

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

Cornelia Bischof

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 487

ISBN 978-3-95806-455-3

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

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

Cornelia Bischof

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

Band / Volume 487

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-455-3

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 487

D 294 (Diss. Bochum, Univ., 2019)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-455-3

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

Diese Arbeit behandelt die Leistungssteigerung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen (MSCs) durch Optimierungen des Anoden/Elektrolytverbundes. Sie legt den Schwerpunkt auf zwei Prozesse, die Anoden- und Elektrolytabcheidung. Ersterer erfolgt über Siebdruck und damit ein pulverbasiertes Verfahren und zweiter über die physikalische Gasphasenabscheidung. In dieser Arbeit wurden beide Prozesse gezielt weiterentwickelt, um das Zelldesign, insbesondere Schichtdicken und Mikrostrukturen zu verbessern und damit höhere Zelleistungen zu erreichen. Strategien dieser Arbeit waren auf Seiten der Anode die Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und Erniedrigung der Gasdiffusionswiderstände und auf Seiten des Elektrolyten die Reduktion von ohmschen Widerständen. Hierfür wurden im ersten Schritt Zellen nach dem in der Vorgängerarbeit von Rojek-Wöckner entwickelten Design reproduziert und ein Referenzwert für weitere Entwicklungen festgelegt. Im zweiten Schritt wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche der Anodenfunktionsschicht erhöht, indem die Sintertemperatur reduziert und so Vergrößerung der Mikrostruktur beim Processing verringert wurde. Dieses Anodendesign barg Vor- und Nachteile. Vorteil war eine Erhöhung der Zelleistung, die jedoch bei geringen Anodenfunktionsschichtdicken mit einer Verringerung der mechanischen Stabilität einherging. Ein weiterer Nachteil war die Erhöhung von Gasdiffusionswiderständen durch die hohen Anodenfunktionsschichtdicken. Durch die dicke feinporige Schicht litten die Gaspermeabilität und damit die Verfügbarkeit von Brenngas in der Anode. Positiver Nebeneffekt dieser hohen Schichtdicken war die Verringerung der Oberflächenrauheit. Diese geringe Oberflächenrauheit bildete optimale Voraussetzungen für die Reduktion der Elektrolytdicke und verbunden mit dieser eine Verringerung von ohmschen Widerständen. Dieses Konzept der dickeren Anodenfunktionsschicht wurde daher eingesetzt, um eine metallgestützte Zelle mit 2 μm Dünnschichtelektrolyt erfolgreich herzustellen. Dieses Zellkonzept bildet den Ausgangspunkt für zukünftige Entwicklungen auf Ebene des Elektrolyten. Da in diesem Zelldesign zusätzlich die Sintertemperatur der Anodenfunktionsschicht erhöht wurde, wurde zudem eine hohe Stabilität des Anodenschichtverbundes erreicht. Es traten jedoch Anzeichen von erhöhten Gasdiffusionswiderständen auf, die weitere Maßnahmen erforderten. Als Lösungsansatz wurde in einem weiteren Entwicklungsschritt die elektrochemisch inaktive Ni/YSZ-Zwischenschicht durch die elektrochemisch aktive Ni/GDC-Schicht ersetzt. Ausgehend von dem Referenzkonzept zu Beginn der Arbeit konnte die Stromdichte durch Einführung einer zwei-lagigen Ni/GDC-Anodenfunktionsschicht von 1,29 A/cm^2 auf 1,79 A/cm^2 und damit um 38% gesteigert werden. Mit diesem Design wurden eine hohe aktive Oberfläche, sowie hohe Permeabilität des Anodenschichtverbundes erreicht. Zudem führte es zu einer hohen mechanischen Stabilität und hohen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Unerwünschte

Verformungen der Zelle durch die Herstellung konnten im Vergleich zur Referenz reduziert werden und erleichterten damit sowohl die Zellherstellung, als auch die Weiterverarbeitung zu Stacks.

Abstract

This work addressed the performance increase of metal-supported solid oxide fuel cells (MSCs) by optimization of the anode/electrolyte interface. Properties of the anode are strongly influenced by process parameters of the used screen printing process, a powder-based process. In comparison, properties of the electrolyte are influenced by process parameters of a specific physical vapor deposition (PVD) method. In this work, both processes were adapted to increase cell performance by improving cell design, cell layer thicknesses and microstructures. The goal of this work was the increase of the electrochemically active surface and the decrease of polarization resistances of the anode functional layer and ohmic resistances of the electrolyte. In a first step, cells developed in the PhD thesis of Rojek-Wöckner were reproduced and acted as a reference for further development. In a second step, the electrochemically active surface of the anode functional layer was raised. By reducing the sintering temperature, reduced coarsening of the microstructure resulted during processing. However, this was found to be detrimental due to undesired side effects. At low anode thicknesses, mechanical stability of the layered composite anode suffered because of low sintering between the particles. In addition, at high anode functional layer thicknesses, gas permeability suffered because of a both thick and fine-pored layer. Availability of fuel gas in the layered composite anode decreased, leading to increased anode polarization resistance. By increasing the layer thickness, a positive side effect appeared by lowering the surface roughness. A low surface roughness is a requirement for a gas-tight PVD-thin film electrolyte. Therefore, this concept with a thicker anode functional layer was used to successfully implement a cell design with a 2 μm thick PVD-electrolyte. This can be taken as starting point for future improvement of a 2 μm thin-film electrolyte. By increasing the sintering temperature of the functional layer in this design as well, stability and permeability of the layered composite anode were increased. Still, signs of gas diffusion limitation at high current densities became visible. To overcome this, a further improved cell design was implemented. An electrochemically inactive Ni/YSZ-interlayer was exchanged by an electrochemically active Ni/GDC-layer. Compared to the reference cell concept of Rojek-Wöckner, the improved cell design with a double-layered Ni/GDC-anode functional layer enabled a performance increase from 1,29 A/cm² to 1,79 A/cm² and therefore by 38%. The active surface and the permeability of the layered composite anode were increased. Moreover, mechanical stability and reproducibility were enhanced. Furthermore, the cell showed lower deflection after processing easing the handling of the cell during next processing steps like stack assembling.

Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit

Bischof C, Nenning A, Malleier A, Martetschläger L, Gladbach A, Schafbauer W, et al. Microstructure optimization of nickel/gadolinium-doped ceria anodes as key to significantly increasing power density of metal-supported solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.010.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit fand im Rahmen meiner Tätigkeit bei der Firma Plansee SE von August 2016 bis Juli 2019 statt. Zu allererst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn PD Dr. Martin Bram für die in jeder Hinsicht ausgezeichnete Betreuung und Übernahme des Erstreferats bedanken. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Zweitreferats.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr.-Ing. Marco Brandner und Herrn Dr. Werner Schulmeyer für die Möglichkeit, die Dissertation im industriellen Umfeld bei Plansee durchführen zu können. Bei Herrn Dr.-Ing. Marco Brandner bedanke ich mich zudem für seine Betreuung und Unterstützung in der ersten Phase der Arbeit. Ein großer Dank gilt Dr.-Ing. Wolfgang Schafbauer, der die Forschungs- und Entwicklungsabteilung bei Plansee in der zweiten Phase der Arbeit leitete, für die organisatorische Unterstützung und seine Ideen, die entscheidend zum Erfolg dieser Arbeit beitrugen.

Vielen lieben Dank an das gesamte Team der Forschung und Entwicklung. Ich danke Herrn Andreas Malleier für die seinen unermüdlichen Einsatz in der Zellcharakterisierung und seine Einschulung in optische Messmethoden. Bei Herrn Gebhard Zobl bedanke ich mich für sein Engagement in der Zusammenarbeit, Einschulung und Hilfestellung im Zusammenhang mit dem Siebdruckverfahren und Zellcharakterisierungsmethoden. Ich danke Herrn Dr.-Ing Markus Haydn für das Teilen seine Erfahrungen im Bereich Anoden/Elektrolytentwicklung und die Einschulung in Methoden der Zellcharakterisierung. Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Reinhold Zach für die stets motivierte und ausgezeichnete Durchführung von Laserarbeiten. Herrn Dipl.-Ing. Thomas Friedrich möchte ich meine Dankbarkeit aussprechen für seine wissenschaftlichen Beiträge und praktische Unterstützung bei Sinterfahrten und REM-Analysen. Bei Herrn Stephan Hummel bedanke ich mich ebenfalls für die Zusammenarbeit in der Zellcharakterisierung.

Einen entscheidenden Beitrag zur Verbesserung der Zellstabilität und Zelleistung lieferte das Team der Metallografie bei Plansee durch ausgezeichnete Zellpräparationen und REM-Charakterisierungen. Insbesondere Michaela Zabernig, Daniel Wirges, Tamara Olsacher und Barbara Karel gilt mein besonderer Dank.

Für die großartige Unterstützung in der Pastenherstellung und Pastencharakterisierung möchte ich mich herzlich bedanken bei Manfred Sulik und Hans-Dieter Friedle von der Firma Plansee.

Ein großer Dank geht an Herrn Dr. Stefan Schlichtherle und Thomas Strauß der Firma PhysTech für die Durchführung der PVD-Beschichtungen und laufende Beiträge zur Elektrolytbeschichtung.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. Olivier Guillon stellvertretend für das IEK-1 für die Möglichkeit, die letzten zehn Monate meiner Dissertation als Gastwissenschaftlerin am Forschungszentrum Jülich (FZJ) abschließen zu können. Diese Zusammenarbeit zwischen der Firma Plansee SE und dem FZJ bestand im Rahmen des „Christian Doppler (CD) Labor für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern“. Ich danke allen Kollegen des Forschungszentrums, die mich in meiner Arbeit durch die Einschulung, den fachlichen Austausch und die kompetente Lösung von technischen Fragestellungen beispielhaft unterstützt haben, insbesondere: Mark Kappertz, Werner Herzhof, Dr. Christian Lenser, Giovanna Theodoro, Dr. Florian Thaler, Dr. David Udomsilp, Dr. Yoo-Jung Sohn, Volker Bader, Andrea Hilgers, Sigrid Schwartz-Lückge, Dr. Doris Sebold und Dr. Daniel Mack.

Ein herzliches Dankeschön geht an Dr. Andreas Nanning der TU Wien für seine Unterstützung in allen Belangen der Impedanz-Messungen von der Messung der symmetrischen Zellen über die Unterstützung in der Auswertung und Interpretation. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Matthias Gerstl und Dr. Michael Doppler für die Impedanz-Messungen, sowie bei Dr. Alexander Opitz für seine Beiträge im Bereich der Elektrochemie.

Abkürzungsverzeichnis

2PG	Zweiphasengrenzen
3PG	Dreiphasengrenzen
8YSZ	8 Mol.-% Y_2O_3 -dot. ZrO_2
APS	Atmosphärisches Plasma Spritzen (atmospheric plasma spraying)
APU	Hilfsaggregate für Nutzfahrzeuge (auxiliary power unit)
ASR	Flächenspezifischer Widerstand (area specific resistance)
BEV	Batteriebetriebene Fahrzeuge (battery electric vehicles)
BET	Brunauer-Emmett-Teller Methode zur spezifischen Oberflächenbestimmung
DB	Diffusionsbarriereschicht (diffusion barrier layer)
CTE	Wärmeausdehnungskoeffizient (coefficient of thermal expansion)
CHP	Kraft-Wärme-Kopplung (combined heat and power)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (focused ion beam)
FK	Festkörpersynthese
FZJ	Forschungszentrum Jülich
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IEA	Internationale Energieagentur (International Energy Agency)
GDC10	10 mol-% Gadolinium-dotiertes Ceroxid, $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$
GDC20	20 mol-% Gadolinium-dotiertes Ceroxid, $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$
Gew.-%	Gewichts-Prozent
GFS	Gasfluss-Sputtern (gas-flow sputtering)
HT	Hydrothermalsynthese
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung, Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)
ITM	Intermediate Temperature Metal, Substrat Fa. Plansee SE
I-V	Strom-Spannungs-Kennlinie (current-voltage characteristic)
LSGM10	Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesit, $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-d}$
LSGM20	Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesit, $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-d}$
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$
LSC	Lanthan-Strontium-Cobaltit, $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_{3-δ}$
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit, $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-d}$

Max.	Maximum
MIEC	Gemischter Ionen- und Elektronenleiter (mixed ionic electronic conductor)
MSC	Metallgestützte Festelektrolyt-Brennstoffzelle (metal-supported solid oxide fuel cell)
Ni	Nickel
OCV	Offene Zellspannung (open circuit voltage)
ODS	Oxid-dispersionsverfestigte Superlegierungen
ScSZ	Scandium-dotiertes Zirkoniumoxid
SOFC	Festelektrolyt-Brennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (scanning transmission electron microscope)
STN	Niob-dotiertes Strontiumtitanat
STO	Strontiumtitanat
US	Ultraschall
PC	Pechini-Synthese
PEM	Polymerelektrolytmembran
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REX	System zur Reichweitenvergrößerung (range extender system)
R_{ohm}	Ohmscher Widerstand
RSOFC	Reversibles Festelektrolyt-Brennstoffzellen-System (reversible SOFC)
SDC	20 mol-% Samarium-dotiertes Ceroxid, $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9-\delta}$
TEM	Transmissionselektronenmikroskop (scanning transmission electron microscope)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray diffraction)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit.....	IV
Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Inhaltsverzeichnis.....	IX
1 Einleitung.....	1
2 Motivation und Zielsetzung.....	4
3 Grundlagen	9
3.1 Technologie der Brennstoffzelle, SOFC & MSC	9
3.2 Aufbau der Plansee-MSC.....	12
3.3 Vergleich weltweiter Leistungsdaten	16
3.4 Elektrochemische Charakterisierung und Impedanzmessung	19
3.5 Elektrolyt	24
3.6 Anode	30
4 Experimentelle Arbeiten	46
4.1 Ausgangsstoffe	46
4.1.1 Metallsubstrate	46
4.1.2 Kommerzielle Pulver.....	47
4.1.3 Pulverherstellung für den Exsolution-Ansatz	48
4.2 Herstellung der Anode	52
4.2.1 Pastenherstellung.....	52
4.2.2 Schichtenherstellung durch Siebdruck.....	53
4.2.3 Sinterung	56
4.3 Optimierung des Elektrolyten	56
4.3.1 Anlagentechnik GFS-Anlage	56
4.3.2 Beschichtungsparameter.....	57
4.4 Fertigung von Zellen für die elektrochemische Charakterisierung	57
4.4.1 Fertigung von symmetrischen Zellen	57
4.4.2 Fertigung von Vollzellen und Button-Zellen.....	59

4.5	Charakterisierungsmethoden.....	62
5	Ergebnisse und Diskussion	78
5.1	Charakterisierung der Ausgangspulver	78
5.2	Charakterisierung der Pasten.....	84
5.3	Schichtentwicklung mittels Versuchen an symmetrischen Zellen	90
5.3.1	Optimierung der Schichtdicke	91
5.3.2	Optimierung des Nickel-Gehalts.....	96
5.3.3	Optimierung der Sintertemperatur	100
5.3.4	Einfluss der Partikelgröße.....	104
5.3.5	Zusammenfassung Schichtentwicklung mittels Versuchen an symmetrische Zellen	107
5.4	Schichtentwicklung auf Einzelzellebene.....	109
5.4.1	Reproduktion Design Rojek-Wöckner (Serie R).....	109
5.4.2	Optimierung der Ni/GDC-Dicke (Serie C) und Reduktion der Elektrolytdicke (Serie E)	111
5.4.3	Optimierung der Gaspermeabilität des Anodenschichtverbunds (Serie BC)	126
5.4.4	Diskussion der aktiven Schichtdicke.....	128
5.5	Ausblick: Exsolution.....	130
5.5.1	Pulvermorphologie	131
5.5.2	Phasenanalyse und chemische Analyse	136
5.5.3	Exsolution-Effekt	144
5.6	Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Range Extender Anwendung	149
5.7	Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Technik weltweit.....	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	153
7	Literaturverzeichnis.....	157

1 Einleitung

Ein wesentliches Thema dieser Zeit ist die Energieversorgung. Deren heutige Entwicklungen wirken sich entscheidend auf die Zukunft der Umwelt und Gesellschaft aus.

Eine Organisation, die sich umfassend mit energiepolitischen Themen befasst, ist die Internationale Energie Agentur, kurz IEA. Ihr Ziel ist es, Konzepte zur wirtschaftlichen und nachhaltigen Energieversorgung der Weltbevölkerung aufzuzeigen. Jährlich wertet sie Daten aus Energiemärkten und Technologietrends aus und ermittelt Szenarien für die zukünftige Energieentwicklung. Aktuell prognostiziert die IEA einen Anstieg des weltweiten Energieverbrauchs bis 2040 um über ein Viertel. Um die Energieversorgung zu verbessern, ist eine hohe Energieeffizienz von Seiten der Hersteller und Verbraucher notwendig. Ohne Erhöhung der Energieeffizienz würde der zukünftige Energieverbrauch sogar doppelt so hoch ausfallen. Der Stromverbrauch beträgt momentan bereits 20% des weltweiten Endverbrauchs und wird weiter zunehmen. Die Politik fordert Zunahmen an erneuerbaren Energiequellen, verursacht damit jedoch gleichzeitig neue Anforderungen für das gesamte System bezüglich Energiespeicherung. Während 2018 25% des Stroms aus erneuerbaren Energiequellen geschöpft wurde und 40% aus Kohle, sollen sich diese Verhältnisse bis 2040 umkehren. In den Bereichen Wärmeerzeugung soll der Anteil erneuerbarer Energien von 2018 bis 2040 von 10% auf 25% und im Verkehr von 2,5% auf 19% steigen (durch direkte Nutzung oder Nutzung von Strom aus erneuerbaren Energien). Gleichzeitig sollen zukünftig Emissionen reduziert werden. Eine Option, effizient und emissionsarm Strom zu erzeugen, ist die Verwendung von emissionsfreiem Wasserstoff im Energiesystem. Hier prüft Japan als Vorreiter die Möglichkeiten [1].

Die Brennstoffzellen-Technologie erfüllt diese Anforderungen. Sie kann mit emissionsarmen Wasserstoff betrieben werden [2] und so den Verbrauch fossiler Rohstoffe verringern. Sie erzeugt direkt elektrische Energie [3–5] und besitzt eine hohe Energieeffizienz [6,7] im Vergleich zu anderen alternativen Energietechnologien wie Solarkraft, Photovoltaik und Windkraft [4]. Die in dieser Arbeit verwendete Brennstoffzellenart verwendet einen Festoxidelektrolyten und muss dadurch bei höheren Temperaturen von 500 bis 1000°C betrieben werden [8–11]. Ein Vorteil der höheren Betriebstemperatur ist, dass zusätzlich Erdgas oder Bioethanol als Brenngase verwendet werden können [5].

Die Technologie der Festoxid-Brennstoffzellen (solid oxide fuel cells, SOFCs) wurde bereits in verschiedenen Systemen zur Energiewandlung angewandt, die nachfolgend zusammengefasst wurden. Teilweise befinden sich diese Systeme noch im Entwicklungsstatus, teilweise sind sie bereits kommerziell erhältlich. Unter den genannten Anwendungen befinden sich Systeme, die eine Umkehrung des

Brennstoffbetriebs und damit einen Elektrolysebetrieb ermöglichen [12]. Sie bieten insbesondere bei erneuerbaren Energien die Möglichkeit zur Speicherung der Energie in Form von Wasserstoff.

- Brennstoffzellen-Heizgeräte (combined heat and power systems, CHPs) liefern gleichzeitig Strom und Wärme und besitzen bereits Marktreife [13]. Im deutschsprachigen Raum existieren SOFC-CHPs von 0,7 bis 1,8 kW [14]. Neben Elektrizität liefern sie Wärme; es werden Warmwasserspeicher von 75 bis zu 140 L angeboten [14]. Als Brennstoff dient meist Erdgas aus dem Versorgungsnetz [15,16].
- Hilfsaggregate für Nutzfahrzeuge (auxiliary power units, APUs) versorgen diese mit zusätzlicher elektrischer Energie [17]. Diese kann für Funktionen wie Klimaanlage, Computer, Kühlschrank, usw. eingesetzt werden [18]. Bereits demonstrierte APUs lieferten 1 bis 3 kW elektrische Leistung und besitzen eine elektrische Effizienz von ~30% [17,19].
- Systeme zur Reichweitenvergrößerung für batteriebetriebene Fahrzeuge (Range Extender Systems REX für SOFC-BEVs) wurden ebenfalls bereits erfolgreich demonstriert [20]. Derartige Systeme sind in der Lage, den Elektromotor direkt mit Strom zu versorgen und gleichzeitig die Batterien des Fahrzeugs aufzuladen [18]. Die Firma Plansee SE nahm an dem Projekt („MeStRex“) zum Thema „Range Extender“ teil. Hierfür wurden metallgestützten Brennstoffzellen und Stacks entwickelt, die von der Firma AVL in Range Extender Systeme integriert werden sollten und von der Firma NISSAN schließlich in eine Prototyp-Fahrzeug eingebaut werden sollten [21].
- Eine stark zunehmende Anwendung sind reversible SOFC Systeme. Sie arbeiten auch in entgegengesetzter Richtung der SOFCs und produzieren Wasserstoff aus Wasser unter Verwendung von Strom [12]. Dieser kann entweder technisch genutzt, mit CO₂ zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt oder bei Spitzenlasten im Brennstoffzellenmodus wieder als elektrische Leistung zur Verfügung gestellt werden [12]. Mit dieser Technologie wird kurzfristigen Stromspitzen, oft als Nachteil der erneuerbaren Energien genannt, entgegengesteuert [12]. Ein RSOFC System von Sunfire liefert 50 kW im SOFC Modus und produziert 3,5 kg H₂/h im Elektrolysemodus bei einem Input von 120 kW [12]. H₂ kann in kostengünstigen kommerziell erhältlichen Wasserstofftanks gespeichert werden [12].
- SOFC Leistungsgeneratoren von Bloom Energy sind bereits seit 2008 kommerziell erhältlich und werden als „Bloom Energy Server“ bezeichnet [22]. Eine „Box“ liefert bis zu 300 kW Leistung und besteht aus einem modularen Aufbau von einzelnen sich wiederholenden Einheiten [23,24] bestehend aus einer Zelle und zwei Teilen benachbarter Interkonnektoren [25,26]. Durch

Bündeln dieser Boxen wurden bereits Anlagen mit 3,5 Megawatt für industrielle Anwendungen installiert [27,28]. Als Brenngase können sowohl Erdgas, als auch Biogas verwendet werden [27].

- Ein großer zukünftiger Markt für Generatoren mit Festelektrolyt-Brennstoffzellen (solid oxide fuel cells, SOFC) stellen Rechenzentren dar [29]. Rechenzentren verarbeiten enorme Datenmengen und verursachen einen hohen Stromverbrauch [30]. 2,5% der Weltelektrizität werden zur Speicherung von Daten benötigt [29]. SOFC Generatoren sollen hier eine störungsfreie und zugleich umweltverträgliche Stromversorgung gewährleisten [30]. Durch die effiziente Energiebereitstellung der hohen Energiemengen können mit SOFC Systemen Kosten gespart werden [29,30].

Aus den vorgestellten Einsatzmöglichkeiten ergeben sich die wesentlichen Forderungen an SOFCs, wonach diese wirtschaftlich, umweltverträglich und unabhängig vom Versorgungsnetz sein sollen. Die Erfüllung dieser Forderungen bildete die Triebkraft dieser Arbeit.

2 Motivation und Zielsetzung

Erneuerbare Energietechnologien nehmen deutlich an Bedeutung zu [31]. Dies betrifft sowohl stationäre, als auch mobile Energieanwendungen [32]. Unter den verfügbaren Technologien fand die Brennstoffzellentechnologie in den letzten Jahren verstärkt Interesse [33]. Brennstoffzellen im mobilen Bereich könnten die Effizienz von Fahrzeugen erhöhen, Kraftstoffe einsparen und geringere Emissionen verursachen [33]. Es wurden bereits Brennstoffzellen-Fahrzeuge entwickelt und sind heute kommerziell erhältlich [4,32]. Diese Fahrzeuge verwenden Brennstoffzellen, die auf dem Prinzip einer Polymerelektrolytmembran (PEM) arbeiten und als PEM-Brennstoffzellen bezeichnet werden [2]. Die Fortschritte, die in der Kommerzialisierung bereits erreicht wurden, sind beachtlich [2]. Kritisch an PEM-Systemen sind jedoch die hohen Mengen an benötigtem Platin in den Elektroden, dessen Verfügbarkeit und dessen hohe Kosten [32–35]. PEM-basierte Systeme können nur mit reinem Wasserstoff betrieben werden [8]. Obwohl die Wasserstoff-Infrastruktur weiter ausgebaut wird [2], bieten in der Übergangszeit bis zu einer CO₂-neutralen Energieversorgung andere Systeme Vorteile, die mit weiteren reformierten fossilen Brennstoffen betrieben werden können [6] und unempfindlicher gegenüber Verunreinigungen im Brenngas sind [32]. Eine Möglichkeit sind Brennstoffzellen mit einem Festelektrolyten, sogenannte Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFCs) [32]. Sie können mit reformiertem Biogas, Erdgas, Propan, Methanol, Diesel, sowie reinem Wasserstoff betrieben werden [5,32,36,37]. Sie arbeiten bei höheren Temperaturen, wodurch Elektrodenprozesse schneller ablaufen [32] und die Energieeffizienz zunimmt [7,37]. Bei diesen Temperaturen entfällt die Notwendigkeit, Platin als Katalysator zu nutzen [38,39] und Nickel mit etwa 25-fach geringerem Rohstoffpreis [40] kann verwendet werden.

Die metallgestützte Brennstoffzelle, als Untergruppe der SOFC, bietet weitere Vorteile. In diesem Zelltyp ist die eigentliche Zelle durch ein Substrat aus ferritischem Stahl gestützt, wodurch im Vergleich zu rein keramischen Brennstoffzellen die Wärmeleitfähigkeit erhöht wird und schnellere Anfahrtszeiten realisiert werden können [41]. Die höhere Wärmezyklen-Beständigkeit der Substrate ist insbesondere bei der Anwendung für Hilfsaggregate für Nutzfahrzeuge und Range-Extender Systeme wichtig [42]. Ebenso wird die Elastizität und daher Robustheit gegenüber Vibrationen verbessert [43–45]. Im Vergleich zu Zellen, deren stabilisierende Schicht die Anode darstellt, sogenannten anodengestützten Zellen (ASCs), können kostengünstigere ferritische Stähle eingesetzt werden. Diese können große Mengen an teureren Zirkoniumdioxid und Ceroxid-Materialien in dem Anodensubstrat ersetzen [37]. Da die Zellspannung einer Brennstoffzelle im Bereich von nur 1 V liegt, müssen die Zellen zu Zellstapeln kombiniert werden [46]. Diese werden als „Stacks“ bezeichnet. Die Stackintegration ist ein weiterer Vorteil der metallgestützten Zelle, da sie über etablierte Schweißprozesse durchgeführt werden kann [47].

Im Jahr 2008 begann die Firma Plansee in das Thema MSC einzusteigen. Dies stellte eine Wachstumsoption für das Unternehmen dar. Obwohl das Kerngeschäft der Firma die Herstellung von Produkten aus Molybdän und Wolfram ist, konnte das gesammelte Know-how der Pulvermetallurgie für die Herstellung des metallischen Substrats eingesetzt werden. In das Zellkonzept flossen zusätzlich Erfahrungen des Forschungszentrum Jülich aus dem Bereich der anodengestützten Zelle [48] ein. Ebenfalls wurde Know-how zur Elektrodenherstellung über Siebdruckprozesse, die Entwicklung der Elektrodenpasten und Erfahrungen zu PVD-Beschichtungen [49,50] eingebracht. Auf diesen Kenntnissen basierend wurde eine MSC-Pilotfertigung bei der Firma Plansee SE etabliert. Auf Stufe des Elektrolyten trug die Dissertation von Markus Haydn und Kenntnisse des Fraunhofer Instituts in Braunschweig zur Weiterentwicklung des Prozesses bei [51]. Im Zuge dieser Dissertation wurde ein Dünnfilmelektrolyt in das Zellkonzept integriert und dessen Herstellverfahren über Gasphasenprozesse zur Firma PhysTech Coating GmbH in Pflach transferiert [52].

Im Jahr 2014 initiierte die Firma Plansee SE gemeinsam mit AVL List GmbH das „Christian Doppler (CD) Labor für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern“. Gemeinsam mit der Technischen Universität Wien und dem Forschungszentrum Jülich konnten auf diesem Weg Kenntnisse zum fundamentalen Verständnis der MSC, Alterungs- und Grenzflächenphänomenen gesammelt werden. Die Forschung fand im Kontext der Anwendung der MSC in einem APU-System der Firma AVL List GmbH statt [53].

SOFCs bzw. auch MSCs arbeiten bei hohen Betriebstemperaturen von 500°C bis 1000°C [8,10,11,54]. Diese führen neben den oben genannten Vorteilen zu Nachteilen, die beherrscht werden müssen. Diese Nachteile sind Material- und Korrosionsprobleme, lange Aufheizzeiten und mechanischer Stress während des Aufheizens durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Materialien [9,54]. Ein Problem in Hinsicht auf die Materialien ist die unerwünschte Diffusion der Elemente zwischen den Schichten. Diese Diffusionsvorgänge können gezielt durch Schutzschichten minimiert werden [47,52,55]. Um Degradation durch Nickel-Vergrößerung [56] oder durch Metalldiffusion zwischen Anode und metallischem Substrat [57] und damit erhöhte Oxidationsempfindlichkeit [44] im laufenden Zellbetrieb zu minimieren, werden niedrige Betriebstemperaturen angestrebt [58]. Um keine Einbußen in der Leistung zu erhalten, erfordert dies jedoch eine Anpassung des gesamten Zellkonzepts [10].

Eine Möglichkeit der Anpassung ist der Ersatz des Elektrolytmaterials durch höher leitfähige Materialien bei geringerer Temperatur, beispielsweise Gadolinium-dotiertes Ceroxid ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$, GDC10), Lanthan-Strontium-Gallium-Magnesit ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-d}$, LSGM10) und Scandium-dotiertes Zirkoniumoxid

(10 mol.% Sc_2O_3 -dotiertes ZrO_2 , ScSZ10) [10,59–61]. Eine weitere Möglichkeit ist die Reduktion der Elektrolytdicke [10,48,60,62], da bei gleichen Materialeigenschaften die von den Ionen zu überwindende Distanz und damit der ohmsche Widerstand R_{ohm} abnimmt. Eine erste Reduktion der Elektrolytdicke und die damit verbundenen Maßnahmen zur Anpassung der Plansee MSC an diese Bedingungen wurden in der Dissertation von Markus Haydn durchgeführt [63].

Eine weitere Möglichkeit ist die gezielte Auswahl des Anodenmaterials. Vorteile bieten Anodenmaterialien mit höherer elektrochemischer Aktivität bei geringerer Temperatur [7,10,58,60]. Ein Beispiel hierfür ist Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC). Der Ersatz von Yttrium-dotiertem Zirkoniumoxid (YSZ) in der Anodenfunktionsschicht durch GDC wurde in der Dissertation von Veronika Rojek-Wöckner umgesetzt [64].

Die wesentlichen Merkmale des Plansee Zellkonzepts nach Abschluss beider Dissertationen sind ein grobporöses Substrat aus ferritischem Stahl, eine Diffusionsbarriereschicht, zwei Ni/YSZ-Zwischenschichten, eine Ni/GDC-Anodenfunktionsschicht, ein Dünnschichtelektrolyt, eine weitere Diffusionsbarriereschicht und eine Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-d}$, LSCF)-Kathode. Innerhalb des dreilagigen Anodenschichtverbunds wird die Porosität der Schichten schrittweise reduziert, um die Beschichtung mit einem Dünnschichtelektrolyten zu ermöglichen [65,66].

Für die Anwendung von Brennstoffzellen in mobilen Brennstoffgeneratoren und Range Extender müssen enge Rahmenbedingungen eingehalten werden. Der Raum für Brennstoffzellensysteme ist begrenzt und Gewichtsreduktion generell ein wichtiges Thema zur Kosten- und Energiereduktion von Fahrzeugen [67]. Aus dem aktuellen Stand der Technik weltweit werden daher die Steigerungen der volumenspezifischen und gewichtsspezifischen Leistung gefordert [41]. Gleichzeitig gilt auch hier der Bedarf möglichst geringer Betriebstemperaturen [54]. Diese Maßnahmen sind notwendig, um den kommerziellen Einzug der SOFC zu schaffen [41,68]. Daraus leitet sich die Motivation der vorliegenden Arbeit ab.

Der wesentliche Schwerpunkt lag auf einer systematischen Steigerung der Zelleistung. Als Grundlage dafür dienten Erkenntnisse, die bereits in der Dissertation von Markus Haydn zum Thema Elektrolyt und in der Dissertation von Veronika Rojek-Wöckner zur Anodenfunktionsschicht erlangt wurden. Die vorliegende Arbeit kombiniert beides und zielt auf die Optimierung des Grenzbereichs Anode/Elektrolyt. Alle erforderlichen Prozessschritte wurden auf Fertigungsanlagen der Firma Plansee SE und der Firma PhysTech durchgeführt. Die Größe der Anlagen ist auf eine Pilotfertigung ausgelegt.

Um die Zusammenhänge an der Grenzfläche zu verstehen, wurden ebenfalls Erkenntnisse beider vorhergehender Dissertationen berücksichtigt. Aus der Dissertation von Markus Haydn ging hervor, dass die Rauheit der Anodenoberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die fehlerfreie Abscheidung des Elektrolyten und die resultierende Leckrate besitzt [63]. Aus der Dissertation von Veronika Rojek-Wöckner [64] wurde zudem eine deutlich feinere Mikrostruktur von Ni/GDC- im Vergleich zu Ni/YSZ-Anoden beobachtet. Diese ist mit einer Verringerung der Rauheit der Anodenoberfläche der Ni/GDC-Zelle im Vergleich zur Ni/YSZ-Zelle verbunden, insbesondere, wenn die Dicke der Anodenfunktionsschicht weiter erhöht wird. Eine geringe Rauheit der Anodenoberfläche eröffnet als weiteres Potential zur Leistungssteigerung die Verringerung der Elektrolytdicke und damit Verringerung von ohmschen Widerständen. Aus Literaturdaten [69] wurde durch Verringerung der Elektrolytdicke von 4 μm auf 2 μm eine Verringerung des Zellwiderstands um 5% abgeschätzt.

Die Arbeit von Veronika Rojek-Wöckner zeigte weiterhin, dass eine Erhöhung der Dicke der Anodenfunktionsschicht von 3 μm auf 9 μm zu einem linearen Anstieg der Zelleistung führte. Aus der Arbeit ging auch hervor, dass eine Reduktion der Sintertemperatur der Anodenfunktionsschicht zu einer feineren Mikrostruktur und damit höheren elektrochemisch aktiveren Oberfläche dieser Schicht führte. Aus diesen Beobachtungen wurden als Potential zur Leistungssteigerung die Optimierung der Dicke der Anodenfunktionsschicht und deren Mikrostruktur erkannt. Die hohen Zelleistungen erforderten zudem eine hohe Gaspermeabilität des Anodenschichtverbunds, um Brenngas in kurzer Zeit zu, und gebildetes Wasser abführen zu können und Zellwiderstände durch Gasdiffusion zu minimieren. Das sich in den Arbeiten von Haydn und Rojek-Wöckner abgezeichnete Optimierungspotential wurde in der vorliegenden Arbeit konsequent umgesetzt.

Die Anwendung der MSC-Technologie in mobilen Brennstoffgeneratoren und Range Extender stellt nicht nur hinsichtlich Zelleistung, sondern auch hinsichtlich Stabilität hohe Anforderungen an die MSC. Zukünftige Entwicklungen müssen die MSC dahingehend optimieren, dass diese eine hohe Redoxstabilität, eine hohe Thermostabilität, und eine hohe Toleranz gegenüber Schwefelkontaminationen und Kohlenstoff-Abscheidungen aufweisen. Leckagen können zu einer Oxidation des Nickels und in weiterer Folge Versagen des Elektrolyten, der gesamten Zelle und des gesamten Systems führen. Die Anode muss daher eine hohe Redoxstabilität für zufällig auftretende Fehler aufweisen. In mobilen Systemen ist kein Dauerbetrieb vorgesehen, sodass die MSC zahlreichen Thermozyklen standhalten muss. Elemente wie Nickel in hohen Anteilen, die durch Oxidation oder Diffusion einer Veränderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten unterliegen [44], müssen daher möglichst gering gehalten werden. Werden Erdgas und Diesel als Brenngas eingesetzt, so enthalten diese

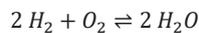
typischerweise Spuren von Schwefel. Diese führen zur Vergiftung des eingesetzten Katalysators Nickel [70]. Kohlenwasserstoff-haltige Brenngase wie Erdgas und Diesel müssen zu Wasserstoff reformiert werden, wofür ebenfalls Nickel als Katalysator dient [71]. Während der Reformierung kann jedoch Kohlenstoff entstehen, der den Katalysator verdeckt und Gasdiffusionswege blockiert [71]. Die Anode muss daher so aufgebaut werden, dass sie gegenüber Schwefelvergiftung und Kohlenstoff-Abscheidungen tolerant ist. Eine Strategie, um diesen zukünftigen Aufgaben nachzukommen, ist die Einführung von Anoden mit über Exsolution ausgeschiedenem Nickel-Katalysator. Exsolution-Metall-Nanopartikel erwiesen sich bereits als hoch katalytisch aktiv und stabil in SOFCs [72,73]. Nickel-Exsolution haltige Anoden zeigten über 50 Redox-Zyklen keine Degradation [72]. Durch die geringe Größe dieser Partikel im Nanometerbereich ist auch zu erwarten, dass selbst bei Oxidation des Nickels die Thermozyklen-Stabilität bewahrt werden kann. Es konnte die Toleranz gegenüber Schwefel-Vergiftung [74] und Kohlenstoff-Abscheidung im Vergleich zu Standard-Elektroden [74,75] erfolgreich nachgewiesen werden. Im Ausblick dieser Arbeit wurden Anodenmaterialien, die Exsolution-Nickel-Nanopartikeln enthalten, hergestellt. Über drei Syntheserouten wurde systematisch die Eignung der Methoden für zukünftige Nickel-Exsolution-Anodenpulver ermittelt und bewertet.

3 Grundlagen

3.1 Technologie der Brennstoffzelle, SOFC & MSC

Brennstoffzellen ermöglichen die kontinuierliche Gewinnung von Strom direkt aus chemischer Energie, die bei der kontrollierten Umsetzung von Wasserstoff mit Luft bzw. Sauerstoff freigesetzt wird [3,38,76,77]. Beim Betrieb entsteht neben Strom Wärme und Wasser [4]. Da es bei direktem Kontakt von Sauerstoff und Wasserstoff zu einer Knallgasreaktion käme, ist eine räumliche Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff erforderlich.

Formel 1: Elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff



Unter Standardbedingungen bei 25°C (298 K) und 1 013 mbar, beträgt die thermische Energie bzw. Enthalpie ΔH der obigen Reaktion 285,8 kJ/mol und die für Arbeit nutzbare freie Energie ΔG beträgt 237,1 kJ/mol [8,9]. Der theoretische Wirkungsgrad einer idealen reversibel arbeitenden Brennstoffzelle bei Standardbedingungen ist in **Formel 2** angegeben [8,9].

Formel 2: Idealer Wirkungsgrad einer auf Basis von H_2 und O_2 arbeitenden Brennstoffzelle unter Standardbedingungen

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,1 \text{ kJ/mol}}{285,8 \text{ kJ/mol}} = 83\%$$

Die wesentlichen Komponenten einer Brennstoffzelle sind zwei Elektroden, Anode und Kathode, die durch einen gasdichten Elektrolyten getrennt werden [38], siehe **Abbildung 1**.

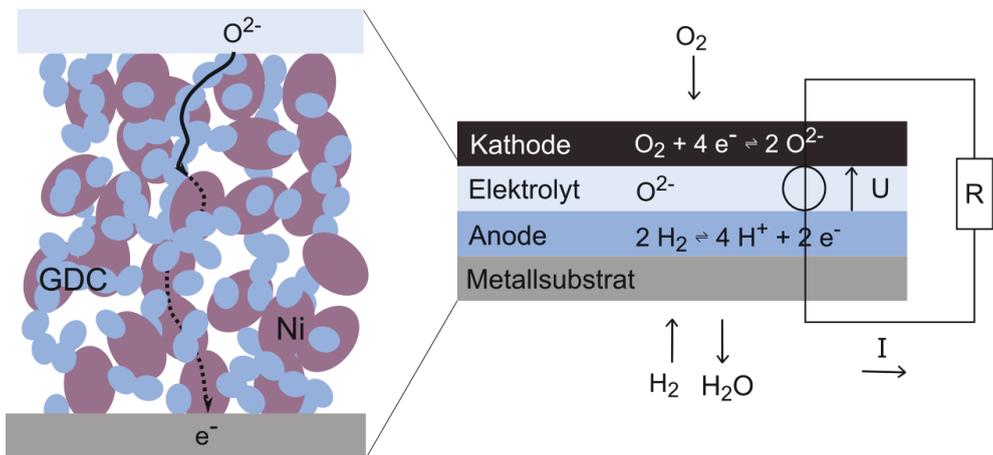


Abbildung 1: Aufbau und Teilreaktionen der MSC: An der Kathode findet die Reduktion des Sauerstoffs statt. Sauerstoffionen werden in den Elektrolyten eingebaut und als Folge einer Partialdruckdifferenz an Sauerstoff

An der Kathode wird Sauerstoff O_2 zu Sauerstoff-Ionen O^{2-} reduziert [78]. An der Anode wird Wasserstoff H_2 zu Protonen H^+ oxidiert [78]. Der Partialdruckgradient zwischen den Elektroden resultiert in einer Potentialdifferenz [77]. Als Folge eines Sauerstoffpartialdruckgradienten wird O^{2-} in den sauerstoffionenleitfähigen Elektrolyten eingebaut und diffundiert zur Anode. Die Anode besteht aus einem perkolierenden Netzwerk aus Gasphase, ionenleitender und elektronenleitender Phase. Über den Elektrolyten werden Sauerstoffionen und durch die Gasphase Wasserstoff als Edukte zur Verfügung gestellt. An der Katalysatorphase, hier Nickel, wird Wasserstoff oxidiert und durch die elektrische Leitfähigkeit dieser Phase die Elektronen abgeführt. Entstehendes Wasser wird durch die Gasphase abtransportiert [4,77]. Die Elektronen gelangen über einen äußeren Stromkreis mit einer elektrischen Last (das elektrische Verbundnetz mit Endverbrauchern) zur Kathode [79]. Die elektrische Spannung einer Zelle beträgt ca. 1 V, durch die Reihenschaltung mehrerer Zellen in einem Brennstoffzellenstapel (Stack) können wirtschaftlich relevante Spannungen erzielt werden [4,38,80].

Je nach Zusammensetzung von Elektroden und Elektrolyt werden verschiedene Arten von Brennstoffzellen unterschieden, siehe **Tabelle 1**.

Tabelle 1: Unterteilung der Brennstoffzellentypen [3,9–11,44,46,80]

	AFC: Alkalische Brennstoffzelle	PEM: Polymer- membran- Brennstoff- zelle	PAFC: Phosphorsäure Brennstoffzelle	MCFC: Karbonat- schmelzen- Brennstoffzelle	SOFC: Oxid- keramische Brennstoff- zelle
Temperatur	80°C	80°C	200°C	650°C	500-1000°C
Elektrolyt	Kalilauge	Polymer Membran (Nafion)	Phosphorsäure	Karbonat- schmelze	Oxid- keramischer Elektrolyt
Kathode	Pt-Au	PTFE ¹ -Pt auf C	PTFE ¹ -Pt auf C	Li-dotiertes NiO	LSM ² oder LSCF
Anode	Pt-Pd	PTFE ¹ -Pt auf C	PTFE ¹ -Pt auf C	Ni	Ni/YSZ

¹ PTFE: Polytetrafluorethylen, ²LSM: Sr-dotiertes LaMnO₃

Die in dieser Arbeit verwendete Brennstoffzellenart besitzt einen Festelektrolyten und wird als Festelektrolytbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell, SOFC) bezeichnet. Der Festelektrolyt einer SOFC besteht aus einer sauerstoffionenleitfähigen Oxidkeramik, zumeist aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid (ZrO_2/Y_2O_3) [9,44]. Als Anodenmaterialien dienen meist poröse Cermets aus Nickel (Ni) und ionen- bzw. idealerweise gemischt elektronen- und ionenleitfähigen Oxidmaterialien (mixed ionic and electronic conductor, MIEC) [80,81]. Die porösen Kathoden bestehen ebenfalls aus gemischtleitenden Oxiden [82,83]. Die SOFC wird bei hohen Temperaturen von 500°C bis 1000°C

betrieben [8–11], um eine ausreichend hohe Sauerstoffionen-Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erreichen [84]. Mit höher Betriebstemperatur laufen Elektrodenprozesse schneller ab [32], und eine höhere Energieeffizienz wird erreicht [7,37]. Insbesondere bei gleichzeitiger Nutzung der Abwärme lassen sich sehr hohe Wirkungsgrade realisieren [80]. Im Vergleich zu einer Polymermembran-Brennstoffzelle (PEM) können mit dieser Zellart Kosten gespart werden durch Einsatz von günstigeren keramischen Elektrolytmaterialien [32]. Hohe Kosten für Platin als Katalysator können durch den Ersatz von Platin durch Nickel vermieden werden [38,39]. Ebenso steht eine größere Auswahl an Brennstoffen wie beispielsweise Biogas, Erdgas, Propan, Methanol, Ethanol, Wasserstoff und Diesel zur Verfügung [5,32,36,37]. Eine interne Reformierung ist in der SOFC möglich [85,86], in der Regel wird jedoch mit externen Reformern gearbeitet [87,88].

Die hohen Betriebstemperaturen haben auch Nachteile, wie Materialstabilitäts- und Korrosionsprobleme, längere Aufheizperioden und mechanischer Stress durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten [9,54]. Zur Vermeidung unerwünschter Diffusionsvorgänge werden gezielt Schutzschichten eingebaut [47,52,55]. Die Verringerung der Betriebstemperatur bietet die Möglichkeit, Degradation durch Interdiffusion zwischen den Schichten möglichst gering zu halten [77].

Die metallgestützte Brennstoffzelle, als eine Variante der SOFCs, bietet zusätzliche spezifische Vorteile. Dieser Zelltyp erhält seine mechanische Stabilität von einem metallischen Substrat. Dieses besteht meist aus ferritischem Stahl [41,43,44,89]. Im Zellbetrieb wird das Substrat auf der Anodenseite angeordnet (siehe **Abbildung 1**) und damit unter reduzierender Atmosphäre betrieben. Durch das Substrat wird im Vergleich zu rein keramischen Brennstoffzellen die Wärmeleitfähigkeit erhöht und schnellere Anfahrtszeiten können realisiert werden [41]. Ebenso erhalten die Zellen dadurch eine höhere Elastizität und höhere Robustheit gegenüber Vibrationen [41,42]. Im Vergleich zu Zellen, deren stabilisierende Schicht die Anode darstellt, sogenannten anodengestützten Zellen, (ASCs) können Kosten gespart werden durch den Ersatz der teureren Anodenmaterialien durch kostengünstigere ferritische Stähle [37]. Die Integration der Zellen zu Stacks kann bei metallgestützten Zellen über etablierte Schweißprozesse durchgeführt werden [47].

Die MSC funktioniert generell analog zur SOFC. Durch das metallische Substrat muss der Produktionsprozess und der Konstruktion der Zelle so ausgeführt werden, dass die Oxidation des Substrats vermieden wird [89]. Die MSC wird daher so weit wie möglich unter reduzierenden Bedingungen hergestellt [90].

3.2 Aufbau der Plansee-MSC

In **Abbildung 2** sind die Schichten der Plansee-MSC schematisch und der Bereich der Anode und des Elektrolyten im Querschliff vergrößert dargestellt. Dieser Aufbau stellt die Referenz-Zelle und den Status der Zelle nach den Entwicklungen durch Rojek-Wöckner dar.

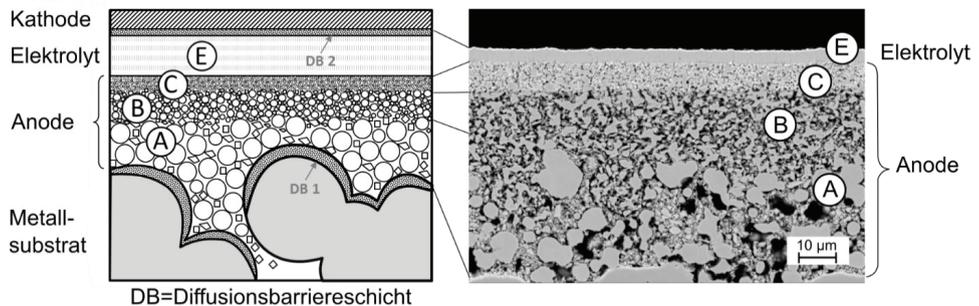


Abbildung 2: Referenz-Zelle Rojek-Wöckner als Ausgangspunkt dieser Arbeit. Links schematisch, rechts im Bereich Anode/Elektrolyt im Querschliff. Die Porosität der Anode nimmt sukzessive ab, um die Beschichtung mit einem gasdichten Elektrolyten zu ermöglichen. Reprinted from *J. Power Sources*, vol. 328, V. A. Rojek-Wöckner, A. K. Opitz, M. Brandner, J. Mathé, and M. Bram, A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells, pp. 65-74, Copyright (2016), with permission from Elsevier.

Die Prozessschritte der Plansee-MSC (Status Rojek-Wöckner) sind in **Abbildung 3** (nach [91]) dargestellt. An einem metallischen Substrat (Intermediate Temperature Metal, „ITM“) wird zunächst eine Diffusionsbarriereschicht (DB) über ein PVD-Verfahren (Magnetron-Sputtern) abgeschieden. Über Siebdruck und jeweils anschließender Sinterung werden danach schrittweise zwei Anodenschichten aus Ni/YSZ (genannt A, B) und eine Anodenschicht aus Ni/GDC (genannt C) aufgebracht. Es folgt die Elektrolytbeschichtung über ein Gasfluss-Sputter-Verfahren (gas-flow sputtering, GFS) und die Abscheidung einer weiteren Diffusionsbarriereschicht analog zur ersten DB. Zuletzt wird eine Kathode über Siebdruck aufgebracht [64]. Die Sinterung der Kathode erfolgt erst im Teststand (oder Stack), nachdem die kathoden- und anodenseitigen Gasräume getrennt wurden. Diese sogenannte „*in-situ*“ Sinterung ermöglicht die Sinterung der Kathode unter Sauerstoffatmosphäre, während die Substrat- und Anodenseite unter reduzierender Atmosphäre betrieben und dadurch vor Oxidation geschützt werden.

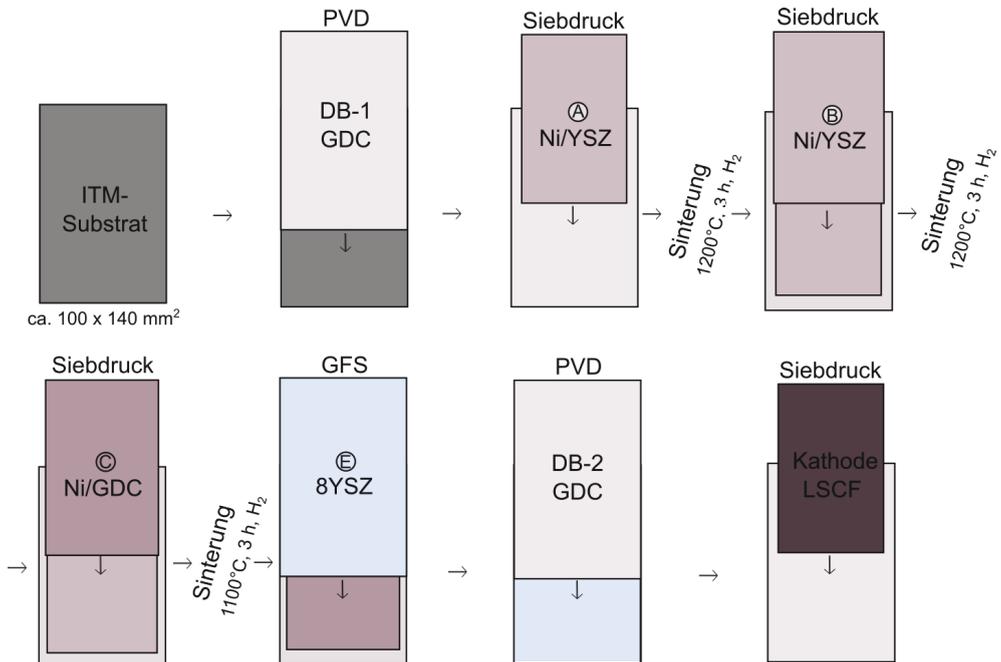


Abbildung 3: Prozessschritte der Plansee-MSK vom metallischen Substrat (gezeigt in der Aufsicht) bis zur Kathode

Sowohl beim Magnetron-Sputtern, als auch beim Gasfluss-Sputtern wird in einer Kammer zwischen zwei Elektroden ein Plasma über eine DC Quelle generiert. Dieses Plasma, mit ausreichender Gasdichte und elektrischer Feldstärke, wirkt als elektrischer Leiter. Das Plasma-Potential über die Distanz zwischen zwei Elektroden ist nahezu konstant (außer im Kathoden- und Anoden-Nahbereich) [92,93]. Ionen aus dem Plasma bewegen sich auf die elektrisch geschaltete Kathode mit dem Beschichtungsmaterial (Target) zu und werden aufgrund der Potentialdifferenz beschleunigt. Ab einer gewissen Mindestenergie, abhängig vom Target-Material, findet ein Sputtern und damit die Emission von neutralen Target-Atomen von der Kathodenoberfläche statt [93]. Als Sputtern allgemein wird das physikalische Herausschlagen von Atomen von einer Oberfläche durch den Beschuss der Oberfläche durch energiereiche Partikel bezeichnet [93]. Schlagen Ionen auf eine Oberfläche auf, so können zahlreiche weitere Vorgänge stattfinden. Ionen können hierbei reflektiert oder implantiert werden, sowie Sekundärelektronen und neutralisierte Ionen emittiert werden [63,93,94]. Die Plasma-Elektronen bewegen sich zur Anode. Nur Elektronen mit ausreichender Energie, um einen leicht negativen Potentialgradienten zu überwinden, werden an der Anode gesammelt [92,95,96]. Ein optimaler Energieübertrag für den Sputterprozess wird erreicht, wenn die auftreffenden Ionen und die Atome des Targets eine ähnliche Atommasse besitzen. [63,94] Ein wichtiger Parameter ist die Sputterausbeute. Sie gibt das Verhältnis von gesputterten Atomen

zu einfallenden Ionen an [63,94] und hängt im Wesentlichen von der Ordnungszahl des Targets, dem Massenverhältnis von Projektil-Ionen zu Targetatomen, der kinetischen Energie der auftreffenden Ionen, der Teilchenzahldichte, der Oberflächenenergie des Systems und dem Einfallswinkel der Projektil-Ionen ab [63,94].

Die Targetatome werden durch den Inertgasstrom zum Substrat transportiert. Die Kondensation von Atomen aus der Gasphase am Substrat führt zur Bildung von Dünnschichten. Während der Abscheidung der Dünnschichten werden zunächst das Substrat und später der Film mit verschiedenen Spezies bombardiert, u.a. mit gesputterten Atomen, Verunreinigungen, Argon-Neutralteilchen und Argonionen, Photonen und Elektronen [97]. Von diesen Formen jedoch nur die gesputterten neutralen oder ionisierten Atome und Verunreinigungen den späteren Film [93]. Zur Ausbildung eines kontinuierlichen, polykristallinen Films finden folgende Vorgänge statt: die Nukleation, das Wachstum und die Koaleszenz von Inseln. In der Nukleationsstufe vereinigen sich Atome oder Moleküle und bilden kleine Cluster oder Inseln auf dem Substrat. Im weiteren Verlauf des Beschichtungsprozesses wachsen die Keime durch den Einbau weiterer auftreffender Atome. Diese Phase wird als Wachstumsphase bezeichnet. Im nächsten Schritt verbinden sich die Inseln durch Koaleszenz. Die Inseldichte verringert sich dadurch und es entstehen neue Bereiche, an denen weitere Keimbildung von Inseln stattfinden kann [98]. In dieser Phase können sich die kristallographischen Orientierungen der Keime durch die Konkurrenz zwischen den koaleszierenden Inseln ändern. Es ist ebenfalls möglich, dass nicht unmittelbar ein kontinuierlicher Film gebildet wird, sondern Kanäle entstehen und nach und nach aufgefüllt werden [93].

Sowohl beim Magnetron-Sputtern, als auch beim Gasfluss-Sputtern werden ausgehend von metallischen Targets Oxidschichten abgeschieden. Dies wird durch sogenanntes „Reaktives Sputtern“ ermöglicht. Hierbei reagiert das gesputterte Material, in dieser Arbeit Metalllegierungen, mit dem Reaktivgas, hier Sauerstoff, und bildet die entsprechende Metall-Oxid Verbindung auf dem Substrat.

Der Stand der Technik der Plansee-MSK zu Beginn der Arbeit, sowie die Werkstoffe und Herstellungsverfahren für die einzelnen Schichten sind in **Tabelle 2** zusammengefasst. Prozessbedingt variieren die Dickenangaben der Anode in der Tabelle um $\pm 15\%$ und des Elektrolyten um $\pm 20\%$.

Jede Schicht besitzt eine bestimmte Funktion. Das metallische Substrat ITM bietet mechanische Stabilität [66] und stellt eine hohe elektrische Leitfähigkeit für die Elektronenleitung zur Verfügung. Die Oxidation des Substrats führt zu erhöhten Übergangswiderständen und muss vermieden werden [99,100]. Durch die hohe Porosität des Substrats wird die Gasversorgung der Anode mit dem Brenngas Wasserstoff ermöglicht [101]. Die Diffusionsbarrierschicht aus GDC20 (20 mol-% Gadolinium-dotiertes Ceroxid,

$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$) [50] (DB 1) vermindert die Interdiffusion von Eisen und Chrom aus dem ITM-Substrat in die Anode und Ni aus der Anode in das ITM-Substrat [44]. Die Anode ist gradiert aufgebaut [66]. Die gewählte Materialkombination ist katalytisch aktiv für die Oxidation von H_2 [77]. Weiterhin stehen eine elektrisch leitfähige Phase zur Ableitung der Elektronen und eine ionenleitfähige Phase zur Bereitstellung der Sauerstoffionen zur Verfügung. Die Partikelgröße der A-Anodenschicht befindet sich in einem Prozessfenster, sodass die Poren des Substrats zuverlässig überbrückt werden. Die Partikelgröße der B-Anode deckt analog die Poren der A-Schicht gleichmäßig ab [66]. Die C-Anodenschicht ist die elektrochemisch aktive Schicht, da sie sich in unmittelbarer Nähe zum Elektrolyten befindet. Ihre Partikel- und Porengröße muss im Bereich von ca. 1 μm liegen, um die gasdichte Beschichtung mit 4 μm Elektrolyt zu ermöglichen. Der Elektrolyt leitet Sauerstoffionen, ist aber elektrisch isolierend, um einen Kurzschluss zu verhindern. Die Diffusionsbarrierschicht 2 (DB 2) verhindert die Reaktion des 8YSZ-Elektrolyten mit der LSCF-Kathode und vermeidet damit die Bildung isolierender $SrZrO_3$ -Phase [102]. Die LSCF-Kathode ist katalytisch aktiv [43], an ihr findet die O_2 -Reduktion, Elektronen- und Ionenleitung statt [77,103].

Tabelle 2: Aufbau der Plansee-Referenz-MSK (Status Rojek-Wöckner) [66, 67]. Angabe der Anodenzusammensetzung in Gewichts-% (Gew.-%)

Abkürzung	Erklärung	Zusammensetzung	Herstellverfahren	Dicke
ITM	Metallisches Substrat, Elektronenleitung, Gasdurchlässigkeit	Fe26Cr(Mo,Ti,Y ₂ O ₃)	Pulvermetallurgie	0,3- 0,8 mm
DB 1	Verhinderung Interdiffusion von Fe, Cr aus ITM in Anode, aus Ni in ITM	GDC20	PVD	0,3 μm
A-Zwischenschicht	Bestandteil der gradierten Anode	Ni/8YSZ 65/35 Gew.-%	Siebdruck, Trocknen, Sintern	20 μm
B-Zwischenschicht	Bestandteil der gradierten Anode	Ni/8YSZ 65/35 Gew.-%	Siebdruck, Trocknen, Sintern	20 μm
C-Anodenschicht	H ₂ -Oxidation, Elektronenleitung	Ni/GDC10 60/40 Gew.-%	Siebdruck, Trocknen, Sintern	8 μm
Elektrolyt	Sauerstoffionenleitung	8YSZ	GFS	4 μm
DB 2	Verhinderung der Reaktion von 8YSZ mit LSCF	GDC20	PVD	0,3 μm
Kathode	O ₂ -Reduktion, Elektronenleitung, Ionenleitung	LSCF	Siebdruck, Trocknen	40 μm

3.3 Vergleich weltweiter Leistungsdaten

Weltweit arbeiteten Forschungsgruppen an der Einführung und Verbesserung von metallgestützten Zellkonzepten [11,41,43,47,60,65,89,104–116]. Es befindet sich eine große Anzahl von Materialien, Konzepten und Herstellverfahren in der Entwicklung. Beispielsweise nutzten Hwang *et al.* [110] ein atmosphärisches Plasmaspray-Verfahren zur Herstellung der MSCs. Nielsen *et al.* [41] stellten MSCs über Laminieren und Co-Sintern von gegossenen ScSZ- und Stahl-Folien her. Die Elektroden wurden durch Infiltration einer Ni/GDC-Anode und Siebdruck einer LSC-Kathode (Lanthan-Strontium-Cobaltit, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$) aufgebracht. Tucker *et al.* [60,112] verwendeten ein ähnliches symmetrisches Konzept. Sowohl Anode als auch Kathode wurden infiltrierte. Die Ergebnisse zahlreicher Gruppen auf Einzelzellebene sind in **Tabelle 3** gegenübergestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden Stromdichten bei 0,7 V und sofern verfügbar bei einer Betriebstemperatur von 700°C angegeben. Trotz der Vereinheitlichung der Werte ist ein absoluter Vergleich schwierig. Zahlreiche Faktoren wirken sich auf die Zelleistung aus: Teststandaufbau, Testparameter zur Kennlinienmessung, Zellgrößen, Gasflüsse und Gaszusammensetzung. Die höchsten erreichten Werte lagen im Bereich von 1,5-2,2 A/cm² bei 0,7 V und 700°C. Diese Ergebnisse sind beachtlich und zeigen das Potential der MSC für die Anwendung in den unterschiedlichen Brennstoffzellen-Systemen. Im Vergleich zu den Arbeiten der anderen Gruppen lag die Stromdichte der Referenzzelle (Status Rojek-Wöckner) bei 0,75 A/cm². Die Motivation dieser Arbeit war, das Potential der MSC-Technologie auch für die Plansee MSC zu nutzen.

Ein Vorteil der Plansee Technologie im Vergleich zu anderen Technologien sind die außergewöhnlichen Eigenschaften des ITM-Metallsubstrats. ITM zeichnet sich durch eine hohe Oxidationsstabilität, sowie exzellente Eigenschaften auch bei den Betriebstemperaturen der SOFC aus [117], welche bei dem Einsatz des Materials unter anderem in einem über 10 Jahre betriebenen Stack bestätigt wurde [118,119]. Im Vergleich zu anderen Gruppen verzichtet die Plansee MSC-Technologie bei der Elektrodenherstellung auf aufwändige Infiltrationsprozesse. Da nennenswerte Katalysatormengen nur über mehrere Infiltrationsschritte eingebracht werden können, wird der Arbeitsaufwand erheblich reduziert [76]. Die Herstellung der Anode erfolgt über ein kosteneffektives und vollautomatisierbares Siebdruck-Verfahren [120,121]. Auch die Trocknung in Luftatmosphäre und die Sinterung in reduzierender Atmosphäre sind in vollautomatischen Durchlauföfen durchführbar [122]. Die Plansee-Anode benötigt keine Nanostruktur, welche in der Regel einer starken Vergrößerung im Betrieb unterliegt [60,123] und die Zelleistungen zu Beginn des Betriebs können auf einem hohen Level gehalten werden. Die Diffusionsbarriereschichten werden zwar über prozesstechnisch aufwändigere Gasphasen-Abscheidungsprozesse hergestellt, der entsprechende Aufwand wird jedoch durch den Zugewinn an

Langzeitstabilität kompensiert. Die Elektrolytabcheidung erfolgt ebenfalls über ein Gasphasen-Abscheidungsverfahren, dessen Kosten sich durch die deutliche Abnahme von ohmschen Widerständen rechtfertigen [48,60]. Die Plansee MSC verwendet nur aus der Literatur bekannte und etablierte Werkstoffe.

Tabelle 3: Weltweite Leistungsdaten metallgestützter Brennstoffzellen

Autoren	Jahr	Anode	Elektrolyt	Kathode	Aktive Fläche	Testparameter	Stromdichte $\dot{I}_{0,7\text{ V}, 700^\circ\text{C}}$	Leistungsdichte $P_{0,7\text{ V}, 700^\circ\text{C}}$
Brandon <i>et al.</i> [114]	2004	Ni/GDC	GDC	LSCF/GDC	16 cm ²	550°C, H ₂ , Luft	0,25 A/cm ²	0,18 W/cm ²
Brandner <i>et al.</i> [47]	2008	Ni/YSZ 80:20 Gew.-%	9,5YSZ	LSCF	16 cm ²	803°C, H ₂ , Luft	0,60 A/cm ²	0,42 W/cm ²
Huang <i>et al.</i> [115]	2008	Ni/SDC ¹ 50:50 Gew.-%	ScSZ ² / SDC ¹	SSCo ³ - SDC ¹	0,23 cm ²	600°C, H ₂ , Luft	0,20 A/cm ²	0,14 W/cm ²
Lee <i>et al.</i> [116]	2008	Ni/YSZ 60:40 Gew.-%	YSZ	LSCM	Not stated	700°C, H ₂ , Luft	0,025 A/cm ²	0,015 W/cm ²
Hui <i>et al.</i> [104]	2009	Ni/SDC ¹ (50:50 Gew.-%)	SDC ¹	SSCo/SDC ¹ (75:25 Gew.-%)	9 cm ²	700°C, H ₂ , Luft	0,5 A/cm ²	0,35 W/cm ²
Blennow <i>et al.</i> [90]	2011	FeCr/YSZ infiltriert mit GDC20+ 10 Gew.-% Ni	ScSZ ²	LSCF/ GDC10	16 cm ²	650°C, H ₂ , Luft	0,58 A/cm ²	0,35 W/cm ²
Kesler <i>et al.</i> [89]	2013	Cu/Co/Ni/SDC ¹ (30:16:4:50 Gew.-%)	YSZ	LSCF-SDC ¹	Keine Angabe	700°C, H ₂ , H ₂ O, Luft	0,50 A/cm ²	0,35 W/cm ²
Mougin <i>et al.</i> [106]	2013	NiO/YSZ	8YSZ Baikowski	LSF-SDC ¹	Tubulare Zellen (50mm x Ø14 mm)	700°C, H ₂ , H ₂ O	0,50 A/cm ²	0,35 W/cm ²
Fernández-González <i>et al.</i> [107]	2014	Ni/YSZ 50:50 Gew.-%	YSZ	Pt	0,24 cm ²	700°C, H ₂ , O ₂	0,06 A/cm ²	0,05 W/cm ²
Li <i>et al.</i> [108]	2014	NiO/GDC	GDC	LSM ⁵ - BSCF ⁶	0,5 cm ²	650°C, H ₂ , air	0,55 A/cm ²	0,39 W/cm ²
Rojek-Woekner <i>et al.</i> [65]	2016	Ni/GDC	8YSZ	LSCF	16 cm ²	700°C, H ₂ , Luft	0,75 A/cm ²	0,53 W/cm ²
Bram <i>et al.</i> [43]	2017	Ni/8YSZ	8YSZ	Ex-situ LSCF	16 cm ²	703°C	0,60 A/cm ²	0,42 W/cm ²
Gao <i>et al.</i> [11]	2017	NiO/GDC	ScSZ	LSCF	Keine Angabe	700°C, H ₂ , H ₂ O, Luft	0,9 A/cm ²	0,6 W/cm ²
Haydn <i>et al.</i> [109]	2017	Ni/GDC	8YSZ	LSCF	0,64 cm ²	700°C, H ₂ , Luft	1,6 A/cm ²	1,1 W/cm ²
Hwang <i>et al.</i> [110]	2016	LSCM, NiO-LDC, SDC	LSGM	SSC	16 cm ²	700°C, H ₂ , Luft	1,7 A/cm ² (extrapoliert)	1,2 W/cm ²
Sumi [111]	2017	Ni/GDC	GDC	LSCF/GDC	3,8 cm ²	550°C, H ₂ , N ₂ , H ₂ O, Luft	0,12 A/cm ²	0,09 W/cm ²
Nielsen <i>et al.</i> [41]	2018	YSZ infiltriert mit Ni/GDC	ScSZ ²	LSC	16 cm ²	700°C, H ₂ , H ₂ O, Luft	1,44 A/cm ²	1,01 W/cm ²
Tucker [112]	2017	SDC/Ni/YSZ	YSZ	LSM ⁵ /YSZ	1...4 cm ²	700°C, H ₂ , H ₂ O, Luft	1,5 A/cm ²	1,1 W/cm ²
Dogdibegovic <i>et al.</i> [60]	2019	SDC/Ni 40 Vol-%	ScSZ ⁷	PrOx ⁸	1 cm ²	700°C, H ₂ , H ₂ O, Luft	2,2 A/cm ²	1,5 W/cm ²
Zhang <i>et al.</i> [113]	2016	NiO/ScSZ	ScSZ	LSCF	0,5 cm ²	700°C, H ₂ , H ₂ O, Luft	1,3 A/cm ²	0,9 W/cm ²

¹ SDC: Samarium-doped ceroxide, ³ SCo: Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}, ⁴ ScSZ: Sc₂O₃dotiertes-ZrO₂, ⁵ LSM: La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃, ⁶ BSCF: Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}, ⁷ ScSZ: 10Sc1CeSZ [60], ⁸ PrOx: Pr₆O₁₁ [60] LSCM: La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}-Mn_{0,5}O_{3-δ}), LDC: Ce_{0,55}La_{0,45}O_{2-δ}, SDC: Sm_{0,15}Ce_{0,85}O_{3-δ}, LSGM: La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ}), SSC: Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ}. [110]

3.4 Elektrochemische Charakterisierung und Impedanzmessung

Strom-Spannungs-Kennlinien

Strom-Spannungs-Kennlinien (I-V-Kennlinien) dienen der Charakterisierung der Zellen. Die theoretisch maximal verfügbare ergibt sich aus der freien chemischen Energie ΔG , der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen und der Faraday-Konstante ($F=94685 \text{ C/mol}$) in **Formel 3** [124]. Unter Standardbedingungen $U_0(T^0, p^0)$ beträgt die reversible Zellspannung $E_{rev}=1,229 \text{ V}$ [125].

Formel 3: Reversible (ideale) Zellspannung U_0 [124]

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Unter bekannten Partialdrücke der beteiligten Gase p_i , absoluter Temperatur T und Gaszusammensetzung im Zellbetrieb bekannt, kann die offene Zellspannung (open circuit voltage, OCV, keine Last, keine Stromgewinnung I) mittels Nernst-Gleichung (**Formel 4**) berechnet werden (allgemeine Gaskonstante $R=8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) [125].

Formel 4: Theoretische offene Zellspannung [125]

$$U_{Nernst}(T, p) = U_0(T^0, p^0) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}$$

Die tatsächlich gemessene OCV oder Betriebsspannung soll möglichst gering von der theoretischen abweichen. Verluste durch Gasdichtheit des Elektrolyten bzw. des Testaufbaus, sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten und damit Auftreten von Verlustströmen sind zu vermeiden [126,127].

Sobald die Zelle unter Last betrieben wird bzw. Strom I gewonnen wird, treten zusätzliche Verluste auf, siehe Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Kurve) in **Abbildung 4**. Es wird zwischen kinetischen Verlusten, ohmschen Verlusten und Massentransportverlusten unterschieden [124]. Kinetische Verluste werden durch die Trägheit der an der Reaktionsoberfläche stattfindenden Reaktion verursacht. Sie sind für den Abfall der Spannung im linken Teil der I-V-Kurve verantwortlich [124]. Ohmsche Verluste entstehen durch ionische Widerstände im Elektrolyten und den Elektroden, elektronische Widerstände in den Elektroden, Stromsammlern und Interkonnektoren und Übergangswiderständen an den Grenzflächen der Zelle [8,124]. Sie steigen linear mit der Stromdichte an [125]. Massentransportverluste nehmen mit zunehmenden chemischen Umsätzen zu, da die Gasversorgung der zur Verfügung stehenden aktiven Oberfläche abnimmt [8]. Sie sind an der rechten Seite der IV-Kurve durch ein Abknicken der Kurve erkennbar [124].

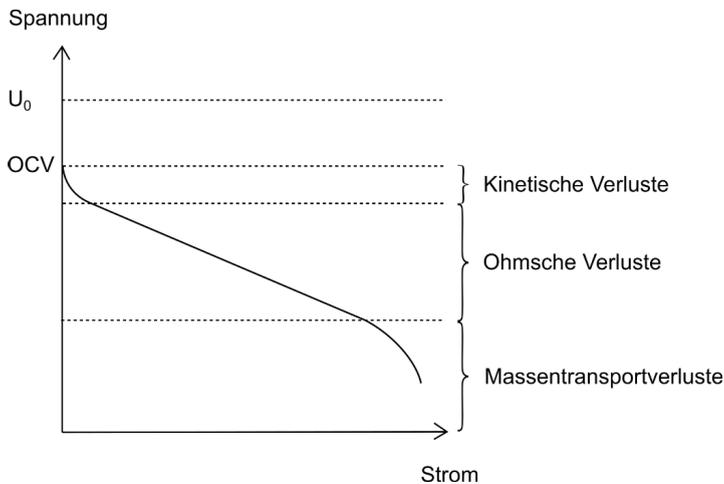


Abbildung 4: Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V-Kennlinie) zur elektrochemischen Zellcharakterisierung

Der ohmsche Widerstand bezogen auf die aktive Zellfläche ist der flächenspezifische Widerstand (Area Specific Resistance, ASR) mit der Einheit Ωcm^2 . Wenn die I-V-Kennlinie im Bereich der ohmschen Verluste weitgehend linear verläuft, überwiegen in diesem Bereich die ohmschen Verluste am Gesamtwiderstand der Zelle. Der ASR der Zelle kann dann in einer Näherung aus der Steigung des linearen Anteils abgeschätzt werden. Der ASR ist experimentell über eine weitere Methode zugänglich, die Impedanzspektroskopie [8].

Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist das Messen eines Wechselstromwiderstands Z über einen breiten Frequenzbereich, meist von mHz bis MHz [128]. Die frequenzabhängige Impedanz $Z(\omega)$ setzt sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammen, siehe **Formel 5**.

Formel 5: Frequenzabhängige Impedanz bestehend aus Real- und Imaginärteil [129]

$$Z(\omega) = Z_0(\cos\varphi + i \sin\varphi)$$

Typischerweise werden Impedanz-Spektren in Form eines Nyquist-Plots aufgetragen, siehe **Abbildung 5**. Der negative Imaginärteil wird auf der y-Achse, der Realteil auf der x-Achse aufgetragen. Die Impedanz wird durch den Vektor mit der Länge $|Z|$ und den Phasenwinkel φ zwischen Vektor und x-Achse beschrieben. Die Auftragung der Impedanz von niedriger ($\omega=0$) bis hoher ($\omega=\infty$) Frequenz führt zu der charakteristischen Halbkreis- oder Bogenform [129].

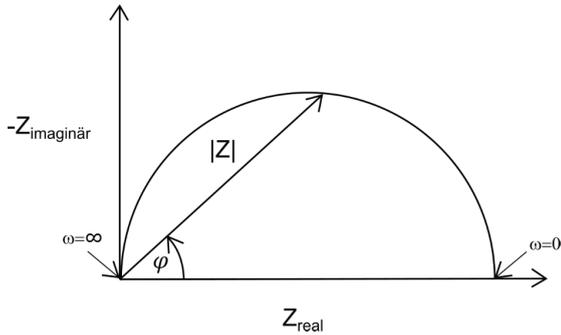


Abbildung 5: Nyquist-Plot für die frequenzabhängige Auftragung der Impedanz bestehend aus Real- und Imaginärteil

Da die Elektroden weder reine Dielektrika, Halbleiter oder elektrische Leiter sind, kann die Impedanz über Widerstände und Kapazitäten beschrieben werden. Der Realteil der Impedanz entspricht dem Widerstand R (**Formel 6**), der Imaginärteil wird über die Kapazität C definiert (**Formel 7**) [128].

Formel 6: Abhängigkeit der Impedanz Z von R

$$Z_{real} = R$$

Formel 7: Abhängigkeit der Impedanz Z von C

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C}$$

Dies ermöglicht die Beschreibung von Elektrodenprozessen über Ersatzschaltbilder mit Widerständen R und Kapazitäten C , siehe **Abbildung 6**.

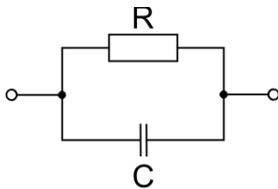


Abbildung 6: RC-Glied

Die Impedanz eines parallelen RC-Gliedes ergibt sich entsprechend dem Ersatzschaltbild nach **Formel 8** [128].

Formel 8: Impedanz eines parallelen RC-Glieds

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \text{ mit } \frac{1}{Z} = \sum_i \frac{1}{Z_i}$$

Der Widerstand R wird durch den Strom freier Ladungsträger, durch die Leitfähigkeit σ , die Dicke d und die Fläche A der Schicht definiert (**Formel 9**) [128].

Formel 9: Widerstand R durch den Strom freier Ladungsträger

$$R = \frac{1}{\sigma} * \frac{d}{A}$$

Die Kapazität durch den dielektrischen Verschiebungsstrom ergibt sich aus der Dielektrizitätskonstante ϵ , sowie der Fläche A und Dicke d der Schicht (**Formel 10**) [128].

Formel 10: Kapazität C aufgrund des dielektrischen Verschiebungsstroms

$$C = \epsilon * \frac{A}{d}$$

Aus der Form der Halbkreise im Impedanzspektrum können über Datenfits Werte für Widerstände R und Kapazitäten C und in weiterer Folge materialspezifische Kennwerte für σ und ϵ berechnet werden [128].

Prinzipiell kann die Impedanz von kompletten Einzelzellen gemessen werden. Sie bildet dann jedoch nur die Summe der Prozesse ab, da es zu einer Überlagerung der Prozesse an Anoden, Kathoden und Grenzflächen kommt [130]. Um die in den Elektroden ablaufenden Prozesse besser darstellen und separieren zu können, wurden in dieser Arbeit Impedanzmessungen an Elektroden (Anoden) in Form eines symmetrischen Zell-Konzepts an einem Substrat (Elektrolyt) gemessen, siehe **Abbildung 7**.



Abbildung 7: Symmetrisches Zellkonzept bestehend aus Substrat (Elektrolyt) und beidseitig aufgebrachtene Elektroden (Anoden)

Die Zuordnung der charakteristischen Frequenzen der Halbkreise zu den ablaufenden elektrochemischen Teilprozessen in der Zelle ist nicht trivial und wird in der Regel über gezielte Parametervariationen ermittelt [8]. Diese Zuordnung erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch die TU Wien über die Zusammenarbeit im Rahmen des Christian-Doppler-Labors. In **Abbildung 8** sind drei Teilprozesse in einem exemplarischen Impedanzspektrum dargestellt:

- (1) Hochfrequenz-Abschnitt (links): Ionen-transferwiderstand an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche
- (2) Steigung: effektiver Ionenwiderstand
- (3) Halbkreis: spezifischer Widerstand der Oberflächenreaktion

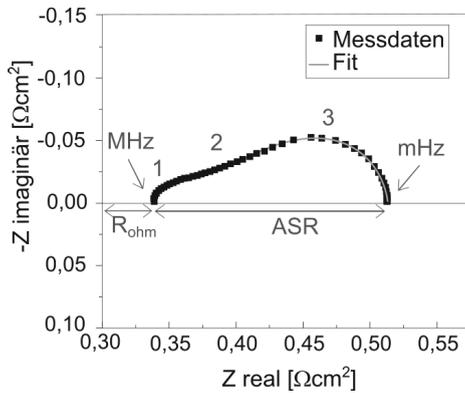


Abbildung 8: Exemplarisches Impedanzspektrum, nach [131]

Von Nening *et al.* [131,132] wurde ein Ersatzschaltbild für die Anoden der Plansee MSC konstruiert (**Abbildung 9**). Der Gesamtwiderstand ergibt sich darin aus Beiträgen von R_{ohm} , aus dem Widerstand durch Ionenleitung im YSZ-Elektrolyten, R_{Grenz} , dem Widerstand der Ionenleitung an der Grenzfläche beim Übergang von Elektrolyt zu Elektrode (1), und R_{ion} , dem Widerstand durch Ionenleitung in der Elektrode (2) [131,132]. Weitere Beiträge der Elektrode sind der Reaktionswiderstand R_{Reakt} (3) und der Widerstand durch Elektronenleitung. Letzterer wurde vernachlässigt aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der perkolierenden Nickel-Phase in der Ni/GDC-Anode. C_{Grenz} und C_{chem} sind die jeweiligen Kapazitäten der RC-Glieder.

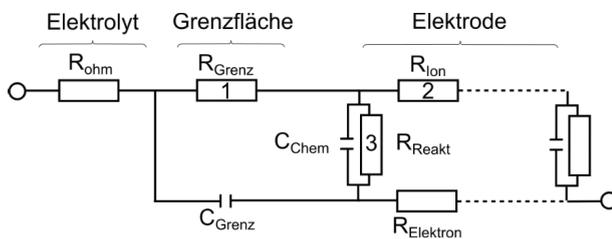


Abbildung 9: Ersatzschaltbild Elektrolyt/Anode: (1) Ionentransfer am Elektrolyt/Anode-Interface (Hochfrequenz-Abschnitt im Impedanzspektrum), (2) effektiver Ionenwiderstand (Steigung), (3) spezifischer Widerstand der Oberflächenreaktion, angepasst aus [126, 127]

Zusätzlich wurde von Nening *et al.* [131,132] ein Modell für Ni/GDC-Anoden entwickelt. Equivalente Modelle mit unterschiedlichen Bezeichnungen der Parameter wurden von Bisquert *et al.* [133], Nielsen *et al.* [134] und Adler *et al.* [135] entwickelt. Das Modell von Nening *et al.* [131,132] erlaubt die Berechnung folgender Kennwerte unter gewissen Annahmen:

- Der Grenzflächenwiderstand R_{Grenz} **Abbildung 8 (1)** wird typischerweise in Ωcm^2 angegeben. Er kann direkt aus dem Fit gezogen werden und beschreibt das Ausmaß an Verlusten bei der Sauerstoffionenübertragung vom Elektrolyt zur Anode.
- Der effektive Ionenwiderstand R_{Ion} in **Abbildung 8 (2)** wird in der Arbeit in Ωcm angegeben. Er kann aus dem Fit bei Kenntnis der Anodendicke Δ und Annahmen einer Tortuosität (Verhältnis aus effektiver durchschnittlicher Weglänge eines Partikels im Verhältnis zur geradlinigen kürzesten Distanz in Flussrichtung [136]) von $\tau=3$, einem Volumenanteil $\varepsilon=0,3$ von GDC und $\sigma_{bulk\ GDC}=0,06\ \text{S/cm}$ [137] berechnet werden. Er drückt das Ausmaß der Verluste durch die Sauerstoffionenleitung innerhalb der GDC-Phase der Anode aus. Der effektive Ionenwiderstand steigt an, wenn sich die Tortuosität erhöht bzw. die Ionenleitfähigkeit σ_{bulk} abnimmt.

Formel 11: Effektiver Ionenwiderstand [131]

$$R_{Ion} = \frac{\tau}{\varepsilon_{GDC}\sigma_{bulk}}$$

- Der volumetrische Reaktionswiderstand R_{Reakt} (3) in **Abbildung 8** besitzt die Einheit Ωcm^3 und wurde über **Formel 12** aus dem Fit ermittelt. Er beinhaltet den Oberflächenpolarisationswiderstand R_A , der den Sauerstoffeinbau in GDC beschreibt mit einer Abschätzung von $R_A \approx 4\ \Omega\text{cm}^2$ [138]. Die Anodendicke Δ kann aus Querschliffen ermittelt werden. Die spezifische Oberfläche wurde abgeschätzt. Mit einer durchschnittlichen GDC-Partikelgröße von 300 nm enthält ein cm^3 ca. 10^{13} Partikel. Mit schätzungsweise 40% freier Partikeloberfläche ergibt sich damit eine spezifische Oberfläche von $A_{spez} \approx 40\ 000\ \text{cm}^2/\text{cm}^3$. Der spezifische Reaktionswiderstand beschreibt die Verluste durch die elektrochemische Reaktion. Die Verluste sind umso höher, je geringer die Oberflächenaktivität des Materials ist und je geringer die spezifische Oberfläche bzw. je größer die Partikelgröße der Anode ist.

Formel 12: Volumetrischer Reaktionswiderstand [131]

$$R_{Reakt} = \frac{R_A}{A_{spez}}$$

3.5 Elektrolyt

In dieser Arbeit sollte das Processing des Elektrolyten aus 8YSZ (8 mol% Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2) optimiert werden, um die Schichtdicke zu verringern. Die ohmschen Widerstände der Zelle sollten so reduziert und die Leistung der Zellen gesteigert werden. Der Widerstand des Elektrolyten wird durch dessen Materialeigenschaften (Ionenleitfähigkeit), dessen Mikrostruktur (beeinflussbar über das Herstellverfahren) und dessen Dicke bzw. Geometrie definiert.

Materialeigenschaft des 8YSZ-Elektrolyten: Ionenleitfähigkeit

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden mit 8YSZ als Elektrolytmaterial durchgeführt. Eine wichtige Materialeigenschaft des Elektrolyten in der MSC ist dessen Ionenleitfähigkeit. Die Ionenleitfähigkeit σ beschreibt den Transport von Ionen durch ein Material und hängt von der Summe der Konzentration n_i an Ladungsträgern, deren Ladung q_i und deren Mobilität μ_i ab [69].

Formel 13: Ionenleitfähigkeit allgemein [69]

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i$$

Die Ionenleitfähigkeit σ_v von einem Sauerstoffionenleiter hängt analog von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen (oxygen vacancies) C_v ab [69]. Die Dotierung erzeugt ein Ladungsungleichgewicht und damit die Entstehung von Sauerstoffleerstellen als Ursache der Ionenleitfähigkeit. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Mobilität und damit die Ionenleitfähigkeit [38].

Formel 14: Sauerstoffionenleitfähigkeit

$$\sigma_v = C_v q_v \mu_v$$

Die Ionenleitfähigkeit von gesintertem YSZ kann aus der Literatur entnommen werden. Aus Inaba *et al.* [69,139] beträgt die Ionenleitfähigkeit von 10YSZ und damit in Näherung von 8YSZ 0,01 S/cm bei 700°C.

Herstellung und Mikrostruktur des 8YSZ-Elektrolyten

Die Herstellung eines dichten YSZ-Elektrolyten erfolgt bei SOFCs typischerweise über pulverbasierte Verfahren, z.B. durch Siebdruck [140,141] oder Co-Sintern gegossener Folien [127,142]. Die anschließende Sinterung wird unter oxidierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen um 1400°C durchgeführt [113,141,143]. Die Schwindung des Substrats und des Elektrolyten muss gleich stark ausgeprägt sein, um die Dichtheit des Elektrolyten zu erreichen [144]. Diese klassischen Verfahren sind auf die Plansee MSC nicht übertragbar, da das metallische Substrat bereits gesintert wurde und damit kaum Schwindung unterliegt. Zusätzlich muss das metallische Substrat und die Nickel-haltige Anode wirksam vor Oxidation geschützt werden. Zu diesem Zweck wurde in der Doktorarbeit von Haydn [63] ein GFS-Verfahren auf Prinzip der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD) in die Plansee-MSC implementiert. Dieses ermöglicht die Elektrolytabscheidung bei geringeren Temperaturen mit Argon als Trägergas und schont somit das metallische Substrat und die Ni/GDC-Anode.

In dem GFS-Prozess wird über eine Hohlkathodenglimmentladung ein Plasma erzeugt, das ein metallisches Zr-Y Target abträgt [51]. Ein hoher Argon-Gasfluss bewirkt den Transport des gesputterten Materials zum Substrat [51]. Da sich die Kathoden (Targets) gegenüberstehen, wird eine hohe Plasmadichte zwischen den Targets erzeugt und ein effizientes Sputtern der Targets ermöglicht. Die Energie zur Aufrechterhaltung des Plasmas wird durch eine DC-Spannungsquelle bereitgestellt. Der GFS Prozess ermöglicht eine Abscheidung von Schichten bei relativ hohen Gasdrücken [63]. Durch Zufuhr von Sauerstoff außerhalb der Quelle können oxydische Schichten abgeschieden werden (sogenanntes reaktives Gasfluss-Sputtern) [145].

Abbildung 10 zeigt den prinzipiellen Aufbau der GFS-Anlage bestehend aus einer Vakuum Kammer (1), Gaszufuhr (2), Targets (3) mit Kühlung, Gleichstromquelle (4), optionale Gaszufuhr für Reaktivgas (5), Blendenverschluss (6), Substrat (7) optional mit Vorspannung (Bias) Kontaktierung und zusätzlichen Heizelementen (8) [146].

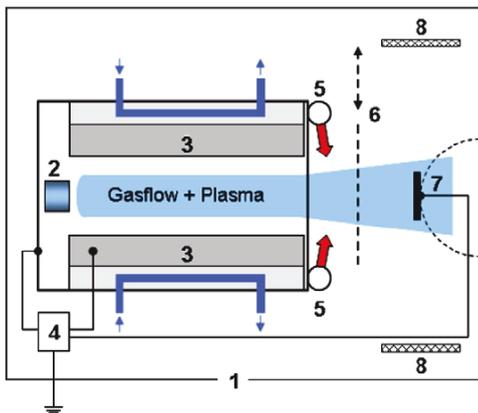


Abbildung 10: Schema einer GFS-Anlage bestehend aus Vakuum Kammer (1), Gaszufuhr (2), Targets (3) mit Kühlung, Gleichstromquelle (4), optionale Gaszufuhr für Reaktivgas (5), Blendenverschluss (6), Substrat (7) optional mit Vorspannung (Bias) Kontaktierung und zusätzlichen Heizelementen (8). Reprinted from *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6-7, S. Tang and U. Schulz, *Gas flow sputtering - An approach to coat complex geometries and Non Line of Sight areas*, pp. 1087-1091, Copyright (2009), with permission from Elsevier.

Die Mikrostruktur des über den GFS-Prozess hergestellten Elektrolyten in der Plansee-MSA weist einen kolumnaren Aufbau auf [66]. Um das typische Schichtwachstum der gebildeten Elektrolytschicht deutlicher zu zeigen, wurde in **Abbildung 11** (links) eine Halbzelle (bestehend aus Substrat, Anode und Elektrolyt) mit relativ großer Anodenpartikelgröße (ca. 2-3 μm) und geringer Elektrolytschichtdicke (ca. 2 μm) gewählt [63,66]. Ursache für die Trapezform der 8YSZ-Säulen sind geometrisch bedingte Abschattungseffekte [63]. Die Anode kann vereinfacht als kugelförmige Partikel dargestellt werden, siehe

Abbildung 11 (rechts) [63]. Gegenüber dem Partikel befindet sich das Sputtertarget [63]. Die Elektrolytsäulen wachsen parallel auf den Partikeln der Anode auf. Die Beschichtungsergebnisse deuten an, dass der Elektrolyt am geometrisch höchsten Punkt zum Sputtertarget hin (a) am dichtesten aufwächst und die Wachstumsrate zum „Äquator“ (r) abnimmt [63].

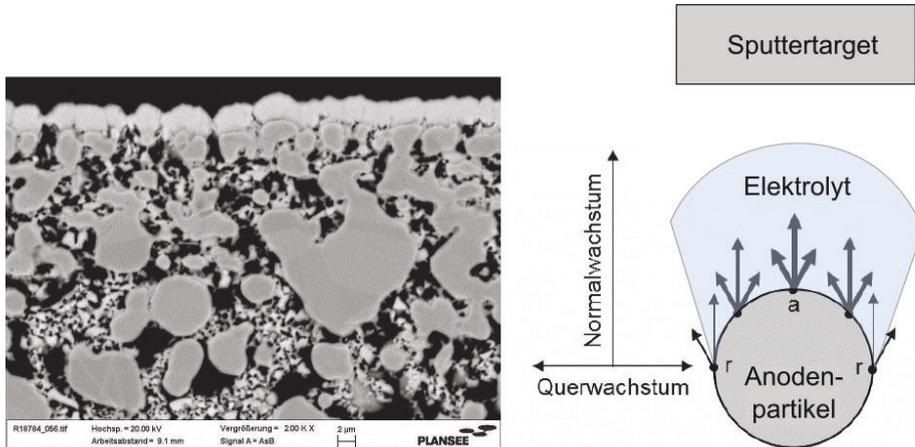


Abbildung 11: Elektrolytwachstum angepasst aus [63]. Aufgrund geometrisch bedingter Abschattungseffekte können nur ausreichend kleine Poren bei der Elektrolytbeschichtung überbrückt werden. An den vereinfacht als Kugeln angesehenen Anodenpartikeln wächst der Elektrolyt zum Sputtertarget hin (a) am dichtesten auf. Unter den Beschichtungsparametern der MSC ist die Form der Elektrolytsäulen trapezförmig.

In **Abbildung 11** ist ebenfalls zu erkennen, dass die Herausforderung der Elektrolytbeschichtung darin besteht, eine dünne und zugleich dichte Schicht auf einen porösen und rauen Untergrund aufzubringen. Die Elektrolytbeschichtung stellt entsprechend hohe Anforderungen an die Oberflächenrauheit der Anode [66,147]. Die Porosität und Mikrostruktur der Anodenoberfläche ist entscheidend für die Dichtheit des Elektrolyten, vergleiche dazu **Abbildung 12**. Poren können im GFS-Prozess nur beschichtet werden, wenn sich zwischen den Säulen gasdichte Brücken ausbilden. Um dies zu erreichen, müssen die Porengrößen deutlich unterhalb der Elektrolytdicke liegen [63,147].

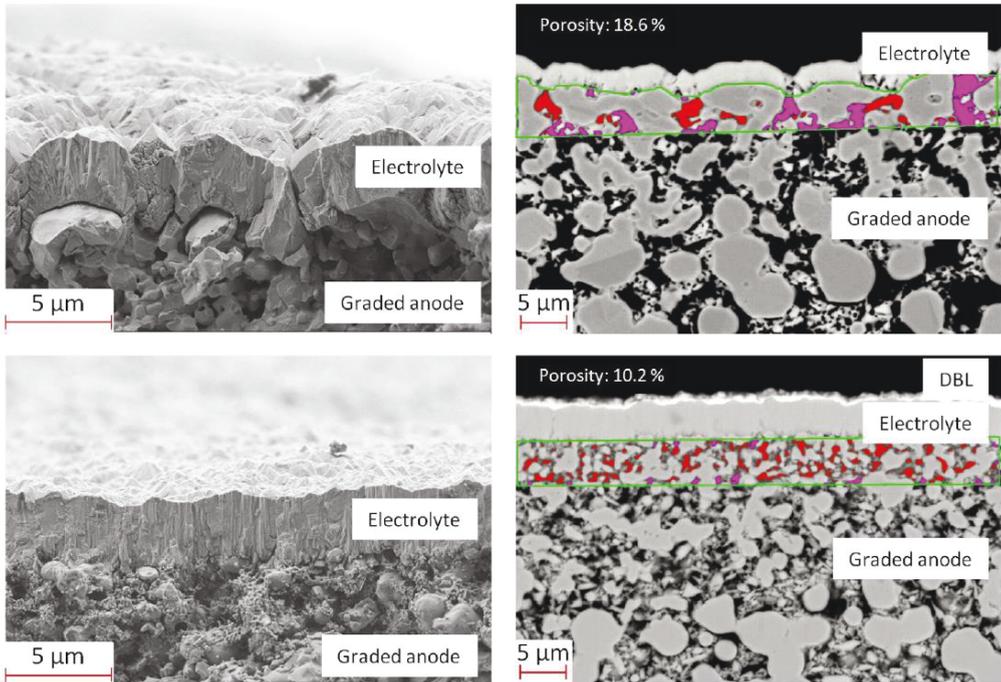


Abbildung 12: Eine geringe Porosität und geringe Porengröße der Anode ermöglichte in der Arbeit von Haydn eine Überbrückung der Poren der Anode und eine homogene Elektrolytabscheidung [66].

Die Dichtigkeit des Elektrolyten kann durch Anlegen einer Bias-Spannung in der Größenordnung von 75–300 V am Substrat deutlich verbessert werden [50,148]. Diese Bias-Spannung muss sich jedoch in einem an die Anode angepassten Prozessfenster befinden. Grund ist, dass durch physikalische Gasphasenabscheidung Eigenspannungen in der Schicht induziert werden. Die Ursache dieser Eigenspannungen sind einerseits Gitterfehlanspassungen zwischen den epitaktisch gewachsenen Säulen und andererseits Phasenumwandlungen (intrinsische Spannungen) bei der Abscheidung. Bei dem Gasfluss-Sputtern treten des Weiteren thermische Spannungen auf aufgrund unterschiedlicher Schrumpfung von Anode und Elektrolyt nach der Beschichtung [149]. Diese Eigenspannungen wirken sich prinzipiell positiv auf die Stabilität der Schicht aus. Bei zu hohen Eigenspannungen bzw. geringer Stabilität der Anode können jedoch auch Delaminationen verursacht werden, siehe **Abbildung 13** [147].

Die Elektrolytbeschichtung stellt daher weitere Anforderungen an die Anode. Die Anode muss eine ausreichend hohe mechanische Stabilität besitzen. Zugeigenspannungen in der Anode, Unterschiede im Wärmeausdehnungskoeffizient (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) zwischen Anode und Elektrolyt [147] und Druckeigenspannungen des Elektrolyten [150] können die Stabilität gefährden und zu

Delaminationen führen. Durch eine ausreichend hohe Sinter Temperatur der Anode kann die mechanische Stabilität gewährleistet werden. Damit verbunden kommt es jedoch zu einer verstärkten Nickel-Vergrößerung [151], die die Zahl der elektrochemisch aktiven Bereiche verringert sich. Darüber hinaus sinkt die Porosität, wodurch es zu Einbußen in der Gaspermeabilität kommen kann [147]. Ein Optimum der Sinter Temperatur, sowie eine genaue Anpassung der Elektrolytbeschichtungsparameter und Anodeneigenschaften sind für das Erreichen hoher elektrochemischer Leistungswerte erforderlich.

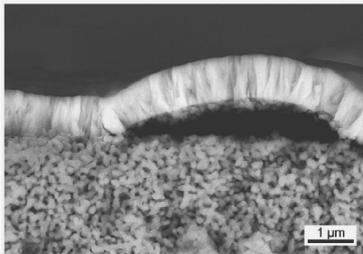


Abbildung 13: Delamination durch erhöhte Druckeigenschaften einer GDC-Membran auf einem YSZ-Substrat. Reprinted from *Thin Solid Films*, vol. 526, H. J. Moon, S. Baumann, S. Uhlenbruck, D. Sebold, W. A. Meulenber, and H. Park, pp. 59-64, Copyright (2012), with permission from Elsevier.

Verringerung des Widerstands durch Reduzierung der Dicke des 8YSZ-Elektrolyten

Entsprechend der Definition des Widerstands (**Formel 9**) wird der Widerstandswert des Elektrolyten maßgeblich durch die Schichtdicke bestimmt. Die Plansee MSC besitzt diesbezüglich gegenüber anderen MSC-Konzepten [11,41,60,152] einen Vorteil, da Elektrolyt-Schichtdicken von $\leq 4 \mu\text{m}$ mit vertretbarem verfahrenstechnischen Aufwand realisiert werden können. Aufgrund von theoretischen Überlegungen von Haydn *et al.* [63] wurde in Abhängigkeit theoretischer Anodenpartikelgrößen eine Mindestdicke berechnet. Bei einer Partikelgröße von $1,5 \mu\text{m}$ sollte eine ausreichend niedrige Leckrate mit einem $2 \mu\text{m}$ dicken Elektrolyten erreicht werden [63]. In der vorliegenden Arbeit wurde der experimentelle Nachweis dieser Hypothese erbracht.

3.6 Anode

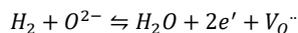
Die Eigenschaften der porösen Anode tragen maßgeblich zur Geschwindigkeit des elektrochemischen Umsatzes bei. In dieser Arbeit wurden diese Eigenschaften gezielt verändert, um die Zelleistung zu steigern. Die Parameter, die variiert wurden, sind die chemische Zusammensetzung, die Phasenverhältnisse, die Mikrostruktur und die Dicke der Anode.

Gezielte Beeinflussung der elektrochemischen Aktivität: Gadolinium-dotiertes Ceroxid, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$

Wichtige Eigenschaften des Anodenmaterials sind eine hohe Ionen- und Elektronenleitfähigkeit [137]. Materialien, die beides in nennenswertem Ausmaß besitzen, werden als gemischte Ionen- und Elektronenleiter (mixed ionic and electronic conductor, MIEC) bezeichnet [153]. Ein MIEC mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit von 0,1 S/cm bei 1073 K ist Gadolinium-dotiertes Ceroxid, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_2$ (GDC). YSZ hingegen besitzt eine um ca. eine Größenordnung geringere elektrische Leitfähigkeit [69] und wird daher nicht als MIEC bezeichnet. Die Plansee-MSC verwendet aus diesem Grund Ni/GDC anstelle von Ni/YSZ in der Anodenfunktionsschicht.

Die Mikrostruktur der Anode sollte eine geeignete Porosität und Porengrößenverteilung aufweisen, sodass für die elektrochemische Reaktion (**Formel 15**) eine hohe Wasserstoffzu- und Wasserabfuhr über die Gasphase möglich ist. Trotz der hohen Porosität müssen gleichzeitig eine hohe Sauerstoffionenzufuhr und Elektronenableitung über die Festphase möglich sein [81].

Formel 15: Anodenteilreaktion in Kröger-Vink-Notation [77]



Die Anode wird meist als poröse Cermetstruktur aus einer keramischen Phase mit hoher Ionenleitfähigkeit und einer metallischen Phase mit hoher Elektronenleitfähigkeit ausgeführt [114,154].

Das am weitesten verbreitete Anodenmaterial ist ein aus porösem Ni/YSZ aufgebautes Cermet [81] (keramische Phase YSZ, katalytisch aktive metallische Phase Ni). Die elektrochemische Reaktion in dieser Komposit-Struktur findet in unmittelbarer Nähe der Dreiphasengrenzen (3PG) statt, siehe **Abbildung 14**. Nur an den 3PG stehen Gasphase (H_2), Elektrolyt (YSZ) und Metallphase (Ni) und damit alle für die Anodenreaktion erforderlichen Spezies in Kontakt [7]. An der Nickel-Oberfläche wird Wasserstoff adsorbiert. Über Oberflächendiffusion gelangen die aktiven Wasserstoffspezies zur Oberfläche von YSZ. Nach Aufnahme von Sauerstoffionen entsteht Wasser, das wiederum desorbiert wird [7].

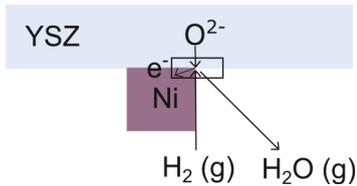


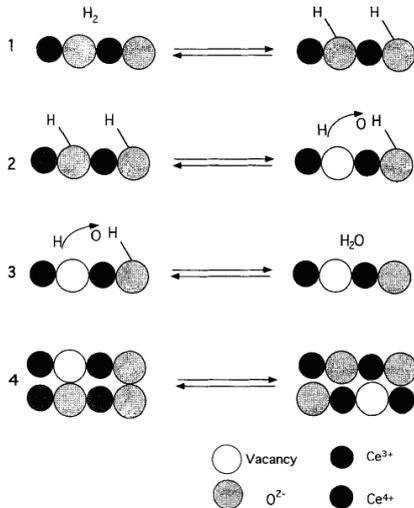
Abbildung 14: Elektrochemische Anodenreaktion an Dreiphasengrenzen (3PG) von Ni/YSZ. An der 3PG stehen Gasphase, Elektrolyt und Metallphase in Verbindung

In dieser Arbeit dient eine Nickel-Phase als Katalysator und Elektronenleiter und anstelle von YSZ eine GDC-Phase als Katalysator, Elektronen- und Ionenleiter [7].

Der Vorteil von GDC ist dessen katalytische Aktivität mit Wasserstoff [7]. Um diese Aktivität zu erklären, wurde von Trovarelli *et al.* [155,156] in **Abbildung 15 (a.)** ein möglicher Reaktionsmechanismus zwischen der rein keramischen GDC-Phase und Wasserstoff vorgeschlagen. Zunächst wird Wasserstoff (H_2) an Ceroxid adsorbiert und dissoziiert ($-H$). Mit Sauerstoff bilden sich Hydroxylgruppen ($-OH$) und eine Sauerstoffleerstelle. Ce^{4+} wird zu Ce^{3+} reduziert und Wasser wird gebildet und desorbiert. Die Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche diffundieren in das Bulkinnere. Ceroxid kann aufgrund seiner Sauerstoffionenleitfähigkeit Sauerstoffionen aus der Kathodenreaktion zur Verfügung stellen und die elektrochemische Reaktion findet statt. Nach dem Sauerstoffausbau verbleibt eine Sauerstoffleerstelle, die wieder aufgefüllt werden kann. Die Anodenteilreaktion findet damit an der Oberfläche zwischen GDC und der Gasphase statt. In Anlehnung an die zwei beteiligten Phasen spricht man von einer Reaktion an Zweiphasengrenzen (2PG) [157].

In Ni/GDC-Anoden liegt zusätzlich zu einer porösen GDC-Phase eine poröse metallische Ni-Phase vor. Es tragen sowohl 3PG als auch 2PG zur elektrochemischen Reaktion bei [158,159]. In **Abbildung 15 (b.)** wurden, analog zu der Beschreibung von Chueh *et al.* [7], beide Reaktionsabläufe an Elektrolyt (YSZ) und Ni/GDC-Anode dargestellt. An der 3PG zwischen Ni- und GDC-Phase findet die Reaktion analog zu der Beschreibung der 3PG zwischen Ni- und YSZ-Phase statt. An der 2PG wird Wasserstoff aus der Gasphase an die Grenzfläche zwischen Ni- und GDC-Phase befördert. An der Oberfläche der GDC-Phase wird Wasserstoff adsorbiert und die Oxidation katalysiert. Entstehende Elektronen werden über die GDC-Phase zur Ni-Phase geleitet und von dort abgeführt [77].

(a.)



(b.)

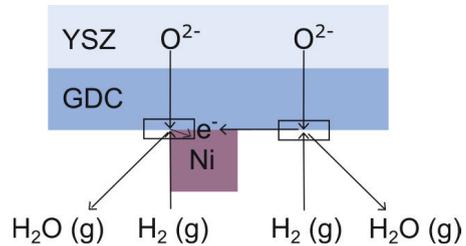


Abbildung 15: (a.) Katalytische Aktivität von Ceroxid mit Wasserstoff. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 21, J. El Fallah et al., *Redox processes on pure ceria and on Rh/CeO₂ catalyst monitored by X-ray absorption (fast acquisition mode)*, pp. 5522-5533, Copyright (2018) American Chemical Society. [156] (b.) Elektrochemische Anodenreaktion von H_2 und O^{2-} an der Oberfläche von GDC, Abtransport der Elektronen zur metallischen Phase bzw. Ni und Abtransport des Wassers über die Gasphase

Das Prinzip der Ni/GDC-Anode mit mischleitender Keramikphase wurde in der Plansee-Anode eingesetzt, da nach der Literatur eine höhere katalytische Aktivität von Cermets aus Nickel und GDC zu erwarten ist als bei reinem Nickel bzw. reinem GDC [160]. Die Anode wurde mit einer perkolierenden Nickel-Phase ausgeführt. Die Perkolation wurde durch einen ausreichend hohen Nickel-Phasenanteil gewährleistet [154]. Vorteil der Perkolation ist eine rasche Abfuhr der Elektronen zum Stromsammler [77].

Gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur und Schichtdicke

Die Mikrostruktur der Anode trägt durch deren Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Porosität, Tortuosität, und Volumenanteile der Phasen wesentlich zur Geschwindigkeit der gesamten Anodenreaktion bei [60,66,161,162] und wurde daher in dieser Arbeit gezielt optimiert.

Zum Verständnis der Zusammenhänge trug das oft als Adler-Lane-Steele „ALS“ bezeichnete Modell entscheidend bei [135,163]. Es basiert auf symmetrischen Zellen (analog zu **Abbildung 7**) aus einem Elektrolyten, zwei symmetrischen MIEC Kathoden und Elektrodenkontaktierungen. Obwohl das ALS-Modell für Kathoden erstellt wurde [135], können diese Gleichungen allgemein auch für MIEC Elektroden angewandt werden. **Abbildung 16** zeigt das Schema dieses Modells. Die Elektrodenwiderstände ASR_{Anode}

bestehen aus der Summe der Grenzflächenwiderstände $ASR_{Grenz,El}$ und $ASR_{Grenz,Ion}$, dem Widerstand der elektrochemischen Reaktion ASR_{EC} , und dem Gasdiffusionswiderstand ASR_{Gas} , siehe **Formel 16**.

Formel 16: Beiträge zum flächenspezifischen Widerstand der Anode

$$ASR_{Anode} = ASR_{Grenz,El}(1) + ASR_{Grenz,Ion}(2) + ASR_{EC}(3.1) + ASR_{Gas}(3.2)$$

Die Grenzflächenwiderstände ASR_{Grenz} setzen sich zusammen aus dem Widerstand beim Übergang der Elektronen von Anode zu Kontaktierung (1) und dem Widerstand beim Übergang der Ionen zwischen Anode und Elektrolyt (2). In der Plansee-MSK ist der Widerstand $ASR_{Grenz, Ion}$ (2) zwischen dem ionenleitfähigen YSZ des Elektrolyten und dem ionenleitfähigen GDC der Anode vermutlich gering, da sowohl Anode und Elektrolyt eine Fluorit-Struktur besitzen. Des Weiteren werden unerwünschte Interdiffusionsprozesse an der YSZ-GDC-Grenzfläche, die im Herstellprozess bei hohen Temperaturen auftreten und die Leitfähigkeit vermindern könnten, hier durch die relativ geringe Beschichtungstemperatur des Elektrolyten von etwa 600°C weitgehend vermieden [164]. Der Widerstand der elektrochemischen Reaktion ASR_{EC} (3.1) hängt von der elektrochemischen Aktivität und Sauerstoffionenleitfähigkeit der porösen Anode ab. Der Gasdiffusionswiderstand ASR_{Gas} (3.2) ist proportional zur durch Gasdiffusion verursachten Konzentrations-Überspannung [135,165]. In der Plansee-MSK tragen sowohl die Anodenfunktionsschicht als auch die Zwischenschichten zum gesamten Gasdiffusionswiderstand bei.

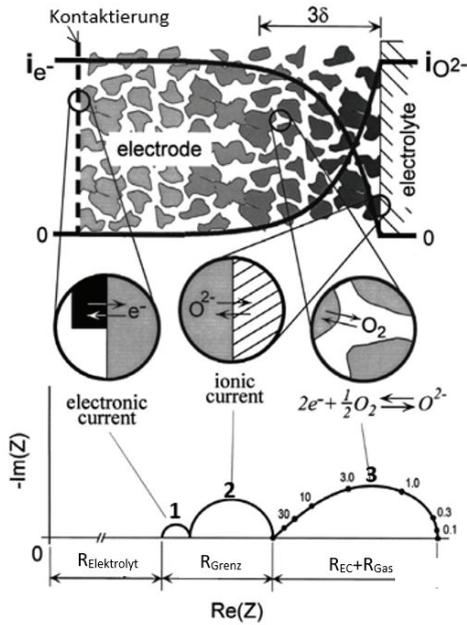


Abbildung 16: ALD-Modell einer porösen MIEC Kathode mit aktiver Schichtdicke δ und Zuordnung der Elektrodenprozessen zu Widerständen im Impedanzspektrum. Adapted and reprinted from *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1-4, S. B. Adler, *Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes*, pp. 603-612, Copyright (2000), with permission from Elsevier.

Der ASR_{EC} wird bei ausreichender Dicke der Anode durch dessen Mikrostruktur und Materialzusammensetzung beeinflusst, siehe **Formel 17**. τ_{ion} , ϵ_{ion} , σ_{ion} entsprechen der Tortuosität, dem Volumenanteil und der Ionenleitfähigkeit der ionenleitfähigen Phase, in diesem Fall GDC. A_{spec} ist die spezifische Oberfläche der GDC-Phase und R_A der oberflächenspezifische Widerstand der Anodenreaktion aus Modellexperimenten [7,138].

Formel 17: Flächenspezifische Widerstände der Anode aus der elektrochemischen Aktivität

$$ASR_{EC} = \sqrt{\frac{\tau_{ion}}{\epsilon_{ion}\sigma_{ion}}} A_{spec} R_A$$

Das ALS-Modell in **Abbildung 16** definiert eine charakteristische Dicke, in der die elektrochemische Reaktion stattfindet, siehe **Formel 18**. Sie hängt ebenfalls von den oben genannten Parametern ab.

Formel 18: Elektrochemisch aktive Schichtdicke

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon_{ion}\sigma_{ion}R_A}{A_{spec}\tau_{ion}}}$$

Die Reaktion findet in der MIEC Anode auf der gesamten Oberfläche statt. Der Umsatz ist jedoch am Elektrolyten am höchsten und nimmt exponentiell mit dem Abstand zum Elektrolyten ab [163]. Eine ausreichende Anodendicke wird als doppelt so dick wie die elektrochemisch aktive Schichtdicke δ angegeben [163].

Über **Formel 18** lassen sich Prognosen für die Veränderung der Ni/GDC-Anodenstruktur in dieser Arbeit erstellen. Je größer die Partikel sind bzw. je kleiner die spezifische Oberfläche ist, desto größer wird die elektrochemisch aktive Schichtdicke. Mit einer größeren Anodenfunktionsschicht muss daher deren Schichtdicke erhöht werden, um die gleiche elektrochemische Aktivität zu erhalten. Bei einer Erhöhung der Schichtdicke ist jedoch ebenfalls zu erwarten, dass der ASR_{Gas} zunimmt. Um den Beitrag beider Widerstände durch die elektrochemische Reaktion und durch Gasdiffusion gering zu halten, muss ein Kompromiss zwischen geometrischer und elektrochemisch aktiver Schichtdicke gefunden werden. Eine geringe Anodendicke stellt zu wenig Oberfläche für die Wasserstoffoxidation zur Verfügung. Mit zunehmender Anodendicke steigt der Gasdiffusionswiderstand aufgrund langsamer Knudsen Diffusion in den kleinen Poren der aktiven Anode an [166,167].

Nakamura *et al.* [159] erklärten in Übereinstimmung mit dem ALS-Modell den Vorteil von GDC gegenüber YSZ über die elektrochemische Reaktionsrate. Diese hängt vom Verhältnis von Oberflächenreaktionsrate κ zu Bulk-Diffusionsrate der Sauerstoffionen D_{chem} ab. Mit schneller Oberflächenreaktionsrate im Vergleich zur Bulk-Diffusionsrate findet die Reaktion hauptsächlich an den 3PG statt, dieses Verhalten ist von der Ni/YSZ-Anode bekannt. Mit schneller Bulk-Diffusion im Vergleich zur Oberflächenreaktion weitet sich die Reaktionszone auf die gesamte Anodenoberfläche aus [159]. Um diese erhöhte Reaktionszone zu erhalten muss die GDC-Anode daher so aufgebaut sein, dass sie eine möglichst hohe Bulk-Diffusion besitzt.

Abbildung 17 stellt schematisch dar, in welchem Abstand L zum Elektrolyten die Oberfläche der MIEC Phase für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Am Elektrolyten steht ein hohes chemisches Potential an Sauerstoff $\mu_{O, int}$ zur Verfügung (Position 0). In der Anode wird jedoch über die Gasphase nur Wasserstoff bereitgestellt. Daher ist das chemische Potential von Sauerstoff in der Gasphase $\mu_{O, gas}$ gering. Die Reaktion läuft bevorzugt am Elektrolyten ab, da dort am meisten Sauerstoff in Form von Sauerstoffionen vorhanden ist. Die Reaktion kann aber umso weiter entfernt vom Elektrolyten stattfinden (Position L), je größer die Ionenleitfähigkeit der keramischen Phase ist [159].

Aus der Kombination der Erkenntnisse aus Adler *et al.* [135,163] und Nakamura *et al.* [159] kann die Erhöhung der aktiven Schichtdicke mit zunehmender Partikelgröße wie folgt erklärt werden.

Bei einer feinen Mikrostruktur steht eine große Oberfläche für die Oberflächenreaktion zur Verfügung. Daher läuft die Oberflächenreaktion deutlich rascher ab als die Bulkdiffusion. In Folge steht nur eine geringe Distanz zum Elektrolyten für die Reaktion zur Verfügung. Bei einer groben Mikrostruktur steht eine kleinere Oberfläche für die Oberflächenreaktion zur Verfügung. Wenn die Oberflächenreaktion vergleichbar schnell abläuft wie die Bulkdiffusion, ist die Anode bis zu einer größeren Distanz zum Elektrolyten elektrochemisch aktiv.

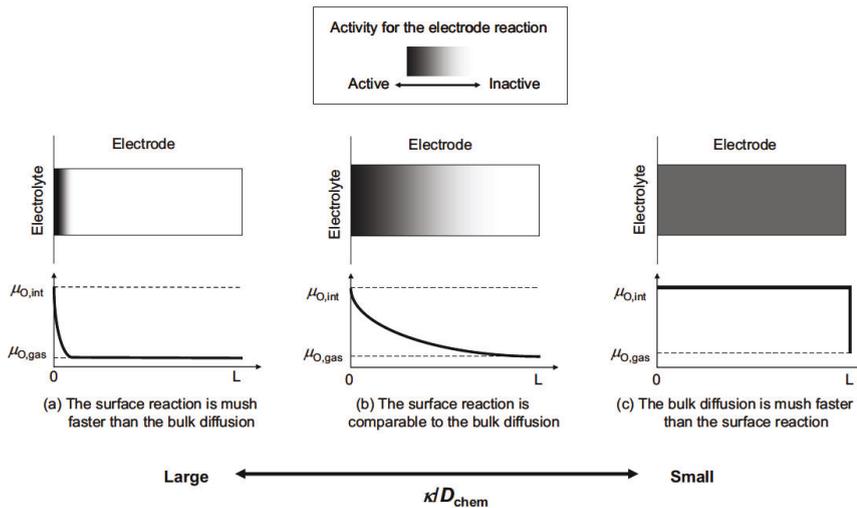


Abbildung 17: Aktivität der Elektrodenreaktion in Abhängigkeit der Oberflächenaktivität und Bulkdiffusion. Republished with permission of Electrochemical Society, Inc from Determination of the Reaction Zone in Gadolinia-Doped Ceria Anode for Solid Oxide Fuel Cell, T. Nakamura et al., vol. 155, no. 12, 2008, permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Wu *et al.* [168] beschrieben sinngemäß die Zusammenhänge zwischen durchschnittlicher Anodenpartikelgröße und aktiver Anodendicke. Es wurden Wasserstoffreaktionsraten im Abstand zum Elektrolyten bei unterschiedlichen Partikelgrößen auf Basis eines Modells berechnet, siehe **Abbildung 18 (a.)** [168]. Grundlage dieses Modells ist eine Zelle mit Ni/YSZ-Substrat (anode diffusion layer, ADL), Ni/ScSZ-Anodenfunktionsschicht (anode functional layer, AFL), ScSZ-Elektrolyt und LSM/ScSZ-Kathode. Demnach ist die H_2 -Reaktionsrate bei kleinen Partikelgrößen von $0,2 \mu m$ am Elektrolyten deutlich höher als bei größeren Partikelgrößen und nimmt mit dem Abstand zum Elektrolyten deutlich stärker ab. Die Ursache ist, dass bei kleinen Partikelgrößen die aktive Oberfläche steigt, es jedoch in Folge zu starken Verlusten in der Diffusion kommt [168]. Die resultierende Zelleistung geht aus **Abbildung 18 (b.)** [168] hervor. Mit einem Partikelradius von $0,15 \mu m$ (in Näherung GDC dieser Arbeit) wird bei einer Schichtdicke von $5 \mu m$ eine hohe Zelleistung von 2250 mW/m^2 erreicht. Sowohl mit höherer, als auch

mit geringerer Schichtdicke werden geringere Zelleistungen erhalten. Hingegen mit einem Partikelradius von $0,6 \mu\text{m}$ (in Näherung Ni dieser Arbeit) steigt die Zelleistung von 600 mW/m^2 bei einer $1 \mu\text{m}$ dicken Anodenfunktionsschichtdicke auf 800 mW/m^2 bei einer $20 \mu\text{m}$ dicken Anodenfunktionsschicht an. Prinzipiell lässt dies darauf schließen, dass die Anode aus möglichst kleinen Partikeln aufgebaut werden soll. Praktisch sind derart geringe Partikelgrößen jedoch kaum realisierbar bzw. unterliegen starker Vergrößerung bei der Zellherstellung und im Betrieb. Geht man von Partikelradien von $0,6 \mu\text{m}$ aus, so führt eine Zunahme der Schichtdicke relativ gesehen zu einer deutlichen Leistungssteigerung.

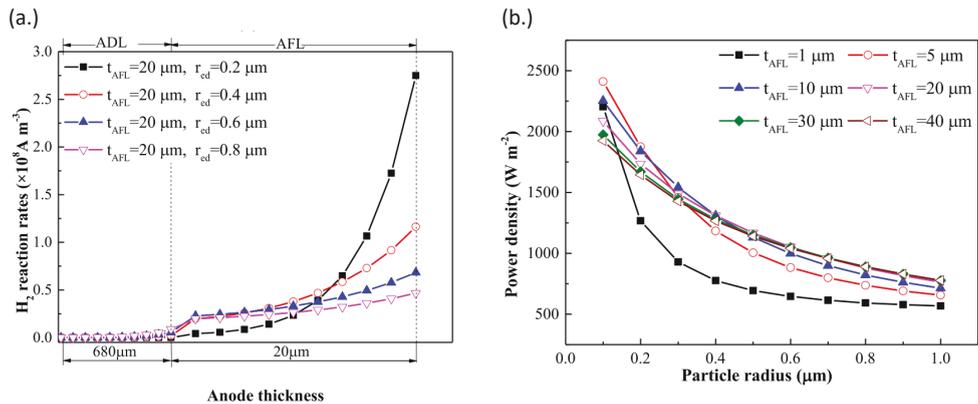


Abbildung 18: (a.) Einfluss der Partikelgrößen der elektronisch leitenden Partikel r_{ed} auf die Wasserstoffreduktionsraten im Abstand vom Elektrolyten bei gleicher Anodenfunktionsschichtdicke. ADL: Anodensubstrat (anode diffusion layer), AFL: Anodenfunktionsschicht (anode functional layer). (b.) Resultierende Zelleistungen in Abhängigkeit der Anodenfunktionsschichtdicke und des Partikelradius. (a.) und (b.): Reprinted from *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 13, Modeling and optimization of electrode structure design for solid oxide fuel cell, C. Wu, Z. Yang, S. Huo, A. U. H. Najmi, Q. Du, and K. Jiao, pp. 14648-14664, Copyright (2018), with permission from Elsevier.

Auch Chan *et al.* [162] berichteten, dass ein Anstieg in der Anoden-Partikelgröße eine Steigerung der Anodendicke erforderte, um die elektrochemische Aktivität zu erhalten.

Aktuell beschrieb Dierickx *et al.* [169] in einem Modell, wie sich der Widerstand der Anode bei unterschiedlichen Anodenfunktionsschichtdicken verändert. Dieses Modell wurde für 3PG-aktive Anoden erstellt. In **Abbildung 19** wurden die Widerstände von drei Fällen von Anodenfunktionsschichtdicken (active function layer, „AFL“) verglichen. Diese wurden durch eine grobe Anoden-Substratschicht gestützt. In allen drei Fällen wurde eine gleich dicke elektrochemisch aktive Schichtdicke angenommen. Im Fall I ist die Dicke der Anodenfunktionsschicht geringer als die elektrochemisch aktive Schichtdicke. Eine elektrochemische Reaktion wäre somit im Substrat noch möglich. Der ASR war in diesem Fall erhöht, da die Anzahl an aktiven 3PG in der aktiven Zone geringer war und somit die elektrochemisch aktive Schichtdicke nicht vollständig genutzt wurde. Im Fall II stimmten Anodenfunktionsschichtdicke und elektrochemisch aktive Schichtdicke überein. In der Berechnung des Anodenwiderstandes wurde

angenommen, dass in diesem Fall Gasdiffusionswiderstände vernachlässigt werden können. Der berechnete Anodenwiderstand war im Fall II am geringsten. Im Fall III überschritt die Anodenfunktionsschicht die elektrochemisch aktive Schichtdicke. Daher musste in diesem Fall ein zusätzlicher Gasdiffusionswiderstand berücksichtigt werden und verursachte einen höheren ASR. Je nach den Betriebsbedingungen können in einer Zelle alle drei Fälle auftreten [169].

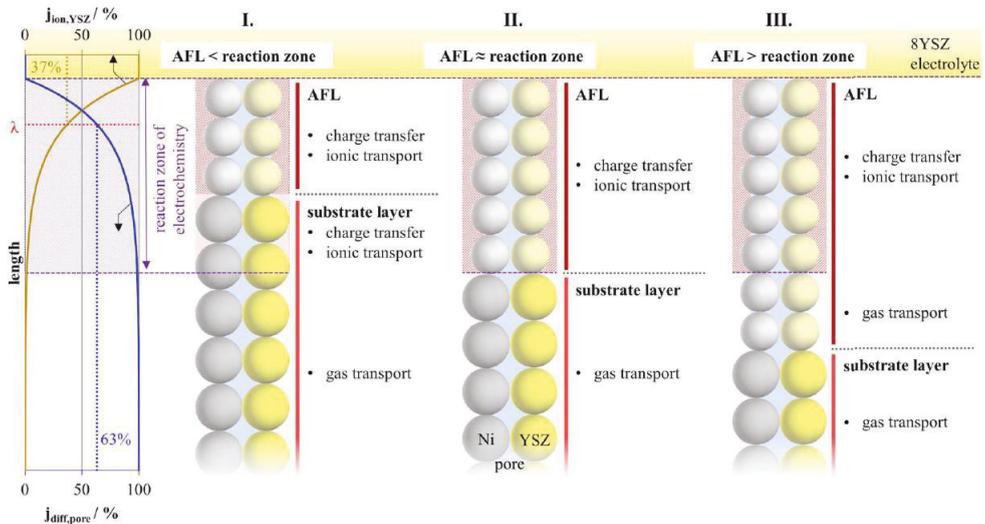


Abbildung 19: Modell zur Berechnung der ohmschen Widerstände einer zweilagigen Anode unter Berücksichtigung der Funktionsschichtdicken im Verhältnis zur elektrochemisch aktiven Schichtdicke. Reprinted from *J. Power Sources*, vol. 415, S. Dierickx, T. Mundloch, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, *Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes*, pp. 69-82, Copyright (2019), with permission from Elsevier.

Bei den genannten Studien handelt es sich hauptsächlich um Modellstudien. Über **Formel 18** kann qualitativ vorausgesagt werden, dass eine feinere Mikrostruktur und damit größere Oberfläche die elektrochemische Leistung steigert und die elektrochemisch aktive Schichtdicke abnimmt. Um eine Quantifizierung vorzunehmen, wurden die Richtwerte in **Tabelle 4** in **Formel 18** eingesetzt. Eine grobe Abschätzung ergab für eine Betriebstemperatur von 700°C Anodenschichten mit einer Partikelgröße von

- \varnothing GDC 0,3 μm eine aktive Schichtdicke von **8 μm** ,
- \varnothing GDC 1,7 μm eine aktive Schichtdicke von **18 μm** .

Tabelle 4: Richtwerte zur Abschätzung der elektrochemisch aktiven Schichtdicken der B-Ni/GDC und C-Ni/GDC-Anodenschicht

Abkürzung	Formelgröße	Wert	Einheit	Quelle
τ_{ion}	Tortuosität GDC	3		[170]
ϵ_{ion}	Volumenanteil GDC	0,3		Schätzwert
σ_{ion}	Ionenleitfähigkeit	0,06	S/cm	[137]
$A_{\text{spec, B-GDC}}$	spezifische Oberfläche GDC \varnothing 0,3 μm	7000	cm^2/cm^3	Schätzwert
$A_{\text{spec, C-GDC}}$	spezifische Oberfläche GDC \varnothing 1,7 μm	40000	cm^2/cm^3	Schätzwert
R_A	oberflächenspezifische Widerstand der Anodenreaktion aus Modellexperimenten	4	Ωcm^2	[138]

Ab einer C-Ni/GDC-Anodendicke von 8 μm in der Plansee-MSK ist aus theoretischer Sicht keine weitere Zunahme der Stromdichte zu erwarten, wenn die Schichtdicke weiter erhöht wird.

Nach **Formel 18** ergäbe sich eine höhere aktive Schichtdicke einerseits durch einen höheren Volumenanteil an GDC (verursacht durch geringere Porosität als angenommen), höhere Ionenleitfähigkeit von GDC, höherem oberflächenspezifischen Widerstand R_A und andererseits durch geringere spezifische Oberfläche (durch Sintervorgänge, GDC-typisches Benetzungsverhalten) bzw. geringerer Tortuosität von GDC (ebenfalls durch den Grad der Versinterung).

Mit größerer GDC-Partikelgröße von 1,7 μm wurde wie erwartet eine größerer aktive Schichtdicke von 20 μm berechnet.

Die theoretisch berechneten Werte sind stark abhängig von den gewählten Schätz- bzw. Literaturwerten. Bei Erhöhung der GDC-Partikelgröße von 0,3 auf 0,4 μm steigt die aktive Schichtdicke auf 9 μm an. Ebenso steigt diese auf 9 μm bei der Verringerung der Tortuosität auf $\tau_{\text{ion}}=2$ oder bei Erhöhung des Volumenanteils auf 40 Vol% GDC an. Durch Änderung aller drei Parameter beträgt die aktive Schichtdicke 12 μm . In diesem Fall würde eine Erhöhung der C-Ni/GDC-Dicke zu einer weiteren Leistungssteigerung führen.

Die berechnete aktive Schichtdicke ermöglicht keine direkte Berücksichtigung des Betriebs der Zelle unter Last, Befeuchtung und Gasdiffusionslimitierung in der Brenngaszufuhr. Es kann nur der indirekte Einfluss auf die Parameter der **Formel 18** abgeschätzt werden. Mit abnehmender Temperatur wurden in der Literatur kontroverse Ergebnisse angegeben. Einerseits wurde eine Abnahme der aktiven Schichtdicke angegeben, begründbar durch die Abnahme der Ionenleitfähigkeit [171–173]. Andererseits wurde eine Zunahme der aktiven Schichtdicke angegeben durch die Abnahme der 3PG-Aktivität [174,175]. Unterschiede können auf unterschiedliche Modellannahmen zurückgeführt werden. Um Einflüsse der Temperatur auszuschließen, wurde in dieser Arbeit die aktive Schichtdicke bei einer Referenztemperatur von 700°C verglichen.

Im Lastbetrieb kann die aktive Schichtdicke geringer ausfallen [172,176]. Von Miyawaki *et al.* [172] wurde die aktive Schichtdicke von Ni/YSZ-Anoden mit einem YSZ-Volumenanteil von 33%, eine YSZ-Korngröße von 1,4 μm und eine Tortuosität von 3,5 ermittelt. Bei einer Betriebstemperatur von 700°C, 50 mA/cm^2 und 3% befeuchtetem Wasserstoff betrug die aktive Schichtdicke 15 μm . Mit zunehmender Stromstärke von 300 mA/cm^2 sank die aktive Schichtdicke auf 10 μm . Mit zunehmender Befeuchtung von 10% H_2O im Brenngas sank die aktive Schichtdicke ebenfalls auf 10 μm .

Gasdiffusionslimitierung wurde durch das Test-Set-up eliminiert. Durch Gasdiffusionslimitierung kann angenommen werden, dass nur ein Teil der elektrochemisch aktiven Oberfläche A_{spec} tatsächlich aktiv ist. Ein Teil der Oberfläche wird durch H_2O blockiert bzw. die Zufuhr von H_2 ist limitiert und kann nicht die gesamte Oberfläche versorgen. Über **Formel 18** wäre unter diesen Überlegungen eine Zunahme der aktiven Schichtdicke in Einzelzellen mit Gasdiffusionslimitierung zu erwarten.

Die theoretischen Überlegungen machen deutlich, dass die Abschätzung der aktiven Schichtdicke nur einen groben Richtwert liefern kann. Da die tatsächlichen Modellparameter nicht bekannt sind, sind exakte Vorhersagen schwierig. Um das Ziel dieser Arbeit – die Leistungssteigerung der Plansee MSC – zu erreichen, sind systematische experimentelle Studien zur Ermittlung der optimalen Dicke und Mikrostruktur der aktiven Anodenschicht zwingend erforderlich.

Nickel-Exsolution

In dieser Arbeit sollte eine Möglichkeit geprüft werden, zukünftig die Zelleistung zu steigern, ohne die Langzeitstabilität zu gefährden. In diesem Zusammenhang wurde der Nickel-Exsolution Effekt an Anoden untersucht.

Eine weitere Leistungssteigerung könnte nach den Berechnungen von Wu *et al.* [168] über eine Verringerung der Ni-Partikelgröße auf unter 100 nm erreicht werden. Ursache für die Erhöhung der Zelleistung ist die Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche [76,163]. Eine Möglichkeit, Ni-Partikel im Nanobereich einzubringen, ist die Verwendung von Infiltrationsprozessen [157]. Infiltrierte Nanopartikel neigen jedoch verstärkt zur Vergrößerung [76,177], sodass die hohe elektrochemische Aktivität rasch verloren geht. Die Ursache ist, dass die Oberflächenenergie umso höher ist, je kleiner die Partikel sind [178,179]. Um diese zu minimieren, setzt ein Diffusionsstrom von den kleineren zu den größeren Partikeln ein, wodurch sich die kleinen Partikel schließlich auflösen. Da die Diffusionswege im Laufe des Vorgangs größer werden, verlangsamt sich der Vergrößerungsprozess mit dem Vergrößerungsgrad.

Eine Möglichkeit, die Partikelgröße zu verringern und gleichzeitig die Langzeitstabilität zu bewahren, ist die Verringerung der Nickel-Partikelgröße durch Ausscheidung von Nickel aus der Anode über einen Exsolution-Effekt [72,75,180,181].

Exsolution-Metall-Nanopartikel zeigten eine hohe katalytische Aktivität und Stabilität in SOFCs [72,73]. Insbesondere für die zukünftigen Anwendungen der MSC in Range Extender Systemen und APUs bietet deren erhöhte Toleranz gegenüber Schwefel-Vergiftung [74] und Kohlenstoff-Abscheidung einen Vorteil im Vergleich zu konventionellen Elektroden [74,75]. Die ausgeschiedenen Nickel-Partikel befinden sich in der Größenordnung von Nanometern und neigen weniger zur Vergrößerung als infiltriertes Nickel [75]. Über 50 Redox-Zyklen konnte keine Abnahme der Zelleistung nachgewiesen werden [72]. Als Grund wird die oberflächliche Verankerung im Gitter diskutiert, wie in **Abbildung 20** links gezeigt ist. Während über einen Exsolution-Vorgang hervorgebrachtes Nickel im Gitter verankert ist, liegt über einen Infiltrationsvorgang aufgebracht Nickel nur auf der Oberfläche [180,182].

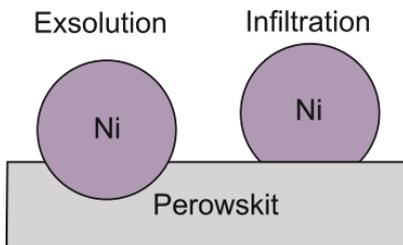
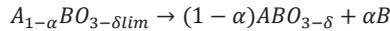


Abbildung 20: Unterschied Nickel-Exsolution und Nickel-Infiltration, aus [D. Neagu et al., "Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution," Nat. Commun., vol. 6, no. 8120, pp. 1–8, 2015., CC BY-4.0](#) [75]

Um den Exsolution-Effekt zu generieren, muss das auszuschneidende Katalysatormetall, hier Nickel, durch Dotierung zunächst in das Wirtsgitter eingebracht werden. Die Dotierung erfolgt bei der Pulversynthese unter oxidierenden Bedingungen. Als Wirtsgitter eignen sich Perowskite mit der generellen Formel ABO_3 , da diese eine Dotierung von Nickel am B-Platz zulassen [182]. Unter reduzierenden Bedingungen, durch eine gezielte Wärmebehandlung oder im späteren Anodenbetrieb, wird Ni^{2+} reduziert und segregiert zur Oberfläche [180]. Bisher erwies sich bei der Verwendung von Perowskiten eine Unterstöchiometrie am A-Platz als fördernd für den Exsolution-Vorgang [75]. Dies kann durch **Formel 19** erklärt werden. Demnach tritt Exsolution dann auf, wenn die Sauerstoffleerstellenkonzentration durch Reduktion eine ausreichend hohe Konzentration erreicht (δ_{lim}) und gleichzeitig Leerstellen auf dem A-Platz (α) vorliegen [75]. Durch eine Unterstöchiometrie an zwei von drei Stellen des Perowskitgitters wird das Gitter destabilisiert [75]. In Folge scheidet es spontan Elemente des B-Platzes aus, um die Stöchiometrie wieder

herzustellen [75] Der Nickel-Exsolution-Effekt konnte jedoch bereits auch ohne A-Platz-Unterstöchiometrie erzeugt werden [73].

Formel 19: Prinzip Exsolution mit A-Unterstöchiometrie [75]



Aktuell forschen zahlreiche Gruppen daran, Nickel in Form von Ni-Exsolution in die Anode einzubringen [73,75,182–184].

Neagu *et al.* [75] untersuchten den Effekt anhand von $La_{0,52}Sr_{0,28}Ni_{0,06}Ti_{0,94}O_3$ ohne spezifische Anwendung des Materials. Die Herstellung erfolgte durch eine Festkörpersynthese ausgehend von La_2O_3 , TiO_2 , $SrCO_3$ und $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Die Sinterung wurde bei $1000^\circ C$ für 12 h und $1400^\circ C$ für 12 h in Luft durchgeführt. Der beobachtete Exsolution-Effekt nach der Reduktion unter 5% H_2/Ar , $920^\circ C$, 12 h, ist in **Abbildung 21** zu sehen.

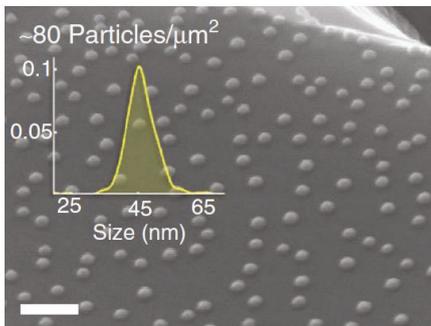


Abbildung 21: REM Aufnahme von Ni-Exsolution Partikeln auf $La_{0,52}Sr_{0,28}Ni_{0,06}Ti_{0,94}O_3$, reduziert unter 5% H_2/Ar , $920^\circ C$, 12 h. Maßstabsbalken 200 nm, aus [D. Neagu, et al., "Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution," Nat. Commun., vol. 6, no. 8120, pp. 1–8, 2015., CC BY-4.0](#) [75]

Gao *et al.* [11] stellten Nickel-dotierte Strontiumtitanate und Lanthan-Nickel-dotierte Strontiumtitanate her und konnten ebenfalls den Exsolution-Effekt nachweisen. Die Versuche zielten auf eine Anwendung des Materials für SOFCs und SOECs. Es wurden Anoden mit $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_2$ (SDC) hergestellt und die katalytische Aktivität über Impedanzspektroskopie gemessen. Die Herstellung der Strontiumtitanate erfolgte über Festkörpersynthese aus La_2O_3 , $SrCO_3$, TiO_2 und NiO . Die Sinterung fand zunächst bei $1400^\circ C$ in Luft für 10 h statt. Anschließend wurde das Pulver mit Aktivkohle gemischt, um poröse Proben herzustellen, gepresst und erneut bei $1400^\circ C$ für 5 h gesintert. Exsolution wurde nach Reduktion mit 5% H_2/Ar bei $900^\circ C$ nach 15 h bei drei von vier Verbindungen nachgewiesen, siehe **Abbildung 22 (a.)**, **(b.)**, **(d.)** Ursache für den fehlenden Exsolution-Effekt der Verbindung LSTN10 wurde nicht angegeben.

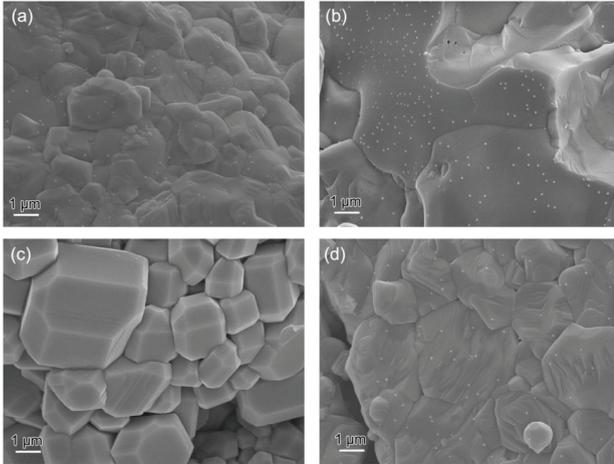


Abbildung 22: REM Aufnahmen von (a) STN10 ($\text{SrTi}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), (b) STN8 ($\text{Sr}_{0,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), (c) LSTN10 ($\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$), und (d) LSTN8 ($\text{La}_{0,08}\text{Sr}_{0,72}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) von Ni-Exsolution Partikeln auf $\text{Sr}_{0,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, reduziert unter H_2 , 900 °C, 15 h. Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 13, *Energetics of Nanoparticle Exsolution from Perovskite Oxides - Supportive Information*, pp. 3772-3778. Copyright (2018) American Chemical Society.

Xiao *et al.* [73] wiesen den Exsolution-Effekt an Ni- und Nb-dotierten Strontiumtitanaten, $(\text{NiO})_{0,05}\text{-(SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-d})_{0,95}$ nach. Das Material wurde für SOFC-Anoden entwickelt und bereits in Zelltests getestet ($1,1 \text{ A/cm}^2$ bei 0,7 V und 800°C). Die Herstellung der Pulver erfolgte über Festkörpersynthese aus NiO , SrCO_3 , TiO_2 und Nb_2O_5 . Die Sinterung in Luft fand bei 900°C für 4 h, zweifach bei 1200°C für 10 h und nach Vermischen und Pressen mit Graphit zusätzlich für 10 h bei 1400°C statt. Die Proben wurden in 3% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ für 10 bzw. 20 h bei 900°C reduziert. Der Exsolution-Effekt war nur nach dieser längeren Reduktionsdauer und in großer Vergrößerung erkennbar.

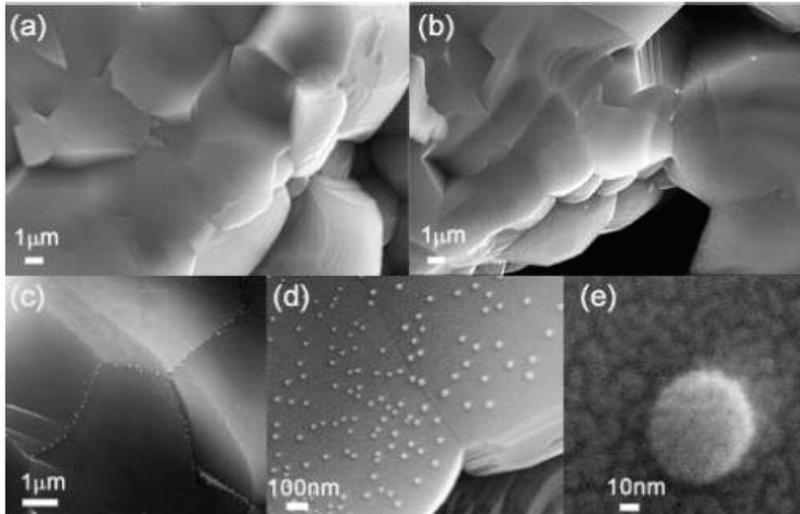


Abbildung 23: REM Aufnahmen von $(\text{NiO})_{0,05}-(\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-d})_{0,95}$ nach Reduktion bei 900°C in $3\% \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ für (a) 10 h, (b-e) 20 h. Reprinted with permission from ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 22, Releasing Metal Catalysts via Phase Transition : $(\text{NiO})_{0,05}-(\text{SrTi}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_3)_{0,95}$ as a Redox Stable Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells, pp. 19990-19996, Copyright (2018) American Chemical Society.

Zhu *et al.* [184] stellten ebenfalls Anoden mit Exsolution-Effekt für SOFCs her und konnten mit daraus hergestellten Zellen eine Stromdichte von $0,9 \text{ A}/\text{cm}^2$ bei $0,7 \text{ V}$ und 750°C erreichen. Als Anodenmaterial wurde Strontiumtitanat mit Fe und Ni dotiert, sowie eine Strontium-Unterstöchiometrie zur Erleichterung des Exsolution-Effekts eingesetzt: $\text{Sr}_{0,95}(\text{Ti}_{0,3}\text{Fe}_{0,63}\text{Ni}_{0,07})\text{O}_{3-d}$ (STFN). Dieses wurde über eine Festkörpersynthese aus SrCO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Sinterung bei 1200°C für 10 h in Luft hergestellt und anschließend vier Tage in Ethanol gemahlen. Die Reduktion erfolgte durch Aufheizen auf 850°C in Argon und danach 4 h Reduktion bei 850°C in $30\% \text{H}_2/67\% \text{Ar}/3\% \text{H}_2\text{O}$ Atmosphäre. Die REM-Aufnahmen in **Abbildung 24** zeigen in (A) und (B) die STFN-Anode vor dem Zelltest in unterschiedlicher Vergrößerung und in (C) nach dem Zelltest mit Exsolution-Partikeln. (D) stellt die Referenz nach dem Zelltest ohne Nickel-Dotierung dar.

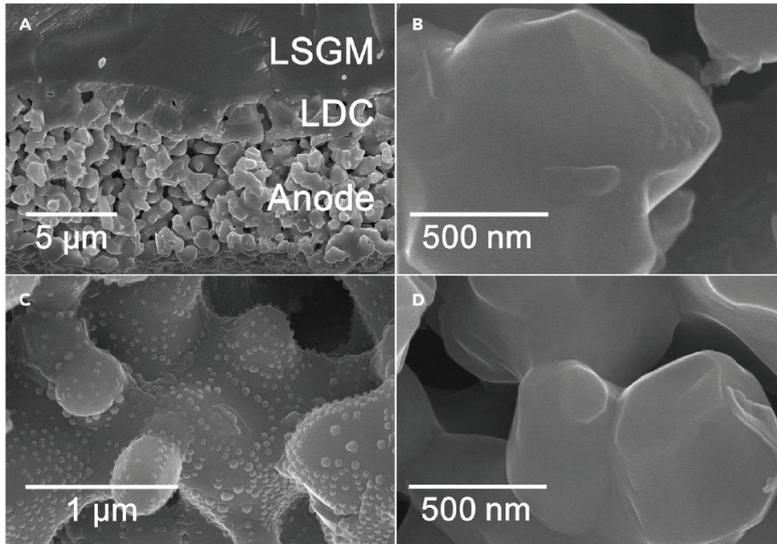


Abbildung 24: REM-Aufnahmen (A) STF-Anode vor der Reduktion bei geringer Vergrößerung und (B) bei größerer Vergrößerung, (C) STF-Anode nach dem Zelltest, (D) STF-Anode nach dem Zelltest [184]

Erfahrungen aus dem Stand der Technik zu Ni-Exsolution wurden eingesetzt, um ein neues SOFC-Anodenmaterial zur weiteren Leistungssteigerung [73,184] als Ausblick dieser Arbeit zu entwickeln. Dieser Ansatz soll zu einer beständig hohen Zelleistung der Plansee MSC führen. Insbesondere für die Anwendung der MSC in Range Extender Systemen und APUs soll dieser Ansatz die Thermo- und Redoxstabilität [72,73], sowie die Toleranz gegen schwefelhaltige Brenngase verbessern und Verkokung im Falle von kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen vermeiden [70,75]. Für die Herstellung der Ni-Exsolution-fähigen Pulver wurden Ni- und Nb-dotierte Strontiumtitanate mit und ohne A-Platz-Unterstöchiometrie hergestellt. Als Methoden wurden die Festkörpersynthese und zwei weitere etablierte Synthesemethoden, die Pecchini-Synthese und die Hydrothermal-Synthese gewählt.

4 Experimentelle Arbeiten

4.1 Ausgangsstoffe

4.1.1 Metallsubstrate

Poröse Metallsubstrate wurden von der Firma Plansee SE entwickelt und in Serie produziert. Deren Bezeichnung lautet „ITM“ (Intermediate Temperature Metal). Es handelt sich um eine ODS-Legierung (oxide dispersion strengthened). Die Verfestigung wird erreicht durch mechanisches Legieren mit Y_2O_3 [185]. Die metallischen Substrate müssen besonderen Anforderungen genügen, da die MSCs bei hohen Betriebstemperaturen von etwa 700°C für mehrere tausend Stunden betrieben werden sollen. Eine hohe Beständigkeit gegen Kriechen und ein geringes Oxidschichtwachstum muss gewährleistet werden [63]. Die Herstellung des Substrats erfolgt über eine pulvermetallurgische Route [186,187].

Das von Plansee hergestellte ITM-Substrat besitzt folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichts-%):

- Fe (ca. 72%)
- Cr (ca. 26%)
- Ti (ca. 0,3%)
- Mo (ca. 2%)
- Y_2O_3 (ca 0,5%)

In dieser Arbeit wurden Substratformate mit den Abmessungen 139x102,3 mm² verwendet.

Folgende Substratdicken werden hergestellt, die sich zudem in der Partikelgröße der Ausgangspulver unterscheiden:

- 0,8 mm Dicke: Partikelgröße <125 µm
- 0,3 mm Dicke: Partikelgröße <36 µm

Die Substrate der Dicke von 0,3 mm und Korngröße von <36 µm wurden zusätzlich mit einem Oxidationsinhibitor versetzt.

Die Porosität des gesinterten Substrats wurde mittels 2D-Flächenanalyse gemessen und betrug 44% für die 0,8 mm dicken Substrate (n=1, Zelle 1604-242) und 46% für die 0,3 mm dicken Substrate (n=1, Zelle 1801-006). Die 2D-Flächenanalyse erfasst Poren nur im Querschnitt und unterschätzt daher typischerweise die Porosität. Die hohen Porositätswerte des Substrats bieten eine gute Voraussetzung für die anodenseitige Brenngaszufuhr und Produktabfuhr. Für die Diffusion der Brenngase in der Anode trägt die Größe der Einzelporen ebenfalls bei [188]. Die Porengrößen wurden mittels Linienschnittverfahren getrennt nach Substratstärke ermittelt. Die durchschnittliche Porengröße betrug

für die 0,3 mm dicken Substrate $20 \pm 3 \mu\text{m}$ ($n=3$ Linien) und für 0,8 mm dicken Substrate $33 \pm 1 \mu\text{m}$ ($n=3$ Linien). Die relativ große Streuung der Messwerte kann auf die geringe Anzahl von drei Messlinien zurückgeführt werden. Die geringere Porengröße bei 0,3 mm dicken Substraten im Vergleich zu 0,8 mm starken Substraten war zu erwarten, da die Korngröße mit $<36 \mu\text{m}$ ebenfalls geringer ist im Vergleich zu $<125 \mu\text{m}$ bei 0,8 mm starken Substraten. Eine MSC mit 0,3 mm starkem Substrat ist in **Abbildung 25 (a.)** und eine MSC mit 0,8 mm starkem Substrat in **Abbildung 25 (b.)** gezeigt.

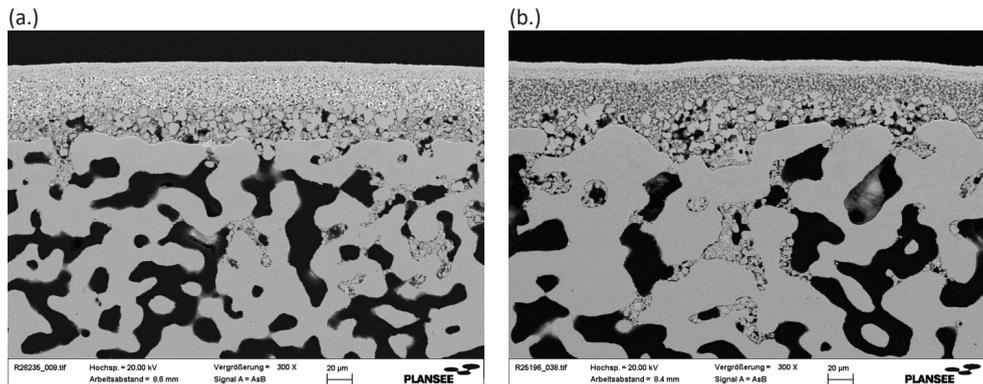


Abbildung 25: (a.) Substratdicke 0,3 mm, Partikelgröße $<36 \mu\text{m}$ (1704-032), (b.) Substratdicke 0,8 mm, Partikelgröße $<125 \mu\text{m}$ (1604-247)

4.1.2 Kommerzielle Pulver

Für die Herstellung der Anodenpasten wurden folgende kommerzielle Pulver verwendet.

- A-Ni/YSZ-Anode: Grobes Nickel-Pulver (T123™ Nickel Powder (CDN), Vale, Frankreich), grobes YSZ Pulver (13 Gew.-% $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, IMERYS, Frankreich)
- B-Ni/YSZ-Anode: Ultrafeines Nickel-Pulver Grad 0,4 μm (Toho NF41, Toho Titanium Co., Ltd., Japan), YSZ analog zu A-Ni/YSZ
- B-Ni/GDC: Ultrafeines Nickel-Pulver analog zu B-Ni/YSZ, Grobes GDC10 Pulver (EA35 12.2, Treibacher Industrie AG, Österreich)
- C-Ni/GDC: Ultrafeines Nickel-Pulver Toho NF41, ultrafeines GDC10 Pulver GDC10 (EA35 12.1, Treibacher Industrie AG, Österreich)

Herstellerangaben zu den Pulvern sind in **Tabelle 5** zusammengefasst.

Tabelle 5: Herstellerangaben kommerzieller Anodenpulver

	GDC fein	GDC grob	8 YSZ fein	8 YSZ grob	Ni ultrafein	Ni grob
Einsatz	C-Ni/GDC	B-Ni/GDC	C-Ni/YSZ	A-Ni/YSZ, B-Ni/YSZ	B-Ni/YSZ, C-Ni/YSZ, C-Ni/GDC	A-Ni/YSZ
Lieferant	Treibacher	Treibacher	Tosoh	IMERYS	Toho	Vale
Händler- Bezeichnung	GDC 10 EA 35 12.1	GDC 10 EA 35 12.2	8 YSZ Z804582P	8 YSZ 1556031	Nickel Toho NF41	T123TM (CDN)
Kristallitgröße in µm	k.A. ¹	k.A. ¹	0,022	k.A. ¹	k.A. ¹	k.A. ¹
d₅₀ in µm	0,27	0,83	k.A. ¹	1,09	0,66	3,5-4,5 ¹
d₉₀ in µm	0,4	2,45	k.A. ¹	k.A. ¹	k.A. ¹	k.A. ¹
Glühverlust in %	0,42	0,12	0,71	k.A. ¹	k.A. ¹	k.A. ¹
Spezifische Oberfläche in m²/g	9,1	2,2	13,4	k.A. ¹	1,7	0,4

k.A. ... keine Angabe

4.1.3 Pulverherstellung für den Exsolution-Ansatz

Als Ausblick für zukünftige Anodenweiterentwicklung wurde der Nickel-Exsolution-Effekt (siehe **Kapitel 3.6, Nickel-Exsolution**) untersucht. Hierfür wurden Nickel- und Niob- dotierte Strontiumtitanat-Pulver hergestellt. Die Pulversynthese erfolgte nach drei Methoden, Festkörpersynthese (FK), Pechinisyntese (PC) und Hydrothermalsynthese (HT). In **Tabelle 6** sind die für die jeweilige Methode eingesetzten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 6: Chemikalien zur Herstellung von Nickel- und Niob- dotierte Strontiumtitanat-Anodenpulvern

	Bezeichnung	Reinheit	Hersteller	Synthese
Strontiumcarbonat	Technipur precipitated	≥99,0% ACS	Merck	FK
Titan(IV)oxid	Anatase, trace metal basis	99,80%	Sigma Aldrich	FK, HT
Niob(V)oxid	Trace metal basis	99,90%	Sigma Aldrich	FK
Nickel(II)oxid	Nano powder	99,80%	Sigma Aldrich	FK
Strontiumnitrat	ACS	≥99,0% ACS	Honeywell	PC, HT
Titan(IV)isopropoxid	Keine Bezeichnung	97%	Sigma Aldrich	PC
Ammoniumniobat(V)-oxalathydrat	Trace metals basis	99,99%	Sigma Aldrich	PC
Nickel(II)nitrat Hexahydrat	AnalaR NORMAPUR® ACS zur Analyse	99,0-102,0%	VWR	PC, HT
Zitronensäure	AnalaR NORMAPUR	99,90%	VWR	PC
Salpetersäure	EMSURE	65%	Merck	PC
Ethylenglycol	AnalaR NORMAPUR® zur Analyse	≥99,7%	VWR	PC
Kaliumhydroxid	zur Synthese	≥ 85.0 %	Merck	HT

Pulverherstellung mittels Festkörpersynthese

Über die Route der Festkörpersynthese (FK) wurden perowskitische Anodenpulver aus Strontiumtitanat SrTiO_3 hergestellt, um den Nickel-Exsolution-Effekt nachzuweisen. Es wurden Niob-dotierte Strontiumtitanate, als STN bezeichnet und Nickel- und Niob-dotierte Strontiumtitanate, als Ni-STN bezeichnet, hergestellt, siehe **Tabelle 7**. Die Stöchiometrie des A-Platzes des Perowskiten ABO_3 und damit Sr betrug 1 (STN) oder 0,99 (STN99) und die Summe der Anteile an Ni, Nb und Ti am B-Platz betrug 1.

Tabelle 7: Stöchiometrie der Ni- und/oder Nb-dotierte Strontiumtitanate hergestellt mittels Festkörpersynthese

FK-STN	FK-STN99	FK-1%Ni-STN	FK-1%Ni-STN99	FK-5%Ni-STN99
$\text{SrTi}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{0,99}\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{0,99}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,01}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrTi}_{0,9}\text{Ni}_{0,01}\text{Nb}_{0,09}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{0,99}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,05}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$

Die Festkörpersynthese ist die am häufigsten angewandte Synthese zur Herstellung von Perowskiten. Oxide oder Carbonate werden über Ultraschall [75] oder durch Mahlen mit Mahlkugeln in einer Flüssigkeit [74] gemischt und in der Regel bei Temperaturen oberhalb 2/3 des Schmelzpunktes für bis zu zehn Stunden gesintert [189]. Die langen Sinterdauern bei hohen Temperaturen werden benötigt, da sie die Diffusion in Festkörpern ermöglicht und diese den limitierenden Faktor der FK darstellt. Durch die lange Sinterdauer bei hohen Temperaturen werden allerdings als Nebeneffekt große Körner gebildet. Um die Diffusionswege zu verkürzen, werden die Edukte z.B. durch Mahlen homogen fein verteilt eingesetzt. Auch die Produkte werden gemahlen, um die Partikelgröße des synthetisierten Pulvers zu verringern. Das Mahlen der Edukte und Produkte birgt aber als Nachteil das Einbringen von Fremdelementen aus den Mahlkugeln [190]. Die Synthese ist aufgrund der langen Sinterdauer bei hohen Temperaturen für flüchtige oder giftige Edukte nicht geeignet [189].

In dieser Arbeit wurde Strontiumcarbonat (Merck Technipur precipitated, $\geq 99\%$), Titan(IV)dioxid (Aldrich, Anatase Nanopulver, 99,7% und Aldrich Anatase 99,8% Trace Metal), Nickel(II)oxid (Aldrich, Nanopulver, 99,8% und Niob(V)oxid (Sigma Aldrich, Nanopulver, 99,7%, Anatase) verwendet. Strontiumcarbonat wurde bei 150°C für 24 h in Luft getrocknet und im Exsikkator gelagert. Die Pulver wurden entsprechend den stöchiometrischen Mengen eingewogen und mit Ethanol und Zirkoniumdioxidmahlkugeln 1:2:3 versetzt. Das Pulver wurde für 24 h am Taumelmischer gemahlen. Die Kugeln wurden abgesiebt und Reste der Suspension an den Kugeln und der Flasche durch Waschen mit Ethanol ebenfalls zur Suspension überführt. Die Suspension wurde in einem Glasgefäß mit perforierter Alufolie bedeckt und für 48 h bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Ein Zirkoniumdioxidtiegel wurde mit einer

Ethanol-schlemme aus den gemahlene Ausgangspulvern benetzt und der Tiegel bei 1600°C für 4 h in Luft passiviert (Heizrampen je 5 K/min). Lose Partikel wurden danach mit einem feinen Schleifpapier entfernt. Die gemahlene Edukte wurden im Tiegel bei 1400°C für 4 h unter Luft gesintert (Heizrampen je 5 K/min). Das Produkt wurde mit dem Mörser zerkleinert und analog zum Mahlen der Edukte für eine Dauer von 48 h gemahlen und für 48 h im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Das trockene Pulver wurde bei 900°C für 20 h in 2,9% H₂-Ar-Atmosphäre reduziert. Die Reduktionsparameter wurden in Anlehnung an die Sinterparameter aus der Literatur von Neagu *et al.* [75] (900°C, 20 h, 5% H₂/Ar) und Xiao *et al.* [73] (900°C, 10 bzw. 20 h, 3% H₂O/H₂) gewählt. Der H₂-Gehalt der reduzierenden Gasatmosphäre war aus Sicherheitsgründen in den für Ni-Exsolution-Pulver eingesetzten Öfen auf maximal 2,9% limitiert.

Pulverherstellung mittels Pechini-Synthese

Über eine zweite Route, die Pechini-Synthese (PC), wurden analog zur obigen Probenbenennung Niob-dotiertes Strontiumtitanat (**PC-STN99**: Sr_{0,99}Ti_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-δ}) und Nickel- und Niob-dotiertes Strontiumtitanat (**PC-5%Ni-STN99**: Sr_{0,99}Ti_{0,9}Ni_{0,05}Nb_{0,05}O_{3-δ}) zur Untersuchung des Ni-Exsolution-Effekts hergestellt (**Tabelle 8**).

Tabelle 8: Stöchiometrie der Ni- und/oder Nb-dotierte Strontiumtitanate hergestellt mittels Pechini-Synthese

PC-STN99	PC-5%Ni-STN99
Sr _{0,99} Ti _{0,9} Nb _{0,1} O _{3-δ}	Sr _{0,99} Ti _{0,9} Ni _{0,05} Nb _{0,05} O _{3-δ}

Für die Pechini-Synthese [190] werden allgemein Nitratsalze in deionisiertem Wasser gelöst. Zitronensäure wird in einem überstöchiometrischen Verhältnis zugesetzt, um mit den Metallkationen Metall-Citrat-Komplexe zu bilden. Die Carboxylgruppen COO⁻ der Zitronensäure umhüllen die Metallkationen und trennen sie voneinander [191]. Damit ist ein Mischen der Edukte auf molekularer Ebene möglich und zur Phasenbildung notwendige Sintertemperaturen können deutlich reduziert werden. Ethylenglykol wird dem Ansatz im Überschuss zugegeben. Beim Erhitzen verdampft der Überschuss und die verbliebene Menge geht mit Zitronensäure eine Polykondensations-Reaktion ein. In dem entstehenden Harz befinden sich die Metalle zunächst in fester Lösung. Bei weiterem Erhitzen wird der organische Anteil flüchtig und das keramische Produkt entsteht [190].

In dieser Arbeit wurden zur Vorbereitung der Pechini-Synthese Precursurlösungen hergestellt. Für die Nickel-Precursurlösung wurden ca. 55 g Nickel(II)nitrathexahydrat (VWR, ≥ 99%) in 500 g destilliertem Wasser gelöst. Für die Niob-Precursurlösung wurden ca. 7 g Ammoniumniobat(V)oxalathydrat (Sigma

Aldrich, 99,99%) in destilliertem Wasser gelöst. Für die Titan-Precursorlösung wurden zu 800 mL destilliertem Wasser unter Rühren (600 Upm) 200 mL Titan(IV)isopropoxid (97%, Sigma Aldrich) langsam zugegeben. Nach 30 Sekunden wurde der Überstand abgegossen und drei Mal mit 500 mL destilliertem Wasser gewaschen. Im Anschluss wurden 240 mL verdünnte HNO_3 (1:1) zugegeben. Nach zwei Minuten konnten zur klaren Lösung 300 g Zitronensäure zugegeben werden.

Die fertigen Precursorlösungen wurden in Glasflaschen aufbewahrt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden in Dreifachbestimmung über Gravimetrie bestimmt. Dazu wurden Aluminiumoxid-Tiegel (3x2 cm) mit ca. 1,5 g Lösung befüllt. Die Sinterung der Proben fand unter Sauerstoffatmosphäre statt (Heizprofil: 1K/min→90°C, 2h→3K/min→800°C, 2h→5K/min→Raumtemperatur). Aus der Auswaage der Oxide wurden die Konzentrationen bestimmt. Für die Pechini-Ansätze wurden die stöchiometrischen Mengen der Edukte und Precursorlösungen, sowie die doppelte stöchiometrische Menge an Zitronensäurekationen (mit Ausnahme von Titan, da dieses bereits in der Precursorlösung stabilisiert wurde) in einem Pechini-Glas vermischt. Die Edukte wurden bei 70°C für 1 h gelöst und anschließend ein Überschuss an Ethylenglycol zugegeben. In jeweils 24 h wurde auf 150°C, 200°C und 300°C erhitzt. In einem speziell konstruierten Kammerofen wurde die Probe im Pechiniglas auf 600°C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt (5 K/min→300°C, 2h→3 K/min→ 400°C, 2h → 3 K/min → 500°C, 2h → 3 K/min → 600°C, 5h → Raumtemperatur). Die Sinterung erfolgte zunächst bei 900°C für 4 h in Luft. Da über XRD-Analyse NiO detektiert wurde, wurde erneut bei 1400°C, 4 h, Luft gesintert, da unter diesen Bedingungen bei gleichem Ni-Gehalt von 5% bei der Festkörpersynthese diese Phase nicht auftrat. Die Reduktion erfolgte danach bei 900°C, 20 h, 2,9% H_2 -Ar.

Bei der Synthese traten Fehler auf. Die Strontiumcarbonatmenge wurde zu ungenau eingewogen (2. Nachkommastelle statt 3. Nachkommastelle). Dies könnte einen Einfluss auf die Stöchiometrie der Produkte haben. Die Ansätze trockneten bei dem Rühren bei 70°C aus und wurden erneut mit Wasser und Zitronensäure gelöst, was ebenfalls einen Einfluss auf die Synthesegenauigkeit haben kann.

Pulverherstellung mittels Hydrothermalsynthese

Bei der dritten Methode, der Hydrothermalsynthese (HT), wurde aufgrund von Sicherheitsbestimmungen bezüglich lösungsmittelhaltiger Niob-Edukte auf die Niob-Dotierung verzichtet. Es wurden Nickel-dotierte Strontiumtitanate, als Ni-STQ bezeichnet, hergestellt. Die Stöchiometrie des A-Platzes des Perowskiten ABO_3 und damit Sr betrug 0,99 (STO99) und die Summe der Anteile an Ni (0,05) und Ti (0,95) am B-Platz betrug 1. Die Probenbezeichnung lautete: **HT-5%Ni-STO99** ($\text{Sr}_{0,99}\text{Ti}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$).

Die Hydrothermalsynthese basiert klassisch auf einem wässrigen System. Bei dieser Methode erfolgt Kristallbildung und Kristallwachstums über eine chemische Reaktion und durch die sich ändernde Löslichkeit einer abgeschlossenen wässrigen Lösung bei Temperaturen und Drücken oberhalb der Standardbedingungen (1013 mbar, 25°C) [192]. Präparativ werden geeignete Edukte in Wasser gelöst und homogen gemischt. Durch Zugabe einer Reaktionsquelle, z.B. OH^- , entstehen Metallhydroxide und in weiterer Folge durch Umkristallisation im Autoklaven das Produkt. Typischerweise wird die Synthese und Oxidbildung durch eine Calcinierung bei etwa 400°C abgeschlossen [192,193]. Vorteile dieser Methode sind die Verwendung geringer Temperaturen und damit Entstehung von Nanopulvern. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Synthesen flüchtiger Verbindungen [192,194].

In dieser Arbeit wurden für einen Hydrothermalansatz zwei Lösungen vorbereitet. In der ersten Lösung wurde die berechnete Menge an KOH für 250 mL Lösung in 150 mL destilliertem Wasser gelöst und abgekühlt. In der zweiten Lösung wurden stöchiometrische Mengen an Strontiumnitrat (bei 150°C getrocknet) in 100 mL Wasser gelöst und die stöchiometrische Menge an Nickel-Precursor-Lösung (siehe Pechini-Synthese) zugegeben. Danach wurde die stöchiometrische Menge Titandioxid zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Beide Lösungen wurden in einen verschließbaren Teflon-Behälter überführt und weitere 3 h gerührt. Der Teflon-Behälter wurde in den Autoklaven überführt und im Ofen für 20 h bei 150°C belassen.

Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf Zentrifugenröhrchen aufgeteilt und je vierfach mit 20 mL Wasser und Ethanol gewaschen. Der Mischvorgang wurde mithilfe des Schüttlers IKA® Vortex 2, Firma IKA®-Werke GmbH & Co.KG, Deutschland, durchgeführt. Zur Trennung von Präzipitat und Überstand wurde die Zentrifuge Heraeus™ Primo™/Primo R, Firma Thermo Fisher Scientific, USA verwendet. Es wurde mit höchster Beschleunigungsstufe 9 auf 7000 Upm beschleunigt und 5 Minuten zentrifugiert. Das gewaschene Präzipitat wurde im Trockenschrank bei 70°C für 24 h getrocknet. Das trockene Pulver wurde bei 900°C, 20 h, 2,9% H_2 -Ar reduziert.

4.2 Herstellung der Anode

4.2.1 Pastenherstellung

In dieser Arbeit wurden Anodenschichten aus Ni/YSZ und Ni/GDC untersucht und über Siebdruck prozessiert. Die verwendeten Ni/YSZ-Pasten enthielten Ni:YSZ im Verhältnis 65:35 Gew.-% und die Ni/GDC-Pasten Ni:GDC im Verhältnis 48:52 oder 60:40 Gew.-%. Für Ni/YSZ-Anoden wurden Standardpasten verwendet, die bereits in [63,195,196] beschrieben wurden. Die Ni/GDC-Pasten

hingegen wurden bei der Firma Plansee SE im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt und die Zusammensetzungen sind in **Tabelle 9** zu sehen.

Tabelle 9: Zusammensetzungen der Ni/GDC-Pasten

	B-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni	C-Ni/GDC 48% Gew.-% Ni	C-Ni/GDC 60% Gew.-% Ni
Gew.-% Ni	33,0%	25,7%	33,0%
Gew.-% GDC	22,0%	27,8%	22,0%
Gew.-% ECS	3,4%	3,4%	3,4%
Gew.-% Terpeneol	41,5%	42,9%	41,5%

Zunächst wurden Vorsuspensionen aus GDC10-Pulvern (Treibacher EA35 12.2 oder Treibacher EA35 12.1) in Terpeneol mit einem Feststoffgehalt von 79 Gew.-% hergestellt. Ein Dispergierhilfsmittel (Nuospense® FA196 oder FX9086, Elementis Specialities, USA) wurde in einer Menge von unter 1% zugegeben. Die Vorsuspensionen wurden für 24 h in einem Taumelmischer gemahlen und filtriert, um mögliche Abriebpartikel der Kunststoffflasche abzutrennen. Eine Binderlösung wurde hergestellt, indem 15 Gew.-% Ethylcellulose 46 mPa.s (Sigma Aldrich, USA) in Terpeneol in einem doppelwandigen beheizten Gefäß bei 70°C mit einem mechanischen Rührer gelöst wurde. Die Pastenherstellung erfolgte ebenfalls unter Verwendung eines doppelwandigen Gefäßes bei 70°C mit einem mechanischen Rührers bei Drehzahlen bis zu 2000 Upm. Zunächst wurde die Vorsuspension und die Binderlösung vermischt und danach ultrafeines Nickel unter Rühren langsam zugegeben. Es folgten vier Walzschritte am Dreiwalzwerk, um die Paste zu homogenisieren, siehe Walzschritte in **Tabelle 10**.

Tabelle 10: Parameter zur Pastenhomogenisierung am Dreiwalzwerk

	Walzenspalt in µm	Kraftmodus in N/mm	Drehzahl in Upm
1. Durchgang	60/20	nein	90
2. Durchgang	30/10	nein	90
3. Durchgang	10/5	nein	90
4. Durchgang	5	1,4	70

4.2.2 Schichtenherstellung durch Siebdruck

Die Anodenschichten dieser Arbeit wurden über Siebdruck aufgebracht.

Beim Siebdruck wird die Paste mit einem Rakel durch ein vorgespanntes, maskiertes Sieb gedrückt, siehe dazu die schematische Skizze in **Abbildung 26** [64]. Die Druckform besteht aus einem Siebdruckrahmen, einer Schablone, sowie offenen Siebmaschen, durch die der Pastenauftrag stattfindet. Das Sieb befindet sich in einer definierten Distanz zum Substrat. Über die Kraft des Rakels findet der Kontakt zum Substrat

jeweils auf einer Linie statt. Mit Hilfe eines Rakels, das über das Substrat in Druckrichtung geführt wird, wird die Paste auf das Substrat aufgetragen [197].

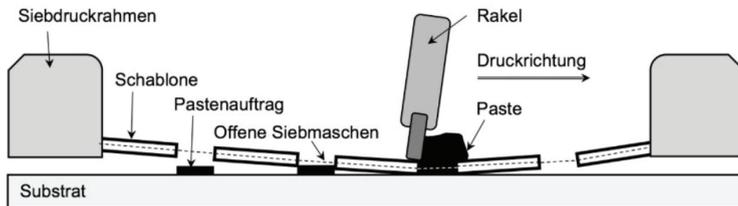


Abbildung 26: Schematische Darstellung Siebdruckes auf ein Substrat [64]

Für die Siebdruckprozesse dieser Arbeit wurde ein halbautomatischer Siebdrucker E2 der Firma Ekra (ASYS Group GmbH, Deutschland) verwendet. Die Zellen oder symmetrischen Zellen wurden unterhalb der Druckform auf dem Drucktisch in Siebdruckschablonen eingelegt und fixiert, wie in **Abbildung 27** zu sehen ist. Der Druck erfolgte über zwei Gummirakel in und anschließend entgegen der Druckrichtung. Die Pasten wurden vor dem Druck mit einem Zentrifugalmischer (EXAKT Vertriebs GmbH, Deutschland) mit a 600–700 U/min homogenisiert. Die jeweilige Paste wurde auf das Sieb aufgetragen und der Druck erfolgte danach automatisiert. Es wurde ein Rakeldruck von 2 bar aufgebracht. Die Rakelgeschwindigkeit betrug konstant 60 mm/s (A-Anode) bzw. 75 mm/s (B, C-Anode, Kathode). Die Distanz zwischen Druckformunterseite und Substratoberseite (Absprung) betrug je nach Schicht 0 bis 2,5 mm. Nach dem Druck wurden die Zellen für 5 Minuten bei Raumtemperatur und danach für 1 h bei 60°C getrocknet.

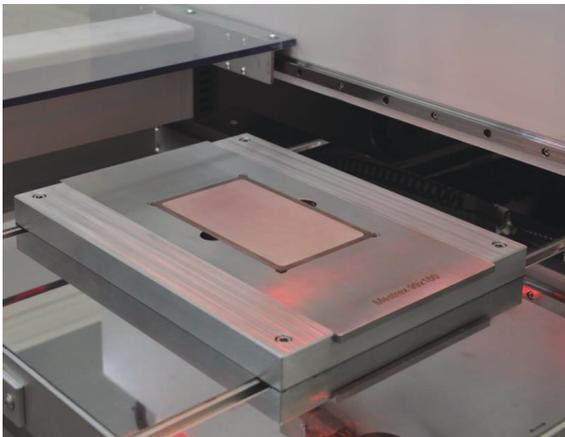


Abbildung 27: In die Siebdruckmaske des halbautomatischen Siebdruckers Ekra E2 eingelegte MSC

Die verwendeten MSC-Siebe und MSC-Pasten sind in **Tabelle 11** zusammengefasst. Die Auslegung der Siebe erfolgte im Vorfeld dieser Arbeit und berücksichtigt die Partikelgrößen der Paste, deren rheologische Eigenschaften und die angestrebten Nassschichtdicken (auch als „theoretisches Farbvolumen“ bezeichnet). Je nach Siebgewebe, Gewebefeinheit, Maschenweite und offener Siebfläche lassen sich bestimmte Nassschichtdicken realisieren. Die Siebe wurden materialspezifisch für Ni/GDC bzw. Ni/YSZ und schichtspezifisch für Anode A, B, usw. eingesetzt. Teilweise wurden aus ökonomischen Gründen Siebe sowohl für die B- als auch C-Anodenschicht verwendet.

Allgemein wurde eine Siebdruckschicht mit einem Sieb definierter Nassschichtdicke aufgebracht, siehe **Tabelle 11**. Um eine Variation der Schichtdicke einer Schicht zu erreichen, wurden Vielfache der gleichen Nassschichtdicke aufgedruckt. Dazu wurde ein Zyklus aus Drucken und Trocknen in der entsprechenden Anzahl wiederholt:

- In Serie C wurde C-Ni/GDC mit 15% Terpeneol verdünnt, um in dieser Serie auftretende Fehlstellen aufzufüllen. Durch die Terpeneolverdünnung wurden entsprechende geringere Sinterdicken im Vergleich zu unverdünnt verwendeten C-Ni/GDC-Paste erwartet. Es wurden 1, 2, 3, 6, 9 oder 12 Zyklen zu jeweils 21 µm Nassschichtdicke gedruckt.
- In Serie E wurde die C-Schicht über drei Zyklen von jeweils 63 µm Nassschichtdicke gedruckt.
- In Serie BC wurde die B-Ni/GDC-Schicht in 1, 2 oder 3 Zyklen zu je 63 µm Nassschichtdicke gedruckt.

Tabelle 11: Siebe für Anoden- und Kathodenschicht, Vollzellen und symmetrische Zellen

Sieb-Bezeichnung	Anoden (ABC)- bzw. Kathodenschichten	Verwendet in Serie	Sieb-gewebe	Gewebe-feinheit cm/DIN	Maschen-weite w in µm	Offene Siebfläche A ₀ in %	Nassschicht-dicke (Theoretisches Farbvolumen cm ³ /cm ²)
A-NSD69	A-Ni/YSZ	R, C, E, BC	Polyester	32-70	240	59	69
B-NSD104	B-Ni/YSZ	R, C, E	Polyester	24-120	294	50	104
C-NSD21	C-Ni/GDC +15% Terpeneol (1604)	C	V-Screen	130-23	54	49	21
C-NSD63	B-Ni/GDC, C-Ni/GDC	R, E, BC	V-Screen	39-070	184	52	63
SymCell-NSD63	C-Ni/GDC	Sym. Zellen	V-Screen	39-070	Keine Daten	Keine Daten	63
SymCell-NSD113	B-Ni/GDC, C-Ni/GDC	Sym. Zellen	V-Screen	20-100	Keine Daten	Keine Daten	113
D-NSD150	LSCF-Kathode	R, C, E, BC	Polyester	18-180	375	46	150

4.2.3 Sinterung

Nach dem ein- bzw. mehrmaligen Siebdruck einer Schicht erfolgte die Sinterung im Kammerofen unter H_2 -Atmosphäre. Der Kammerofen wurde von der Firma Plansee SE intern konstruiert. Ni/YSZ-Anoden wurden jeweils unter den Standard-Parametern von $1200^\circ C/3h/H_2$ mit einem vorgeschalteten Entbinderungsschritt, um die organischen Bestandteile der grünen Siebdruckschichten zu entfernen, gesintert. Ni/GDC-Anoden wurden in Serie R, BC und E bei $1100^\circ C/3h/H_2$ gesintert. Einzig in Serie C wurde die Sintertemperatur auf $1000^\circ C/1,5h/H_2$ verringert und die Auswirkung auf Festigkeit, Haftung und elektrochemische Leistung geprüft. Folgende Sintertemperaturen und Sinterprogramme wurden für die Zellfertigungen und Fertigungen von symmetrischen Zellen verwendet:

- $1000^\circ C$: Serie C, C-Ni/GDC, symmetrische Zellen
- $1100^\circ C$: Serie R, E, BC: C-Ni/GDC, Serie BC: B-Ni/GDC, symmetrische Zellen
- $1200^\circ C$: Serie R, C, E, BC: A-Ni/YSZ, Serie R, C, E: B-Ni/YSZ

Bei der Sinterung kam es zu einer Schwindung der Schicht durch Binderausbrand, die Nassschichtdicke wurde auf eine Sinterdicke reduziert. Da die Sinterung nach jeder Anoden-Siebdruckschicht durchgeführt wurde, wurde die Ebenheit der Oberfläche sukzessive reduziert. Die Anodendicken schwankten im Bereich von $\pm 15\%$. Ursache für die Schwankungen sind die Rauheit des Substrats, sowie der A-Ni/YSZ-Zwischenschicht.

4.3 Optimierung des Elektrolyten

4.3.1 Anlagentechnik GFS-Anlage

Die Elektrolytbeschichtung wurde extern bei der Firma PhysTech Coating Technology GmbH in Pflach durchgeführt. Bei der Beschichtungsanlage handelt sich um eine Pilotanlage, die in einem Batch-Betrieb betrieben wird. In einem Durchgang ist eine Beschichtung von vier Zellen gleichzeitig möglich. Die Anlage ist in **Abbildung 28** [63] dargestellt. Sie besteht aus einem Rezipienten (1), sowie der Anlagensteuerung (2). Der Rezipient ist linear aufgebaut und besitzt ein Volumen von ca. 750 L. Der Prozessdruck liegt bei etwa 0,5 mbar. Die Druckmessung erfolgt über eine Kombinationsmessröhre (4) und einen Baratron®-Druckaufnehmer. Eine lineare GFS-Quelle mit einer Länge von 400 mm ist an der Rezipiententür angebracht. Die Sputtertargets bestehen aus einer metallischen Zr:Y-Legierung in entsprechendem Verhältnis, um im Sauerstoffbetrieb 8YSZ abzuscheiden. Die Quelle wird über einen DC-Plasma-Generator betrieben. Die Substrate werden an einem Substrathalter senkrecht montiert. Durch einen Linearantrieb bewegt sich dieser langsam von einem zum anderen Rand der Quelle und ermöglicht so eine möglichst gleichmäßige Beschichtung der vier Zellen. Über einen keramischen Heizstrahler werden die Zellen beheizt und über einen DC-Puls-Generator (13) (Pinnacle Plus 5 kW, Advanced Energy DC-Puls-

Generator) mit mittelfrequenter Bias-Spannung versorgt. Die Gasversorgung findet über Ar- und O₂-Flaschen statt (11) und wird über Gasflussregler der Firma MSC (17) gesteuert. Ein Prozessmonitor (14), eine Druckanzeige (15) und eine Temperaturanzeige (16) dienen der Überwachung [63].



Abbildung 28: Pilotanlage zur Elektrolytbeschichtung über einen GFS-Prozess aus [63]

4.3.2 Beschichtungsparameter

Folgende Parameter wurden zur Beschichtung des Standardelektrolyten 8YSZ mit 4 μm Dicke verwendet:

- Quellenleistung: $P=6500\text{ W}$
- Biasspannung: 90 V
- Argonfluss: $Q=6500\text{ sccm}$
- Sauerstofffluss: $Q=100\text{ sccm}$
- Zeit: $t=86\text{ min}$

In dieser Arbeit wurden Elektrolytdicken von 2, 4 und 6 μm durch lineare Anpassung der Beschichtungszeit abgeschieden. Eine Halbierung der Beschichtungszeit ergab eine Halbierung der Elektrolytdicke. Die Genauigkeit der Elektrolytdicke betrug $\pm 20\%$ aufgrund der Varianz im GFS-Prozess. Ursache dieser Varianz sind Unterschiede in der Targetabtragung über die Targetoberfläche, unterschiedliche Abscheidungsraten über die Oberfläche und mögliche Einflüsse durch die Gasströmungsrichtung in der Anlage.

4.4 Fertigung von Zellen für die elektrochemische Charakterisierung

4.4.1 Fertigung von symmetrischen Zellen

Die elektrochemische Charakterisierung von einzelnen Elektrodenschichten, hier von Ni/GDC-Anodenschichten ist über eine symmetrische Zellkonfiguration möglich. Als Elektrolyte dienten 8YSZ-

Substrate der Firma Kerafol in Dicken von $150 \pm 15 \mu\text{m}$ und Größen von $37,5 \times 37,5 \text{ mm}^2$. Über Siebe mit vier Druckbereichen zu $9 \times 9 \text{ mm}^2$ konnten vier symmetrische Zellen durch beidseitigen Druck auf einem Substrat hergestellt werden. Der Druck-, Trocknungs- und Sintervorgang erfolgte nach den Beschreibungen in 4.2.2 und 4.2.3. Es wurde eine metallische Sinterunterlage verwendet, in der die symmetrischen Zellen vertikal positioniert und gesintert werden konnten. Nach dem Sintervorgang wurden die Zellen um die bedruckte Fläche wie in **Abbildung 29** skizziert mittels Laser ausgeschnitten. Ein Abstand zum Rand der Elektrode von 1 mm wurde eingehalten, um einen Kurzschluss bei der Messung zu vermeiden.

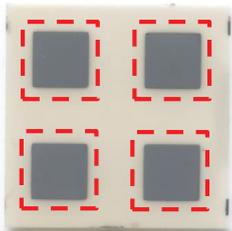


Abbildung 29: Zuschnitt eines Substrats zu vier symmetrischen Zellen

Die Anoden der symmetrischen Zellen wurden in der Schichtdicke (6 bis $15 \mu\text{m}$), dem Nickel-Gehalt (48 bzw. 60 Gew.-%), den Sinterparametern (1000°C bzw. 1100°C), und der Partikelgröße (B- bzw. C-Ni/GDC) variiert. Die Herstellparameter der Proben sind in **Tabelle 12** zusammengefasst. Die Benennung erfolgte nach deren charakteristischen Eigenschaft, z.B. Sym-B für symmetrische Zellen mit B-Ni/GDC-Schicht. Streuungen der Schichtdicken lagen im Bereich von $\pm 15\%$ durch Ungenauigkeiten der Absprunghöhe des Siebdruckers und durch Dickenschwankungen des Elektrolyten.

Tabelle 12: Schichtvariationen auf symmetrischer Zellebene

Serie	Anodenschicht	Gew.-% Ni	Sinter T °C	Nassschichtdicke (NSD) in μm
Sym-6 μm	C-Ni/GDC	60 Gew.-% Ni	1100°C , 3 h, H_2	63
Sym-8 μm	C-Ni/GDC	60 Gew.-% Ni	1100°C , 3 h, H_2	113
Sym-15 μm	C-Ni/GDC	60 Gew.-% Ni	1100°C , 3 h, H_2	226
Sym-48%Ni	C-Ni/GDC	48 Gew.-% Ni	1100°C , 3 h, H_2	113
Sym-1000°C	C-Ni/GDC	60 Gew.-% Ni	1000°C , 1,5 h, H_2	113
Sym-B	B-Ni/GDC	60 Gew.-% Ni	1100°C , 3 h, H_2	113

Für die Einstellung der Schichtdicke auf $6 \mu\text{m}$ wurde ein Sieb mit einer Nassschichtdicke von $63 \mu\text{m}$ eingesetzt. Für Schichtdicken von 8 bzw. $15 \mu\text{m}$ wurde mit einem Sieb mit einer Nassschichtdicke von $113 \mu\text{m}$ ein bzw. zwei Mal gedruckt. Die Reduktion der Sintertemperatur erfolgte durch Sintern bei

1000°C/1,5 h/H₂ (siehe 4.2.3). Die Partikelgrößen wurden variiert, indem B-Ni/GDC-Anoden gedruckt wurden.

Die Konfiguration des Impedanzmessstands erfordert eine ausreichende laterale Leitfähigkeit der Anodenschichten. Um diese mit C-Ni/GDC-Anoden mit 60 Gew.-% Ni zu gewährleisten, muss die Mindestschichtdicke 5 µm betragen. Ni/GDC-Proben mit 48 Gew.-% Ni ließen aufgrund ihres geringen Ni-Gehalts keine Ni-Perkolation und damit geringe laterale Leitfähigkeit erwarten. Daher wurden diese mit NiO-Paste (Heraeus CL 82-8520) bepinselt, die während der Messung zu Nickel reduziert wurde.

4.4.2 Fertigung von Vollzellen und Button-Zellen

Zellherstellung allgemein

Metallische ITM-Substrate (beschrieben in 4.1.1) bilden die Basis der Plansee MSC. Auf diese wurde direkt eine Diffusionsbarriereschicht DB 1 aus GDC20 in einem PVD-Verfahren (Magnetron-Sputtern) in Dicken von ca. 300 nm abgeschieden. Die Anodenschichten wurden nachfolgend durch einen Siebdruckprozess aufgebracht. Der Nickel-Gehalt der Ni/YSZ-Anodenschichten betrug konstant 65 Gew.-% und der Nickel-Gehalt der Ni/GDC-Schichten konstant 60 Gew.-%. Die Paste mit 48 Gew.-% Nickel wurde nicht zur Zellherstellung, sondern nur für die Herstellung von symmetrischen Zellen verwendet. Die Ni/YSZ-Schichten wurden unter Verwendung von Standard-Pasten hergestellt [66,195,196]. Für die Ni/GDC-Schichten wurden die in 4.2.1 hergestellten Pasten eingesetzt. Der Siebdruckvorgang, sowie die verwendeten Siebe und Nassschichtdicken wurden bereits in 4.2.2 beschrieben. Nach jeder Anodenschicht (A, B, C) erfolgte die Sinterung nach der Beschreibung in 4.2.3. Der Elektrolyt wurde nach den Parametern in 4.3.2 abgeschieden. Eine weitere Diffusionsbarriereschicht DB 2 aus GDC20 wurde analog zur ersten DB abgeschieden. Die Vollzellen wurden bis zur Stufe der DB 2 prozessiert und danach mittels Laser zu Button-Zellen Ø29,5 mm zugeschnitten. Anschließend wurden auf die Button-Zellen La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) Kathoden mit Ø9 mm (aktiver Fläche von 0,64 mm²) über Siebdruck aufgebracht. Die Sinterung erfolgte *in-situ* im Teststand vor dem Test bei 850°C für 3 h in Luft. Die Zelleistung wurde an Button-Zellen getestet.

Zellserien

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die Entwicklungen von Veronika Rojek-Wöckner reproduziert (Referenzserie R) und davon ausgehend drei Zellserien C, E und BC hergestellt. Ziel war eine systematische Untersuchung des Einflusses der Anodensintertemperatur, der Anodenschichtdicke, der Permeabilität und der Elektrolytdicke auf die elektrochemische Aktivität der Plansee MSC.

- In Serie C wurde die Dicke der C-Anodenschicht zwischen 4 und 24 μm variiert, während die Anodensintertemperatur bei $1000^\circ\text{C}/1,5 \text{ h}/\text{H}_2$ konstant gehalten wurde. Diese geringe Sintertemperatur wurde gewählt, um die Nickelvergrößerung während der Zellproduktion zu minimieren.
- In Serie E wurde die Elektrolytdicke auf 2 μm reduziert bei konstanter C-Anodendicke von 22 μm . Für eine ausreichende Zellstabilität an der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche wurde die Sintertemperatur allerdings auf 1100°C erhöht. Der Nachteil dieser Temperaturerhöhung ist die damit verbundene Vergrößerung der Nickel-Phase.
- In Serie BC wurde die elektrochemische Aktivität der Anode weiter erhöht, indem Ni/YSZ in der B-Anodenschicht durch Ni/GDC ersetzt wurde. Die Dicke der C-Anodenschicht wurde konstant bei 8 μm belassen. Es wurden zwei-lagige Ni/GDC-Anodenschichten mit insgesamt 16–30 μm Ni/GDC-Schichtdicken hergestellt. Ziel dieser Serie war die Erhöhung der Ni/GDC-Anodenfunktionsschichtdicke bei gleichzeitig hoher Gaspermeabilität der Anode. Die Elektrolytdicke wurde auf 4 μm eingestellt, um eine ausreichende Gasdichtheit des Elektrolyten zu gewährleisten.

In **Tabelle 13** wurden die Parametervariationen der Einzelzell-Serien zusammengefasst.

Tabelle 13: Schichtdicken und Sintertemperaturen des von Veronika Rajek-Wöckner eingeführten Referenzellaufbaus [65], reproduziert in Serie R, und der drei Serien C, E und BC. Mit n.v. bezeichnete Parameter wurden im Vergleich zur Referenzserie R nicht variiert.

	REFERENZ R		SERIE C	SERIE E	SERIE BC
Abkürzung	Zusammensetzung	Dicke	Variation	Variation	Variation
Kathode	LSCF	40 μm	n.v.	n.v.	n.v.
DB 2	GDC20	0,3 μm	n.v.	n.v.	n.v.
Elektrolyt	8YSZ	4 μm	n.v.	2 μm	n.v.
C	Ni/GDC10 60/40 Gew.-% (1100°C)	8 μm	4-24 μm (1000°C)	22 μm	8 μm
B	Ni/8YSZ 65/35 Gew.-% (1200°C)	22 μm	n.v.	n.v.	8-22 μm Ni/GDC 60:40 Gew.-% (1100°C)
A	Ni/8YSZ 65/35 Gew.-% (1200°C)	25 μm	n.v.	n.v.	n.v.
DB 1	GDC20	0,3 μm	n.v.	n.v.	n.v.
Metall- substrat	ITM: Fe26Cr(Mo,Ti,Y ₂ O ₃)	0,3- 0,8 mm	n.v.	n.v.	n.v.

In **Tabelle 14** wurden die in dieser Arbeit hergestellten Button-Zellen zusammengefasst. Die Zellen wurden in Bezug auf ihren Seriennamen bezeichnet. In Serie C und Serie BC wurde die Gesamtdicke an

Ni/GDC der Anode als Probencode angegeben, z.B. BC23 für Serie BC mit 15 µm B-Ni/GDC und 8 µm C-Ni/GDC.

Tabelle 14: Überblick der Zellvariationen: Serie R, Serie C, Serie E und Serie BC

Zellserien	Cell ID (Plansee- interner Code)	Zahl der Button- Zellen	B-Anode, Ni Gehalt Gew.-%	B-Anoden- Dicke	B-Sinter parameter	C-Ni/GDC Anoden- Dicke	C-Sinter Parameter	Electrolyt Dicke	C-Anode Rauheit	Substrat Dicke
				µm		µm		µm	µm	mm
R	1704-029	n=8	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	8	1100°C/ 3h/H ₂	4	10,3 (n=1)	0,3
C4	1604-242 1604-249	n=6 n=0	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	4	1000°C/ 1,5h/H ₂	4	11,5±2,1 (n=2)	0,8
C6	1604-245 1604-246 1604-257	n=8 n=6 n=6	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	6	1000°C/ 1,5h/H ₂	4	11,1±1,3 (n=6)	0,8
C8	1702-012 1702-014 1801-032 1801-033 1801-034 1801-035 1801-036	n=8 n=8 n=0 n=8 n=8 n=0 n=8	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	8	1000°C/ 1,5h/H ₂	4	9,2±0,6 (n=3)	0,8 0,8 0,3 0,3 0,3 0,3 0,3
C11	1604-250 1604-251	n=6 n=8	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	11	1000°C/ 1,5h/H ₂	4	7,9±0,2 (n=2)	0,8
C16	1604-252 1604-253	n=8 n=6	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	16	1000°C/ 1,5h/H ₂	4	6,9±0,3 (n=2)	0,8
C24	1604-241 1604-258	n=8 n=6	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	24	1000°C/ 1,5h/H ₂	4	4,8±0,5 (n=2)	0,8
E	1801-001 1801-002 1801-003 1801-004	n=8 n=8 n=8 n=8	Ni/YSZ 65% Ni	22	1200°C/ 3h/H ₂	22	1100°C/ 3h/H ₂	2	7,8±0,4 (n=4)	0,3
BC16	1704-030	n=8	Ni/GDC 60% Ni	8	1100°C/ 3h/H ₂	8	1100°C/ 3h/H ₂	4	13,7 (n=1)	0,3
BC23	1704-031	n=8	Ni/GDC 60% Ni	15	1100°C/ 3h/H ₂	8	1100°C/ 3h/H ₂	4	10,7 (n=1)	0,3
BC30	1704-032	n=8	Ni/GDC 60% Ni	22	1100°C/ 3h/H ₂	8	1100°C/ 3h/H ₂	4	9,4 (n=1)	0,3

4.5 Charakterisierungsmethoden

Partikelgröße

Die Partikelgrößen der Anodenpulver wurden bestimmt, da sie über die Anwendung in der jeweiligen Anodenschicht entscheidet (A, B oder C-Anode). Sie gibt ebenfalls Hinweise auf zu erwartete spezifische Oberflächen und damit Zelleistungen und ermöglicht die Bewertung von Vergrößerungsvorgängen. Die Messung der Partikelgröße erfolgte sowohl bei der Firma Plansee SE als auch am Forschungszentrum Jülich über Laserlichtbeugung. Die Partikelgrößen der Anodenpasten wurden bestimmt, um den Einfluss der Pastenherstellung auf die Partikelgrößen zu prüfen.

Bei der Partikelgrößenmessung wird die Interaktion zwischen Licht und kleinen Partikeln genutzt. Diese wird durch zwei Theorien beschrieben, die Lorenz-Mie-Theorie und die Fraunhofer-Theorie. Die Lorenz-Mie-Theorie basiert auf Maxwell-Gleichungen und wird bevorzugt für Partikelgrößen unter $50\ \mu\text{m}$ und transparente Proben angewandt. Sie erfordert allerdings die Kenntnis der Brechungsindizes der Probe und des Dispergiermittels [198]. Nachteil dieser Methode ist, dass bei der Synthese neuer Materialien meist keine Literaturdaten zur Verfügung stehen. Bei größeren Partikeln kann durch die Streuung des Lichts an den Partikeln die Partikelgröße über die Fraunhofer-Theorie ermittelt werden [199].

Bei Plansee wurden für die Partikelgrößenmessungen geringe Mengen an Pulver bzw. Paste in Isopropanol suspendiert und die Partikelgröße an den Pulversuspensionen mittels Turbotrac SDC Bluewave S3500, Microtrac, USA gemessen. Die Messdauer betrug 30 Sekunden, es wurden pro Pulver drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert bestimmt. Die Auswertung erfolgte über die Software Bluewave und berücksichtigte beide Auswertetheorien. Es wurden Standard- und Ultraschall-Messungen durchgeführt. Für die Ultraschall-Messung wurde die Ultraschallsonde Bandelin Sonoplus mit Sonotrode VS 70T vor der Messung ca. 2 cm tief in die Messlösung getaucht und für 1,5 Minuten beschallt.

Am Forschungszentrum Jülich erfolgten die Messungen mit dem Gerät LA950 V2 der Firma Retsch, Deutschland bzw. dem Gerät LA-950 der Firma Horiba, Japan. Die Pulver bzw. Pasten wurden mit Ethanol suspendiert. Es wurde eine Messung ohne und zwei Messungen nach 3 Minuten Ultraschall-Behandlung durchgeführt. Die Ultraschallsonde ist im Messgerät integriert. Die Auswertung erfolgte mittels Software über die Lorenz-Mie-Theorie. Für Ethanol wurde der Brechungsindex 1,36 verwendet [200]. Für die Ni/GDC-Paste mit 48 Gew.-% Nickel wurde der Brechungsindex $2,20-0,30i$ zur Berechnung herangezogen. Der Parameter $2,2$ berücksichtigen den Brechungsindex von GDC [201] und einen Absorptionsindex von $0,3$, für die Beschreibung von leicht opaken Pulvern. Der Brechungsindex und Absorptionsindex wurden auf jene Werte festgelegt, bei dem der statistische Parameter R, der die Abweichung von gemessenen

und berechneten Intensitäten vergleicht, am geringsten war. Die Auswertung der Ni-Exsolution-Pulver erfolgte über den Brechungsindex von Strontiumtitanat mit 2,60-0,05i [202]. Der Absorptionsindex 0,05 wurde über die oben angegebene Iteration ermittelt und betrug entsprechend einem schwach absorbierenden Pulver 0,05i.

Die Partikelgrößen wurden nach Partikelgrößenintervallen geordnet, die jeweils die mittlere Partikelgröße angaben.

Pro Intervall wurde die Verteilungssumme ermittelt, dies entspricht dem Anteil an der Gesamtmenge, der unterhalb einer bestimmten Partikelgröße liegt [203]. Die Werte d_{10} , d_{50} und d_{90} -Wert wurden aus der Verteilungssummenkurve $Q(x)$ ermittelt. Sie beschreiben jenen Partikeldurchmesser, unterhalb dessen 10%, 50% und 90% der Partikel liegen.

Ebenfalls wurde die Verteilungsdichte $q(x)$ bestimmt, dies ist der Anteil der Gesamtmenge in einem bestimmten Intervall bezogen auf die Intervallbreite [203]. Die am häufigsten auftretenden Intervalle bzw. Partikelgrößen wurden mit Max.1 bzw. Max.2 bezeichnet.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Anodenpulver wurde bestimmt, um die elektrochemisch aktive Oberfläche in der späteren Anodenschicht abschätzen zu können und um die Plausibilität der Partikelgrößen zu überprüfen.

Das Messprinzip basiert auf der Adsorption von Gasteilchen, in diesem Fall Stickstoff, und kann über die Zahl der adsorbierten Gasteilchen, dem Volumen und der resultierenden Druckänderung berechnet werden [204].

Die Analyse der spezifischen Oberfläche wurde mittels Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) mit dem Messgerät Gemini 2370 Typ II, Firma Micromeritics, USA, nach der DIN ISO 9277 bei der Firma Plansee SE durchgeführt. Die Messunsicherheit betrug <3%. Am Forschungszentrum Jülich wurde das Messgerät AREA-mat, Firma Jung Instruments GmbH, Deutschland verwendet.

ICP-OES

Mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) wurde die Stöchiometrie der hergestellten Ni-Exsolution-Pulver überprüft.

Diese Methode verwendet ein Plasma zur quantitativen und qualitativen Elementanalyse der Probe [205]. Unter einem Plasma wird ein gasförmiges Gemisch aus z.B. Argon-Ionen und Argon-Elektronen mit elektrischer Leitfähigkeit verstanden. Induktiv gekoppeltes Plasma entsteht durch eine das Gas umgebende Induktionsspule. Die Probe wird durch einen Argon-Gasstrom zunächst zerstäubt, in das Plasma eingebracht und dort angeregt. Bei der Relaxation entstehen elementspezifische Linienspektren. Diese können qualitativ und quantitativ über Kalibrierkurven ausgewertet werden [205].

Zur Stöchiometriebestimmung wurde das Gerät iCAP 7600 der Firma Thermo Fisher Scientific, USA verwendet. Pro Pulver wurden je drei Einwaagen à 50 mg Probe mit 0,25 g Lithiumboratgemisch ca. 30 Minuten bei ca. 1000°C im Muffelofen aufgeschlossen. Die Schmelzen wurden in je 30 mL HCl (5%) und 2 mL H₂O₂ gelöst und auf 50 mL Volumen aufgefüllt. Für die Bestimmung wurden je drei Aliquote 1:100 und 1:10 verdünnt und analysiert.

Glühverlust

Der Glühverlust der Anodenpulver wurde bestimmt, um Verluste bei der Zellherstellung abschätzen zu können. Daher wurden die Glühparameter an die Sinterparameter der Anodenherstellung angepasst. Die Anodenpulver werden zur Pastenherstellung der Ni/GDC- und Ni/YSZ-Pasten in einem definierten Verhältnis gemischt. Für den Fall, dass die Pulver mit organischen Verunreinigungen stark kontaminiert sind, kann die Einwaage verfälscht werden. Geringe Verluste können möglicherweise auf adsorbierten Sauerstoff und adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden [206]. Eine temperaturabhängige Bestimmung der flüchtigen Verbindung kann über thermische Analyse erfolgen und für eine Elementanalyse beispielsweise mit Massenspektrometrie gekoppelt werden [207].

Der Glühverlust wurde bei der Firma Plansee SE durchgeführt. Es wurde ein Rohrofen mit Quarzglasrohr Modell FRH80/500/1550, Linn High Therm, Deutschland, verwendet. Es wurde mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1100°C aufgeheizt und für drei Stunden gehalten. Der Glühverlust wurde unter Wasserstoffatmosphäre bestimmt.

Viskosität

Die Viskosität der Anodenpasten und deren Strukturverhalten wurden bestimmt, um einen Zusammenhang zwischen Viskosität und Verarbeitbarkeit zu generieren und reproduzierbare Voraussetzungen für neue Pastenherstellungen und Pastenreproduktionen zu schaffen.

Die Viskositätsbestimmung basiert auf einem Messgerät, das aus einer ruhenden und einer beweglichen Platte besteht. Zwischen diesen wird die Paste eingebettet, siehe schematische **Abbildung 30**. Die obere

Platte wird mit der Geschwindigkeit u_0 bewegt, es stellt sich ein Geschwindigkeitsprofil über die Höhe h der Flüssigkeit mit der Scherrate $\dot{\gamma}$ (**Formel 20**) ein [208].

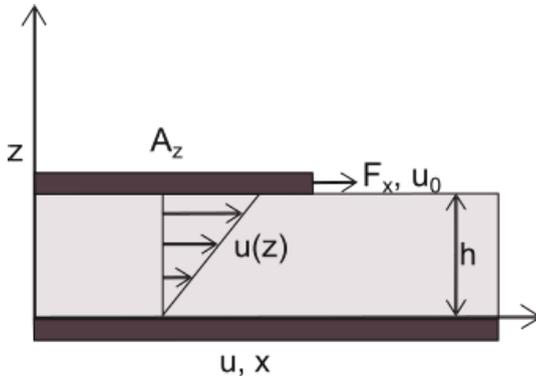


Abbildung 30: Prinzip der Viskositätsbestimmung, nach [208]

Formel 20: Scherrate

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_0}{h}$$

Es wird ermittelt, welche Kraft F_x zur Bewegung einer Platte mit der Fläche A_z aufgebracht werden muss. Diese Kraft überträgt eine Scherspannung τ auf die Paste. (**Formel 21**).

Formel 21: Scherspannung

$$\tau = \frac{F_x}{A_z}$$

Die Viskosität η (**Formel 22**) ergibt sich als Quotient zwischen Scherspannung und Scherrate.

Formel 22: Viskosität

$$\eta = \frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}}$$

Als strukturviskos wird eine Flüssigkeit bezeichnet, deren Viskosität mit zunehmender Scherrate abnimmt [208]. Die Ursache liegt in der Abnahme des Strömungswiderstands. Diese Abnahme kann auftreten, indem sich nicht-sphärische Partikel oder Fasern (z.B. Bindermoleküle) ausrichten, siehe **Abbildung 31**. Ebenfalls nimmt der Strömungswiderstand ab, wenn sich die Form der Partikel ändert oder große Aggregate in kleine Partikel aufbrechen. Bei unmittelbar folgender Messung bei abnehmender Scherrate nimmt die Viskosität nur zeitlich verzögert wieder zu. Dieses Verhalten wird als Thixotropie bezeichnet und zeigt sich in einer Hysterese der Viskositätswerte bei gleicher Scherrate [208]. Für Siebdruckpasten ist strukturviskoses und thixotropes Verhalten wichtig [209], da die Paste bei

hohen Scherraten von 100 bis 1000 1/s während des Siebdrucks gut fließen soll und sich ein gleichmäßiges Fließverhalten unabhängig von der Scherrate einstellen soll [210–212].

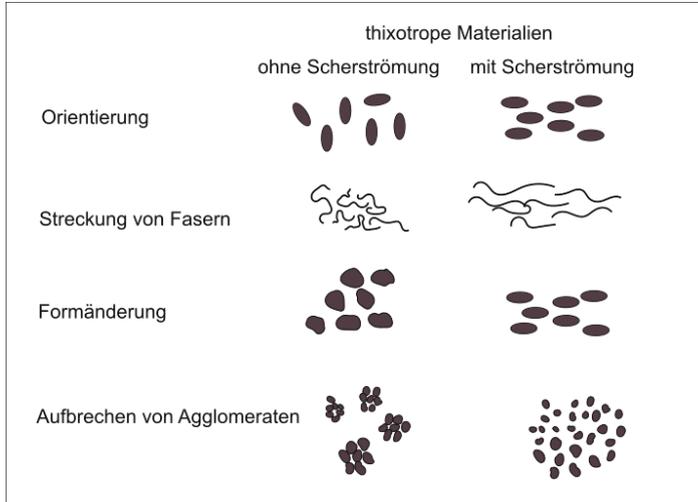


Abbildung 31: Gründe für Strukturviskosität, nach [208]

Die Viskosität der Pasten wurde in dieser Arbeit sowohl bei der Firma Plansee SE, als auch am Forschungszentrum Jülich mittels MCR302, Anton Paar, Österreich und einem Kegel-Platte System CP25 gemessen. Es wurde die Viskosität bei konstanten Scherraten von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 1000 s^{-1} aufsteigend und absteigend bestimmt. Pro Dekade wurden 4 Messwerte innerhalb von je 60 Sekunden gemessen.

Permeabilität

Die Permeabilität der Anodenschichten wurde bestimmt, um Einflüsse der Mikrostrukturen und Schichtdicken auf die Gasverfügbarkeit in der Anode zu prüfen.

Es wurde die Methode des Durchflussprüfverfahrens eingesetzt. Diese Messung eignet sich für die Durchflussraten des Substrats und der Anodenschichten. Ein Prüfkörper wurde über eine Bypass-Leitung mit großem Querschnitt mit Druck beaufschlagt [213]. Nach dem Füllvorgang wurde das Bypass-Ventil verschlossen und Luft entwich über den Prüfkörper. Die entwichene Luft wurde nachgeführt. Ein Laminar-Flow-Element mit Differenzdrucktransmitter ermittelte den Volumenstrom über die Druckdifferenz in einer laminaren Strömung. Nach einer Beruhigungszeit von 30 Sekunden wurde das durch den Prüfkörper geströmte Volumen pro Zeit ermittelt.

Zur Messung der Permeabilität der Anode wurde das Gerät Integra DFM, Dr. Wiesner, Deutschland, verwendet. Die Messfläche betrug 45 mm^2 und wurde durch einen Silikon-O-Ring begrenzt. Ein Überdruck von 500 hPa wurde anodenseitig beaufschlagt und die Luft-Flussrate gemessen. Die Permeabilität des Substrats war unter diesen Messparametern über dem Messbereich und wurde daher mit einem geringeren Überdruck von 100 hPa ermittelt.

Leckrate

Die Leckrate wurde zur Überprüfung der Elektrolytdichtheit bestimmt. Um Zellen für die elektrochemische Charakterisierung zu qualifizieren, sollte die Leckrate unterhalb $10^{-3} \text{ hPa dm}^3 / \text{s cm}^2$ liegen.

Die Messung basiert auf einem Differenzdruckprüfverfahren. Sie eignet sich bevorzugt für kleine Leckraten. Der Probekörper und ein Vergleichsvolumen wurden während der Füllzeit evakuiert und verschlossen [213]. Danach folgten eine Beruhigungszeit von 30 Sekunden zum Zwecke des Temperatenausgleichs und im Anschluss die Prüfung [213]. Im Fall der Undichtheit des Probekörpers entsteht eine Druckdifferenz zwischen Prüf- und Vergleichsvolumen. Diese kann absolut oder differenziell ausgegeben werden.

Die Leckrate des Elektrolyten wurde auf Button-Zellen mit dem Gerät Integra DD1, Dr. Wiesner, Deutschland bestimmt. Gemessen wurde die Abnahme der Druckdifferenz. Die Start-Druckdifferenz betrug -700 hPa. Die Fläche betrug 45 mm^2 . Die Leckrate wurde auf die Messfläche und eine Druckdifferenz von 100 hPa bezogen. Die Abdichtung der Messfläche erfolgte erneut über einen Silikon-O-Ring.

Zell-Durchbiegung mittels 3D-Scan

Die Durchbiegung der Zellen wurde mittels Lasertriangulation [214,215] bestimmt. Bei dieser Methode beleuchtet ein kollimierter Laserstrahl das Messobjekt. Das gestreute Licht wird unter einem bekannten Winkel mit einer Optik auf einen ortsauflösenden Detektor abgebildet. Der Bildpunkt verschiebt sich, wenn der Laserstrahl in einem anderen Abstand auf das Objekt trifft. Der Abstand des Leuchtflecks von einer Bezugsebene kann über trigonometrische Funktionen berechnet werden.

Der Einfluss der Anodenschichtdicke und Elektrolytschichtdicke auf die Krümmung der Zellen wurde bestimmt, um den Einfluss der Krümmung auf die MSC-Stack-Assemblierung zu bewerten.

Die Durchbiegung der Zellen wurde nach jedem Beschichtungsvorgang gemessen. Es wurde das Gerät Smartscope Flash CNC 500, OGP, USA verwendet. Die gesamten Oberflächen der Zellen wurden in 22 Messlinien dreidimensional mit einem Messpunktabstand von 1 mm pro Linie vermessen. Mittels Software wurde ein „Moving Average“-Filter zur Auswertung angewandt.

Rauheit

Die Rauheit der Anodenoberflächen wurde bestimmt, um deren Einfluss auf die Elektrolytqualität zu prüfen.

Für die Beschreibung der Oberflächenrauheit wurde der Rauheitsparameter Rz ausgewählt. Dieser ergibt sich nach **Formel 23** aus dem Mittelwert der Summe des höchsten Punktes und des niedrigsten Punktes von fünf Teilmessstrecken [216,217].

Formel 23: Definition der gemittelten Rautiefe Rz

$$Rz = \sum_{i=1}^5 Rz(i)$$

In **Abbildung 32** wurde das Rauheitsprofil einer MSC schematisch dargestellt und dem realen Querschliff von Zelle **BC16** gegenübergestellt. Um die Rauheit im μm -Bereich auf einer Strecke im mm-Bereich optisch darstellen zu können, wird die Rauheit typischerweise überhöht dargestellt. Die Taststrecke (beispielsweise hier 17,5 mm) entspricht der gesamten vom Messgerät (Laser) erfassten Länge und ergibt ein Primärprofil [218]. Mit einer Grenzwellenlänge bzw. einem Filter (hier 2,5 mm) wird nach DIN EN ISO 4287 die Welligkeit aus dem Primärprofil eliminiert und das Rauheitsprofil erhalten. In der Regel entspricht die Grenzwellenlänge der Einzelmessstrecke (hier 2,5 mm) [219]. Damit die Filtereigenschaften im Randbereich der Profile keine Auswirkung auf die Kennwerte haben, wird die Taststrecke größer als die Gesamtmessstrecke gewählt [219]. Die Gesamtmessstrecke besteht aus fünf Einzelmessstrecken. Der Mittelwert der Summe des höchsten Punktes und des niedrigsten Punktes jedes Abschnitts wird zur Berechnung der gemittelten Rautiefe Rz herangezogen [216].

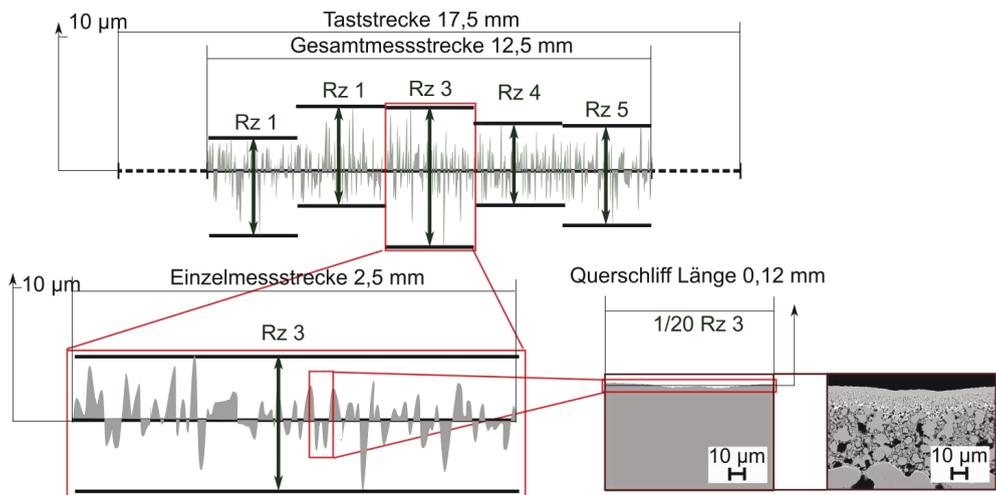


Abbildung 32: Schematische Zeichnung eines Rauheitsprofils einer MSC. Durch Messen der Taststrecke wird das Primärprofil ermittelt. Über einen Filter und Abschneiden der äußeren Kennwerte wird die Gesamtmessstrecke erhalten. Aus fünf Einzelmessstrecken wird die gemittelte Rautiefe Rz berechnet. Zusammenhang zwischen Rauheitsspektrum und realem Querschliff mittels Zelle BC16.

Die Rauheit wurde mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt. Breitbandiges Licht, mit einer kurzen Kohärenzlänge im Vergleich zu Laserlicht, wird an einem Strahlteiler in einen Mess- und Referenzstrahl aufgeteilt. Der Messstrahl wird auf das Messobjekt gerichtet, der Referenzstrahl gelangt auf einen Spiegel. Der vom Messobjekt und Spiegel reflektierte Lichtstrahl wird am Strahlteiler überlagert. In Abhängigkeit der optischen Wegdifferenz entstehen Interferenzmuster, die von einer Kamera aufgezeichnet werden [220,221]. Über die Auswertung mittels Software wird die Topographie ermittelt und die Rauheitsparameter berechnet.

Als Messgerät zur Bestimmung des Rauheitsparameters Rz wurde das Smartscope Flash CNC 500, OGP, USA eingesetzt. Die Messung wurde in der Mitte der Zelle ausgeführt. Die Bezeichnungen wurden laut **Abbildung 32** gewählt. Die Taststrecke betrug 17,5 mm und wurde parallel und senkrecht zur Längsachse der Zellen gewählt. Ein Gaußfilter wurde zur Eliminierung von Welligkeiten des Bauteils eingesetzt, welcher die äußeren 2,5 mm abschnitt [216]. Die Gesamtmessstrecke betrug demnach 12,5 mm. Diese wurde in fünf Einzelmessstrecken unterteilt. Die laterale Auflösung betrug $5\ \mu\text{m}$. Aus diesem Grund konnte die Rauheit der Einzelpartikel an der Oberfläche (mit Größen von $1\text{-}2\ \mu\text{m}$) nicht separat erfasst werden.

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde verwendet, um Mikrostrukturen und Schichtdicken zu analysieren.

Sie ermöglicht Punktauflösungen bis zu 5 nm [222]. Bei dieser Methode werden Proben in einer Vakuumumgebung im Bereich 10^{-3} Pa vermessen [223]. Aus einer Elektronenquelle treten Primärelektronen aus und werden über eine regulierbare Beschleunigungsspannung bis zu 40 keV beschleunigt, gebündelt und damit die Probenoberfläche abgerastert. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Oberfläche entstehen unter anderem Sekundärelektronen, Rückstreuелеktronen und Röntgenstrahlen. Diese werden mit geeigneten Detektoren erfasst [222]. Um eine Aufladung der Proben zu vermeiden, wird die Probenoberfläche mit einer leitfähigen Schicht besputtert [223]. Rückstreuелеktronen besitzen einen hohen Energieanteil der Primärelektronen und gelangen daher aus tieferen Schichten der Probe an die Oberfläche und zum Detektor. Sie werden an den Atomkernen reflektiert und hängen somit von der Ordnungszahl des Probenmaterials ab [222]. Es kann ein Materialkontrast erhalten werden, wodurch Phasen mit hoher Atomzahl heller erscheinen (größere Zahl zurückgestreuter Elektronen), während Phasen mit niedriger Atomzahl dunkler erscheinen [224]. Sekundärelektronen hingegen stammen aus den obersten 10 bis 50 nm der Probe und beschreiben daher die Oberflächentopografie [223].

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermöglicht zusätzlich Aussagen zu den in der Probe enthaltenen Elementen. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann durch Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe über einen Detektor erfasst werden. Aus den Linien des EDX-Spektrums können über die Lagen der Linien die in der Probe enthaltenen Elemente bestimmt werden. Die Intensitäten der Linien sind proportional zur Konzentration der Elemente und können zur Quantifizierung herangezogen werden [225].

Die Durchführung der REM und EDX-Untersuchung erfolgte bei der Firma Plansee SE und am Forschungszentrum Jülich.

Es wurden sowohl Anodenpulver als auch Zellquerschliffe präpariert und untersucht. Für Querschliffe wurden Zellen in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und poliert. Anodenpulver wurden nach vorhergehender Suspension, Ultraschallbehandlung und Trocknung auf einem Kohleband fixiert. Die Exsolution-Anodenpulver wurden ohne Ultraschallbehandlung auf einem Kohleband fixiert bzw. nach Ultraschallbehandlung auf einem metallischen Probenträger.

Bei der Firma Plansee SE wurden alle Proben vor der REM-Untersuchung mit Gold besputtert. Für die Untersuchung wurde das Ultra plus Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop des Herstellers Carl Zeiss NTS, Deutschland mit einem Strahldurchmesser von 1 nm (bei 15 kV Beschleunigungsspannung) und als Auswertesystem Trident XM4 von EDAX Ametec GmbH eingesetzt.

Am Forschungszentrum Jülich wurden alle Proben vor der REM-Untersuchung mit Platin besputtert. das Rasterelektronenmikroskop Ultra 55 der Firma Zeiss, Deutschland eingesetzt. Die Beschleunigungsspannung wurde zwischen 2 kV und 8 kV variiert.

Zusätzlich wurde das Gerät TM-3000 der Firma Hitachi High-Technologies Corp., Japan verwendet, um die Schichtdicken der symmetrischen Zellen zu vermessen.

Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD) wurde für die Phasenanalyse der Ni-Exsolution-Anodenpulver verwendet.

Die Methode wird zur Strukturbestimmung oder auch zur chemischen Analyse angewandt und untersucht Proben mittels Röntgenstrahlung. Röntgenstrahlung entsteht durch Elektronen, die von einer Kathode emittiert werden und aufgrund einer Hochspannung von 20-30 kV auf eine Anode, z.B. Cu, prallen. Durch das Abbremsen der Elektronen entsteht kontinuierliche Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung. Aus dieser Strahlung wird monochromatische Röntgenstrahlung durch einen Filter (z.B. Ni für Cu-Strahlung) erzeugt. Die Probe wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet. Ein Röntgendetektor wird so bewegt, dass er den Winkelbereich von 0 bis $2\theta_{\max}=120^\circ$ abfährt. Konstruktiv verstärkende Interferenz tritt dann auf, wenn ein Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ unter dem Winkel ϑ auf eine Gitterebene mit dem Netzebenenabstand d fällt und damit die Braggsche Gleichung erfüllt, siehe **Formel 24**. Der Faktor n gibt die Ordnung der Interferenz an [226].

Formel 24: Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Dieser Netzebenenabstand hängt von der Kristallstruktur und den Miller-Indizes $\{hkl\}$ ab [227]. An benachbarten Netzebenen kommt es zur konstruktiven Interferenz, wenn diese einen räumlichen Abstand von einer oder mehreren Wellenlängen aufweisen [228]. Als Ergebnis wird ein Diffraktogramm erhalten, in dem peakförmige Intensitäten bei bestimmten Winkeln auftreten [227].

Es wurde das Pulverdiffraktometer D4 Endeavor, Bruker Corp., USA am Forschungszentrum Jülich verwendet. Durch Vergleich bekannter Daten in Datenbanken konnte über eine Software auf die Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung geschlossen werden.

Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde zur Analyse der Ni-Nanoausscheidungen bei den Exsolution-Pulvern verwendet.

Es erreicht im Vergleich zum REM eine höhere Auflösung von 0,1 nm und verwendet ebenfalls primäre Elektronenstrahlen. Diese werden mit bis zu 500 kV beschleunigt. Im Gegensatz zum REM werden die durch eine dünne Probe (Lamelle) gestrahlten Elektronen gemessen, welche bei dem Durchtritt elastisch oder unelastisch gestreut wurden [229]. Durch die hohen Beschleunigungsspannungen kann zusätzlich die Kristallstruktur der Proben bestimmt werden. Wird bei kristallinen Proben die Bragg'sche Interferenzbedingung erfüllt, so wird ein Teil des primären Elektronenstrahles gebeugt und von der Objektivaperaturblende aufgefangen. Aufgrund der kleinen Elektronenwellenlängen treten sehr kleine Beugungswinkel auf [222].

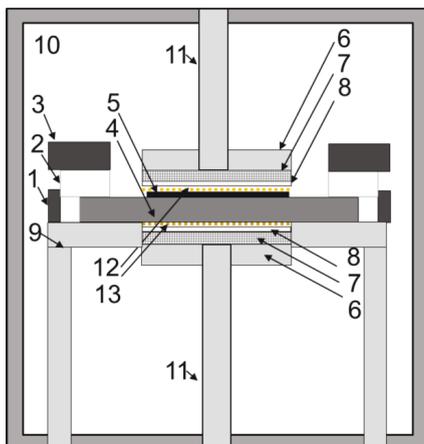
Für TEM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden pulverförmigen Proben in Epoxidharz eingebettet. Am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen wurden Lamellen mit einer Größe von ca. $4 \times 10 \mu\text{m}$ mittels Strata 400s der Firma FEI Company, USA, präpariert. Diese wurden im Rastermodus (Scanning) mittels TEM Tecnai F20 der Firma FEI Company, USA untersucht. Die Bildaufnahme erfolgte über Hellfeld-, Dunkelfeld- und HADDF (high-angle annular dark field)-Detektoren.

Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung von Button-Zellen wurde am Einzelzellteststand bei der Firma Plansee SE durchgeführt.

Button-Zellen mit einem Durchmesser von 29,5 mm und einem Kathodendurchmesser von 9 mm wurden getestet. **Abbildung 33** (adaptiert aus [109]) zeigt den Teststand und die Button-Zellen-Geometrie schematisch. Button-Zellen aus Halbzelle (4) und Kathode (5) wurden auf einem Aluminiumoxidrohr (9) mit einer kommerziell erhältlichen Glasfolie G018-311 (2) unter Verwendung von Abstandshaltern (1) und Beschwerungsringen (3) abgedichtet. Brenngas und Luft wurden über zwei Rohre zugeführt (11). Poröse Zirkoniumoxid-Platten (7) wurden auf beiden Seiten der Elektroden angebracht, um eine homogene Gasverteilung von den Rohren auf die gesamte Fläche der Zelle zu erreichen. Zusätzliche keramische Filze (8) verbesserten den flächigen Kontakt während des Andrückens der Kontaktnetze an

den Elektroden. Die Kraft wurde über Federn auf keramische Stempel (6) übertragen. An der Kathodenseite wurden Gold-Netze und Gold-Drähte (12) und an der Anodenseite Nickel-Netze und Nickel-Drähte (13) zur Kontaktierung verwendet. Zu Beginn des Zelltests wurde die Zelle mit 9 K/min auf 450°C in einem offenen Ofen (10) aufgeheizt und während einer Haltezeit von 0,5 h der Binder ausgebrannt. Während des Aufheizens und Entbinderns wurde Luft an der Kathodenseite und 4%H₂/Ar an der Anodenseite zugeführt. Danach wurde die Zelle weiter mit 2 K/min auf 600°C erhitzt. Bei 600°C wurde die Gaszusammensetzung auf der Anodenseite auf 20% H₂/N₂ geändert und mit 1 K/min weiter auf 850°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde für 3 h gefügt und die LSCF Kathode gesintert. Danach wurde die Zelle bei 800°C für 0,5 h mit reinem trockenem Wasserstoff auf der Anodenseite und Luft auf der Kathodenseite aktiviert. Anschließend erfolgte eine Stabilisierung der Zelle für eine Stunde bei 800°C durch Anlegen einer Stromdichte von 125 mA/cm². Während der elektrochemischen Charakterisierung betragen die Gasflüsse konstant 200 ml/min Luft auf der Kathodenseite und 100 ml/min H₂ auf der Anodenseite. Unter diesen Bedingungen betrug die Brenngasausnutzung bei 0,7 V und 700°C ca. 6%. Durch diese Bedingungen wurde das Risiko einer Gasunterversorgung bei hohen Stromdichten auf ein Minimum reduziert, um unterschiedliche Zelldesigns objektiv vergleichen zu können. I-V-Kennlinien wurden in 50°C-Abständen von 800°C bis 550°C gemessen. Zur Aufzeichnung der Spannungsdaten wurde der Strom um 33 mA/min gesteigert, bis eine Spannung von 0,66 V erreicht wurde. Die Stromdichten der verschiedenen Zellvarianten wurden stets bei einer Zellspannung von 0,7 V verglichen.



Trennung der Gasräume:

- 1 Abstandshalter
- 2 zwei Glaslötlinge
- 3 Beschwerungsringe

MSC:

- 4 Halbzelle
- 5 Kathode

Halterung:

- 6 Keramischer Stempel (Kraft)
- 7 Gasverteilungsstempel
- 8 Keramfilz für Höhenausgleich
- 9 Zellträgerrohr
- 10 Ofen
- 11 Gaszufuhrrohre

Sauerstoff-Seite:

- 12 Gold-Netz mit Gold-Drähten

Brenngas-Seite:

- 13 Nickel-Netz mit Nickel-Drähten

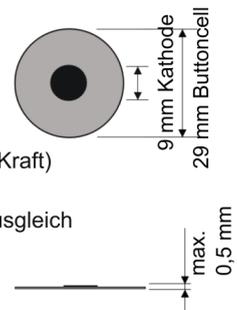


Abbildung 33: Einzelzellteststand für Button-Zellen der Firma Plansee SE mit Schema der Button-Zelle. Adapted and reproduced with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 78, 1, (2017). Copyright 2017, The Electrochemical Society.

Impedanzmessung

Die Impedanz von Anodenschichten wurde gemessen, um Variationen auf Anodenebene zunächst unabhängig von deren Zusammenwirken auf Zellebene zu bewerten.

Die Impedanzmessungen der Anodenschichten wurden in symmetrischer Zellkonfiguration, siehe **Abbildung 34**, an der TU Wien gemessen. Die Kontaktierung erfolgte an beiden Seiten der symmetrischen Zelle über Pt-Plättchen, Pt-Drähte und Nickel-Schaum. Die Kontaktierung und Gaszusammensetzung wurde ausgelegt, um unspezifische Gasdiffusionswiderstände (diese setzten sich unbekanntem Anteil der Kontaktierung und der Probe zusammen) auf ein vernachlässigbares Maß zu reduzieren. Der Nickel-Schaum (Porosität 95%, 1,5-2 mm Dicke) wurde eingesetzt, um den Spalt zwischen Probe und Pt-Plättchen zu überbrücken.

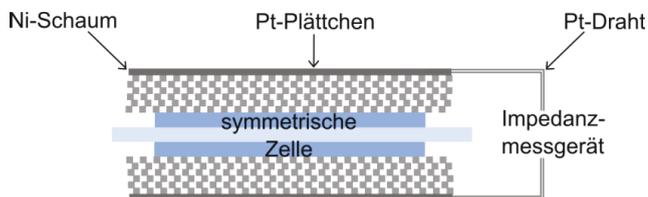


Abbildung 34: Skizze zur Messung der Impedanz von symmetrischen Zellen. Kontaktierung mittels Ni-Schaum, Pt-Plättchen und Pt-Draht, nach [131,132]

Der Impedanz-Teststand bestand aus einer Quarzglaschamber und dem Rohrofen Carbolite Gero der Firma Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Deutschland. Die Probenhalterung und Kontaktierung wurde für die Messung von vier symmetrischen Zellen à $9 \times 9 \text{ mm}^2$ in einem Messdurchgang ausgelegt. Die Probenhalter bestanden aus Quarzglas. Die Messungen wurden über Vierpunktmethode mit dem Gerät PSM 1753 und der Messschnittstelle IAI der Firma Newton's Fourth Ltd., Großbritannien durchgeführt. Die Impedanzen wurden von 100000-0,1 Hz mit 20 mV in einem Temperaturbereich von 590°C bis 810°C in vier Messzyklen gemessen, **Abbildung 34 (a.)**. Die Werte des dritten und vierten Messzyklus nach der Stabilisierung der Anode wurden zur Auswertung herangezogen.

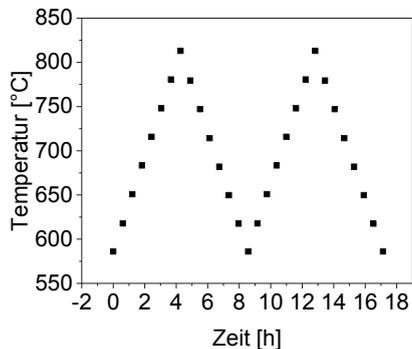


Abbildung 35: Messzyklen Impedanzmessung. Der dritte und vierte Messzyklus wurde zur Auswertung herangezogen

Die Gasatmosphäre wurde auf einen Gesamtdruck von 70 mbar (25-30 mbar H₂O und 40-45 mbar H₂) durch kontinuierliches Abpumpen gering gehalten. Der H₂O-Anteil ergab sich über die Befeuchtung des H₂ bei Raumtemperatur. Die Gaszufuhr betrug 20 sccm. Vor der Messung wurde die Kammer bei 1000°C für 12 h ausgeheizt, um Verunreinigungen zu entfernen.

Die Auswertung erfolgte durch Parametrisierung der C-Ni/GDC-Anodenstruktur in ein Ersatzschaltbild. Aus den Widerständen des Ersatzschaltbildes wurden der effektive Ionenwiderstand, der volumetrische Reaktionswiderstand, die chemische Kapazität und der Grenzflächenwiderstand berechnet. Die Widerstände und Kapazitäten der symmetrischen Zelle wurden auf eine Elektrode und deren Fläche normiert. Die Mikrostruktur der Anode muss zur Auswertung über das Ersatzschaltbild bestimmte Anforderungen erfüllen, siehe **Abbildung 36**. Große Partikel bei gleichzeitig geringer Schichtdicke (linke Abbildung) führen zu einer Kontinuumsproblematik. Die Schicht besteht in diesem Fall nur aus wenigen „Partikelreihen“. Zu hohe Schichtdicken sind ebenfalls nicht geeignet. Es besteht die Gefahr einer Überparametrisierung. Dies bedeutet eine Überanpassung des Auswertemodells an die Messdaten [230]. Daher werden nicht nur die Varianz des Prozesses, sondern auch zufällige Schwankungen erfasst. Die Generalisierbarkeit und damit die Übertragbarkeit des Entwicklungsmodells auf Datensätze sinken.

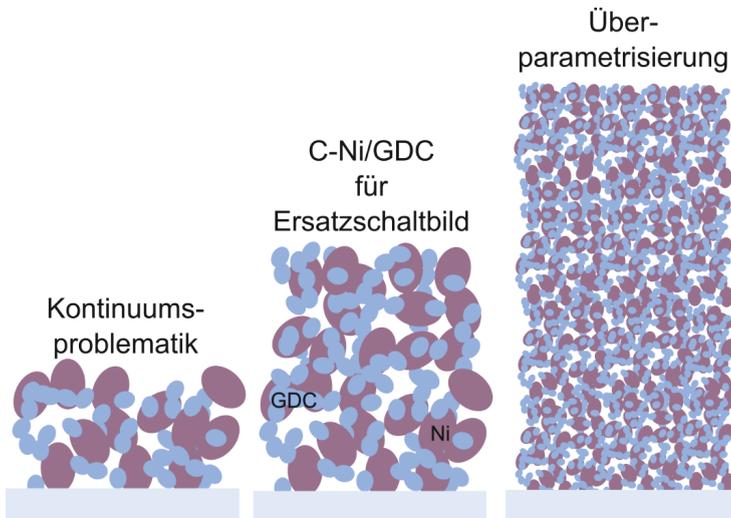


Abbildung 36: Mikrostruktur der C-Ni/GDC-Schicht zur Erstellung des Ersatzschaltbildes

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte über das Ersatzschaltbild in **Abbildung 37 (a.)**, sofern aus der Mikrostruktur keine Kontinuumsproblematik oder Überparametrisierung zu erwarten war. Hierfür wurden zwei Impedanzspektren pro Zelle bei 780°C über das Programm ZView unter Berücksichtigung der gemessenen Schichtdicken gefittet. Es wurde der Mittelwert von drei Zellen berechnet.

Eine allgemeine Bestimmung des Anodenwiderstands und damit des ASR der Anode erfolgte durch Bestimmung des x-Achsenabschnittes in **Abbildung 37 (b.)**. In **Abbildung 8** wurde bereits ein exemplarischer Fit dargestellt.

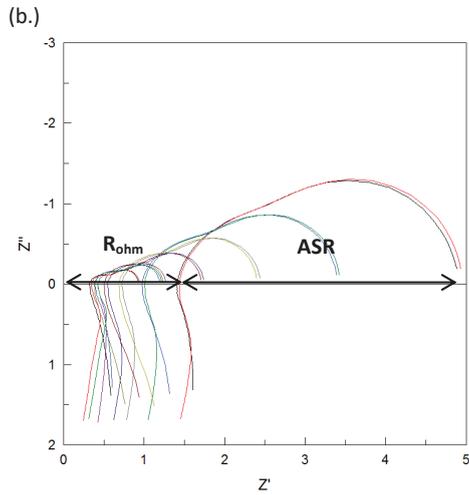
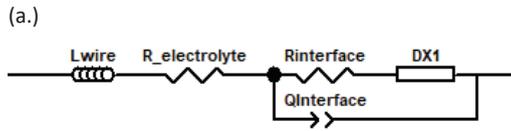


Abbildung 37: (a.) Hilfs-Schaltkreis zum Fitten der Impedanzdaten (L_{wire} : Induktivität durch den Testaufbau, $R_{\text{electrolyte}}$: Elektrolytwiderstand, $R_{\text{interface}}$: Grenzflächenwiderstand, $Q_{\text{interface}}$: Grenzflächenkapazität, $DX1$: distributed element, mathematische Beschreibung der Impedanzbeiträge), (b.) Exemplarisches Impedanzspektrum zur Bestimmung des ASR der Anode

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Ausgangspulver

Die in 4.1.2 beschriebenen Anodenpulver wurden hinsichtlich Pulvermorphologie mittels REM analysiert, sowie deren Partikelgröße, spezifischer Oberfläche und Glühverlust bestimmt.

Abbildung 38 zeigt die Pulvermorphologie der Ausgangspulver der verwendeten Anodenpasten. Es wurden die Pulver nach der Ultraschallbehandlung dargestellt. Ausnahme bildet C-GDC, da das Pulver aus Sprühgranulaten besteht, die durch die Ultraschallbehandlung aufgebrochen wurden. Die Vergrößerungen unterscheiden sich zwischen den Abbildungen, daher wurde der Maßstab jeweils in den Einzelaufnahmen angegeben. A/B-8YSZ-Pulver in **Abbildung 38 (a.)** besteht aus unregelmäßig geformten Partikeln im Bereich von meist 0,5 bis 2 μm . Die Partikel des B-GDC-Pulvers in **Abbildung 38 (b.)** bestehen aus harten Agglomeraten, aufgebaut aus feinen Primärpartikeln, mit Partikelgrößen im Bereich von 0,5 bis 2 μm . Die C-GDC-Pulver in **Abbildung 38 (c.)** bestanden vor der Ultraschallbehandlung aus Granulaten von etwa 5 bis 30 μm , die durch die Ultraschallbehandlung in sehr feine Partikel mit Partikelgrößen im Bereich von 100 bis 400 nm aufgebrochen wurden, siehe **Abbildung 38 (d.)**. A-Ni-Pulver in **Abbildung 38 (e.)** wies Partikelgrößen von 2 bis 20 μm auf. Große Agglomerate von 20 μm können die Homogenität der Schichtdicke der A-Anodenschicht beeinträchtigen. Aus der Vergrößerung des A-Ni-Pulvers in **Abbildung 38 (e.)** ist zu sehen, dass die Ni-Partikel aus teils würfelförmigen und teils unregelmäßig geformten, harten Agglomeraten bestehen, die durch die Ultraschallbehandlung nicht aufgebrochen wurden. Ein würfelförmiges Agglomerat in **Abbildung 38 (f.)** mit einer Größe von 10 μm besteht aus feinen Primärpartikeln. Die B/C-Ni-Partikel in **Abbildung 38 (g.)** sind kugelförmig und bilden teilweise Agglomerate von einigen μm . Die Pulvermorphologie soll zur Plausibilitätsprüfung mit den Ergebnissen der Partikelgrößenanalyse verglichen werden.

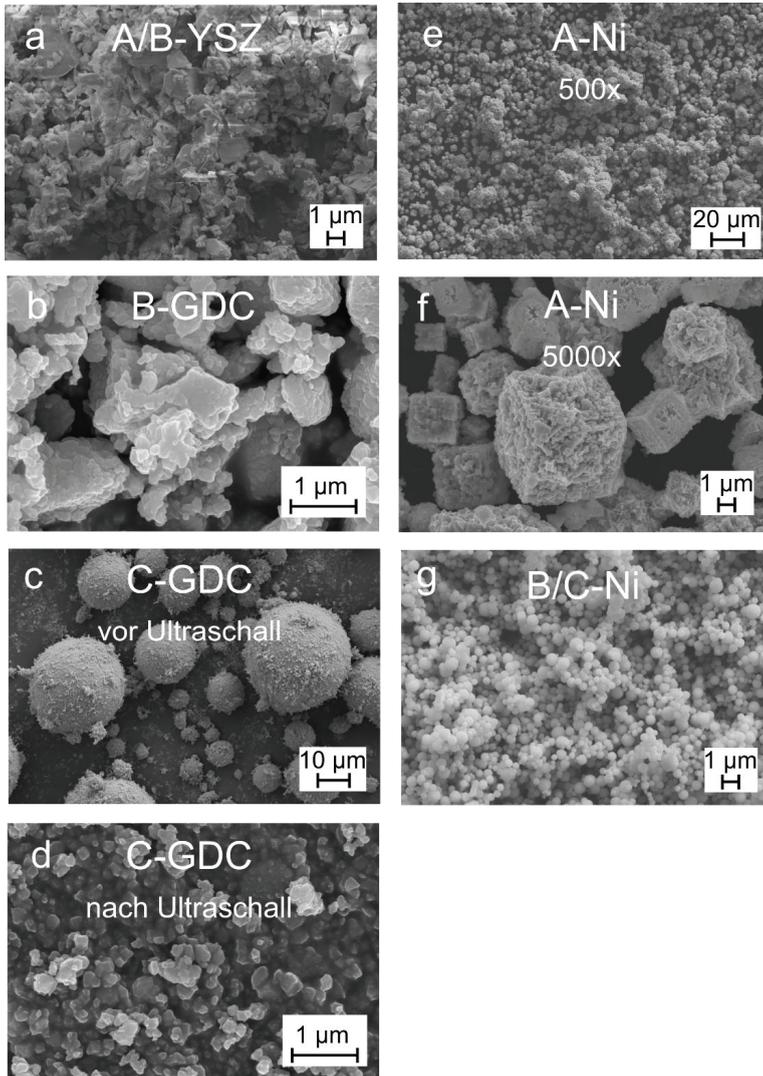


Abbildung 38: Morphologie der Ausgangspulver a.) 13 Gew.-% Y_2O_3/ZrO_2 Pulver (IMERYS), b.) GDC10 Pulver EA35 12.2 (Treibacher Industrie AG), c.) GDC10 Pulver EA35 12.1 (Treibacher Industrie AG) vor Ultraschallbehandlung, d.) GDC10 Pulver EA35 12.1 nach Ultraschallbehandlung, e.) T123TM Nickelpulver (CDN) 500x Vergrößerung, f.) T123TM Nickelpulver (CDN) 5000x Vergrößerung, g.) Nickelpulver Grade 0,4 µm (Toho NF41)

Die Partikelgrößen der Anodenpulver wurden mittels Partikelgrößenmessung bestimmt, da sie für den Aufbau der gradierten Anode exakt abgestimmt sein müssen. Bei der Partikelgrößenmessung wurden sowohl Partikel, als auch Agglomerate erfasst. Deren Unterscheidung kann über REM-Aufnahmen erfolgen. Die Partikelgrößenmessungen wurden ohne und mit vorheriger Ultraschallbehandlung

gemessen, um Sprühgranulate und Agglomerate aufzubrechen [231] ebenfalls ein Indiz für das Auftreten von Agglomeraten zu liefern. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 15** in Form der d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte dargestellt, unter deren Größe sich 10%, 50% und 90% der Partikel und Agglomeratgrößen befinden. Zusätzlich wurden die häufigsten Partikel/Agglomeratgrößen, entnommen aus **Abbildung 39**, dargestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse der Größenanalyse der Partikel/Agglomerate der Anodenpulver

Partikel/Agglomeratgröße	A-YSZ, B-YSZ	B-GDC	C-GDC	A-Ni	B-Ni, C-Ni
d_{10} [μm]	0,60	0,87	7,82	5,25	0,82
d_{50} [μm]	1,34	1,89	24,3	12,75	1,23
d_{90} [μm]	3,25	3,12	43,1	36,14	2,17
Häufigste [μm]	1,38	2,31	Max.1: 1,2 Max.2: 31,1	9,25	1,16
d_{10} [μm] nach US-Behandlung	0,52	0,79	0,16	5,70	0,89
d_{50} [μm] nach US-Behandlung	1,05	1,72	0,28	15,78	1,42
d_{90} [μm] nach US-Behandlung	2,73	3,05	0,40	43,20	2,25
Häufigste [μm] nach US-Behandlung	0,97	2,31	0,34	22,00	1,64

US ... Ultraschall, Max. ... Maximum der Partikelgrößenverteilung

Mit Ausnahme von C-GDC unterschieden sich die Ergebnisse der Größenanalyse vor und nach der Ultraschallbehandlung nur geringfügig. Es lagen harte Agglomerate vor, bestehend aus kleinen Primärpartikeln, die durch die Ultraschallbehandlung nicht aufgebrochen werden konnten. Die Größen der Partikel und Agglomerate des A/B-YSZ und B-GDC-Pulvers liegen im Bereich von $d_{50}=1-2 \mu\text{m}$. Aus den REM-Aufnahmen in **Abbildung 38 (a.), (b.)**, konnte die Plausibilität der Ergebnisse bestätigt werden. Im Fall von C-GDC lag das Ausgangspulver granuliert vor. Die Granulate mit einem d_{50} von $24 \mu\text{m}$ wurden durch die Ultraschallbehandlung zu den Primärpartikeln mit einem d_{50} von $0,28 \mu\text{m}$ aufgebrochen. Die Pulvergrößen nahmen damit von der B-Schicht zur C-Schicht um etwa das Fünffache ab. Die Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen der REM-Aufnahmen in **Abbildung 38 (c.) und (d.)**. Bei der Pastenherstellung werden die Agglomerate ebenfalls durch den Mahlprozess aufgebrochen.

Die Größe der Nickel-Agglomerate nimmt ebenfalls von der A-Schicht mit d_{50} von ca. $16 \mu\text{m}$ auf die Größe der Nickel-Partikel der B/C-Schicht um etwa das Zehnfache ab. Die Partikel/Agglomeratgrößenverteilung in **Abbildung 39 (b.)** war im Vergleich zu den anderen Anodenpulvern deutlich breiter. In den REM-Aufnahmen in **Abbildung 38 (e.), (f.) und (g.)** wurden in Übereinstimmung Nickel-Partikel/Agglomeratgrößen in einem breiten Bereich von $2-20 \mu\text{m}$ erfasst.

Die Nickel-Pulver und GDC-Pulver sind aufgrund der abnehmenden Partikel/Agglomeratgröße der A- B- und C-Pulver geeignet, Anodenpasten mit abnehmender Partikelgröße herzustellen, um eine Verringerung der Porengrößen vom metallischen Substrat bis zum Elektrolyten zu erreichen.

Die Nickel-Partikel/Agglomeratgrößen innerhalb der C-Schicht sind mit 1,4 μm etwa fünffach so groß wie die GDC-Partikel/Agglomerate der gleichen Schicht. Die relativ große Nickel-Pulvergröße wurde gewählt, da kleinere Nickel-Partikelgrößen zu stärkerer Vergrößerung neigen [149,176]. Grund für die Vergrößerung ist die Minimierung der Oberflächenenergie [179].

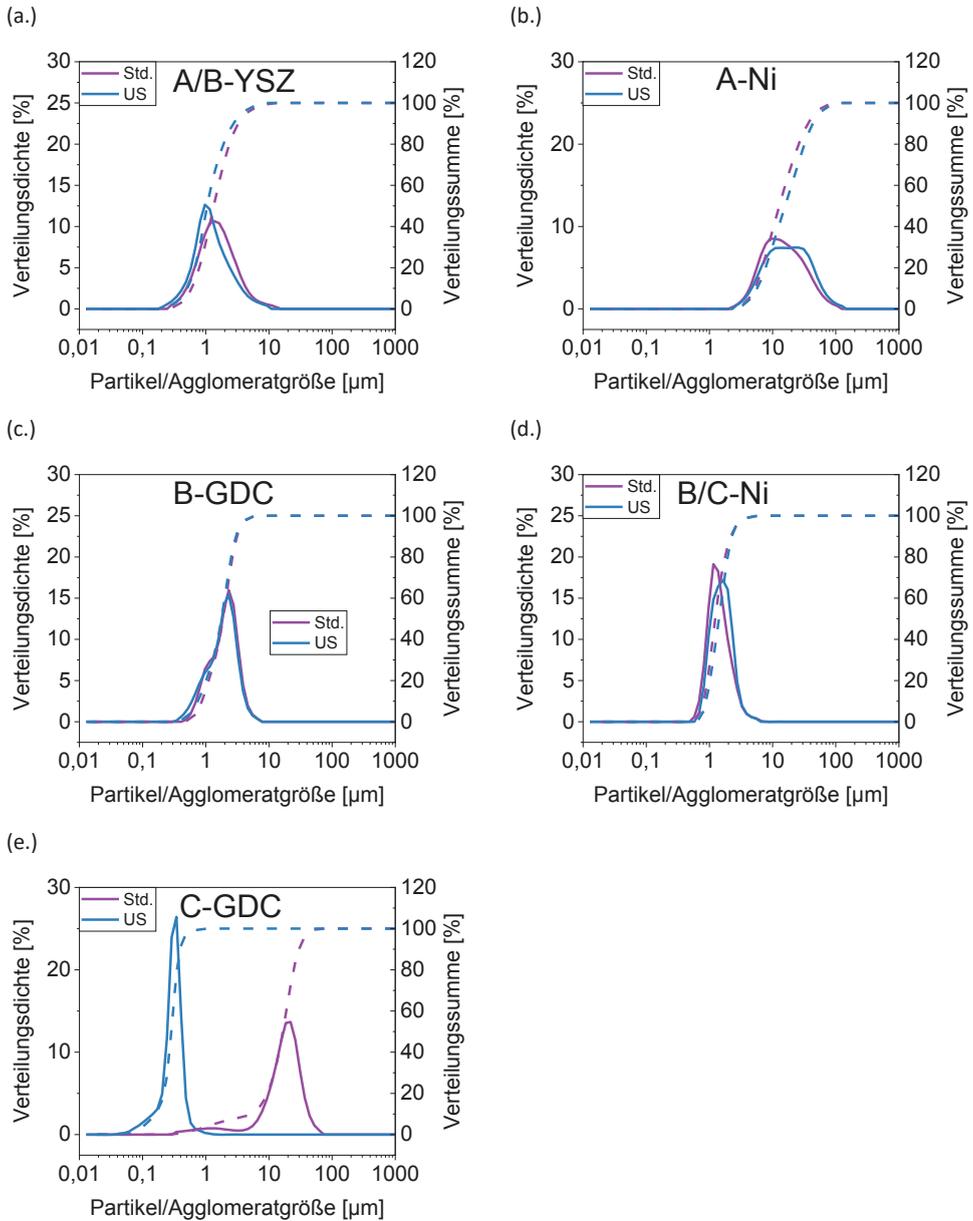


Abbildung 39: Partikel/Agglomeratgrößenverteilungen der Anodenpulver in Standard-Messung (Std.) und Messung nach Ultraschallbehandlung (US)

Der Glühverlust der Ausgangspulver wurde bestimmt, um Verluste bei der Sinterung abschätzen zu können, siehe **Tabelle 16**. Er betrug unter den Sinterparametern der Anodenfunktionsschicht (1100°C, 3 h, H₂) etwa 0,2 bis 0,6%. Diese geringen Verluste können vermutlich auf die Desorption von Sauerstoff oder Wasser zurückgeführt werden. Verluste in höherem Ausmaß wären kritisch, da sie auf organische Verunreinigungen oder Instabilität der Pulver zurückgeführt werden könnten und die Anodenschichtzusammensetzungen oder Anodenschichteigenschaften nachteilig verändern könnten. Die Messwerte betragen zwischen 100 und 140% der Werte der Hersteller (sofern Angaben in **Tabelle 5** vorhanden) und deuten darauf hin, dass die Pulver während der Lagerung nicht beeinträchtigt wurden.

Tabelle 16: Glühverlust der Anodenpulver

	A-YSZ, B-YSZ	B-GDC	C-GDC	A-Ni	B-Ni, C-Ni
Glühverlust in %	0,18	0,16	0,59	0,24	0,58

In dem Schichtverbund der MSC konnte die spezifische Oberfläche der einzelnen Schichten mittels BET-Methode nicht bestimmt werden, weshalb die Ausgangspulver zur Abschätzung der Oberfläche in den gesinterten Schichten untersucht wurden.

Die Pulver A/B-YSZ und B/C-Ni wiesen geringe spezifische Oberflächen von 1,5 bis 3,7 m²/g. Die geringe spezifische Oberfläche des A-Nickelpulvers passte zu den hohen Partikel/Agglomeratgrößen der Partikelgrößenanalyse. Da Ni/YSZ nur 3PG-aktiv ist, sind die A- und B-Ni/YSZ-Zwischenschichten vermutlich nicht nennenswert an dem elektrochemischen Umsatz beteiligt und die geringen spezifischen Oberflächen nicht nachteilig.

Die spezifische Oberfläche des B-GDC-Pulvers war mit etwa 2 m²/g deutlich geringer im Vergleich zur spezifischen Oberfläche des C-GDC-Pulvers mit 8,1 m²/g. Die geringere spezifische Oberfläche von B-GDC im Vergleich zu C-GDC bewirkt eine Erhöhung des volumetrischen Reaktionswiderstands und eine Erhöhung der elektrochemisch aktiven Schichtdicke [163], siehe Anode in **Kapitel 3.6**. Eine optimale spezifische Oberfläche kann nicht definiert werden, da der Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Schichtdicke ausschlaggebend für die elektrochemische Leistung ist. Mit Erhöhen der spezifischen Oberfläche muss die Dicke der Anode verringert werden muss, um Widerstände durch Gasdiffusion zu vermeiden [169].

Die spezifische Oberfläche des Nickelpulvers innerhalb der C-Ni/GDC-Schicht war mit 1,5 m²/g relativ gering im Vergleich zu der spezifischen Oberfläche des GDC-Pulvers der gleichen Schicht mit 8,1 m²/g. Da GDC einen Anteil von 40 Gew.-% der Anode und zugleich eine deutlich höhere spezifische Oberfläche

besitzt, sowie 2PG-aktiv ist, kann ein hoher Anteil des elektrochemischen Umsatzes dem GDC zugeschrieben werden und Nickel vermehrt die Rolle als Stromsammler zugeschrieben werden.

In der Literatur wurden von Somalu *et al.* [210] spezifischen Oberflächen von NiO mit $3,1 \text{ m}^2/\text{g}$ und ScSZ mit $11,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt. Die Dicken der NiO/ScSZ-Anoden wurden nicht angegeben. Von Kikuta *et al.* [232] wurde eine ähnliche spezifische Oberfläche von GDC für SOFCs mit $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt, die Dicke der Ni/GDC-Anode war jedoch relativ hoch und betrug $100 \text{ }\mu\text{m}$. In der Literatur wurden damit vergleichsweise ähnliche spezifische Oberflächen zu den Ni und GDC-Pulvern dieser Arbeit angegeben.

Die spezifischen Oberflächen betrug 87 bis 91% der Angaben der Hersteller (wenn vorhanden) und unterschritt die Angaben damit konstant um etwa 10%. Dies kann auf unterschiedliche Analysengeräte zurückgeführt werden.

Tabelle 17: Spezifische Oberfläche (BET) der Anodenpulver

	A-YSZ, B-YSZ	B-GDC	C-GDC	A-Ni	B-Ni, C-Ni
Spezifische Oberfläche in m^2/g	3,7	2,0	8,1	0,41	1,5

5.2 Charakterisierung der Pasten

Viskosität

Die Viskositäten der Siebdruckpasten wurden bestimmt, um einen Zusammenhang aus Viskosität und Verarbeitbarkeit der Paste herstellen zu können und diese für zukünftige Pastenherstellung bzw. Reproduktion zu nutzen.

Die Viskosität der B- und C-Ni/GDC-Pasten wurden mit zunehmender und abnehmender Scherrate bestimmt, um den Einfluss auf das Scherverhalten zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 40** dargestellt. Die Scherrate nimmt beim Siebdruck vom Beginn des Rakelvorgangs bis zum Streifen des Rakels über die Druckfläche typischer Weise auf etwa 100 bis maximal 1000 $1/\text{s}$ [209,233] zu und anschließend wieder ab. Die Pasten wurden nachfolgend bei Siebdruck typischen Scherraten von 100 $1/\text{s}$ verglichen.

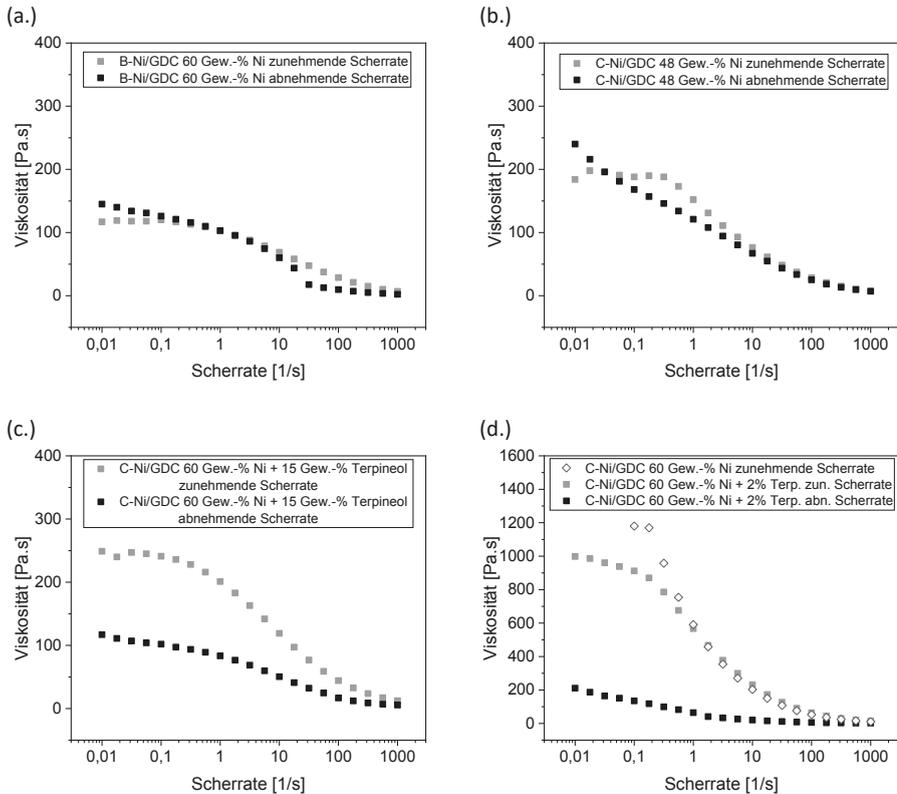


Abbildung 40: Viskosität der hergestellten Ni/GDC-Pasten mit zunehmender (zun.) und abnehmender (abn.) Scherrate, sowie veränderlichen Anteilen Terpeneol (Terp.) in Gew.-%. (a.) B-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni, (b.) C-Ni/GDC 48 Gew.-% Ni, (c.) C-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni + 15 Gew.-% Terpeneol, (d.) C-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni; 0 bzw. +2 Gew.-% Terpeneol

Abbildung 40 (a.) B-Ni/GDC-Paste 60:40 Gew.-%:

Die Viskosität der B-Ni/GDC-Paste bei 100 1/s betrug 29 Pa.s. Im Vergleich dazu gaben Somalu *et al.* [210] an, dass NiO/ScSZ-Anodenpasten mit Viskositäten von 14 bis 45 Pa.s für den Siebdruck geeignet waren. Die Viskosität der B-Paste lag damit etwa in der Mitte dieses Bereichs. Typisch für Siebdruckpasten nahm die Viskosität mit zunehmender Scherung ab, um bei den hohen Scherraten beim Druck gute Fließeigenschaften zu erreichen. Dies kann durch reversible Ausrichtung von Bindermolekülen erklärt werden. Bei zunehmender Scherrate nahm die Viskosität zeitlich verzögert wieder zu und betrug 10 Pa.s bei 100 1/s. Das thixotrope Verhalten ist vorteilhaft, um bei unterschiedlichen Scherraten gleichmäßig hohe Fließeigenschaften aufrecht zu erhalten [209].

Abbildung 40 (b.) C-Ni/GDC-Paste 48:52 Gew.-%:

Die C-Ni/GDC-Paste mit 48 Gew.-% Ni zeigte eine ähnliche Viskosität bei zunehmender Scherrate von 100 1/s von 28 Pa.s zur B-Ni/GDC-Paste. Aufgrund der geringen C-Partikelgröße wäre eine deutlich höhere Viskosität erwartet worden. Grund für die Erwartung ist die höhere adsorbierte Lösungsmittelmenge an der größeren Oberfläche der kleineren Partikel, wodurch weniger Lösungsmittel als Strömungsmedium vorhanden sein sollte. Die Ursache für die dennoch geringe Viskosität ist zwar nicht geklärt, stellt für den Siebdruck allerdings kein Problem dar. Bei zunehmender Scherrate betrug die Viskosität 25 Pa.s bei 100 1/s. Durch die geänderte Zusammensetzung zeigte die Paste kaum thixotropes Verhalten. Die Viskosität lag vermutlich trotzdem bei dem Druckvorgang in einem ausreichend niedrigen Bereich.

Abbildung 40 (c.) C-Ni/GDC-Paste 60:40 Gew.-% verdünnt mit 15 Gew.-% Terpeneol:

Die C-Ni/GDC-Paste wurde in der Serie C mit 15% Terpeneol verdünnt, um zu große Poren der B-Ni/YSZ-Schicht dieser Serie (verursacht durch Poren des Substrats) aufzufüllen. Die Viskosität der C-Ni/GDC-Paste mit 60 Gew.-% Nickel und zusätzlicher Verdünnung mit 15% Terpeneol war mit 44 Pa.s bei 100 1/s etwas höher als die B-Ni/GDC-Paste und damit im oberen von Somalu *et al.* [210] empfohlenen Bereich. Hier wirkten sich die geringere C-GDC-Partikelgröße und die höhere spezifische Oberfläche bei gleicher Pastenzusammensetzung aus. Die Paste wies eine sehr hohe Viskosität bei geringen Scherraten auf. Durch Ausrichten der Bindermoleküle nahm die Viskosität jedoch bei zunehmender Scherrate stark ab und konnte auch bei abnehmender Scherrate auf niedrigem Niveau gehalten werden (17 Pa.s bei 100 1/s). Die Paste zeigt damit strukturviskoses und thixotropes Verhalten und sowohl gute Fließigenschaften, als auch konstante Fließigenschaften bei unterschiedlichen Scherraten während des Druckvorgangs.

Abbildung 40 (d.) C-Ni/GDC-Paste 60:40 Gew.-% + 2 Gew.-% Terpeneol:

Die C-Ni/GDC-Paste mit 60 Gew.-% Ni+2 Gew.-% Terpeneol wurde 1,5 Jahre für die Zellherstellung verwendet. Die Viskositätsmessung wurde direkt nach der Pastenherstellung gemessen, jedoch nur mit aufsteigender Scherrate ab einer Scherrate von 0,1 1/s. Nach nach 1,5 Jahren Verwendung (Lagerung im geschlossenen Gebinde bei Raumtemperatur) wurde die Viskositätsmessung analog zu den Messparametern der weiteren Pasten wiederholt. Die Viskosität betrug direkt nach der Pastenherstellung 53 Pa.s und bei der Messung nach 1,5 Jahren 64 Pa.s bei 100 1/s und überschritt damit den von Somalu *et al.* [210] empfohlenen Bereich. Dies zeigte sich auch an der aufwändigen Handhabung der Paste, da diese nach dem Druckvorgang häufig am Rakel haftete und abgestreift bzw. neue Paste

aufgetragen werden musste. Während der Verwendungszeit erschien die Paste zunehmend dickflüssiger und wurde daher (analog zur üblichen Handhabung der Standardpasten bei Plansee SE) mit 2% Terpeneol verdünnt. Wie aus den Viskositätswerten in **Abbildung 40 (d.)** ersichtlich ist, verbesserte diese Verdünnung die Handhabung. Durch die Ausrichtung der Bindermoleküle mit zunehmender Scherung zeigte die Paste ebenfalls stark strukturviskoses und thixotropes Verhalten.

Für die Verarbeitbarkeit der hergestellten Ni/GDC-Pasten erwiesen sich Viskositäten von 25 Pa.s bis 44 Pa.s bei Scherraten von 100 1/s als geeignet und können daher als Richtwert für zukünftige Pastenherstellungen herangezogen werden. Mit höheren Viskositäten wurde der Druckvorgang bereits deutlich erschwert. Durch Erhöhung des Terpeneolgehalts, Reduzieren des Bindergehalt oder der Binderart (Binderviskosität) oder Reduktion des Feststoffgehalts kann die Viskosität zukünftig auf den empfohlenen Bereich eingestellt werden.

Von Somalu *et al.* [234] wurde eine Anodenpaste aus NiO/ScSZ hergestellt. Mit 3 Gew.-% Ethylcellulose-Binderlösung (7 mPa.s), Lösungsmittel Terpeneol und 27% Feststoffgehalt lieferte die Paste eine Viskosität von 55 Pa.s. Die Ni/GDC-Paste mit 60 Gew.-% Nickel lieferte eine Vergleichbare Viskosität mit etwa 60 Pa.s bei 100 1/s. Die Ni/GDC-Paste unterschied sich hauptsächlich durch den metallischen Pulveranteil, die höhere Binder-Viskosität (3,4 Gew.-% Ethylcellulose-Binder, 46 mPa.s) und den höheren Feststoffgehalt (55%) von der NiO/ScSZ-Paste.

Partikelgrößen

Die Partikelgrößen der Anodenpasten wurden geprüft, um den Einfluss der Mahlschritte und Walzschritte auf die Partikel/Agglomeratgröße zu prüfen und die Pulvergrößen in den Pasten vor dem Siebdruck zu erfassen.

Es wurden die Werte der Standard-Messung der Pasten verglichen. Sprühagglomerate wurden hier durch den Mahlprozess bei der Verarbeitung der Pulver zur Paste bereits aufgebrochen. Die Partikel/Agglomeratgrößenverteilungen sind in **Abbildung 41** dargestellt und die Kennwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} , sowie die häufigsten Partikel/Agglomeratgrößen (Maxima der Verteilung) in **Tabelle 18** zusammengefasst. Mit Ausnahme der Ni/GDC-Paste mit 48 Gew.-% Nickel (Messgerät Firma Retsch) wurden alle Messungen an demselben Messgerät (Firma Microtrac) durchgeführt.

Die Pasten bestehen aus zwei Pulvern, Nickel und GDC. Daher sind aus der Partikel/Agglomeratgrößenverteilung zwei Maxima zu erwarten, die auf die häufigste

Partikel/Agglomeratgröße des Ni- und des GDC-Pulvers zurückzuführen sind. Die d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte dienen hier der Übersicht, da sie sowohl Ni- als auch GDC-Pulver beinhalten.

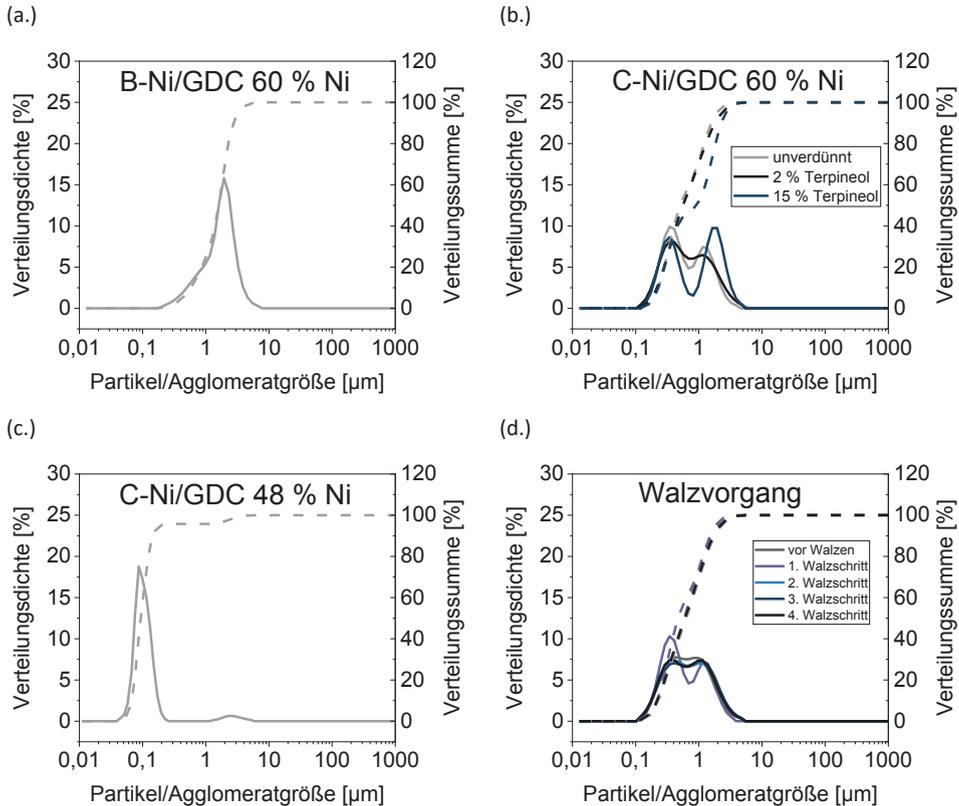


Abbildung 41: Partikelgrößenverteilung Anodenpasten (a.) B-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni, (b.) C-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni unverdünnt / verdünnt mit 2 Gew.-% Terpeneol / verdünnt mit 15 Gew.-% Terpeneol, (c.) C-Ni/GDC 48 Gew.-% Ni

Tabelle 18: Ergebnisse der Größenanalyse der Partikel/Agglomerate der Ni/GDC-Pasten

Partikel/ Agglomeratgrößen	B-Ni/GDC ¹	C-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni + 2% Terpeneol ¹	C-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni + 15% Terpeneol ¹	C-Ni/GDC 48 Gew.-% Ni ²
d_{10} [µm]	0,6	0,2	0,2	0,1
d_{50} [µm]	1,6	0,5	0,9	0,1
d_{90} [µm]	2,7	1,6	2,3	0,1
Häufigste Partikelgröße(n) [µm]	Max.: 2,0	Max.1: 0,3 Max.2: 1,2	Max.1: 0,3 Max.2: 1,6	Max.1: 0,1 Max.2: 2,6

¹... Messung Plansee, ²... Messung Forschungszentrum Jülich

In der B-Ni/GDC-Paste in **Abbildung 41 (a.)** überlagern sich die Partikel/Agglomeratgrößen von Ni und GDC bei Maxima um 2 μm . Dies deckte sich mit den Erwartungen, da das B-/C-Nickel-Ausgangspulver nach der Ultraschallbehandlung ein Maximum bei 1,6 μm und B-GDC bei 2,3 μm aufwies. Somit wurden nach dem Mahl- und Walzvorgang bei der Pastenherstellung ähnliche Pulvergrößen wie von den Ausgangspulvern nach der Ultraschallbehandlung erhalten. Daraus kann auf eine erfolgreiche Pastenaufbereitung durch die Mahl- und Walzvorgänge, sowie eine ausreichende Stabilisierung mittels Dispergierhilfsmittel geschlossen werden.

In den Partikel/Agglomeratgrößen der C-Ni/GDC-Pasten in **Abbildung 41 (b.)** waren wie erwartet zwei deutliche Maxima erkennbar, die auf die unterschiedlichen Ausgangspulvergrößen von Ni und GDC zurückgeführt werden können. Aus der Größenanalyse der Ausgangspulver (**Kapitel 5.1**) ist bekannt, dass GDC eine kleinere Pulvergröße besitzt als Nickel. Daher kann aus der Größenverteilung der C-Ni/GDC-Pasten das kleinere Maximum GDC und das größere Maximum Nickel zugeordnet werden. Die am häufigsten auftretende Partikelgröße von GDC der Paste stimmt mit 0,3 μm mit der häufigsten Partikelgröße des GDC-Ausgangspulvers überein. Dies ist ebenfalls ein Indiz für eine erfolgreiche Pastenaufbereitung.

In den B-Ni/YSZ, B-Ni/GDC und C-Ni/GDC-Pasten wurde das gleiche Nickel-Ausgangspulver mit einer häufigsten Partikel/Agglomeratgröße von 1,6 μm eingesetzt. Dennoch streuten die häufigsten Nickel-Partikel/Agglomeratgrößen dieser Pasten zwischen 12 und 2,0 μm , siehe **Tabelle 18**. Dies ist vermutlich auf Unterschiede in der Zahl der Agglomerate zurückzuführen, sowie ein Absinken der (nicht durch das Dispergierhilfsmittel stabilisierten) Nickel-Pulver in der Messlösung während der Messung. Das Nickel-Pulver wurde aufgrund dessen Duktilität [235] vor der Pastenherstellung nicht gemahlen. Die Walzschriffe im Zuge der Pastenherstellung konnten vereinzelt, dunkel erscheinende Nickel-Agglomerate aufbrechen. Aus den Partikelgrößen konnte jedoch kein eindeutiger Einfluss des Mahlens erkannt werden, siehe **Tabelle 19**.

Tabelle 19: Einfluss des Walzvorgangs auf die Partikelgrößenverteilung

Partikel/ Agglomeratgröße	Vor Walzen	1. Walzschrift	2. Walzschrift	3. Walzschrift	4. Walzschrift
d_{10} [μm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
d_{50} [μm]	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6
d_{90} [μm]	1,6	1,5	1,7	1,7	1,6
Häufigste Partikelgrößen [μm]	Max.1: 0,4 Max.2: 0,8	Max.1: 0,3 Max.2: 1,4	Max.1: 0,4 Max.2: 1,0	Max.1: 0,4 Max.2: 1,2	Max.1: 0,4 Max.2: 1,0

Die Partikel/Agglomeratgrößen der Paste mit 48% Gew.-Ni **Abbildung 41 (c.)** zeigt geringere Maxima für GDC und höhere für Nickel. Grund dürfte hier die Verwendung eines unterschiedlichen Mess- bzw. Auswertesystems (Firma Retsch) sein. Die Auswertung erfolgte in diesem Fall über Mie-Berechnung unter Verwendung eines einzelnen Brechungsindex für Nickel und GDC. Hingegen wurden die weiteren Pulver mittels Microtrac-Messgerät ermittelt und mit einer Software berechnet wurde, die Mie- und Fraunhoferberechnung kombiniert, sowie den Brechungsindex von Nickel, GDC und dem Lösungsmittels berücksichtigt. Trotz der Unterschiede der Messverfahren kann durch Abgleich mit den REM-Ergebnissen die häufigste GDC-Partikelgröße zwischen 0,1 und 0,3 μm und die häufigste Ni-Partikelgröße mit 1 bis 3 μm abgeschätzt werden.

Die Messwerte sind generell mit Fehlern behaftet, da die Anodenpulver aufgrund der hohen Dichte dazu tendieren, sich abzusetzen. Entsprechend können aus der Höhe der Maxima der Verteilungsdichte keine Schlüsse auf die Pastenzusammensetzungen gezogen werden.

5.3 Schichtentwicklung mittels Versuchen an symmetrischen Zellen

Der Einfluss der Schichtdicke, des Nickel-Gehalts, der Sinterparameter und Partikelgrößen auf die Anodenmikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften wurde mittels Versuchen an symmetrischen Zellen geprüft.

GDC-Filmbildung

In **Abbildung 42** sind die drei Phasen der Ni/GDC-Anode im gesinterten Zustand im Querschliff erkennbar. Die GDC-Phase erscheint weiß, die Nickel-Phase grau und die Poren schwarz aufgrund der mittleren Ordnungszahl der Phasen bei der REM-Untersuchung.

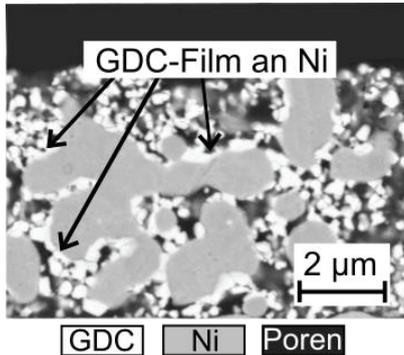


Abbildung 42: GDC-Benetzung an der Nickel-Oberfläche nach dem Sintern (C-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni, 1100°C, 3 h, H₂)

Bei allen Zellen wurden Stellen beobachtet, an denen die GDC-Phase auf der Oberfläche der Ni-Partikel anhaftet und einen in einigen Bereichen durchgehenden Film bildet. Dieser Benetzungseffekt ist aus der Literatur bekannt [236–239]. Von Kubota *et al.* [238] wurde der Effekt über eine starke Ceroxid-Migration auf Nickel unter reduzierenden Bedingungen erklärt. Von Matsui *et al.* [237] wurde der Effekt positiv hinsichtlich eines geringen Anodenpolarisationswiderstands bewertet. Erklärt wurde dies über den verbesserten Kontakt zwischen Nickel und GDC und einen Anstieg der aktiven 3PG. Die Filmbildung wurde in dieser Arbeit durch wiederholte Redoxzyklen erreicht. Trotz Vergrößerung insbesondere der Nickel-Phase sank der Polarisationswiderstand nach fünf Redoxzyklen von $0,3 \Omega\text{cm}^2$ auf $0,2 \Omega\text{cm}^2$ ab. Thaler *et al.* [240] ermittelten eine sehr hohe Redox-Stabilität der Plansee MSC-Zellen mit C-Ni/GDC-Anodenfunktionsschicht (analog zu Aufbau Serie R der vorliegenden Arbeit, Sintertemperatur nicht angegeben). In 50 Redoxzyklen bei Temperaturen von 400°C und 500°C stieg die Leistung sogar an. Als mögliche Ursache wurden mikrostrukturelle Veränderungen, keine merkbare Vergrößerung der Ni-Phase und eine Filmbildung der GDC-Phase an Nickel angegeben, die Nickel vor Oxidation schützen kann.

5.3.1 Optimierung der Schichtdicke

Durch Variation der Nassschichtdicke im Siebdruckprozess wurde eine gute Abstufung der Sinterdicken erhalten. Die entsprechenden Querschliffe für 6, 8 und 15 μm C-Ni/GDC-Anoden an symmetrischen Zellen nach der Impedanzmessung (Proben Sym-6 μm , Sym-8 μm , Sym-15 μm) sind in **Abbildung 45 (a.)**, **(b.)** und **(c.)** gegenüber gestellt. Die Ni-Partikelgröße der gesinterten und getesteten Anode lag im Bereich 2...6 μm und die GDC-Partikelgröße im Bereich 0,2...0,5 μm . Im Vergleich dazu betragen die Ni- und GDC-Pulvergrößen in der Paste von Nickel $d_{50}=1,4 \mu\text{m}$ und von GDC $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$. Dies bedeutet eine ca. 2–3-fache Vergrößerung der Ni-Phase, jedoch eine geringe Vergrößerung der GDC-Phase während des Sintervorgangs und der Impedanzmessung.

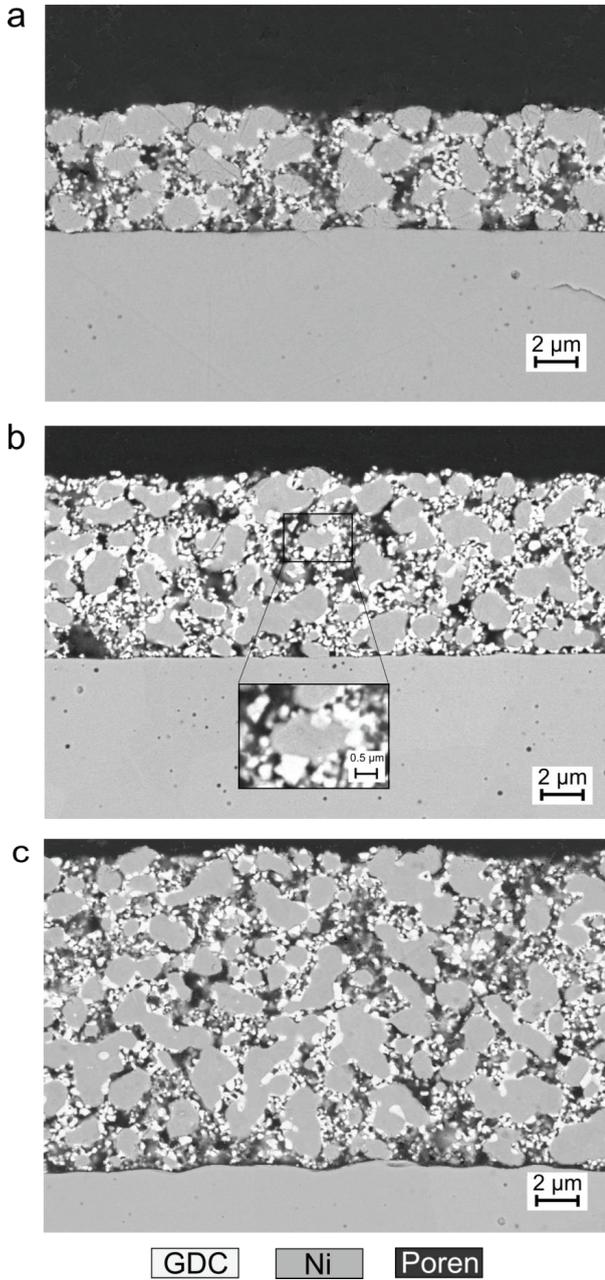


Abbildung 43: C-Ni/GDC-Anoden an symmetrischen Zellen nach der Impedanzmessung, Schichtdicken (a.) 6 μm (Sym-6 μm) (b.) 8 μm (Sym-8 μm) (c.) 15 μm (Sym-B). In weiß: GDC, grau: Nickel, schwarz: Poren.

Von Holzer *et al.* [236] wurde ähnliches Verhalten beschrieben, wonach in einer Ni/GDC-Anode in den ersten 200 h im Zellbetrieb die Nickel-Phase deutlich stärker vergrößerte als die GDC-Phase. Aus den Querschliffen kann die wesentliche Vergrößerung nicht der Sinterung oder der Impedanzmessung zugeschrieben werden. Während des Sintervorgangs ist die Temperatur mit 1100°C zwar höher als während des Messvorgangs und daher mit einer stärkeren Ni-Vergrößerung zu rechnen. Allerdings liegt während des Messvorgangs befeuchtete Atmosphäre vor, welche ebenfalls einen starken Einfluss auf die Ni-Vergrößerung hat, siehe **Kapitel 5.3.2**.

Die Mikrostruktur der 6 µm dicken C-Ni/GDC-Anode (Sym-6 µm) konnte aufgrund der in **Kapitel 4.5** Impedanzmessung beschriebenen Kontinuumsproblematik nicht zuverlässig über das Ersatzschaltbild ausgewertet werden. Ebenso bestand bei der C-Ni/GDC-Anode mit 15 µm Schichtdicke die Gefahr der Überparametrisierung.

Die Auswertung erfolgte entsprechend **Abbildung 37 (b.)** durch Entnahme des flächenspezifischen Widerstands ASR und des ohmschen Widerstands R_{ohm} aus dem Realteil (x-Achse) der Impedanzspektren.

In **Abbildung 44** wurden repräsentativ Impedanzspektren der Proben Sym-6 µm, Sym-8 µm und Sym-15 µm bei 715°C dargestellt. Die Werte wurden auf eine Elektrode (2 Elektroden pro symmetrische Zelle) und die Anodenfläche normiert. Bei drei Zellen Sym-6 µm bei 715°C betrug R_{ohm} $0,31 \Omega cm^2 \pm 0,04 \Omega cm^2$ (relativ $\pm 12\%$) und der ASR $0,17 \Omega cm^2 \pm 0,01 \Omega cm^2$ (relativ $\pm 7\%$). Die höhere Streuung des R_{ohm} kann vermutlich auf Unterschiede in der Elektrolytdicke zurückgeführt werden. Da die Streuung des R_{ohm} hoch war im Vergleich zu den Gesamtwerten des ASR, wurde die Übersichtlichkeit dadurch erschwert. Um die ASR-Werte im Nyquist-Plot vergleichbar darzustellen zu können, wurden die ohmschen Widerstände (x-Achsenabschnitt zwischen $Z_{real}=0$ und ASR) jeweils vom Gesamtwiderstand abgezogen. Der ASR wird dadurch nicht beeinflusst, da er nur aus der Differenz der Widerstände gebildet wird.

Der ohmsche Widerstand kann zum Großteil auf den Elektrolytwiderstand und die Probenkontaktierung zurückgeführt werden. Der ohmsche Widerstand war betrug bei 700°C (interpoliert):

$$R_{ohm} @ 700^{\circ}C: \text{Sym-6 } \mu\text{m}: 0,36 \Omega cm^2, \text{Sym-8 } \mu\text{m}: 0,37 \Omega cm^2, \text{Sym-15 } \mu\text{m}: 0,39 \Omega cm^2$$

R_{ohm} nahm mit zunehmender Anodendicke leicht zu. Da der ohmsche Widerstand bei gleicher Temperatur gleich sein sollte, kann die Zunahme auf eine Zunahme ohmscher Widerständen in der Zelle bei zunehmender Anodendicke zurückgeführt werden. Exakte Zuordnungen zu Elektrolyt- und Anodenwiderständen sind jedoch nicht möglich. Von Sumi *et al.* [101] wurde ebenfalls eine Abnahme der ohmschen Widerstände mit zunehmender Ni/GDC-Anodendicke ermittelt. R_{ohm} von Ni/GDC-Anoden

bei 550°C betrug mit 10 μm Anode: 1,0 Ωcm^2 , mit 16 μm Anode: 0,9 Ωcm^2 , 23 μm Anode: 0,7 Ωcm^2 (Messung 20% H_2 , 80% N_2 , OCV).

Aus der Form der Impedanzspektren (**Abbildung 44**) konnten drei Teile erkannt werden. Das Hochfrequenz-Abschnitt (1) (links) kann auf den Ionenwiderstand der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt werden. Die Steigung (2) spiegelt den Beitrag des effektiven Ionenwiderstands wieder. Der Halbkreis (3) (rechts) wird durch den spezifischen Widerstand der Oberflächenreaktion hervorgerufen. Zwischen den drei Spektren unterscheidet sich im Wesentlichen nur der Widerstand Z_{real} des Halbkreises (3). Somit wird durch Erhöhung der Anodenschichtdicke der spezifische Widerstand der Oberflächenreaktion gesenkt. Diese kann durch Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche innerhalb der elektrochemisch aktiven Schichtdicke erklärt werden.

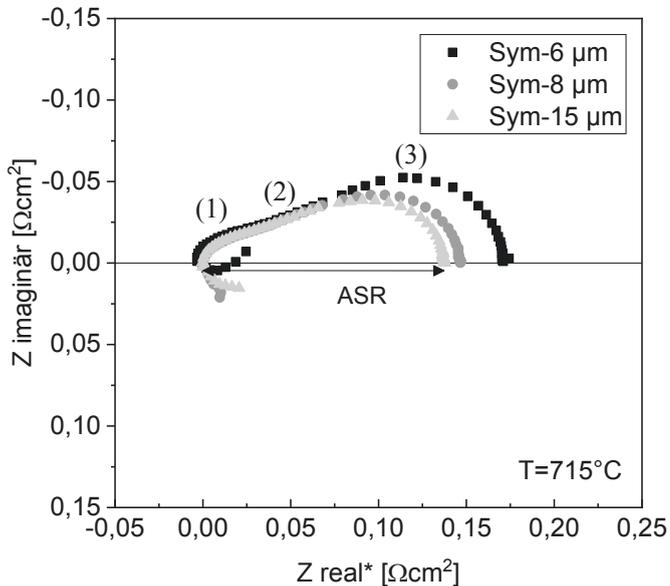


Abbildung 44: Nyquist-Diagramm der C-Ni/GDC-Anoden mit 6 μm , 8 μm und 15 μm Dicke bei 780°C (Sym-6 μm , Sym-8 μm , Sym-11 μm). Z_{real} und $Z_{\text{imaginär}}$ wurden auf eine Elektrode der symmetrischen Zelle und deren Anodenfläche normiert, sowie zur Vergleichbarkeit der Spektren der ohmsche Widerstand nicht dargestellt. (1) Ionenwiderstand Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche, (2) effektiver Ionenwiderstand (3) spezifischer Widerstand der Oberflächenreaktion

Der Einfluss der Anodenschichtdicke auf den ASR wurde in in **Abbildung 45** dargestellt. Der ASR kann auf Anodenwiderstände und Grenzflächenwiderstände zwischen Elektrolyt und Anode zurückgeführt werden. Der ASR nahm mit zunehmender Schichtdicke asymptotisch ab und betrug bei 700°C (interpoliert):

ASR @ 700°C: Sym-6 μm : 0,20 Ωcm^2 , Sym-8 μm : 0,16 Ωcm^2 , Sym-15 μm : 0,15 Ωcm^2 .

Der ASR der Anoden nahm mit geringfügig zunehmender C-Ni/GDC-Dicke von 6 μm auf 8 μm deutlich ab und mit stark zunehmender C-Ni/GDC-Dicke von 8 μm auf 15 μm nur mehr gering ab.

Die Abnahme der ASR-Werte bei MSCs mit zunehmenden Ni/GDC-Anodendicken wurde ebenfalls von Sumi *et al.* [101] beschrieben. Bei 550°C betrug der ASR der gesamten MSC mit 10 μm Anode 4,2 Ωcm^2 , mit 16 μm 2,2 Ωcm^2 und mit 23 μm 1,3 Ωcm^2 (Messung 20% H_2 , 80% N_2 , OCV). Da die Widerstände zusätzliche Beiträge des Metallsubstrats, Elektrolyten und der Kathode enthalten und bei geringerer Temperatur gemessen wurden, sind sie absolut nicht vergleichbar.

Aus den Ergebnissen kann abgeschätzt werden, dass der ASR über 15 μm C-Ni/GDC-Schichtdicke nur noch gering abnimmt. Die optimale Schichtdicke von C-Ni/GDC aus den Versuchen an symmetrischen Zellen kann daher mit 15 μm angenommen werden. Die Ergebnisse berücksichtigen aufgrund des Teststand-Aufbaus jedoch keine Gasdiffusionslimitierungen, sowie keine Reaktionsumsätze. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf Vollzellen müssen zusätzliche Aspekte berücksichtigt werden. Durch Gasdiffusionslimitierung kann die optimale Schichtdicke geringer ausfallen. Durch chemischen Umsatz kann die optimale Schichtdicke höher ausfallen [172,176]. Eine Ermittlung der optimalen Schichtdicke durch Versuche an Einzelzellen ist daher unbedingt erforderlich.

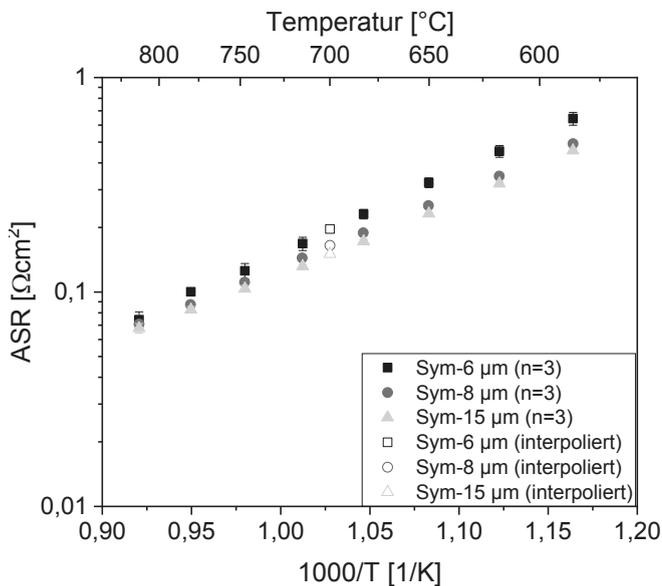


Abbildung 45: Arrhenius-Darstellung des Anodendickeneinflusses auf den ASR von symmetrischen Zellen mit C-Ni/GDC-Anoden

5.3.2 Optimierung des Nickel-Gehalts

Die Mikrostruktur der C-Ni/GDC-Anode mit 48 Gew.-% Ni ist in **Abbildung 46 (a.)** dargestellt. Aufgrund des geringen Ni-Gehalts wurde zur Kontaktierung eine zusätzliche Ni-Kontaktschicht aufgebracht. Die Mikrostruktur ähnelt trotz geringerem Ni-Gehalt der Mikrostruktur der C-Ni/GDC-Anode mit 60 Gew.-% Nickel in **Abbildung 46 (b.)**. Mittels Linienschnittverfahren wurde die Porosität und Porengröße der C-Ni/GDC-Anode mit 48 Gew.-% Ni und mit 60 Gew.-% Ni nach der Impedanzmessung verglichen (jeweils $n=3$ Linien). Die Porosität der Probe mit 48 Gew.-% Ni betrug $24\pm 4\%$, die Porengröße $0,20\pm 0,02\ \mu\text{m}$. Die Porosität der Probe mit 60 Gew.-% Ni betrug $24\pm 3\%$ und die Porengröße $0,24\pm 0,05\ \mu\text{m}$. Die hohe Streuung kann durch die geringe Zahl an Messlinien erklärt werden.

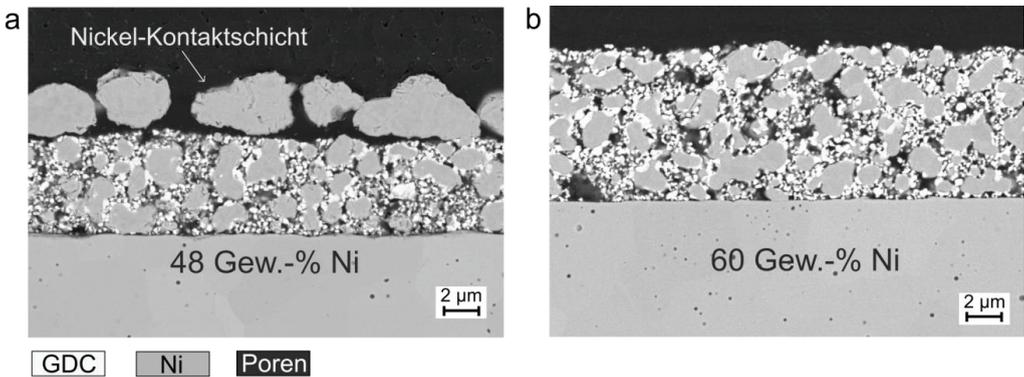


Abbildung 46: C-Ni/GDC-Anoden an symmetrischen Zellen nach der Impedanzmessung, Variation des Nickel-Gehalts (a.) 48 Gew.-% Nickel (Sym-48% Ni) mit Nickel-Kontaktschicht (b.) 60 Gew.-% Nickel (Sym-60 % Ni). In weiß: GDC, grau: Nickel, schwarz: Poren.

Da die Nassschichtdicke beider Anoden ident war, jedoch die Sinterdicke bei der Anode mit 48 Gew.-% Nickel **Abbildung 46 (a.)** deutlich geringer war, trat bei dieser Anode ein höherer Versinterungsgrad der Schicht entweder bei der Sinterung oder bei der Messung auf. Um den Zeitpunkt der Vergrößerung abschätzen zu können, wurden in **Abbildung 47** die Mikrostrukturen vor der Impedanzmessung und nach der Impedanzmessung der Anoden mit 48 Gew.-% Nickel und 60 Gew.-% Nickel gegenüber gestellt. Vor der Impedanzmessung wurden die Anoden bei der Herstellung der symmetrischen Zellen in trockenem Wasserstoff bei 1100°C , 3 h, H_2 gesintert. Mit 48 Gew.-% Nickel **Abbildung 47 (a.)** erscheint die Vergrößerung vor der Impedanzmessung geringer als mit 60 Gew.-% Nickel **Abbildung 47 (b.)**. Dies kann durch den geringeren Nickel-Gehalt begründet werden, wodurch weniger Nickel-Partikel in direktem Kontakt standen bzw. die Abstände zwischen den Nickel-Partikeln größer und damit die Diffusionswege länger. Von Holzer *et al.* [236] wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Es wurden Ni/GDC-Anoden mit 44 Gew.-% Ni und 65 Gew.-% Ni verglichen. Die Partikelgrößen nach der Herstellung der Anoden (Sinterung in Luft und Reduktion bei 950°C in $3\% \text{H}_2/97\% \text{N}_2$) betrug mit 44 Gew.-% Nickel 560 nm und

mit 65 Gew.-% Nickel 720 nm bei gleichem Ausgangspulver. Die GDC-Partikel zeigten ein ähnliches Sinterverhalten bei beiden Proben mit Partikelgrößen um 0,3 μm .

Nach der Impedanzmessung waren die Zellen zusätzlich für über 20 Stunden einer H_2O -haltigen Atmosphäre (Partialdruck $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O} = 30:40$ mbar) ausgesetzt. Das Sinterverhalten von GDC unterschied sich nicht wesentlich zwischen den Proben unterschiedlicher Nickel-Gehalte. Die Nickel-Partikelgrößen nach der Messung in befeuchteter Atmosphäre in **Abbildung 47 (c.)** erschienen gröber verglichen zu vor der Messung (Sinterung in trockener Atmosphäre) in **Abbildung 47 (a.)**. Dies gibt Hinweise darauf, dass es zu einer merkbaren weiteren Vergrößerung der Anode mit 60 Gew.-% Nickel **Abbildung 47 (d.)** während der Messung kam. Diese Vergrößerung erklärt auch die geringere Schichtdicke der Zelle trotz gleicher Ausgangsnassschichtdicke.

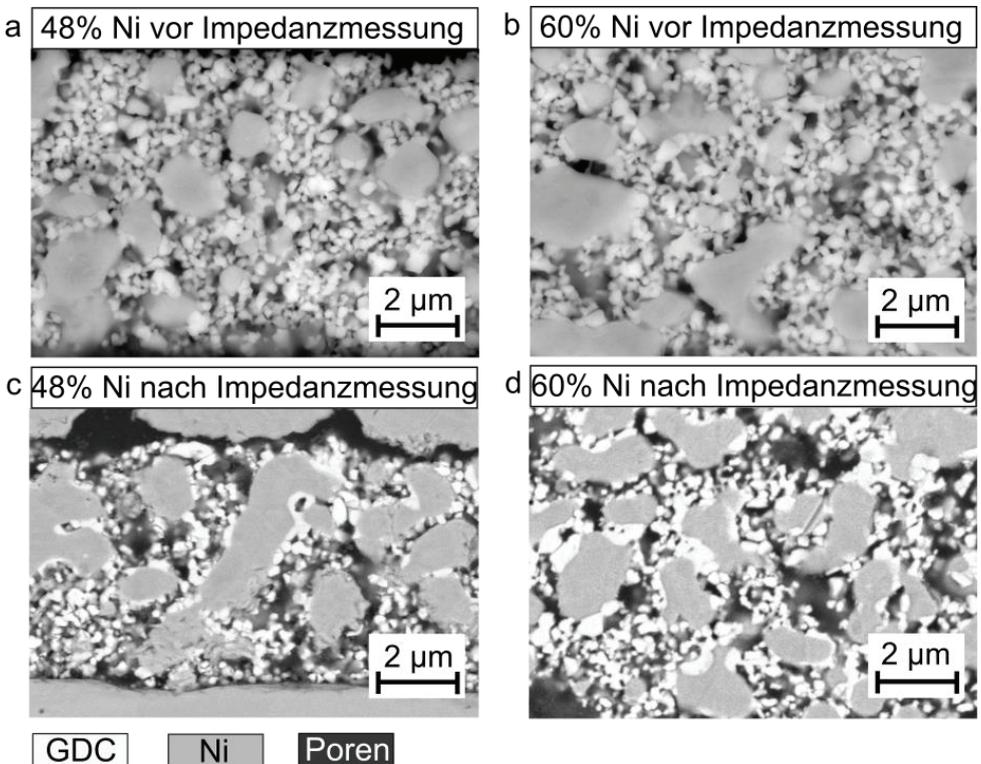


Abbildung 47: Mikrostruktur C-Ni/GDC (a.) 48 Gew.-% Ni vor Impedanzmessung (Sinterung 1100°C, 3 h, H_2), (b.) 60 Gew.-% Ni vor Impedanzmessung (Sinterung 1100°C, 3 h, H_2), (c.) 48 Gew.-% Ni nach Impedanzmessung ($T = \text{ca. } 580$ bis 810°C , >20 h, ca. 40 mbar $\text{H}_2/30$ mbar H_2O), (d.) 60 Gew.-% Ni nach Impedanzmessung ($T = \text{ca. } 580$ bis 810°C , >20 h, ca. 40 mbar $\text{H}_2/30$ mbar H_2O)

Eine ausführliche Untersuchung der Sinterphänomene benötigt jedoch eigene Studien und geht über das Ziel dieser Arbeit hinaus. Holzer *et al.* [236] berichtete ebenfalls von einer stärkeren Vergrößerung der Ni- und GDC-Phasen von Ni/GDC-Anoden nach 2000 h in befeuchteter Atmosphäre bei 950°C im Vergleich zu trockener Atmosphäre bei gleicher Ausgangsmikrostruktur der Anode.

Hinweise auf merkbare Vergrößerung in befeuchteter Atmosphäre nach bereits 20 Stunden Messung sind nachteilig, da im Zellbetrieb in Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes hohe H₂O-Mengen auftreten können. Aus dem Vergleich der Mikrostruktur wird mit 48 Gew.-% Nickel kein Vorteil in der elektrochemischen Leistung im Vergleich zur Anode mit 60 Gew.-% Nickel erwartet.

In **Abbildung 48** wurden exemplarische Impedanzspektren der C-Ni/GDC-Anode mit 48 Gew.-% Nickel und 60 Gew.-% Nickel bei 715°C verglichen. Die Form der Spektren zeigt die gleichen drei Abschnitte wie bereits bei den Anoden mit 60 Gew.-% beschrieben. Dies ist nicht überraschend, da sich die Mikrostrukturen beider Anoden kaum unterschieden. Im Vergleich zu den Anoden mit 60 Gew.-% Nickel ist Widerstand Z_{real} des Abschnitts des Halbkreises (3) mit 48 Gew.-% deutlich größer. Dies bestätigt wie zuvor eine Erhöhung des spezifischen Widerstand der Oberflächenreaktion mit abnehmender C-Ni/GDC-Anodendicke.

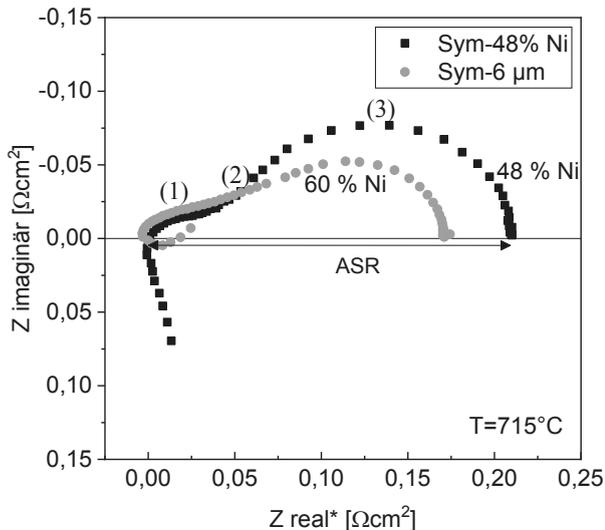


Abbildung 48: Nyquist-Diagramm zur Darstellung des Nickelgehalt-Einflusses auf den ASR von C-Ni/GDC-Anoden an symmetrischen Zellen. Sym-48% Ni: 48 Gew.-% Nickel, Sym-6 μm : 60 Gew.-% Nickel. Z_{real} und $Z_{\text{imaginär}}$ wurden auf eine Elektrode der symmetrischen Zelle und deren Anodenfläche normiert. Z_{real}^* wurde zur Vergleichbarkeit der Spektren ohne ohmschen Widerstand dargestellt. (1) Ionenwiderstand Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche, (2) effektiver Ionenwiderstand (3) spezifischer Widerstand der Oberflächenreaktion

Der ASR der Anoden mit 48 Gew.-% Ni und 60 Gew.-% Ni wurde verglichen. Die Auswertung über das Ersatzschaltbild wurde nicht durchgeführt, da die Schichtdicke mit ca. 5,4 μm im Verhältnis zur Größe der Nickel-Partikel (ca. 1–3 μm) zu gering war und die beschriebene Kontinuumsproblematik somit zu einer hohen Unsicherheit bei der Parametrisierung führen würde. Der ASR betrug bei 700°C (interpoliert)

$$\text{ASR @ 700°C: Sym-48\% Ni: } 0,24 \Omega\text{cm}^2$$

Im Vergleich dazu betrug der ASR der Anode mit 60 Gew.-% Ni bei ähnlicher Schichtdicke (Sym-6 μm) 0,21 Ωcm^2 , siehe **Abbildung 49**. Die höheren ASR-Werte sind nicht überraschend, da die Mikrostrukturen ähnlich waren, jedoch die Schichtdicke der Proben mit 48% (5,4 μm) geringer war als mit 60 Gew.-% Nickel (6,3 μm).

Der ohmsche Widerstand betrug bei 700°C (interpoliert):

$$R_{\text{ohm}} @ 700°C: \text{Sym-48\% Ni: } 0,34 \Omega\text{cm}^2$$

Der geringere ohmsche Widerstand der Anode Sym-6 μm betrug im Vergleich 0,36 Ωcm^2 . Auch hier zeigte sich eine Korrelation zwischen R_{ohm} und der Schichtdicke.

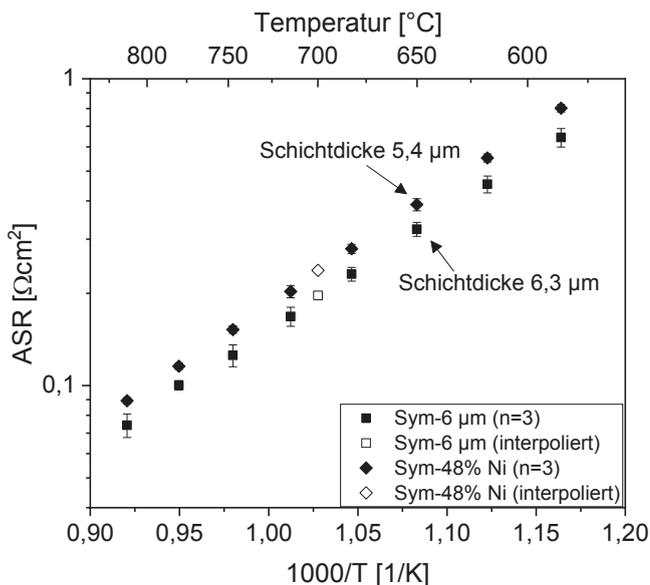


Abbildung 49: Arrhenius-Diagramm zur Darstellung des ASR von C-Ni/GDC-Anoden mit 48% Nickel (Sym-48% Ni) und 60% Nickel (Sym-60% Ni)

Aus der Reduktion des Nickel-Gehalts wird daher kein Vorteil für die Einzelzelle erwartet und die Einzelzellen wurden mit C-Ni/GDC-Anoden mit 60 Gew.-% Ni hergestellt.

5.3.3 Optimierung der Sintertemperatur

Die Mikrostruktur nach der Impedanzmessung der C-Ni/GDC-Anode, gesintert bei 1000°C, 1,5 h, H₂ in **Abbildung 50 (a.)**, wurde mit der Mikrostruktur der Anode, gesintert bei 1100°C, 3 h, H₂ in **Abbildung 50 (b.)**, verglichen. Die Proben unterscheiden sich nur durch den Sintervorgang. Die Vergrößerung kann daher nicht der Sinterung oder Impedanzmessung zugeschrieben werden. Die bei 1000°C gesinterte und gemessene Anode zeigte eine geringere mechanische Stabilität bei der Präparation der Querschliffe. Es brachen Nickel-Partikel an der Schliffoberfläche heraus und erzeugten Kratzer. An den Positionen der herausgebrochenen Stellen ist GDC sichtbar, vermutlich brachen jene Nickel-Partikel heraus, die nicht tief im Schliff eingebettet waren. Die Nickel-Partikelgrößen in **Abbildung 50 (a.)** betragen meist 1–3 µm und die GDC-Partikelgrößen 0,2–0,3 µm. Die Nickel-Partikel vergrößerten damit nur um das 1,5–2-fache und die GDC-Partikel nicht merkbar, siehe vergrößerter Abschnitt in **Abbildung 50 (a.)**.

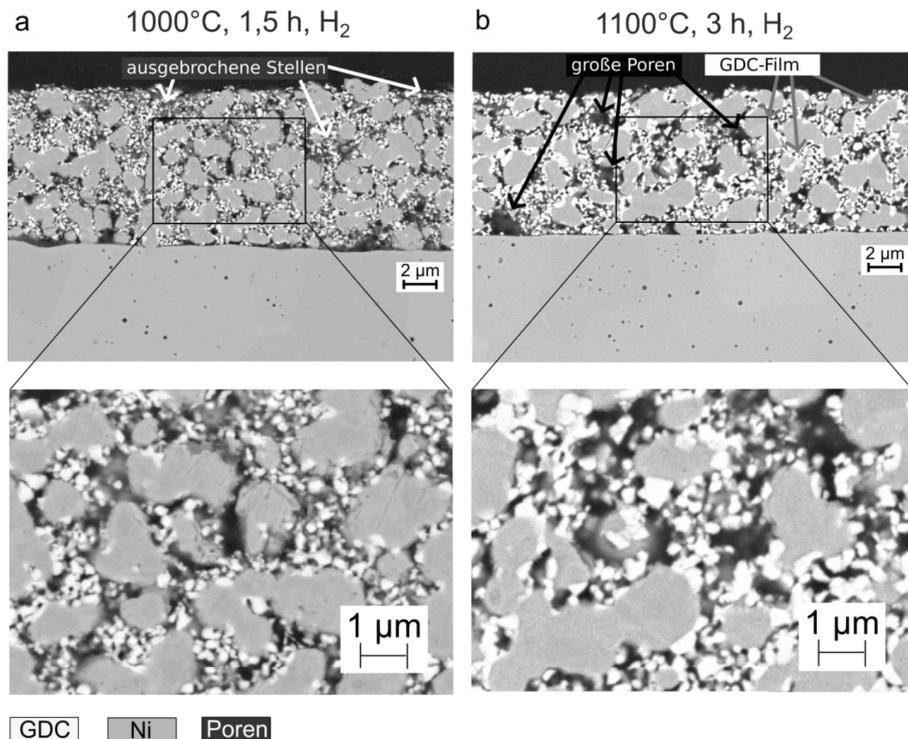


Abbildung 50: Sintertemperaturvariation der C-Ni/GDC-Anoden an symmetrischen Zellen nach der Impedanzmessung. (a.) 1000°C, 1,5 h, H₂ (Sym-1000°C) (b.) 1100°C, 3 h, H₂ (Sym-1100°C)

Die Mikrostruktur der bei 1100°C gesinterten und gemessenen C-Ni/GDC-Anode wurde bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Im Vergleich zu **Abbildung 50 (a.)** vergrößerte die GDC-Phase durch die Sinterung bei 1100°C deutlich stärker als durch die Sinterung bei 1000°C. Die GDC-Partikel bildeten vermehrt einen Film auf der Oberfläche der Nickel-Partikel und die GDC-Partikelgrößen betragen nun meist 0,3 bis 0,7 µm. Grund für die Vergrößerung ist eine hohe Mobilität von GDC unter reduzierten Bedingungen [238,241] insbesondere in H₂/H₂O-Atmosphären [236]. Es traten vermehrt größere Poren auf. Im Unterschied zu (a.) handelt es sich nicht um herausgebrochene Stellen, bei der Präparation traten keine Probleme auf und es sind keine GDC-Partikel in diesen Poren zu sehen. Ursache für die Porenbildung die Filmbildung durch starke Wechselwirkung von GDC mit Nickel unter reduzierenden Bedingungen [238].

Die Porosität der C-Ni/GDC-Anode, gesintert bei 1000°C, wurde näherungsweise mittels Linienschnittverfahren ermittelt und betrug 31±6% (n=3 Linien). Die Porengröße betrug 0,21±0,06 µm (n=3 Linien). Hingegen betrug die Porosität der C-Ni/GDC-Anode, gesintert bei 1100°C, 24±3% (n=3 Linien) mit Porengrößen von durchschnittlich 0,24±0,05 µm. Trotz der geringfügig größeren Poren ist die Gesamtporosität der bei 1100°C gesinterten Anode geringer. Grund ist der höhere Grad der Versinterung, der in einer geringeren Schichtdicke resultierte.

Die Methode des Linienschnittverfahrens als eindimensionale Methode dient nur der groben Abschätzung der Porosität und Porengröße. Die große Streuung wurde durch die geringe Zahl an Linien verursacht. Eine exakte Mikrostrukturanalyse müsste mittels Rasterelektronenmikroskope mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB-REM) durchgeführt werden.

In **Abbildung 51** wurden die Impedanzspektren der bei unterschiedlichen Sintertemperaturen gesinterten C-Ni/GDC-Anoden (Sym-1000°C und Sym-8 µm) gegenübergestellt. Die Schichtdicken waren vergleichbar mit 8,3 und 8,8 µm. Es fällt auf, dass mit 1000°C das Hochfrequenz-Abschnitt (1) (links) fehlt. Das deutet darauf hin, dass der Ionentransferwiderstand an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche gering ist. Dies ist plausibel, da bei 1000°C die GDC-Partikelgröße deutlich kleiner ist als bei 1100°C und die Grenzflächenoberfläche damit größer. Von Liu *et al.* [242] wurde eine Abnahme des Polarisationswiderstandes mit zunehmender Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche ermittelt. Von Sciazko *et al.* [241] wurde ebenfalls der geringste Polarisationswiderstand mit der kleinsten GDC-Partikelgröße von 0,6 µm in Ni/GDC-Anoden erhalten (ASR=0,3 Ωcm² mit GDC 0,6 µm, p_{H₂}=0,4 mbar, p_{H₂O}=0,3 mbar).

Bei der bei 1000°C gesinterten Anode fiel der ASR insgesamt jedoch deutlich höher im Vergleich zur bei 1100°C gesinterten Anode aus.

Eine mögliche Erklärung für die Erhöhung des ASR ist ein Anstieg der Porosität und Tortuosität und damit eine effektiv geringeren Ionenleitfähigkeit. Aus der Steigung (2) ist sind Unterschiede jedoch nur schwer zu erkennen.

Aus der geringen Partikelgröße von GDC wäre eine Erhöhung der 3PG und 2PG erwartet worden und damit eine Verringerung des Abschnitts (3), dem spezifischen Widerstand der Oberflächenreaktion. Der dem Halbkreis (3) zuordenbare Anteil Z_{real} in **Abbildung 51** fiel jedoch deutlich höher aus. Eine mögliche Erklärung ist eine Abnahme des Kontakts zwischen Nickel und GDC. Isolierte Nickel- und GDC-Partikel sind vom Elektrolyten und von der Kontaktierung getrennt [241] und tragen daher kaum zur Elektrochemie bei. Genauere Aufschlüsse der Ursache könnte eine Analyse der Mikrostruktur mittels FIB-REM geben.

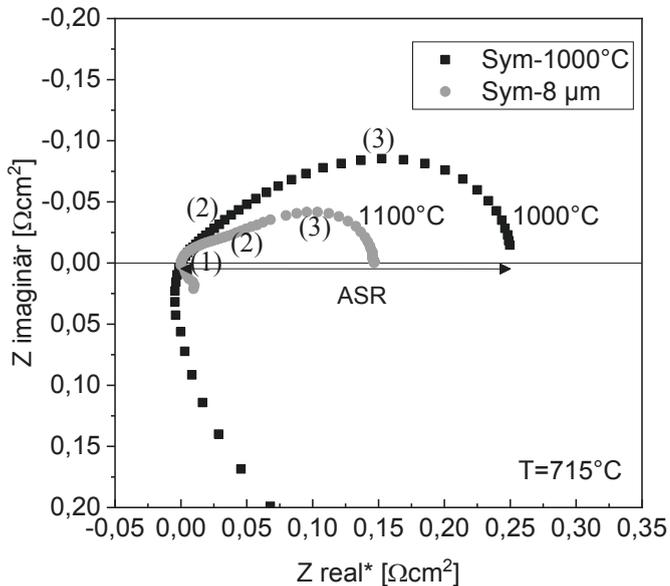


Abbildung 51: Nyquist-Diagramm zur Darstellung des Einflusses der Sintertemperatur auf den ASR von C-Ni/GDC-Anoden an symmetrischen Zellen. Sym-1000°C: Sintertemperatur 1000°C, Schichtdicke 8,8 µm. Sym-8 µm: Sintertemperatur 1100°C, Schichtdicke 8,3 µm. Z_{real} und $Z_{imaginär}$ wurden auf eine Elektrode der symmetrischen Zelle und deren Anodenfläche normiert. Z_{real}^* wurde zur Vergleichbarkeit der Spektren ohne ohmschen Widerstand dargestellt. (1) Ionenwiderstand Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche, (2) effektiver Ionenwiderstand (3) spezifischer Widerstand der Oberflächenreaktion

Der ASR bei 700°C betrug (interpoliert)

ASR Sym-1000°C @ 700°C: 0,31 Ωcm² (8,8 µm Schichtdicke)

Im Vergleich lag der ASR der bei 1100°C gesinterten C-Ni/GDC-Anode (Sym-8 μm) deutlich niedriger bei 0,16 Ωcm^2 .

$$R_{\text{ohm}} \text{ Sym-1000}^\circ\text{C @ 700}^\circ\text{C: } 0,40 \Omega\text{cm}^2$$

R_{ohm} der Anode Sym-1000°C war damit höher als R_{ohm} der Anode Sym-8 μm mit 0,37 Ωcm^2 . Eine mögliche Erklärung ist, dass bei geringerer Sinter Temperatur der Grad der Versinterung geringer und damit der Perkulationsgrad von Nickel bzw. insbesondere GDC geringer war. Die effektive Ionen- und Elektronenleitfähigkeit wurde damit möglicherweise vermindert.

Aus der Darstellung der ASR-Werte in **Abbildung 52** ist zu sehen, dass sich dieser Trend bei geringeren Temperaturen noch verstärkt.

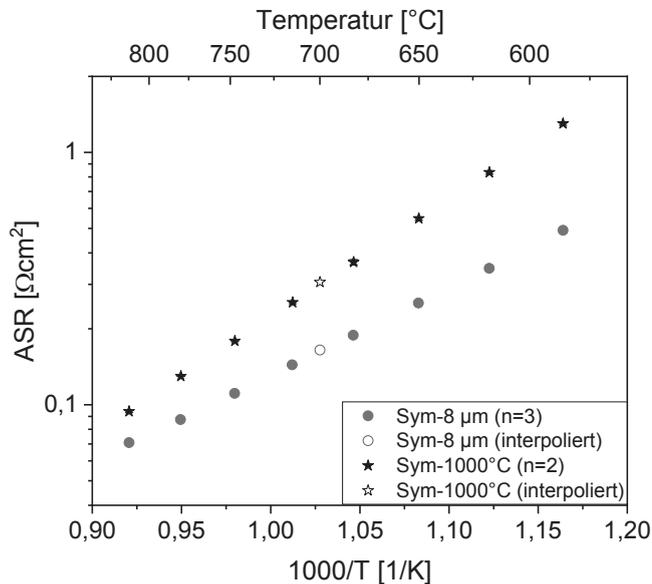


Abbildung 52: Arrhenius-Diagramm der ASR-Werte von C-Ni/GDC-Anoden mit Sinter Temperatur 1100°C (Sym-8 μm , Schichtdicke 8,3 μm) und 1000°C (Sym-1000°C, Schichtdicke 8,8 μm)

Die Mikrostruktur und Schichtdicke erlaubte eine Auswertung der Impedanzspektren über das Ersatzschaltbild. Um Unterschiede beider Anode zu klären, wurden der effektive Ionenwiderstand, der volumetrische Reaktionswiderstand und der Grenzflächen-Widerstand bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 20** zusammengefasst. Der effektive Ionenwiderstand (2) war bei der bei 1000°C gesinterten Anode erhöht, was auf einen geringeren Perkulationsgrad zurückgeführt werden kann. Der volumetrische Reaktionswiderstand war ebenfalls erhöht, vermutlich aufgrund des geringeren Kontakts

zwischen GDC und dem Nickelnetzwerk. Der Grenzflächenwiderstand war jedoch deutlich verringert. Das Fehlen dieses Abschnittes konnte bereits im Impedanzspektrum beobachtet werden und über die erhöhte Kontaktfläche zwischen YSZ und GDC begründet werden kann. Der Fehler der Auswertung über das Ersatzschaltbild durch den Datenfit liegt in der Größenordnung von 20%.

Tabelle 20: Einfluss der verringerten Sinter Temperatur auf Widerstände im Impedanzspektrum

	Grenzflächen Widerstand (1) Ωcm^2	Effektiver Ionenwiderstand (2) Ωcm	Volumetrischer Reaktionswiderstand (3) Ωcm^3
Sym-8 μm (1100°C)	0,02	120	3,7 E-5
Sym-1000°C	0,002	270	6,3 E-5

Das Ergebnis der Versuche an symmetrischen Zellen war widersprüchlich zu den Erwartungen aus der Literatur. Aus diesem Grund sollten Einzelzellen mit C-Ni/GDC-Anoden bei 1000°C hergestellt und die Zelleistungen geprüft werden.

5.3.4 Einfluss der Partikelgröße

Es sollte der ASR der B-Ni/GDC-Anode mit dem ASR der C-Ni/GDC-Anode verglichen werden. Die C-Ni/GDC-Anode sollte nicht ersetzt werden, aber durch eine B-Ni/GDC-Anode als Ersatz der B-Ni/YSZ-Zwischenschicht ergänzt werden.

In **Abbildung 53 (a.)** wurde die Mikrostruktur der B-Ni/GDC-Anode (Sym-B) mit der Mikrostruktur der C-Ni/GDC-Anode **Abbildung 53 (b.)** verglichen (Sym-8 μm). Zwischen **Abbildung 53 (a.)** und **Abbildung 53 (b.)** wurde nur die Partikelgröße des GDC-Ausgangspulvers geändert. Im Fall **Abbildung 53 (a.)** betrug die GDC-Ausgangspartikelgröße $d_{50}=1,7 \mu\text{m}$ und in **Abbildung 53 (b.)** $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$. Durch die höhere Anzahl kleinerer GDC-Partikel und die homogene Verteilung beider Phasen in **Abbildung 53 (b.)** wurden die Nickel-Partikel von den GDC-Partikeln separiert, die Diffusionswege verlängert und die Vergrößerung verringert. In der B-Ni/GDC-Schicht stieg die Ni-Partikelgröße des Ausgangspulvers von $d_{50}=1,4 \mu\text{m}$ auf zu $8 \mu\text{m}$ im gesinterten Zustand an. Bei den GDC-Partikeln konnte keine merkbare Vergrößerung festgestellt werden. Durch den höheren Versinterungsgrad in **Abbildung 53 (a.)** wurde eine geringere Sinterdicke erhalten. Die mittels Linienschnittverfahren ermittelte Porosität der B-Ni/GDC-Anode betrug $29\pm 12\%$ und die Porengröße betrug $0,59\pm 10 \mu\text{m}$ (n =jeweils 3 Linien). Die Porosität und Porengröße überstieg die Werte der C-Ni/GDC-Anode und erfüllt damit die diesbezüglichen Anforderungen für den Einsatz der Anode in der B-Schicht. Aufgrund der geringen B-Ni/GDC-Schichtdicke für das Linienschnittverfahren können die Porositätswerte nur grobe Richtwerte darstellen.

Um den möglichen Ersatz der B-Ni/YSZ-Zwischenschicht zu prüfen, wurde in **Abbildung 53 (c.)** die Mikrostruktur der B-Ni/YSZ-Schicht dargestellt. Im Unterschied zu **Abbildung 53 (a.)** und **Abbildung 53 (b.)** enthält sie 65 Gew.-% Nickel. Die Ni- und YSZ-Phasen sind aufgrund ihrer ähnlichen Kernladungszahlen optisch nicht unterscheidbar. Die Partikelgrößen der B-Ni/YSZ-Schicht **Abbildung 53 (c.)** sind jedoch insgesamt geringer als jene der B-Ni/GDC-Schicht in **Abbildung 53 (a.)**. Möglicherweise war hier die Sinteraktivität mit YSZ mit weniger ausgeprägt. In Versuchen an Einzelzellen soll geprüft werden, ob die B-Ni/GDC-Anode eine ausreichend geringe Rauheit der Anodenoberfläche ermöglicht und die Abscheidung des GFS-Elektrolyten erlaubt.

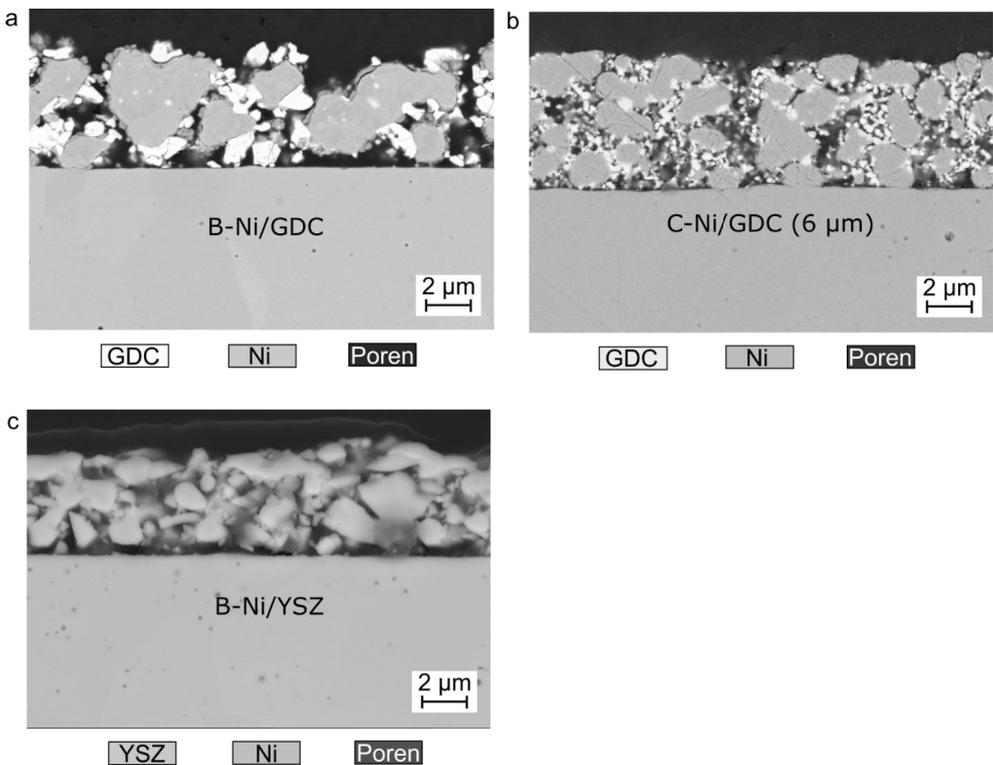


Abbildung 53: Anodenmikrostruktur an symmetrischen Zellen (a.) Sym-B (B-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni) nach der Impedanzmessung, (b.) Sym-8 µm (B-Ni/GDC 60 Gew.-% Ni) nach der Impedanzmessung, (c.) B-Ni/YSZ (80 Gew.-% Ni).

In **Abbildung 54** wurden exemplarische Impedanzspektren der Zellen Sym-B und Sym-6 µm dargestellt. Es waren alle drei Abschnitte des ASR erhöht. Der Ionenwiderstand an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche (1) war vermutlich erhöht, da bei größerer Partikelgröße eine geringere Anzahl von Sinterhalsen an der Grenzfläche gebildet wurde. Der effektive Ionenwiderstand (2) war erhöht, da

möglicherweise die Perkolation durch die starke Vergrößerung stark abnahm. Der spezifische Widerstand der Oberflächenreaktion war ebenfalls erhöht, was auf die größeren Partikel und damit geringere spezifische Oberfläche zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen. Von Sciazko *et al.* [241] wurden jedoch keine Unterschiede im ASR von Zellen mit Ni/GDC-Anoden mit 1 μm bzw. 3 μm großen GDC-Partikeln festgestellt. Der ASR der Vollzellen betrug zum Beginn des Zelltests in beiden Fällen ca. 0,4 Ωcm^2 bei 800°C (p_{H_2} =ca. 0,4 mbar, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ =ca. 0,2 mbar). Die deutlich geringeren Werte könnten durch die deutlich höheren Schichtdicken von 25 μm erklärt werden.

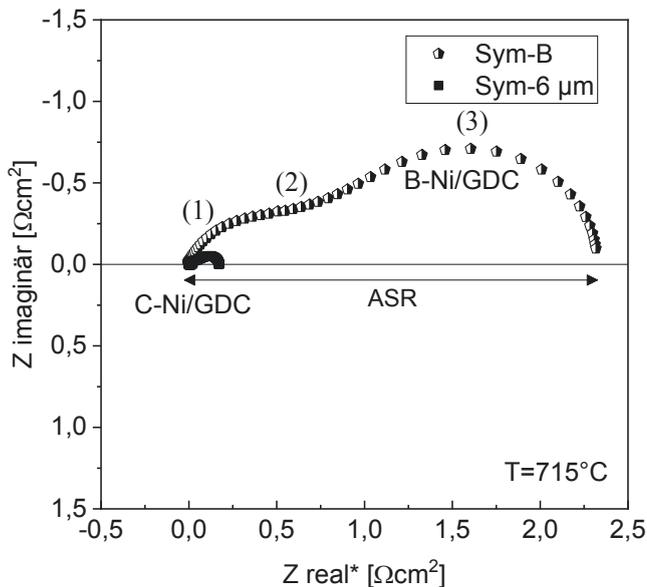


Abbildung 54: Einfluss der Partikelgröße auf den ASR von Anoden an symmetrischen Zellen. Sym-B: Schichtdicke 5,1 μm . Sym-6 μm : Schichtdicke 6,3 μm . Zreal und Zimaginär wurden auf eine Elektrode der symmetrischen Zelle und deren Anodenfläche normiert. Zreal* wurde zur Vergleichbarkeit der Spektren ohne ohmschen Widerstand dargestellt. (1) Ionenwiderstand Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche, (2) effektiver Ionenwiderstand (3) spezifischer Widerstand der Oberflächenreaktion

Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte über den ASR, da die Auswertung über das Ersatzschaltbild aufgrund der Mikrostruktur (große Partikel, geringe Schichtdicke, Kontinuumsproblematik) nicht sinnvoll war. Der ASR bei 700°C der 5,1 μm dicken Schicht betrug (interpoliert):

$$\text{ASR Sym-B @ 700°C: } 2,7 \Omega\text{cm}^2$$

Der ASR der B-Ni/GDC-Anode betrug damit mehr als das Zehnfache des ASR der C-Ni/GDC-Anode mit 0,20 Ωcm^2 bei ähnlicher Schichtdicke von 6 μm (Sym-6 μm), siehe **Abbildung 55**.

R_{ohm} betrug bei 700°C (interpoliert):

$$R_{\text{ohm}} \text{ Sym-B @ } 700^{\circ}\text{C: } 0,35 \Omega\text{cm}^2$$

Im Vergleich dazu betrug R_{ohm} der Anode Sym-6 μm 0,36 Ωcm^2 . Aus der Mikrostruktur ist zu erkennen, dass Nickel-Partikel meist über die gesamte Schicht reichen. Die effektive Elektronenleitfähigkeit ist daher sehr hoch. R_{ohm} der B-Ni/GDC-Schicht bei höheren Schichtdicken kann jedoch davon abweichen.

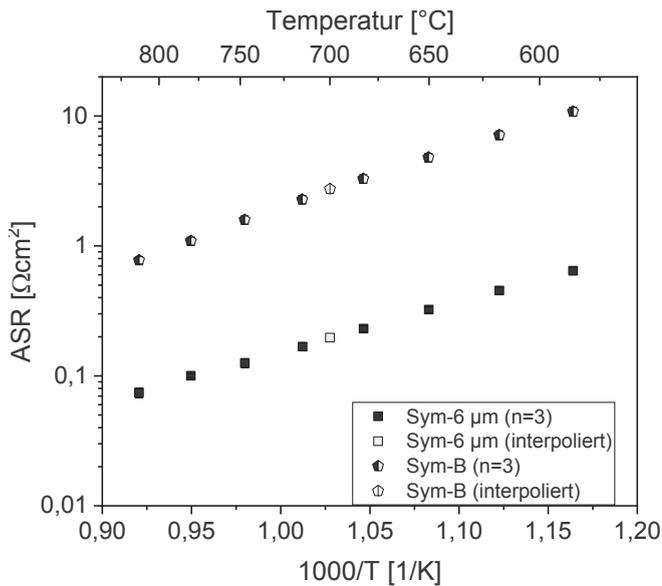


Abbildung 55: Arrhenius-Diagramm der ASR-Werte der C-Ni/GDC-Anode (Sym-6 μm) und der B-Ni/GDC-Anode (Sym-B)

Der Vorteil der B-Ni/GDC-Anode gegenüber der B-Ni/YSZ-Zwischenschicht ist, dass diese sowohl 2PG-aktiv als auch 3PG-aktiv ist. Es wird erwartet, dass die B-Schicht zur elektrochemischen Aktivität der Zelle beitragen kann. Dieses Konzept soll an Vollzellen im Einzelzelltest geprüft werden.

5.3.5 Zusammenfassung Schichtentwicklung mittels Versuchen an symmetrische Zellen

In **Tabelle 21** wurden die ASR-Werte aller gemessenen Anodenschichtvariationen bei 700°C zusammengefasst. Der geringste Anodenwiderstand (ASR) aller Variationen auf symmetrischer Zellebene wurde von der C-Ni/GDC-Anode mit 15 μm Ni/GDC, 60 Gew.-% Ni, gesintert bei 1100°C erhalten. Er betrug bei 700°C 0,15 Ωcm^2 .

Tabelle 21: Zusammenfassung ASR und R_{ohm} von Ni/GDC-Anoden ermittelt in Versuchen an symmetrischen Zellen

Anoden an symmetrischen Zellen	Schichtdicke in μm	ASR @ 700°C (interpoliert) in Ωcm^2	R_{pol} @ 700°C (interpoliert) in Ωcm^2
Sym-6 μm	6,3	0,20	0,36
Sym-8 μm	8,3	0,16	0,37
Sym-15 μm	15,1	0,15	0,39
Sym-42% Ni	5,4	0,24	0,36
Sym-1000°C	8,8	0,31	0,40
Sym-B	5,1	2,7	0,35

In der Literatur sind durch Unterschiede im spezifischen Messaufbau, Kontaktierung, Gaszusammensetzung, Schichtdicken und Auswertung die angegebenen Anodenwiderstände (ASR) schwierig vergleichbar. Dennoch sollen Richtwerte angegeben werden. Von Almar *et al.* [243] wurden zweilagige Ni/GDC-Anoden bestehend aus 23 μm Ni/GDC mit 51 Gew.-% Ni und 13 μm Ni/GDC mit 44 Gew.-% Ni hergestellt. Der ASR bei 700°C betrug 0,17 Ωcm^2 bei 700°C und damit ähnlich zu den C-Ni/GDC-Anoden dieser Arbeit. Lee *et al.* [244] testeten Vollzellen mit Ni/GDC-Anoden und unterschiedlichen Volumengehalten an Nickel. Der ASR der Elektroden war abhängig vom Nickel-Gehalt und betrug mit gleichem Volumengehalt an Nickel wie in dieser Arbeit (55 Vol%) bei 700°C 0,15 Ωcm^2 . Die Werte beinhalten jedoch die Widerstände der Kathode. Nielsen *et. al* [70] verwendeten symmetrische Zellen mit 10 Gew.-% Ni-infiltrierten GDC-Anoden. Der ASR der Anode betrug ca. 0,5 Ωcm^2 . Die Schichtdicke wurde nicht angegeben. Der erhöhte ASR könnte durch den niedrigeren Nickel-Gehalt und fehlende Nickel-Perkolatation begründet sein. Aravind *et al.* [245] bestimmte den Polarisationswiderstand in Versuchen an symmetrischen Zellen mit einer 3–5 μm dicken Anoden/Elektrolyt-Kontaktschicht aus 40 mol.% Gd-dotiertem Ceroxid mit 2 mol.% Cobalt, 25–30 μm Anodenfunktionsschicht aus Ni/GDC10 (51:49 Gew.-%) und 5 μm Ni-Kontaktschicht. Der ASR betrug 0,85 Ωcm^2 . Der deutlich höhere ASR wurde durch hohe Gasdiffusionswiderstände verursacht.

Der Polarisationswiderstand soll ebenfalls mit Werten der Literatur verglichen werden. Von Leng *et al.* [246] wurden elektrolytgestützte SOFCs mit YSZ-Elektrolytdicken von 45 μm charakterisiert. Der Polarisationswiderstand bei 800°C betrug 0,15 Ωcm^2 . Der geringere Wert kann durch die höhere Messtemperatur (höhere Ionenleitfähigkeit) und geringere Elektrolytdicke von 45 μm im Vergleich zu den Substratdicken von 150 μm der symmetrischen Zellen begründet werden. Von Aravind *et al.* [245] wurden symmetrische Zellen mit 130–140 μm 3YSZ-Elektrolyten mit 25–30 μm Ni/GDC, sowie weiteren Kontakt- und Zwischenschichten getestet. Der ohmsche Widerstand bei 750°C betrug 1,35 Ωcm^2 und war trotz höherer Messtemperatur höher als R_{ohm} der vorliegenden Arbeit. Grund ist vermutlich die geringere

Ionenleitfähigkeit von 3YSZ im Vergleich zu 8YSZ [127]. Blennow *et al.* [105] charakterisierten symmetrische Zellen mit 120 μm ScSZ-Elektrolyt und ca. 40 μm Ni-infiltrierten GDC20-Anoden. R_{ohm} bei 700°C betrug 0,34 Ωcm^2 und damit trotz geringerer Elektrolytdicke und höherer Ionenleitfähigkeit von ScSZ ähnlich dem R_{ohm} dieser Arbeit. Möglicherweise trugen hier höhere Anteile von ohmschen Widerständen der infiltrierten Anode zu R_{ohm} bei.

Fazit der Versuche an symmetrischen Zellen

Die elektrochemische Charakterisierung an symmetrischen Zellen liefert erste Hinweise auf wichtige Einflussfaktoren des Processings auf die Zellperformance. Trotzdem ist eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf komplette MSC-Zellen aus den diskutierten Gründen nur bedingt möglich. Entsprechend werden folgende Einflussfaktoren noch einmal gesondert an Einzelzellen überprüft: i.) Erhöhung der C-Ni/GDC-Schichtdicke, ii.) Reduktion der Sintertemperatur, iii.) Einführung einer B-Ni/GDC-Schicht.

5.4 Schichtentwicklung auf Einzelzellebene

Ziel dieser Arbeit war die Leistungssteigerung von MSCs durch Optimierung des Zellaufbaus. Als Strategien wurden die Erhöhung der elektrochemisch aktiven 2PG und 3PG der Anode und die Verringerung der Elektrolytdicke verfolgt. Die Änderung der einzelnen Schichtparameter ist vom Prinzip her einfach. Die verfahrenstechnische Umsetzung in Vollzellen ist jedoch sehr aufwändig, da im Zellverbund ein komplexer Zusammenhang zwischen den einzelnen Schichten besteht. Der CTE, die Porosität und Rauheit der Schichten müssen gut aufeinander abgestimmt sein. Trotz unterschiedlicher Schwindung des Substrats und der Anodenschichten bei der Sinterung muss die mechanische Stabilität gewährleistet sein. An den Grenzflächen dürfen keine Reaktionen stattfinden, die zusätzliche Widerstände einbringen und eine ausreichende Haftung muss bestehen. Unter diesen Voraussetzungen müssen die Schichtdicken und Herstellungsparameter der Anodenschichten A, B und C exakt aufeinander abgestimmt sein, um einen optimalen Kompromiss aus elektrochemischer Aktivität, Gaspermeabilität und Oberflächenrauheit der Anode zu erreichen.

5.4.1 Reproduktion Design Rojek-Wöckner (Serie R)

Die Referenz-Zellen dieser Arbeit wurden analog zu den von Veronika Rojek-Wöckner [65] publizierten Zellen hergestellt. Die I-V-Kennlinien der Referenz-Zelle dieser Arbeit sind in **Abbildung 56** bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die Stromdichte bei 700°C und 0,7 V betrug $1,29 \pm 0,08 \text{ A/cm}^2$ ($n=3$ gemessene Zellen). Sie war damit deutlich höher als die von Rojek-Wöckner *et al.* [65] publizierte Stromdichte von $0,75 \text{ A/cm}^2$ ($n=1$). Für den Unterschied können verschiedene Einflussfaktoren verantwortlich sein. Eine mögliche Ursache ist die geringere Zellgröße in dieser Arbeit mit einer aktiven

Kathodenfläche von $0,64 \text{ cm}^2$ im Vergleich zu 16 cm^2 im Fall von Rojek-Wöckner. Ein weiterer Einflussfaktor ist das Set-up des Teststands in Bezug auf Kontaktierung und Art der Gaszufuhr. In dieser Arbeit wurden alle Zellen am Plansee-internen Teststand getestet. In Rojek-Wöckners Arbeit wurden diese an einem Teststand des Forschungszentrum Jülich getestet. Die wesentliche Ursache für den großen Unterschied war aber vermutlich die unterschiedliche Brenngasausnutzung. In der vorliegenden Arbeit wurden die Zellen mit einer geringen Brenngasausnutzung von 6% bei 700°C und $0,7 \text{ V}$ betrieben. Im Vergleich dazu betrug die Brenngasausnutzung 17% in der Arbeit von Rojek-Wöckner. Eine höhere Brenngasausnutzung kann zu erhöhten Gasdiffusionswiderständen und damit Leistungseinbußen führen. In dieser Arbeit wurde der Referenzwert von $1,29 \text{ A/cm}^2$ als Ausgangspunkt für die weitere Zellentwicklung festgelegt. Die Brenngasausnutzung wurde bewusst gering gewählt, um zusätzliche Einflüsse durch Degradationsvorgänge zu vermeiden. Die Stromdichten der weiteren Zellen wurden stets bei 700°C und $0,7 \text{ V}$ verglichen.

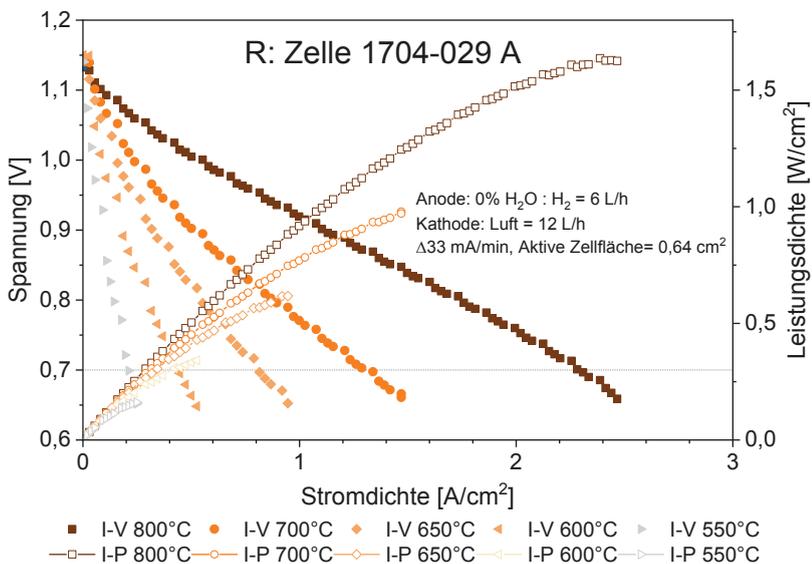


Abbildung 56: Elektrochemische Charakterisierung der Referenzzelle R als Ausgangspunkt dieser Arbeit, getestet am Plansee-internen Teststand unter Standard-Testbedingungen mit geringer Brenngasausnutzung (~6%) zur Vermeidung von Gasdiffusionslimitierung [247]

5.4.2 Optimierung der Ni/GDC-Dicke (Serie C) und Reduktion der Elektrolytdicke (Serie E)

Aus der Arbeit von Veronika Rojek-Wöckner [64] war die optimale Schichtdicke der C-Anode noch nicht bekannt. Um diese zu ermitteln, wurde die Schichtdicke in der Serie C dieser Arbeit systematisch variiert. Gleichzeitig wurde die Sintertemperatur und Sinterdauer reduziert, um eine feinere Mikrostruktur zu erhalten. Durch die höhere spezifische Oberfläche wurde eine Erhöhung der elektrochemischen Aktivität erwartet.

Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Mikrostruktur der Anodenschicht kann in **Abbildung 57** erkannt werden. Die bei 1000°C, 1,5 h, H₂ gesinterte C-Anodenschicht in **Abbildung 57 (a.)** besaß eine feinere Mikrostruktur als die bei 1100°C, 3 h, H₂ gesinterte C-Anodenschicht in **Abbildung 57 (b.)**. Die Porosität und Porengröße wurden mittels Linienschnittverfahren gemessen. Eine Porositätsbestimmung über eine 2D-Flächenanalyse war aufgrund der zahlreichen Graustufen nicht durchführbar. Die Porosität mittels Linienschnittverfahren betrug 25±7% bei 1000°C, 1,5 h, H₂ im Vergleich zu 20±7% bei 1100°C, 3 h, H₂. Die höhere Porosität bei geringerer Temperatur entspricht den Erwartungen, da mit der Erhöhung der Sintertemperatur der Grad der Versinterung ansteigt. Die durchschnittliche Porengröße betrug 0,13±0,03 µm bei 1000°C, 1,5 h, H₂ im Vergleich zu 0,18±0,03 µm bei 1100°C, 3 h, H₂. Die größere Porengröße bei höherer Sintertemperatur scheint zwar zunächst widersprüchlich. Mit hoher Wahrscheinlichkeit waren Benetzungseffekte zwischen Ni und GDC für diesen Effekt verantwortlich [241]. Die berechneten Porengrößen stellen keine absoluten Werte da, da sie durch ein zweidimensionales Schnittlinienverfahren ermittelt wurden. Die große Streuung resultiert aus der geringen Linienzahl von drei Linien pro Probe. Durch die manuelle Auswertung sind die Ergebnisse mit einem Fehler durch die Interpretation der Grauschattierungen behaftet.

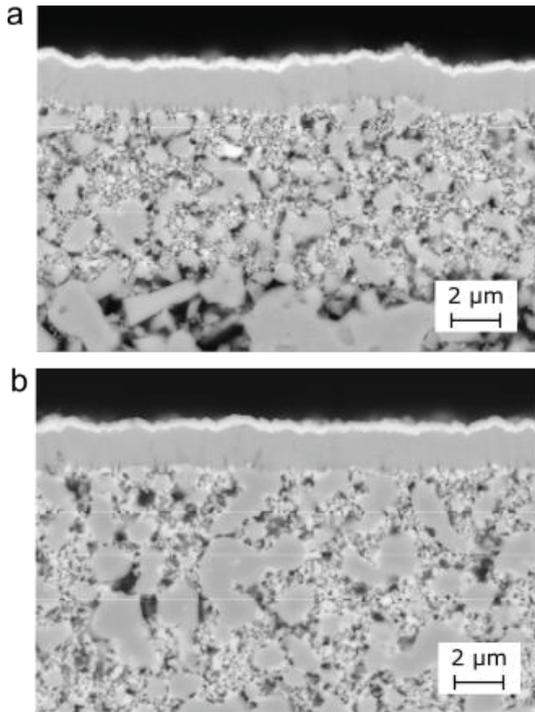


Abbildung 57: Vergleich der Mikrostruktur der C-Anodenschicht in Abhängigkeit der Sinterparameter. (a.) 1000°C, 1,5 h, H₂ (Zell-ID 1604-244) (b.) 1100°C, 3 h, H₂ (E, Zell-ID 1801-001) [247]

Tabelle 22 stellt die Ergebnisse der Porositätsanalyse von symmetrischen Zellen und Vollzellen gegenüber. Sowohl die Porosität, als auch die Porengröße an symmetrischen Zellen lag konstant über den Werten der Vollzellen. Grund sind vermutlich die unterschiedlichen eingesetzten REM-Geräte, da die Längenangaben abhängig von der Kalibration des Gerätes sind. Eine weitere Ursache könnte der geringere CTE des Elektrolytsubstrats der symmetrischen Zellen mit ca. $11 \cdot 10^6$ /K [248] im Vergleich zu dem CTE des Verbunds aus ferritischem ITM-Substrats und Ni/YSZ-Schichten mit ca. $13 \cdot 10^6$ /K [248] in den Vollzellen sein. Die Mikrostruktur der Anoden an symmetrischen Zellen wird möglicherweise durch die geringere Schrumpfung beim Abkühlen weniger kompaktiert und somit die um etwa 5% höhere Porosität erhalten. Die Unterschiede der Porositätswerte sind jedoch nicht problematisch, da das Linienschnittverfahren prinzipiell keine absoluten Werte liefert. Die beobachteten Trends, die Abnahme der Porosität und Zunahme der Porengröße mit zunehmender Sinter Temperatur konnten sowohl an symmetrischen Zellen, als auch an Vollzellen bestätigt werden.

Tabelle 22: Porosität und Porengröße mittels Linienschnittverfahren. Ergebnisse an symmetrischen Zellen überschreiten konstant die Ergebnisse an Vollzellen vermutlich aufgrund unterschiedlicher REM-Kalibrierung.

	Zell-ID, Serie	Porosität (Linienschnittverfahren)	Porengröße (Linienschnittverfahren)
Symmetrische Zelle 1000°C	Sym-1000°C	31 ± 6%	0,21 ± 0,06 µm
Vollzelle 1000°C	Zell-ID 1604-244	25 ± 7%	0,13 ± 0,03 µm
Symmetrische Zelle 1100°C	Sym-8 µm	24 ± 3%	0,24 ± 0,05 µm
Vollzelle 1100°C	Zell-ID 1801-001 (Serie E)	20 ± 7%	0,18 ± 0,03 µm

In **Abbildung 58** werden Zellen der Serie C mit **(a.)** 6 µm, **(b.)** 11 µm und **(c.)** 24 µm C-Ni/GDC-Anode dargestellt. Mit steigender C-Anodendicke wurden Inhomogenitäten aus der A- und B-Anodenschicht nivelliert. Solche Inhomogenitäten sind in **Abbildung 58 (a.)** und **(c.)** sichtbar. Während der Sinterung sind diese Bereiche als kritisch einzustufen, da sie zu erhöhten Spannungen im Schichtverbund führen.

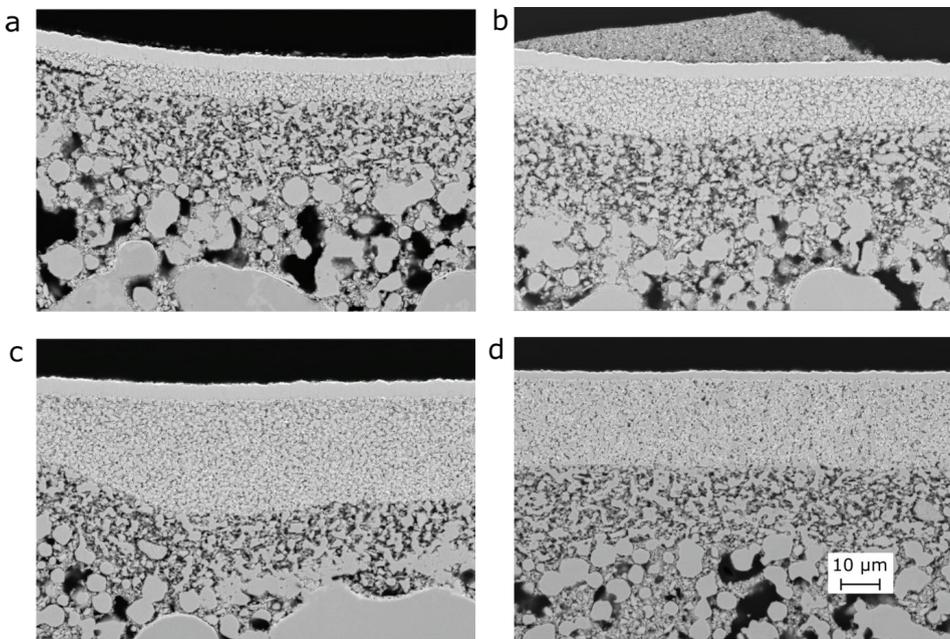


Abbildung 58: Mikrostrukturen der Serie C und E a.) C6 (1604-246 D), b.) C11 (1604-251 E), c.) C24 (1604-258), d.) E (1801-001) [247]

An diesen Stellen können Delaminationen auftreten, wie in **Abbildung 58 (a.)** exemplarisch gezeigt ist. Die Spannungen können durch Unterschiede im CTE von Anode und Elektrolyt beim Abkühlen von der Sintertemperatur verstärkt werden. In Serie E, in **Abbildung 58 (d.)**, wurde eine 2 µm dicke Elektrolytschicht auf eine 22 µm dicke C-Ni/GDC-Schicht abgeschieden.

Um die Ursache der oben genannten Delaminationen zu untersuchen, wurde die Anodenoberfläche eingehender betrachtet. An der Anodenoberfläche wurden zwei sich überlagernde Rauheiten erkannt. In **Abbildung 59** wurde der Einfluss beider *Rauheiten 1 und 2* der Anodenoberfläche auf die Elektrolytbeschichtung durch den GFS-Prozess grafisch dargestellt.

Rauheit 1 entstand durch die Form der an der Oberfläche befindlichen Partikel. Der Elektrolyt wuchs wie bereits in [66] erkannt kolumnar auf und bildet die *Rauheit 1* der Oberflächenpartikel nach. Bei geringer *Rauheit 1* werden Abschattungseffekte zuverlässig vermieden und der Elektrolyt kann mit sehr geringen Leckraten hergestellt werden (analog zu [66]).

Rauheit 2 hingegen bildete die Oberfläche des Substrats oder der A-Zwischenschicht nach. Der Einfluss der *Rauheit 2* auf den Elektrolyten wurde bisher noch nicht diskutiert. Aus physikalischer Sicht ist eine geringe *Rauheit 2* wichtig für die mechanische Stabilität des Anoden/Elektrolyt-Verbunds. Es ist bekannt, dass unebene Schichten schneller versagen können als ebene Schichten, wenn diese Spannungen unterliegen. Die kolumnare Wachstumsstruktur des Elektrolyten auf einer Oberfläche mit erhöhten *Rauheit 2*-Werten kann sich ebenfalls auf die Dichte des Elektrolyten auswirken. Um diesen Effekt darzustellen, wurden in **Abbildung 59 (b.)** und **Abbildung 59 (c.)** konkave und konvexe Unebenheiten schematisch dargestellt. Um den Effekt zusätzlich an realen Zellen exemplarisch zu zeigen, wurden Zellen aus Vorserien mit höherer Porosität verglichen zur Standard-Ni/GDC-Anode **Abbildung 59 (a.)** herangezogen. An konvexen Unebenheiten bildeten sich Spalten zwischen den Säulen, die die Dichte des Elektrolyten herabsetzten. Im Fall von konkaven Unebenheiten führten Abschattungseffekte zu Poren, die die Gasdichte noch stärker beeinträchtigen. Aufgrund des kolumnaren trichterförmigen Wachstums minimierte sich dieser Effekt mit zunehmender Elektrolytdicke. Aus diesen Beobachtungen wurde abgeleitet, dass für die Elektrolytbeschichtung eine möglichst geringe *Rauheit 2* benötigt wird. Bei Elektrolytdicken von 2 μm wurde eine noch stärkere Auswirkung dieses Effekts vermutet und daher die Verringerung der Gesamtrauheit angestrebt.

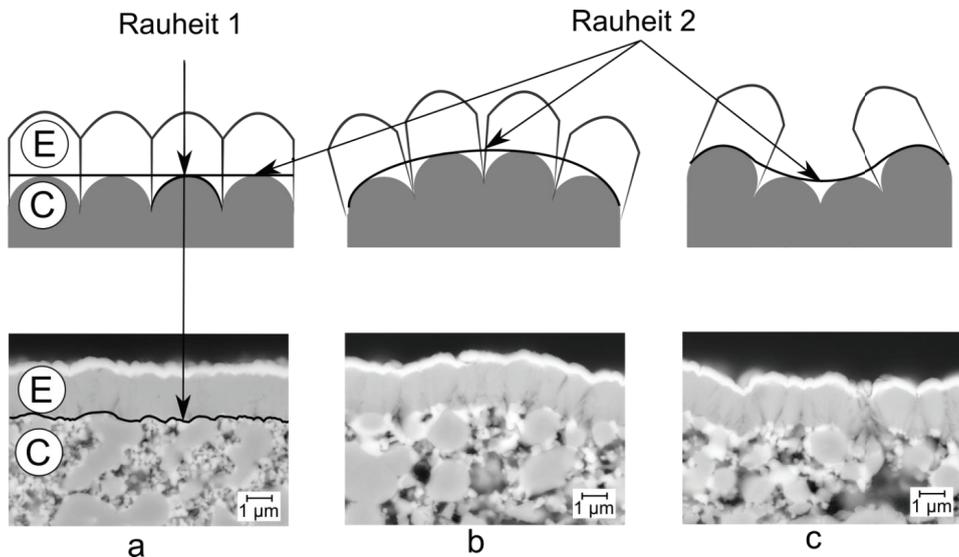


Abbildung 59: Einfluss der Anodenoberfläche auf die Elektrolytbeschichtung durch einen GFS-Prozess (a.) eine geringe Oberflächenrauheit ermöglicht die Abscheidung eines Dünnschichtelektrolyten. (b.) konvexe Unebenheiten führen zu Spalten zwischen den Elektrolytsäulen. (c.) Konkave Unebenheiten können zur Porenbildung durch Abschattungseffekte führen

Die in **Abbildung 58 (a.)** gezeigten Delaminationen traten bei der geringeren Sinteremperatur von 1000°C und geringerer C-Ni/GDC-Dicke häufiger auf. Bei einer C-Ni/GDC-Dicke von 4 µm (Zell-Serie C4) wurden zahlreiche partielle Delaminationen im Querschliff beobachtet. Ein weiteres Beispiel ist in **Abbildung 60** dargestellt. Die Delaminationen befanden sich bevorzugt an Positionen, an denen Inhomogenitäten der darunterliegenden A-Schicht vorlagen, die sich bis zur Oberfläche der B-Schicht fortsetzten. Dies zeigte erneut die Wichtigkeit einer geringen *Rauheit 2*. An den gezeigten konkaven Stellen überschritten die durch die Elektrolytbeschichtung in die Anode eingebrachten Zugspannungen die Festigkeit der bei 1000°C gesinterten C-Anode. Entsprechend war der Ausgangspunkt der Delaminationen die Grenzfläche zwischen der B- und C-Schicht.

Bei Einzelzellen mit C-Ni/GDC-Dicken von 4 µm war eine zuverlässige elektrochemische Charakterisierung aufgrund von zu hohen Leckraten nicht möglich. Grund für die hohe Streuung der elektrochemischen Kennwerte bei geringen C-Dicken sind vermutlich das vermehrte Auftreten partieller Delaminationen wie in **Abbildung 60** gezeigt. Diese sind auch an hohen Leckraten und hohen Standardabweichungen erkennbar (**Tabelle 23**). Die Leckraten wurden vor dem Zelltest gemessen und deuten darauf hin, dass die Delaminationen hier bereits vorlagen. In **Tabelle 23** wurden ebenfalls die OCV-Werte, abgelesen aus den I-V-Kennlinien gegenüber gestellt. Die geringe OCV der Zellen aus Serie C und großen Streuungen konnten ebenfalls auf die genannten Delaminationen bei der Herstellung

zurückgeführt werden. Zusätzlich wurden auch nach dem Zelltest häufigere Instabilitäten der C-Schicht im Bereich der Glaslotabdichtung erkannt.

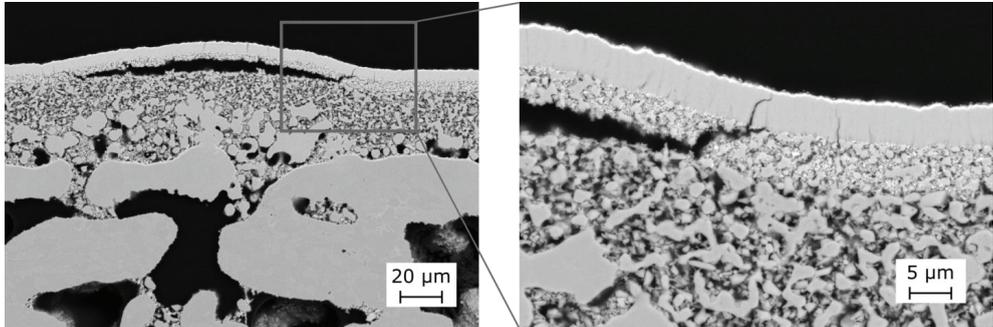


Abbildung 60: Beispiel einer partiellen Delamination der Zelle C4. Kritische Stellen traten an Positionen mit konkav gekrümmter Oberfläche der B-Ni/YSZ-Schicht auf. Ursache für die Delamination sind Druckeigenstressungen des Elektrolyten, die an diesen Stellen die Festigkeit der bei 1000°C gesinterten 4 µm dicken Anode überschritten [247]

In **Abbildung 61** wurden die I-V-Kennlinien der Referenz, der Serie C und der Serie E bei Temperaturen von 700°C gegenüber gestellt. Die Stromdichten sind ebenfalls in **Tabelle 23** bei 0,7 V und 700°C dargestellt.

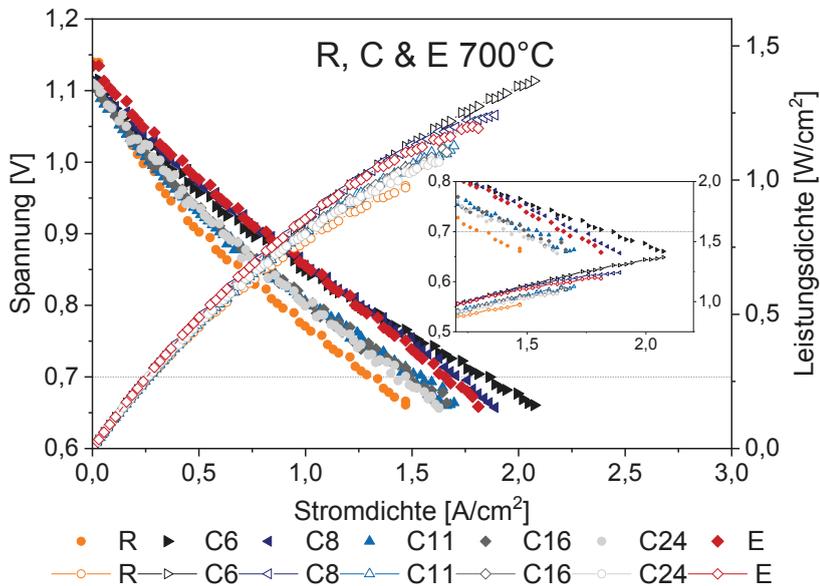


Abbildung 61: I-V-Kennlinien bei 700°C der Zellen R (1704-029 A), C6 (1604-246 D), C8 (1704-014 F), C11 (1604-251 E), C16 (1604-252 C), C24 (1604-241 F) und E (1801-001 C) [247]

Die Referenz zeigte die geringste Stromdichte. Die Stromdichten aller Zellen der Serie C waren höher. Die geringere Sintertemperatur in Serie C verursachte eine feinere Mikrostruktur mit größerer Anzahl an 2PG und 3PG. Durch diese wurde ein deutlicher Anstieg der Stromdichte erhalten.

Bei gleicher Anodenfunktionsschichtdicke von 8 µm wurde eine Steigerung der Stromdichte von 1,29 A/cm² (Serie R) auf 1,63 A/cm² (Serie C8) erreicht, siehe **Tabelle 23**. Bei 1100°C wurde eine größere Mikrostruktur und damit indirekt eine geringere spezifische Oberfläche verursacht. Mit geringerer spezifischer Oberfläche steigt die aktive Schichtdicke unter Voraussetzung der Perkolation der Ni- und GDC-Phase. Die geringere Stromdichte der Referenz R könnte dadurch begründet werden, dass mit 8 µm Funktionsschichtdicke in Serie R (Mikrostruktur 1100°C) die aktive Schichtdicke unterschritten wurde. Die Zahl der 2PG und 3PG innerhalb dieses Bereichs sinkt und damit die Zelleistung.

Tabelle 23: Zellcharakterisierung der Serien R, C und E. Serie C4 wurde nicht elektrochemisch charakterisiert, da der Elektrolyt delaminierte

	Permeabilität Substrat-Anodenschichtverbund in L/min	Stromdichte 700°C, 0,7 V in A/cm ²	OCV in V	Leckrate Elektrolyt in hPa L / s cm ²	Rauheit
R	1,9 (n=1)	1,29 ± 0,08 (n=3)	1,12 ± 0,02 (n=3)	3,2E-04 ± 1,4E-04 (n=8)	10,3 (n=1)
C4	0,8 (n=1)	n.m. ¹	n.m. ¹	5,0E-03 ± 4,5E-03 (n=6)	11,5 ± 2,1 (n=2)
C6	n.m. ¹	1,60 ± 0,23 (n=5)	1,14 ± 0,02 (n=5)	2,9E-04 ± 2,5E-04 (n=41)	11,1 ± 1,3 (n=6)
C8	n.m. ¹	1,63 ± 0,11 (n=3)	1,12 ± 0,01 (n=2)	1,0E-03 ± 1,3E-03 (n=40)	9,2 ± 0,6 (n=3)
C11	0,7 (n=1)	1,54 (n=1)	1,10 (n=1)	1,8E-04 ± 8,0E-05 (n=14)	7,9 ± 0,2 (n=2)
C16	<0,02 (n=1)	1,49 (n=1)	1,11 (n=1)	1,9E-04 ± 1,1E-04 (n=10)	6,9 ± 0,3 (n=2)
C24	<0,02 (n=1)	1,47 (n=1)	1,11 (n=1)	1,5E-04 ± 5,6E-05 (n=7)	4,8 ± 0,5 (n=2)
E	1,1 ± 0,0 (n=4)	1,65 (n=1)	1,13 (n=1)	3,0E-03 ± 1,2E-03 (n=16)	7,8 ± 0,4 (n=4)

¹ nicht gemessen, n=Anzahl gemessener Zellen

In der Serie C wurden die höchsten Stromdichten bei C-Ni/GDC-Dicken von 6–8 µm erreicht. Für Schichtdicken >8 µm wurde eine Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Dicke beobachtet. Die Abnahme der Stromdichten mit zunehmender C-Anodendicke in Serie C deutet darauf hin, dass die maximal nutzbare elektrochemisch aktive Dicke in Serie C bei ca. 6–8 µm liegt. Durch weiteren Anstieg der Anodenfunktionsschichtdicke wurden vermutlich zusätzliche Gasdiffusionswiderstände generiert und führten zu geringeren Stromdichten. Das Auftreten von Gasdiffusionswiderständen konnte durch Messungen bei höherer Temperatur (800°C) bestätigt werden (**Abbildung 62**). Möglicherweise ist auch die Perkolation des GDC nicht optimal und dadurch die Ionendiffusion in GDC begrenzt.

Um weitere Hinweise hinsichtlich Gasdiffusionslimitierung zu sammeln, wurde als weitere Einflussgröße die Permeabilität des Substrat-Anodenschichtverbunds gemessen. Die Permeabilität des Substrat-Anodenschichtverbunds wurde vor der Elektrolytbeschichtung gemessen. Als Messgas diente Luft anstelle der Gase H_2 und H_2O im Zellbetrieb. Dies erlaubte zwar keinen direkten Bezug zu den Vorgängen im Zellbetrieb, erlaubte aber dennoch ein Abschätzen von Trends. Die Permeabilität des Substrats wurde im Vorfeld bestimmt. Bei einem Überdruck von 100 mbar betrug die Permeabilität des Substrats $12,1 \pm 0,1$ L/min (1 Zelle, Mittelwert aus 5 Positionen). Eine grobe Abschätzung der Permeabilität durch lineare Extrapolation ergäbe daher eine deutlich höhere Permeabilität des Substrats von etwa 60 L/min (Interpolation 500 hPa) im Vergleich zum Substrat-Anodenschichtverbund im Bereich von unter 2 L/min. Da die Permeabilität des Substrats konstant hoch war, wurde zur Vereinfachung nachfolgend die Bezeichnung „Permeabilität des Anodenschichtverbunds“ gewählt.

In Übereinstimmung zu der Hypothese der Gasdiffusionslimitierung wurde eine Abnahme der Permeabilität der Serie C4 mit $4 \mu\text{m}$ C-Ni/GDC (0,8 L/min) zur Serie C16 mit $16 \mu\text{m}$ C-Ni/GDC (unterhalb der Messgrenze) gemessen. Für Serie C24 wurde erwartungsgemäß die Messgrenze ebenfalls unterschritten.

Die Permeabilität der Serie C (C8) wurde ausgehend von den Ergebnissen von C4 und C11 abgeschätzt, da die Zelle C8 nicht gemessen wurde. Sie lag bei $0,7 \dots 0,8$ L/min (**Tabelle 23**). Die höhere Permeabilität bei höherer Sintertemperatur ist zunächst widersprüchlich, da die Porosität geringer war. Sie kann jedoch auf die größere Porengröße (vergleiche **Abbildung 57**) zurückgeführt werden. Somit besitzen nicht nur die Porosität, sondern auch die Porengröße und die Tortuosität der Poren einen Einfluss auf die Gaspermeabilität der Anode. Ursache der größeren Poren dürften die bereits beschriebenen Benetzungsvorgänge sein. In Serie R wurde zwar eine höhere Permeabilität erreicht, diese wirkte sich jedoch geringer auf die Zelleistung aus als die höhere elektrochemisch aktive Oberfläche der Ni/GDC-Anode in Serie C.

Aus prozesstechnischer Sicht sind die Ergebnisse der Serie C kontrovers. Einerseits führte die Reduktion der Sintertemperatur der Anoden zu einer höheren elektrochemisch aktiven Oberfläche und damit zu einer höheren elektrochemischen Leistung, sofern GDC ein durchgehendes Netzwerk bildet. Andererseits wurde durch diese Maßnahme Zellversagen durch Delaminationen in der C-Ni/GDC-Schicht durch die bei der Elektrolytbeschichtung eingebrachten Spannungen riskiert. Aus industrieller Sicht ist dies äußerst kritisch, da ein erhöhtes Delaminationsrisiko die Verlässlichkeit des Zellbetriebs und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gefährdet. Aus diesem Grund wurde das Risiko des Zellversagens als kritischer eingestuft

als der Gewinn in der Stromdichte. Eine Sinter Temperatur von 1100°C, 3 h, H₂ wurde daher für die weiteren Zellproduktionen in Serie E und BC festgelegt.

Die Anodenrauheit (Überlagerung der *Rauheit 1* und *Rauheit 2*) der Anoden aus Serie R, C und E wurde ebenfalls in **Tabelle 23** verglichen. In der Serie C wurde die Rauheit durch Zunahme der Dicke der C-Ni/GDC-Schicht von 11,5 µm in C4 auf 4,8 µm in C24 deutlich gesenkt. In Serie E wurde die Rauheit durch Zunahme der Dicke der C-Ni/GDC-Schicht ebenfalls auf 10,3 µm gesenkt. Zum Vergleich dient hier Serie R mit einer Rauheit von 7,8 µm. Die geringe Abnahme in Serie E kann auf den höheren Versinterungsgrad zurückgeführt werden, wodurch die B-Anodenoberfläche stärker nachgebildet wurde.

Die Rauheit der Anodenoberfläche der 22 µm C-Anode war dennoch ausreichend gering, um einen 2 µm Elektrolyten abzuscheiden. Abschattungseffekte bei der Beschichtung konnten verringert werden. Es wurden keine Delaminationen beobachtet, daher konnte ebenfalls eine ausreichend hohe mechanische Stabilität bei Thermo-Zyklen erreicht werden.

In Serie E mit 22 µm C-Anodendicke nahm die Stromdichte im Vergleich zu Serie R mit 8 µm C-Anodendicke (beide 1100°C, 3h, H₂) von 1,29 A/cm² auf 1,65 A/cm² (+28%) zu. Dies kann auf eine Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche im Vergleich zur Serie R zurückgeführt werden. Der Einfluss der geringeren Elektrolytdicke wurde aufgrund von theoretischen Überlegungen auf 5% eingeschätzt und ist daher vermutlich nicht für die gesamte Leistungssteigerung maßgeblich.

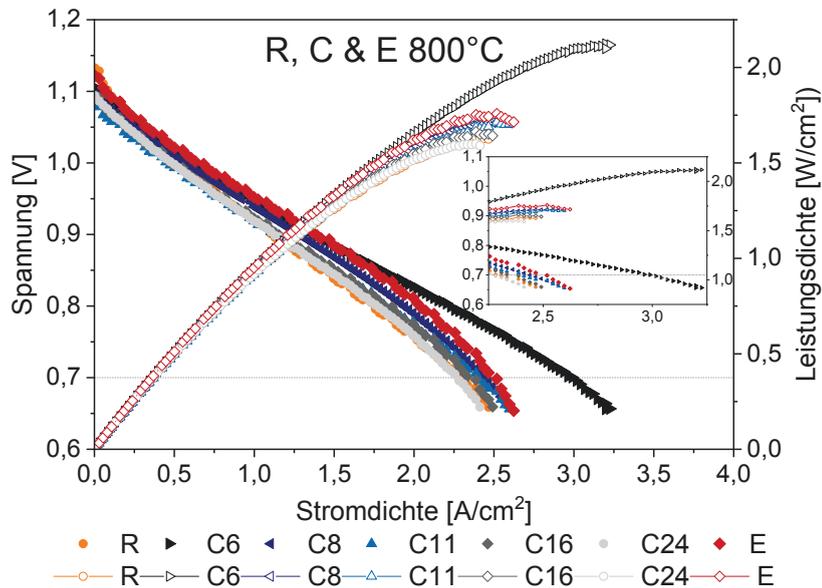


Abbildung 62: I-V-Kennlinien bei 800°C der Zellen R (1704-029 A), C6 (1604-246 D), C8 (1704-014 F), C11 (1604-251 E), C16 (1604-252 C), C24 (1604-241 F) und E (1801-001 C)

Der Bezug zwischen Oberflächenrauheit und Leckrate in Serie E zeigt, dass trotz verringerter Oberflächenrauheit vergleichsweise hohe Leckraten vorliegen. Es wird vermutet, dass trotz verringerter Rauheit der Anode die kolumnare Wachstumsstruktur des Elektrolyten eine Elektrolytmindestdicke von etwa 3 μm erfordert, um Kanäle zwischen den Elektrolytsäulen zuverlässig zu schließen. Eine Möglichkeit zur Weiterentwicklung in Richtung eines reproduzierbaren 2 μm -Elektrolyten könnte die Erhöhung der Bias-Spannung bei der Elektrolytbeschichtung sein. Diese führt zu einer dichteren Schicht, erhöht jedoch ebenfalls die Druckspannungen im Elektrolyten [50,148]. Als Nachteil werden dadurch die Anforderungen an die mechanische Stabilität der Anode erhöht. Gründe für die genannten Druckspannungen sind eine Erhöhung der Oberflächenmobilität der filmbildenden Atome, Verschiebung von Atomen, Resputtern der Schicht und ein als „Channeling“ bezeichnetes Phänomen [51,249]. Resputtern entsteht durch den Aufprall der Ionen auf dem Substrat und führt zu einem Abtrag der bereits gebildeten Schicht, sowie Auffüllen von Poren und einer Planarisierung der Oberfläche [148]. „Channeling“ beschreibt eine höhere Sputterrate von zufällig orientierten Körnern eines Films und führt bei bestimmten Materialien zu einer bevorzugten Wachstumsrichtung des Films senkrecht zur Filmoberfläche [250,251].

Die I-V-Kennlinien der Serie E (Zelle 1801-001 C) sind in **Abbildung 63** bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Bei 800°C ist ein Abknicken bei hohen Stromdichten zu erkennen, welches auf eine Gasdiffusionslimitierung durch die hohe Anodendicke von 22 μm zurückgeführt werden kann. Im Einklang damit war die Permeabilität der Serie E im Vergleich zur Serie R geringer. Die Messergebnisse deuten weiteres Potential zur Leistungssteigerung an, wenn die Struktur des Anodenschichtverbunds weiter optimiert wird. Dies wurde in der Serie BC umgesetzt.

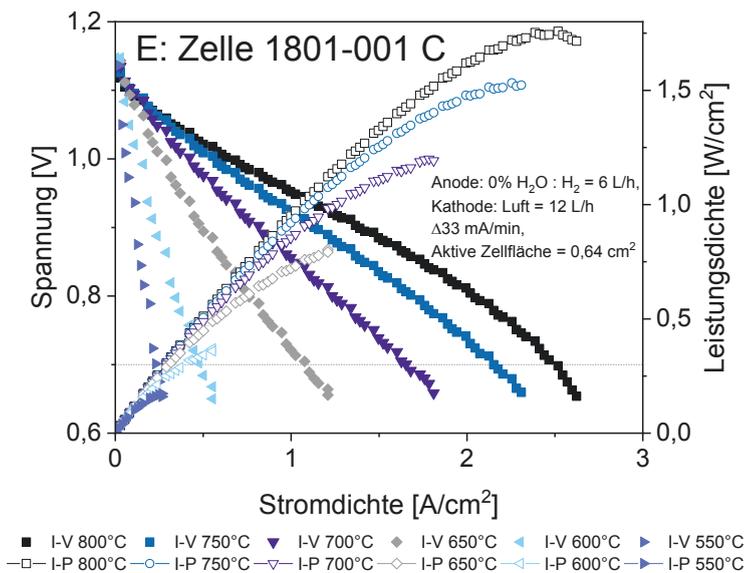


Abbildung 63: I-V-Kennlinien der Serie E (Zelle 1801-001 C) bei unterschiedlichen Temperaturen

Aufgrund des asymmetrischen Zell-Konzepts der Plansee-MSK führte die Sinterung der Anoden-Siebdruckschichten zu einer konkaven Durchbiegung der Zellen. Diese nahm mit jeder Anodenschicht A-Ni/YSZ, B-Ni/YSZ und C-Ni/GDC zu, siehe **Abbildung 64**. Die Durchbiegung fiel mit Substratdicken von 0,8 mm geringer aus als mit Substratdicken von 0,3 mm, da eine erhöhte Substratdicke hier formstabilisierend wirkte.

Mit Substratdicken von 0,8 mm betrug die Durchbiegung nach der Aufbringung der A-Ni/YSZ-Schicht $1,4 \pm 0,5$ mm (n=6 Zellen Serie C). Nach der Aufbringung der B-Ni/YSZ stieg die Durchbiegung auf $2,8 \pm 0,7$ mm (n=6). Die Durchbiegung mit 6 μm C-Ni/GDC-Schicht stieg nur mehr gering an auf $2,9 \pm 1,0$ mm (n=6). Mit 24 μm und damit höherer C-Ni/GDC-Dicke nahm die Durchbiegung sogar leicht ab auf $1,4 \pm 0,2$ mm (n=2). Grund für die geringere Durchbiegung mit Ni/GDC sind vermutlich die

Benetzungsvorgänge zwischen Nickel und GDC bei der Sinterung [241]. Dadurch entstanden größere Poren, und die Porosität nahm weniger ab als bei Ni/YSZ.

Mit Substratdicken von $0,3\ \mu\text{m}$ war die Durchbiegung nach dem Sintern deutlich stärker ausgeprägt. Die Durchbiegungen der Zellen betragen A-Ni/YSZ: 4,5 mm, B-Ni/YSZ: 9,2 mm, C-Ni/GDC: 17,8 mm (n=1 Zelle Serie R).

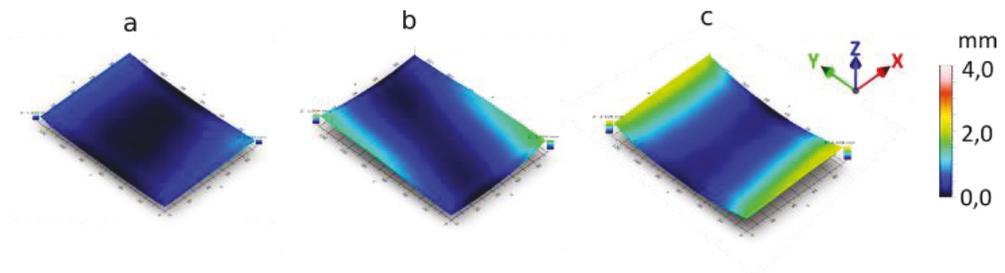


Abbildung 64: Zunehmende Durchbiegung nach Sinterung der (a.) A-, (b.) B- und (c.) C-Siebdruck-Anodenschicht (Substratdicke 0,8 mm, Zelle 1604-257)

Auch in Serie BC und E wurden eine geringere Durchbiegungen mit steigender Ni/GDC-Anodendicke (in Schicht B und/oder C) beobachtet, siehe **Tabelle 24**. In Serie BC wurde bei gleicher Gesamt-Ni/GDC-Dicke eine geringere Durchbiegung gemessen als in Serie E. Die Ni/GDC-Schicht in Serie BC bestand aus einer B- und einer C-Ni/GDC-Schicht und wurde daher in zwei Schritten gedruckt und gesintert. Möglicherweise wirkte sich dies formstabilisierend aus. Beide Serien verwendeten konstante Substratdicken von $0,3\ \text{mm}$.

Tabelle 24: Durchbiegung des Metallsubstrat-Anodenschichtverbunds nach Sinterung der C-Ni/GDC-Anodenschicht: Abnahme der Durchbiegung mit steigender Ni/GDC-Dicke und zusätzlich mit Sinterung zwischen den Ni/GDC-Schichten

	Durchbiegung Anode in mm
R	17,8 (n=1)
BC16	8,2 (n=1)
BC22	6,9 (n=1)
BC30	5,2 (n=1)
E	9,8 ± 2,8 (n=4)

Um der Durchbiegung der Zellen entgegen zu wirken und damit den späteren Einbau in einen Stack zu vereinfachen, wurden Versuche zur Sinterung des Metallsubstrat-Anodenschichtverbunds mit aufgelegtem Gewicht durchgeführt. Dazu wurden 0,3 mm starke Substrate mit in A-, B- und C-Ni/YSZ-Anodenschichten während der Sinterung bei jeweils 1200°C, 3h, H₂ an den Rändern mit Molybdän-Stäben beschwert. Die Duktilität des Substrats und der Anodenschichten durch die hohen Metallanteile erlaubten die Sinterung in ebener Form. In **Abbildung 65** ist zu sehen, dass sich die Zellen nach der Entfernung der Beschwerung wieder aufwölbten. Die bleibende Durchbiegung war mit 1,5 mm ohne Beschwerung in **Abbildung 65 (a.)** geringfügig höher verglichen zu 1,3 mm mit Beschwerung in **Abbildung 65 (b.)**. Die geringe Relaxation kann auf geringe Kriechvorgänge im Substrat zurückgeführt werden. Um einen wirksamen Effekt zu erzielen, müsste die Sintertemperatur deutlich erhöht werden. Dies hätte jedoch zur Folge, dass der Anodenschichtverbund stark vergrößern würde. Aufgrund des geringen Vorteils der Beschwerung wurde dieses Konzept nicht weiter verfolgt.

(a.)



(b.)



Abbildung 65: Substrate mit A-, B- und C-Ni/YSZ- Anodenschichten gesintert bei jeweils 1200°C, 3 h, H₂ (a.) ohne Beschwerung, (b.) mit Randbeschwerung

Die Elektrolytbeschichtung wirkte sich ebenfalls auf die Durchbiegung der Zellen aus. Dieser Einfluss geht auf Druckeigenspannungen in der Schicht zurück, wie bereits durch Haydn et al [66] beschrieben wurde und führte zu einer Abnahme der Durchbiegung nach der Beschichtung und zu Zugspannungen in der Anode. Bei Zellen der Serie C8 wurde die Elektrolytdicke variiert, um den Einfluss auf die Durchbiegung der Zellen zu ermitteln. Mit zunehmender Elektrolytdicke nahm die Durchbiegung deutlich ab (siehe **Abbildung 66**) und deutet damit auf eine Zunahme von Druckeigenspannungen hin. Die Zunahme kann mit der Mikrostruktur des Elektrolyten in Verbindung gebracht werden, da dessen Säulen trapezförmig wachsen. Mit Abstand von der Anodenoberfläche werden die Lücken zwischen den Elektrolytsäulen geringer und schließlich geschlossen und damit die Dichtheit der Schicht erhöht. Die Folge der erhöhten Druckeigenspannungen bei 6 µm Elektrolytdicke war das vermehrte Auftreten von Delaminationen der in diesem Fall bei 1000°C gesinterten Anodenschicht.

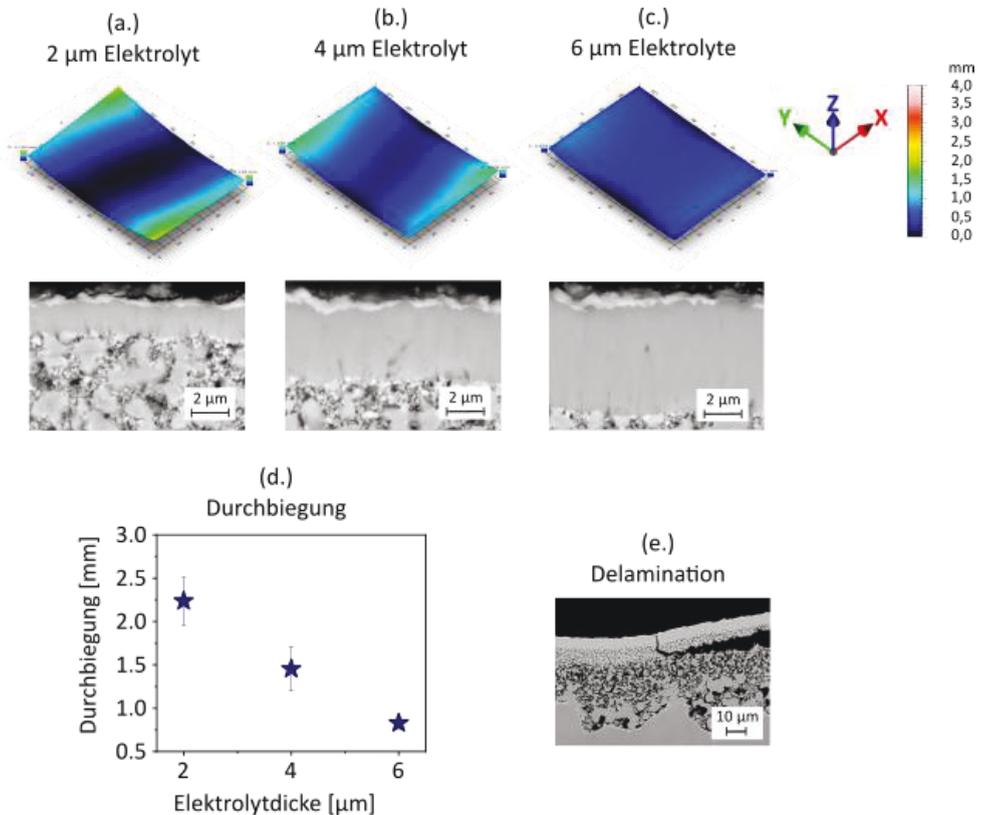


Abbildung 66: 3D-Messung Serie C (0,8 mm Substrate) und Querschliffe nach der Elektrolytbeschichtung. (a.) 2 μm Elektrolyt, (b.) 4 μm Elektrolyt, (c.) 6 μm Elektrolyt. (d.) Maximale Durchbiegung der Zellen in Abhängigkeit der Elektrolytdicke ($n=2$ Zellen pro Elektrolytdicke) (e.) Delamination des 6 μm Elektrolyten und Rissbildung entlang der B-/C-Anodengrenzfläche deutet auf eine Instabilität der C-Anodenschicht

Aus den theoretischen Zusammenhängen zwischen Anodenmikrostruktur und elektrochemisch aktiver Schichtdicke konnten in Serie C und E praktische Zusammenhänge zur Leistungssteigerung der Plansee MSC erstellt werden. Bei einer Sintertemperatur von 1100°C der C-Ni/GDC-Schicht besaß der Anodenschichtverbund eine ausreichend hohe mechanische Stabilität. Damit verbunden stieg jedoch die Vergrößerung der Anodenstruktur, was eine Verringerung der 2PG und 3PG und somit eine Verringerung der Stromdichte zur Folge hatte. Durch Erhöhung der Schichtdicke und damit Erhöhung der aktiven Oberfläche konnte die Stromdichte gesteigert werden. Durch die damit verbundene Verringerung der Oberflächenrauheit konnte ein 2 μm dünner Elektrolyt abgeschieden werden. Um ein Abknicken der Kurve bei höheren Stromdichten in Folge von Gasdiffusionslimitierung zu vermeiden, sollte die Permeabilität der Schicht wieder erhöht werden.

5.4.3 Optimierung der Gaspermeabilität des Anodenschichtverbunds (Serie BC)

Ein vielversprechender Ansatz, Gasdiffusionslimitierung in Serie C und E zu vermeiden ist die Einführung einer Ni/GDC-Schicht anstelle von Ni/YSZ in der B-Anodenschicht. Hierfür wurden drei unterschiedliche Zellen mit konstanter C-Ni/GDC-Dicke von 8 μm und variierender B-Ni/GDC-Anodendicke von 8, 14 und 22 μm hergestellt. Die gesamte Ni/GDC-Dicke ergab sich daher zu 16, 22 und 30 μm . **Abbildung 67** stellt die Mikrostrukturen der Referenz Serie R und den drei genannten Variationen der Serie BC dar. **Abbildung 68** zeigt die entsprechenden I-V-Kennlinien bei 700°C. In Serie BC wurde eine Elektrolytdicke von 4 μm verwendet. Der Grund für die Wahl dieser Elektrolytdicke war, dass die Oberflächenrauheit der Anode im Bereich der Referenz lag (siehe **Tabelle 25**) und bei einem 2 μm dünnen Elektrolyt das Risiko unzureichender Gasdichtheit zu groß gewesen wäre. Die Permeabilität der Anoden aus Serie BC waren nur etwas höher im Vergleich zur Serie R, jedoch doppelt so hoch wie jene der Serie E mit 22 μm dicker C-Anode. Entsprechend war eine Verringerung der Gasdiffusionswiderstände zu erwarten. Durch die gleiche Ni/GDC-Dicke der Serie BC22 im Vergleich zur Serie E konnte trotz höherer Elektrolytdicke die Stromdichte auf 1,79 A/cm^2 bei 700°C, 0,7 V gesteigert werden. Dieses Ergebnis zeigt den deutlichen Einfluss der Permeabilität des Anodenschichtverbunds auf die resultierende Zelleistung. Die Stromdichte der Serie BC16 war mit 1,48 A/cm^2 vergleichbar zur Zelle C16 (1,49 A/cm^2). Die höchste Stromdichte dieser Arbeit lieferte die Zelle BC22. Sie stellte somit den besten Kompromiss aus Zellstabilität und elektrochemischer Leistung dar. Für Zelle BC30 streuten die elektrochemischen Ergebnisse stark. Die Ursache dieser Streuung wurde bisher jedoch nicht vollständig geklärt. Eine mögliche Ursache könnte der Perkolationsgrad der Nickel-Phase in der B-Ni/GDC-Schicht sein. Mit zunehmender B-Ni/GDC-Dicke könnte die effektive elektronische Leitfähigkeit abnehmen und Abfuhr der Elektronen zum Stromsammler limitierend sein.

Eine Bewertung der Ergebnisse der Einzelzelltests mit Blick auf den Stand der Technik findet sich in **Kapitel 5.6**.

Tabelle 25: Charakteristische Eigenschaften der MSCs der Serie BC, verglichen mit Eigenschaften der Serie R und E.

	Rauheit [μm]	Permeabilität [L/min]	Leckrate [$\cdot 10^{-4}$ hPa \cdot l/s \cdot cm 2]	OCV @700°C [V]	Stromdichte @ 700°C, 0,7 V [A/cm 2]
R	10,3 (n=1)	1,9 (n=1)	3,2 \pm 1,4 (n=8)	1,12 \pm 0,02 (n=3)	1,29 \pm 0,08 (n=3)
BC16	13,7 (n=1)	2,4 (n=1)	3,9 \pm 0,8 (n=1)	1,14 (n=1)	1,47 (n=1)
BC22	10,7 (n=1)	2,4 (n=1)	3,0 \pm 1,4 (n=1)	1,14 \pm 0,01 (n=2)	1,79 \pm 0,04 (n=2)
BC30	9,4 (n=1)	2,1 (n=1)	3,7 \pm 2,7 (n=1)	1,12 \pm 0,01 (n=4)	1,37 \pm 0,11 (n=4)
E	7,8 \pm 0,4 (n=4)	1,1 \pm 0,0 (n=4)	30,0 \pm 12,0 (n=16)	1,13 (n=1)	1,65 (n=1)

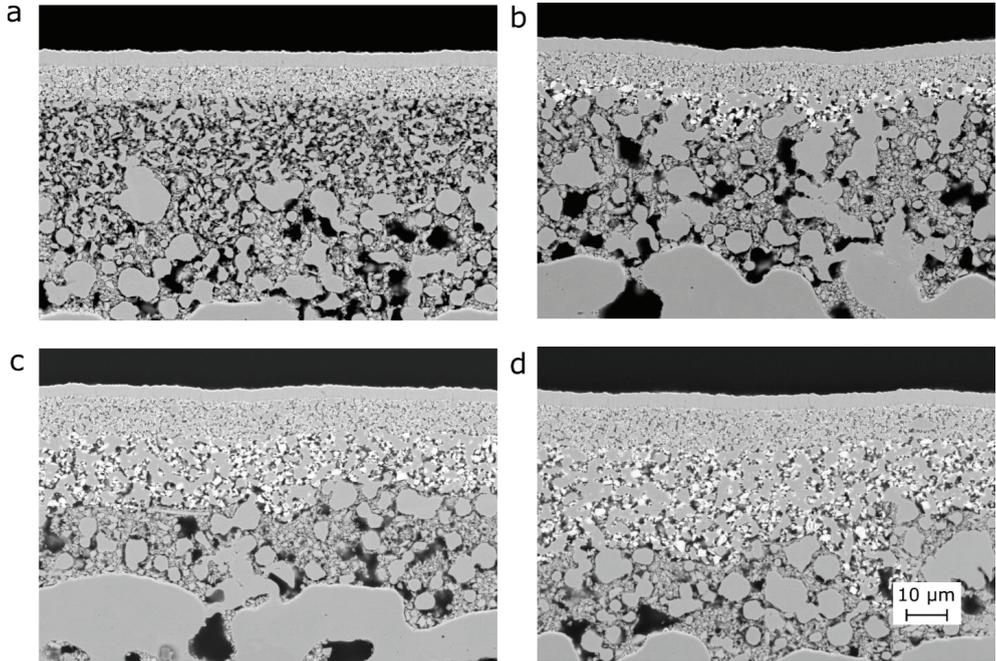


Abbildung 67: Mikrostrukturen der Anoden- und Elektrolytschichten der MSCs aus Serie R und Serie BC. (a.) Referenz-Ni/GDC-Dicke 6 μm (R, Zell-ID 1704-029), (b.) Ni/GDC-Dicke 16 μm (BC16, Zell-ID 1704-030), (c.) Ni/GDC-Dicke 23 μm (BC23, Zell-ID 1704-031), (d.) Ni/GDC-Dicke 30 μm (BC30, Zell-ID 1704-032) [247]

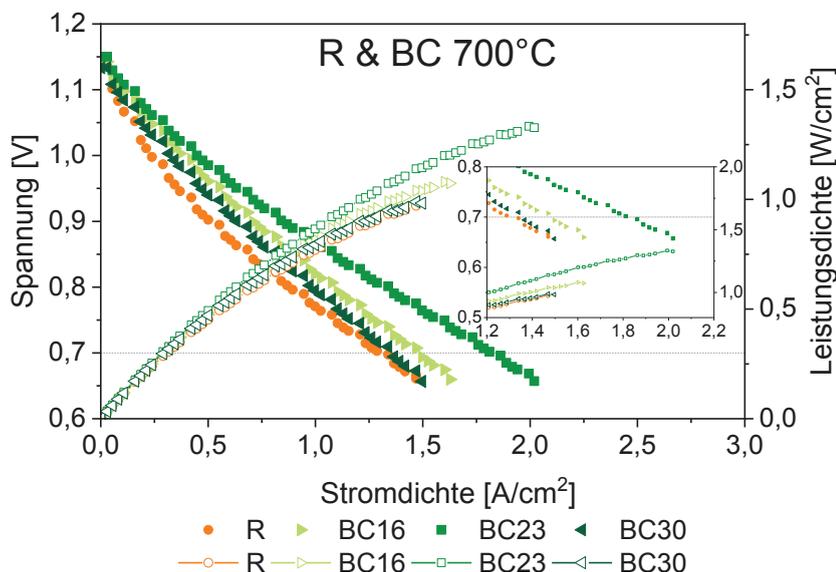


Abbildung 68: IV-Kennlinien Serie R und Serie BC bei 700°C (Zell-ID: R - 1704-029A, BC16 - 1704-030 C, BC23 - 1704-031 B, BC30 - 1704-032D) [247]

5.4.4 Diskussion der aktiven Schichtdicke

Die in **Kapitel 3.6**, Anode, ermittelte theoretische aktive Schichtdicke soll mit der aktiven Schichtdicke von symmetrischen Zellen und Einzelzellen verglichen werden. Zusätzlich sollen die aktiven Schichtdicken von symmetrischen Zellen und Einzelzellen gegenübergestellt werden. Die tatsächliche aktive Schichtdicke kann als jene Dicke angesehen werden, ab der keine weitere Leistungssteigerung stattfindet.

Die theoretische aktive Schichtdicke der C-Ni/GDC-Anode wurde auf Basis einer durchschnittlichen GDC-Partikelgröße von 0,3 μm berechnet und betrug 8 μm . Die theoretische aktive Schichtdicke der B-Ni/GDC-Anode auf Basis einer durchschnittlichen GDC-Partikelgröße von 1,7 μm betrug etwa das Doppelte mit 18 μm .

In Versuchen an symmetrischen Zellen wurde über eine Schichtdickenvariation von C-Ni/GDC die aktive Schichtdicke abgeschätzt. Sie betrug bei 1100°C gesinterten, symmetrischen Zellen etwa 15 μm . Ursache für die höhere aktive Schichtdicke im Vergleich zur Theorie könnte eine Überschätzung der spezifischen Oberfläche sein. Durch das GDC-typische Benetzungsverhalten mit Nickel [236,241] bildeten die zunächst

näherungsweise als sphärisch beschreibbaren Partikel einen Film an der Nickel-Oberfläche, wodurch sich die spezifische Oberfläche verringerte.

In Einzelzellen der Serie C wurde über eine Schichtdickenvariation von C-Ni/GDC-Anoden ebenfalls die aktive Schichtdicke ermittelt. Die C-Ni/GDC-Anoden wurden bei geringerer Sinteremperatur von 1000°C hergestellt. Die aktive Schichtdicke wurde auf 6–8 µm geschätzt. Bei 1000°C war die Benetzung deutlich geringer ausgeprägt, die GDC-Partikel lagen daher näherungsweise sphärisch vor. Entsprechend wurde eine aktive Schichtdicke im Bereich der theoretisch ermittelten aktiven Schichtdicke ermittelt.

In Einzelzellen der Serie R wurde keine Schichtdickenvariation durchgeführt. Die C-Ni/GDC-Anode mit einer Schichtdicke von 8 µm, gesintert bei 1100°C, erreichte jedoch eine deutlich geringere Zelleistung. Es wurde abgeleitet, dass vermutlich die maximal mögliche aktive Schichtdicke nicht erreicht wurde. Da Ni/YSZ keine 2PG-Aktivität besitzt ist die B-Ni/YSZ-Zwischenschicht im Abstands von über 8 µm zum Elektrolyten nicht wesentlich an der elektrochemischen Reaktion beteiligt.

In der Serie BC wurde die C-Ni/GDC-Anode mit einer Schichtdicke von 8 µm durch unterschiedliche Schichtdicken von B-Ni/GDC ergänzt. Mit 8 µm C-Ni/GDC und 8 µm B-Ni/GDC stieg die Stromdichte weiter an. Mit 8 µm C-Ni/GDC und 15 µm B-Ni/GDC wurde eine weitere Zunahme der Stromdichte erreicht. Mit 8 µm C-Ni/GDC und 22 µm B-Ni/GDC nahm die Stromdichte jedoch ab (möglicherweise durch Probleme in der elektronischen Perkolation). Daher wurde angenommen, dass mit einem zweilagigen Ni/GDC-Verbund aus 8 µm C-Ni/GDC und 15 µm B-Ni/GDC das Optimum hinsichtlich der aktiven Schichtdicke erreicht wurde. Unter einer Annahme, dass die optimale aktive Schichtdicke bei C-Ni/GDC-Anoden, gesintert bei 1100°C, 15 µm beträgt, wurden mit der C-Ni/GDC-Anode bereits 8 µm erreicht. Nimmt man weiter an, dass mit B-Ni/GDC in die aktive Schichtdicke etwa doppelt so hoch ist, so werden für die fehlenden 7 µm etwa 14 µm B-Ni/GDC benötigt. Da in den Versuchen mit 8 µm C-Ni/GDC und 15 µm B-Ni/GDC die höchsten Stromdichten erzielt wurden, passen die Ergebnisse relativ gut mit den theoretischen Überlegungen überein.

Bei den Versuchen an symmetrischen Zellen überstieg der ASR der bei 1000°C gesinterten Anode jenen der bei 1100°C gesinterten Anode bei gleicher Schichtdicke von 8 µm. Die Stromdichte von Vollzellen mit bei 1000°C und 1100°C gesinterten Anoden verhielt sich konträr dazu. Die Stromdichten wurden bei 0,7 V und damit unter Last verglichen. Unter diesen Bedingungen findet ein höherer elektrochemischer Umsatz statt als bei der Impedanzmessung unter nahezu OCV-Bedingungen. In der Literatur [172,176] wurde eine Verringerung der aktiven Schichtdicke durch Erhöhen der Stromdichte angegeben. Dadurch ist in der Vollzelle mit einer geringeren aktiven Schichtdicke als in der symmetrischen Zelle zu rechnen.

Ein direkter Vergleich der ASR-Werte der symmetrischen Zellen und Stromdichten der Einzelzellen ist schwierig, da an symmetrischen Zellen mit 1000°C gesinterten Anoden die aktive Schichtdicke nicht ermittelt wurde. An Einzelzellen hingegen wurde die aktive Schichtdicke der bei 1100°C gesinterten Anoden nicht ermittelt. Anoden, deren maximal mögliche aktive Schichtdicke nicht erreicht wird, besitzen einen höheren ASR bzw. erzielen geringere Stromdichten. Einflüsse der Mikrostruktur auf den ASR bzw. die Stromdichte können in diesem Fall deutlich geringer bzw. nicht maßgeblich sein. Aus den Ergebnissen der Serie BC und E kann angenommen werden, dass die elektrochemisch aktive Schichtdicke bei Vollzellen mit 1100°C gesinterten Anoden im Bereich von 22 μm liegt. Im Vergleich dazu betrug sie bei symmetrischen Zellen etwa 15 μm . Bei 1000°C gesinterten Anoden beträgt die aktive Schichtdicke etwa 6–8 μm . Bei symmetrischen Zellen wäre eine geringere aktive Schichtdicke von 4–5 μm zu erwarten und bei zusätzlicher Schichtdicke der ASR durch zusätzliche Gasdiffusionswiderstände erhöht. Dieser Einfluss wurde jedoch aufgrund der Wahl der Testbedingungen nicht berücksichtigt. Um den exakten Zusammenhang zwischen dem ASR von symmetrischen Zellen ohne Gasdiffusionslimitierung und Einzelzellen mit Gasdiffusionslimitierung und elektrochemischen Umsatz zu ermitteln, müssten Versuche mit einer höheren Zahl an Proben und Herstellparametern charakterisiert werden. Die Ermittlung dieser Zusammenhänge geht jedoch über das Ziel dieser Arbeit hinaus.

Die aktive Schichtdicke von Ni/GDC-Anoden, die durch ein perkolierendes Ni/GDC-Netzwerk gekennzeichnet sind (keine Infiltration), wurde in der Literatur bisher kaum untersucht. Von Sumi *et al.* [101] wurde eine Variation der Ni/GDC-Schichtdicken zwischen 10 und 23 μm durchgeführt. Die höchste Stromdichte wurde mit 23 μm bei einer Messtemperatur von 550°C erreicht, jedoch wurden keine Zellen mit höheren Schichtdicken charakterisiert. Aus dem Trend der IV-Kennlinien könnte die aktive Schichtdicke dieser MSCs noch höher liegen. Die geringere Betriebstemperatur beeinflusst vermutlich die aktive Schichtdicke. Die Mikrostruktur der Anode wurde nicht beschrieben. Da alle Einzelzellcharakterisierungen in der vorliegenden Arbeit unter den gleichen Messbedingungen und Messtemperaturen, sowie geringer Brenngasausnutzung stattfanden, konnten deren Einflüsse auf die aktive Schichtdicke vernachlässigt werden.

5.5 Ausblick: Exsolution

In der vorliegenden Arbeit wurde die Leistung der Plansee MSC gesteigert, indem die elektrochemisch aktive Schichtdicke und die Ni/GDC-Funktionsschicht angeglichen wurden. Gleichzeitig wurde die Mikrostruktur hinsichtlich Porosität und Tortuosität der Poren so gestaltet, dass

Gasdiffusionswiderstände minimiert wurden. In diesem Konzept ist die Zahl der 2PG und 3PG aufgrund der erforderlichen Sinter Temperatur jedoch begrenzt. Bei einer Sinter Temperatur von 1100°C liegt eine relativ grobe Nickelstruktur in der C-Ni/GDC-Schicht vor. Um die Zelleistung weiter zu steigern, sollen in der Anodenfunktionsschicht 3PG über einen Exsolution-Ansatz erhöht werden. Das bestehende Zellkonzept soll darüber hinaus weitgehend erhalten bleiben.

Durch den Exsolution-Vorgang können nanometergroße Nickelpartikel aus einem Anodenmaterial ausgeschieden werden. Voraussetzung dafür ist, dass ein geeignetes Anodenmaterial mit Nickeloxid dotiert und anschließend reduziert wird. Der wesentliche Vorteil von Ni-Exsolution im Vergleich zu Ni-Infiltration ist die geringere Vergrößerung, da Nickel im Gitter der Anodenstruktur verankert ist [73,75,184] (vergleiche **Abbildung 20**).

In der vorliegenden Arbeit wurden Anoden aus Ni- und Nb-dotierten Strontiumtitanaten nach den Methoden der Festkörpersynthese (FK), Pechini-Synthese (PC) und Hydrothermalsynthese (HT) synthetisiert.

5.5.1 Pulvermorphologie

Die hergestellten Pulver wurden hinsichtlich Partikelgröße (Laser-Messung), spezifischer Oberfläche (BET), Phasenanalyse (XRD), Stöchiometrie (ICP-OES) und Pulvermorphologie (REM) charakterisiert.

Partikelgrößenanalyse, Pulvermorphologie und spezifische Oberfläche

Die Partikelgrößen der Pulver wurden gemessen, da sie über die Einsatzmöglichkeit in der Anodenfunktionsschicht (C) entscheiden. Mit der verwendeten Messmethode werden sowohl Partikel, als auch Agglomerate erfasst. Geringe Partikelgrößen $<1\ \mu\text{m}$ wurden angestrebt, um Abschattungseffekte bei der Elektrolytbeschichtung gering zu halten und eine homogene und gasdichte Elektrolytabscheidung zu ermöglichen. Die BET-Analyse diente der Plausibilitätsüberprüfung der Partikelgrößenanalyse. Zusätzlich ermöglichte sie die Messung der spezifischen Oberfläche im Fall von Agglomeraten. Hohe spezifische Oberflächen im Bereich $5\text{-}10\ \text{m}^2/\text{g}$ wurden für einen hohen elektrochemischen Umsatz angestrebt.

Von der etablierten C-Ni/GDC-Anode standen Richtwerte für Partikelgrößen und spezifische Oberflächen zur Verfügung (**Kapitel 5.1**, Charakterisierung der Ausgangspulver). In dieser Schicht lagen die Partikel als Primärpartikel vor und Partikelgrößen und spezifische Oberflächen korrelierten. Für C-GDC-Pulver wurden Partikelgrößen von $d_{50}=0,3\ \mu\text{m}$ und spezifische Oberflächen von $8,1\ \text{m}^2/\text{g}$ gemessen. Für C-Ni-

Pulver wurden Partikelgrößen von 1,4 µm und spezifische Oberflächen von 1,5 m²/g gemessen. In diesem Bereich sollten sich daher die Messwerte der Ni-Exsolution-Pulver befinden.

Die Partikel/Agglomeratgrößen in **Tabelle 26** wurden mit den spezifischen Oberfläche in **Tabelle 27** und den Pulvermorphologien der REM-Aufnahmen in **Abbildung 69**, **Abbildung 70** und **Abbildung 71** verglichen. Die Messwerte wurden im oxidierten und reduzierten Zustand der Pulver bestimmt, um den Einfluss der Reduktion auf die Partikelgröße zu prüfen. Die Partikelgrößenmessung der Ni-Exsolution-Pulver war mit einer Unsicherheit behaftet, da der exakte Brechungsindex der neu synthetisierten Pulver aus der Literatur nicht zur Verfügung stand. Die Festlegung des Brechungsindex wurde im **Kapitel 4.5**, Charakterisierungsmethoden, Abschnitt Partikelgrößen, beschrieben.

Tabelle 26: Partikelgrößen der Nb- bzw. Ni-Nb-dotierten Strontiumtitanate der Festkörpersynthese (FK), Pechini-Synthese (PC) und Hydrothermalsynthese (HT) mittels Laserverfahren vor (oxidiert) und nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, 2.9%H₂/Ar (reduziert)

	Partikel-/ Agglomeratgröße	FK	FK	FK	FK	FK	PC	PC	HT
		STN	STN99	1%Ni- STN	1% Ni- STN99	5%Ni- STN99	STN99	5%Ni- STN99	5%Ni- STO99
oxidiert	d ₁₀ [µm]	0,6	0,4	0,5	0,4	0,2	7,1	17,6	0,6
oxidiert	d ₅₀ [µm]	1,1	0,7	0,8	0,8	0,7	29,1	80,0	1,6
oxidiert	d ₉₀ [µm]	2,5	1,7	1,9	2,2	14,9	84,9	138,0	4,9
oxidiert	1. Maximum [µm]	1,0	0,8	0,8	0,8	0,4	13,2	15,2	1,3
oxidiert	2. Maximum [µm]	n.z.	n.z.	n.z.	n.z.	13,2	67,5	101,5	n.z.
reduziert	d ₁₀ [µm]	0,3	0,4	0,4	0,3	0,5	7,4	2,5	1,1
reduziert	d ₅₀ [µm]	0,8	1,4	1,0	1,1	2,2	35,3	9,9	3,8
reduziert	d ₉₀ [µm]	6,6	10,5	4,2	7,6	29,0	103,1	52,9	12,7
reduziert	1. Maximum [µm]	0,1	1,2	0,9	1,0	1,3	13,2	0,5	4,5
reduziert	2. Maximum [µm]	0,7	n.z.	n.z.	n.z.	7,7	77,3	8,8	44,9

n.z. nicht zutreffend

Tabelle 27: Spezifische Oberfläche (BET) der Ni-Exsolution-Pulver der Festkörpersynthese (FK), Pechini-Synthese (PC) und Hydrothermalsynthese (HT)

	FK	FK	FK	FK	FK	PC	PC	HT
	STN	STN99	1%Ni- STN	1% Ni- STN99	5%Ni- STN99	STN99	5%Ni- STN99	5%Ni- STO99
Spezifische Oberfläche oxidierte Pulver [m ² /g]	7,3	6,6	6,4	6,2	4,1	2,4	n.m. ¹	10,5
Spezifische Oberfläche reduzierte Pulver [m ² /g]	3,0	3,7	5,4	3,3	n.m. ¹	2,5	n.m. ¹	0,4

¹ nicht messbar, da nicht ausreichende Probenmenge

Die Pulver der Festkörpersynthese wiesen im oxidierten Zustand ausreichend kleine Partikelgrößen im Bereich von $d_{50}=1\ \mu\text{m}$ auf. Diese wurden durch den Mahlvorgang erreicht. Ausnahme bildete die Verbindung mit 5%-iger-Ni-Dotierung (FK-5%Ni-STN99). Hier lag sowohl vor, als auch nach dem Mahlvorgang eine zusätzliche Grobfraction vor. Dies könnte mit dem höheren Nickel-Gehalt in Verbindung stehen. Durch die Reduktion und Sintervorgänge bei 900°C während einer Dauer von 20 h wurde wie erwartet die Partikelgröße erhöht. Im Einklang nahm die spezifische Oberfläche ab. In **Abbildung 69** wurde repräsentativ 1%Ni-STN99 nach der Reduktion bei 900°C , 20 h, 2,9% H_2/Ar dargestellt. Aufgrund der hohen Zahl an Pulvern sind nur REM-Aufnahmen von Pulvern nach der Reduktion gezeigt. Dieser Status hat für die Anwendung die höhere Relevanz. Die Partikelgrößen mittels Laseranalyse stimmten gut mit den Partikelgrößen der REM-Untersuchung überein. Beide Analysen erfassten die Partikelgröße der Primärpartikel. Daher korrelierte die Partikelgröße mit der spezifischen Oberfläche und lieferte plausible Werte im Bereich von ca. $6\ \text{m}^2/\text{g}$.

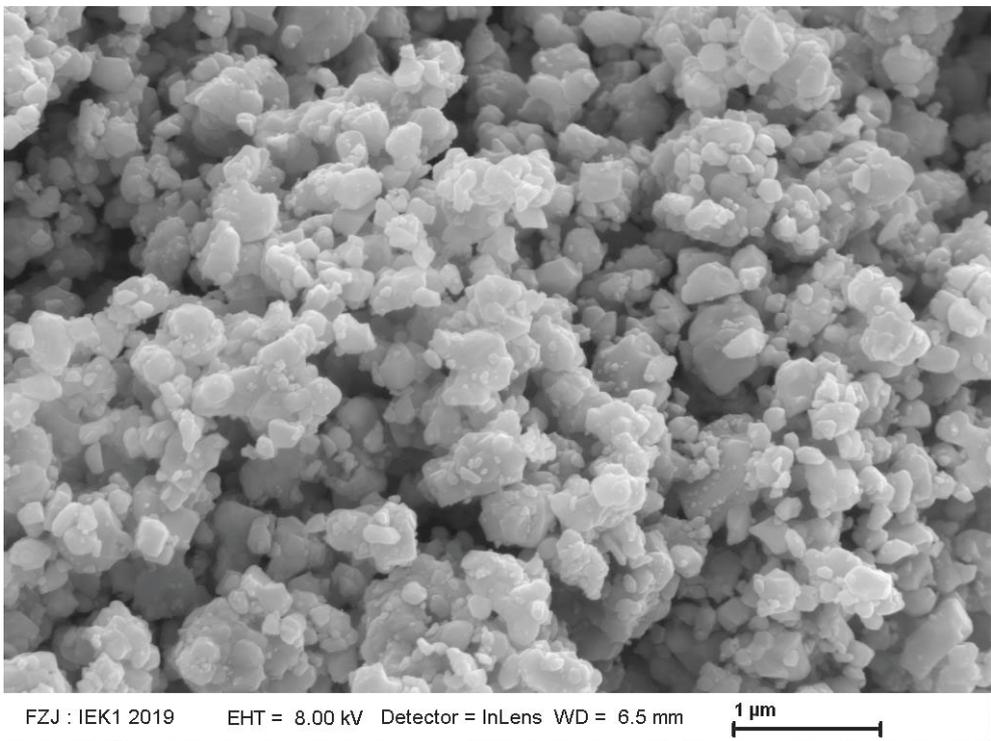


Abbildung 69: FK-1%Ni-STN99 (900°C , 20 h, 2,9% H_2/Ar)

Bei den Pulvern der Pechini-Synthese waren die Partikelgrößen der Lasermessung und die spezifischen Oberflächen widersprüchlich bzw. teilweise nicht messbar. Die spezifische Oberfläche des STN99-Pulver veränderte sich kaum durch die Reduktion. Vermutlich vergrößerte das bereits grobe Pulver nur geringfügig und der geringe Anstieg entspricht der Messunsicherheit. Die spezifische Oberfläche des 5%Ni-STN99-Pulvers war nicht messbar, was auf eine sehr hohe spezifische Oberfläche schließen ließ und bei gleicher Herstellung des STN99-Pulvers widersprüchlich war. Die Ergebnisse der REM-Untersuchung in **Abbildung 70** waren am zuverlässigsten, es ist das Pulver der Pechini-Synthese mit 5%iger-Ni-Dotierung (5%Ni-STN99) nach der Reduktion abgebildet. Das Pulver bestand aus Primärpartikeln $<1 \mu\text{m}$, die zu Agglomeraten versinterten. Die Agglomeratgrößen lagen bei bis zu $100 \mu\text{m}$ und stimmten in etwa mit den Messwerten der Partikelgrößenanalyse überein. Die Versinterung der Primärpartikel fand vermutlich bereits während der thermischen Behandlung zur Entfernung des Harzes statt, da der d_{50} -Wert zu diesem Zeitpunkt bereits $44 \mu\text{m}$ betrug. Das Pulver wurde zur Verbesserung der Phasenreinheit mehrmals gesintert und vergrößerte damit zunehmend. Eine Optimierung des Processings müsste eine möglichst geringe Partikelgröße zum Ziel haben. Agglomerate könnten ebenfalls nachträglich durch einen Mahlprozess analog zur Festkörpersynthese wieder aufgebrochen werden. Hierauf wurde in der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen verzichtet.

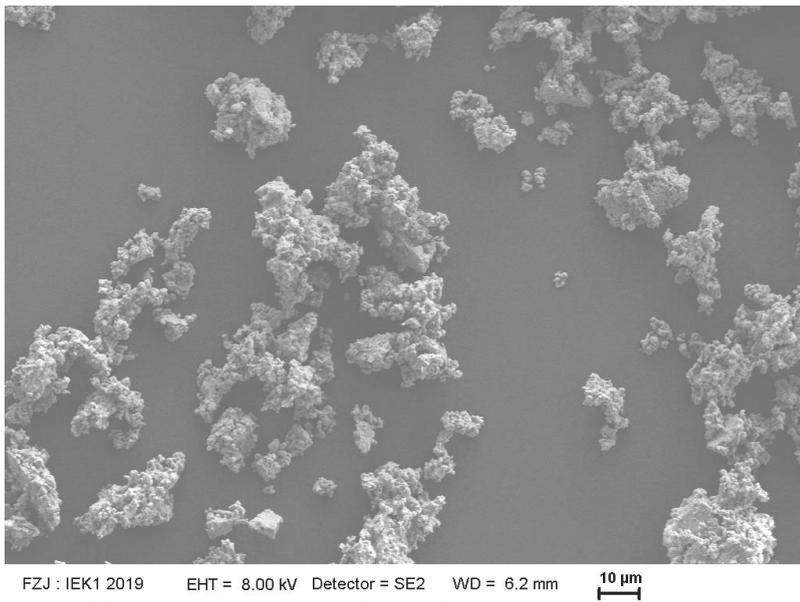


Abbildung 70: PC-5%Ni-STN99 (900°C, 20 h, 2,9% H₂/Ar)

Das Pulver der Hydrothermalsynthese wurde über REM, Partikelgrößenanalyse und BET-Analyse charakterisiert. Das Pulver der Hydrothermalsynthese mit 5%iger-Ni-Dotierung (5%Ni-STO) wurde vor und nach der Reduktion über REM charakterisiert und in **Abbildung 71 (a.)** vor und **Abbildung 71 (b.)** nach der Reduktion abgebildet. Es zeigten sich kubische Primärpartikel und unerwünschte nadelförmige Strukturen. Mittels EDX-Analyse wurden an den nadelförmigen Strukturen Sr, Ti und O und damit keine Fremdphasen detektiert. Möglicherweise wurden diese nadelförmigen Strukturen durch die Verwendung des unlöslichen Edukts TiO_2 hervorgerufen. Nicht gelöste TiO_2 -Partikel könnten als Keim gewirkt und die Bildung der Nanowürfel erschwert haben. Die kubischen Partikel schwankten in ihrer Größe. Dies ist vermutlich auf die relativ große Ansatzmenge von 12 g Produkt zurückzuführen und könnte durch kleinere Ansätze reduziert werden. Die REM-Untersuchung zeigte eine sehr geringe Partikelgröße von $0,1 \mu\text{m}$ und im Einklang damit die BET-Untersuchung eine hohe spezifische Oberfläche von $10,5 \text{ m}^2/\text{g}$ der oxidierten Primärpartikel (**Tabelle 27**). Diese lagen als Agglomerate mit einem $d_{50}=1,6 \mu\text{m}$ (Partikelgrößenanalyse) vor. Aufgrund der sehr geringen Partikelgröße vergrößerte das Pulver vermutlich stärker bei der Reduktion (Sintereffekt) [151,178]. Die geringe spezifische Oberfläche von $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ scheint jedoch unplausibel, hier war möglicherweise die Pulvermenge für die Messung nicht ausreichend. Ein Problem der Hydrothermalsynthese ist die Bildung der nadelförmigen Strukturen. Eine Verbesserung könnte durch die Verwendung eines lösungsmittelbasierten Ansatzes anstelle der wasserbasierten Methode erreicht werden, da auf diese Weise mit löslichen Ti-Edukten gearbeitet werden könnte. Ein weiteres Problem dieser Methode könnte die Aufskalierung der Pulvermenge darstellen, da diese bereits bei Ansätzen von 12 g zu Schwankungen in der Partikelgröße führte.

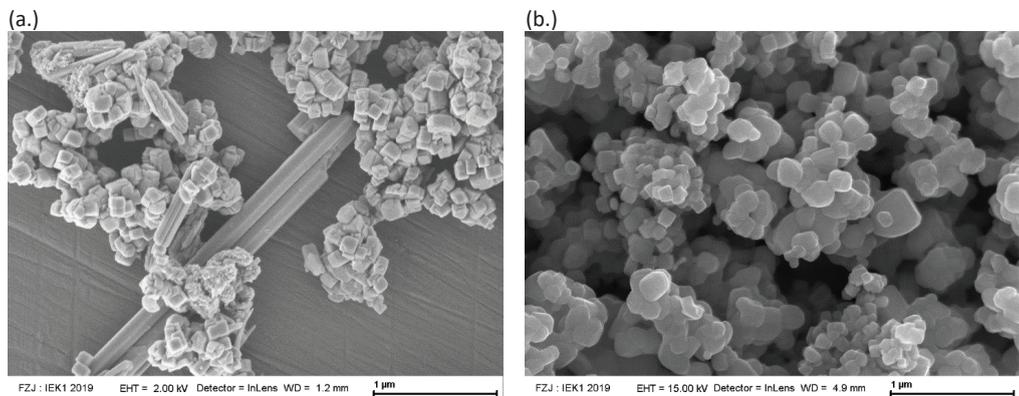


Abbildung 71: (a.) HT-5%Ni-STO99 vor der Reduktion, (d.) HT-5%Ni-STO99 nach der Reduktion (900°C, 20 h, 2,9% H_2/Ar)

Die Ergebnisse der Pulvermorphologie ergaben, dass mit der Methode der Festkörpersynthese und Pechini-Synthese morphologisch einheitliche Pulver hergestellt werden konnten. Durch einen Mahlvorgang der Pulver der Festkörpersynthese konnten bereits Partikelgrößen von $d_{50} < 1 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Durch Mahlen der Pulver der Pechini-Synthese könnten vermutlich ebenfalls ausreichend kleine Partikelgrößen hergestellt werden. Dies war in dem zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchführbar. Beide Pulver sind damit für den Einsatz in der Anodenfunktionsschicht geeignet. Das Pulver der Hydrothermalsynthese wies eine hohe spezifische Oberfläche auf und wäre damit prinzipiell vielversprechend als Anodenpulver. Um die Bildung unerwünschter nadelförmiger Pulver bei der Synthese zu vermeiden, müsste jedoch vermutlich eine lösungsmittelbasierte Syntheseroute eingesetzt werden.

5.5.2 Phasenanalyse und chemische Analyse

Die Pulver wurden über XRD auf ihre Phasenreinheit geprüft und mittels ICP-OES wurde ermittelt, ob die tatsächliche Stöchiometrie der erwarteten Stöchiometrie entsprach.

XRD

Die XRD-Analyse gab Auskunft über die Phasenreinheit der synthetisierten Pulver. Da die Auswertung auf Datenbanken zurückgreift, die Ni-STN nicht enthielten, wurde die Auswertung über Strontiumtitanat STO durchgeführt. Um reproduzierbare Eigenschaften der Anode zu erreichen, wurden einphasige Anodenpulver angestrebt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 28** zusammengefasst.

Tabelle 28: Phasenbestimmung mittels XRD der Pulver der Festkörper-Synthese, Pechini-Synthese, Hydrothermal-Synthese. Ergebnisse nach der letzten Oxidationsstufe und nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, 2,9%H₂/Ar

	FK	FK	FK	FK	FK	PC	PC	HT
	STN	STN99	1%Ni-STN	1%Ni-STN99	5%Ni-STN99	STN99	5%Ni-STN99	5%Ni-STO99
oxidiert	STO	STO	STO	STO	STO	STO	STO, NiO, SrNbO ₃	STO, TiO ₂
reduziert	STO	STO	STO	STO	STO	STO (ZrO ₂)	STO, Ni (ZrO ₂)	STO, Ti _{0,78} O _{0,937}

Bei den Pulvern der Festkörpersynthese wurden im Rahmen der Messgenauigkeit weder bei undotierten, 1%Ni-dotierten, noch 5%Ni-dotierten Pulvern Fremdphasen detektiert. Dies deutete auf den erfolgreichen Einbau des Nickels ins Kristallgitter des Perowskiten hin und erfüllte damit die Voraussetzung für den späteren Exsolution-Effekt. In **Abbildung 72** wird repräsentativ das Spektrum von

FK-5%Ni-STN99 gezeigt. Metallisches Nickel konnte bei diesen Pulvern auch nach der Reduktion nicht detektiert werden, vermutlich waren dessen Ausscheidungen aus dem Gitter zu gering für die Detektion.

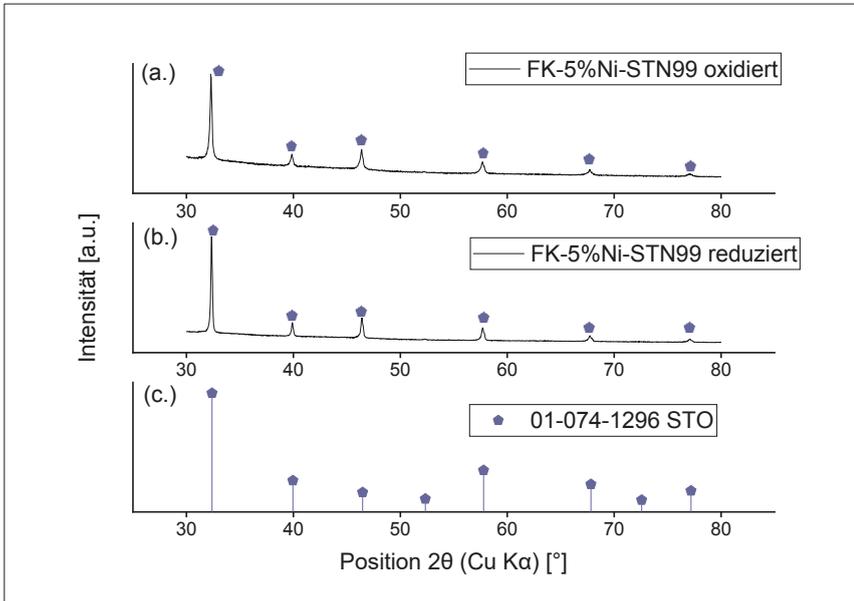


Abbildung 72: XRD-Diffraktogramm (a.) FK-5%Ni-STN99 oxidiert: STO detektiert, (b.) FK-5%Ni-STN99 reduziert 900°C, 20 h, 2,9% H₂/Ar: STO detektiert, (c.) Referenz STO

Das Nickel-dotierte Pulver der Pechini-Synthese ist in **Abbildung 73 (a.)** vor und **Abbildung 73 (b.)** nach der Reduktion dargestellt. Von Fremdphasen, deren Peaks von der Auswertesoftware erkannt wurden, wurden ebenfalls Referenzreflexe für STO in **Abbildung 73 (c.)**, NiO in **Abbildung 73 (d.)**, SrNbO₃ in **Abbildung 73 (e.)**, Ni in **Abbildung 73 (f.)** und ZrO₂ in **Abbildung 73 (g.)** angegeben. Da die Fremdphasen optisch aus dem Spektrum nicht ersichtlich sind, waren die Mengen vermutlich sehr gering. Es traten geringe Mengen der Fremdphasen SrNbO₃ und NiO auf. SrNbO₃ wurde nach der Reduktion nicht mehr detektiert und lässt daher erneut auf eine sehr geringe Menge schließen. Im oxidierten Zustand wurde Ni in Form von NiO detektiert, da es nicht oder nicht vollständig in das Perowskitgitter eingebaut wurde. Das nicht eingebaute NiO wurde nach der Reduktion als metallisches Nickel im XRD-Diffraktogramm detektiert. Für die Beobachtung des Ni-Exsolution-Effekts ist dies kritisch, da es das Exsolution-Verhalten überlagert und so den Nachweis des eigentlichen Effekts erschwert. Detektiertes Zirkoniumdioxid wurde vermutlich durch mehrmaliges Verwenden und Ausschleifen des Tiegels eingebracht und ist nicht auf die Pulvereigenschaften zurückzuführen.

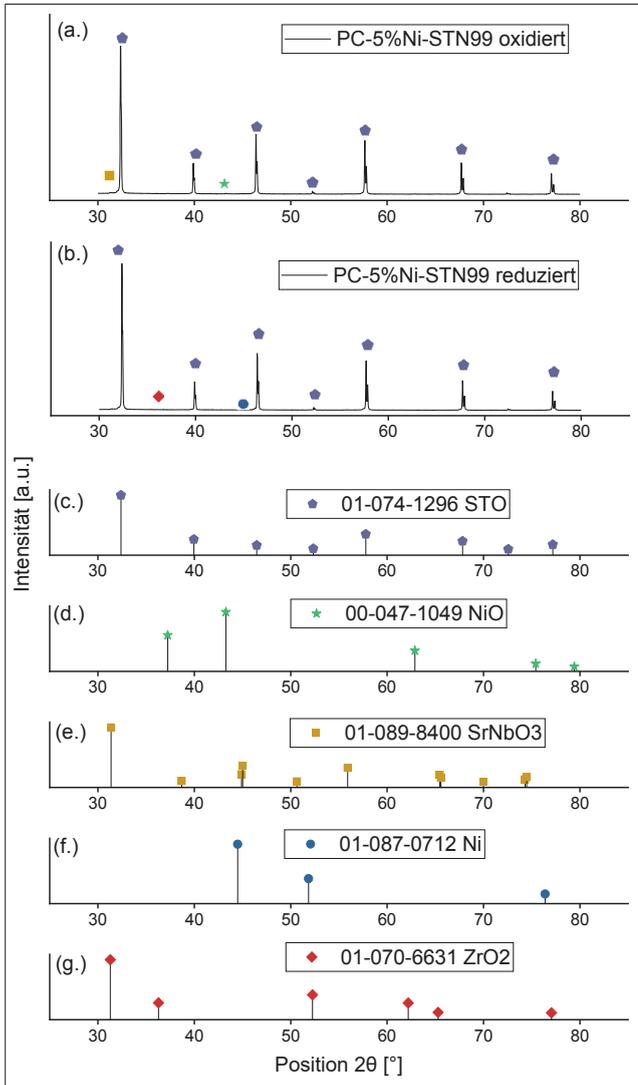


Abbildung 73: XRD-Diffraktogramme (a.) PC-5%Ni-STN99 oxidiert: STO, NiO und SrNbO₃ detektiert, (b.) PC-5%Ni-STN99 reduziert 900°C, 20 h, 2,9% H₂/Ar: STO, Ni, ZrO₂ detektiert, (c.) Referenz STO, (d.) Referenz NiO, (e.) Referenz SrNbO₃, (f.) Referenz Ni, (g.) Referenz ZrO₂

Die XRD-Diffraktogramme des Pulvers 5%Ni-STO der Hydrothermalsynthese sind in **Abbildung 74 (a.)** vor und in **Abbildung 74 (b.)** nach der Reduktion dargestellt. Aus dem Referenzdiffraktogramm von STO in **Abbildung 74 (c.)** kann die Bildung des STO bestätigt werden, jedoch wurden vor der Reduktion geringe Mengen an tetragonalem TiO₂ in **Abbildung 74 (d.)** vor der Reduktion und geringe Mengen an kubischem ZrO₂

Titandioxid in **Abbildung 74 (e.)** mit der stöchiometrischen Formel $Ti_{0,78}O_{0,937}$ nach der Reduktion nachgewiesen. Durch die geringe Löslichkeit von TiO_2 in wässriger Lösung wurde die Synthese vermutlich erschwert und Titandioxid nicht vollständig zum Produkt umgesetzt. Eine Verbesserung könnte durch die Verwendung eines lösungsmittelbasierten Ansatzes erfolgen. Es wurde kein NiO detektiert. Dies spricht für erfolgreichen Einbau in das Perowskitgitter.

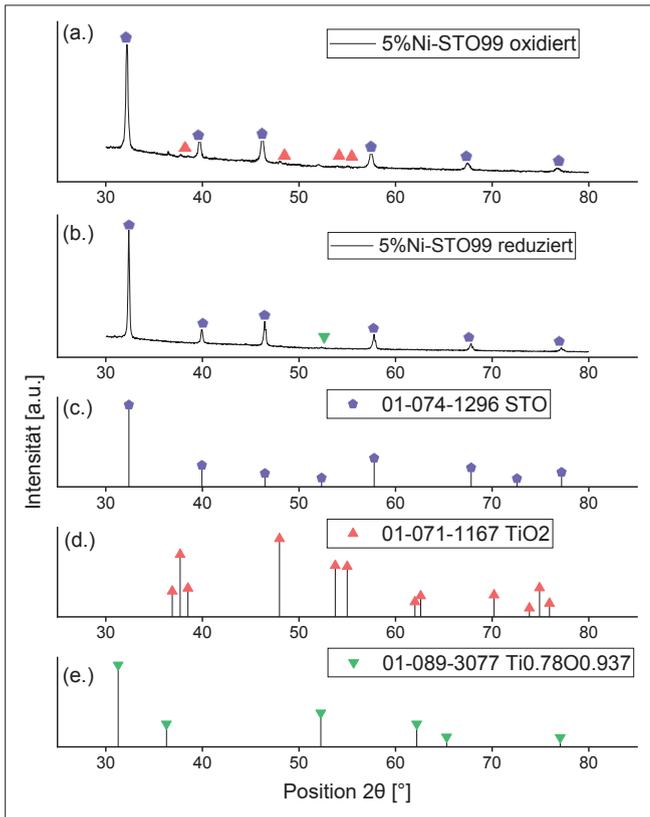


Abbildung 74: XRD-Diffraktogramm (a.) HT-5%Ni-STO99 oxidiert: STO, TiO_2 detektiert, (b.) HT-5%Ni-STO99 reduziert: STO, $Ti_{0,78}O_{0,937}$ detektiert, (c.) Referenz STO, (d.) Referenz TiO_2 , (e.) Referenz $Ti_{0,78}O_{0,937}$

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie wurde mittels ICP-OES ermittelt, siehe **Tabelle 29** und **Tabelle 30**. Die gemessene Stöchiometrie stimmte im Fall von Titan und Niob meist bis auf 1 mol-% mit der erwarteten überein. Im Fall von Sr wurde jedoch eine geringere Übereinstimmung erhalten. Dies liegt vermutlich an den hygroskopischen Eigenschaften des Strontiums. Vermutlich wurde die Einwaage durch nachträgliche

Aufnahme von Wasser verfälscht, obwohl die Edukte SrCO_3 und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ vor der Synthese bei 130°C bzw. 150°C getrocknet wurden. Durch den genauen und zeitintensiven Einwaage-Prozess ist eine nachträgliche Wasseraufnahme nicht auszuschließen. Über ICP-OES wurde ermittelt, dass durch Trocknung der Edukte Strontiumcarbonat und Strontiumnitrat bei 150°C bzw. 300°C der Strontium-Gehalt abnahm, siehe **Tabelle 31**. Vermutlich wurde hier durch nachträgliche Wasseraufnahme ein geringerer Strontiumgehalt vorgetäuscht. Die Entstehung von SrO und CO_2 bei der Trocknung kann ausgeschlossen werden, da dies mit einer Erhöhung des Strontiumgehalts einhergehen würde. Der Grund ist, dass SrCO_3 59 Gew.-% Strontium und SrO 85 Gew.-% Strontium enthält. Die Verdampfung von SrCO_3 und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ kann bei 150°C und 300°C ebenfalls vernachlässigt werden. Mittels FactSageTM wurde von Fr. Yin (Forschungszentrum Jülich, IEK-2) der Partialdruck von 1 mol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bzw. 1 mol SrCO_3 im Gleichgewicht mit 1 mol Luft bei 1 bar berechnet. Von beiden Edukten beträgt der Gleichgewichtspartialdruck der am stärksten flüchtigen Verbindung $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nur 10^{-24} bar.

Nach den Ergebnissen der ICP-OES-Analyse wich die Reinheit der Edukte von den Herstellerangaben (Angabe 99%) ab und erklärt die Schwankungen der Strontiumstöchiometrie. Für zukünftige Synthesen könnten ungetrocknete Edukte verwendet werden und zuvor dessen Reinheit und Wassergehalt exakt bestimmt werden. Bei der Methode der Hydrothermalsynthese wurde die zu geringe Strontiumstöchiometrie durch die Restmenge an Titanoxid-Edukt (siehe XRD) verursacht.

Durch die Reduktion (**Tabelle 29** und **Tabelle 30**) änderte sich der Strontiumgehalt im Pulver. Diese Änderung steht vermutlich in Zusammenhang mit dem Exsolution-Vorgang. Genaue Klärung dieser Phänomene benötigen jedoch ausführlichere Untersuchungen, die über das Ziel dieser Arbeit hinausgehen. Die Standardabweichungen befanden sich im Bereich $\leq 0,01$.

Tabelle 29: Stöchiometrie mittels ICP-OES der Pulver der Festkörper-Synthese. Ergebnisse nach der letzten Oxidationsstufe (oxidiert) und nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, 2,9%H₂/Ar (reduziert)

		FK-STN	FK-STN99	FK-1%Ni-STN	FK-1%Ni-STN99	FK-5%Ni-STN99
Ziel-Stöchiometrie		SrTi _{0,9} Nb _{0,1} O _{3-δ}	Sr _{0,99} Ti _{0,9} Nb _{0,1} O _{3-δ}	SrTi _{0,9} Ni _{0,01} Nb _{0,09} O _{3-δ}	Sr _{0,99} Ti _{0,9} Ni _{0,01} Nb _{0,09} O _{3-δ}	Sr _{0,99} Ti _{0,9} Ni _{0,05} Nb _{0,05} O _{3-δ}
oxidiert	Sr	0,93 ± 0,00	0,93 ± 0,01	0,97 ± 0,00	0,94 ± 0,00	1,04 ± 0,01
oxidiert	Ti	0,90 ± 0,00	0,90 ± 0,00	0,90 ± 0,00	0,90 ± 0,00	0,92 ± 0,01
oxidiert	Ni	n.z. ¹	n.z. ¹	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00
oxidiert	Nb	0,10 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,04 ± 0,00
reduziert	Sr	1,06 ± 0,01	1,01 ± 0,00	1,00 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,01 ± 0,01
reduziert	Ti	0,92 ± 0,00	0,90 ± 0,00	0,90 ± 0,01	0,90 ± 0,01	0,91 ± 0,00
reduziert	Ni	n.z. ¹	n.z. ¹	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,04 ± 0,00
reduziert	Nb	0,08 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,05 ± 0,00

¹ n.z. nicht zutreffend

Tabelle 30: Stöchiometrie mittels ICP-OES der Pulver der Pechini-Synthese und Hydrothermal-Synthese. Ergebnisse nach der letzten Oxidationsstufe und nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, 2,9%H₂/Ar

		PC-STN99	PC-5%Ni-STN99	HT-5%Ni-STO99
Ziel-Stöchiometrie		Sr _{0,99} Ti _{0,9} Nb _{0,1} O _{3-δ}	Sr _{0,99} Ti _{0,9} Ni _{0,05} Nb _{0,05} O _{3-δ}	Sr _{0,99} Ti _{0,95} Ni _{0,05} O _{3-δ}
oxidiert	Sr	1,00 ± 0,01	1,00 ± 0,01	0,94 ± 0,01
oxidiert	Ti	0,90 ± 0,01	0,90 ± 0,00	0,96 ± 0,01
oxidiert	Ni	n.z. ¹	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00
oxidiert	Nb	0,10 ± 0,00	0,05 ± 0,00	n.z. ¹
reduziert	Sr	0,98 ± 0,01	1,02 ± 0,01	0,92 ± 0,00
reduziert	Ti	0,90 ± 0,01	0,93 ± 0,00	0,95 ± 0,01
reduziert	Ni	n.z. ¹	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00
reduziert	Nb	0,10 ± 0,00	0,04 ± 0,00	n.z. ¹

¹ n.z. nicht zutreffend

Tabelle 31: Abnahme des Strontiumgehalts der Edukte durch Trocknung bei 150°C bzw. 300°C

Probe	Trocknung	Sr-Gehalt [Gew.-%]	Reinheit [%]
SrCO ₃	Ungetrocknet	58,0 ± 2,0	98 ± 3
SrCO ₃	150°C, 24 h, Luft	56,1 ± 1,7	95 ± 3
SrCO ₃	300°C, 24 h, Luft	56,6 ± 1,7	95 ± 3
Sr(NO ₃) ₂	Ungetrocknet	40,4 ± 0,3	98 ± 1
Sr(NO ₃) ₂	150°C, 24 h, Luft	40,4 ± 0,3	97 ± 3
Sr(NO ₃) ₂	300°C, 24 h, Luft	38,4 ± 0,6	93 ± 1

Die Stöchiometrie des Nickels (**Tabelle 29** und **Tabelle 30**) schwankte generell. Mögliche Ursachen sind Reaktionen mit dem Tiegelmaterial, Verluste durch Verdampfen und eine zu kurze Wärmebehandlungsdauer bei dem Pulver der Festkörpersynthese, wodurch die gleichmäßige Verteilung der Nickelkonzentration nicht erreicht wurde.

Die Nickel-Verdampfung wurde eingehender betrachtet. Sie wurde über thermodynamische Daten abgeschätzt, sowie durch Massenverlust des reinen Nickel-Anodenpulvers und Änderung der Ni-Stöchiometrie über ICP-OES überprüft. Aus thermodynamischer Berechnung mittels Software FactSage [252] und der Datenbank SGPS von Fr. Yin, (Forschungszentrum Jülich, IEK-2), treten bei Sinterung von 1 mol reinem Nickel im Gleichgewicht mit 2,9% H_2/Ar in der Ofenatmosphäre drei gasförmige Spezies (g) auf: Ni(g) , NiH(g) und $\text{Ni}_2(\text{g})$. Diese besitzen eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit, siehe **Abbildung 75**. Deren Dampfdruck nimmt mit zunehmender Temperatur stark zu. Aus den thermodynamischen Daten konnten jedoch keine tatsächlichen Verluste berechnet werden, da zwei zusätzliche Aspekte die Berechnung verfälschten. In den durchgeführten Experimenten war die Ofenatmosphäre nicht stationär, wodurch Nickel laufend ausgetragen werden konnte. Andererseits besaß ausgeschiedenes Nickel Nano-Größe und dessen Flüchtigkeit wurde zusätzlich durch die Gibbs-Thompson-Gleichung beeinflusst [253]. Aus dieser ist bei kleinerer Partikelgröße mit einem deutlich höheren Dampfdruck zu rechnen [254]. Aus der starken Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtspartialdruckes wurde abgeleitet, dass die Reduktionstemperatur und -dauer möglichst gering gewählt werden sollte, um eine Verdampfung zu minimieren. Andererseits muss diese hoch genug gewählt werden, um Diffusion und damit den Exsolution-Vorgang zu ermöglichen.

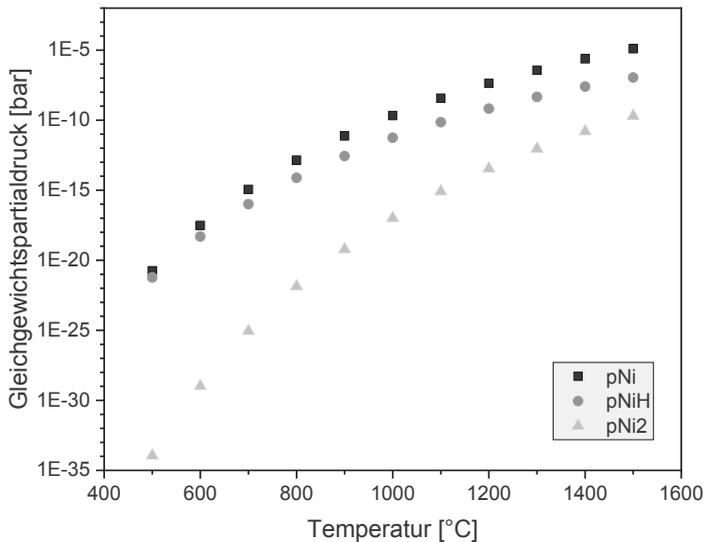


Abbildung 75: FactSage™ Berechnung von flüchtigen Ni-Spezies in Abhängigkeit der Temperatur: Gleichgewichtspartialdruck von 1 mol Ni in 2,9% H_2 +97,1%Ar bei 1 bar Gesamtdruck. (FactSage™-Berechnung: X. Yin, IEK-2)

Um den Einfluss der Reduktionsbedingungen 900°C, 20 h, 2,9% H_2 /Ar auf die Nickel-Verdampfung praktisch zu ermitteln, wurde 1 g Nickel-Pulver mit $d_{50}=1,4 \mu\text{m}$ thermisch ausgelagert. Der Masseverlust betrug bei dieser Partikelgröße 0,6%. Bei nanogroßen Ausscheidungen könnte die Verdampfung aufgrund der Gibbs-Thompson-Gleichung [253] höher ausfallen.

Die Abweichung des Nickel-Gehalts zweier Proben innerhalb einer Pulvercharge der Festkörpersynthese betrug etwa 15% (1%-Ni-STN99: Fraktion 1: 0,305 Gew.-% bzw. Fraktion 2: 0,352 Gew.-%; 5%-Ni-STN99: Fraktion 1: 1,44 Gew.-% bzw. Fraktion 2: 1,70 Gew.-%). Die Ermittlung der Verdampfung von Nickel mittels ICP-OES war hier nicht sinnvoll, da die Proben bereits innerhalb der Charge inhomogene Stöchiometrien aufwiesen. Möglicherweise könnte eine Verlängerung der Kalzinierungsdauer bei der Synthese zu einer homogeneren Stöchiometrie innerhalb einer Pulvercharge führen. Von den beiden weiteren Syntheserouten wurde jeweils nur eine Fraktion analysiert.

Aus der Phasenanalyse und chemischen Analyse konnte erkannt werden, dass das Pulver der Festkörperanalyse keine sekundären Phasen aufwies, allerdings wurden Schwankungen des Nickel-Gehalts innerhalb der Charge beobachtet. Das Nickel-haltige Pulver der Pechini-Synthese zeigte einen unvollständigen Einbau von NiO. Das Nickel-haltige Pulver der Hydrothermal-Synthese war durch unvollständig gelöstes Titanoxid verunreinigt.

5.5.3 Exsolution-Effekt

Die erwartete Größe der Nickel-Exsolution-Partikel liegt im Nanometer-Bereich. Aus diesem Grund wurden die reduzierten Pulver mittels REM und STEM untersucht. Die mittlere Ordnungszahl von $\text{SrTi}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$ beträgt 21,8 und jene von Ni 28. Mittels SEM und ESB-Detektor bzw. STEM und Dunkelfeld-Detektor sollten Ni-Partikel im Bild heller erscheinen.

In **Abbildung 76** wurden die Ergebnisse des Pulvers der Festkörpersynthese, FK-1%Ni-STN, nach der Reduktion bei 900°C für 20 h in 2,9% H_2 /Ar dargestellt. Im REM-Bild in **Abbildung 76 (a.)** wurden an terrassenförmigen Strukturen Nanopartikel beobachtet (runde Markierung), die vermutlich durch Exsolution ausgeschieden wurden. Bei den unregelmäßig geformten größeren Partikeln im Bereich von bis zu 100 nm handelt es sich vermutlich um eine Feinfraktion, die durch den Mahlprozess entstand. In der STEM-Untersuchung in **Abbildung 76 (b.)** wurde ein Partikel (eckige Markierung) analysiert. Es konnte kein Nickel-Anteil nachgewiesen werden, daher handelte sich um die bereits beschriebene Feinfraktion. Bei der STEM-Untersuchung fiel auf, dass die Pulverpartikel unterschiedliche Helligkeiten besaßen, siehe **Abbildung 76 (c.)**. An der hell erscheinenden Position 1 traten messbare Nickelgehalte auf (gemessen in Counts), an der dunkel erscheinenden Position 2 konnte jedoch kein Nickel nachgewiesen werden. Diese Unterschiede im Nickel-Gehalt der einzelnen Partikel könnten auf eine zu kurze Sinterdauer zurückgeführt werden. Die Inhomogenität der Stöchiometrie mittels ICP-OES kann damit ebenfalls auf die zu kurze Sinterdauer zurückgeführt werden.

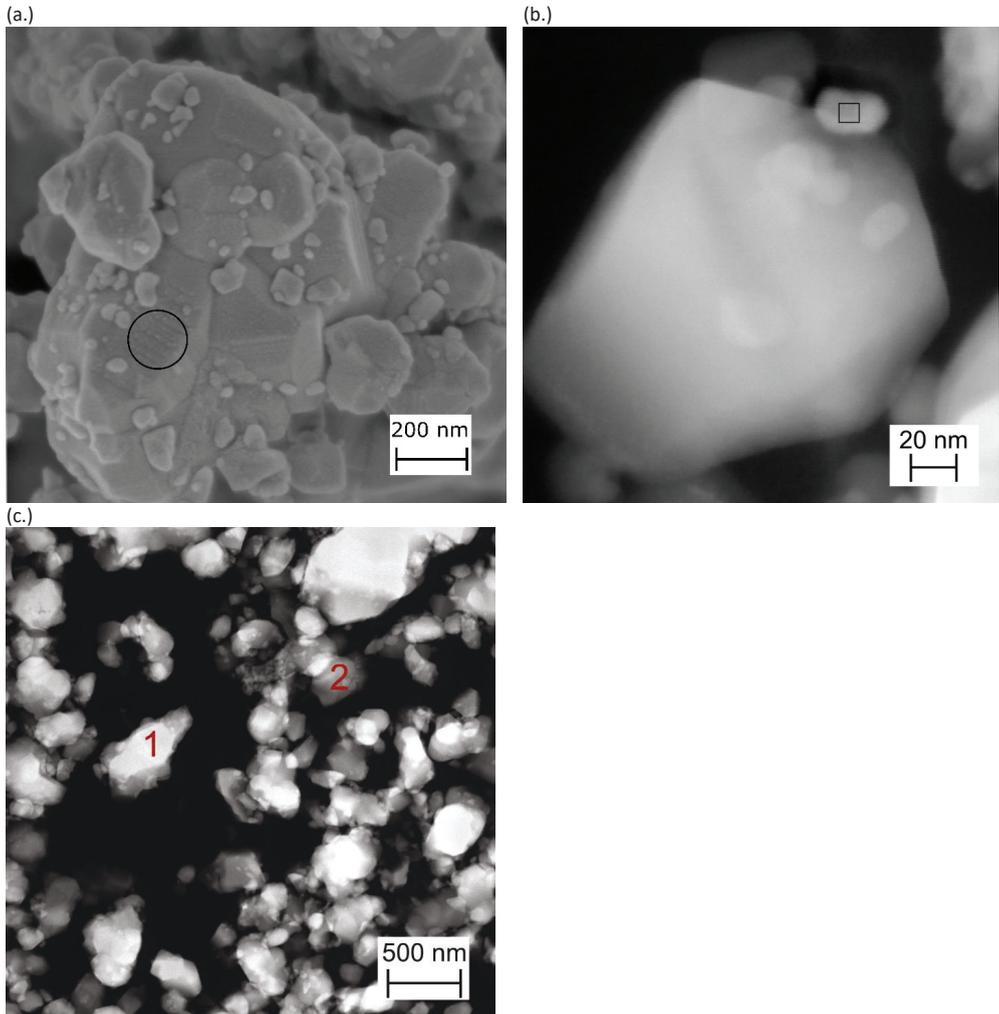


Abbildung 76: FK-1% Ni-STN nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, H₂
 (a.) REM-Aufnahme (ESB-Detektor): Hinweise auf Ni-Exsolution-Effekt
 (b.) STEM-Aufnahme (Dunkelfeld-Detektor): markierte Stelle ohne nachweisbaren Nickelgehalt. Partikel stammt daher von der Feinfraktion des Mahlvorgangs und entstammt nicht dem Nickel-Exsolution-Effekt
 (c.) STEM-Aufnahme (Dunkelfeld-Detektor): Pulver unterschiedlicher Helligkeit deutet auf einen inhomogenen Nickel-Gehalt innerhalb der Pulvercharge. An Position 1 trat ein messbarer Nickelgehalt auf, an Position 2 konnte kein Nickelgehalt nachgewiesen werden.

An dem Nickel-dotierten Pulver der Pechini-Synthese wurden deutlichere Anzeichen für den Ni-Exsolution Effekt beobachtet. In der REM-Aufnahme in **Abbildung 77 (a.)** wurden an PC-5%Ni-STN zahlreiche regelmäßig geformte und regelmäßig angeordnete Nanopartikel gefunden. In den TEM-Aufnahmen in **Abbildung 77 (b.)**, **Abbildung 77 (c.)** und **Abbildung 77 (d.)** wurden an diesen Partikeln

deutlich höhere Nickel-Gehalte (Counts) gemessen als an dem umgebenden Material. Es wird daher vermutet, dass es sich um Nickel-Exsolution-Partikel handelt. Die Größe der Partikel betrug etwa 10 bis 20 nm.

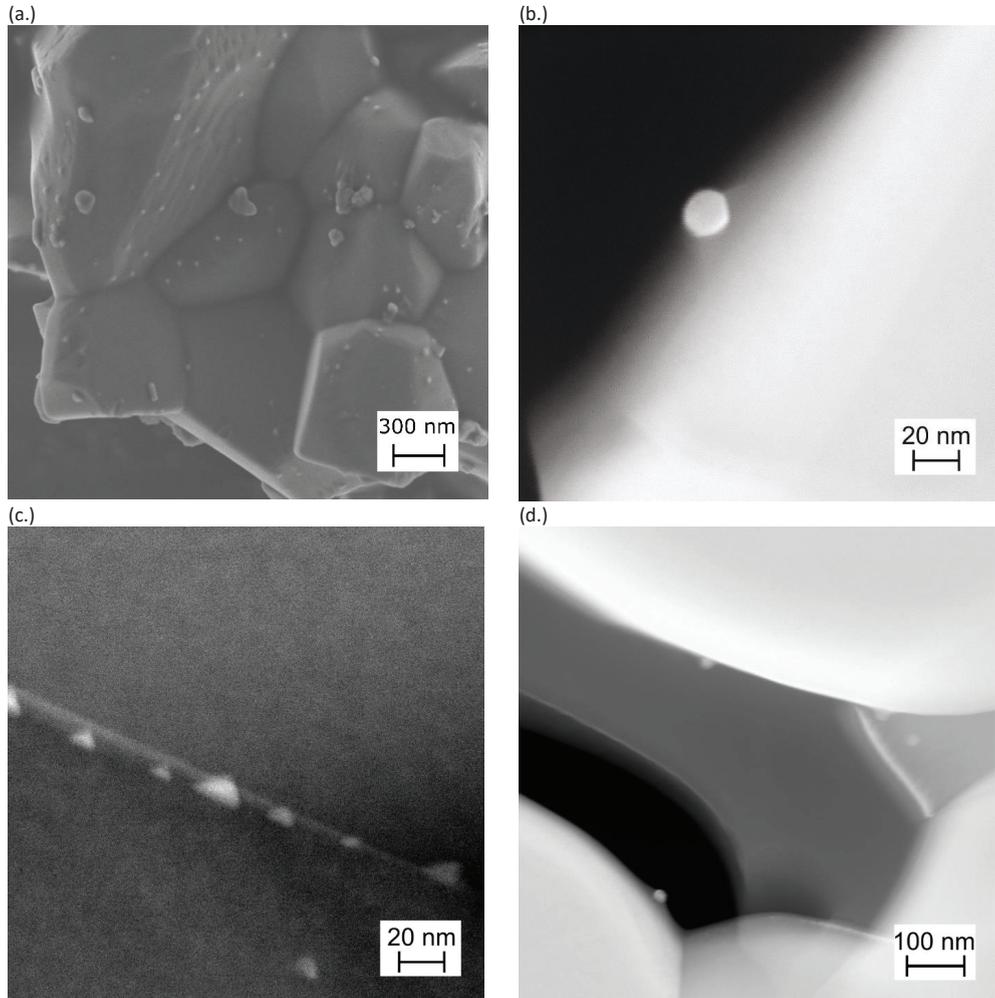


Abbildung 77: PC-5% Ni-STN99 nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, H₂
(a.) REM-Aufnahme (ESB-Detektor) zeigt deutliche Anzeichen auf Ni-Exsolution-Partikel
(b.), (c.), (d.) STEM-Aufnahmen (Dunkelfeld-Detektor) deuten auf einen Ni-Exsolution-Effekt

Bei dem Nickel-dotierten Pulver der Hydrothermalsynthese traten runde Nano-Partikel auf, die im Vergleich zur kubischen Grundstruktur der Partikel hervorstachen. Die REM-Bilder von HT-5%Ni-STO99 nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, H₂ sind in **Abbildung 78 (a.)** und **Abbildung 78 (b.)** dargestellt und

die möglichen Ni-Exsolution-Partikel rot markiert. Die Größe dieser Partikel entsprach den Größen der Nickel-Nanopartikel des Pulvers PC-5%Ni-STN99 mit ca. 20 nm. Das Pulver wurde nicht gemahlen, daher können die Partikel nicht von einer Mahlfraction stammen. Diese Pulver konnten aus zeitlichen Gründen jedoch nicht mehr mittels STEM untersucht werden.

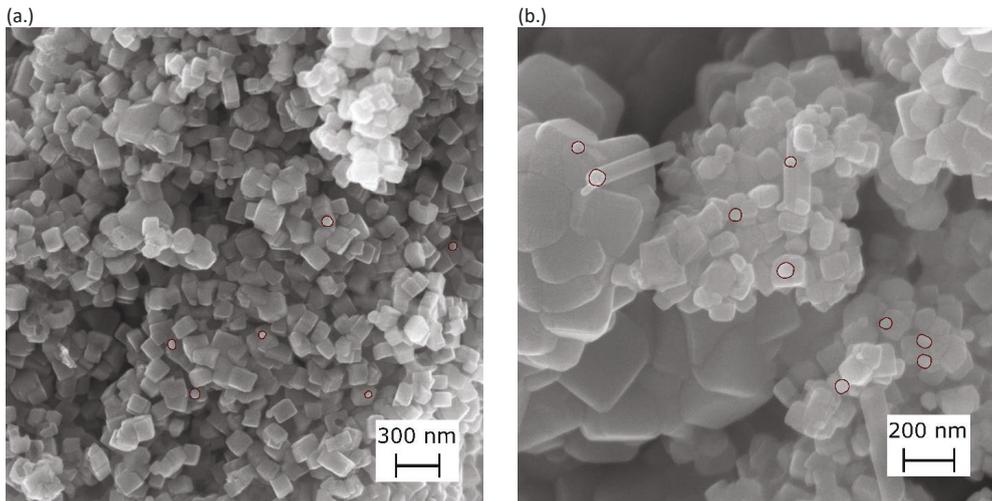


Abbildung 78: HT-5% Ni-STO99 nach der Reduktion bei 900°C, 20 h, H₂ in unterschiedlicher Vergrößerung. Runde Partikel (rot) zeigen Hinweise auf Ni-Exsolution-Effekt

Bei den Versuchen zu dem Ni-Exsolution-Effekt konnten erfolgreich Pulver hergestellt werden, die diesen Effekt zeigten. Die Pulver der Festkörpersynthese konnten über einen Mahlvorgang in ausreichend geringen Partikelgrößen hergestellt werden. Es ist anzunehmen, dass für die weiteren Syntheserouten ebenfalls ein Mahlvorgang zu ausreichend geringen Partikelgrößen führt. Der Einsatz der Pulver in der C-Anodenschicht kann damit erfolgen. Zukünftige Prozessverbesserungen müssten ein besonderes Augenmerk auf eine bessere Einhaltung der Strontium-Stöchiometrie und Nickel-Stöchiometrie legen. Bei der Festkörpersynthese kann eine Erhöhung der Sinterdauer zu einer homogeneren Stöchiometrie innerhalb eines Herstellungsbatches führen.

Um Ni-Exsolution-Pulver zukünftig in einer Paste einzusetzen, muss die Pastenrezeptur an die geforderten Anodeneigenschaften und den MSC-Schichtverbund angepasst werden. Dies inkludiert unter anderem eine hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit der Ni-Exsolution-Anode, sowie einen vergleichbaren CTE der Ni-Exsolution-Anode mit dem restlichen MSC-Schichtverbund.

Mahato *et al.* [77] geben eine elektronische Leitfähigkeit von über 100 S/cm als Voraussetzung für eine Anode an. Nach Sudireddy *et al.* [255] beträgt die elektronische Leitfähigkeit von STN99 ($\text{Sr}_{0,99}\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$) bei 700°C 245 S/cm. Nach Gil *et al.* [256] beträgt im Vergleich dazu die elektronische Leitfähigkeit von Ni/GDC (Ni:GDC = 44:56 Gew.-%) 65 S/cm. Reines Nickel besitzt eine deutlich höhere Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^5$ S/cm bei 1000°C [77]. Die elektronische Leitfähigkeit einer reinen Nickel-Exsolution-Anode ist damit vermutlich ausreichend hoch. Mit zunehmendem Nickel-Gehalt steigt die Leitfähigkeit an.

Die ionische Leitfähigkeit von STN ist nach Blennow *et al.* [257] sehr gering. Dies wurde über den um eine Größenordnung höheren Polarisationswiderstand von STN94 ($\text{Sr}_{0,94}\text{Ti}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_3$) im Vergleich zu einer Kompositanode mit 50 Gew.-% STN94 und 50 Gew.-% YSZ begründet. Um aus Ni-Exsolution-Pulvern Anodenpasten herzustellen, müssen daher Kompositanoden mit einer Phase mit hoher Ionenleitfähigkeit, wie YSZ oder GDC, hergestellt werden. Analog zur Untersuchung von Koo *et al.* [258] muss das optimale Verhältnis aus STN und beispielsweise GDC gefunden werden, um eine hohe ionische Perkolations der Anode zu erhalten. Von Xiao *et al.* [73] wurde beispielsweise eine Kompositanode aus Ni-STN und SDC im Verhältnis 70:30 Gew.-% hergestellt.

Der CTE von Elektrolyt und Ni/GDC-Anoden liegt typischerweise im Bereich von 10^{-13} ppm/K [44,248]. Der CTE von STN94 liegt nach Blennow *et al.* [259] zwischen 120°C und 900°C innerhalb dieses Bereichs mit durchschnittlich $12,1 \pm 0,5$ ppm/K. Zusätzliche Ni-Nanopartikel in Ni-STN wirken sich vermutlich nicht wesentlich auf den CTE aus. Aus thermodynamischer Sicht kann Ni-STN daher als Anode eingesetzt werden.

Zur Pastenherstellung müssen die Pulver mit geeigneter Menge an Binderlösung und Dispergierhilfsmittel versetzt werden.

5.6 Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Range Extender Anwendung

Ziel dieser Arbeit war die Leistungssteigerung von metallgestützten Brennstoffzellen für deren zukünftigen Einsatz in Range Extender Systemen (REX) von Batterie-betriebenen Fahrzeugen und Hilfsaggregaten für Nutzfahrzeuge (auxiliary power unit APU). Aus [21] werden für Range Extender Systeme von der Fa. AVL Ziel-Leistungen von 20 bis 30 kW angegeben. Die Beschränkung im verfügbaren Platz erfordert eine gewichtsspezifische Leistung von 3-4 kg/kW bzw. eine volumenspezifische Leistungen von 4-5 L/kW. Durch die Optimierung der Mikrostruktur der Anode wurde die Stromdichte der MSC in dieser Arbeit von $1,29 \text{ A/cm}^2$ auf $1,79 \text{ A/cm}^2$ bei 700°C , $0,7 \text{ V}$ gesteigert. Die Leistung wurde dementsprechend von $0,90 \text{ W/cm}^2$ auf $1,25 \text{ W/cm}^2$ (700°C , $0,7 \text{ V}$) erhöht. Für eine Abschätzung der benötigten Anzahl von Zellen für ein 30 kW System wurde angenommen, dass ein verlustfreies Upscaling der Zellen möglich ist und die Zellen eine Größe von 100 cm^2 besitzen. Die Anzahl der benötigten Zellen verringerte sich durch die in dieser Arbeit erreichte Leistungssteigerung von 330 Zellen auf 240 Zellen. Das reine Volumen der Zellen (Annahme 13 mL/Zelle) wurde von $4,2$ auf 3 L reduziert. Das Gewicht wurde (Annahme 55 g / Zelle) von 18 kg auf 13 kg reduziert. Da jede einzelne Zelle in ein Rahmenblech eingeschweißt wird, ist die Volumen- und Gewichtersparnis durch die Abnahme der Zellzahl noch größer. Das tatsächliche Gewicht bzw. Volumen pro kW benötigt jedoch die Kenntnis der gesamten Systemkomponenten, die nicht Thema dieser Arbeit waren. Auf Systemebene müssen zudem zusätzliche Verluste durch Kontaktierung, Strömungseffekte, höhere Brenngasnutzgrade und Degradation berücksichtigt werden [13]. Trotzdem kann erkannt werden, dass ein großer Schritt hinsichtlich Volumen- und Gewichtsreduktion getan wurde.

Diese Verbesserungen können ebenfalls für die von der Firma AVL demonstrierten 3 kW APU-Systeme [19] angewandt werden.

5.7 Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Technik weltweit

Weltweit berichteten Gruppen von Leistungssteigerungen an MSCs. Aktuell erreichten drei Gruppen hohe Stromdichten im Bereich von $1,5 \text{ A/cm}^2$ bei 700°C und $0,7 \text{ V}$. Beim Vergleich der Ergebnisse muss in Betracht gezogen werden, dass die Testbedingungen wie Aufbau des Prüfstands, Glasdichtungen, Brenngasnutzungen usw. stark variieren und deshalb die Zelleistung beeinflussen können.

- Hwang *et al.* [110] stellten MSCs auf Basis eines pulvermetallurgischen Ni/Mo-Substrats ($\sim 7,5\%$ Mo) her. Alle weiteren Schichten wurden durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) aufgebracht. Dieser Prozess funktioniert über eine DC Plasma Pistole, die Pulver in einer Plasma-Flamme zerstäubt und dieses auf das Substrat befördert. Die Sprühkammer befindet sich unter Atmosphärendruck. Die MSC bestand aus dem Ni/Mo-Substrat, einer LSCM-Diffusionsbarriere

($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-d}$), einer Ni-LDC-Anode ($\text{Ce}_{0,55}\text{La}_{0,45}\text{O}_{2-d}$), einem LSGM-Elektrolyten ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-d}$) und einer SSC Kathode ($\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-d}$). Die Anodendicke betrug 20-40 μm , die Elektrolytdicke 40-50 μm und die Kathodendicke 50 μm . Bei 700°C standen keine Vergleichswerte zur Verfügung, daher wurde durch Extrapolieren eine Stromdichte von 1,7 A/cm^2 (1,2 W/cm^2) abgeschätzt. Die hohe Zelleistung trotz hoher Elektrolytdicke wurde vermutlich durch die zehnfach höhere Ionenleitfähigkeit von LSGM im Vergleich zu 8YSZ ermöglicht [260,261]. Die aktive Zellfläche betrug 16 cm^2 , die Brenngasnutzung lag bei 52% bei 0,8 V und 750°C. Nach einer Betriebsdauer von 100 h wurde eine relativ hohe Degradationsrate von 0,01 % h^{-1} erhalten. Im Vergleich dazu betrug die Degradationsrate in einem SOFC-Stack des Forschungszentrum Jülich 10^{-4} % h^{-1} [262]. Ein Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zur Plansee-MS-Technologie könnte ein höherer Zelldurchsatz durch den schnellen Sprühprozess darstellen [152]. Unerwünschte Interdiffusion zwischen dem metallischen Substrat und der Anode, die zur Verringerung der Leitfähigkeit führen kann, kann reduziert werden [152]. Zusätzlich können Kosten durch geringere Anzahl an Prozessschritten (kein Druck-, Trocknungs- und Sintervorgang) eingespart werden [113].

Ein weiterer Vorteil ist die Prozessierung des Elektrolyten und der Kathode. Diese benötigen oxidierende Atmosphäre und hohe Temperaturen und sind daher kritisch bezüglich der Oxidation des Metallsubstrats [113]. Im Fall der Plansee-MS wird daher die Kathode in-situ bei relativ geringen Temperaturen gesintert, was deren mechanische Stabilität verringert. Der Elektrolyt wird im Fall der Plansee-MS ebenfalls bei relativ geringen Temperaturen über ein GFS-PVD-Verfahren aufgebracht. Dieses ist jedoch Zeit- und kostenintensiv. Ein möglicher Nachteil des APS Verfahren ist die hohe Elektrolytdicke, die die Auswahl des Elektrolytmaterials auf Materialien mit hoher Ionenleitfähigkeit beschränkt. LSGM besitzt aufgrund seiner hohen Reaktivität geringe Langzeitstabilität [44].

- Die von Nielsen *et al.* [41] verwendete Prozessroute erfolgte über Laminieren von foliengegossenen Substraten aus ferritischem Stahl mit einer Dicke von 240 μm und foliengegossenen Dünnschichtelektroden aus ScYSZ mit einer Dicke von 9 μm . Diese wurden über co-firing zusammen gesintert. Im Anschluss wurde Ni/GDC als Anodenmaterial in das Substrat infiltriert und bei 350°C in Luft für 2 h gesintert. Als Kathode wurde LSC über Siebdruck aufgebracht und in-situ vor dem Zellbetrieb gesintert. Bei 700°C und 0,7 V betrug die Stromdichte 1,4 A/cm^2 (1,0 W/cm^2). Die Brenngasnutzung betrug 48% und die aktive Zellfläche 16 cm^2 . Dieses Ergebnis ist beachtlich, da eine hohe Brenngasnutzung verwendet wurde. Weiterhin bietet die Technologie ein großes Potential zur Aufskalierung [41]. Die infiltrierte

Anodenstruktur ermöglicht den Einsatz von Elektrodenmaterialien mit stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten [76]. Eine Gefährdung der mechanischen Integrität durch Redoxzyklen kann so verringert werden. Nachteil dieses Verfahrens sind vermutlich hohe Kosten durch die große Anzahl von Prozessschritten wie Sintern, Laminieren, Infiltrieren, erneutes Sintern und Siebdruck. Hohe initiale Zelleistungen können durch die hohe Anzahl an 3PG generiert werden [263]. Im Langzeitbetrieb neigen infiltrierte Partikel im Nanobereich jedoch zu stärkerer Vergrößerung und stärkerer Leistungsabnahme [76]. Die Infiltrationsprozesse mussten mehrmalig mit Zwischensintern durchgeführt werden [90]. Dies ist ebenfalls Zeit- und kostenintensiv. Zudem können Schwierigkeiten bei der Automatisierung der Infiltrationsprozesse entstehen.

- Die Gruppe von M.C. Tucker [60,112] verwendet ein symmetrisches Zellkonzept. Gegossene Folien aus ferritischem Stahl/ScSZ Elektrolyt/ferritischem Stahl wurden laminiert und bei 525°C in Luft entbindert. Danach wurden sie bei 1350°C für 2 h unter reduzierenden Bedingungen gesintert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist der symmetrische Zellaufbau, der die Durchbiegung der Zellen nach dem Sintern vermeidet und den Einbau der Zellen im Stack vereinfacht. Die Elektrolytdicke betrug ca. 7 µm, die Dicke des Substrats ca. 240 µm. In diesem Zellkonzept wurden beide Elektroden durch Infiltration hergestellt. Es wurde eine Ni/SDC Komposit-Anode und eine Pr₆O₁₁-Kathode infiltriert. Bei 700°C, 0,7 V und einer aktiven Fläche von 1 cm² wurde eine beachtliche Stromdichte von 2,2 A/cm² (1,5 W/cm²) erreicht. Dies ist das höchste bisher veröffentlichte Ergebnis von MSCs in der Literatur. Die Brenngasnutzung wurde nicht angegeben. Die Autoren berichteten allerdings von Degradation während Langzeitbetriebs durch die Vergrößerung der Elektroden-Partikel. Ein weiterer offener Punkt ist die Langzeitstabilität der Pr₆O₁₁-Kathode, die bisher nicht nachgewiesen wurde. Die von Tucker *et al.* eingesetzte Technologie birgt wie die bei Nielsen *et al.* beschriebenen Nachteile durch den Infiltrations-Prozess.

Verglichen mit den höchsten erzielten Zelleistungen weltweit bietet die bei Plansee SE angewandte Technologie mit pulvermetallurgischen Substraten, Siebdruckelektroden und GFS-Elektrolyten einen moderaten Prozessaufwand und ein hohes Potential der Automatisierbarkeit. Der Aufwand des von Hwang *et al.* [110] genutzten APS-Verfahren ist im Vergleich dazu vermutlich geringer, allerdings wurden auch geringere Zelleistungen erreicht. Die Aufskalierbarkeit der auf APS basierten Technologie wurde bereits von GE-Fuel Cells an einem 50 kW System aus metallgestützten thermisch gespritzten Zellen nachgewiesen [264], jedoch kommerziell trotzdem nicht weiter verfolgt. Infiltrationsverfahren stellen einen deutlich höheren Prozessaufwand dar und beinhalten Probleme in der Automatisierbarkeit im

Vergleich zu Siebdruck- und Sinterprozessen. Mögliche Steigerungen in der Kosteneffizienz der Plansee-Technologie könnte durch optimiertes Processing des Elektrolyten erreicht werden. Eine Aufskalierung der GFS-Beschichtungsanlage könnte die Beschichtung einer höheren Zellzahl in einem Schritt ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit zur Kosteneinsparung wäre der Ersatz der über Gasphasenabscheidung hergestellten Diffusionsbarriereschichten durch alternative, nasschemische Verfahren und eine Vollautomatisierung des Siebdruck- und Sinterprozesses.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Plansee MSC, bestehend aus einem metallischen Substrat, einer dreilagigen Anodenschicht, einem Elektrolyten und einer Kathode. Der Schichtverbund aus Substrat und Anode war dadurch gekennzeichnet, dass die Porengröße und Rauheit ausgehend vom metallischen Substrat abnahm, um die Beschichtung mittels $4\ \mu\text{m}$ PVD-Elektrolyt zu ermöglichen. Anode und Kathode wurden über einen Siebdruckprozess hergestellt. Eine mögliche Anwendung der Technologie sind mobile Brennstoffzellengenerator-Systeme, beispielsweise Hilfsaggregate für Nutzfahrzeuge (APUs) oder Range Extender Systeme für Batteriefahrzeuge. Speziell in Range Extender Systemen ist das zur Verfügung stehende Volumen begrenzt. Ziel dieser Arbeit war die Leistungssteigerung der Plansee MSC durch zwei wesentliche Entwicklungsziele. Einerseits sollte die Mikrostruktur und Schichtdicke der Anode optimiert werden. Diese sollte sowohl eine hohe aktive Oberfläche und eine hohe Anzahl an 3PG für einen hohen chemischen Umsatz bieten, als auch eine hohe Permeabilität für eine hohe Brenngasverfügbarkeit in der Anode. Zusätzlich sollte sie eine geringe Oberflächenrauheit aufweisen als Voraussetzung für das zweite Ziel dieser Arbeit, die Beschichtung eines gasdichten $2\ \mu\text{m}$ dünnen Elektrolyten.

Die Anodenfunktionsschicht (C-Anode) zu Beginn der Arbeit bestand aus einer $8\ \mu\text{m}$ dicken Ni/GDC-Schicht mit 60 Gew.-% Ni. Diese Schicht wurde bei 1100°C , 3h, H_2 gesintert. Die Permeabilität des Metallsubstrat-Anoden-Verbunds und damit ein Indiz für die Verfügbarkeit von Brenngas in der Anode betrug $1,9\ \text{L}/\text{min}$. Die Leckrate eines auf diesen Verbund aufgebracht, $4\ \mu\text{m}$ dicken Elektrolyten betrug $3,2 \pm 1,4 \cdot 10^{-4}\ \text{hPa}\cdot\text{l}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$ ($n=64$ Button-Zellen) und war damit deutlich unter dem Grenzwert von $1,0 \cdot 10^{-3}\ \text{hPa}\cdot\text{l}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$. Entwicklungspotential bestand einerseits in einer Erhöhung der Stromdichte, die bei der Referenzzelle bei $1,29 \pm 0,08\ \text{A}/\text{cm}^2$ (700°C , $0,7\ \text{V}$, $n=3$ Zellen) lag und andererseits in einer Verringerung der hohen Durchbiegung der Zellen nach der Anodenherstellung mit $17,8\ \text{mm}$ ($n=1$). Diese Durchbiegung erschwert die weitere Zellprozessierung. Die Durchbiegung entsteht durch die hohe Sinterschwindung der Anode im Vergleich zur geringen Schwindung des Substrats.

Um die Anodenmikrostruktur hinsichtlich einer hohen aktiven Oberfläche und hohen Anzahl an 3PG zu optimieren, wurde als Maßnahme die Anodensintertemperatur reduziert. Dieser Schritt verringerte erfolgreich die Nickel-Vergrößerung beim Sinterprozess. Damit ging jedoch ein Verlust der mechanischen Stabilität der Anode einher. Eine Erhöhung der Anodenschichtdicke konnte zwar die Stabilität verbessern, hatte aber andere Nachteile zur Folge. Einerseits nahm die Permeabilität ab und andererseits wurde die Stromdichte durch zusätzliche Gasdiffusionswiderstände reduziert. Bei verringerter Anodensintertemperatur von 1000°C wurde der beste Kompromiss aus Stabilität,

Mikrostruktur und Stromdichte mit einer Zelle mit 11 μm Ni/GDC-Schicht erreicht und betrug 1,54 A/cm² (700°C, 0,7 V, n=1)

Eine weitere Maßnahme zur Steigerung der Zelleistung war die Verringerung der ohmschen Widerstände des Elektrolyten durch Abscheidung eines 2 μm dünnen Elektrolyten. Die Verringerung der Elektrolytdicke wurde durch lineare Anpassung der Beschichtungsdauer erreicht. Um einen derart dünnen Elektrolyten abscheiden zu können, wurde dieser auf einer 22 μm C-Ni/GDC-Anodenfunktionsschicht abgeschieden. Durch Erhöhen der Anodenfunktionsschichtdicke konnte die Oberflächenrauheit erfolgreich auf einen Wert von 7,8 \pm 0,4 μm verringert werden und so ideale Voraussetzungen für die Beschichtung geschaffen werden. Um zusätzlich die Stabilität zu bewahren, wurde die Sintertemperatur auf 1100°C erhöht. Die Leckrate dieser Zelle überschritt mit 3,0 \pm 1,2 \cdot 10⁻³ hPa \cdot l/s \cdot cm² (n=58 Button-Zellen) den Grenzwert von 1,0 \cdot 10⁻³ hPa \cdot l/s \cdot cm². Der Zelltest war dennoch möglich. Dieses Zellkonzept mit 22 μm Funktionsschichtdicke und 2 μm Elektrolytdicke führte zu einer Stromdichte von 1,65 A/cm² (n=1) bei 700°C und 0,7 V. Ausgehend von diesem Erfolg können in Zukunft weitere Maßnahmen erfolgen, um den ohmschen Widerstand der Zelle zu verringern. Nachteil dieses Zelldesigns war jedoch die Verringerung der Permeabilität in der Anode durch die hohe Schichtdicke. Die Permeabilität des Metallsubstrat-Anoden-Verbunds wurde deutlich auf 1,1 \pm 0,0 L/min (n=4 Zellen) verringert. Insbesondere bei höheren Temperaturen waren daher zusätzliche Gasdiffusionswiderstände aus den Kennlinien ersichtlich, die die Zelleistung beeinträchtigten. Vorteil der höheren Anodendicke war die Verringerung der Durchbiegung der Zellen nach der Anodenherstellung, die in diesem Fall bei 9,8 \pm 2,8 mm (n=2 Zellen) lag. Diese erleichterte die Handhabung in den weiteren Schritten der Zellherstellung und Assemblierung von Zellen zu Stacks.

Der elektrochemisch aktive Bereich konnte weiter erhöht werden, indem Ni/GDC in der B-Anodenschicht eingeführt wurde. Das beste Ergebnis dieser Arbeit lieferte einen Zellaufbau, der in Summe 8 μm Ni/GDC in der C-Anodenschicht und 15 μm Ni/GDC in der B-Anodenschicht enthielt. Für die B-Ni/GDC-Schicht wurde eine Paste mit 60 Gew.-% Ni und 40 Gew.-% GDC entwickelt, deren Partikelgrößen und Porosität auf den gesamten Zellaufbau abgestimmt wurde. Die Sintertemperatur der B-Anodenschicht wurde auf die Sintertemperatur der C-Anodenschicht von 1100°C angepasst. Aufgrund der erhöhten Rauheit der Anodenoberfläche im Vergleich zur Zelle mit 22 μm C-Anodenfunktionsschicht wurde ein 4 μm dicker Elektrolyt abgeschieden. Trotz der höheren Elektrolytdicke wurde mit dieser Zelle die höchste Stromdichte dieser Arbeit erzielt. Darüber hinaus zeichnete sich diese Zelle durch eine hohe mechanische Stabilität aus. Die Steigerung der Zelleistung auf 1,79 \pm 0,04 A/cm² (n=2 Zellen) ließ darauf schließen, dass in dieser Zellart der elektrochemisch aktive Bereich der Zelle deutlich erhöht wurde.

Zusätzlich wurde die Gaspermeabilität auf 2,4 L/min erhöht. Damit wurde die Verfügbarkeit von Brenngas in der Anode verbessert und Verluste bei hohen Stromstärken verhindert. Ein weiterer Vorteil war die geringere Durchbiegung der Zellen nach der Anodenherstellung von 6,9 mm (n=1 Zelle), die die Handhabung bei der weiteren Zellprozessierung, sowie einen möglichen Einbau im Stack vereinfacht. Gegenüber der Referenzzelle (1,29 A/cm²) wurde die Leistung um 38% gesteigert. Dies bedeutet einen großen Schritt in Richtung Anwendung der MSC-Technologie auf Systemebene für Range Extender Systeme oder APUs.

Dennoch ist weitere Forschung und Entwicklung erforderlich. Elektrochemische Charakterisierungen im Vollformat der Zellen anstelle des Button-Zell-Formats sind notwendig. Die Testbedingungen müssen an reale Bedingungen angepasst werden und höhere Brenngasnutzgrade verwendet werden. In Lanzeittests muss die Langzeitstabilität unter zahlreichen Thermo- und Redoxzyklen nachgewiesen werden. Ein robustes MSC-Stack-Design [4] und eine wirtschaftliche Fertigung in industriellem Maßstab müssen etabliert werden.

Die Erkenntnisse dieser Arbeit zeigen weitere Potentiale zur Leistungssteigerung auf Zellebene:

- Die Oberflächenrauheit könnte durch Optimierung der Porengrößenverteilung des metallischen Substrats verringert werden. Umso enger die Porengrößenverteilung des Substrats ist, umso enger kann die Partikelgrößenverteilung der A-Anodenschicht gewählt werden. Geeignete Qualitätssicherungsmaßnahmen zur Überwachung der Porengrößenverteilung sind erforderlich.
- Eine optimale und enge Partikelgrößenverteilung der A-Anodenschicht könnte ebenfalls die Rauheit des Anodenschichtverbunds reduzieren. Die für die A-Anode verwendeten Ausgangspulver sollten Partikelgrößen aufweisen, die groß genug sind, um die Poren des Substrats zu überbrücken, aber auch eine gewisse Größe nicht überschreiten, um Oberflächenrauheit der Anodenschicht gering zu halten.
- Durch die Verringerung der Elektrolytdicke auf 2 µm wurde eine Erhöhung der Leckrate und damit Elektrolytgasdurchlässigkeit beobachtet. Das volle Potential des 2 µm Elektrolyten konnte somit nicht ausgeschöpft werden. Eine geringere Elektrolytdicke besitzt nur bei gleichbleibender, niedriger Leckrate einen Vorteil. Bei Schichten mit geringerer Dichteit entsteht hingegen ein erhöhter Gas-Crossflow zwischen Anode und Kathode. Damit bildet sich eine geringere Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode aus (OCV) und die resultierende Stromdichte verringert sich. Zusätzlich führt ein höherer Gas-Crossflow zu erhöhter Degradation. Durch Zufuhr von Luft auf der Anodenseite entsteht aus Nickel Nickeloxid und es bilden sich Oxidschichten am FeCr-Substrat. Gebildete Oxide und

Oxidschichten besitzen geringere Leitfähigkeiten als die reinen Metalle und erhöhen in weiterer Folge die ohmschen Widerstände der Zelle. Da bei 2 µm Elektrolytdicke eine höhere Durchbiegung der Zelle beobachtet wurde, wird von geringeren Druckeigenspannungen in der Schicht ausgegangen. Diese können in Zusammenhang mit der verringerten Dichte der Schicht stehen. Durch Veränderung der Elektrolyt-Beschichtungsparameter, insbesondere durch Erhöhung der Bias-Spannung, kann der Elektrolyt dichter abgeschieden werden und durch Leckage hervorgerufener Zellbrand verhindert werden. Die Bias-Spannung muss jedoch sorgfältig angepasst werden, da mit Erhöhen der Bias-Spannung auch Druckeigenspannungen erhöht werden. Übersteigen diese Druckspannungen die Festigkeit des Elektrolyt/Anodenschichtverbunds, so wird dessen mechanische Stabilität gefährdet [51,265]. Die durch die Elektrolytbeschichtung eingeführten Druckeigenspannungen führen zu einer Verringerung der Durchbiegung der Zellen. Mit zunehmender Elektrolytdicke konnte in dieser Arbeit die Durchbiegung zunehmend verringert werden. Eine Erhöhung der Bias-Spannung bei gleichbleibender Elektrolytdicke könnte ebenfalls diesen Effekt zeigen und zu einer vereinfachten Weiterprozessierung der Zellen führen.

- Die Durchbiegung der Zellen könnte durch weitere Maßnahmen in der Anode verringert werden, indem ein Austausch der A-Ni/YSZ-Schicht durch eine A-Ni/GDC-Schicht erfolgt. Der höhere GDC-Anteil der Zelle durch Ersatz der B-Ni/YSZ-Schicht durch B-Ni/GDC-Schicht führte bereits in dieser Arbeit zu einer verringerten Durchbiegung und in Folge zu einer verbesserten Prozessierbarkeit der Zellen.
- Die erzielten Stromdichten dieser Arbeit zählen zu den höchsten veröffentlichten Zellergebnissen. Eine weitere deutliche Steigerung könnte durch den Ersatz des etablierten LSCF Kathodenmaterials, sowie der Kathodendicke und –mikrostruktur durch elektrochemisch aktivere Materialien, beispielsweise LSC oder Pr_6O_{11} erhalten werden [60,196,266].
- Eine weitere Leistungssteigerung könnte durch Anoden, die den Nickel-Exsolution-Effekt zeigen, erfolgen. Der Vorteil dieses Effekts ist die Einführung von Nickel-Nanopartikeln, die die Zahl der 3PG im Vergleich zu der bestehenden Ni/GDC-Anode und somit die elektrochemische Aktivität erhöht. Um dieses Konzept in die Plansee MSC einzusetzen, muss die elektronische Leitfähigkeit der Anode hoch genug sein, um die benötigte Bias-Spannung bei der Elektrolytbeschichtung aufbringen zu können. Zudem muss eine ionenleitende perkolierende Phase vorliegen, um die Sauerstoffionenverfügbarkeit an den aktiven Stellen bzw. Bereichen zu gewährleisten. In zukünftigen Versuchen könnte eine Ni-Exsolution-Anode mit einer Zusammensetzung von z.B. Ni : Ni-STN : GDC = 30 : 30 : 40 Gew.-% eingesetzt werden und deren Polarisationswiderstand in einer symmetrischen Zellkonfiguration getestet werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] World Energy Outlook 2018 2018:1–14.
<https://webstore.iea.org/download/summary/190?fileName=German-WEO-2018-ES.pdf>
(accessed July 4, 2019).
- [2] Curtin S, Gangi J. Fuel Cell Technologies Market Report 2016. US Dep Energy EERE 2016:1–58.
doi:10.3892/br.2014.246.
- [3] Yamamoto O. Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects. *Electrochim Acta* 2000;45:2423–35. doi:10.1016/S0013-4686(00)00330-3.
- [4] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2014. doi:10.1016/j.rser.2014.01.012.
- [5] Steil MC, Nobrega SD, Georges S, Gelin P, Uhlenbruck S, Fonseca FC. Durable direct ethanol anode-supported solid oxide fuel cell. *Appl Energy* 2017;199:180–6.
doi:10.1016/j.apenergy.2017.04.086.
- [6] Blum L, Meulenberg WA, Nabielek H, Steinberger-Wilckens R. Worldwide SOFC technology overview and benchmark. *Int J Appl Ceram Technol* 2005. doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02049.x.
- [7] Chueh WC, Hao Y, Jung W, Haile SM. High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria-Pt and ceria-Ni composite anodes. *Nat Mater* 2012;11:155–61. doi:10.1038/nmat3184.
- [8] Parajón-Costa BS, Wagner CC, Baran EJ. Fuel cell handbook. *Zeitschrift Für Anorg Und Allg Chemie* 2003;629:1085–90. doi:10.1002/zaac.200300050.
- [9] Minh NQ, Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science S.A.; 1995.
doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89568-4.X5001-4>.
- [10] Leng YJ, Chan SH, Jiang SP, Khor KA. Low-temperature SOFC with thin film GDC electrolyte prepared in situ by solid-state reaction. *Solid State Ionics* 2004;170:9–15.
doi:10.1016/j.ssi.2004.02.026.
- [11] Gao J-T, Wang Y-P, Li C-X, Zhang S-L, Yang G-J, Li C-J. Study on the Fabrication and Performance of Very Low Pressure Plasma Sprayed Porous Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell. *ECS Trans* 2017;78:2059–67. doi:10.1149/07801.2059ecst.
- [12] Mermelstein J, Posdziech O. Development and Demonstration of a Novel Reversible SOFC System for Utility and Micro Grid Energy Storage. *Fuel Cells* 2017;17:562–70.
doi:10.1002/face.201600185.
- [13] Weinlaender C, Albert J, Gaber C, Hauth M, Rieberer R, Hoehenauer C. Investigation of Subsystems for Combination into a SOFC-Based CCHP System. *J Electrochem Energy Convers Storage* 2018;16:1–12. doi:10.1115/1.4041727.
- [14] Übersicht der im deutschsprachigen Raum erhältlichen BZ-Heizgeräte,. *HZwei* 2016;4:12–3.
- [15] Mai A, Fleischhauer F, Denzler R, Schuler A. Progress in HEXIS' Development: Galileo 1000 N and HEXIS' Next Generation SOFC System. *ECS Trans* 2017;78:97–106.
- [16] BlueGEN n.d. <https://www.solidpower.com/bluegen-die-hocheffiziente-brennstoffzelle-von->

- solidpower/ (accessed May 23, 2019).
- [17] Lindermeir A, Kah S, Kavurucu S, Mühlner M. On-board diesel fuel processing for an SOFC-APU- Technical challenges for catalysis and reactor design. *Appl Catal B Environ* 2007;70:488–97. doi:10.1016/j.apcatb.2006.02.025.
 - [18] Bram M, Thaler F, Schafbauer W, Rechberger J, Opitz AK. Metallgestützte Brennstoffzellen für die Bordstromversorgung von LKWs und für die Erhöhung der Reichweite von Batteriefahrzeugen 2016. https://publik.tuwien.ac.at/files/publik_268378.pdf (accessed March 6, 2019).
 - [19] Rechberger J, Kaupert A, Hagerskans J, Blum L. Demonstration of the First European SOFC APU on a Heavy Duty Truck. *Transp Res Procedia* 2016;14:3676–85. doi:10.1016/j.trpro.2016.05.442.
 - [20] Nissan Motor Corporation. Running on e-Bio: Nissan’s Solid Oxide Fuel Cell System 2016. <https://blog.nissan-global.com/EN/?p=14144> (accessed March 6, 2019).
 - [21] Lawlor V, M. R, Makinson J, Rechberger J. SOFC System for Battery Electric Vehicle Range Extension: Results of the First Half of the Mestrex Project. *ECS Trans* 2017;78:191–5. doi:10.1149/07801.0191ecst.
 - [22] Bloom Energy - Our Company n.d. <https://www.bloomenergy.com/company> (accessed May 22, 2019).
 - [23] Bloom Energy Server ES5-300kW 2019. <https://www.bloomenergy.com/datasheets/energy-server-es5-300kw> (accessed May 22, 2019).
 - [24] MeStREx project uses ethanol fueled SOFCs in EV range-extendors. *Fuel Cells Bull* 2016;2016:2–3. doi:10.1016/S1464-2859(16)30301-7.
 - [25] Guan W, Wang WG. Electrochemical Performance of Planar Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Stacks: From Repeat Unit to Module. *Energy Technol* 2014;2:692–7. doi:10.1002/ente.201402015.
 - [26] Darga D, Verma A, Couse S, Armstrong T. Interconnect for fuel cell stack. Patent 9478812, 2016.
 - [27] Bloom Energy Announces Industry-Leading Customers 2019. <https://www.bloomenergy.com/newsroom/press-releases/bloom-energy-announces-industry-leading-customers> (accessed July 2, 2019).
 - [28] Gandiglio M, Lanzini A, Santarelli M. Large Stationary Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Power Plants. *Green Energy Technol* 2018:233–61.
 - [29] Bloom Energy - Data Center n.d. <https://www.bloomenergy.com/data-center> (accessed May 22, 2019).
 - [30] Wöllenweber B. Solidpower - Brennstoffzellen werden im Microsoft - Rechenzentrum in Seattle in Betrieb genommen 2017. https://www.solidpower.com/fileadmin/user_upload/pages/News/2017/171026_PI_Solidpower_Microsoft-2_EN.pdf (accessed June 3, 2019).
 - [31] Awadallah MA, Venkatesh B. Energy Storage in Distribution System Planning and Operation: Current Status and Outstanding Challenges. *Can J Electr Comput Eng* 2019;42:10–9. doi:10.1109/CJEECE.2018.2878321.

- [32] Mat ZBA, Madya, Kar YB, Hassan SHBA, Talik NAB. Proton exchange membrane (PEM) and solid oxide (SOFC) fuel cell based vehicles - a review. 2017 2nd IEEE Int Conf Intell Transp Eng ICITE 2017 2017:123–6. doi:10.1109/ICITE.2017.8056893.
- [33] Thompson ST, James BD, Huya-Kouadio JM, Houchins C, DeSantis DA, Ahluwalia R, et al. Direct hydrogen fuel cell electric vehicle cost analysis: System and high-volume manufacturing description, validation, and outlook. *J Power Sources* 2018;399:304–13. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.100.
- [34] Lienkamp M. Status Electromobility 2016 or how tesla will not win. self publishing; 2016. doi:10.13140/RG.2.1.2691.4807.
- [35] Sharma R, Müller V, Chatenet M, Djurado E. Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis in Alkaline Electrolyte on Glassy-Carbon-Supported Nanostructured Pr6O11 Thin-Films. *Catalysts* 2018;8:461. doi:10.3390/catal8100461.
- [36] Yokokawa H, Tu H, Iwanschitz B, Mai A. Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability. *J Power Sources* 2008;182:400–12. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.02.016.
- [37] Krishnan V. Recent developments in metal-supported solid oxide fuel cells. *WIREs Energy Env* 2017;6:1–35. doi:10.1002/wene.246.
- [38] Devi PS, Sharma A Das, Maiti HS. Solid oxide fuel cell materials: A review. *Trans Indian Ceram Soc* 2004;63:75–98. doi:10.1080/0371750X.2004.11012140.
- [39] Jiang SP. Hydrogen Oxidation at the Nickel and Platinum Electrodes on Yttria-Tetragonal Zirconia Electrolyte. *J Electrochem Soc* 2006;144:3777. doi:10.1149/1.1838091.
- [40] Rohstoffpreise 2019. <https://www.finanzen.net/rohstoffe> (accessed May 23, 2019).
- [41] Nielsen J, Persson ÅH, Muhl TT, Brodersen K. Towards High Power Density Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell for Mobile Applications. *J Electrochem Soc* 2018;165:F90–6. doi:10.1149/2.0741802jes.
- [42] Leah R, Bone A, Hammer E, Selcuk A, Rahman M, Clare A, et al. Development Progress on the Ceres Power Steel Cell Technology Platform: Further Progress Towards Commercialization. *ECS Trans* 2017;78:87–95.
- [43] Bram M, Udomsilp D, Roehrens D, Menzler NH, De Haart LGJ, Opitz AK, et al. High performance (La,Sr)(Co,Fe)O₃ cathodes with improved adherence for metal-supported fuel cells. *ECS Trans* 2017;78:709–15. doi:10.1149/07801.0709ecst.
- [44] Tucker MC. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *J Power Sources* 2010;195:4570–82. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.035.
- [45] Wang Z, Berghaus JO, Yick S, Decès-Petit C, Qu W, Hui R, et al. Dynamic evaluation of low-temperature metal-supported solid oxide fuel cell oriented to auxiliary power units. *J Power Sources* 2008;176:90–5. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.002.
- [46] Cappadonia M, Stimming U, Kordesch K, de Oliveira JCT. *Fuel Cells* n.d.:31–5.
- [47] Brandner M, Bram M, Froitzheim J, Buchkremer HP, Stöver D. Electrically Conductive Diffusion barrier layers for Metal-Supported SOFC. *Solid State Ionics* 2008;179:1501–4.

doi:10.1016/j.ssi.2008.03.002.

- [48] Han F, Mücke R, Van Gestel T, Leonide A, Menzler NH, Buchkremer HP, et al. Novel high-performance solid oxide fuel cells with bulk ionic conductance dominated thin-film electrolytes. *J Power Sources* 2012;218:157–62. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.06.087.
- [49] Uhlenbruck S, Jordan N, Sebold D, Buchkremer HP, Haanappel VAC, Stöver D. Thin film coating technologies of (Ce,Gd)O₂-δ interlayers for application in ceramic high-temperature fuel cells. *Thin Solid Films* 2007;515:4053–4060. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.127.
- [50] Fonseca FC, Uhlenbruck S, Nedélec R, Buchkremer HP. Properties of bias-assisted sputtered gadolinia-doped ceria interlayers for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195:1599–604. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.050.
- [51] Rösemann N, Ortner K, Petersen J, Bäker M, Bräuer G, Rösler J. Microstructure of gas flow sputtered thermal barrier coatings: Influence of bias voltage. *Surf Coatings Technol* 2017;332:22–9. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.09.067.
- [52] Kunschert G, Schlichtherle S, Strauss GN, Kailer K. Ceramic PVD Coatings as Dense/Thin Barrier Layers on Interconnect Components for SOFC Applications 2007;7:2407–16. doi:10.1149/1.2729363.
- [53] Christian Doppler Labor für Grenzflächen in metallgestützten elektrochemischen Energiewandlern 2017. https://www.fz-juelich.de/iek/iek-1/DE/Forschung/ChristianDoppler_Labor/CD_Labor_node.html (accessed May 23, 2019).
- [54] de Souza S, Visco SJ, De Jonghe LC. Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Based on YSZ Thin-Film Electrolyte. *J Electrochem Soc* 1996;144:L35. doi:10.1149/1.1837484.
- [55] Kim KJ, Kim SJ, Choi GM. Y_{0.08}Sr_{0.88}TiO₃-CeO₂ composite as a diffusion barrier layer for stainless-steel supported solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2016;307:385–90. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.130.
- [56] Iwanschitz B, Holzer L, Mai A, Schütze M. Nickel agglomeration in solid oxide fuel cells: The influence of temperature. *Solid State Ionics* 2012;211:69–73. doi:10.1016/j.ssi.2012.01.015.
- [57] Yasuda H, Uehara M, Enomoto N, Hojo J. Electrical and mechanical properties of cubic ZrO₂ stabilized with Sc₂O₃ and Y₂O₃. *J Ceram Process Res* 2004;5:80–3. doi:10.1179/mst.1995.11.6.529.
- [58] Jiang SP, Wang W. Novel structured mixed ionic and electronic conducting cathodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2005;176:1351–7. doi:10.1016/j.ssi.2005.03.011.
- [59] Sammes N, Du J. Intermediate Temperature SOFC Electrolytes. *Full Cell Technol. State Perspect.*, 2005, p. 19–34.
- [60] Dogdibegovic E, Wang R, Lau GY, Tucker MC. High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes. *J Power Sources* 2019;411:91–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.11.004.
- [61] Irvine JTS, Politova T, Zakowsky N, Kruth A, Tao S, Travis R, et al. Scandia-Zirconia Electrolytes and Electrodes for SOFC. *Math Phys Chemistry* 2005;202.

- [62] Jiang SP. Dependence of cell resistivity on electrolyte thickness in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2008;183:595–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.095.
- [63] Haydn M. Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflusssputterns. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2013.
- [64] Rojek-Wöckner VA. Entwicklung und Charakterisierung von Nickel/Gadolinium-Ceroxid-basierten Anoden für die metallgestützte Festoxid-Brennstoffzelle. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2017.
- [65] Rojek-Wöckner VA, Opitz AK, Brandner M, Mathé J, Bram M. A novel Ni/ceria-based anode for metal-supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2016;328:65–74. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.07.075.
- [66] Haydn M, Ortner K, Franco T, Uhlenbruck S, Menzler NH, Stöver D, et al. Multi-layer thin-film electrolytes for metal supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2014;256:52–60. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.043.
- [67] Cheah L. Cars on a diet: The material and energy impacts of passenger vehicle weight reduction in the U.S. Massachusetts Institute of Technology, 2010.
- [68] Leah RT, Bone A, Hammer E, Selcuk A, Rahman M, Clare A, et al. Development of High Efficiency Steel Cell Technology for Multiple Applications. *ECS Trans* 2017;78:2005–14. doi:10.1149/07801.2005ecst.
- [69] Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ionics* 1996;83:1–16.
- [70] Nielsen J, Sudireddy BR, Hagen A, Persson ÅH. Performance Factors and Sulfur Tolerance of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells with Nanostructured Ni:GDC Infiltrated Anodes. *J Electrochem Soc* 2016;163:F574–80. doi:10.1149/2.1081606jes.
- [71] Matsui T, Eguchi K, Shirai K, Okanishi T, Muroyama H, Eguchi K. New Design Concept of Ni-Doped-Ceria Cermet Anode for Solid Oxide Fuel Cells: Redox-Induced Self-Modification. *ECS Trans* 2017;78:1115–23. doi:10.1149/07801.1115ecst.
- [72] Shen X, Chen T, Bishop SR, Perry NH, Tuller HL, Sasaki K. Redox cycling induced Ni exsolution in $Gd_{0.1}Ce_{0.8}Ni_{0.1}O_{2-x}$ - $(Sr_{0.9}La_{0.1})_{0.9}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-x}$ composite solid oxide fuel cell anodes. *J Power Sources* 2017;370:122–30. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.10.009.
- [73] Xiao G, Wang S, Lin Y, Zhang Y, An K, Chen F. Releasing Metal Catalysts via Phase Transition : $(NiO)_{0.05}-(SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3)_{0.95}$ as a Redox Stable Anode Material for Solid Oxide Fuel Cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:19990–6.
- [74] Duan C, Kee RJ, Zhu H, Karakaya C, Chen Y, Ricote S, et al. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells. *Nature* 2018;557:217–22. doi:10.1038/s41586-018-0082-6.
- [75] Neagu D, Oh TS, Miller DN, Ménard H, Bukhari SM, Gamble SR, et al. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution. *Nat Commun* 2015;6:1–8. doi:10.1038/ncomms9120.
- [76] Jiang SP. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:449–70.

doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.067.

- [77] Mahato N, Banerjee A, Gupta A, Omar S, Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Prog Mater Sci* 2015;72:141–337. doi:10.1016/j.pmatsci.2015.01.001.
- [78] Minh NQ, Takahashi T. Introduction. *Sci. Technol. Ceram. Fuel Cells*, 1995, p. 1–14.
- [79] Schlitzberger C. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)-Systeme mit integrierter Reformierung bzw. Vergasung von Kohlenwasserstoffen. Germany, Europe: Shaker, 2012.
- [80] Oertel D, Fleischer T. Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz. Technische, ökonomische und ökologische Aspekte ihres Einsatzes in Verkehr und Energiewirtschaft. Erich Schmidt Verlag; 2001.
- [81] Zhu WZ, Deevi SC. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Mater Sci Eng A* 2003;362:228–39. doi:10.1016/S0921-5093(03)00620-8.
- [82] Mai A, Becker M, Assenmacher W, Tietz F, Hathiramani D, Ivers-Tiffée E, et al. Time-dependent performance of mixed-conducting SOFC cathodes. *Solid State Ionics* 2006;177:1965–8. doi:10.1016/j.ssi.2006.06.021.
- [83] Steele BCH. Materials for IT-SOFC stacks - 35 years R&D: the inevitability of gradualness? *Solid State Ionics* 2000;134:3–20.
- [84] Kazlauskas S, Kežionis A, Šalkus T, Orliukas AF. Sintering of oxygen ion conductive ceramics and their electrical properties. *Lith J Phys* 2012;52:231–7. doi:10.3952/physics.v52i3.2475.
- [85] Shiratori Y, Ijichi T, Oshima T, Sasaki K. Internal reforming SOFC running on biogas. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7905–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.064.
- [86] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC. *J Power Sources* 2007;163:943–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.10.006.
- [87] Authayanun S, Pornjarungsak T, PrukpraiPadung T, Saebea D, Arpornwichanop A, Patcharavorachot Y. SOFC running on steam reforming of biogas: External and internal reforming. *Chem Eng Trans* 2016;52:361–6. doi:10.3303/CET1652061.
- [88] Cimenti M, Hill JM. Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: Challenges for the selection of alternative anodes. *Energies* 2009;2:377–410. doi:10.3390/en20200377.
- [89] Kesler O, Cuglietta M, Harris J, Kuhn J, Marr M, Metcalfe C. Progress in Metal-Supported SOFCs Using Hydrogen and Methane Fuels. *ECS Trans* 2013;57:491–501. doi:10.1149/05701.0491ecst.
- [90] Blennow P, Hjelm J, Klemensø T, Ramousse S, Kromp A, Leonide A, et al. Manufacturing and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2011;196:7117–25. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.088.
- [91] Franco T, Haydn M, A. W, Schafbauer W, Blum L, Packbier U, et al. The status of metal-supported SOFC development and industrialization at Plansee. *ECS Trans* 2013;57:471–80. doi:10.1149/05701.0471ecst.

- [92] Rosnagel SM. Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *J Vac Sci Technol* 2003;74. doi:<https://doi.org/10.1116/1.1600450>.
- [93] Sarkar J. *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*. 1. Ausgabe. Waltham, USA: William Andrew; 2014.
- [94] Franz G. *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*. 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2004. doi:10.1007/978-3-642-18769-8.
- [95] Rosnagel SM. *Handbook of semiconductor manufacturing technology. Physical vapor deposition 15-1*. 2. Auflage. Florida: CRC Press; 2008.
- [96] Rosnagel SM. Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct Process Meas Phenom* 1998;2585. doi:<https://doi.org/10.1116/1.590242>.
- [97] Chapman B. *Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*. New York: John Wiley & Sons; 1980.
- [98] Ohring M. *The materials science of thin films*. Boston: Academic Press; 1992.
- [99] Shaigan N, Ivey DG, Chen W. Metal–Oxide Scale Interfacial Imperfections and Performance of Stainless Steels Utilized as Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2009;156:B765. doi:10.1149/1.3116252.
- [100] Yang Z, Xia GG, Maupin GD, Stevenson JW. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. *Surf Coatings Technol* 2006;201:4476–83. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.082.
- [101] Sumi H, Shimada H, Yamaguchi Y, Yamaguchi T. Effect of Anode Thickness on Polarization Resistance for Metal-Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2017;164:F243–7. doi:10.1149/2.0431704jes.
- [102] Knibbe R, Hjelm J, Menon M, Pryds N, Sjøgaard M, Wang HJ, et al. Cathode-electrolyte interfaces with CGO barrier layers in SOFC. *J Am Ceram Soc* 2010;93:2877–83. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03763.x.
- [103] Minh NQ, Takahashi T. Cathode. *Sci. Technol. Ceram. Fuel Cells*, Elsevier Science S.A.; 1995, p. 117–46. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89568-4.X5001-4>.
- [104] Hui R, Berghaus JO, Decès-Petit C, Qu W, Yick S, Legoux JG, et al. High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray. *J Power Sources* 2009;191:371–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.067.
- [105] Blennow P, Hjelm J, Klemensø T, Persson ÅH, Ramousse S, Mogensen M. Planar metal-supported SOFC with novel cermet anode. *Fuel Cells* 2011;11:661–8. doi:10.1002/face.201100029.
- [106] Mougín J, Brevet A, Grenier J-C, Laucournet R, Larsson P-O, Montinaro D, et al. Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells: From Materials Development to Single Cell Performance and Durability Tests. *ECS Trans* 2013;57:481–90. doi:10.1149/05701.0481ecst.
- [107] Fernández-González R, Hernández E, Savvin S, Núñez P, Makradi A, Sabaté N, et al. A novel microstructured metal-supported solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2014;272:233–8.

doi:10.1016/j.jpowsour.2014.08.081.

- [108] Li K, Wang X, Jia L, Yan D, Pu J, Chi B, et al. High performance Ni-Fe alloy supported SOFCs fabricated by low cost tape casting-screen printing-cofiring process. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:19747–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.146.
- [109] Haydn M, Bischof C, Udamsilp D, Opitz AK, Bimashofer G, Schafbauer W, et al. Metal Supported SOFCs: Electrochemical performance under various testing conditions. *ECS Trans* 2017;78:1993–2003. doi:10.1149/07801.1993ecst.
- [110] Hwang CS, Tsai CH, Hwang TJ, Chang CL, Yang SF, Lin JK. Novel Metal Substrates for High Power Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* 2016;16:244–51. doi:10.1002/fuce.201500216.
- [111] Sumi H, Shimada H, Yamaguchi Y, Yamaguchi T. Distribution of Relaxation Times Analysis for Optimization of Anode Thickness in Metal-supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Trans* 2017;78:2151–7. doi:10.1149/07801.2151ecst.
- [112] C. Tucker M. Development of High Power Density Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Energy Technol* 2017;5:2175–81. doi:10.1002/ente.201700242.
- [113] Zhang SL, Yu HX, Li CX, Lai SY, Li CJ, Yang GJ, et al. Thermally sprayed high-performance porous metal-supported solid oxide fuel cells with nanostructured La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes. *J Mater Chem A* 2016;4:7461–8. doi:10.1039/c6ta02065h.
- [114] Brandon NP, Corcoran D, Cummins D, Duckett A, El-Khoury K, Haigh D, et al. Development of metal supported solid oxide fuel cells for operation at 500-600 °C. *J Mater Eng Perform* 2004;22:2900–3. doi:10.1007/s11665-013-0716-7.
- [115] Huang QA, Oberste-Berghaus J, Yang D, Yick S, Wang Z, Wang B, et al. Polarization analysis for metal-supported SOFCs from different fabrication processes. *J Power Sources* 2008;177:339–47. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.092.
- [116] Lee C, Bae J. Fabrication and characterization of hermetic solid oxide fuel cells without sealant. *Solid State Ionics* 2006;177:367–75. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.067.
- [117] Vasechko V, Pećanac G, Kuhn B, Malzbender J. Mechanical properties of porous ITM alloy. *Int J Hydrogen Energy* 2016. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.075.
- [118] Brennstoffzelle im Test: Mit Plansee-Interkonnektoren zu Rekordlaufzeiten 2017. <https://www.plansee.com/de/news-archiv/News/detail/brennstoffzelle-im-test-mit-plansee-interkonnektoren-zu-rekordlaufzeiten.html> (accessed July 2, 2019).
- [119] Jubiläum für Jülicher Dauerbrenner: Brennstoffzelle läuft seit 10 Jahren 2017. <https://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/UK/DE/2017/2017-08-07-jubilaem-sofc.html> (accessed July 2, 2019).
- [120] Phair JW, Lundberg M, Kaiser A. Leveling and thixotropic characteristics of concentrated zirconia inks for screen-printing. *Rheol Acta* 2009;48:121–33. doi:10.1007/s00397-008-0301-4.
- [121] EKRA Printing Systems 2019. <https://www.asys-group.com/de-de/produkte/electronics/drucken/> (accessed May 24, 2019).
- [122] Kohlmeyer TF. Durchlauföfen mit Drahtglieder-Förderband und Schutzrüstung. *Draht*

- 1970;21:928–34.
- [123] Tucker MC, Lau GY, Jacobson CP, DeJonghe LC, Visco SJ. Stability and robustness of metal-supported SOFCs. *J Power Sources* 2008;175:447–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.09.032.
- [124] Fuel Cells - Electrochemical Power n.d. http://www.fuelcell.no/principle_fctheory_de.htm (accessed March 11, 2019).
- [125] Stefener M. Praktikum Brennstoffzellen. TU München 2000:1–37. <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/fopra/docs/abstract-57.de.pdf> (accessed May 20, 2019).
- [126] Singhal SC. Science and Technology of Solid-Oxide Fuel Cells. *Mater Res Soc Bull* 2000;25:16–21.
- [127] Minh NQ, Takahashi T. Electrolyte. *Sci. Technol. Ceram. Fuel Cells*, 1995, p. 69–116.
- [128] Vorlesungsunterlagen TU Wien zum Thema “Kurze Einführung in die Impedanzspektroskopie” 2015:1–8.
- [129] Breitkopf C. Impedance Spectroscopy Old Technique - New Applications 2012. http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2012_2013/cornelia_breitkopf_impedance_spectroscopy_121207.pdf (accessed April 23, 2019).
- [130] Schichlein H, Müller AC, Voigts M, Krügel A, Ivers-Tiffée E. Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *J Appl Electrochem* 2002;32:875–82. doi:10.1023/A:1020599525160.
- [131] Nenning A. In preparation: The relation of microstructure, materials properties and impedance of SOFC electrodes: A case study of high performance Nickel + Gd-doped Ceria anodes 2019.
- [132] Nenning A, Gerstl M, Bram M, Opitz AK. Submitted: Mechanistic Insight into Porous Electrode Impedance: An Example of Ni+YSZ Cermet Anodes. *ECS Trans* 2019.
- [133] Bisquet J, Garcia-belmonte G, Fabregat-santiago F, Compte A. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochem Commun* 1999;1:429–35.
- [134] Nielsen J, Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. *Electrochim Acta* 2014;115:31–45. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.053.
- [135] Adler SB, Lane JA, Steele BCH. Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes. *J Electrochem Soc* 1996;143:3554–63. doi:10.1149/1.1837252.
- [136] Shen L, Chen Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chem Eng Sci* 2007;62:3748–55. doi:10.1016/j.ces.2007.03.041.
- [137] Wang S, Kobayashi T, Dokiya M, Hashimoto T. Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria. *J Electrochem Soc* 2002;147:3606. doi:10.1149/1.1393946.
- [138] Gerstl M, Hutterer A, Fleig J, Bram M, Opitz AK. Model composite microelectrodes as a pathfinder for fully oxidic SOFC anodes. *Solid State Ionics* 2016;298:1–8. doi:10.1016/j.ssi.2016.10.013.
- [139] Yahiro H, Ohuchi T, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and microstructure in the system ceria-

- alkaline earth oxide. *J Mater Sci* 1988;23:1036–41. doi:10.1007/BF01154008.
- [140] Xia C, Chen F, Liu M. Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing. *Electrochem Solid-State Lett* 2001;4:A52–4. doi:10.1149/1.1361158.
- [141] Ried P, Lorenz C, Brönstrup A, Graule T, Menzler NH, Sitte W, et al. Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:1801–8. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.018.
- [142] Moon H, Kim SD, Hyun SH, Kim HS. Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1758–68. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.12.062.
- [143] Talebi T, Haji M, Raissi B. Effect of sintering temperature on the microstructure, roughness and electrochemical impedance of electrophoretically deposited YSZ electrolyte for SOFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:9420–6. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.079.
- [144] Von Dollen P, Barnett S. A study of screen printed yttria-stabilized zirconia layers for solid oxide fuel cells. *J Am Ceram Soc* 2005;88:3361–8. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00625.x.
- [145] Coddet P, Pera MC, Billard A. Reactive co-sputter deposition of YSZ coatings using plasma emission monitoring. *Surf Coatings Technol* 2011;205:3987–91. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.02.024.
- [146] Tang S, Schulz U. Gas flow sputtering - An approach to coat complex geometries and Non Line of Sight areas. *Surf Coatings Technol* 2009;204:1087–91. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.016.
- [147] Moon HJ, Baumann S, Uhlenbruck S, Sebold D, Meulenberg WA, Park H. Fabrication of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} thin-film oxygen transport membranes by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 2012;526:59–64. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.004.
- [148] Tsai T, Barnett S. Bias Sputter Deposition of Dense Yttria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates. *J Electrochem Soc* 2006;142:3084–7. doi:10.1149/1.2048692.
- [149] Lille H, Ryabchikov A, Adoberg E, Kurisoo L, Peetsalu P, Lind L. Evaluation of Residual Stresses in PVD Coatings by Means of the Curvature Method of Plate. *Key Eng Mater* 2017;721:404–8. doi:10.4028/www.scientific.net/ssp.267.212.
- [150] Villanova J, Sicardy O, Fortunier R, Micha JS, Bleuet P. Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction. *Nucl Instruments Methods Phys Res* 2010;B 268:282–6. doi:10.1016/j.nimb.2009.09.017.
- [151] Simwonis D, Tietz F, Stöver D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2000;132:241–51. doi:10.1016/s0167-2738(00)00650-0.
- [152] Yang SF, Hwang CS, Tsai CH, Chang CL, Wu MH. Production of Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell Using Thermal Plasma Spraying Technique. *IEEE Trans Plasma Sci* 2017;45:318–22. doi:10.1109/TPS.2016.2633568.
- [153] Deng H, Zhou M, Abeles B. Diffusion-Reaction in Mixed Ionic Electronic Conductor Solid Oxide Membranes with Porous Electrodes. *Solid State Ionics* 1994;74:75–84. doi:10.1557/proc-369-415.
- [154] Muller G, Ringuedé A, Laberty-Robert C. Discussion on a percolating conducting network of a

- composite thin-film electrode ($\leq 1 \mu\text{m}$) for micro-solid oxide fuel cell application. *Langmuir* 2014;30:8889–97. doi:10.1021/la500192d.
- [155] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials. *Catal Rev - Sci Eng* 1996;38:439–520. doi:10.1080/01614949608006464.
- [156] El Fallah J, Boujana S, Dexpert H, Kiennemann A, Majerus J, Touret O, et al. Redox processes on pure ceria and on Rh/CeO₂ catalyst monitored by X-ray absorption (fast acquisition mode). *J Phys Chem* 1994;98:5522–33. doi:10.1021/j100072a020.
- [157] Futamura S, Tachikawa Y, Matsuda J, Lyth SM, Shiratori Y, Taniguchi S, et al. Alternative Ni-Impregnated Mixed Ionic-Electronic Conducting Anode for SOFC Operation at High Fuel Utilization. *J Electrochem Soc* 2017;164:F3055–63. doi:10.1149/2.0071710jes.
- [158] Nakamura T, Kobayashi T, Yashiro K, Kaimai A, Otake T, Sato K, et al. Electrochemical Behaviors of Mixed Conducting Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cell. *J Electrochem Soc* 2008;155:B563–9. doi:10.1149/1.2901047.
- [159] Nakamura T, Yashiro K, Kaimai A, Otake T, Sato K, Kawada T, et al. Determination of the Reaction Zone in Gadolinia-Doped Ceria Anode for Solid Oxide Fuel Cell. *J Electrochem Soc* 2008;155:B1244–50. doi:10.1149/1.2975322.
- [160] Wang J, Zhang BY, Kang HJ, Li Y, Yaer X, Li JF, et al. Record high thermoelectric performance in bulk SrTiO₃ via nano-scale modulation doping. *Nano Energy* 2017;35:387–95. doi:10.1016/j.nanoen.2017.04.003.
- [161] Chen Y-Y, Wei W-CJ. Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC. *Solid State Ionics* 2006;177:351–7. doi:10.1016/j.ssi.2005.10.010.
- [162] Chan SH, Xia ZT. Anode Micro Model of Solid Oxide Fuel Cell. *J Electrochem Soc* 2001;148:A388–94. doi:10.1149/1.1357174.
- [163] Adler SB. Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes. *Solid State Ionics* 2000;135:603–12. doi:10.1016/S0167-2738(00)00423-9.
- [164] Tsoga A, Gupta A, Naoumidis A, Nikolopoulos P. Gadolinia-doped Ceria and Yttria stabilized Zirconia Interfaces: Regarding their Application for SOFC Technology. *Acta Mater* 2000;48:4709–14. doi:10.1016/S1359-6454(00)00261-5.
- [165] Primdahl S, Mogensen M. Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J Electrochem Soc* 1999;146:2827–33. doi:10.1149/1.1392015.
- [166] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2006;163:460–6. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.024.
- [167] Lehnert W, Meusinger J, Thom F. Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes. *J Power Sources* 2000;87:57–63. doi:10.1016/S0378-7753(99)00356-0.
- [168] Wu C, Yang Z, Huo S, Najmi AUH, Du Q, Jiao K. Modeling and optimization of electrode structure design for solid oxide fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:14648–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.152.
- [169] Dierickx S, Mundloch T, Weber A, Ivers-Tiffée E. Advanced impedance model for double-layered

- solid oxide fuel cell cermet anodes. *J Power Sources* 2019;415:69–82. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2019.01.043.
- [170] Nam JH, Jeon DH. A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochim Acta* 2006;51:3446–60. doi:10.1016/j.electacta.2005.09.041.
- [171] Suzue Y, Shikazono N, Kasagi N. Micro modeling of solid oxide fuel cell anode based on stochastic reconstruction. *J Power Sources* 2008;184:52–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.06.029.
- [172] Miyawaki K, Kishimoto M, Iwai H, Saito M, Yoshida H. Comprehensive understanding of the active thickness in solid oxide fuel cell anodes using experimental, numerical and semi-analytical approach. *J Power Sources* 2014;267:503–14. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.112.
- [173] Hussain MM, Li X, Dincer I. A numerical investigation of modeling an SOFC electrode as two finite layers. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3134–44. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.049.
- [174] Kishimoto M, Iwai H, Saito M, Yoshida H. Characteristic Length of Oxide-Ion Conduction for Prediction of Active Thickness in SOFC Anode. *ECS Trans* 2013;57:2515–25. doi:10.1149/05701.2515ecst.
- [175] Zheng K, Li L, Ni M. Investigation of the electrochemical active thickness of solid oxide fuel cell anode. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:12904–12. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.108.
- [176] Cai Q, Adjiman CS, Brandon NP. Investigation of the active thickness of solid oxide fuel cell electrodes using a 3D microstructure model. *Electrochim Acta* 2011;56:10809–19. doi:10.1016/j.electacta.2011.06.105.
- [177] Nishihata Y, Mizuki J, Akao† T, Tanaka H, Uenishi M, Kimura M, et al. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature* 2002;418:164–7. doi:10.1038/nature00875.1.
- [178] Bürgel R, Jürgen Maier H, Niendorf T. *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik. Vieweg+Teubner Verlag*; 2011. doi:10.1007/978-3-8348-9907-1.
- [179] Salmang H, Scholze H, Schulze D. *Keramik: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*; 2007. doi:10.1002/crat.2170171119.
- [180] Gao Y, Lu Z, You TL, Wang J, Xie L, He J, et al. Energetics of Nanoparticle Exsolution from Perovskite Oxides. *J Phys Chem Lett* 2018;9:3772–8. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b01380.
- [181] Tan J, Lee D, Ahn J, Kim B, Kim J, Moon J. Thermally driven in situ exsolution of Ni nanoparticles from (Ni, Gd)CeO₂ for high-performance solid oxide fuel cells. *J Mater Chem A* 2018;6:18133–42. doi:10.1039/C8TA05978K.
- [182] Neagu D, Irvine JTS. Enhancing electronic conductivity in strontium titanates through correlated A and B-site doping. *Chem Mater* 2011;23:1607–17. doi:10.1021/cm103489r.
- [183] Gao Y, Lu Z, You TL, Wang J, Xie L, He J, et al. Supportive Information: Energetics of Nanoparticle Exsolution from Perovskite Oxides. *J Phys Chem Lett* 2018;9:3772–8. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b01380.
- [184] Zhu T, Troiani HE, Mogni L V., Han M, Barnett SA. Ni-Substituted Sr(Ti,Fe)O₃ SOFC Anodes:

- Achieving High Performance via Metal Alloy Nanoparticle Exsolution. *Joule* 2018;2:478–96. doi:10.1016/j.joule.2018.02.006.
- [185] Kunschert G. Hochtemperatüreigenschaften einer ODS-Fe26Cr Legierung zum Einsatz als Interkonnektor in einer SOFC-APU. Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [186] Tabernig B, Franco T, Venskutonis A, Kestler H, Sigl L. P / M FeCr Alloy as Interconnector and Substrate Materials for Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Euro PM* 2011;3:449–54.
- [187] Haydn M, Ortner K, Franco T, Menzler NH, Venskutonis A, Sigl LS. Development of metal supported solid oxide fuel cells based on powder metallurgical manufacturing route. *Powder Metall* 2013;56:382–7. doi:10.1179/1743290113Y.0000000075.
- [188] Chan SH, Khor KA, Xia ZT. Complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *J Power Sources* 2001;93:130–40. doi:10.1016/S0378-7753(00)00556-5.
- [189] Bhalla AS, Ruyan G, Rustum R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mater Res Innov* 2000;4:3–26.
- [190] Pechini MP. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent 3330697, 1967.
- [191] Schulze F. Einfluss der Pulversynthese auf Mikrostruktur und Sauerstoffpermeabilität von mischleitenden Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} Membranen. Forschungszentrum Jülich, RWTH Aachen, 2008.
- [192] Shi W, Song S, Zhang H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chem Soc Rev* 2013;42:5714–43. doi:10.1039/c3cs60012b.
- [193] Hong S, Lee D, Yang H, Kim YB. Direct hydrothermal growth of GDC nanorods for low temperature solid oxide fuel cells. *Appl Surf Sci* 2018;444:430–5. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.287.
- [194] Beale AM, Paul M, Sankar G, Oldman RJ, Catlow CRA, French S, et al. Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate. *J Mater Chem* 2009;19:4391–400. doi:10.1039/b902591j.
- [195] Rüttinger M, Mücke R, Franco T. Metal-Supported Cells with Comparable Performance to Anode-Supported Cells in Short-Term Stack Environment 2011;35:259–68.
- [196] Udomsilp D, Roehrens D, Menzler NH, Bischof C, de Haart LGJ, Opitz AK, et al. High-Performance Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells by Advanced Cathode Processing. *J Electrochem Soc* 2017;164:F1375–84. doi:10.1149/2.0571713jes.
- [197] Riemer DE. Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens. Technische Universität Berlin, 1988.
- [198] Partikelgrößenbestimmung mit Laserbeugung n.d. <https://www.malvernpanalytical.com/de/products/technology/light-scattering/laser-diffraction> (accessed March 29, 2019).
- [199] de Boer GBJ, de Weerd C, Thoenes D, Goossens HWJ. Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. *Part Part Syst Charact* 1987;4:14–9.

doi:10.1002/ppsc.19870040104.

- [200] Rheims J, Köser J, Wriedt T. Refractive-index measurements in the near-IR Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. *Meas Sci Technol* 1997;8:601–5.
- [201] Kim W-H, Maeng WJ, Kim M-K, Gatineau J, Kim H. Electronic Structure of Cerium Oxide Gate Dielectric Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *J Electrochem Soc* 2011;158:G217. doi:10.1149/1.3625611.
- [202] Dodge MJ. *Handbook of Laser Science and Technology*. 1986.
- [203] Stieß M. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. 3rd ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2009. doi:10.1007/978/3-540-32552-9.
- [204] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers 1938;407:309–19. doi:10.1021/ja01269a023.
- [205] Skoog DA, Holler FJ, Crouch SR. *Instrumentelle Analytik*. 6. Auflage. Springer Spektrum; 2013.
- [206] Tang CW, Wang C Bin, Chien SH. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochim Acta* 2008;473:68–73. doi:10.1016/j.tca.2008.04.015.
- [207] Haines PJ, editor. *Principals of thermal analysis and calorimetry*. The Royal Society of Chemistry; 2002.
- [208] Malcherek A. Zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Flüssigschlickern. *Küste* 2010;77:135–78.
- [209] Phair JW, Kaiser AF-J. Determination and Assessment of the Rheological Properties of Pastes for Screen Printing Ceramics. *Annu Trans Nord Rheol Soc* 2009;17:177–82.
- [210] Somalu MR, Brandon NP. Rheological studies of nickel/scandia-stabilized-zirconia screen printing inks for solid oxide fuel cell anode fabrication. *J Am Ceram Soc* 2012;95:1220–8. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.05014.x.
- [211] Alias R, Mohd S. Rheological Behaviors and Their Correlation with Printing Performance of Silver Paste for LTCC Tape. *Rheology* 2012. doi:10.5772/35004.
- [212] Inukai K, Takahashi Y, Ri K, Shin W. Rheological analysis of ceramic pastes with ethyl cellulose for screen-printing. *Ceram Int* 2015;41:5959–66.
- [213] *Integra - Das Lecktestsystem für industrielle Dichtheits- und Durchflussprüfungen* 2018:1–8. https://www.drwiesner.de/fileadmin/filestore-wiesner/doks/DE/prospekte/4_Lecktest_INTEGRA.pdf (accessed March 26, 2019).
- [214] Donges A, Noll R. *Lasermesstechnik: Grundlagen und Anwendungen*. Band 4. Hüthig Buch Verlag Heidelberg; 1993.
- [215] Bauer N. *Handbuch zur Industriellen Bildverarbeitung: Qualitätssicherung in der Praxis*. Fraunhofer-Allianz Vision; 2007.
- [216] Volk R. *Rauheitsmessung: Theorie und Praxis*. Berlin: Beuth; 2005.
- [217] DIN EN ISO 4287:2010-07 Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile

- method – Terms, definitions and surface texture parameters (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009), 2010. doi:10.1007/s00738-009-0685-2.
- [218] Jung S. Oberflächenbeurteilung n.d. http://www.ima.uni-stuttgart.de/pdf/studium/bachelor/dt/spezialisierungsfachversuche/HFV_Oberflaechenbeurteilung_2012.pdf (accessed July 28, 2018).
- [219] Seewig J, Wiehr C, Gröger S. Charakterisierung technischer Bauteiloberflächen - Stand der Oberflächenmesstechnik heute. VDI 2011;8:159–71. doi:10.1111/j.1708-8208.2006.00001.x.
- [220] Weißlichtinterferometrie n.d. [https://www.polytec.com/de/oberflaechenmesstechnik/technologie/\\$white-light-interferometry/](https://www.polytec.com/de/oberflaechenmesstechnik/technologie/$white-light-interferometry/) (accessed July 29, 2019).
- [221] Grundlagen der Weißlichtinterferometrie n.d. <https://www.tu-ilmenau.de/gdv/forschung/projekte/3d-topographiemesstechnik-weisslichtinterferometrie/grundlagen-der-weisslichtinterferometrie/> (accessed July 29, 2019).
- [222] Macherauch E, Zoch H-W. Praktikum in Werkstoffkunde. Springer Vieweg; 2011. doi:10.1007/978-3-8348-9884-5.
- [223] Czichos H, Saito T, Smith L, editors. Springer handbook of materials measurement methods. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2006. doi:10.1016/s1369-7021(06)71582-6.
- [224] Ul-Hamid A. A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. Springer International Publishing; 2018. doi:10.1007/978-3-319-98482-7.
- [225] Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. SEM Microscopy and X-Ray Microanalysis. 4th ed. Springer-Verlag New York; 2018. doi:10.1007/978-1-4939-6676-9.
- [226] Spieß L, Teichert G, Schwarzer R, Behnken H, Genzel C. Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. 2009. doi:10.1007/978-3-8349-9434-9.
- [227] Gottstein G. Physikalische Grundlagen der Materialkunde. Springer Berlin Heidelberg New York; 2007. doi:10.1007/978-3-540-71105-6.
- [228] Kurzweil P. Chemie - Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente. Springer Vieweg; 2015. doi:10.1007/978-3-658-08660-2.
- [229] Demtröder W. Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle, Festkörper. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg; 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [230] Schuhmacher M. Bankinterne Rating-Systeme basierend auf Bilanz- und GuV-Daten für deutsche mittelständische Unternehmen. Deutscher Universitätsverlag; 2006.
- [231] Schulze D. Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow. Springer-Verlag; 2007.
- [232] Kikuta K, Kubota C, Takeuchi Y, Ito Y, Usui T. Fabrication and characterization of microtubular and flattened ribbed SOFCs prepared by the multi-dip coating and co-firing. J Eur Ceram Soc 2010;30:927–31. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.007.

- [233] Barlow, F. D., & Elshabini A. Ceramic interconnect technology handbook. CRC Press; 2007.
- [234] Somalu MR, Yufit V, Shapiro IP, Xiao P, Brandon NP. The impact of ink rheology on the properties of screen-printed solid oxide fuel cell anodes. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:6789–801. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.108.
- [235] Cardarelli F. *Materials Handbook*. vol. 2. Springer-Verlag London; 2008. doi:10.1038/150195b0.
- [236] Holzer L, Iwanschitz B, Hocker T, Münch B, Prestat M, Wiedenmann D, et al. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres. *J Power Sources* 2011;196:1279–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.08.017.
- [237] Matsui T, Eguchi K, Shirai K, Ozeki T, Okanishi T, Muroyama H, et al. Redox-Induced Self-Modification of Cermet Anodes of Ni–CeO₂-Based Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2017;164:F1368–74. doi:10.1149/2.0551713jes.
- [238] Kubota J, Hashimoto S, Shindo T, Yashiro K, Matsui T, Yamaji K, et al. Self-modification of Ni Metal Surfaces with CeO₂ to Suppress Carbon Deposition at Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Fuel Cells* 2017;17:402–6. doi:10.1002/fuce.201600180.
- [239] Zekri A, Herbrig K, Knipper M, Parisi J, Plaggenborg T. Nickel Depletion and Agglomeration in SOFC Anodes During Long-Term Operation. *Fuel Cells* 2017;17:359–66. doi:10.1002/fuce.201600220.
- [240] Thaler F, Udomsilp D, Schafbauer W, Bischof C, Fukuyama Y, Miura Y, et al. Redox stability of metal-supported fuel cells with nickel/gadolinium-doped ceria anode. *J Power Sources* 2019;434:226751 (1-12). doi:10.1016/j.jpowsour.2019.226751.
- [241] Sciazko A, Jiao Z, Miyahara K, Komatsu Y, Shikazono N, Shimura T. Influence of Initial Powder Morphology on Polarization Characteristics of Nickel / Gadolinium-Doped-Ceria Solid Oxide Fuel Cells Electrode. *J Electrochem Soc* 2019;166:44–52. doi:10.1149/2.0181902jes.
- [242] Liu YL, Hagen A, Barfod R, Chen M, Wang HJ, Poulsen FW, et al. Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs. *Solid State Ionics* 2009;180:1298–304. doi:10.1016/j.ssi.2009.07.011.
- [243] Almar L, Colldeforns B, Yedra L, Estradé S, Peiró F, Morata A, et al. High-temperature long-term stable ordered mesoporous Ni-CGO as an anode for solid oxide fuel cells. *J Mater Chem A* 2013;1:4531–8. doi:10.1039/c3ta10439g.
- [244] Lee KT, Vito NJ, Yoon HS, Wachsman ED. Effect of Ni-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} Anode Functional Layer Composition on Performance of Lower Temperature SOFCs. *J Electrochem Soc* 2012;159:F187–93. doi:10.1149/2.009207jes.
- [245] Aravind P V., Ouweltjes JP, Schoonman J. Diffusion Impedance on Nickel/Gadolinia-Doped Ceria Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2009;156:B1417. doi:10.1149/1.3231490.
- [246] Leng YJ, Chan SH, Khor KA, Jiang SP. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:1025–33. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.01.009.
- [247] Bischof C, Nenning A, Malleier A, Martetschläger L, Gladbach A, Schafbauer W, et al. Microstructure optimization of nickel/gadolinium-doped ceria anodes as key to significantly

- increasing power density of metal-supported solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2019. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.010.
- [248] Tietz F. Thermal Expansion of SOFC Materials. *Ionics (Kiel)* 1999;5:129–39.
- [249] Dong L, Srolovitz DJ. Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition. *J Appl Phys* 1998;84:5261–9. doi:10.1063/1.368794.
- [250] Bradley RM, Harper JME, Smith DA. Summary Abstract: Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film* 2002;5:1792–3. doi:10.1116/1.574498.
- [251] Yu LS, Harper JME, Cuomo JJ, Smith DA. Alignment of thin films by glancing angle ion bombardment during deposition. *Appl Phys Lett* 1985;47:932–3. doi:10.1063/1.95931.
- [252] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Deckerov SA, Eriksson G, Gheribi AE, et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem* 2016;55:1–19. doi:10.1016/j.calphad.2016.07.004.
- [253] Holby EF, Sheng W, Shao-Horn Y, Morgan D. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: Influence of particle size distribution and crossover hydrogen. *Energy Environ Sci* 2009;2:865–71. doi:10.1039/b821622n.
- [254] Behrndt KH. The enhanced vapor pressure of small clusters. *Thin Solid Films* 1970;7:415–25.
- [255] Sudireddy BR, Blennow P, Nielsen KA. Microstructural and electrical characterization of Nb-doped SrTiO₃-YSZ composites for solid oxide cell electrodes. *Solid State Ionics* 2012;216:44–9. doi:10.1016/j.ssi.2011.11.025.
- [256] Gil V, Moure C, Tartaj J. Sinterability, microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs. *J Eur Ceram Soc* 2007;27:4205–9. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.119.
- [257] Blennow P, Hansen KK, Wallenberg LR, Mogensen M. Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃. *Solid State Ionics* 2009;180:63–70. doi:10.1016/j.ssi.2008.10.011.
- [258] Koo JH, Lee KT. Percolation effect on electrical, mechanical, and electrochemical properties of Sr_{0.8}La_{0.2}TiO₃-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} composite anodes for solid oxide fuel cells. *J Alloys Compd* 2016;667:69–75. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.128.
- [259] Blennow P, Hagen A, Hansen KK, Wallenberg LR, Mogensen M. Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO₃. *Solid State Ionics* 2008;179:2047–58. doi:10.1016/j.ssi.2008.06.023.
- [260] Drennan J. Characterisation , conductivity and mechanical properties of the oxygen-ion conductor La Sr Ga Mg O. *Fuel Cells* 1997;7:79–83.
- [261] Fergus JW. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;162:30–40. doi:10.1002/wene.23.
- [262] Blum L, De Haart LGJ, Malzbender J, Menzler NH, Rimmel J, Steinberger-Wilckens R. Recent results in Jülich solid oxide fuel cell technology development. *J Power Sources* 2013;241:477–85. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.04.110.

- [263] Tucker MC, Lau GY, Jacobson CP, Dejonghe LC, Visco SJ. Performance of metal-supported SOFes with infiltrated electrodes 2007;171:477–82.
- [264] Hickey D, Alinger M, Shapiro A, Brown K, Striker T, Wang H, et al. Stack Development at GE–Fuel Cells. ECS Trans 2017;78:107–16.
- [265] Fonseca FC, Uhlenbruck S, Nédélec R, Sebold D, Buchkremer HP. Temperature and Bias Effects on Sputtered Ceria Diffusion Barriers for Solid Oxide Fuel Cells. J Electrochem Soc 2010;157:B1515. doi:10.1149/1.3476296.
- [266] Udomsilp D, Thaler F, Menzler NH, Bischof C, de Haart LGJ, Opitz AK, et al. Dual-Phase Cathodes for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells – Processing, Performance, Durability. J Electrochem Soc 2019;166:F506–10. doi:10.1149/2.0561908jes.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN	Name:	Cornelia Bischof	
	Geburtsort:	Hollabrunn	
	Staatsangehörigkeit:	Österreich	

BERUFSERFAHRUNG	
10/2018 – 07/2019	Forschungszentrum Jülich, Deutschland Gastwissenschaftlerin <ul style="list-style-type: none"> Entwicklung neuer Konzepte für Anodenmaterialien von Brennstoffzellen
08/2016 – 09/2018	Plansee SE, Reutte Promotion <ul style="list-style-type: none"> Thema: Leistungssteigerung von metallgestützten Brennstoffzellen Verantwortung im Bereich F&E: Entwicklung von Konzepten, Planung, Umsetzung, Auswertung und Interpretation von Versuchsreihen Produktentwicklung (Materialien, Rezepturen) und Prozessoptimierung (Sinterprozesse, Siebdruck, PVD-Beschichtungen) an den Pilotanlagen der Produktion, Testoptimierung und Produktprüfung Charakterisierungen und Schadensanalysen Schnittstelle zwischen Produktion, internen und externen Laboren, Vertrieb, Lohnbeschichtung und Kunden
09/2017 – 08/2018	Bundesgymnasium Reutte Lehrbeauftragte für das Unterrichtsfach „Werkstätte und Labor“
07/2015 – 08/2015	Münze Österreich AG, Wien Praktikum in der Forschung und Entwicklung <ul style="list-style-type: none"> Prozessoptimierung einer Beizanlage
08/2014 – 09/2014	Baxalta (vormals Baxter AG), Wien Praktikum im Bereich Qualitätskontrolle <ul style="list-style-type: none"> Testdurchführung, Weiterentwicklung und Befundung biologischer Testsysteme unter Anwendung von Qualitätsmanagement-Methoden
06/2014 – 07/2014	Münze Österreich AG, Wien Praktikum in der Forschung und Entwicklung <ul style="list-style-type: none"> Unterstützung bei der Implementierung einer ALD-Beschichtungsanlage
08/2009 – 09/2010	Baxalta (vormals Baxter AG), Wien Qualitätskontrolle <ul style="list-style-type: none"> In-Prozess/End-Kontrolle von Präparaten zur Therapie von Hämophilie Ansprechpartner für computerisierte Systeme Anwendung von Qualitätsmanagementsystemen

AUSBILDUNG	
10/2014 – 08/2016	Technische Universität Wien Masterstudium Technische Chemie - Hochleistungswerkstoffe <ul style="list-style-type: none"> • Materialschwerpunkte: Metalle, Keramik, Polymere und Verbundwerkstoffe • Fertigungstechnologien, Prüfung und Charakterisierung von Materialien • Werkstoffwissenschaften, Physikalische Chemie der Werkstoffe • Diplomarbeit zum Thema: „Untersuchung des Einflusses von Legierungselementen und Materialcharakterisierung von Kupfer-Kohlenstoff-Kompositen“ in Kooperation mit der Firma Schunk, Bad Goisern am Hallstättersee
10/2010 – 11/2014	Technische Universität Wien Bachelorstudium Technische Chemie <ul style="list-style-type: none"> • Praktikum: Werkstoffherstellung, -verarbeitung und -prüfung • Bachelorarbeit: „Einfluss von Diamanten und Matrix auf die Eigenschaften von Metall-Diamantverbundwerkstoffen“
09/2004 – 06/2009	Private HTL für Lebensmitteltechnologie in Hollabrunn Ausbildungsschwerpunkt Lebensmittelhygiene <ul style="list-style-type: none"> • Industrieangelehnte und praxisbezogene Ausbildung, Qualitätsmanagement • Diplomarbeit zum Thema: „Risikoassessment von Rohstoffen für Aromen, Essenzen und Grundstoffe in der betrieblichen Praxis“, in Kooperation mit der Firma Esarom Essenzenfabrik, Oberrohrbach

SPRACHEN	
Deutsch	Muttersprache
Englisch	Sehr gute Kenntnisse: Cambridge Business English Certificate Vantage: Kompetenzniveau Level B2

KENNTNISSE	
EDV:	Microsoft Office Word, Excel, PowerPoint: sehr gut Origin, ImageJ, AnalysisPro, Inkscape: Basiskenntnisse
Weiterbildung und Seminare:	Sanitätsausbildung (freiwilliger Dienst beim Roten Kreuz von 2009 – 2017) Interkulturelles Training „Japan Basics“ Präsentationstechnik Coaching als Führungsinstrument Kommunikation und Rhetorik Ausbildung zur Qualitätsmanagerin

HOBBIES	
Sport	Rad fahren, Yoga
Musik	Cello und Schlagzeug

Band / Volume 473

Thermochemische Eigenschaften von kombinierten Katalysator- und Sauerstoffträgersystemen für die partielle Oxidation von Teeren aus der Biomassevergasung

M. Ma (2019), VII, 157 pp

ISBN: 978-3-95806-426-3

Band / Volume 474

Einfluss der klimatischen Fertigungsumgebung auf die Mechanik und Rissstrukturierung der elektrodenbeschichteten Membran einer PEM-Brennstoffzelle

B. Wienk-Borgert (2019), IV, 141 pp

ISBN: 978-3-95806-428-7

Band / Volume 475

Reversible wasserstoffbetriebene Festoxidzellensysteme

M. H. Frank (2019), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-430-0

Band / Volume 476

Partitioning of carbon dioxide exchange in rapidly and slowly changing ecosystems

P. Ney (2019), xvi, 95 pp

ISBN: 978-3-95806-431-7

Band / Volume 477

Massentransportphänomene in Schichtsystemen eines Elektrolyseurs

U. Panchenko (2019), 107 pp

ISBN: 978-3-95806-433-1

Band / Volume 478

Mechanische Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen

P. Irmscher (2019), vii, 177 pp

ISBN: 978-3-95806-435-5

Band / Volume 479

Morphology and Degradation of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes

S. Liu (2019), III, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-436-2

Band / Volume 480

Structural uptake and retention of safety relevant radionuclides by cementitious materials

S. Lange (2019), 133 pp

ISBN: 978-3-95806-437-9

Band / Volume 481

Quantifying the Impact of Inhomogeneity, Transport and Recombination in Emerging Thin-Film Solar Cells

P. Kaienburg (2019), vii, 258 pp

ISBN: 978-3-95806-440-9

Band / Volume 482

Studies of oxidation resistant tungsten alloys at temperatures of 1100K to 1475K

F. Klein (2019), 158 pp

ISBN: 978-3-95806-444-7

Band / Volume 483

Impact Assessment of Land-Use Change and Agricultural Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Wetlands of Uganda and Tanzania

K. X. X. Wagner (2019), 144 pp

ISBN: 978-3-95806-447-8

Band / Volume 484

IEK-3 Report 2019

Tailor-Made Energy Conversion for Sustainable Fuels

D. Stolten, B. Emonts (Eds.) (2020), 162 pp

ISBN: 978-3-95806-451-5

Band / Volume 485

Multiskalare Modellierung integrierter Energie- und Elektrizitätssysteme

T. C. Pesch (2019), XXII, 379 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

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter
<http://www.zbw1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 487
ISBN 978-3-95806-455-3