden Fremdphasen, der Kathodenzersetzung und der Interdiffusion der Elemente auf die Elektrochemie der Kathode sichtbar machen. Zusammengefasst lassen die einzelnen Untersuchungen eine Materialempfehlung für die Kathode der ISC-BOSCH zu.

5.2.1 Wechselwirkungen

Alle getesteten Kathodenmaterialien zeigen während des Kosinterns eine gewisse Reaktionstendenz mit dem Trägermaterial Forsterit. Mit Ausnahme der Kathodenmaterialien, die der Reaktionsgruppe (A) und (B) (Abbildung 4-12) zugeordnet werden können – STO; La₃Ni₂; La₄Ni₃; LSF₉₅S₁M₃ und LSF₉₅S₂M₈ –, bilden alle anderen sieben getesteten Kathodenmaterialien eine Reaktionsschicht aus. Die Kathoden-Forsterit-Werkstoffkombinationen, die der Reaktionsgruppe (C) zugeordnet werden (LSCF; PSCF; LSF; LSC; LCCF; STF25; CTF), wurden hinsichtlich ihrer Reaktionsschichten mittels EDX-Analysen untersucht (Kapitel 4.2.2.2). Zusammengefasst sind die Ergebnisse in Tabelle 5-2.

Tabelle 5-2: Analyse der Reaktionsschichten, die sich nach dem Kosintern (1200 °C) der Kathoden-Forsterit-Werkstoffpaarungen ergeben. Die Reaktionsschicht nahe dem Trägermaterial wird als „substratseitig“ bezeichnet. Die Reaktionsschicht nahe der Kathode wird als „kathodenseitig“ bezeichnet.

Kathode	Substratseitig					Kathodenseitig				
	[μm]	Zusammensetzung				[μm]	Zusammensetzung			
LSF-Forsterit	5,8	Sr	Si	Ca	Mg Zn					
LSCF-Forsterit	6,5	Sr	Si	Ca	Co Mg Zn	3	Ca	Co	Fe	Mg Zn
PSCF-Forsterit	6,7	Sr	Si	Ca	Co Mg Zn	2,6	Ca	Co	Fe	Mg Zn
LSC-Forsterit	9	Sr	Si	Ca	Co Mg Zn	2,3	Ca	Co	Mg Zn	Si Sr
LCCF-Forsterit	30		Si	Ca	Co Mg Zn	1,8		Co	Fe	Mg Zn
STF25-Forsterit	7	Sr	Si	Ca	Mg Zn					
CTF-Forsterit	8,1		Si	Ca	Mg Zn					

Tabelle 5-2 gibt einen Überblick über die Kathodenmaterialien, die nach dem Kosintern bei 1200 °C mit Forsterit Reaktionsschichten ausbilden. Die substratseitigen und kathodenseitigen Reaktionsschichten setzen sich meist aus den gleichen Elementen zusammen: (Sr)-Si-Ca-Ca-(Co)-Mg-Zn und Ca-Co-(Fe)-Mg-Zn-(Si)-(Sr). Im Vergleich dazu zeigen die Kathodenmaterialien der Reaktionsgruppe (A) und (B) nur vereinzelte Fremdphasen bzw. Ansammlungen von Fremdphasen an der Grenzschicht zum Trägermaterial. Die EDX-Punktanalysen der Kathodenwerkstoffe LSFM_95S1M3, LSFM_95S2M8 und der Lanthan-Nickelate zeigen, dass die Fremdphasen der strontiumhaltigen LSFM_95S1M3- und LSFM_95S2M8-Kathoden hauptsächlich aus Si-Sr-Zn-Ca bestehen. Die Fremdphasen der Lanthan-Nickelate La₃Ni₂ und La₄Ni₃ zeigen hingegen eine Anreicherung an Mg-Ni-Zn. Die Diffusion von Elementen kann auf mehrere Gründe zurückgeführt werden, wie z. B. thermische, elektrische oder chemische Potentialgradienten [136].

Die Kathoden-Forsterit-Werkstoffkombinationen versuchen einen thermodynamisch stabilen Zustand zu erreichen, was zur Interdiffusion von Elementen des Trägers zur Kathode und umgekehrt führt. Dieses Diffusionsverhalten lässt sich anhand des Liniendiffusionsprofils der TEM-Lamelle La₃Ni₂-Forsterit sehr deutlich darstellen (Abbildung 4-16). Zusätzlich zeigen die EDX-Flächenanalysen der Kathoden-Forsterit-Wechselwirkungsproben, dass innerhalb von 5 Std. bei 1200 °C einige Elemente stärker diffundieren als andere (vgl. Zn und Ca vs. La und Pr). Diese Ergebnisse werden durch Matte et al. [32] bestätigt. Es ist davon auszugehen, dass sich Zn und Ca neben der Festkörperdiffusion auch über die Gasphasendiffusion verteilen.

Die durchgeführten Kathoden-Forsterit-Wechselwirkungsversuche unterstreichen alle die starke Reaktivität von Si, Sr und Zn. Aus den EDX-Flächen- und Punktanalysen der Perowskit-Kathodenmaterialien kann weiterhin entnommen werden, dass La und Pr (A-Platz-Elemente) keine Tendenz zur Reaktion mit Forsterit aufweisen. Diese Schlussfolgerung wird durch die Einzeloxid-Wechselwirkungsproben unterstützt (Kapitel 4.2.4). Die Einzeloxide La_2O_3 und Pr_6O_{11} zeigen nach der Wärmebehandlung (1200 °C ; 5 Std.) keine Reaktion mit Forsterit (siehe Tabelle 4-6 und Abbildung A. 7). Hierbei konnte zusätzlich NiO als nicht reaktiv mit Forsterit identifiziert werden. Die Lanthan-Nickelate, welche sich nur aus den Elementen La, Ni und O zusammensetzten, zeigten jedoch trotzdem eine gewisse, wenn auch geringe (Einordnung in Reaktionsgruppe (B)), Tendenz mit Forsterit zu reagieren. Basierend auf den Einzeloxid-Wechselwirkungsproben hätte man keine Reaktivität der Lanthan-Nickelate erwartet. Die anderen Einzeloxid-Forsterit-Werkstoffkombinationen SrO, CaO, Mn_3O_4 und Co_3O_4 beinhalten alle, in Bezug auf die sich bildenden Fremdphasen, Strontium und/oder Magnesium.

Strontiumreiche Kathodenmaterialien (wie LSCF, PSCF, LSF, LSC und STF25; gehören alle zur Reaktionsgruppe (C) aus Abbildung 4-12) neigen zur Strontium-Segregation. Dieses Verhalten wurde in der Literatur mehrfach beobachtet [137-140]. Die Ferrite und LSC weisen alle eine A-Platz-Unterstöchiometrie von 2-5 % auf. Durch die Sr-Segregation während der Wärmebehandlung wird die A-Platz-Unterstöchiometrie vergrößert. Letztendlich führt dies zu einem Anpassen der B-Platz-Elementkonzentration. Dies führt dazu, dass der Perowskit zusätzlich B-Platz-Elemente segregiert, um wieder einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. In der Literatur wird beispielsweise davon berichtet, dass zusätzlich zur Sr-Segregation eine Co-Segregation im System LSCF stattfindet [141]. Die in der vorliegenden Arbeit getroffene Annahme wird durch die optischen Eigenschaften der Kobalthaltigen Kathoden nach dem Sintern bei 1200 °C unterstützt. Nach dem Sintern der Kobalthaltigen Kathoden war ein breiter blauer Saum auf den Al_2O_3 -Sinterunterlagen erkennbar. Dieser blaue Saum deutet auf die Bildung eines Al-Co-Spinells hin (bestätigt durch EDX-Punktanalysen) [142].

Diese Annahme korreliert mit der Hochtemperaturstabilität der unterstöchiometrischen A-Platz-Perowskite: Von den sieben unterstöchiometrischen A-Platz-Perowskiten bilden nur zwei keine Fremdphasen. Die sich bildenden Fremdphasen ($\text{SrFeO}_{2,8064}$, Sr_2FeO_4 , $\text{LaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ und LaFeO_3) beinhalten dabei immer A-Platz- und B-Platz-Elemente der jeweiligen Kathodenmaterialien. Trotz der Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien LSF, STF25 und CTF zeigen diese, wenn sie sich mit Forsterit in Kontakt befinden, eine heftige Reaktion (vgl. Abbildung 4-12).

Diese Reaktivität der Kathoden mit Forsterit, selbst wenn die Kathoden zuvor als hochtemperaturstabil identifiziert werden konnten (also auch von La_3Ni_2 und $\text{LSFM}_{95}\text{S}_{2}\text{M}_8$), wurde mittels röntgendiffraktometrischen Messungen und für die zwei Ruddlesden-Popper-Phasen zusätzlich mittels TEM-Analysen (Abbildung 4-16) quantifiziert. Alle Kathodenmaterialien, bis auf STO, reagieren mit Forsterit, was darauf hindeutet, dass nicht nur die Zersetzung der jeweiligen Kathodenmaterialien für die Bildung neuer Phasen und Reaktionsschichten verantwortlich ist. In der Literatur wird die Kationenmobilität – bedingt durch Konzentrationsgradienten im untersuchten Materialsystem (hier die jeweiligen Kathode-Forsterit-Werkstoffpaarungen) – bei hohen Temperaturen als ein möglicher Grund für die Entmischung und Zersetzung der Kathoden angegeben [143, 144]. Diese Entmischung bzw. Zersetzung führt unter Anwesenheit reaktiver Elemente (wie Silizium) zur Bildung neuer, thermodynamisch bei 1200 °C stabilen, Phasen. Diese wurden mit XRD-Analysen quantifiziert (Tabelle 4-5). Gheitanchi et al. [69] untersuchten die Integration verschiedener Elemente in die Forsterit-Olivinstruktur; dabei beobachteten die Autoren eine sehr starke Reaktivität von Sr und Forsterit. Ein Sr-Überschuss führt zur Bildung von $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Exakt die gleiche Phase konnte für die Kathoden-Forsterit-Werkstoffpaarungen LSCF, PSCF, LSF und STF25 identifiziert werden. Die Anzahl der sich bildenden Fremdphasen der Kathoden-Forsterit-Werkstoffpaarungen steht dabei nicht im Zusammenhang mit der Hochtemperaturstabilität der jeweiligen Kathodenmaterialien (andernfalls würde man z. B. für LSF einen sehr geringen Sekundärphasenanteil erwarten). Die kathodenmaterialspezifischen Untersuchungen haben Folgendes gezeigt:

- (i) Dass LSF, $\text{LSFM}_{95}\text{S}_{2}\text{M}_8$, STO, STF25, CTF und La_3Ni_2 als hochtemperaturstabil (1200 °C) einzuordnen sind.
- (ii) Dass die Reaktivität mit Forsterit nicht mit der Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien korreliert. Die geringste Anzahl an Fremdphasen zeigt das Werkstoffsystem STO-Forsterit.
- (iii) Dass strontium- und kobalthaltige Kathoden eine erhöhte Reaktionstendenz mit Forsterit aufweisen. Diese Reaktionstendenz wird weiterhin durch eine A-Platz-Unterstöchiometrie verschärft.
- (iv) Dabei führt die Reaktion von Si-Sr-Zn zur Bildung einer optisch dichten Reaktionsschicht und/oder zur Fremdphasenbildung.
- (v) Die Kathodenelemente La und Pr sind als kaum reaktiv mit Forsterit einzustufen.

5.2.2 Elektrochemie

Die Bildung von Fremdphasen während des Kosinterns und das Zersetzen der Kathodenmaterialien wirken sich auf die elektrochemische Aktivität der Kathoden aus. Die elektrochemische Aktivität wurde im Rahmen von Impedanzmessungen analysiert. Die Impedanzmessungen, aufgelistet in Abbildung 4-20, zeigen folgende Polarisationswiderstände: Aus dem Vergleich (in Tabelle 5-3) geht hervor, dass die Polarisationswiderstände der vorliegenden Arbeit und der Literaturstellen teilweise sehr stark voneinander abweichen. Im nachfolgenden Kapitel „Literaturrecherche zum Einfluss verschiedener Parameter auf den kathodischen Polarisationswiderstand“ werden die unterschiedlichen R_{pol}-Werte anhand verschiedener Literaturstellen diskutiert und die unterschiedlichen Einflussfaktoren herausgearbeitet. Die restlichen Unterkapitel beziehen sich auf die Ergebnisse, die in der vorliegenden Arbeit dokumentiert wurden.

Tabelle 5-3: Auflistung der gemessenen R_{pol}-Werte (gemessen bei 750 °C) der synthetisierten Kathodenmaterialien nach der Wärmebehandlung von 1200 °C und deren Vergleich mit Literaturwerten. In der Spalte rechts neben den jeweiligen Literaturwerten der Kathoden-Polarisationswiderständen ist deren Messtemperatur angegeben.

Kathode	In dieser Arbeit durchgeführt		Vergleich mit Literaturwerten		
	Pure	Mixed	Literaturwerte		Quellen
	T _{Sinter} =1200°C [Ωcm ⁻²]	[Ωcm ⁻²]	T _{Sinter} =angepasst an die Kathoden [Ωcm ⁻²]	[°C]	
La3Ni2	0,80	0,81	0,3	700	[145]
La4Ni3	0,94	1,79	0,3	700	[145]
LSF	0,96	0,25	0,35	700	[146]
PSCF	1,95	3,39	0,5	800	[147]
LSFM_95S1M3	2,54	4,74	8	840	[148]
STF25	4,19	19,86	4	650	[149]
CTF	4,67	15,29	-	-	-
LSFM_95S2M8	4,96	4,24	7,5	840	[148]
LSCF	5,27	3,51	0,01	750	[150]
STO	8,78	12,14	80 (*)	650	[149]
LCCF	33,35	68,39	10	700	[151]
LSC	35,61	77,43	0,01	750	[79]

(*)=STF5

Literaturrecherche zum Einfluss verschiedener Parameter auf den kathodischen Polarisationswiderstand

Die Polarisationswiderstände der Kathodenmaterialien der vorliegenden Arbeit und der Literatur weichen teilweise sehr stark voneinander ab (vgl.: PSCF mit $1,95 \Omega\text{cm}^2$ Pure und $0,5 \Omega\text{cm}^2$ aus [147] bzw. LSC mit $35,61 \Omega\text{cm}^2$ und $0,01 \Omega\text{cm}^2$ aus [79]). In der Literatur wird sehr detailliert beschrieben wie ähnliche Kathodenmaterialien durch unterschiedliche Wärmebehandlungen oder Herstellungsrouten unterschiedlichste Polarisationswiderstände aufweisen können. In der Studie von Leonide et al. [152] wurde beispielsweise der Einfluss verschiedener A- und B-Platz Kationen auf den jeweiligen Polarisationswiderstand untersucht. Dazu variierten die Autoren die Kathodenmaterialien einer ASC zu $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$ (Kathoden gesintert bei 1080°C [21]). Der gemessene Polarisationswiderstand bei 750°C betrug $0,015$, $0,065$ und $0,024 \Omega\text{cm}^2$. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass höhere Sr-Werte zu niedrigeren Polarisationswiderständen führen (La58SCF vs. La68SCF). Dabei ist es wichtig den Goldschmidt-Toleranz-Faktor zu berücksichtigen, welcher die kristallografische Abweichung eines Perowskit Materials von der idealen ABO_3 -Struktur beschreibt.

Passend dazu führte Meng et al. [153] eine Impedanzstudie über das Kathodenmaterial $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, mit einer Sr-Konzentrationsvariation von $x=0,2$ bis $0,6$, durch. Eine Erhöhung des Sr-Gehalts (was zu einer Erhöhung des Goldschmidt-Faktors führt) ändert den Valenzzustand der Kationen des B-Platzes von $3+$ auf $4+$. Durch diese Valenzbandänderung wird der Ladungsübertragungsabstand verringert was zu einem Übergang des ursprünglichen Halbleiter-Materials zu einem näherungsweise Metall-Bänderaufbau führt. Jedoch zeigt $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ für eine Sr-Konzentration von $x=0,4$ die höchste Gesamtleitfähigkeit. Die Autoren schlussfolgerten daraus, dass es für jedes Perowskitmaterial einen optimalen Sr-Gehalt gibt (dargestellt über den Goldschmidt-Toleranzfaktor). Der von Leonide herausgearbeitete Unterschied der A- bzw. B-Platz Elemente wird noch deutlicher wenn man die Ergebnisse der symmetrischen $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ -YSZ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -YSZ Modelzellen von Kong et al. [154] mit Leonide et al. [152] vergleicht. Nach dem Sintern bei 1200°C erzielten die Autoren R_{pol} -Werte (Messung bei $T=800^\circ\text{C}$) von $0,24$ bzw. $0,3 \Omega\text{cm}^2$. Diese R_{pol} -Werte sind damit um den Faktor 10 größer als die von Leonide et al. [152]. Da eine so große Differenz nicht nur auf die unterschiedlichen Sr-Mengen ($0,2$ von Kong et al. [154] vs. $0,3$ von Leonide et al. [152]) zurückzuführen sind, darf bei diesem Vergleich nicht die erhöhte Sintertemperatur von 1200°C gegenüber den niedrigeren 1080°C vernachlässigt werden. Diese Schlussfolgerung wird im Vergleich mit den Ergebnissen von Wang et al. [155] zusätzlich unterstützt.

Die Autoren haben ASCs mit verschiedenen Kathodenmaterialien $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_3$ -YSZ, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ -YSZ und $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ -YSZ bei 1250°C gesintert und deren Polarisationswiderstand bei 700°C gemessen. Die gemessenen R_{pol} -Werte belaufen sich auf 0,35 Ωcm^2 , 0,15 Ωcm^2 und 0,65 Ωcm^2 . Diese R_{pol} -Werte, für das Kathodenmaterial LSF, sind etwas höher als die von Kong et al. [154]. Der Vergleich zeigt: 0,35 Ωcm^2 gesintert bei 1250°C von Wang et al. [155] vs. LSF mit 0,24 Ωcm^2 gesintert bei 1200°C von Kong et al. [154]. Die Ergebnisse deuten damit auf einen Einfluss der Kathodensintertemperatur auf den Polarisationswiderstand hin. Der Einfluss der Kathodensintertemperatur wurde kurze Zeit später von Wang et al. [156] weiter untersucht. Die Autoren variierten die Sintertemperatur einer LSF-YSZ-Kathode von 850°C bis 1100°C und verzeichneten dabei einen Anstieg des Polarisationswiderstandes von 0,3 auf 0,93 Ωcm^2 . Der R_{pol} -Anstieg wurde auf einen Verlust der katalytisch aktiven Oberfläche aufgrund des stärkeren Versinterns der Kathode bei 1100°C gegenüber 850°C zurückgeführt. Die selbe Korrelation zwischen einer erhöhten Kathodensintertemperatur und einem erhöhten Polarisationswiderstand wurden von Meng et al. [153] dargestellt. Die Gruppe variierte die Sintertemperatur von $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Gadolinium dotierten Ceroxid (engl.: gadolinia-doped-ceria; GDC)-Modellzellen von 950°C auf 1050°C und stellte hierbei eine sukzessive Erhöhung des R_{pol} -Wertes (gemessen bei 800°C) von 0,05 auf 0,516 Ωcm^2 fest.

Neben der Kathodensintertemperatur bzw. der Zellherstellungsrouten spielt die Syntheseroute des jeweiligen Kathodenmaterials eine entscheidende Rolle in Bezug auf den Polarisationswiderstand. Guo et al. [147] untersuchte die Auswirkungen einer Essigsäure-Hexamethylentetramin- und einer EDTA-Zitronensäure-Syntheseroute auf den R_{pol} des Kathodenmaterials $\text{Pr}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. Nach dem Sintern der PSCF-Kathoden bei 1050°C zeigte das, aus der EDTA-Zitronensäure-Synthese erhaltene, PSCF einen, im Vergleich zur Amin-Synthese (0,45 Ωcm^2), 30% größeren R_{pol} von 0,64 Ωcm^2 (Messstemperatur beider Kathoden=600°C). Die Autoren beschreiben dieses Verhalten durch die unterschiedlichen Partikelgrößen und dem damit einhergehenden Einfluss auf die Kathodenmikrostruktur: das Amin-PSCF zeigte im Vergleich eine größere Kathodenoberfläche, was zu einem niedrigen R_{pol} -Wert führt. Gleiches wurde am symmetrischen LSC-Samarium dotiertem Ceroxid (engl.: samarium doped ceria; SDC) -Modellsystem von Zhao et al. [157] beschrieben. Die Autoren verglichen drei Modellzellentypen, indem sie die Herstellung der Kathoden variierten: imprägniertes LSC-SDC, siebgedrucktes LSC-SDC und siebgedrucktes LSC. Alle drei Modellzellen wurden bei 950°C gesintert und anschließend bei 750°C Impedanz-spektroskopisch analysiert. Die R_{pol} -Werte von 0,06, 0,16 und 0,95 Ωcm^2 resultieren hauptsächlich aus den unterschiedlichen, zur Verfügung stehenden, katalytisch aktiven Oberflächen der drei Modellzellvarianten, wobei die siebgedruckte LSC-Zelle ($R_{\text{pol}}=0,95 \Omega\text{cm}^2$) die geringste aktive Oberfläche aufwies.

Basierend auf der durchgeführten Literaturrecherche lässt sich zusammenfassen, dass der kathodische R_{pol} durch die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung der Kathodenmaterialien sehr stark beeinflusst wird. Die Kathodenmikrostruktur wird durch die Rohpulver bzw. deren Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie beeinflusst. Die Packungsdichte der Kathoden kann folglich durch die Herstellungsrouten und/oder durch die Sinterbedingungen beeinflusst werden. Diese Faktoren werden zusätzlich durch die chemische Zusammensetzung der Kathoden beeinflusst [158], da die Anzahl der Sauerstoffleerstellen die Ionenleitfähigkeit [159] und die A- bzw. B-Platzelemente physikalische Parameter wie Elektronenleitfähigkeit, Elektronensprungmechanismen, Wärmeausdehnungskoeffizient und noch weitere Faktoren beeinflussen [159, 160]. Zusätzlich hat die chemische Zusammensetzung der Kathode auch einen starken Einfluss auf deren Sinteraktivität [158] und damit auch auf die resultierende Dichte und Korngröße der Kathodenschicht.

Die Literaturstudie hat gezeigt, dass nur geringe Kathoden-Temperatur-Unterschiede den messbaren Polarisationswiderstand beispielsweise um den Faktor zehn erhöhen können. In der vorliegenden Arbeit konnte, aufgrund der verfügbaren Zeit, die Mikrostruktur der einzelnen Kathodenmaterialien nicht auf die Kosinterbedingungen von 1200°C angepasst werden. Die wesentlich höhere Sintertemperatur, die nicht angepasste Mikrostruktur und die unterschiedlichen Kathoden Stöchiometrie erklären somit das teilweise sehr starke Abweichen der Literaturwerte zu den in dieser Arbeit gemessenen Polarisationswiderständen (vgl. Tabelle 5-3)

Hochtemperaturstabilität der Kathoden

Eine Zersetzung des Perowskiten bei hohen Temperaturen führt zu einer Veränderung seiner katalytischen Eigenschaften. LSC und LSCF sind allgemein bekannt für ihren geringen Polarisationswiderstand. In der Literatur sind Werte von 0,01 Ωcm⁻² bei T=750 °C für LSC [79] und LSCF [150] zu finden. Im Gegensatz dazu zeigte die vorliegende Arbeit sehr hohe Polarisationswiderstände von 35,61 Ωcm⁻² für LSC (Pure) und 5,27 Ωcm⁻² für LSCF (Pure) bei T=750 °C nach einer Wärmebehandlung der symmetrischen Modellzellen von 1200 °C. Im Vergleich dazu zeigt LSF (Pure) nach dem Ko-Sintern bei solch hohen Temperaturen nur R_{pol}-Werte von 0,96 Ωcm⁻². Dieser Polarisationswert liegt in der gleichen Größenordnung wie der Literaturwert von 0,35 Ωcm⁻² bei T=700 °C [146]. Wie bereits in Kapitel 5.2.1 diskutiert wurde, ist LSF hochtemperaturstabil, LSC und LSCF hingegen nicht. Die Zersetzung von LSC und LSCF durch Bildung von Sekundärphasen, die sich auf LaCoO_{2.934} und SrFeO_{2.8064} belaufen, beeinflusst den Polarisationswiderstand. Daher wurde eine Literaturrecherche zu den Leitfähigkeiten der sich bildenden Fremdphasen durchgeführt. Die Gesamtleitfähigkeiten sind in Tabelle 5-4 aufgelistet.

Tabelle 5-4: Auflistung der Gesamtleitfähigkeitswerte der sich bildenden Fremdphasen. Konnte in der Literatur nicht die exakte Fremdphasenzusammensetzung gefunden werden, wurde eine möglichst ähnliche Zusammensetzung gewählt. Diese Phasen sind mit * markiert. Die Leitfähigkeiten sind in S cm⁻¹, mit „/“ abgetrennt, dazu kommt die in °C angegebene Messtemperatur.

Kathoden			Fremdphasen	Gesamtleitfähigkeit		
			bei T=1200 °C	Kathode	Fremdphase	Quelle
				S cm ⁻¹ /°C	S cm ⁻¹ /°C	
Perowskit	Ferrite	LSCF	SrFeO _{2.8064}	340/800	≈1,7/750	[161]/[162]
		PSCF	Sr ₂ FeO ₄	180/900	60/800	[163]
		LSF		150/800		[164]
		LCCF	LaCo _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	100/800	<1/900	[165]/[166]
		LSFM_95S1M3	LaFeO ₃	80/1000	0,36/800	[167]/[168]
		LSFM_95S2M8		80/1000		[167]
	Titanate	STO		0,4/800		[169]
		STF25		0,1/850		[170]
		CTF		0,08/900		[171]
		LSC	LaCoO _{2.934}	≈1000/1000	0,12*/500	[172]/[173]
RP	La4Ni3	La3Ni2O7	90/750	90/750	[174]/[174]	
	La3Ni2		90/750		[174]	

Die sich bildende Fremdphase LaCoO_3 , aus dem Kathodenmaterial LSC wird in der Literatur mit einer Gesamtleitfähigkeit von $0,12 \text{ S cm}^{-1}$ (bei $T=500 \text{ °C}$) angegeben [173]. Das reine Kathodenmaterial LSC hingegen besitzt eine, um mehrere Faktoren höhere, Gesamtleitfähigkeit von $\approx 1000 \text{ S cm}^{-1}$ bei $T=1000 \text{ °C}$ [172]. In Bezug auf $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, die Sekundärphase, die sich während der Wärmebehandlung von LSCF bildet, sind in der Literatur Gesamtleitfähigkeitswerte von $1,7 \text{ S cm}^{-1}$ zu finden (bei 750 °C) [162]. Diese Werte sind deutlich niedriger als die Leitfähigkeitswerte des reinen Kathodenmaterials LSCF ($\approx 340 \text{ S cm}^{-1}$ bei 800 °C [161]). Diese Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten der Sekundärphasen und der reinen Perowskitphasen unterstreichen den Einfluss der Zersetzung der Kathodenmaterialien auf deren elektrochemische Aktivität. Der extreme Einfluss der Fremdphasen wird noch deutlicher, wenn man die Polarisationswiderstände der Proben mit dem LSM+20Gew%Forsterit-Stromsammler betrachtet.

Bildung von SrZrO_3 und $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$

Die Bildung von Sr-Zr-Oxid und Ca-Zr-Oxid korreliert, mit der Ausnahme von STF25, mit der Hochtemperaturstabilität und den jeweiligen Strontium- und Kalziumanteilen der Kathoden. LSF, LSMF_95S2M8, STO, STF25, CTF und La_3Ni_2 sind hochtemperaturbeständig (Tabelle 4-4). Bei der Betrachtung der SrZrO_3 - und $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ -Bildung können die Kathoden La_3Ni_2 und La_4Ni_3 vernachlässigt werden, da diese frei von Sr bzw. Ca sind. LSMF_95S1M3 und LSMF_95S2M8 weisen nur sehr geringe Anteile an Sr auf. Die Sr-Anteile der LSMF-Kathoden sind damit zu gering und reichen für die Bildung der SrZrO_3 -Phase nicht aus. Die Titanate STO und CTF zeigen ebenso keine Bildung der Fremdphasen von SrZrO_3 und $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$. Ähnlich verhält sich LSF: Nach dem Sintern bei 1200 °C können nur sehr geringe Anteile der SrZrO_3 -Fremdphase detektiert werden (Abbildung 4-24 (A)). STF25 jedoch bildet eine durchgängige, dünne SrZrO_3 -Schicht (vgl. Abbildung 4-24 (C)). Die anderen Kathoden beginnen sich bei hohen Temperaturen zu zersetzen, wodurch Sr bzw. Ca zur Bildung der isolierenden Phase SrZrO_3 und $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ zur Verfügung steht. Diese isolierende Phase beeinflusst den Polarisationswiderstand. Diese Annahme wurde von Szász et al. [50] bestätigt. Die Arbeit der Autoren befasst sich hierbei detailliert mit dem Stoffsystem SrZrO_3 und dessen isolierender Wirkung. Da $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ in der Literatur auch als isolierend beschrieben wird [175], wird angenommen, dass die Erkenntnisse zum SrZrO_3 -System auf das $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ -System übertragen werden können. SrZrO_3 beeinflusst nicht nur den ohmschen Widerstand, sondern auch den Polarisationswiderstand. Dies wurde in der Literatur durch das Blocken des Prozesses des Sauerstoffionentransportes, welcher im Frequenzbereich der Kathodenpolarisation auftritt, erklärt [50].

Darüber hinaus können Doppelschichtkapazitäten an der GDC/SrZrO₃-Grenzfläche, wie in der Literatur von Szász et al. [50] erläutert, auftreten und somit zusätzlichen Einfluss auf den Polarisationswiderstand nehmen. In der Literatur wird eine SrZrO₃-Schichtkontinuität von >95 % als stark einflussnehmend auf den Polarisationswiderstand eingestuft. Die in der Literatur beschriebenen Effekte passen sehr gut zu den Ergebnissen und Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Ist die SrZrO₃-Schicht sichtbar unterbrochen, ist deren Effekt auf den messbaren R_{pol} minimal. Abbildung 4-24 (A) zeigt für LSF eine inselartige Sr-Zr-O-Bildung und gleichzeitig aus den in Abbildung 4-24 aufgelisteten Kathodenmaterialien die niedrigsten R_{pol} -Werte. Wenn die SrZrO₃-Schicht den kritischen Wert der angegebenen >95 % erreicht, wird der Polarisationswiderstand deutlich erhöht. Dieses Verhalten ist im Vergleich der Proben PSCF und LSCF zu sehen. Die SrZrO₃-Schicht der Probe EIS_PSCF (B) ist, im Gegensatz zu der Probe EIS_LSCF (D), noch nicht komplett geschlossen. Die Gesamtleitfähigkeiten dieser Perowskite liegen mit $\approx 180 \text{ S cm}^{-1}$ für PSCF und $\approx 280 \text{ S cm}^{-1}$ für LSCF (T=900 °C; 1 bar pO₂ ;[78]) in der gleichen Größenordnung.

Die gemessenen R_{pol} -Werte für LSCF sind jedoch mehr als 2,5 Mal größer als die für PSCF (5,27 Ωcm^2 vs. 1,95 Ωcm^2 für LSCF- bzw. PSCF-Pure-Proben). Basierend auf den Gesamtleitfähigkeitswerten hätte LSCF im Vergleich zu PSCF einen niedrigeren Polarisationswiderstand aufweisen müssen. Dies ist nicht der Fall, da (D) LSCF (Abbildung 4-24) eine kontinuierliche und (B) PSCF keine kontinuierliche SrZrO₃-Schicht ausbildet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine kontinuierliche SrZrO₃- bzw. Ca_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,85}-Schicht sich erheblich auf den Polarisationswiderstand und damit auf die letztendliche Zelleistung auswirkt.

Sinteraktivität der Kathodenmaterialien

Die unterschiedlichen Sinteraktivitäten der Kathoden wirken sich negativ auf die Polarisationswiderstände der Kathoden aus. Wie in der Literatur beschrieben [135], korreliert die aktive katalytische Oberfläche mit der Zelleistung. Aus Tabelle 4-8 geht hervor, dass die besten Kathodenmaterialien La₃Ni₂, La₄Ni₃ und LSF ähnliche Porositäten aufweisen (24-33 % (Pure) bzw. 23-28 % (Mixed)). Die Kathoden mit den größten Polarisationswiderständen (LCCF und LSC) hingegen zeigen sehr dicht gesinterte Schichten (Porositäten von 0,1-15 %). Auffällig dabei ist, dass die Kobalthaltigen Kathodenmaterialien tendenziell eine geringere Porosität aufweisen. Wie in der vorherigen Diskussion beschrieben wurde, wird während des Sinterns bei 1200 °C Kobalt aus den Kathoden freigesetzt. Der Effekt von Kobalt auf die Sinteraktivität wurde von Kleinlogel et al. [176] beschrieben.

Den Autoren war es möglich, durch Zugabe von Co_3O_4 GDC-Presslinge bei 900 °C mit einer Dichte, nahe der theoretischen von GDC, herzustellen (normalerweise sind Temperaturen von 1300 °C notwendig). Dies lässt sich auf die Wirkung von Kobalt als Sinteradditiv zurückführen. Aufgrund dessen versintern die kobalthaltigen Kathodenmaterialien stärker als die kobaltfreien Kathodenmaterialien. Die Sinteraktivität der Kathode für die ISC-BOSCH muss folglich auf die hohen Sintertemperaturen von 1200 °C angepasst werden, um eine ausreichende Kathodenporosität und damit einhergehend eine große katalytisch aktive Oberfläche zu gewährleisten. Als passende Kathodenmaterialien konnten in der vorliegenden Arbeit La_3Ni_2 , La_4Ni_3 und LSF identifiziert werden.

Zelltests an der LSF Kathode an ESC-Vollzellen

Nielsen und Mogensen [177] führten Degradationstests an anodengestützten Zellen mit einer LSM/8YSZ-Kathode durch und verglichen die Ergebnisse mit einer LSCF/CGO-Kathode. Die Zellen wurden bei 750°C, einer Stromdichte von 410 mA/cm² und einer Sauerstoff- bzw. Brenngasausnutzung von 10% betrieben. Der kathodenseitige Befeuchtungsgrad wurde von trocken bis 6,4 bzw. 12,8 mol% H₂O variiert. Dabei zeigte die LSCF/CGO ASC keinerlei Degradationseffekte. Die Zellspannung der LSM/8YSZ ASC hingegen wurde durch die Luftbefeuchtung sehr stark beeinflusst: Bei 12,8 mol% befeuchteter Luft fiel die Spannung nach 24 Std. Betrieb von 748 mV auf 718 mV (-1,25 mV/h; entspricht einem Verlust von 4 %). In dem anschließenden Zellbetrieb (120 Std.) zeigte die LSM/8YSZ ASC mit -0,32 mV/h eine wesentlich geringe Degradationsrate. Beim Umschalten der befeuchteten Luft auf trockene Luft stieg die Spannung langsam, um 2,8%, auf 700 mV an. Nach weiteren 70 Std. Zellbetrieb erreichte die Zellspannung einen Wert von 710 mV. Die Gesamtdegradation betrug nach einer Zelltestdauer von 735 Std. insgesamt 8,4% was ca. 0,01 mV/h entspricht (Start mit 775mV; Ende mit 710mV). Die Hypothese der Autoren bezüglich der auftretenden Degradation, wenn eine LSM/8YSZ Kathode eingesetzt wird ist, dass LSM unter der Anwesenheit von H₂O zerfällt. Mn^{2+} , aus LSM, reagiert mit H₂O unter Bildung eines flüchtigen Metalloxids. Das flüchtige Metalloxid verlässt das System und führt somit zu einer irreversiblen Zelldegradation. Die Autoren Nielsen, Hagen und Liu [178] haben in Ihren Versuchen ähnliches festgestellt: Einen reversiblen und irreversiblen Degradationsanteil beim Umschalten zwischen feuchter und trockener Kathodenluft. Die Autoren schlussfolgerten, dass der Grad der Befeuchtung eine entscheidende Rolle spielt. [178] Diese Hypothese beschreibt sehr gut den beobachtbaren Trend, der sich aus Abbildung 4-21 (A) und (B) ableiten lässt. Die exakten Werte der einzelnen Sektionen für die Zellvariation ESC_LSF „Pure“ und „Mixed“ sind in Tabelle 4-7 aufgelistet.

Insgesamt zeigt die Zelle ESC_LSF_Mixed im Vergleich zur Variante mit dem reinen LSM-Stromsammler (ESC_LSF_Pure) deutlich höhere Zellspannungen (831 mV vs. 785 mV). Dieses Verhalten lässt sich auf den wesentlich niedrigeren gemessenen (Tabelle 5-3) Polarisationswiderstand der Probe EIS_LSF_Mixed mit $0,25 \Omega\text{cm}^2$ im Gegensatz zur Probe EIS_LSF_Pure mit $0,96 \Omega\text{cm}^2$ zurückführen. Nach dem Wechsel von Sektion I (trockene Luft) zu Sektion II (befeuchtete Luft) zeigt die Zellspannung für beide Variationen einen starken Einbruch. Dieser Spannungseinbruch von 768mV auf 746 mV (-2,9 %) der Zelle ESC_LSF_Pure bzw. 842mV auf 811 mV (-3,8%) der Zelle ESC_LSF_Mixed wurde in der Literatur [177] auf die Bildung einer volatilen Mangan-Metalloxid Spezies zurückgeführt. Basierend auf dieser Hypothese wurden für die Grundoxide, aus denen sich die Kathode (LSF und LSM-Stromsammler) zusammensetzt, also: La_2O_3 , SrO , Fe_2O_3 und Mn_2O_3 FactSage-Berechnungen durchgeführt.

Für die Probe ESC_LSF_Mixed wurden zusätzlich die Elemente des Trägermaterials Forsterit berücksichtigt: MgO , ZnO , CaO und SiO_2 . Alle Berechnungen wurden bei 750°C und einer variierenden Menge an H_2O durchgeführt (3-17 mol% H_2O). Diese Berechnungen gehen von einer Oxid-Aktivität von 1 (in Wirklichkeit ist die Aktivität geringer, da die einzelnen Elemente Teil einer Kristallstruktur sind) aus, wodurch der höchste Partialdruck der jeweiligen sich bildenden Spezies dargestellt wird. Die Tabelle 5-5 listet die Partialdrücke der sich bildenden Spezies aus den jeweiligen Einzeloxiden auf.

Tabelle 5-5: FactSage Berechnungen der Partialdrücke der sich bildenden Spezies aus den jeweiligen Einzeloxiden (bei der Annahme einer Oxid Aktivität von 1 und einer Temperatur von 750°C ; unter befeuchteter Luft: 17 mol%).

	Einzeloxid	Entstehende Spezies	Partialdruck [bar]
Kathodenoxide	La_2O_3	La_2O_3	$3,69 \cdot 10^{-29}$
	SrO	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$3,95 \cdot 10^{-10}$
	Fe_2O_3	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$5,45 \cdot 10^{-13}$
	Mn_2O_3	MnO_2	$2 \cdot 10^{-18}$
Trägeroxide	MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$3,12 \cdot 10^{-13}$
	ZnO	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3,24 \cdot 10^{-10}$
	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,77 \cdot 10^{-12}$
	SiO_2	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$1,43 \cdot 10^{-8}$

Aus Tabelle 5-5 geht hervor, dass die wahrscheinlichste Spezies für die Zellvariation ESC_LSF_Mixed die Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$ ist. Bei der Zelle mit dem reinen LSM-Stromsammler ist es am wahrscheinlichsten dass sich $\text{Sr}(\text{OH})_2$ bildet. Da Silizium (vom Trägermaterial Forsterit) kein Kathoden-Element darstellt, erklärt dessen wahrscheinliche $\text{Si}(\text{OH})_4$ Entstehung die geringere Degradation der ESC_LSF_Mixed Zelle im Gegensatz zur ESC_LSF_Pure Zelle. Die Kathode LSF bzw. der Stromsammler LSM wird durch die vorrangige $\text{Sr}(\text{OH})_4$ -Bildung der ESC_LSF_Mixed Variante sozusagen vor der $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Bildung, welche mit einem Zerfall der Elektroden einhergehen würde, geschützt.

Zwar ist es in der Literatur bekannt [179], dass LSM im Langzeitverlauf einen gewissen Mn Ausbau zeigt, jedoch stehen die Ergebnisse aus Tabelle 5-5 im direkten Widerspruch zu der von Mogensen et al. [177] aufgestellten Hypothese: die Bildung der flüchtigen Manganoxid Spezies scheint relativ unwahrscheinlich. Beim Umschalten von Sektion II (befeuchtet Luft) auf Sektion III (trockene Luft) steigt für beide Zellvariationen die Zellspannung wieder an, jedoch nicht auf den ursprünglichen Ausgangswert.

ESC_LSF_Pure zeigt eine Gesamtdegradation von 3,7%, während ESC_LSF_Mixed mit nur 1,4% weniger degradiert. Die von Nielsen und Mogensen [177] untersuchte LSM/8YSZ ASC Zelle hingegen degradierte mit 8,4 % wesentlich stärker. Dieser große Unterschied lässt sich auf die unterschiedliche Testdauer (72 Std. vs 735 Std.) und eventuell auf den Einsatz unterschiedlicher Kathodenmaterialien zurückführen. In der Literatur ist LSF als stabiles Kathodenmaterial bekannt [80]. Im Gegensatz dazu hat Matte et al. [32] an der Kathode LSM/8YSZ unter den Kosinterbedingungen von 1200°C festgestellt, dass LSM dazu neigt, in Anwesenheit von 8YSZ, Mn-reiche Phasen auszubilden. Aufgrund des Mn-Ausbaus können somit auch leichter A-Platz Kationen, wie Sr, freigesetzt werden. Diese reagieren während des Zellbetriebs wiederum mit H_2O zu dem volatilen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ Molekül wodurch LSM/8YSZ eine erhöhte Zelldegradation im Gegensatz zu der Kathode LSF aufweist. Weiterhin wurde in der Literatur von Pellegrinelli et al. [180] am LSCF-GDC-Modell zwei Arten der Degradation beobachtet: eine schnelle reversible und eine langsame irreversible Degradation. Genau das gleiche Verhalten kann an den hier beschriebenen ESC_LSF Vollzellen beobachtet werden. Beim Umschalten der trockenen Luft zur befeuchteten Luft bricht die Spannung durch die H_2O Zugabe direkt ein. Dieses Phänomen wird von den Autoren als abrupte reversible Degradation bezeichnet: H_2O blockiert die Sauerstoff Reduktionsreaktion (ORR) was zu einem sofortigem Leistungsverlust führt. Die zeitlich länger andauernde irreversible Degradation führten die Autoren auf das nachversintern der LSCF-GDC Elektrode, in Anwesenheit von H_2O und CO_2 zurück. CO_2 nimmt hierbei aktiv an der ORR teil, und blockiert damit einen Teil der aktiven Oberfläche.

Das Versintern der LSCF-GDC Elektrode durch die Anwesenheit von H_2O und CO_2 reduziert weiterhin die aktive Elektrodenoberfläche was zu einem irreversiblen Leistungseinbruch führt. Basierend auf der Literaturdiskussion kann abschließend zusammengefasst werden, dass für die ESC_LSF Vollzellen folgende Phänomene zutreffen:

- (a) Abrupte reversible Degradation: H_2O blockiert die ORR was zu einer abrupten reduzierten Zelleistung führt. (Siehe Wechsel von Sektion I auf II in Abbildung 4-21).
- (b) Irreversible Degradation: unter der Anwesenheit von H_2O bilden sich volatile Spezies aus $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Das Kathoden-Kristallgitter reagiert auf den Sr-Ausbau und bildet katalytisch nicht aktive thermodynamisch stabile Phasen. Dieser Vorgang führt zu einer irreversiblen Zelldegradation.
- (c) Die Zellvariation mit Forsterit im LSM-Stromsammler (ESC_LSF_Mixed) degradiert aufgrund des höheren Partialdrucks von $\text{Si}(\text{OH})_4$ im Gegensatz zu dem von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ weniger stark als die Zellvariation ohne Forsterit (ESC_LSF_Pure). Forsterit fungiert als Si-Quelle, wodurch der Stromsammler LSM und das Kathoden Material LSF bis zu dessen vollständigen Zersetzung vor der $\text{Sr}(\text{OH})_2$ Bildung geschützt sind.

5.2.3 GDC-Verdichtung

In der Literatur [181] wurde die GDC-Nachverdichtung nach dem Sintern von LSCF auf einer GDC-Schicht beobachtet. Die Autoren beziehen diesen Effekt auf das Vorhandensein der Elemente Fe, Sr und Co. Durch das Kathodenscreening in der vorliegenden Arbeit konnte jedoch jedes Element, das in der Literatur als verantwortlich für die GDC-Nachverdichtung angesehen wird, ausgeschlossen werden. Wie in Abbildung 4-23 dargestellt ist, tritt die GDC-Nachverdichtung nur für LSCF, LSC, PSCF und LCCF auf. Da LSC kein Eisen und LCCF kein Strontium enthält, kann davon ausgegangen werden, dass allein Kobalt für die GDC-Nachverdichtung verantwortlich ist. Ähnliches wurde von Jud et al. [182] berichtet. Die Autoren dotierten GDC mit 1 mol% CoO und erzielten damit eine wesentlich dichtere GDC-Schicht. Diese Schlussfolgerung korreliert mit der Phasenstabilität der untersuchten Kathoden und der dargestellten Volatilität von Kobalt (Kapitel 5.2.1). Tabelle 4-4 zeigt, dass keine der kobalthaltigen Kathoden bei 1200 °C stabil sind.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Auswahl eines geeigneten Kathodenwerkstoffes und einer niedrig sinternden Elektrolytvariation für eine vollkeramische inert gestützte Festoxidbrennstoffzelle mit dem Ziel die komplette Zelle in einem Temperaturschritt gemeinsam zu sintern. Die Untersuchungen fanden im Rahmen des KerSOLife 100-Projekts, gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) und koordiniert von der Firma BOSCH, statt. Die untersuchte vollkeramische Festoxidbrennstoffzelle wird nachfolgend als ISC-BOSCH bezeichnet. Die ISC-BOSCH zielt mit ihrer vereinfachten Herstellungsrouten und durch den Einsatz von kostengünstigen Materialien auf eine Erhöhung der Festoxidbrennstoffzellen-Marktfähigkeit ab. Bei der vereinfachten Herstellungsrouten wird im Gegensatz zu den gängigen Festoxidbrennstoffzellen-Herstellungsverfahren auf mehrere kostenintensive, spezifisch auf die einzelnen Schichten angepasste Sinterschritte verzichtet und die komplette Zelle mit nur einem Sinterschritt (dieses Vorgehen wird als Kosintern bezeichnet) bei 1200 °C gefertigt. Dabei werden im Vergleich zur Herstellung der üblichen ASC des Forschungszentrum Jülich IEK-1 44 % der thermischen Energie eingespart. Das Kosintern der ISC-BOSCH resultiert jedoch in einer reduzierten Zelleistung und ggf. nicht gasdichten Elektrolyten. So erreichte die ISC-BOSCH zu Projektbeginn nur Leistungsdichten von 200 mW/cm², was gegenüber der ASC-IEK-1-Zelleistungsdichte von 1000-1200 mW/cm² um den Faktor fünf bis sechs geringer ist (gemessen bei 750 °C; 0,7 V). Die reduzierte Zelleistung der ISC-BOSCH lässt sich auf die Materialwechselwirkungen während des Kosinterns, die zu niedrige Sintertemperatur in Bezug auf einen gasdichten Elektrolyten und die typischerweise zu hohe Temperatur für die Kathodensinterung zurückführen. Das Kosintern bei 1200 °C stellt hierbei eine Kompromisstemperatur dar, da ein gasdichter Elektrolyt normalerweise bei Temperaturen > 1300 °C erreicht wird, die Kathode sich jedoch bei zu hohen Temperaturen zersetzt und/oder zu stark verdichtet und dadurch ihre katalytischen Eigenschaften und/oder katalytisch aktive Oberfläche verliert. SOFC-Kathodenmaterialien werden normalerweise bei < 1100 °C wärmebehandelt.

Des Weiteren nutzt die ISC-BOSCH das kostengünstige Trägermaterial Forsterit, welches luftseitig angebracht ist. Forsterit (Mg_2SiO_4), mit Zn und Ca dotiert, zeigt während des Kosinterns eine starke Reaktivität mit dem direkt angrenzenden Kathodenmaterial. In früheren Arbeiten wurde nachgewiesen, dass Zn aus Forsterit mit der LSM-Kathode der ISC-BOSCH zu einem Zn-Mn-Spinell reagiert. Diese Spinell-Bildung an den Dreiphasengrenzen des Kathodenmaterials LSM/8YSZ ist zusätzlich verantwortlich für die reduzierte Zelleistung der ISC-BOSCH. Zusammenfassend fokussiert sich die Arbeit auf die Materialsynthese eines langzeitstabilen, kaum Reaktionstendenzen mit Forsterit aufweisenden und katalytisch hoch aktiven Kathodenmaterials und die Synthese einer Elektrolytvariation, die bei der ISC-BOSCH-Kosintertemperatur von 1200 °C gasdicht ist.

Elektrolytvariationen

Als Ausgangsmaterial wurde das typische Elektrolytmaterial der ISC-BOSCH-Zelle gewählt: 8YSZ. Mit dem Ziel, die benötigte Sinter Temperatur von ursprünglich 1400 °C auf 1200 °C (die Kosinter-Temperatur der ISC-BOSCH) zu senken, wurde 8YSZ mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen an Eisen versehen. Eisen wurde als Dotierstoff gewählt, da sich, ausgehend von der durchgeführten Literaturrecherche (Kapitel 5.1.1), Fe als bester Dotierstoff in Bezug auf die geringsten elektrischen Einflüsse, aber die stärkste Absenkung der Sinter Temperatur herauskristallisiert hatte. So wurden über die Flüssigdotierung von 8YSZ mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ folgende Pulvervariationen hergestellt: 8YSZ; 8YSZ+1,1mol% Fe; 8YSZ+2,1mol% Fe; 8YSZ+3,1mol% Fe und 8YSZ+5,1mol% Fe (Erläuterung der Synthese in Kapitel 3.1.1). Die so hergestellten Proben wurden materialspezifisch analysiert und zeigten in den Untersuchungen, dass durch eine Erhöhung der Eisendotierung die Partikelgröße, aufgrund der verstärkten Agglomerat-Bildung, ansteigt. Hierbei wirken die Nitrate wie eine Art Gel, die primäre Partikel zu harten Agglomeraten verkleben (vgl. Kapitel 4.1.1). Trotz dessen konnte durch thermooptische Messungen nachgewiesen werden, dass die Eisendotierung das Maximum der 8YSZ-Schrumpfrate von 1350 °C auf 1146 °C senkt (Vergleich 8YSZ vs. 8YSZ+5,1mol% Fe; dargestellt in Kapitel 4.1.3). Das schnellere Einsetzen der Schrumpfung durch eine erhöhte Eisenkonzentration wurde auf zwei mögliche Faktoren zurückgeführt: (i) eine erhöhte Sinteraktivität der Pulvervariationen aufgrund der Erzeugung von Defekten in der 8YSZ-Matrix, welche die Mobilität der Atome während des Sinterns erhöhen, und (ii) die mögliche Reduktion der Korngrenzmobilität aufgrund der Fe-O-Fremdphase und eine damit einhergehende Erhöhung der Sinteraktivität der Fe-dotierten 8YSZ-Pulver.

Die erwähnte Agglomerat-Bildung der Rohpulver durch eine erhöhte Eisenkonzentration verhinderte jedoch die Fertigung einer dünnen (Nassschichtdicke von 35 μm) gasdichten Elektrolytschicht (Leckratentests aufgelistet in Kapitel 4.1.4). In der Literatur wurde beschrieben, dass sich kleine Fe^{3+} -Ionen in der 8YSZ-Matrix durch Substitution großer Zr^{4+} -Ionen lösen oder teilweise als Zwischengitteratom eingebaut werden. Dieser Effekt der Substitution der großen Zr^{4+} -Ionen durch kleinere Fe^{3+} -Ionen konnte durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen beobachtet werden: Durch eine Erhöhung der Eisenkonzentration konnten die kubischen 8YSZ-Gitterparameter (5,140 Å) sukzessiv auf 5,128 Å abgesenkt werden (bei der Probe 8YSZ+5,1mol% Fe; Kapitel 4.1.5). Dieses Absenken der kubischen Gitterparameter und das Ausscheiden einer eisenhaltigen Phase (sobald die Löslichkeitsgrenze von $\approx 1,0 \pm 0,1 \text{mol\%Fe}$ überschritten wird) wirken sich auch auf die elektrischen Eigenschaften von 8YSZ aus. Zu deren Bestimmung wurden Impedanzmessungen an den unterschiedlichen Pulvervariationen durchgeführt (Kapitel 4.1.8). Diese Impedanzmessungen zeigten, dass durch eine Erhöhung der Dotierkonzentration die 8YSZ-Volumenleitfähigkeit abnimmt, jedoch die Korngrenzleitfähigkeit zunimmt. Insgesamt wird jedoch die Gesamtleitfähigkeit reduziert. Dieses Verhalten korreliert mit den schrumpfenden 8YSZ-Gitterparametern mit steigender Eisenkonzentration. Durch die verkleinerten Gitterparameter wird die Mobilität der Sauerstoffleerstellen stark eingeschränkt, was zu einem Absenken der Volumenleitfähigkeit führt.

Der Anstieg der Korngrenzleitfähigkeit lässt sich mit dem Ausscheiden der beobachteten eisenhaltigen Zweitphase, welche bevorzugt an den Korngrenzen auftritt, erklären. Das Ausscheiden einer eisenhaltigen Zweitphase wurde ab Dotierkonzentrationen $> 1,1 \text{mol\% Fe}$ beobachtet. Da der Elektrolyt anodenseitig unter reduzierenden Bedingungen stabil sein muss, wurden Auslagerungsversuche an den Elektrolytpulvervariationen durchgeführt. Hierbei konnte der Effekt der Ex-Solution, des Ausscheidens von Fe-Partikeln aus der 8YSZ-Matrix, beobachtet werden. In der Literatur beschrieben verschiedene Gruppen eine beobachtbare ZelleLeistungssteigerung an Einzelzellmessungen, wenn der herkömmliche 8YSZ-Elektrolyt durch einen Fe-dotierten 8YSZ-Elektrolyten ersetzt wurde. Basierend darauf wurde die Arbeitshypothese, dass die Fe-Partikel die Anzahl der anodenseitigen Dreiphasengrenzen erhöhen, entworfen. Impedanzmessungen unter reduzierenden Bedingungen an symmetrischen 8YSZ und 8YSZ+1,1mol% Fe, bedruckt mit einer NiO/8YSZ-Paste, sollten Aufschluss darüber geben, ob es wirklich zu einer Leistungssteigerung (ausgedrückt über den Polarisationswiderstand (R_{pol})) kommt. Die Messungen zeigen jedoch für die undotierte Modellzelle einen wesentlich geringeren R_{pol} von 2695 Ω als die Modellzelle mit dem 8YSZ+1,1mol% Fe-dotierten Elektrolyten ($R_{\text{pol}}=41285 \Omega$).

Basierend darauf ist davon auszugehen, dass die Eisendotierkonzentration von 1,1mol% die Zelleistung nicht erhöht. Als mögliche Gründe für den unerwartet höheren Polarisationswiderstand der dotierten 8YSZ-Probe können folgende Faktoren benannt werden: (i) Die Anzahl der Fe-Ausscheidungen und die damit einhergehende Erhöhung der Anzahl der Dreiphasengrenzen der Probe 8YSZ+1,1 Fe unter Ar/H₂ ist zu gering; (ii) die Anodenpaste (NiO/8YSZ) könnte die wenigen Fe-Ausscheidungen blockieren, wodurch der Effekt der zusätzlichen Dreiphasengrenzen nicht erreicht werden kann; (iii) metallisches Nickel reagiert mit dem metallischen Eisen zu einer Fe-Ni-Legierung und macht damit den katalytischen Effekt zunichte; (iv) das metallische Eisen diffundiert in das reine 8YSZ aus der Anodenpaste. Neben der angestrebten Leistungssteigerung der Zelle durch die Fe-Dotierung könnte eine Fe-Dotierung des 8YSZ der Anodenpaste (und der damit einhergehenden, unter reduzierenden Bedingungen, Ausbildung von Fe-Partikeln) das Nickel vor einer Reoxidation (Stichwort: Reoxidation) schützen. Anhand des Ellingham-Diagramms kämen auch beispielsweise Zn, Cr, Al und Ca als Dotierstoffe in Frage. Die beschriebenen Effekte der Eisendotierung auf dem Basiswerkstoff 8YSZ sind nachfolgend in Abbildung 6-1 zusammengefasst.

Eine erhöhte Eisenkonzentration $\uparrow$ des Basiswerkstoffes 8YSZ führt zu:

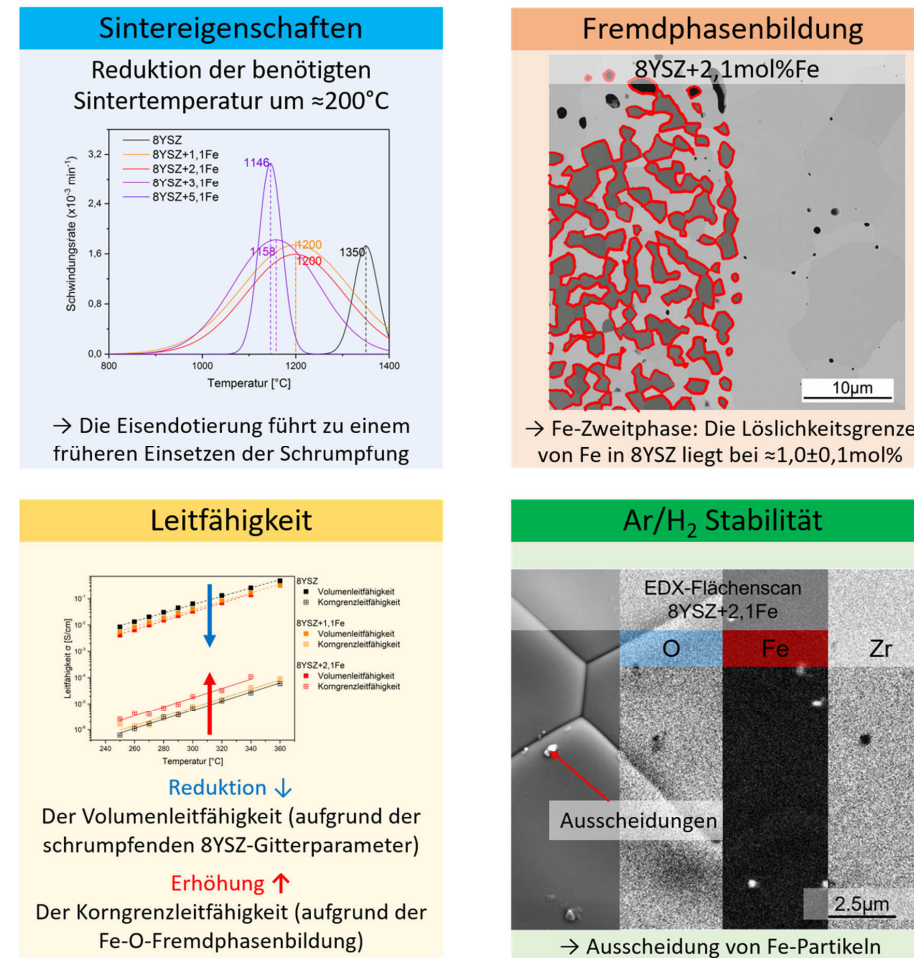


Abbildung 6-1: Zusammenfassung der Kernergebnisse der Elektrolytpulvervariationen. Die Abbildung zeigt die Auswirkungen einer erhöhten Eisenkonzentration auf die Sintereigenschaften, die Fremdphasenbildung, die Leitfähigkeit und die Stabilität unter reduzierenden Bedingungen des Basiswerkstoffes 8YSZ.

Kathodenmaterialien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwölf verschiedene Kathodenmaterialien synthetisiert, analysiert und hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen und katalytischen Eigenschaften nach dem Kosintern bei 1200 °C untersucht. Dafür wurden folgende Kathodenmaterialien ausgewählt: $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF); $\text{Pr}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (PSCF); $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ (LSF); $\text{La}_{0,58}\text{Ca}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LCCF); $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})_{0,95}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$ (LSFM_95S1M3); $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$ (LSFM_95S2M8); $\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (STO); $\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$ (STF25); $\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ (CTF); $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ (LSC); $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (La_4Ni_3) und $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (La_3Ni_2). Die Auswahl der Kathodenmaterialien lässt sich auf den aktuellen Stand der Technik des SOFC-Kathodenmaterials LSCF zurückführen. Ausgehend von diesem Hochleistungskathodenmaterial wurden jeweils die A- und B-Platz-Elemente des Perowskits bei einer 2 bzw. 5%-igen A-Platz-Unterstöchiometrie variiert. Als LSM-Variation zum aktuellen ISC-BOSCH-Kathodenmaterial wurden die zwei Stöchiometrie-Variationen LSCF-95S1M3 und LSCF_95S2M8 betrachtet. Zusätzlich wurden die zwei Ruddlesden-Popper-Strukturen (La_4Ni_3 und La_3Ni_2) ausgewählt, da diese in der Literatur sehr gute katalytische und thermodynamisch stabile Eigenschaften aufweisen. Die Wahl der Titanate ist mit der aus der Membrantechnik bekannten Toleranz gegenüber Verunreinigungen zu begründen. Die detaillierte Auswahl ist in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben. Da sich das Trägermaterial Forsterit luftseitig in direktem Kontakt mit den Kathoden befindet, wurde ein besonderer Fokus auf die Materialwechselwirkungen der zwölf Kathoden während der Sinterung mit Forsterit gelegt. Zusätzlich wurde im Vorfeld untersucht, welche Kathodenmaterialien bei 1200 °C stabil sind und welche zur Ausbildung von Fremdphasen neigen (Kapitel 4.2.1). Die Ergebnisse zeigen, dass LSF, LSCF_95S2M8, STO, STF25, CTF und La_3Ni_2 als hochtemperaturstabil (1200 °C) einzuordnen sind. La_4Ni_3 selbst ist nicht hochtemperaturstabil, zerfällt jedoch in die Ruddlesden-Popper-Struktur La_3Ni_2 , welche hochtemperaturstabil ist. Weiterhin kann beobachtet werden, dass die Reaktivität mit Forsterit nicht mit der Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien korreliert. LSF ist beispielsweise bei 1200 °C stabil, reagiert jedoch heftig mit Forsterit (vgl. Abbildung 4-12). In Bezug auf die Reaktionstendenz mit Forsterit konnten die Kathodenmaterialien, welche reich an Strontium und Kobalt sind, als besonders reaktiv mit Forsterit eingeordnet werden. Die Elemente Si, Sr und Zn bilden dabei unter den Kosinterbedingungen eine optisch dichte Reaktionsschicht und/oder Fremdphasen. Bei diesen Interaktionsversuchen konnten die Kathodenelemente La und Pr als kaum reaktiv mit Forsterit identifiziert werden. Zur Klassifizierung der katalytischen Eigenschaften der einzelnen Kathodenmaterialien wurden Impedanzmessungen an symmetrischen Modellzellen durchgeführt.

Zur Visualisierung des Einflusses der Fremdphasenbildung der Kathoden unter Kontakt mit Forsterit wurden zwei spezielle Modellzellarchitekturen entworfen: mit reinem LSM als Stromsammler und mit einem LSM+Forsterit-Gemisch als Stromsammler. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wechselwirkungsintensität der Kathodenmaterialien, welche zuvor optisch (REM-Querschliffe) und qualitativ (XRD-Messungen) bestimmt wurde, nicht mit der katalytischen Aktivität, die im Rahmen von Impedanzmessungen an Zellen mit und ohne Forsterit im LSM-Stromsammler durchgeführt wurden, korreliert. Obwohl LSF und La_3Ni_2 und La_4Ni_3 starke bzw. einige Wechselwirkungen mit Forsterit zeigen (vergleiche Kategorisierung der Reaktionsgruppen in Abbildung 4-12 – LSF gehört Gruppe C an; La_3Ni_2 und La_4Ni_3 gehören der Reaktionsgruppe B an), konnten für diese drei Kathodenmaterialien die geringsten Polarisationswiderstände gemessen werden. Ganz im Gegenteil zur angenommenen Korrelation der Reaktionstendenz mit Forsterit und der katalytischen Kathodenaktivität zeigte sogar LSF mit Forsterit im LSM-Stromsammler die geringsten Polarisationswiderstände. Selbst bei der Hochtemperaturstabilität der Kathodenmaterialien lässt sich nur eine leichte Korrelation erahnen: Die drei besten Kathodenmaterialien La_3Ni_2 , La_4Ni_3 und LSF sind hochtemperaturstabil. Dabei wird La_4Ni_3 auch als hochtemperaturstabil betrachtet, da es bei 1200 °C in das Kathodenmaterial La_3Ni_2 zerfällt. Neben der Hochtemperaturstabilität spielt besonders die Sinteraktivität der jeweiligen Kathodenmaterialien eine entscheidende Rolle. Je stärker die Kathode versintert (Beispiel LSC; nur 12 Vol% Porosität; im Gegensatz zu LSF mit 24 Vol% Porosität; nach der Wärmebehandlung mit 1200 °C) desto weniger katalytisch aktive Fläche ist für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) vorhanden. Zerfällt das Kathodenmaterial dann noch während der Wärmebehandlung, geht noch mehr katalytisch aktives Material verloren. Diese Zwischenergebnisse sind in Abbildung 6-2 zusammengefasst. Des Weiteren konnte für alle kobalthaltigen Kathodenmaterialien nach dem Kosintern bei 1200°C eine Verdichtung der GDC-Barriere-Schicht beobachtet werden. Durch die umfangreichen Kathodenversuche konnte hierbei das Nachversintern der GDC-Barriere-Schicht auf die Anwesenheit von Co, welches hierbei als Sinteradditiv fungiert, zurückgeführt werden.

Auf Grundlage der durchgeführten Versuche wurde LSF für modellhafte ESC-Einzelzellmessungen ausgewählt. Hierbei wurde die Degradationserscheinung durch das Vorhandensein von Wasserdampf bei 750 °C unter einer Strombelastung von 125 mA/cm² untersucht. Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass, wie von den Impedanzmessungen zu erwarten war, LSF mit Forsterit im LSM-Stromsammler bessere Zellleistungen zeigt. Zusätzlich degradiert LSF mit Forsterit im LSM-Stromsammler über die gesamte Versuchsdauer mit nur 1,4 % im Gegensatz zu den 3,7 % der Probe ohne Forsterit im LSM-Stromsammler.

Die Analysen haben gezeigt, dass sich die auftretende Degradation in einen reversiblen und irreversiblen Anteil aufteilen lässt. Reversibel ist der Mechanismus des Blockierens der ORR durch die Präsenz von H_2O . Irreversibel ist die Bildung von volatilen Spezies (unter der Anwesenheit von H_2O). Berechnungen haben ergeben, dass die wahrscheinlichsten Spezies, die sich bilden, $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{Sr}(\text{OH})_2$ sind (Partialdrücke von $1,43 \cdot 10^{-8}$ bzw. $3,95 \cdot 10^{-10}$ bar; vgl. Kapitel 5.2.2). Des Weiteren gibt die Berechnung Aufschluss darüber, weshalb die Degradation der LSF_ESC_Mixed-Zelle (mit Forsterit im Stromsammler) geringer ausfällt: Forsterit fungiert als eine Art Opfermaterial (stellt die Si-Quelle zur Bildung der volatilen $\text{Si}(\text{OH})_4$ Spezies dar) und schützt somit das katalytisch aktive LSF vor der irreversiblen $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Degradation.

Die durchgeführten Experimente zeigen sehr deutlich, dass ein Kathodenmaterial nicht nur anhand seiner katalytischen Eigenschaften ausgewählt werden darf. Stattdessen muss das Kathodenmaterial präzise auf die Herstellungsrouten der Zelle angepasst werden. Dabei müssen die Sinteraktivität, die resultierende Mikrostruktur, die Hochtemperaturstabilität und die Reaktionstendenz mit den direkt angrenzenden Schichten berücksichtigt werden. Die Kathodeneigenschaften können über die Stöchiometrie-Variation und Ausgangspulver-Parameter (wie Partikelgröße) präzise gesteuert werden. Diese Überlegungen sind nochmals in Abbildung 6-2 zusammengefasst. Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass die Lanthan-Nickelate und insbesondere LSF als Perowskitvertreter sich hervorragend als Kathodenmaterial für die untersuchte vollkeramische ISC-BOSCH-Zelle eignen. Anzumerken ist hierbei, dass die gemessenen Polarisationswiderstände der Kathodenmaterialien noch keine mikrostrukturellen Anpassungen erfahren haben. Folglich sollten anschließend an diese Arbeit die Kathodenmaterialien La_3Ni_2 , La_4Ni_3 und LSF hinsichtlich ihrer Mikrostruktur auf den Kosinterprozess der ISC-BOSCH perfekt angepasst werden, um die Leistungsfähigkeit der Zellen noch weiter zu erhöhen. Die Erkenntnisse sollten dann in der realen ISC-BOSCH-Zelle umgesetzt werden.

	Zunahme R_{pol} 											
Kathode	La3Ni2	La4Ni3	LSF	PSCF	LSFM_95S1M3	STF25	CTF	LSFM_95S2M8	LSCF	ST	LCCF	LSC
SrZrO ₃ bzw. Ca _{0,15} Zr _{0,85} O _{1,85} Bildung? (>95%)	Nein	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein	Nein	Ja	Nein	Ja	ja
Hochtemperatur- stabil?	Ja	(Ja)	Ja	Nein	Nein	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Nein	Nein
Reaktionstendenz mit Forsterit? A bis C: keine - Stark	B	B	C	C	B	C	C	B	C	A	C	C
Vol% Porosität (nach 1200°C)	32	33	24	5	31	25	23	33	17	28	0,1	12

Abbildung 6-2: Zusammenfassung der Kernergebnisse der Kathodenmaterialuntersuchungen. Die Kathodenmaterialien sind in aufsteigender Reihenfolge, nach den gemessenen Polarisationswiderständen (Pure) angeordnet. Unter dem jeweiligen Kathodenmaterial ist aufgeführt, ob es zu einer SrZrO₃- bzw. Ca_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,85}-Bildung (>95 %) kommt, ob das Kathodenmaterial hochtemperaturstabil ist und wie stark die Reaktionstendenz des jeweiligen Kathodenmaterials mit Forsterit ist. Alle Ergebnisse sind auf die Kosinterbedingungen der ISC-BOSCH von 1200 °C bezogen.

Die ISC-BOSCH könnte folglich durch den Einsatz von Fe-dotiertem 8YSZ und den Kathodenmaterialien La₄Ni₃O₁₀, La₃Ni₂O₇ oder La_{0,58}Sr_{0,4}FeO₃ im Vergleich zum aktuellen Stand der Technik deutlich in ihrer Leistung gesteigert werden. Hierfür sollten zusätzlich die Kathodenmikrostrukturen optimiert werden und anschließend Vollzelltests erfolgen.

Literaturverzeichnis

1. Sadorsky, P., *Renewable energy consumption, CO₂ emissions and oil prices in the G7 countries*. Energy Economics, 2009. 31(3): p. 456-462.
2. Stambouli, A.B. and Traversa, E., *Fuel cells, an alternative to standard sources of energy*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2002. 6(3): p. 295-304.
3. Brecha, R., *Ten Reasons to Take Peak Oil Seriously*. Sustainability, 2013. 5(2): p. 664.
4. Robinius, M., Markewitz, P., Lopion, P., Kullmann, F., Heuser, P.-M., Syranidis, K., Cerniauskas, S., Reuß, M., Ryberg, S., Kotzur, L., Caglayan, D., Welder, L., Linßen, J., Grube, T., Heinrichs, H., Stenzel, P., and Stolten, D., *Wege für die Energiewende - Kosteneffiziente und klimagerechte Transformationsstrategien für das deutsche Energiesystem bis zum Jahr 2050*. 2019. p. 44.
5. Kolb, S., Dillig, M., Plankenbühler, T., and Karl, J., *Deutschland ohne erneuerbare Energien?“ – Ein Update für die Jahre 2014 bis 2018*. 2019, FAU Erlangen-Nürnberg; Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik. p. 62.
6. Schiebahn, S., Grube, T., Robinius, M., Tietze, V., Kumar, B., and Stolten, D., *Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(12): p. 4285-4294.
7. Mitzel, J. and Friedrich, A.K., *Wasserstoff und Brennstoffzellen*. BWK Magazin, 2017. 69(5): p. 10.
8. Fontell, E., Kivisaari, T., Christiansen, N., Hansen, J.B., and Pålsson, J., *Conceptual study of a 250kW planar SOFC system for CHP application*. Journal of Power Sources, 2004. 131(1): p. 49-56.
9. Lipman, T. and Sperling, D., *Market concepts, competing technologies and cost challenges for automotive and stationary applications*. Handbook of Fuel Cells, 2010.
10. Andújar, J.M. and Segura, F., *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(9): p. 2309-2322.
11. GmbH, E.N. *Brennstoffzellentypen und ihr Entwicklungsstand*. 2019 [cited 2019 20.11.2019]; Available from: <https://www.energieagentur.nrw>.
12. Sammes, N.M., *Fuel cell technology : reaching towards commercialization*. Engineering materials and processes. 2006, London: Springer. xiv, 298 p.
13. Stolten, D., *Fuel cell science and engineering : materials, processes, systems and technology*. Fuel cell science and engineering. Vol. 1. 2012, Weinheim: Wiley-VCH. 644.
14. Kurzweil, P., *Brennstoffzellentechnik*. 3 ed. 2013.
15. Kornely, M., *Elektrische Charakterisierung und Modellierung von metallischen Interkonnektoren (MIC) des SOFC-Stacks*. 2012.
16. Hayd, J., *Nanoskalige Kathoden für den Einsatz in Festelektrolyt-Brennstoffzellen bei abgesenkten Betriebstemperaturen*. 2012.

17. Mücke, R., *Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC) [E-Book]*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ; Vol. 9. 2008, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. VI, 165 S.
18. Blum, L., Meulenbergh, W.A., Nabielek, H., and Steinberger-Wilckens, R., *Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005. 2(6): p. 482-492.
19. Stolten, D. and Emonts, B., *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. 2012: Wiley.
20. Ivers-Tiffée, E., Hayd, J., Klotz, D., Leonide, A., Han, F., and Weber, A., *Performance analysis and development strategies for solid oxide fuel cells*. ECS Transactions, 2011. 35(1): p. 1965-1973.
21. Menzler, N.H., Malzbender, J., Schoderböck, P., Kauert, R., and Buchkremer, H.P., *Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells, 2014. 14(1): p. 96-106.
22. Menzler, N.H., Tietz, F., Uhlenbruck, S., Buchkremer, H.P., and Stöver, D., *Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells*. Journal of Materials Science, 2010. 45(12): p. 3109-3135.
23. Menzler, N.H., Schafbauer, W., Han, F., Buchler, O., Mücke, R., Buchkremer, H.P., and Stöver, D., *Development of High Power Density Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) for Long-Term Operation*, in *Prism 7, Pts 1-3*, Nie, J.F. and Morton, A., Editors. 2010. p. 2875-2878.
24. Trofimenko, N., Kusnezoff, M., and Michaelis, A., *Recent Development of Electrolyte Supported Cells with High Power Density*, in *Solid Oxide Fuel Cells 12*, Singhal, S.C. and Eguchi, K., Editors. 2011, Electrochemical Society Inc: Pennington. p. 315-325.
25. Roehrens, D., Packbier, U., Fang, Q., Blum, L., Sebold, D., Bram, M., and Menzler, N., *Operation of Thin-Film Electrolyte Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells in Lightweight and Stationary Stacks: Material and Microstructural Aspects*. Materials (Basel, Switzerland), 2016. 9(9): p. 762.
26. Brandon, N.P., Corcoran, D., Cummins, D., Duckett, A., El-Khoury, K., Haigh, D., Leah, R., Lewis, G., Maynard, N., McColm, T., Trezona, R., Selcuk, A., and Schmidt, M., *Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600 A degrees c*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013. 22(10): p. 2900-2903.
27. Brandner, M., Bram, M., Froitzheim, J., Buchkremer, H.P., and Stöver, D., *Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC*. Solid State Ionics, 2008. 179(27): p. 1501-1504.
28. Quadackers, W.J., Piron-Abellan, J., Shemet, V., and Singheiser, L., *Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review*. Materials at High Temperatures, 2003. 20(2): p. 115-127.
29. Harboe, S., Schreiber, A., Margaritis, N., Blum, L., Guillon, O., and Menzler, N.H., *Benchmark Study of Manufacturing Scale-Up and Costs of Planar 5 kWel: SOFC Stacks*. 2019 - in review.
30. Brett, D.J.L., Atkinson, A., Brandon, N.P., and Skinner, S.J., *Intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Chemical Society Reviews, 2008. 37(8): p. 1568-1578.
31. Cassidy, M., Boulfrad, S., Irvine, J., Chung, C., Jorger, M., Munnings, C., and Pyke, S., *Integration of Oxide Anodes into the Rolls-Royce IP-SOFC Concept*. Fuel Cells, 2009. 9(6): p. 891-898.

32. Matte, E., Holzlechner, G., Epple, L., Stolten, D., and Lupetin, P., *Impact of silicate substrate and cosintering on cathode performance in an inert substrate-supported solid oxide fuel cell*. Journal of Power Sources, 2019. 413: p. 334-343.
33. Ando, S., Okamoto, O., Hayama, K., Furuya, S., Momiyama, Y., Isaka, N., Sato, M., Tanaka, S., Hoshiko, T., Watanabe, N., and Kakinuma, Y., *Solid oxide fuel cell and method for producing the same*. 2014. p. 23.
34. Yamamoto, O., Arachi, Y., Sakai, H., Takeda, Y., Imanishi, N., Mizutani, Y., Kawai, M., and Nakamura, Y., *Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells*. Ionics, 1998. 4(5): p. 403-408.
35. Wang, F., Lyu, Y., Chu, D., Jin, Z., Zhang, G., and Wang, D., *The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature: review*. Materials Science and Technology, 2019. 35(13): p. 1551-1562.
36. Badwal, S.P.S. and Ciacchi, F.T., *Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells*. Ionics, 2000. 6(1): p. 1-21.
37. Dalslet, B., Blennow, P., Vang Hendriksen, P., Bonanos, N., Lybye, D., and Mogensen, M., *Assessment of Doped Ceria as Electrolyte*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. 10: p. 547-561.
38. Yahiro, H., Eguchi, K., and Arai, H., *Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell*. Solid State Ionics, 1989. 36(1): p. 71-75.
39. Wilson, J.R. and Barnett, S.A., *Solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes: effect of composition on microstructure and performance*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008. 11(10): p. B181-B185.
40. Dees, D.W., Claar, T.D., Easler, T.E., Fee, D.C., and Mrazek, F.C., *ChemInform Abstract: The Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets*. ChemInform, 1987. 18(51).
41. Tong, X., Zhou, F., Yang, S.B., Zhong, S.H., Wei, M.R., and Liu, Y.H., *Performance and stability of Ruddlesden-Popper La₂NiO_{4+delta} oxygen electrodes under solid oxide electrolysis cell operation conditions*. Ceramics International, 2017. 43(14): p. 10927-10933.
42. Sharma, R.K., Burriel, M., Dessemond, L., Bassat, J.M., and Djurado, E., *La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} (n=2 and 3) phases and composites for solid oxide fuel cell cathodes: Facile synthesis and electrochemical properties*. Journal of Power Sources, 2016. 325: p. 337-345.
43. Sun, C., Hui, S.R., and Roller, J., *Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: A Review*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010. 14.
44. Dogdibegovic, E., Cai, Q.S., Alabri, N.S., Guan, W.B., and Zhou, X.D., *Activity and Stability of (Pr_{1-x}Nd_x)₂NiO_{4+δ} as Cathodes for Oxide Fuel Cells: Part VI. The Role of Cu Dopant on the Structure and Electrochemical Properties*. Journal of the Electrochemical Society, 2017. 164(2): p. F99-F106.
45. Geisler, H.I., *Finite Element Method (FEM) Model and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cells*. 2019, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
46. Jiang, S.P., *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*. Journal of Materials Science, 2008. 43(21): p. 6799-6833.
47. Mizusaki, J., Yonemura, Y., Kamata, H., Ohyama, K., Mori, N., Takai, H., Tagawa, H., Dokiya, M., Naraya, K., Sasamoto, T., Inaba, H., and Hashimoto, T., *Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃*. Solid State Ionics, 2000. 132(3): p. 167-180.

48. Burnwal, S.K., Bharadwaj, S., and Kistaiah, P., *Review on MIEC Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of Molecular and Engineering Materials, 2016. 04(02): p. 1630001.
49. Blum, L., Batfalsky, P., de Haart, L.G.J., Malzbender, J., Menzler, N.H., Peters, R., Quadakkers, W.J., Remmel, J., Tietz, F., and Stolten, D., *Overview on the Jülich SOFC Development Status*. ECS Transactions, 2013. 57(1): p. 23-33.
50. Szász, J., Wankmüller, F., Wilde, V., Störmer, H., Gerthsen, D., Menzler, N.H., and Ivers-Tiffée, E., *Nature and Functionality of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}/\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ Interfaces in SOFCs*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. 165(10): p. F898-F906.
51. Oh, E.-O., Whang, C.-M., Lee, Y.-R., Park, S.-Y., Prasad, D.H., Yoon, K.J., Kim, B.-K., Son, J.-W., Lee, J.-H., and Lee, H.-W., *Fabrication of thin-film gadolinia-doped ceria (GDC) interdiffusion barrier layers for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) by chemical solution deposition (CSD)*. Ceramics International, 2014. 40(6): p. 8135-8142.
52. Liu, Z., Liu, M.F., Yang, L., and Liu, M.L., *LSM-infiltrated LSCF cathodes for solid oxide fuel cells*. Journal of Energy Chemistry, 2013. 22(4): p. 555-559.
53. Lynch, M.E., Yang, L., Qin, W., Choi, J.-J., Liu, M., Blinn, K., and Liu, M., *Enhancement of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ durability and surface electrocatalytic activity by $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ investigated using a new test electrode platform*. Energy & Environmental Science, 2011. 4(6): p. 2249-2258.
54. Choi, J.J., Qin, W.T., Liu, M.F., and Liu, M.L., *Preparation and Characterization of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) Thin Films and LSM/LSCF Interface for Solid Oxide Fuel Cells*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. 94(10): p. 3340-3345.
55. Ding, H., Virkar, A.V., Liu, M., and Liu, F., *Suppression of Sr surface segregation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$: a first principles study*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. 15(2): p. 489-496.
56. Ulrich, E. and Heeren, I., *Herstellungsverfahren für eine tubulare Brennstoffzelle*. 2013, Google Patents.
57. Matte, E., *Cathode stability and processing in inert substrate-supported Solid Oxide Fuel Cells*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt / energy and environment ;. Vol. 445. 2018, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek. VIII, 178 Seiten.
58. E. Matte, P. Lupetin, D. Stolten, and (Ed.), N.B., *Proceedings of European Fuel Cell Forum*, 2016.
59. Takei, H. and Kobayashi, T., *Growth and properties of Mg_2SiO_4 single crystals*. Journal of Crystal Growth, 1974. 23(2): p. 121-124.
60. I., M.N., V., D.O., V., M.J., and G., S., *Forsterite powder prepared from water-soluble hybrid precursor*. AIChE Journal, 1997. 43(11A): p. 2832-2836.
61. Heilmann, F., Rixecker, G., Börner, F.D., Lippmann, W., and Hurtado, A., *Fe_2O_3 -doped forsterite ceramics as a joining partner for ZrO_2 in a laser brazing process*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. 29(13): p. 2783-2789.
62. Jordan, W. and Naughton, J.J., *Growth of forsterite crystals in a reactive crucible*. Am. Mineralogist, 1963. 48.
63. Ando, K., Kurokawa, H., Oishi, Y., and Takei, H., *Self-diffusion coefficient of oxygen in single-crystal forsterite*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. 64(2).

64. Tavangarian, F. and Emadi, R., *Improving degradation rate and apatite formation ability of nanostructure forsterite*. Ceramics International, 2011. 37(7): p. 2275-2280.
65. Burlitch, J.M., Beeman, M.L., Riley, B., and Kohlstedt, D.L., *Low-temperature syntheses of olivine and forsterite facilitated by hydrogen-peroxide*. Chemistry of Materials, 1991. 3(4): p. 692-698.
66. Nurbaiti, U., Darminto, Triwikantoro, Zainuri, M., and Pratapa, S., *Synthesis and characterization of silica sand-derived nano-forsterite ceramics*. Ceramics International, 2018. 44(5): p. 5543-5549.
67. Jung, I.-H., Decterov, S.A., and Pelton, A.D., *Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO-MgO-SiO₂ system*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(4): p. 313-333.
68. Tamin, S.H., Dzulkurnain, N.A., Adnan, S., Jaafar, M.H., and Mohamed, N.S., *Mg_{2-x}Mn_xSiO₄ compound obtained via sol-gel method: structural, morphological and electrochemical properties*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018. 86(1): p. 24-33.
69. Gheitanchi, R., Kharaziha, M., and Emadi, R., *Sr-doped forsterite nanopowder: Synthesis and biological properties*. Ceramics International, 2017. 43(15): p. 12018-12025.
70. Ullah, A., Liu, H., Hao, H., Iqbal, J., Yao, Z., Cao, M., and Xu, Q., *Effect of Zn substitution on the sintering temperature and microwave dielectric properties of MgSiO₃-based ceramics*. Ceramics International, 2017. 43: p. 484-490.
71. Sun, H., He, S.W., Wu, P., Gao, C.D., Feng, P., Xiao, T., Deng, Y.W., and Shuai, C.J., *A Novel MgO-CaO-SiO₂ System for Fabricating Bone Scaffolds with Improved Overall Performance*. Materials, 2016. 9(4).
72. Patil, P.S., *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and Physics, 1999. 59(3): p. 185-198.
73. Ashour, A., Kaid, M.A., El-Sayed, N.Z., and Ibrahim, A.A., *Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique*. Applied Surface Science, 2006. 252(22): p. 7844-7848.
74. Huízar-Félix, A.M., Hernández, T., de la Parra, S., Ibarra, J., and Kharisov, B., *Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite 0.1≤x≤0.5*. Powder Technology, 2012. 229: p. 290-293.
75. Danks, A.E., Hall, S.R., and Schnepf, Z., *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*. Materials Horizons, 2016. 3(2): p. 91-112.
76. Schulze-Küppers, F., Donkelaar, S.F.P., Baumann, S., Prigorodov, P., Sohn, Y.J., Bouwmeester, H.J.M., Meulenbergh, W.A., and Guillon, O., *Structural and functional properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (0<x<1) for the use as oxygen transport membrane*. Separation and Purification Technology, 2015. 147: p. 414-421.
77. Han, F., Muecke, R., Van Gestel, T., Leonide, A., Menzler, N.H., Buchkremer, H.P., and Stover, D., *Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes*. Journal of Power Sources, 2012. 218: p. 157-162.
78. Niedrig, C., Wagner, S.F., Menesklou, W., and Ivers-Tiffée, E., *Characterization of oxygen-dependent stability of selected mixed-conducting perovskite oxides*. Solid State Ionics, 2015. 273: p. 41-45.
79. Hjalmarsson, P., Søggaard, M., and Mogensen, M., *Electrochemical performance and degradation of (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}CoO_{3-δ} as porous SOFC-cathode*. Solid State Ionics, 2008. 179(27): p. 1422-1426.

80. Yokokawa, H., Tu, H.Y., Iwanschitz, B., and Mai, A., *Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability*. Journal of Power Sources, 2008. 182(2): p. 400-412.
81. Lee, W., Han, J.W., Chen, Y., Cai, Z., and Yildiz, B., *Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites*. Journal of the American Chemical Society, 2013. 135(21): p. 7909-7925.
82. Marina, O.A., Canfield, N.L., and Stevenson, J.W., *Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate*. Solid State Ionics, 2002. 149(1): p. 21-28.
83. Al Daroukh, M., Vashook, V.V., Ullmann, H., Tietz, F., and Arual Raj, I., *Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4 -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion*. Solid State Ionics, 2003. 158(1): p. 141-150.
84. de Boer, G.B.J., de Weerd, C., Thoenes, D., and Goossens, H.W.J., *Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering*. Particle & Particle Systems Characterization, 1987. 4(1 - 4): p. 14-19.
85. Instruments, Q. [Web Page] 2019 [cited 2019 04.11]; Company Homepage [Quanachrome Instruments]]. Available from: https://www.quantachrome.com/product_listing/density_analyzers.html.
86. Harris, S., Odom, E., and Tew, B., *Using Archimedes' principle to determine cross-sectional areas*. Experimental Techniques, 1998. 22(5): p. 17-18.
87. Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 2007: Springer-Verlag.
88. Schmitt, R., *Scanning Electron Microscope*, in *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*, Laperrière, L. and Reinhart, G., Editors. 2014, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1085-1089.
89. Michler, G.H., *Transmission Electron Microscopy: Fundamentals of Methods and Instrumentation*. 2008, Springer.
90. Hornbogen, E. and Skrotzki, B., *Mikro-und Nanoskopie der Werkstoffe*. 2009: Springer-Verlag.
91. Pennycook, S.J., David, B., and Williams, C.B., *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Microscopy and Microanalysis, 2010. 16(1): p. 111.
92. Thomas, J. and Gemming, T., *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*. Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker, ISBN 978-3-7091-1439-1. Springer-Verlag Wien, 2013, 2013.
93. Szász, J.T., *Charakterisierung und Modellentwicklung von Natur und Funktionalität der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC)*. 2019, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
94. Lasia, A., *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, in *Modern aspects of electrochemistry*. 2002, Springer. p. 143-248.
95. Macdonald, J.R. and Johnson, W.B., *Fundamentals of impedance spectroscopy*. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, 2005: p. 1-26.
96. Kurzweil, P., *Brennstoffzellentechnik*. Vieweg, Wiesbaden, 2003: p. 978-3528039653.
97. Yang, F., *Electrical and thermal properties of yttria-stabilised zirconia (YSZ)-based ceramic materials*. 2011, The University of Manchester (United Kingdom).
98. Talebi, T., Haji, M., and Raissi, B., *Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(17): p. 9420-9426.

99. Ramírez, E.B., Huanosta, A., Sebastian, J.P., Huerta, L., Ortiz, A., and Alonso, J.C., *Structure, composition and electrical properties of YSZ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis*. Journal of Materials Science, 2007. 42(3): p. 901-907.
100. Xu, K., Zhang, S., and Jow, R., *Electrochemical impedance study of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB/PC electrolyte*. Journal of Power Sources, 2005. 143(1): p. 197-202.
101. Fergus, J.W., *Electrolytes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. 162(1): p. 30-40.
102. Gao, Z., Mogni, L.V., Miller, E.C., Railsback, J.G., and Barnett, S.A., *A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells*. Energy & Environmental Science, 2016. 9(5): p. 1602-1644.
103. McNealy, B.E. and Hertz, J.L., *On the use of the constant phase element to understand variation in grain boundary properties*. Solid State Ionics, 2014. 256: p. 52-60.
104. Baumann, F.S., Maier, J., and Fleig, J., *The polarization resistance of mixed conducting SOFC cathodes: A comparative study using thin film model electrodes*. Solid State Ionics, 2008. 179(21): p. 1198-1204.
105. Fleig, J. and Maier, J., *The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(6): p. 1343-1347.
106. Cheng, H., Pan, J., Zeng, L., Zhang, J., and Wang, W., *Design of a SOFC single cell test device*. Advanced Materials Research, 2012. 549: p. 683-686.
107. Ranasinghe, S.N., Pussewalage, H.S.G., and Middleton, P.H. *Performance analysis of single cell solid oxide fuel cells*. in 2017 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon). 2017.
108. Flegler, A.J., Burye, T.E., Yang, Q., and Nicholas, J.D., *Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study*. Ceramics International, 2014. 40(10, Part B): p. 16323-16335.
109. Verkerk, M.J., Winnubst, A.J.A., and Burggraaf, A.J., *Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia*. Journal of Materials Science, 1982. 17(11): p. 3113-3122.
110. Zhang, X., Robertson, M., Deçes-Petit, C., Qu, W., Kesler, O., Maric, R., and Ghosh, D., *Internal shorting and fuel loss of a low temperature solid oxide fuel cell with SDC electrolyte*. Journal of Power Sources, 2007. 164(2): p. 668-677.
111. Muecke, R., Menzler, N.H., Buchkremer, H.P., and Stover, D., *Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. 92(1): p. S95-S102.
112. Tietz, F., Fu, Q., Haanappel, V.A.C., Mai, A., Menzler, N.H., and Uhlenbruck, S., *Materials development for advanced planar solid oxide fuel cells*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007. 4(5): p. 436-445.
113. Wilhelm, R.V. and Howarth, D.S., *Iron oxide-doped yttria-stabilized zirconia ceramic - iron solubility and electrical-conductivity* American Ceramic Society Bulletin, 1979. 58(2): p. 228-232.
114. Guo, F. and Xiao, P., *Effect of Fe₂O₃ doping on sintering of yttria-stabilized zirconia*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(16): p. 4157-4164.
115. Gao, Z., Kennouche, D., and Barnett, S.A., *Reduced-temperature firing of solid oxide fuel cells with zirconia/ceria bi-layer electrolytes*. Journal of Power Sources, 2014. 260: p. 259-263.

116. Dey, T., Das Sharma, A., Dutta, A., and Basu, R.N., *Transition metal-doped yttria stabilized zirconia for low temperature processing of planar anode-supported solid oxide fuel cell*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 604: p. 151-156.
117. Hansch, R., Menzler, N.H., Fleck, R., and Buchkremer, H.P., *Low-Temperature Densification of SOFC Electrolytes using Manganese Oxide and Boron Oxide*. 2005.
118. Hassan, A.A.E., Menzler, N.H., Blass, G., Ali, M.E., Buchkremer, H.P., and Stöver, D., *Influence of alumina dopant on the properties of yttria-stabilized zirconia for SOFC applications*. Journal of Materials Science, 2002. 37(16): p. 3467-3475.
119. Menzler, N.H., Blaß, G., Hansch, O.R., Buchkremer, H.P., Fleck, R., Schichl, H., and Stöver, D., *Densification of SOFC yttria-stabilized zirconia electrolytes through addition of sintering additives*. 2003.
120. Liu, L., Zhou, Z., Tian, H., and Li, J., *Effect of Bismuth Oxide on the Microstructure and Electrical Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia*. Sensors (Basel, Switzerland), 2016. 16(3): p. 369.
121. Mehranjani, A.S., Cumming, D.J., Sinclair, D.C., and Rothman, R.H., *Low-temperature co-sintering for fabrication of zirconia/ceria bi-layer electrolyte via tape casting using a Fe₂O₃ sintering aid*. Journal of the European Ceramic Society, 2017. 37(13): p. 3981-3993.
122. Pal, S., Bandyopadhyay, A.K., Mukherjee, S., Samaddar, B.N., and Pal, P.G., *Function of magnesium aluminate hydrate and magnesium nitrate as MgO addition in crystal structure and grain size control of α -Al₂O₃ during sintering*. Bulletin of Materials Science, 2010. 33(1): p. 55-63.
123. Fabrichnaya, O. and Pavlyuchkov, D., *Assessment of Experimental Data and Thermodynamic Modeling in the Zr-Fe-O System*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016. 47(1): p. 152-159.
124. Rahaman, M.N., *Sintering of ceramics*. 2007, Boca Raton, Fla.: CRC Press. 388 S.
125. Kang, S.-J.L., *Sintering densification, grain growth, and microstructure / [E-Book]*. 2005, Amsterdam ;: Elsevier Butterworth-Heinemann. xii, 265 p. : ill.
126. Cahn, J., *The impurity-drag effect in grain boundary motion*. Acta metallurgica, 1962. 10(9): p. 789-798.
127. Bechta, S.V., Krushinov, E.V., Almjashhev, V.I., Vitol, S.A., Mezentsseva, L.P., Petrov, Y.B., Lopukh, D.B., Khabensky, V.B., Barrachin, M., Hellmann, S., Froment, K., Fischer, M., Tromm, W., Bottomley, D., Defoort, F., and Gusarov, V.V., *Phase diagram of the ZrO₂-FeO system*. Journal of Nuclear Materials, 2006. 348(1): p. 114-121.
128. Gao, H., Liu, J., Chen, H., Li, S., He, T., Ji, Y., and Zhang, J., *The effect of Fe doping on the properties of SOFC electrolyte YSZ*. Solid State Ionics, 2008. 179(27-32): p. 1620-1624.
129. Lappas, A. and Heracleous, E., *19 - Production of biofuels via Fischer-Tropsch synthesis: biomass-to-liquids*, in *Handbook of Biofuels Production*, Luque, R., Campelo, J., and Clark, J., Editors. 2011, Woodhead Publishing. p. 493-529.
130. Kaur, G. and Basu, S., *Physical characterization and electrochemical performance of copper-iron-ceria-YSZ anode-based SOFCs in H₂ and methane fuels*. International Journal of Energy Research, 2015. 39(10): p. 1345-1354.
131. Zhang, H., Gong, Q., Ren, S., Arshid, M.A., Chu, W., and Chen, C., *Implication of iron nitride species to enhance the catalytic activity and stability of carbon nanotubes supported Fe catalysts for carbon-free hydrogen production via low-temperature ammonia decomposition*. Catalysis Science & Technology, 2018. 8(3): p. 907-915.

132. Oh, T.-S., Rahani, E.K., Neagu, D., Irvine, J.T.S., Shenoy, V.B., Gorte, R.J., and Vohs, J.M., *Evidence and Model for Strain-Driven Release of Metal Nanocatalysts from Perovskites during Exsolution*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015. 6(24): p. 5106-5110.
133. Neagu, D., *Materials and microstructures for high temperature electrochemical devices through control of perovskite defect chemistry*. 2013, University of St Andrews.
134. Weber, M.L., Ma, Q., Meuffels, P., Hensling, F.V., Lenser, C., Gunkel, F., Menzler, N.H., Dittmann, R., Waser, R., and Guillon, O., *Development of Epitaxial Thin Film Model Electrodes for the Systematic Investigation of Metal Exsolution from MIEC Perovskite Oxides*. ECS Transactions, 2019. 91(1): p. 1783-1789.
135. Juhl, M., Primdahl, S., Manon, C., and Mogensen, M., *Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes*. Journal of Power Sources, 1996. 61(1): p. 173-181.
136. Lein, H.L., Wiik, K., and Grande, T., *Kinetic demixing and decomposition of oxygen permeable membranes*. Solid State Ionics, 2006. 177(19): p. 1587-1590.
137. van Doorn, R.H.E., Bouwmeester, H.J.M., and Burggraaf, A.J., *Kinetic decomposition of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite membranes during oxygen permeation*. Solid State Ionics, 1998. 111(3): p. 263-272.
138. Simner, S.P., Anderson, M.D., Engelhard, M.H., and Stevenson, J.W., *Degradation Mechanisms of La-Sr-Co-Fe-O3 SOFC Cathodes*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. 9(10): p. A478-A481.
139. Jung, W. and Tuller, H.L., *Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes*. Energy & Environmental Science, 2012. 5(1): p. 5370-5378.
140. Koo, B., Kim, K., Kim, J.K., Kwon, H., Han, J.W., and Jung, W., *Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists*. Joule, 2018. 2(8): p. 1476-1499.
141. Niania, M., Podor, R., Skinner, S.J., and Kilner, J.A., *In-situ surface analysis of SOFC cathode degradation using high temperature environmental scanning electron microscopy*. ECS Transactions, 2015. 68(1): p. 665-670.
142. Andreati, G., Hälenius, U., and D'Ippolito, V., *The Blue Colour of Co-Spinel: cation distribution and UV-VIS-NIR absorption spectroscopy of MgAl_2O_4 - CoAl_2O_4 grown single crystals*. 2010.
143. Wærnhus, I., Sakai, N., Yokokawa, H., Grande, T., Einarsrud, M.-A., and Wiik, K., *Mass transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0$ and 0.1) measured by SIMS*. Solid State Ionics, 2004. 175(1): p. 69-71.
144. Wang, B., Zydorczak, B., Wu, Z.-T., and Li, K., *Stabilities of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen separation membranes—Effects of kinetic demixing/decomposition and impurity segregation*. Journal of Membrane Science, 2009. 344(1): p. 101-106.
145. Woolley, R.J. and Skinner, S.J., *Novel $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ composites for solid oxide fuel cell cathodes*. Journal of Power Sources, 2013. 243: p. 790-795.
146. Nechache, A., Cassir, M., and Ringuedé, A., *Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review*. Journal of Power Sources, 2014. 258: p. 164-181.

147. Guo, Y.-Q., Yin, Y.-M., Tong, Z., Yin, J.-W., Xiong, M.-W., and Ma, Z.-F., *Impact of synthesis technique on the structure and electrochemical characteristics of $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (PSCF) cathode material*. Solid State Ionics, 2011. 193(1): p. 18-22.
148. Lybye, D., Hendriksen, P., Poulsen, F., Mogensen, M., and Wang, W., *Electro-catalytic processes studied by the use of point electrodes*
149. Jung, W. and Tuller, H.L., *Impedance study of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$ to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode*. Solid State Ionics, 2009. 180(11-13): p. 843-847.
150. Ding, D., Li, X., Lai, S., Gerdes, K., and Liu, M., *ChemInform Abstract: Enhancing SOFC Cathode Performance by Surface Modification Through Infiltration*. Vol. 7. 2014. 552-575.
151. Steele, B.C.H., *Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes*. Solid State Ionics, 1996. 86-88: p. 1223-1234.
152. Leonide, A., Rüger, B., Weber, A., Meulenberg, W.A., and Ivers-Tiffée, E., *Impedance Study of Alternative $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ MIEC Cathode Compositions*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. 157(2): p. B234-B239.
153. Meng, X., Lü, S., Ji, Y., Wei, T., and Zhang, Y., *Characterization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. 183(2): p. 581-585.
154. Kong, J., Zhang, Y., Deng, C., and Xu, J., *Synthesis and electrochemical properties of LSM and LSF perovskites as anode materials for high temperature steam electrolysis*. Journal of Power Sources, 2009. 186(2): p. 485-489.
155. Wang, W., Huang, Y., Jung, S., Vohs, J.M., and Gorte, R.J., *A Comparison of LSM, LSF, and LSC for Solid Oxide Electrolyzer Anodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. 153(11): p. A2066-A2070.
156. Wang, W., Gross, M.D., Vohs, J.M., and Gorte, R.J., *The Stability of LSF-YSZ Electrodes Prepared by Infiltration*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. 154(5): p. B439-B445.
157. Zhao, F., Peng, R., and Xia, C., *LSC-based electrode with high durability for IT-SOFCs*. Fuel Cells Bulletin, 2008. 2008(2): p. 12-16.
158. Yan, M.F., *Microstructural control in the processing of electronic ceramics*. Materials Science and Engineering, 1981. 48(1): p. 53-72.
159. Verbraeken, M.C., Ramos, T., Agersted, K., Ma, Q., Savaniu, C.D., Sudireddy, B.R., Irvine, J.T.S., Holtappels, P., and Tietz, F., *Modified strontium titanates: from defect chemistry to SOFC anodes*. Rsc Advances, 2015. 5(2): p. 1168-1180.
160. Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stover, D., and Ahmad-Khanlou, A., *Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes*. Solid State Ionics, 2000. 138(1-2): p. 79-90.
161. Yashiro, K., Nakano, I., Kuhn, M., Hashimoto, S., Sato, K., and Mizusaki, J., *Electrical conductivity and oxygen diffusivity of perovskite-type solid solution $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$)*. ECS Transactions, 2011. 35(1): p. 1899-1907.
162. Vashuk, V., Kokhanovskii, L., and Yushkevich, I., *Electrical conductivity and oxygen stoichiometry of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$* . Inorganic materials, 2000. 36(1): p. 79-83.
163. Xiao, G., Liu, Q., Wang, S., Komvokis, V.G., Amiridis, M.D., Heyden, A., Ma, S., and Chen, F., *Synthesis and characterization of Mo-doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ as cathode materials for solid oxide fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. 202: p. 63-69.

164. Ren, Y., Kungas, R., Gorte, R.J., and Deng, C., *The effect of A-site cation (Ln=La, Pr, Sm) on the crystal structure, conductivity and oxygen reduction properties of Sr-doped ferrite perovskites*. Solid State Ionics, 2012. 212: p. 47-54.
165. Swartz, S.L. *Low-cost manufacturing of multilayer ceramic fuel cells*. in *Palm Springs, California, USA: 2002 Fuel Cell Seminar*. 2002.
166. Karthikeyan, A., Cui, H., Gopalan, S., and Pal, U.B., *New MIEC membranes for hydrogen separation*. ECS Proceedings Volumes, 2005. 2005: p. 1172-1181.
167. Sahu, A.K., Ghosh, A., and Suri, A.K., *Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating*. Ceramics International, 2009. 35(6): p. 2493-2497.
168. Hung, M.-H., Rao, M.M., and Tsai, D.-S., *Microstructures and electrical properties of calcium substituted LaFeO₃ as SOFC cathode*. Materials chemistry and Physics, 2007. 101(2-3): p. 297-302.
169. Fu, Q.X., Mi, S.B., Wessel, E., and Tietz, F., *Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(4): p. 811-820.
170. Rothschild, A., Menesklou, W., Tuller, H.L., and Ivers-Tiffée, E., *Electronic Structure, Defect Chemistry, and Transport Properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} Solid Solutions*. Chemistry of Materials, 2006. 18(16): p. 3651-3659.
171. Xie, S., Liu, W., Wu, K., Yang, P.H., Meng, G.Y., and Chen, C.S., *Mixed oxygen ionic and electronic conduction in CaFe_{0.2}Ti_{0.8}O_{3-δ}: a combined oxygen permeation and electrical conductivity study*. Solid State Ionics, 1999. 118(1): p. 23-28.
172. Mogensen, M., *Ionic and Mixed Conducting Ceramics 6*. 2008: Electrochemical Society.
173. Dragan, M., Enache, S., Varlam, M., and Petrov, K., *Perovskite-Type Lanthanum Cobaltite LaCoO₃: Aspects of Processing Route toward Practical Applications*, in *Cobalt Compounds and Applications*. 2019, IntechOpen.
174. Weng, X., Boldrin, P., Abrahams, I., Skinner, S.J., and Darr, J.A., *Direct syntheses of mixed ion and electronic conductors La₄Ni₃O₁₀ and La₃Ni₂O₇ from nanosized coprecipitates*. Chemistry of Materials, 2007. 19(18): p. 4382-4384.
175. Lee, Y.-C., *Dielectric properties and microstructures of (Ca_xSr_{1-x})ZrO₃ ceramics*. Journal of Ceramic Processing Research, 2018. 19: p. 1-6.
176. Kleinlogel, C. and Gauckler, L.J., *Sintering and properties of nanosized ceria solid solutions*. Solid State Ionics, 2000. 135(1): p. 567-573.
177. Nielsen, J. and Mogensen, M., *SOFC LSM:YSZ cathode degradation induced by moisture: An impedance spectroscopy study*. Solid State Ionics, 2011. 189(1): p. 74-81.
178. Nielsen, J., Hagen, A., and Liu, Y.L., *Effect of cathode gas humidification on performance and durability of Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Ionics, 2010. 181(11): p. 517-524.
179. Menzler, N.H., Batfalsky, P., Beez, A., Blum, L., Groß-Barsnick, S., Niewolak, L., J. Quadakkers, W., and Vaßen, R., *Post-Test Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell Stack Operated for 35,000h*, in *12th European SOFC & SOE Forum 2016*. 2016: Lucerne/Switzerland. p. 290-297.
180. Pellegrinelli, C., Huang, Y.-L., and Wachsman, E.D., *Effect of H₂O and CO₂ on LSCF-GDC Composite Cathodes*. ECS Transactions, 2019. 91(1): p. 665-680.

181. Wilde, V., Stormer, H., Szasz, J., Wankmuller, F., Ivers-Tiffée, E., and Gerthsen, D., *Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ Diffusion Barrier Layer between (La_{0.58}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} Cathode and Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells: Effect of Barrier Layer Sintering Temperature on Microstructure*. *Acs Applied Energy Materials*, 2018. 1(12): p. 6790-6800.
182. Jud, E., Huwiler, C.B., and Gauckler, L.J., *Sintering Analysis of Undoped and Cobalt Oxide Doped Ceria Solid Solutions*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005. 88(11): p. 3013-3019.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Brennstoffzellensysteme: Übersicht und Auflistung der unterschiedlichen Brennstoffzellen von Niedertemperaturbrennstoffzellen bis zu Hochtemperaturbrennstoffzellen. Die Darstellung ist der EnergieAgentur.NRW GmbH entnommen und wurde modifiziert [11].	16
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung einer SOFC und der ablaufenden Reaktion an der Kathode (Sauerstoffreduktion) und der Anode (Brenngas-Oxidation). Die Abbildung wurde [15] bzw. [16] nachempfunden.	18
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Leistungskennlinie einer SOFC im Betrieb. Die theoretische Zellspannung wird durch die angegebenen Verluste im Betrieb verringert. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [12, 19] angefertigt.	21
Abbildung 2-4: Schematischer Aufbau der unterschiedlichen SOFC-Zelltypen. Die Schichtdicken sind nur schematisch dargestellt und dienen der besseren Visualisierung.	24
Abbildung 2-5: Elektronen und O^{2-} -Iontentransportwege einer Ni/YSZ-Anode schematisch skizziert. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [16] angefertigt.	29
Abbildung 2-6: Funktionsprinzip und Anzahl der Dreiphasengrenzen für die Kathodenvariationen. Es werden (A) einphasigen elektrisch leitenden, (B) zweiphasigen elektrisch und ionisch leitenden und (C) einphasigen mischleitenden Kathodenwerkstoffen unterschieden. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [45] angefertigt.	30
Abbildung 2-7: Übersicht über die Entwicklung der verschiedenen Kathodenmaterialien und deren erreichbaren Stromdichten. Die Grafik stammt ursprünglich von Robert Mücke (Forschungszentrum Jülich; IEK-1) und wurde in einer abgeänderten Form von Blum et al. [49] veröffentlicht.	31
Abbildung 2-8: Vergleich der Herstellungsrouten: (A) Standardfertigung der Jülicher IEK-1 ASC; (B) Kosinterung der ISC-BOSCH. Die Energieberechnung wurde von Siri Harboe (Forschungszentrum Jülich; IEK-1) durchgeführt.	33
Abbildung 2-9: REM-Aufnahme der ISC-BOSCH-Halbzelle. Die Punktanalysen im rechten Teil des Bildes zeigen die Bildung eines Zn-Mn-Spinells.	35
Abbildung 3-1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Probenvariationen. Die unterschiedlichen Probengeometrien wurden jeweils auf die unterschiedlichen Analysemethoden angepasst.	42
Abbildung 3-2: Herstellung der Halbzellen (Anode – Funktionsschicht – Elektrolyt) für die Gasdichtigkeitsmessungen.	49

Abbildung 3-3: Herstellung der zwei ESC-Vollzellen-Varianten mit (LSF_ESC_Mixed) und ohne (LSF_ESC_Pure) Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht. Nach dem Siebdruck der Kathode und der zwei Stromsammlerschichten wurden die Zellen bei 1200 °C für 5 h kogesintert.....	50
Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau der symmetrischen Modellzellvariationen mit einer (A) LSM-Stromsammlerschicht und einer (B) LSM-Stromsammlerschicht mit zusätzlich 20 Gew% Forsterit. Die symmetrischen Impedanzproben EIS_Kathode werden nachfolgend mit dem Zusatz „Pure“ oder „Mixed“ betitelt, wenn Zellaufbau (A) bzw. (B) betrachtet wird.....	53
Abbildung 3-5: Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probenoberfläche. Die unterschiedlichen Signale sind in Abhängigkeit der Probentiefe dargestellt. Die Abbildung ist [90] nachempfunden.....	58
Abbildung 3-6: Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe. Im oberen Bereich sind die REM-Signale aufgelistet, im unteren Bereich (wenn der Elektronenstrahl die dünne Probe passiert) die TEM-Signale dargestellt. Die Abbildung wurde in Anlehnung an [91] erstellt.	60
Abbildung 3-7: TEM-Proben-Präparation Schritt für Schritt anhand der Probe 8YSZ+2,1Fe dargestellt. (A) zeigt das Aufdampfen einer C-Schutzschicht. Die gewünschte Stelle wird anschließend mittels Ga-Ionen-Strahl bearbeitet (B) und (C) zeigt die herausgelöste Lamelle.....	61
Abbildung 3-8: Nyquist-Diagramm der Probe 8YSZ+2,1Fe für die Messtemperatur von 270 °C, unterteilt in den Volumenanteil und Korngrenzanteil der Probe.....	64
Abbildung 3-9: Nyquist-Diagramm der symmetrischen Probe STF25 mit einem reinen LSM-Stromsammler. Das Nyquist-Diagramm kann in den ohmschen (R_{ohm}) und Polarisationsanteil (R_{pol}) unterteilt werden.....	66
Abbildung 3-10: Aufbau des Einzelzell-Prüfstandes. Die Kontaktierung der Anode wurde über ein Nickelnetz; die der Kathode über ein Goldnetz realisiert. Die Gasdichtigkeit des Systems wurde über den Anpressdruck (Al_2O_3 -Gewicht) gewährleistet.	67
Abbildung 4-1: REM-Pulver-Aufnahmen der Pulver 8YSZ (A, B) und 8YSZ+5,1mol%Fe (C, D).....	70
Abbildung 4-2: Sinterverhalten der 8YSZ-Pulvervariationen. 8YSZ+5,1Fe zeigt das frühe Einsetzen der Schrumpfung. Aus (A) wurde die Schrumpfrate (B) bestimmt, deren Maximum gibt an, bei welcher Temperatur die maximale Schwindungsrate des Stäbchens vorliegt.....	72
Abbildung 4-3: Gasdichtigkeit der SFE-Halbzell-Elektrolytvariationen mit unterschiedlichen Temperaturhistorien: (■) SF wurde bei 1230 °C vorgesintert und der Elektrolyt anschließend bei 1200 °C für 5 h unter Luft gesintert. Die SFE-Halbzelle wurde dann bei 1150 °C für 3 h gebügelt. (■) SF wurde bei 1230 °C vorgesintert und der Elektrolyt anschließend bei 1400 °C für 15 Minuten unter Luft gesintert. Die SFE-Halbzelle wurde dann bei 1350 °C für 15 min gebügelt. (■) SF wurde nicht vorgesintert und zusammen mit dem Elektrolyten bei 1400 °C für 15 Minuten unter Luft ko-gesintert. Die SFE-Halbzelle wurde zur besseren Handhabung nochmals für 1 h bei 1400 °C wärmebehandelt und anschließend bei 1350 °C für 15 Minuten gebügelt.	73

Abbildung 4-4: REM-Querschliffaufnahmen der Proben (A) 8YSZ, (B) 8YSZ+1,1Fe, (C) und (D) 8YSZ+2,1Fe. Die Proben wurden bei 1400 °C für 5 Std. wärmebehandelt. Rote Pfeile markierten die sich bildenden Fremdphasen nach dem Sintern.	75
Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen (A) der Probe 8YSZ+2,1Fe nach dem Sintern (1400 °C; 5 Std.; Luft) und anschließender Auslagerung (900 °C; 3 Std.; Ar/H ₂). Rote Pfeile in (A) markieren die Fremdphasen-Ausscheidungen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde ein EDX-Flächenscan durchgeführt (B).	76
Abbildung 4-6: TEM-Aufnahmen der zuvor mittels REM- und EDX-Flächenscan analysierten Probe 8YSZ+2,1Fe. Die präparierte Lamelle zeigt zwei Partikel (A), an dem größeren (B) (C) wurde zusätzlich, zur Überprüfung der Elementzusammensetzung, eine EDX-Punktanalyse durchgeführt. Der Punktskan zeigt, dass es sich um metallisches Eisen handelt. Gallium lässt sich auf die FIB-Präparation zurückführen.	77
Abbildung 4-7: REM-Aufnahmen der Probe 8YSZ+2,1Fe. Die Probe wurde zuerst bei 1400 °C für 5h unter Luft gesintert und anschließend (A) 10 Std. bei 900 °C unter Ar/H ₂ ausgelagert. Die Probe wurde anschließend nochmals ausgelagert: 178 Std. bei 900 °C unter Ar/H ₂ . Die REM-Aufnahmen (A) und (B) zeigen exakt die gleiche Position der Probe.	78
Abbildung 4-8: Volumen- und Korngrenzleitfähigkeiten der Tabletten 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe. Die Leitfähigkeitswerte wurden aus den Impedanzmessungen berechnet.	79
Abbildung 4-9: Gesamtleitfähigkeiten der Proben 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe und 8YSZ+2,1Fe. Die Gesamtleitfähigkeitswerte wurden aus den zuvor berechneten Volumen- und Korngrenzleitfähigkeiten der unterschiedlichen Proben berechnet.	80
Abbildung 4-10: Impedanz der symmetrischen NiO/8YSZ-Modellzellen mit einem 8YSZ- und 8YSZ+1,1Fe-Elektrolyten.	81
Abbildung 4-11: Röntgendiffraktogramm LSCF vor (schwarz) und nach der Wärmebehandlung (rot). Nach der Wärmebehandlung lässt sich eine (★) Fremdphase (SrFeO _{2,8064}) zuordnen.	83
Abbildung 4-12: Klassifizierung der verschiedenen Reaktionstendenzen der Kathodenmaterialien mit dem Trägermaterial Forsterit nach Reaktionsgruppen (A) bis (C).	85
Abbildung 4-13: EDX- bzw. WDX-Flächenscan der Werkstoffpaarung LSCF-Forsterit. Für die Elemente Sr und Si wurde die WDX-Analyse genutzt. Im oberen Teil des Bildes sind die Elemente vom Trägermaterial Forsterit aufgelistet: Mg, Si und Zn (der Ca-Anteil ist sehr gering und daher hier vernachlässigt). Im unteren Teil des Bildes sind die Kathodenelemente aufgelistete: La, Sr, Co und Fe.	87
Abbildung 4-14: EDX-Flächenscan der Werkstoffpaarung La ₃ Ni ₂ -Forsterit. Im oberen Teil des Bildes sind die Elemente vom Trägermaterial Forsterit aufgelistet: Mg, Si und Zn (der Ca-Anteil ist sehr gering und daher hier vernachlässigt). Im unteren Teil des Bildes sind die Kathodenelemente aufgelistete: La und Ni.	87
Abbildung 4-15: EDX-Punktanalysen der Probe LSCF-Forsterit. Acht verschiedene Fremdphasen treten nach dem Sintern bei 1200 °C auf.	88

Abbildung 4-16: Linienanalyse (entlang der roten Linie) der Probe $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ und Forsterit (Hellfeld-Aufnahme → Poren sind weiß). Hohe Konzentrationen eines Elementes sind durch hohe „y-Werte“ dargestellt.....	89
Abbildung 4-17: Punktanalysen der TEM-Lamelle La_3Ni_2 -Forsterit (Dunkelfeld Aufnahme → Poren sind schwarz). Die vier Fremdphasen und deren Zusammensetzung sind im oberen linken Teil des Bildes aufgelistet.....	90
Abbildung 4-18: EDX-Flächenscan der Doppelschichtprobe Fe_2O_3 -Forsterit. Zwei Reaktionsschichten sind sichtbar. Die Reaktionsschichten (abgetrennt im Analysebereich durch eine rot gestrichelte Linie) variieren in ihrer Elementzusammensetzung (Mg- und Zn-Konzentration).....	93
Abbildung 4-19: Röntgendiffraktogramme der Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten für die Oxide (A) Fe_2O_3 und (B) NiO . Im unteren Teil der Graphen sind in Blau und Schwarz die Röntgendiffraktogramme der Edukte aufgelistet, im oberen Teil der Graphen sind in Grau die wärmebehandelten Mischungen dargestellt. Entstehen Fremdphasen, sind diese ab Intensitäten größer als 10 % mit (*) gekennzeichnet.....	94
Abbildung 4-20: Polarisationswiderstände aller getesteten Kathodenmaterialien mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht.	96
Abbildung 4-21: ESC-Zellmessung der Zellvariation (A) LSF_ESC_Pure und (B) LSF_ESC_Mixed. Die Messungen wurden bei 750 °C, $V_{(\text{Luft})}=3 \text{ l/min}$, $V_{(\text{H}_2/\text{N}_2)}=0,6 \text{ l/min}$ und einer Stromdichte von 125 mA/cm ² durchgeführt.	97
Abbildung 4-22: Querschliff der zwei symmetrischen Modellzellen mit LSF und LSC als Kathode mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht.	99
Abbildung 4-23: Vergleich der GDC-Barriere-Schicht unterschiedlicher symmetrischer Modellzellen in Abhängigkeit des eingesetzten Kathodenmaterials. Die GDC-Barriere-Schicht ist lila umrandet.....	101
Abbildung 4-24: EDX-Analyse der Fremdphasen zwischen GDC und 8YSZ. Die Fremdphase ist rot bzw. orange umrandet und wurde mittels EDX-Punktskans analysiert.	102
Abbildung 6-1: Zusammenfassung der Kernergebnisse der Elektrolytpulvervariationen. Die Abbildung zeigt die Auswirkungen einer erhöhten Eisenkonzentration auf die Sinterereigenschaften, die Fremdphasenbildung, die Leitfähigkeit und die Stabilität unter reduzierenden Bedingungen des Basiswerkstoffes 8YSZ.	133
Abbildung 6-2: Zusammenfassung der Kernergebnisse der Kathodenmaterialuntersuchungen. Die Kathodenmaterialien sind in aufsteigender Reihenfolge, nach den gemessenen Polarisationswiderständen (Pure) angeordnet. Unter dem jeweiligen Kathodenmaterial ist aufgeführt, ob es zu einer SrZrO_3 - bzw. $\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,85}\text{O}_{1,85}$ -Bildung (>95 %) kommt, ob das Kathodenmaterial hochtemperaturstabil ist und wie stark die Reaktionstendenz des jeweiligen Kathodenmaterials mit Forsterit ist. Alle Ergebnisse sind auf die Kosinterbedingungen der ISC-BOSCH von 1200 °C bezogen.....	137

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Einwaagen der 8YSZ-Pulvervariationen.....	39
Tabelle 3-2: Übersicht über die synthetisierten Kathodenmaterialien und deren nominelle Zusammensetzung.....	40
Tabelle 3-3: Validierung der Phasenreinheit mittels XRD und der nominellen Zusammensetzung der Kathodenmaterialien mittels ICP-OES nach deren Synthese.....	41
Tabelle 3-4: Einwaagen der Edukte zur Herstellung der Elektrolyt-Vorsuspension	46
Tabelle 3-5: Einwaagen der Elektrolyt-Vorsuspension und des Transportmittels zur Herstellung der finalen Elektrolytpasten	46
Tabelle 3-6: Partikelgrößen (nach Partikelgrößenanalyse, Kapitel 3.3.1) und Viskositäten (Rotationsviskosimeter) der Kathodenpasten. Zur Partikelgrößenbestimmung wurden die Pasten vorher mit Ethanol verdünnt und anschließend analysiert.....	47
Tabelle 3-7: Partikelgrößen und Viskositäten der LSM-Stromsammlerpasten-Variationen. Zur Partikelgrößenbestimmung wurden die Pasten vorher mit Ethanol verdünnt und anschließend analysiert.....	48
Tabelle 4-1: Partikelgrößenverteilung der Pulver 8YSZ; 8YSZ+1,1Fe; 8YSZ+2,1Fe; 8YSZ+3,1Fe und 8YSZ+5,1Fe.....	69
Tabelle 4-2: Dichte der 8YSZ-Pulver-Variationen, der gepressten Grünkörper und der gesinterten Proben. Aus den Messwerten kann die relative Dichte der Proben errechnet werden: $\sigma_{\text{Rel.}} = \sigma_{\text{Gesintert}} / \sigma_{\text{Theo.}}$. Die Probe wird als gasdicht bezeichnet, wenn sie eine relative Dichte von $\geq 95\%$ aufweist.....	71
Tabelle 4-3: Gitterparameter der Elektrolytpulvervariationen.....	74
Tabelle 4-4: Untersuchung der Fremdphasenbildung der reinen Kathodenmaterialien nach der Wärmebehandlung von 1200 °C. Bildet sich eine Fremdphase, so ist diese in der rechten Spalte der Tabelle benannt.....	83
Tabelle 4-5: XRD-Analysen der unterschiedlichen Kathoden-Forsterit-Misch-Wechselwirkungsproben. Bilden sich nach dem Kosintern Fremdphasen, so sind diese in der rechten Spalte aufgelistet.....	91
Tabelle 4-6: XRD-Analyse der Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten. Treten Fremdphasen nach dem Kosintern (1200 °C) auf, so sind diese in der rechten Spalte der Tabelle aufgelistet.....	94
Tabelle 4-7: Spannungswerte der LSF_ESC_Pure- und LSF_ESC_Mixed-Zelltests.....	98
Tabelle 4-8: Poren-/Volumenanalyse der symmetrischen Halbzellen mit und ohne Forsterit in der LSM-Stromsammlerschicht. Die angegebenen Werte basieren jeweils auf	

zehn Bildanalyse-Messungen (Image J) und stellen den gerundeten Durchschnittswert dar.....	100
Tabelle 5-1: 8YSZ-Dotier-Pulvervariationen: Auflistung der Temperaturen der maximalen Schwindungsrate und des Temperaturbereichs der Schwindung. Die Bezeichnung >1400 °C bedeutet, dass die Schwindung im Rahmen des Versuchs, der auf 1400 °C beschränkt war, nicht komplett aufgezeichnet werden konnte.....	107
Tabelle 5-2: Analyse der Reaktionsschichten, die sich nach dem Kosintern (1200 °C) der Kathoden-Forsterit-Werkstoffpaarungen ergeben. Die Reaktionsschicht nahe dem Trägermaterial wird als „substratseitig“ bezeichnet. Die Reaktionsschicht nahe der Kathode wird als „kathodenseitig“ bezeichnet.	115
Tabelle 5-3: Auflistung der gemessenen R_{pol} -Werte (gemessen bei 750 °C) der synthetisierten Kathodenmaterialien nach der Wärmebehandlung von 1200 °C und deren Vergleich mit Literaturwerten. In der Spalte rechts neben den jeweiligen Literaturwerten der Kathoden-Polarisationswiderständen ist deren Messtemperatur angegeben.....	118
Tabelle 5-4: Auflistung der Gesamtleitfähigkeitswerte der sich bildenden Fremdphasen. Konnte in der Literatur nicht die exakte Fremdphasenzusammensetzung gefunden werden, wurde eine möglichst ähnliche Zusammensetzung gewählt. Diese Phasen sind mit * markiert. Die Leitfähigkeiten sind in $S\ cm^{-1}$, mit „/“ abgetrennt, dazu kommt die in °C angegebene Messtemperatur.	122
Tabelle 5-5: FactSage Berechnungen der Partialdrücke der sich bildenden Spezies aus den jeweiligen Einzeloxiden (bei der Annahme einer Oxid Aktivität von 1 und einer Temperatur von 750°C; unter befeuchteter Luft: 17 mol%).	126

Appendix

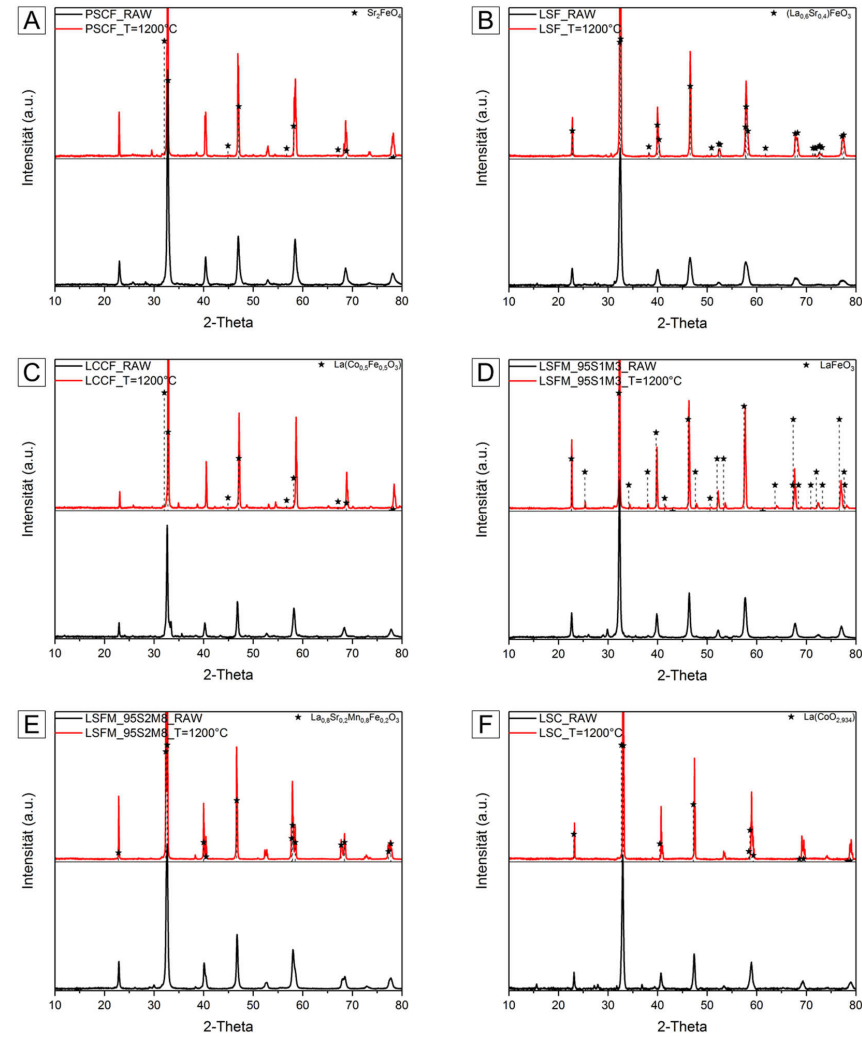


Abbildung A. 1: XRD der Kathodenmaterialien: (A) PSCF, (B) LSF, (C) LCCF, (D) LSFM_95S1M3, (E) LSFM_95S2M8 und (F) LSC. Dargestellt sind die Diffraktogramme vor (schwarz) und nach (rot) der Wärmebehandlung bei $T=1200^\circ\text{C}$ (5 Std.)

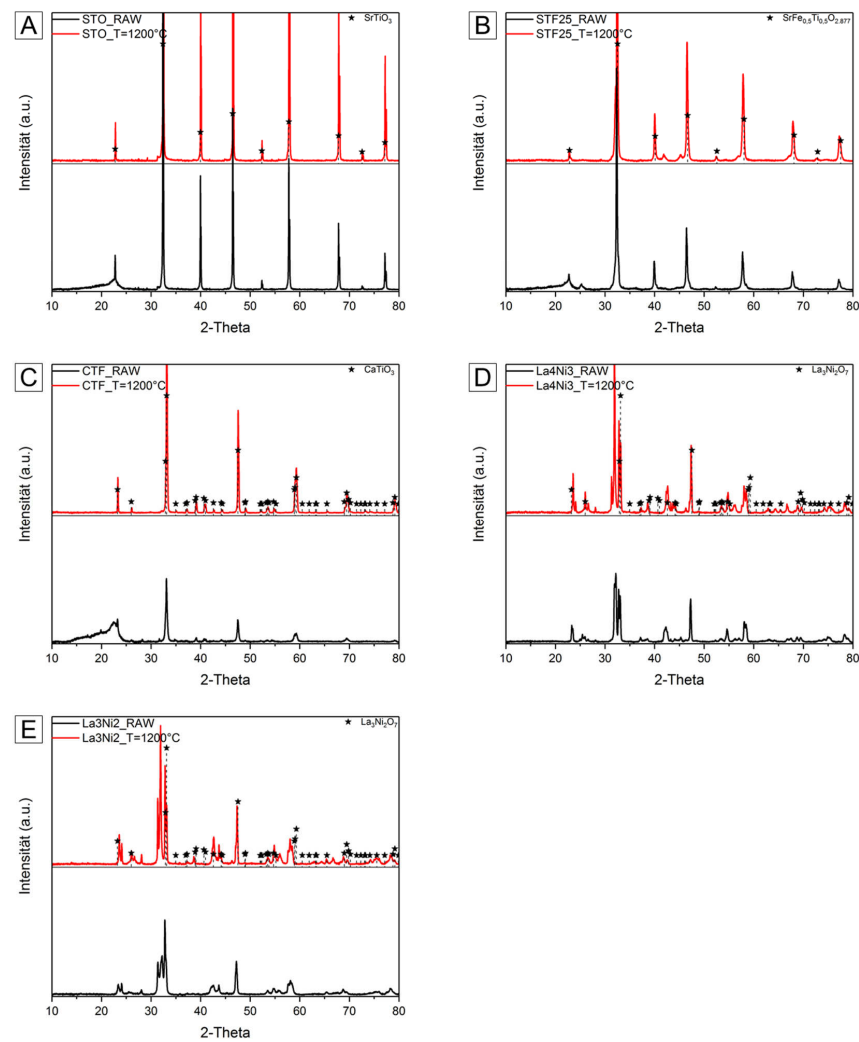


Abbildung A. 2: XRD der Kathodenmaterialien: (A) STO, (B) STF25, (C) CTF, (D) La₄Ni₃ und (E) La₃Ni₂. Dargestellt sind die Diffraktogramme vor (schwarz) und nach (rot) der Wärmebehandlung bei T=1200°C (5 Std.)

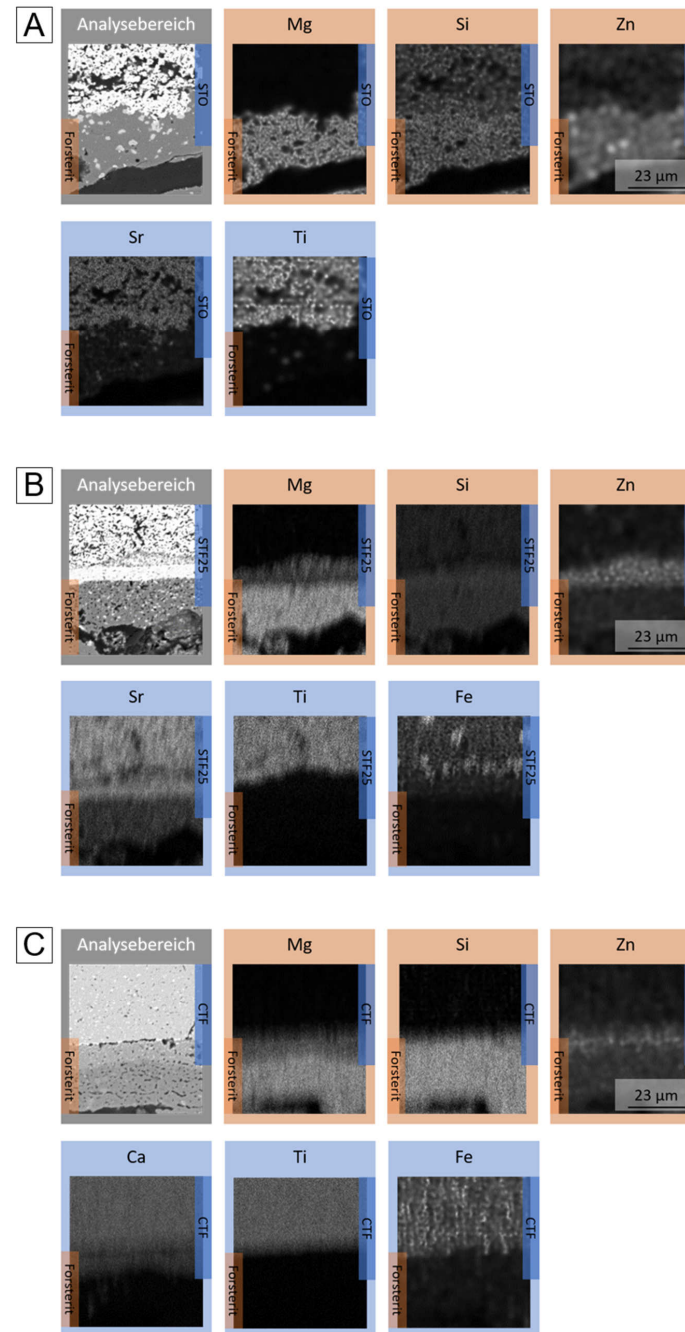


Abbildung A. 3: EDX-Flächenanalysen der Kathoden-Forsterit Werkstoffpaarungen: (A) STO-Forsterit, (B) STF25-Forsterit und (C) CTF-Forsterit. (T=1200°C für 5 Std.)

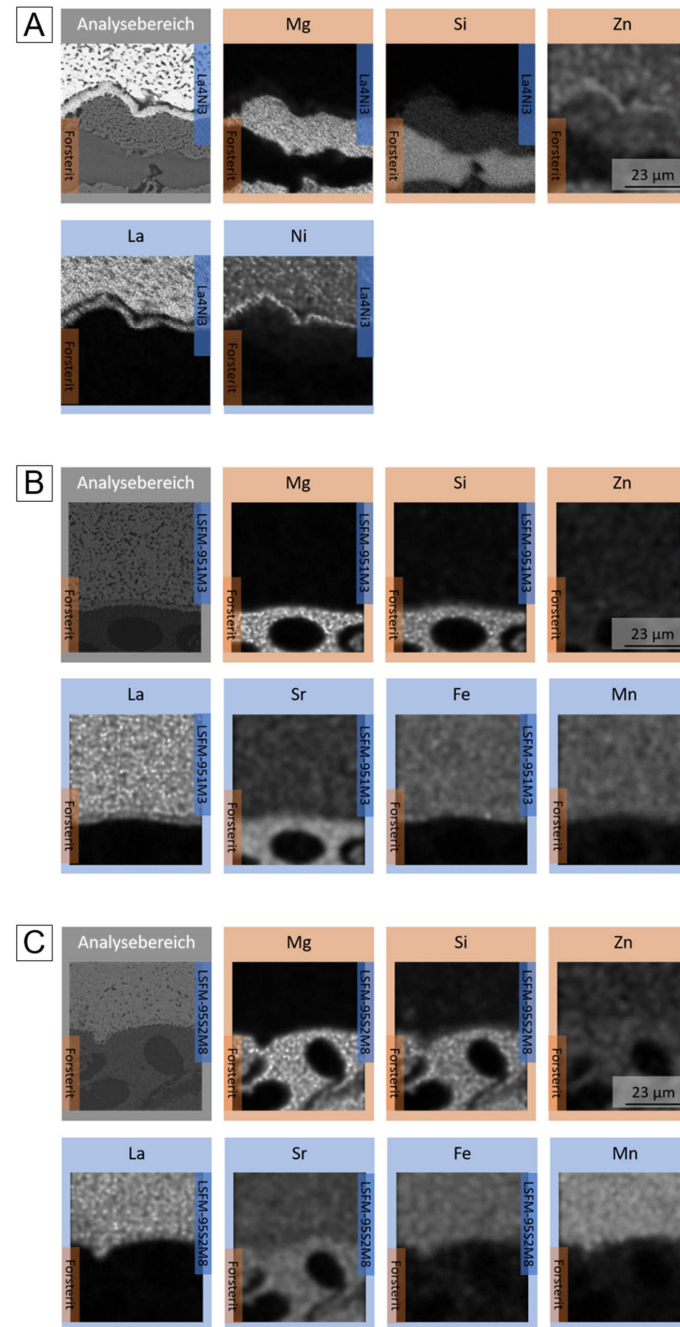


Abbildung A. 4: EDX-Flächenanalysen der Kathoden-Forsterit Werkstoffpaarungen: (A) La₄Ni₃-Forsterit, (B) LSMF_95S1M3-Forsterit und (C) LSMF_95S2M8-Forsterit. (T=1200°C für 5 Std.)

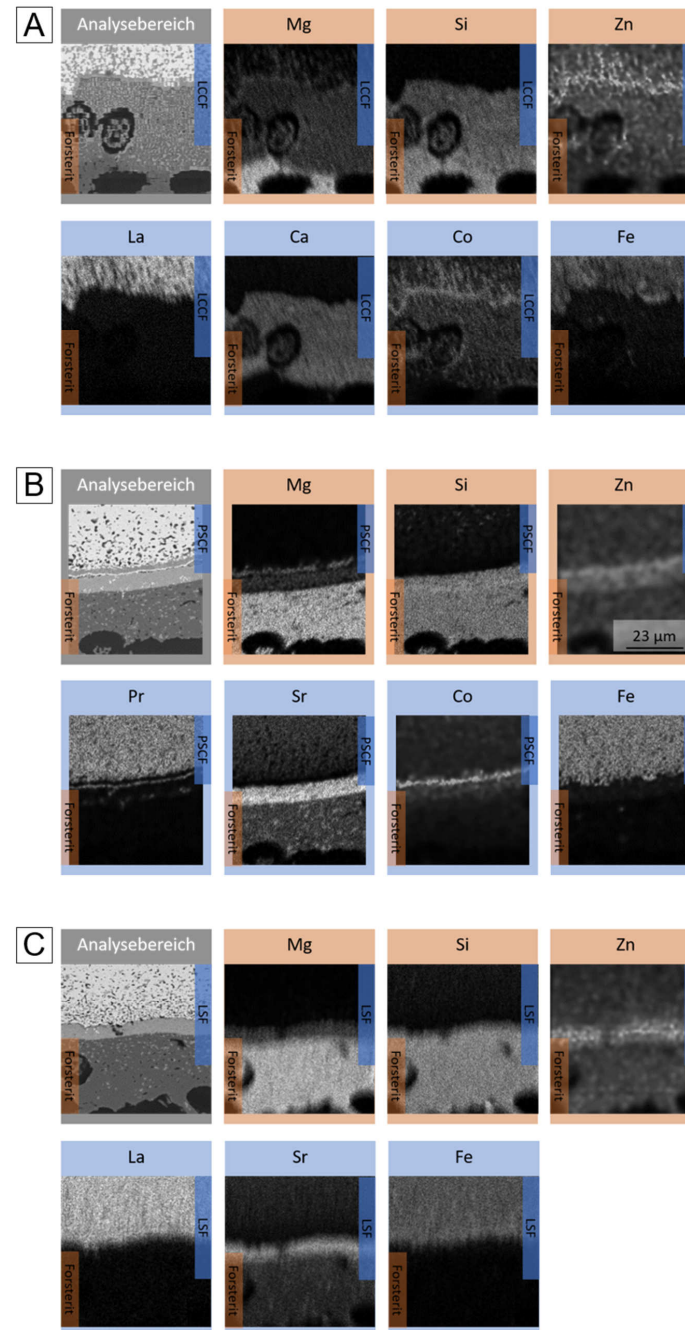


Abbildung A. 5: EDX-Flächenanalysen der Kathoden-Forsterit Werkstoffpaarungen: (A) LCCF-Forsterit, (B) PSCF-Forsterit und (C) LSF-Forsterit. (T=1200°C für 5 Std.)

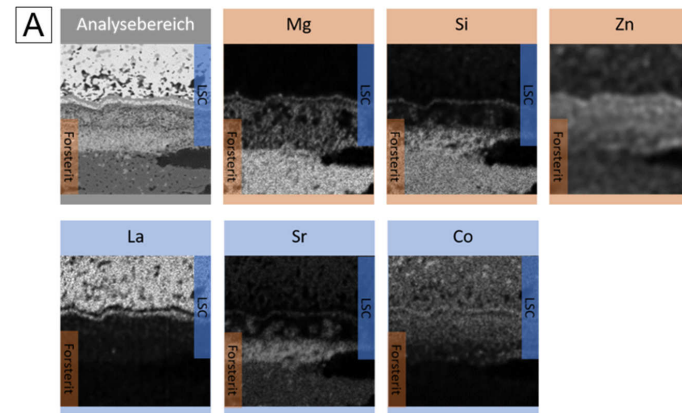


Abbildung A. 6: EDX-Flächenanalysen der Kathoden-Forsterit Werkstoffpaarung: (A) LSC-Forsterit. (T=1200°C für 5 Std.)

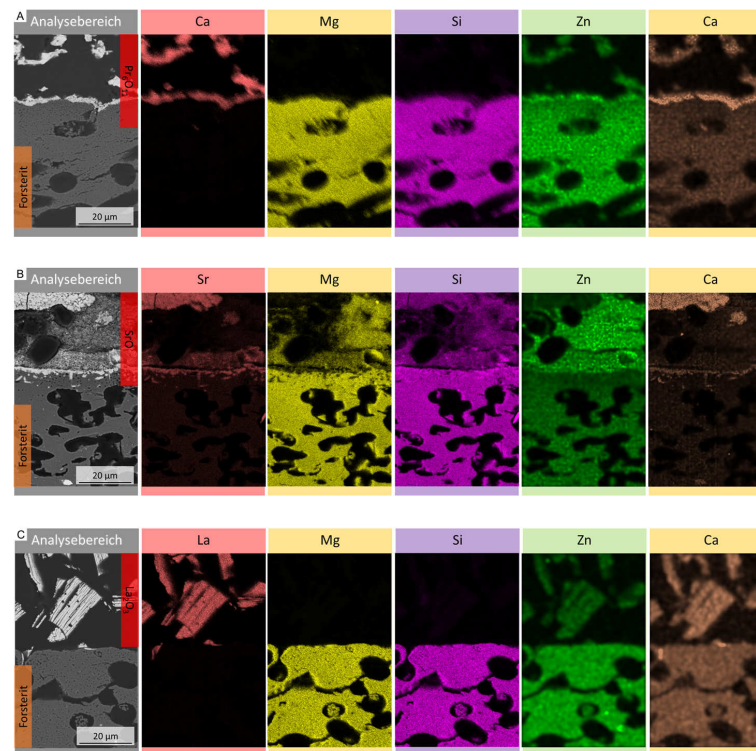


Abbildung A. 7: EDX-Flächenscan der Einzeloxide-Forsterit Werkstoffpaarungen: (A) Pr_6O_{11} -Forsterit, (B) SrO -Forsterit und (C) La_2O_3 -Forsterit. Die Proben wurden bei 1200°C für 5 Std. wärmebehandelt.

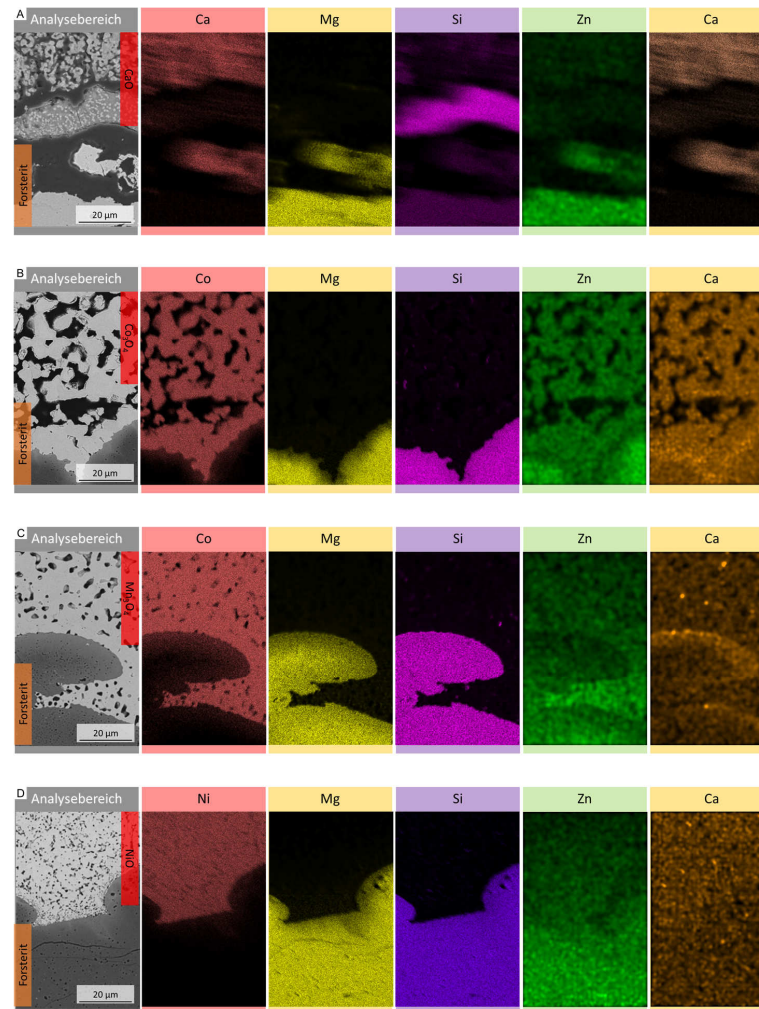


Abbildung A. 8: EDX-Flächenscan der Einzeloxide-Forsterit Werkstoffpaarungen: (A) CaO-Forsterit, (B) Co₃O₄-Forsterit, (C) Mn₃O₄-Forsterit und (D) NiO-Forsterit. Die Proben wurden bei 1200°C für 5 Std. wärmebehandelt.

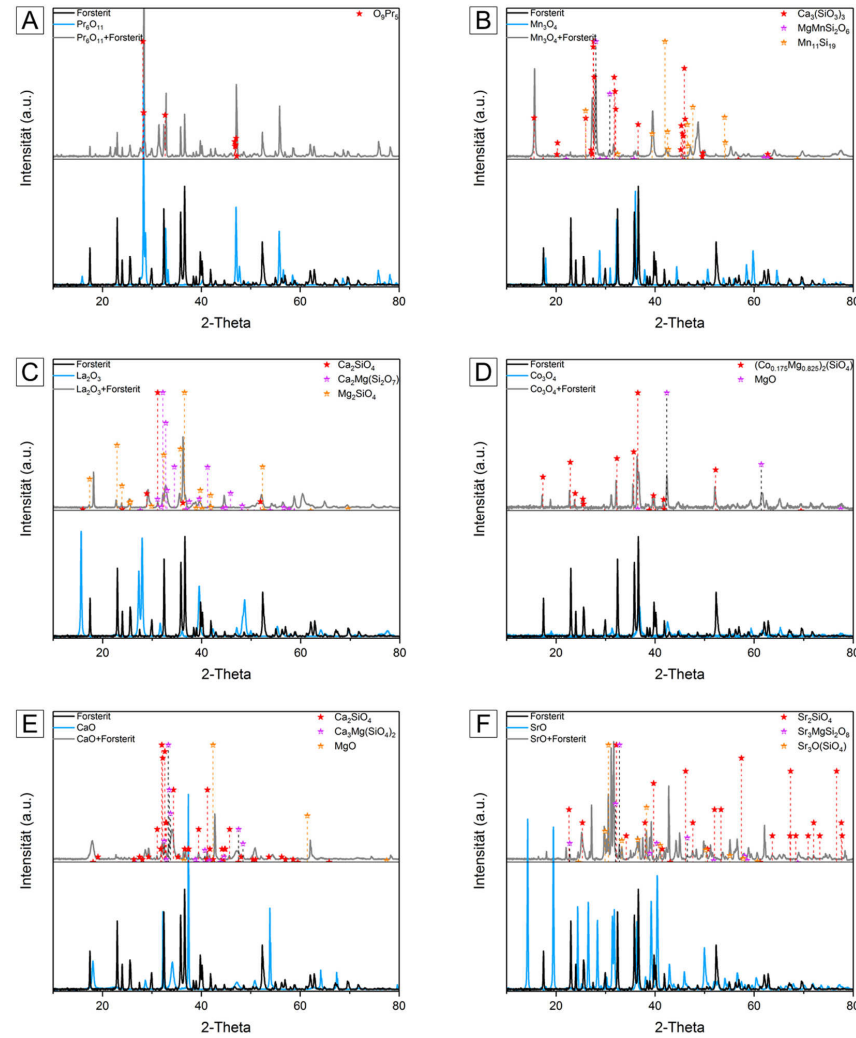


Abbildung A. 9: XRD der verschiedenen Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten: (A) Pr_6O_{11} -Forsterit, (B) Mn_3O_4 -Forsterit, (C) La_2O_3 -Forsterit, (D) Co_3O_4 -Forsterit, (E) CaO -Forsterit und (F) SrO -Forsterit. Die Diffraktogramme zeigen die Reflexlagen der Ausgangspulver (blau und schwarz) und die Reflexlagen der Einzeloxid-Forsterit-Mischtabletten nach der Wärmebehandlung von 1200°C für 5 Std.

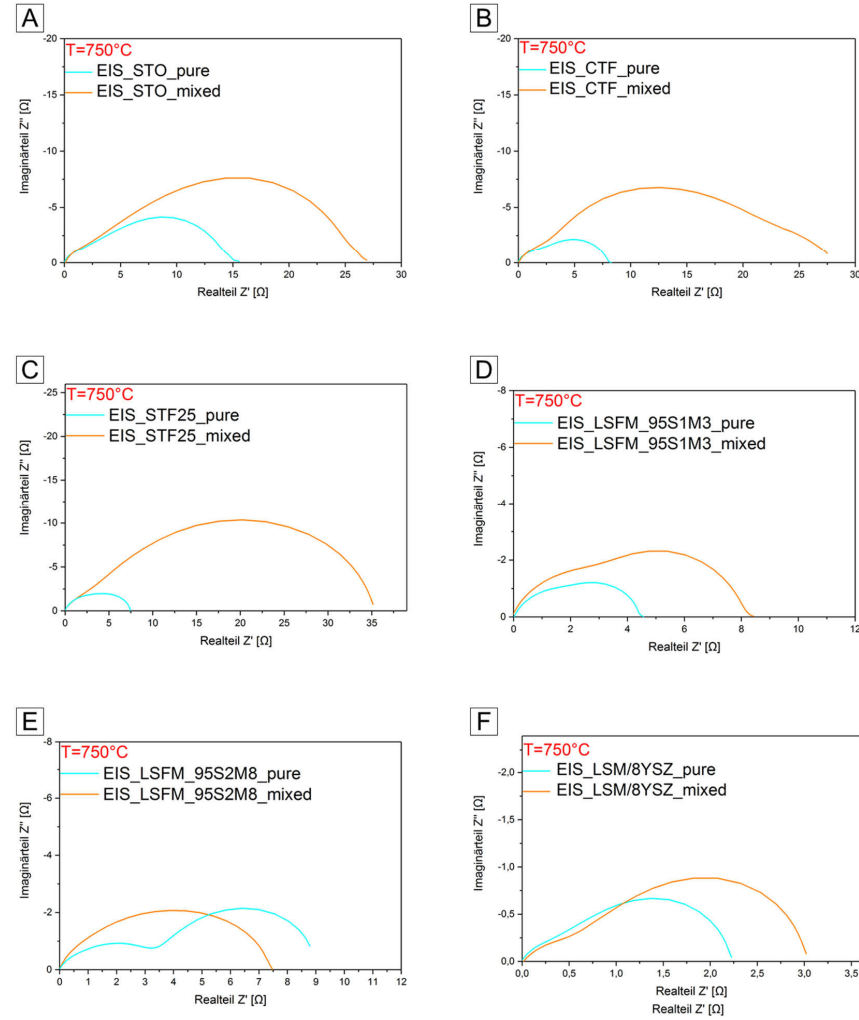


Abbildung A. 10: Impedanz Spektren der Kathoden: (A) STO, (B) CTF, (C) STF25, (D) LSMF_95S1M3, (E) LSMF_95S2M8 und (F) LSM/8YSZ mit (blau) und ohne (orange) Forsterit im LSM-Stromsammmler. Die Proben wurden bei 1200°C für 5 Std. wärmebehandelt.

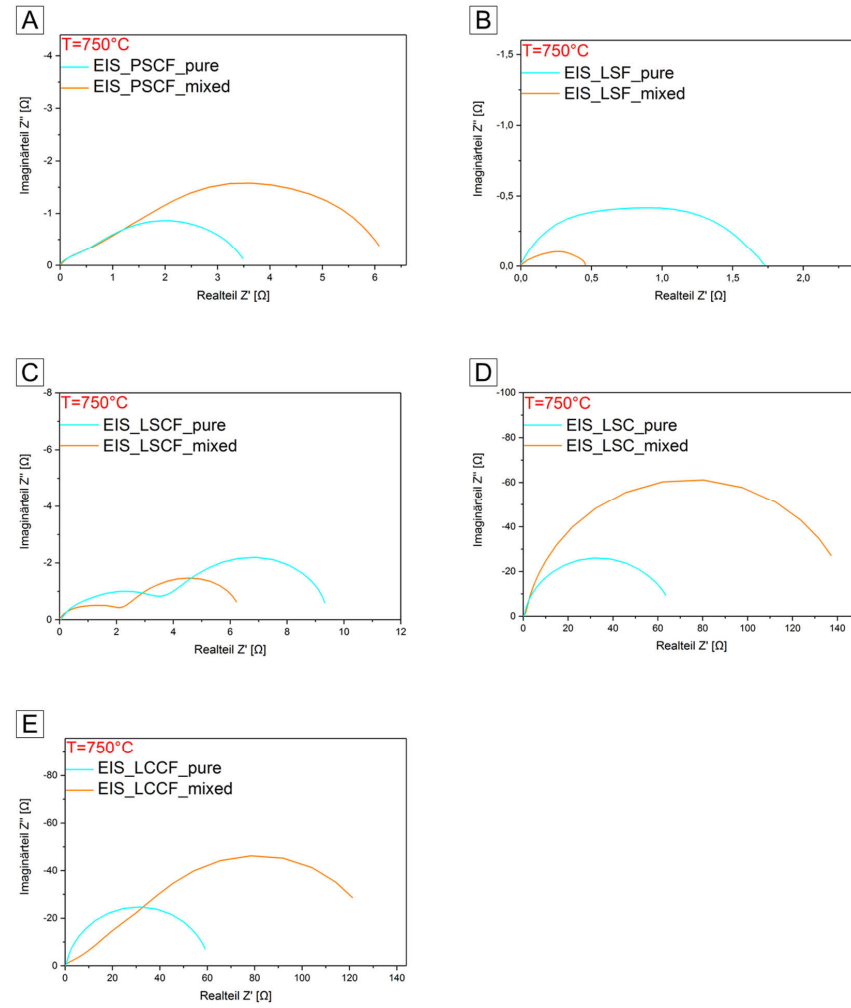


Abbildung A. 11: Impedanz Spektren der Kathoden: (A) PSCF, (B) LSF, (C) LSCF, (D) LSC und (E) LCCF mit (blau) und ohne (orange) Forsterit im LSM-Stromsammler. Die Proben wurden bei 1200°C für 5 Std. wärmebehandelt.

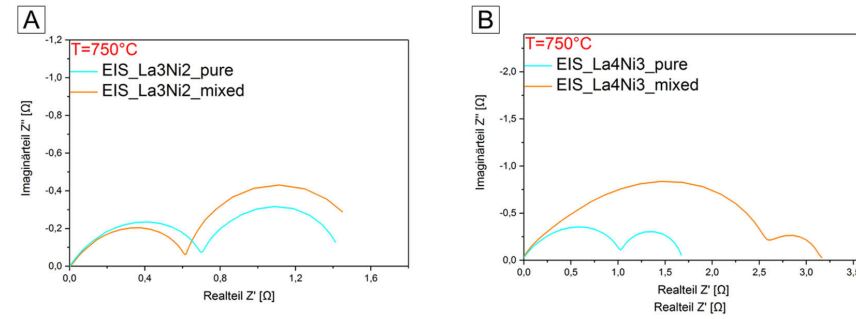


Abbildung A. 12: Impedanz Spektren der Kathoden: (A) La₃Ni₂ und (B) La₄Ni₃ mit (blau) und ohne (orange) Forsterit im LSM-Stromsammmler. Die Proben wurden bei 1200°C für 5 Std. wärme-behandelt.

Danksagung

Während meiner Promotionszeit am Forschungszentrum Jülich wurde ich von vielen Menschen gefordert und gleichermaßen unterstützt. Bei diesen möchte ich mich mit den nachfolgenden Zeilen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Olivier Guillon, meinem Doktorvater, und Herrn Hon.-Prof. Dr. Norbert H. Menzler danke ich besonders für die Möglichkeit, meine Dissertation am Forschungszentrum Jülich anzufertigen. Trotz des vollen Terminplans war immer Zeit, eine fachliche und anregende Diskussion zu führen, was mir die Möglichkeit gab, meine wissenschaftlichen Fokuspunkte immer wieder nachzujustieren. Herrn Hon.-Prof. Dr. Norbert H. Menzler danke ich besonders für die stets offene Tür – so konnten wissenschaftliche Probleme auch auf dem kurzen Dienstweg immer schnell ausdiskutiert werden. Besonders möchte ich mich hier für das stets großartige Feedback, zahlreiche Ideen und Vorschläge bedanken – es hat immer Spaß gemacht! Ich weiß sehr zu schätzen, dass mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen ermöglicht wurde, die mich persönlich und wissenschaftlich weitergebracht haben.

Allen Kollegen/innen des gesamten KerSOLife100 Projektes möchte ich danken für die inspirierenden Vorträge, wissenschaftlichen Diskussionen sowie Anregungen und Einblicke in verschiedene Themenbereiche rund um die vollkeramische SOFC. Besonders sei hier Dr. Piero Lupetin hervorgehoben, der als Projektkoordinator seitens Bosch immer schnell und unkompliziert Feedback und Ideen gegeben hat. Ein weiterer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Jürgen Karl für meine Aufnahme zu einem 2,5-monatigen Forschungsaufenthalt an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Am IEK-1 danke ich besonders Dr. Doris Sebold für die tollen REM-Analysen und die fachliche Unterstützung. Dr. Christian Lenser danke ich für die zahlreichen Diskussionen der Impedanzspektren und deren Interpretation. Für die technische Unterstützung und Einarbeitung möchte ich mich ganz herzlich bei Werner Herzhof, Dr. David Udomsilp, Ralf Kauert, Erhan Sucuoglu, Dr. Yoo Jung Sohn, Rainer Kriescher, Mark Kappertz, Sigird Schwartz-Lückge, Andrea Hilgers und Hiltrud Moitroux bedanken.

Ein besonderer Dank geht an meine Projektpartnerin Dr. Siri Harboe. Die Projekttreffen, Konferenzen und wissenschaftlichen Diskussionen haben immer Spaß gemacht – „KerSOLife 100-Team“!

Ohne die großartige Unterstützung des Sekretariats und der Institutsverwaltung wäre sicher einiges nicht so reibungslos abgelaufen. Dafür möchte ich mich besonders bei Yvonne Lichtenfeld, Vicky Tirtay und Stefan Weitz bedanken.

Ich möchte mich bei allen Doktoranden, Postdocs und Teamleitern bedanken, die meine Promotionszeit unvergesslich werden haben lassen. Ich denke hierbei an die unzähligen Stunden in verschiedenen Boulderhallen mit Markus Wolf, Dr. Christoph Vorkötter und Moritz Kindelmann, die Vennbahn-Skate-Abfahrten mit Dr. Tobias Kalfhaus, die lustigen Konferenzabende mit Dr. Florian Thaler und Moritz Weber, die SOFC-TEAM Ausflüge mit Hon.-Prof. Dr. Norbert H. Menzler und Dr. Martin Bram. Nicht unerwähnt bleiben sollen auch die IEK-1 Fußballturniere mit Prof. Dr. Wilhelm Albert Meulenberg und die unzähligen Kaffeerunden mit Teresa Go, Moritz Kindelmann und allen, die sich spontan angeschlossen haben. Besonders möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Tarini Prasad Mishra und Martin Tandler bedanken. Die Bürozeit mit ihnen war richtig schön und hat das Arbeiten wesentlich angenehmer gemacht!

Meinen Eltern, Schwiegereltern, Großeltern, Geschwistern und meinem Paten möchte ich besonders danken für ihre Unterstützung und Zuversicht, das Aufmuntern in schwierigen Phasen und ebenso das begeisterte Zuhören in Höhenflügen.

Der größte Dank jedoch geht an Eva, meine liebe Frau, und an meine kleine Tochter Lilou – dank derer ich die ein oder andere emotionale Krise bewältigt, durchgehalten und weitergemacht habe. Zahlreiche Stunden hat meine Frau in Probevorträge, Korrekturlesungen und Ideen-Diskussionen liebevoll investiert. Die Freude auf unsere Tochter Lilou hat mich in den letzten Monaten beflügelt und den Endspurt leichter gemacht. Vielen Dank für die Zuversicht und den großen familiären Rückhalt, den ich erfahren durfte.

Vielen Dank an alle!

Band / Volume 485

Multiskalare Modellierung integrierter Energie- und Elektrizitätssysteme

T. C. Pesch (2019), XXV, 384 pp

ISBN: 978-3-95806-452-2

Band / Volume 486

**Quantitative Untersuchung des Laserablationsprozesses mittels
Kombination von optischer Spektroskopie und Massenspektrometrie**

J. Oelmann (2020), vii, 141 pp

ISBN: 978-3-95806-453-9

Band / Volume 487

**Leistungssteigerung metallgestützter Festelektrolyt-Brennstoffzellen
(MSCs) durch gezielte Optimierungen des Anoden/Elektrolytverbunds**

C. Bischof (2020), X, 176 pp

ISBN: 978-3-95806-455-3

Band / Volume 488

**Aluminiumoxiddispersionsverstärkte Haftvermittlermaterialien in
Wärmedämmschichtsystemen**

C. Vorkötter (2020), VIII, 99, XXXIII pp

ISBN: 978-3-95806-457-7

Band / Volume 489

**The Balmer lines emission of fast hydrogen atoms at the plasma-solid
interface in a low density plasma: challenges and applications**

S. O. Dickheuer (2020), 117 pp

ISBN: 978-3-95806-458-4

Band / Volume 490

**Micromechanical Characterization of Ceramic Solid
Electrolytes for Electrochemical Storage Devices**

J. F. Nonemacher (2020), xv, 131 pp

ISBN: 978-3-95806-461-4

Band / Volume 491

**Nanoscale investigation of high temperature oxidation mechanisms
of high-Cr ferritic steels**

A. Vayyala (2020), xix, 105 pp

ISBN: 978-3-95806-467-6

Band / Volume 492

Electrolyte development for a SOFC operating at low temperature

J. Zhang (2020), vi, 121 pp

ISBN: 978-3-95806-471-3

Band / Volume 493

Modeling and Simulation of Polymer Electrolyte Fuel Cells

S. Zhang (2020), 4, xii, 214 pp

ISBN: 978-3-95806-472-0

Band / Volume 494

Ab initio perspective on hydrogenated amorphous silicon for thin-film and heterojunction photovoltaics

P. Czaja (2020), 107 pp

ISBN: 978-3-95806-474-4

Band / Volume 495

Measurements of Atmospheric OH and HO₂ Radicals by Laser-Induced Fluorescence on the HALO Aircraft during the OMO-ASIA 2015 Campaign

C. Künstler (2020), 156 pp

ISBN: 978-3-95806-477-5

Band / Volume 496

Tomographic observations of gravity waves with the infrared limb imager GLORIA

I. Krisch (2020), vii, 187 pp

ISBN: 978-3-95806-481-2

Band / Volume 497

Aquisition of temporally and spatially highly resolved data sets of relevant trace substances for model development and model evaluation purposes using a mobile measuring laboratory

D. Klemp, R. Wegener, R. Dubus, U. Javed (2020), 110 pp

ISBN: 978-3-95806-465-2

Band / Volume 498

Charakterisierung des Werkstoffverhaltens während des Kosinterns einer neuartigen, inert gestützten Festoxidbrennstoffzelle

F. Grimm (2020), ix, 168 pp

ISBN: 978-3-95806-482-9

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

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 498
ISBN 978-3-95806-482-9