

Entwicklung alternativer Brenngaselektroden für die Hochtemperatur-Elektrolyse

Franziska Elisabeth Winterhalder

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 655

ISBN 978-3-95806-805-6

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Materials and Devices (IMD)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2)

Entwicklung alternativer Brenngaselektroden für die Hochtemperatur-Elektrolyse

Franziska Elisabeth Winterhalder

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

Band / Volume 655

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-805-6

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 2025

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 655

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2024)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-805-6

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



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

Abstract

The production of hydrogen is vital for a CO₂-neutral, hydrogen-based energy system, essential for achieving national and international climate goals. Solid oxide electrolysis cells (SOECs) powered by renewable energy are key to producing green hydrogen and can achieve electrical efficiencies over 100% when coupled with waste heat. However, there are challenges concerning long-term stability and cost efficiency. Current materials used in these cells degrade significantly under SOEC conditions, leading to reduced performance. In particular, the commonly used Ni-YSZ fuel electrode shows considerable degradation due to Ni agglomeration and migration. A potential solution is using alternative fuel electrodes.

This study aimed to develop alternative perovskite-based fuel electrodes for steam electrolysis in SOECs. Five alternative perovskite materials were synthesized and characterized: La_{0.6}Sr_{0.38}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ} – LSFM, La_{0.35}Sr_{0.63}TiO_{3-δ} – LST, Sr_{0.98}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ} – STF30, Sr_{0.98}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} – STF50 and Sr_{1.98}FeNbO_{6-δ} – SFN. In particular, the stability under reducing conditions and the compatibility of the perovskites with 8YSZ under the production conditions of fuel electrode-supported SOECs were investigated. It was found that SFN exhibits the highest stability in a reducing atmosphere as well as low reactivity with 8YSZ under the tested conditions. Based on the results of the characterizations, SFN and STF50 were selected as fuel electrode materials for all subsequent experiments. First, the stability of the perovskites under realistic SOEC conditions was tested. The results showed that both materials can be considered chemically stable, although a small amount of Fe₃O₄ secondary phase formation was observed in STF50. Furthermore, the compatibility of SFN/STF50 with 8YSZ and GDC under SOEC conditions and the manufacturing conditions for electrolyte-supported cells was investigated. SFN showed no interactions with 8YSZ or GDC, while STF50 was compatible only with GDC under the tested conditions. Overall, a barrier layer between the perovskite electrode and the 8YSZ electrolyte is beneficial for preventing or reducing chemical reactions. Electrochemical measurements of cells with SFN and STF50 fuel electrodes at different temperatures (650–800 °C) and varying H₂O content in the fuel gas (3–90 vol.-%) indicated that the contact layer significantly impacts resistance values. It was also observed that both the ohmic resistance (R_{Ω}) and the polarization resistance (R_{Pol}) decrease with increasing temperature but increase with a higher water vapor content. A degradation study of a full cell with an STF50 fuel electrode and an LSCF oxygen electrode over approximately 1700 h at 800 °C in 50 vol.-% H₂O + H₂ and a current of $i = -0.43 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ revealed comparatively high degradation rates of 0.195 V kh⁻¹, 0.162 Ω·cm² kh⁻¹, and 0.361 Ω·cm² kh⁻¹ for voltage, R_{Pol} , and R_{Ω} , respectively. A subsequent SEM analysis of the microstructure of the STF50 fuel electrode before and after the degradation study showed no significant changes in the electrode microstructure, except for diffused Ni particles. Whether the Ni particles that diffused from the NiO/Ni contact layer into the STF50 fuel electrode and the GDC barrier layer have an impact on the cell's performance cannot be confirmed or ruled out at the current stage.

In addition to producing electrolyte-supported cells, the integration of STF50 and SFN into the manufacturing route for fuel electrode-supported cells (FESCs) was investigated. Planar half-cells with STF50 fuel electrodes were successfully produced, though they did not meet the required gas tightness. In general, integrating perovskite-based alternative fuel electrodes into the FESC manufacturing process is not feasible without modifications.

In summary, this work demonstrates that STF50 and SFN have considerable potential as alternative fuel electrodes in steam SOECs. Although they exhibit a certain degree of stability and, in the case of STF50, sufficient baseline performance, further optimizations and long-term studies are necessary to establish these materials as potential replacements for Ni-YSZ fuel electrodes.

Kurzfassung

Die Herstellung von Wasserstoff spielt eine große Rolle in einem CO₂-neutralen, wasserstoffbasierten Energiesystem, welches zum Erreichen von nationalen und internationalen Klimazielen notwendig ist. Festoxidelektrolysezellen (SOECs) die durch regenerative Energien betrieben werden sind eine Schlüsseltechnologie bei der Produktion von grünem Wasserstoff und können bei Kopplung mit Abwärme elektrische Wirkungsgrade von > 100 % erreichen. Allerdings existieren noch Herausforderungen was die Langzeitstabilität und die Kosteneffizienz angeht. Die derzeit verwendeten Materialien der Zellen zeigen eine starke Degradation unter SOEC-Bedingungen, was zu einer deutlichen Leistungsminderung führt. Insbesondere weist die typischerweise verwendete Ni-YSZ Brenngaselektrode eine starke Degradation in Form von Ni-Agglomeration und Ni-Migration auf. Eine Lösungsmöglichkeit dieser Problematik ist der Einsatz von alternativen Brenngaselektroden.

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung alternativer perowskitbasierter Brenngaselektroden für die Wasserdampfelektrolyse in SOECs. Zu Beginn wurden die folgenden fünf alternativen Perowskitmaterialien synthetisiert und charakterisiert: La_{0,6}Sr_{0,38}Fe_{0,8}Mn_{0,2}O_{3-δ} – LSFM, La_{0,35}Sr_{0,63}TiO_{3-δ} – LST, Sr_{0,98}Ti_{0,7}Fe_{0,3}O_{3-δ} – STF30, Sr_{0,98}Ti_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ} – STF50 und Sr_{1,98}FeNbO_{6-δ} – SFN. Insbesondere wurden die Stabilität unter reduzierenden Bedingungen und die Kompatibilität der Perowskite mit 8YSZ unter den Herstellungsbedingungen von brenngaselektroden gestützten SOECs untersucht. Es stellte sich heraus, dass SFN die höchste Stabilität in reduzierender Atmosphäre sowie eine geringe Reaktivität mit 8YSZ unter den getesteten Bedingungen aufweist. Basierend auf den Ergebnissen der Charakterisierungen wurden SFN und STF50 als Brenngaselektrodenmaterialien für alle weiteren Versuche ausgewählt. Zunächst wurde die Stabilität der Perowskite unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen getestet. Die Ergebnisse zeigten, dass beide Materialien als chemisch stabil angesehen werden können, wobei bei STF50 die Ausbildung eines geringen Anteils an Fe₃O₄-Sekundärphase beobachtet werden konnte. Des Weiteren wurde die Kompatibilität von SFN/STF50 und 8YSZ sowie GDC unter SOEC-Bedingungen und unter Herstellungsbedingungen für elektrolytgestützte Zellen untersucht. Während SFN in allen Fällen keine Wechselwirkungen mit 8YSZ oder GDC zeigte, ist STF50 unter den getesteten Bedingungen nur mit GDC kompatibel. Die Auswertung aller in dieser Arbeit durchgeführten Kompatibilitätsversuche zeigte, dass eine Barrierschicht zwischen der perowskitbasierten Elektrode und dem 8YSZ-Elektrolyten vorteilhaft ist, um chemische Reaktionen zu vermeiden oder zumindest zu verringern. Elektrochemische Messungen von Zellen mit SFN und STF50-Brenngaselektroden bei unterschiedlichen Temperaturen (650-800 °C) und mit unterschiedlichen H₂O-Anteilen im Brenngas (3-90 Vol.-%) zeigten, dass die Kontaktschicht einen großen Einfluss auf die resultierenden Widerstandswerte besitzt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass der ohmsche Widerstand (R_{Ω}) und der Polarisationswiderstand (R_{Pol}) mit steigender Temperatur ab- und mit steigendem Wasserdampfanteil zunehmen. Eine Degradationsstudie einer Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode und LSCF-Sauerstoffelektrode über ungefähr 1700 h bei 800 °C in 50 vol.-% H₂O+H₂ und einem Strom

von $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ ergab vergleichsweise hohe Degradationsraten von $0,195 \text{ V kh}^{-1}$, $0,162 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ kh}^{-1}$ und $0,361 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ kh}^{-1}$ für Spannung, R_{Pol} und R_{Ω} . Anhand einer anschließenden REM-Analyse der Mikrostruktur der STF50-Brenngaselektrode vor und nach der Degradationsstudie konnten mit Ausnahme von hineindiffundierten Ni-Partikeln keine deutlichen Änderungen der Elektrodenmikrostruktur beobachtet werden. Ob die von der NiO/Ni-Kontaktschicht in die STF50-Brenngaselektrode und in die GDC-Barrierschicht diffundierten Ni-Partikel einen Einfluss auf die Leistung der Zelle haben, kann nach aktuellem Stand weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Zusätzlich zur Herstellung von elektrolytgestützten Zellen wurde die Integration von STF50 und SFN in die Herstellungsrouten von brenngaselektrodengestützten Zellen (FESCs) untersucht. Es konnten erfolgreich plane Halbzellen mit STF50-Brenngaselektrode hergestellt werden, die allerdings noch nicht die geforderte Gasdichtigkeit aufwiesen. Generell kann festgestellt werden, dass die Integration von perowskitbasierten alternativen Brenngaselektroden in die Herstellungsrouten von FESCs nicht ohne Modifizierungen des Prozesses möglich ist.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, dass STF50 und SFN durchaus Potential als alternative Brenngaselektroden in Wasserdampf-SOECs haben. Obwohl sie eine gewisse Stabilität und im Fall von STF50 eine ausreichende Grundleistung aufweisen, sind weitere Optimierungen und Langzeitstudien notwendig, um diese Materialien als möglichen Ersatz für Ni-YSZ-Brenngaselektroden zu etablieren.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Kurzfassung.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	v
1 Einleitung und Motivation.....	1
2 Theorie und Stand der Technik	4
2.1 Prinzip der Festoxidzellen	4
2.2 Zelldesign	8
2.3 Zell- und Stackkomponenten und ihre Materialien	11
2.3.1 Brenngaselektroden-Material	11
2.3.2 Sauerstoffslektroden-Material	20
2.3.3 Elektrolyt-Material	20
2.3.4 Barrierschicht.....	22
2.3.5 Weitere Stack-Komponenten.....	22
2.4 Zellherstellung.....	24
3 Degradation von SOCs im Elektrolyse-Modus	27
3.1 Degradation der Brenngaselektrode	27
3.2 Degradation der Sauerstoffslektrode	32
3.3 Degradation weiterer Stackkomponenten.....	34
4 Materialauswahl	36
5 Experimentelle Durchführung	38
5.1 Materialsynthese.....	38
5.2 Probenherstellung.....	39
5.2.1 Pulverproben	39
5.2.2 Pulverpresslinge	40
5.2.3 Pasten für Siebdruck.....	41
5.2.4 Zellherstellung.....	42
5.2.5 Querschleife	44

5.3	Charakterisierungsmethoden	45
5.3.1	Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie.....	45
5.3.2	Röntgendiffraktometrie	46
5.3.3	Partikelgrößenanalyse – PSD (engl. Particle Size Distribution)	47
5.3.4	Dichtemessung nach dem archimedischen Prinzip	49
5.3.5	Mikroskopie.....	49
5.3.6	Gassorptionsanalyse (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren)	51
5.3.7	Thermische Analyse	52
5.3.8	Elektrochemische Analyse	53
5.3.9	Leckraten-Test.....	56
5.3.10	Rheologische Charakterisierung.....	56
5.3.11	Oberflächencharakterisierung.....	58
6	Ergebnisse und Diskussion.....	60
6.1	Pulvercharakterisierung.....	60
6.1.1	Überprüfung Reinheit und Einphasigkeit.....	60
6.1.2	Eigenschaften der Pulverpartikel.....	61
6.1.3	Stabilität in reduzierender Atmosphäre	64
6.1.4	Kompatibilität mit 8YSZ unter FESC Herstellungsbedingungen	67
6.1.5	Kurzzusammenfassung.....	72
6.2	Materialauswahl für Realbauteile.....	73
6.3	Eigenschaften von STF50 als Elektrodenmaterial.....	73
6.3.1	Stabilität unter realitätsnahen SOEC Bedingungen.....	73
6.3.2	Kompatibilität mit 8YSZ und GDC in realitätsnahen SOEC	75
6.3.3	Zellherstellung.....	76
6.3.4	Elektrochemische Zellcharakterisierung	79
6.3.5	Mikrostrukturanalyse.....	84
6.3.6	Kurzzusammenfassung.....	89
6.4	Eigenschaften von SFN als Elektrodenmaterial	90
6.4.1	Stabilität unter realitätsnahen SOEC Bedingungen (OCV).....	90
6.4.2	Kompatibilität mit 8YSZ und GDC in realitätsnahen SOEC Bedingungen.....	92

6.4.3	Zellherstellung.....	92
6.4.4	Elektrochemische Zellcharakterisierung	94
6.4.5	Mikrostrukturanalyse.....	96
6.4.6	Kurzzusammenfassung.....	98
6.5	Vergleich der Eigenschaften von SFN und STF50 Brenngaselektroden in Realbauteilen....	98
6.6	Integration der alternativen Brenngaselektroden in die aktuelle FESC-Herstellungsrouten.	101
7	Schlussfolgerung und Ausblick	107
	Danksagung.....	112
	Abkürzungsverzeichnis	113
	Tabellenverzeichnis.....	116
	Abbildungsverzeichnis	118
	Anhang	123
	Literatur.....	138

1 Einleitung und Motivation

Grüner Wasserstoff (klimaneutral produziert) ist entscheidend für die zukünftige Transformation des auf fossilen Energieträgern basierenden Energiesystems auf ein CO₂-neutrales Energiesystem, welches notwendig ist, um Klimaschutzziele, wie beispielsweise den European Green Deal der EU [1], zu erreichen. Dieses neue System muss eine CO₂-neutrale Erzeugung, Speicherung und Umwandlung von Energie ermöglichen und gleichzeitig verschiedene Sektoren wie Strom, Wärme und Verkehr koppeln [2, 3]. Wasserstoff kann als Energieträger vielfältig genutzt werden und als verbindendes Element zwischen den verschiedenen Sektoren dienen. Aus diesem Grund gewinnen kosteneffiziente und skalierbare Technologien zur Wasserstoffproduktion zunehmend an Bedeutung. Insbesondere kommen diese Technologien in sogenannten Power-to-X-Anwendungen zum Einsatz, da sie je nach verwendetem Ausgangsgas entweder Grundstoffe für die chemische Industrie (H₂, CO, Synthesegas) oder Wasserstoff erzeugen können [4]. Unter Verwendung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Energien kann durch Wasserelektrolyse Wasserstoff CO₂-neutral produziert werden.

Zur Herstellung von Wasserstoff stehen verschiedene Elektrolysetechnologien zur Verfügung, darunter alkalische Elektrolyseure (AECs, engl. Alkaline electrolysis cells), Protonenaustauschmembranelektrolysezellen (PEMECs, engl. Proton exchange membrane electrolysis cells), Anionenaustauschmembranelektrolyseure (AEMs, engl. Anion exchange membranes) und Festoxidelektrolysezellen (SOECs, engl. Solid oxide electrolysis cells). Neben den ionenleitenden SOECs gibt es auch protonenleitende Festoxidelektrolysezellen (PCECs, engl. Proton conducting electrolysis cells). Diese befinden sich allerdings noch in der Entwicklungsphase.

AECs sind eine etablierte, stabile und kostengünstige Methode zur Wasserstoffproduktion, die Effizienzen in einem Bereich von 62-82 % erreichen und standardmäßig bei Drücken bis zu 30 bar und bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C betrieben wird [5, 6]. PEMECs, die ebenfalls kommerziell verfügbar sind, arbeiten bei Temperaturen von 50 bis 80 °C und hohen Stromdichten von ungefähr 2-3 A·cm⁻² und weisen Effizienzen von 67–82 % auf. Aufgrund des sauren Milieus innerhalb der Zelle sind für PEMECs teure Edelmetalle wie Iridium und Platin als Elektrodenmaterialien erforderlich. [5, 7] AEM-Elektrolyseure verwenden eine quaternäre Ammonium-Membran, die für OH-Ionen durchlässig ist. Diese Technologie ermöglicht anstelle von Edelmetallen den Einsatz von kostengünstigeren Übergangsmetallkatalysatoren und wird bei Temperaturen von 50 bis 70 °C betrieben. Bisher kann bei der AEM allerdings nur eine Effizienz von etwa 40 % erreicht werden [8, 9]. Kombiniert mit erneuerbaren Energien bieten SOECs eine effiziente und flexible Möglichkeit zur Energiespeicherung. Neben der Wasserelektrolyse können SOECs auch für die CO₂-Elektrolyse oder Ko-Elektrolyse (H₂O + CO₂) verwendet werden. SOECs werden typischerweise bei hohen Betriebstemperaturen zwischen 600 °C und 900 °C betrieben. Aufgrund der günstigen Reaktionskinetik und Thermodynamik bei den hohen Temperaturen können SOECs bei Kopplung mit Abwärme elektrische Wirkungsgrade von über 100 % erreichen [10, 11]. Daher ist die Integration von SOECs in

Industrieanlagen mit exothermen Prozessen, wie beispielsweise der Produktion von synthetischen Kraftstoffen, Stahl und Zement, besonders vorteilhaft.

Allerdings gibt es noch Herausforderungen wie die höheren Kosten und die geringere Lebensdauer im Vergleich zu PEMEC- oder alkalischen Elektrolysezellen. Dies ist hauptsächlich auf die Materialdegradation einzelner Komponenten unter SOEC Betriebsbedingungen zurückzuführen. Die in SOECs verwendeten Materialien stammen typischerweise aus der Festoxidbrennstoffzellen-Technologie (SOFC). Durch die veränderten Betriebsbedingungen wie beispielsweise Polarisation, Spannung, Atmosphäre und ablaufende Reaktionsprozesse, tritt im Vergleich zur SOFC eine deutlich stärkere Degradation der Zelle auf [12]. Um möglichst kleine Degradationsraten zu erhalten, müssen die derzeit verwendeten SOEC-Materialien optimiert oder neue Materialien entwickelt werden. Ein großer Anteil am Leistungsverlust in der SOEC über längere Betriebszeiten kann auf die typischerweise aus Ni-Cermet bestehende Brenngaselektrode zurückgeführt werden. Ein Cermet ist ein Kompositmaterial, welches aus einer Kombination von Keramik und Metall besteht [13]. Aktuell wird standardmäßig ein Ni-Cermet aus Ni-YSZ als Brenngaselektrode in SOCs verwendet. Voraussetzungen für ein alternatives Brenngaselektrodenmaterial in SOECs sind eine gute chemische Stabilität sowie eine hohe elektrochemische Leistung während des Langzeitbetriebs. In verschiedenen Studien wurden bereits Ni-GDC (Gadolinium-dotiertes Ceroxid) und perowskitbasierte Materialien als alternative Elektrodenmaterialien für SOECs untersucht. Viele Perowskite weisen eine hohe chemische Stabilität, eine gemischte ionisch-elektronische Leitfähigkeit, eine gute katalytische Aktivität sowie eine gute Kosteneffizienz auf und gewinnen daher immer mehr Bedeutung als Materialien in SOCs [14–16]. Mehrere Studien haben perowskitbasierte Brenngaselektroden unter Hochtemperaturelektrolysebedingungen untersucht, darunter $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFM) [17, 18], $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) [19–21], $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STF) [22], die Doppelperowskite $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_{6-\delta}$ (SFN) [23] und $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) [24, 25] sowie $(\text{PrBa})_{0.95}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBFM) [26].

In dieser Arbeit werden alternative perowskitbasierte Brenngaselektroden für den SOEC-Betrieb untersucht. Diese Arbeit ist im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundvorhaben SOC Degradation 2.0 entstanden. Innerhalb des Projekts soll das Degradationsverhalten von Festoxidzellen im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb untersucht und parallel Ansätze zur Lösung der auftretenden Degradation der einzelnen Zellkomponenten gefunden werden. Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von alternativen, perowskitbasierten Brenngaselektroden für SOECs. Dazu werden in einem ersten Schritt verschiedene Perowskite als Brenngaselektroden ausgewählt, synthetisiert und anschließend in Bezug auf ihren Einsatz als Brenngaselektrode in SOECs charakterisiert. Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf der Verwendung von alternativen Brenngaselektroden für die Wasserdampfelektrolyse. Nach Auswertung der ersten Charakterisierungsergebnisse werden zwei Materialien als Brenngaselektrodenmaterial ausgewählt und für die Herstellung von elektrochemisch messbaren, elektrolytgestützten Zellen verwendet. Zusätzlich

wird die Integration dieser alternativen Brenngaselektroden in die Standardherstellungsrouten für brenngaselektroden-gestützte Zellen hier am Institut untersucht.

Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. Die Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einem kurzen Überblick über die grundlegenden Prinzipien, den Zellaufbau, die Zellkomponenten sowie die Herstellung von Festoxid- und insbesondere Festoxidelektrolysezellen. Der Fokus bei der Beschreibung der verwendeten Materialien der jeweiligen Zellkomponente liegt aufgrund der Aufgabenstellung dieser Arbeit auf den verschiedenen Brenngaselektroden. Im dritten Kapitel werden die Degradationsmechanismen erörtert, die in SOECs während des Betriebs auftreten. Auch hier erfolgt eine ausführlichere Betrachtung der an der Brenngaselektrode stattfindenden Mechanismen. Im vierten Kapitel wird ein Überblick über die zu Beginn dieser Arbeit aufgestellten Kriterien zur Auswahl alternativer Brenngaselektroden gegeben. Darüber hinaus erfolgt eine Auflistung der für die ersten Experimente ausgewählten Materialien. Kapitel 5 beinhaltet eine allgemeine Einführung sowie eine kurze Erläuterung der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Synthese- und Charakterisierungsmethoden. Zudem werden die verschiedenen Probenotypen und ihre Herstellung aufgelistet. Der Ergebnis- und Diskussionsteil der Arbeit (Kapitel 6) kann in sechs Abschnitte unterteilt werden. Zuerst wird ein Überblick über die Synthese und die Charakterisierung von fünf verschiedenen alternativen Brenngaselektrodenmaterialien gegeben. In diesem Abschnitt erfolgt die Begründung für die Auswahl von zwei der fünf getesteten Perowskite, welche im Rahmen der nachfolgenden Versuche sowie bei der Zellherstellung zum Einsatz kommen. Im Anschluss werden zuerst die Ergebnisse der Untersuchung von STF50 als Elektrodenmaterial in SOECs diskutiert. An dieses Unterkapitel schließt sich die Diskussion der Analyseergebnisse von SFN als Elektrodenmaterial an. Im Anschluss an den Vergleich der Untersuchungsergebnisse von SFN und STF50, Unterkapitel 6.5, werden die Ergebnisse der Integration der beiden alternativen Brenngaselektroden in die Herstellungsrouten von FESCs am Forschungszentrum Jülich präsentiert. Das siebte Kapitel schließlich beinhaltet eine übergreifende Schlussfolgerung und Zusammenfassung der gesamten Arbeit.

2 Theorie und Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der Begriff Festoxidzelle (engl. Solid oxide cell – SOC) definiert und die zugrunde liegenden Prinzipien einer Festoxidzelle und insbesondere einer Festoxidelektrolysezelle erläutert. Im Anschluss werden die verschiedenen Zelldesigns von SOCs kurz vorgestellt. Es folgt eine Übersicht der Anforderungen und verwendeten Materialien der einzelnen Zell- und Stackkomponenten. Der Fokus hierbei liegt auf den in SOECs verwendeten Brenngaselektroden. Abschließend wird die Herstellung von Zellen für SOECs beschrieben.

2.1 Prinzip der Festoxidzellen

Festoxidzellen sind Hochtemperaturzellen, die effizient chemische Energie direkt in elektrische Energie und umgekehrt umwandeln können. Die Betriebstemperaturen von SOCs liegen typischerweise zwischen 600-1000 °C [27].

Eine SOC besteht grundsätzlich aus drei Hauptkomponenten, einer porösen Brenngaselektrode (engl. Fuel electrode – FE), einer porösen Sauerstoffelektrode (engl. Oxygen electrode – OE) und einem dichten, ionenleitenden Elektrolyten (EL) dazwischen. Um die Leistung von einzelnen SOCs zu erhöhen, werden die Zellen seriell miteinander verschaltet. Die Kombination aus mehreren Zellen (typischerweise 50-100 Zellen) mit Hilfe von Interkonnektoren sowie weiteren Verbindungs- und Dichtungskomponenten bildet den sogenannten Stack [14].

SOCs können in zwei verschiedenen Modi verwendet werden, als Brennstoffzelle (SOFC) oder als Elektrolysezelle (SOEC). Die Funktionsweisen der beiden Betriebsmodi sowie ein Überblick über die jeweiligen ablaufenden Reaktionen unter Verwendung von H_2 als Brenngas sind in Abbildung 2-1 dargestellt.

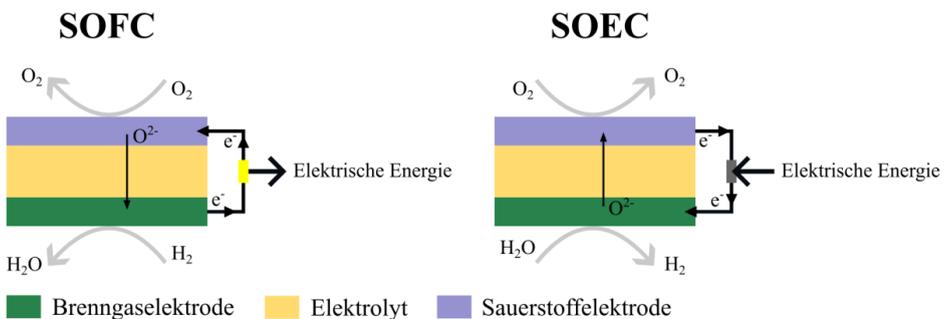


Abbildung 2-1: Schema des Prinzips und der jeweiligen ablaufenden Reaktion einer SOFC im Brennstoffzellenbetrieb (SOFC) sowie im Elektrolysebetrieb (SOEC) unter Verwendung von Wasserstoff als Brenngas.

Die Festoxidbrennstoffzelle nutzt die chemische Energie von Brenngasen zur Erzeugung von Strom. Bei einer SOFC wird an der Sauerstoffelektrode der zugeführte Sauerstoff zu Oxidionen reduziert, welche anschließend durch den Elektrolyten zur Brenngaselektrode transportiert werden. An der

Grenzfläche von Brenngaselektrode und Elektrolyt wird das Brenngas durch die Sauerstoffionen oxidiert. Eine Festoxidelektrolysezelle hingegen wandelt elektrische Energie in chemische Energie/Gase um. Die zur Elektrolyse benötigte elektrische Energie muss durch eine externe Stromquelle zugeführt werden. [14, 28] SOECs können sowohl für die Elektrolyse von Wasserdampf, als auch von Kohlenstoffdioxid oder der Kombination aus beiden, der Ko-Elektrolyse, verwendet werden [29]. Der Fokus in dieser Arbeit liegt jedoch auf der Hochtemperatur-Wasserdampfelektrolyse. Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt ausschließlich die ablaufenden Reaktionen während der Wasserdampfelektrolyse näher erläutert. Für den Fall, dass Wasserdampf als Brenngas zugeführt wird, katalysiert die Brenngaselektrode die sogenannte Wasserspaltungsreaktion (engl. Water splitting reaction – WSR). Die WSR ist als Dissoziation der gasförmigen Wassermoleküle in Wasserstoff (gasförmig) und Sauerstoffionen definiert. Die Aufspaltung der Wassermoleküle resultiert in der Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen evolution reaction – HER), der Erzeugung von H_2 an der Brenngaselektrode. Die Sauerstoffionen wandern durch den Elektrolyten in Richtung der Sauerstoffelektrode. An dieser werden die dissoziierten Sauerstoffionen zu molekularem Sauerstoff oxidiert. Diese Reaktion wird auch als Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. Oxygen evolution reaction – OER) bezeichnet. [30–32]

Die Teilreaktionen der elektrochemischen Gesamtreaktion finden in einem Bereich nahe der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche statt. Die elektrochemischen Teilreaktionen bei porösen, elektronenleitenden oder auch zweiphasigen, mischleitenden Elektroden finden an den sogenannten Dreiphasengrenzen (engl. Triple phase boundaries – TPB) statt. TPBs sind definiert als die Flächen/Volumina, an welchen Ionenleiter, Elektronenleiter und Gasphase aufeinandertreffen [33]. Im Fall einer einphasigen, mischleitenden Elektrode, kann die gesamte Elektrodenoberfläche zur Katalyse der elektrochemischen Reaktion genutzt werden. In diesem Fall spricht man von einer Zweiphasengrenze [34, 35]. Die verschiedenen elektrochemisch aktiven Bereiche sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

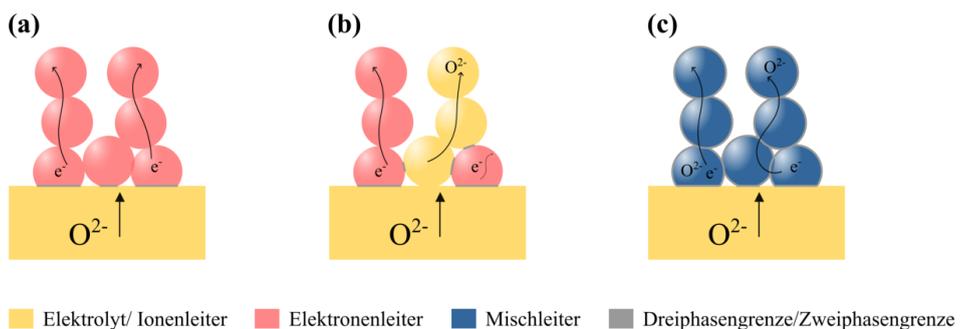


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung von Transportprozessen und Dreiphasengrenzen/Zweiphasengrenzen an Elektroden aus (a) elektronenleitendem, einphasigen Material, (b) einem mischleitendem, zweiphasigen Kompositmaterial aus Elektronenleiter und Ionenleiter sowie (c) einem mischleitenden, einphasigen Material (MIEC), am Beispiel der Sauerstoffelektrode.

Sobald eine SOC einem Brennstoff und einem Oxidationsmittel ausgesetzt wird, entsteht zwischen den Elektroden ein Zellpotential aufgrund der freien Gibbs-Energie der Reaktionen zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel. Das Standardzellpotential ist somit eine Eigenschaft der Brennstoff-Oxidationsmittel-Reaktion und hängt von der Temperatur sowie den reagierenden Spezies ab. Das Zellpotential wird durch die Sauerstoffaktivität, beziehungsweise den Unterschied der Sauerstoffaktivität an den Grenzflächen Sauerstoffelektrode/Elektrolyt und Brenngaselektrode/Elektrolyt bestimmt, welche die Diffusion von Sauerstoffionen durch den Elektrolyten antreibt. Die messbare Größe ist hierbei der Sauerstoffpartialdruckunterschied zwischen Sauerstoff- und Brenngaselektrode. Fließt kein Strom in Form von Elektronen, baut sich durch die Ladungstrennung ein elektrisches Potential auf, das dem chemischen Potential entgegenwirkt. Dieses Potential wird als Leerlaufspannung (engl. Open circuit voltage – OCV, $E_{Zelle, OCV}$) oder Nernst-Spannung bezeichnet und kann mit der Nernst-Gleichung 2-1 (in diesem Fall für die Wasserelektrolyse) bestimmt werden.

$$E_{Zelle, OCV} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}} \quad 2-1$$

Dabei steht E_0 für das Standard Zellpotential, R ist die universelle Gaskonstante, T entspricht der absoluten Temperatur, F steht für die Faraday-Konstante, n stellt die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen dar und $p_{H_2O}/H_2/O_2$ sind die Partialdrücke von Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff.

[36–38]

Die Anwendung der Nernst-Gleichung setzt voraus, dass keine Nebenreaktionen oder Gaslecks auftreten. Die Leerlaufspannung einer Festoxidzelle liegt typischerweise zwischen 0,9 V bis 1 V [36]. Der Betrieb einer SOEC erfolgt jedoch nicht bei Leerlaufspannung. Um eine möglichst hohe Effizienz (Verhältnis von eingesetzter Elektrizität zu umgesetztem Brenngas) von nahezu 100 % zu erreichen, wird in den meisten Fällen der Betrieb bei thermoneutraler Spannung (E_{tn}) oder Spannungen etwas höher als E_{tn} angestrebt [37]. Die thermoneutrale Spannung ist definiert als die Betriebsspannung, bei welcher die Joule-Wärmeproduktion der Zelle dem für den endothermen Elektrolyseprozess benötigten Wärmebedarf entspricht. Sie hängt von der molaren Reaktionsenthalpie und damit von der Temperatur ab [39]. Für die Wasserdampfelektrolyse beträgt E_{tn} etwa 1,29 V [40].

Bei Betrieb einer SOC unter Last, also wenn Strom fließt, beeinflussen Polarisierungseffekte die gemessene Zellspannung. Diese Abweichung zwischen der tatsächlichen Betriebszellspannung und der erwarteten Leerlaufspannung ($= E_{Zelle, OCV}$) resultiert aus Energieverlusten und wird als Überspannung, Überpotential oder Polarisierung bezeichnet [38]. Die auftretenden Polarisierungseffekte sind abhängig von der Stromdichte. Wird die Zelle als Brennstoffzelle betrieben, nimmt die Spannung aufgrund der Energieverluste mit zunehmendem Strom ab. Bei Elektrolysezellen führen die Überspannungen jedoch zu einem Anstieg der Spannung mit zunehmendem Strom, da der Zelle Energie zugeführt wird. Das

Verhältnis von Strom/Stromdichte zu Spannung wird als Strom-Spannungs-Kennlinie bezeichnet und ist beispielhaft in Abbildung 2-3 dargestellt.

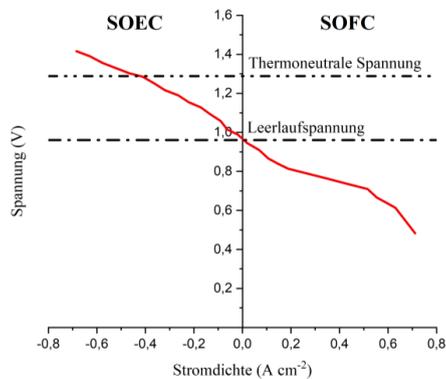


Abbildung 2-3: Strom-Spannungs-Kennlinie für eine Festoxidzelle im Brennstoffmodus (SOFC) und Elektrolysemodus (SOEC), angelehnt an [41].

Die tatsächliche Zellspannung unter Last kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$E = E_{\text{Zelle,OCV}} - \eta_{\Omega} - \eta_D - \eta_R - \eta_{ct} \quad 2-2$$

Mit η_{Ω} = Ohmsche Polarisation, η_D = Diffusions- oder Konzentrationspolarisation, η_R = Reaktionspolarisation und η_{ct} = Ladungsübertragungspolarisation oder Aktivierungspolarisation.

Die genannten Polarisationseffekte lassen sich wie folgt beschreiben:

- Ohmsche Polarisation η_{Ω} :

Die Ohmsche Polarisation wird durch den Widerstand der Ionenleitung im Elektrolyten, durch die Elektronenleitung in der Elektrode sowie durch auftretende Kontaktwiderstände verursacht.

- Diffusions- oder Konzentrationspolarisation η_D :

Wenn Massentransporteffekte die Reaktionen an den Elektroden behindern, tritt Diffusions- oder Konzentrationspolarisation auf. Dieser Polarisationseffekt nimmt mit steigender Stromdichte zu.

- Reaktionspolarisation η_R :

Entsteht bei langsamer Bereitstellung von Reaktanten oder langsamer Entfernung von Produkten an der Elektrode.

- Ladungsübertragungs-/Aktivierungspolarisation η_{ct} :

Mit η_{et} wird die Überspannung, die zur Überwindung der Energiebarriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der elektrochemischen Reaktion notwendig ist beschrieben. Dieser Polarisierungseffekt definiert die Trägheit der Übertragung von Elektronen an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche.

[36, 38, 42, 43]

Die Leistung und die Einflüsse der auftretenden Polarisierungseffekte einer SOC können anhand von Strom-Spannungskurven oder durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (siehe Kapitel 5.3.8) bestimmt werden.

2.2 Zelldesign

Der Inhalt dieses Unterkapitels ist zu großen Teilen den entsprechenden Textabschnitten aus der bereits veröffentlichten Publikation „Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application“ [44] entnommen.

Die Zellkonfigurationen von Festoxidzellen können im Wesentlichen in zwei Bauarten, planare und tubulare Zellen unterteilt werden. Die jeweilige Zellkonfiguration besteht mindestens aus einer Brenngaselektrode, einem Elektrolyten und einer Sauerstoffelektrode, siehe Abbildung 2-4.

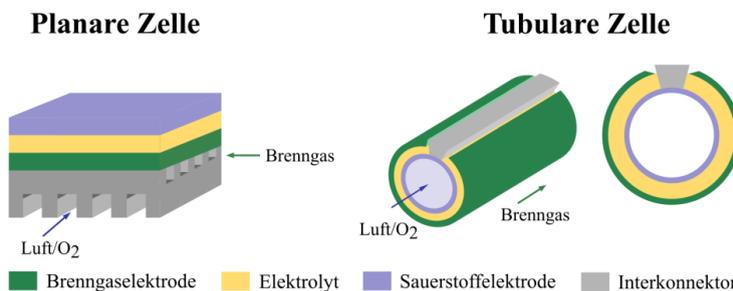


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer planaren und einer röhrenförmigen/tubularen Zellkonfiguration.

Tubulare Zellen zeichnen sich durch ihre hohe mechanische Stabilität, eine schnelle Startfähigkeit, eine einfachere Abdichtung und einer besseren thermischen Zyklrierbarkeit im Vergleich zu planaren Zellen aus [45, 46]. Allerdings befindet sich die Anwendung von SOECs und reversiblen SOC (rSOC) mit tubularem Zelldesign noch in der Forschungs- und Entwicklungsphase. Ein wichtiger Schritt in Richtung Kommerzialisierung wurde jedoch in diesem Jahr von Mitsubishi Heavy Industries Ltd. erzielt, die ein SOEC-Testsystem mit einer Kapazität von 400 kW erfolgreich installiert haben [47]. In den nächsten Jahren ist die Fertigstellung eines MW-SOEC-Systems mit tubularen SOC geplant.

Planare Zellen erreichen höhere Stromdichten und sind durch Techniken wie Foliengießen oder Siebdruck einfacher und kostengünstiger herzustellen. Zudem bieten planare Zellen im Vergleich zu

tubularen Zellen einen geringeren Innenwiderstand sowie eine größere Flexibilität der Gasflusskonfiguration. Allerdings gibt es auch Herausforderungen bei der Verwendung von planaren Zellen in Stacks, insbesondere hinsichtlich der Abdichtungsanforderungen und der Kontakte zwischen Interkonnektoren und Zellen. [45, 48–50]

Um eine einfachere Handhabung während der Verarbeitung zu gewährleisten und die durch den SOC-Betrieb entstehenden Belastungen aufnehmen zu können, benötigt jede Zelle, unabhängig von der Zellkonfiguration, eine dicke mechanische Stützschiicht (im weiteren Verlauf auch Substrat genannt). Das Zelldesign lässt sich anhand der Art des Substrates klassifizieren, siehe Abbildung 2-5. Elektrolytgestützte Zellen (engl. Electrolyte supported cell – ESC), brenngaselektroden-gestützte Zellen (engl. Fuel electrode supported cell – FESC), sauerstoffelektroden-gestützte Zellen (engl. Oxygen electrode supported cell – OESC) und metallgestützte Zellen (engl. Metal supported cell – MSC) gehören zu den industriell hergestellten und untersuchten Zellkonzepten [45, 51, 52]. Abhängig von den jeweils eingesetzten Materialien, werden Diffusionsbarrieren, sogenannte Barrierschichten, eingesetzt, um Wechselwirkungen zwischen den Materialien zu vermeiden. Der Einsatz von Barrierschichten in den unterschiedlichen Zellkonfigurationen wird in Kapitel 2.3.4 näher erläutert.

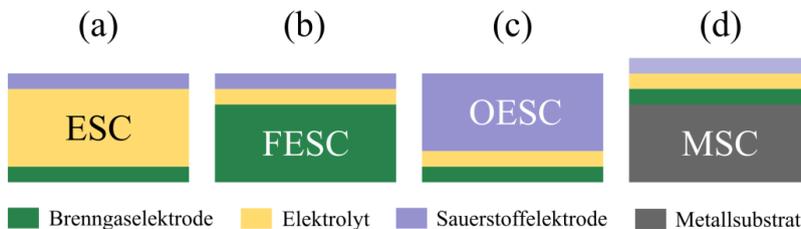


Abbildung 2-5: Klassifizierung von SOCs nach ihrer jeweiligen Stützschiicht in (a) Elektrolytgestützte Zelle - ESC, (b) Brenngaselektroden-gestützte Zelle - FESC, (c) Sauerstoffelektroden-gestützte Zelle - OESC und (d) Metallgestützte Zelle - MSC.

Elektrolytgestützte Zellen

Die stützende Elektrolytschicht dieses Zelldesigns weist in der Regel eine Schichtdicke zwischen 50-250 μm auf. Die Elektrolytschicht wird dabei von einer 5-20 μm dicken Brenngaselektrode sowie einer zwischen 15-80 μm dicken Sauerstoffelektrode umgeben. [51]

Eine gute mechanische Stabilität und ein besseres Redoxverhalten im Vergleich zu elektrodengestützten Zellen sind ein wesentlicher Vorteil von ESCs [53–55].

Aktuell werden ESCs für die Hochtemperaturelektrolyse bereits in industriellem Maßstab hergestellt und beispielsweise von Kerafol vertrieben. Sie kommen auch in SOEC-Stacks von Unternehmen wie Sunfire [56] oder Bloomenergy zum Einsatz.

Nachteile von ESCs sind vergleichsweise hohe ohmsche Widerstände aufgrund der eher dicken Elektrolytschicht, welche in den meisten Fällen aus teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid besteht. Dies führt zu geringeren Leistungsdichten und einer höheren benötigten Betriebstemperatur von über 800 $^{\circ}\text{C}$.

Aus den hohen Betriebstemperaturen resultiert die Notwendigkeit einer guten Wärmedämmung und der Einsatz von kostenintensiven, thermostabilen Materialien. [48, 54, 57]

Elektrodengestützte Zellen (FESC und OESC)

Elektrodengestützte Zellen verwenden eine dicke, poröse Elektrodenschicht als mechanische Stütze. Es gibt zwei Arten von elektrodengestützten Zellen: Brenngaselektrodengestützte Zellen und sauerstoffelektrodengestützte Zellen. Bei Substratschichten/Stützsichten von 250-1000 μm für FESCs und ~ 1 mm für OESCs kann die Elektrolytschichten bei dieser Art von Zellen mit 2-20 μm wesentlich dünner sein. Dadurch verringert sich der ohmsche Widerstand und es können niedrigere Betriebstemperaturen gewählt werden. Die katalytisch aktiven Elektrodendicken betragen allerdings nur 5-20 μm (Brenngaselektrode – FE) und 15-80 μm (Sauerstoffelektrode – OE). [51]

Derzeit werden hauptsächlich brenngaselektrodengestützte Zellen eingesetzt, da diese im Vergleich zu OESCs insbesondere bei geringeren Betriebstemperaturen höhere Leistungsdichten aufweisen [45, 48, 51]. Elektrodengestützte SOCs weisen einen höheren elektronischen Widerstand und eine geringere Redoxstabilität auf. Daraus resultiert ihre Anfälligkeit für redoxzyklen-bedingte Schäden.

Zurzeit bilden brenngaselektrodengestützte Zellen die Basis der SOEC-Stacks von Elcogen [58] und den SOEC-Systemen von SolydEra [59].

Metallgestützte Zellen

Die Verwendung eines Metallsubstrates mit etwa 1 mm Dicke ist eine weitere Möglichkeit zur mechanischen Stabilisierung von SOCs [51]. Die Schichtdicken von Elektrolyt und aktiver Sauerstoff- und Brenngaselektrode in dieser Konfiguration entsprechen denen von elektrodengestützten Zellen. MSCs zeichnen sich durch eine hohe mechanische Robustheit, schnelle Startzeiten und eine hohe Redox toleranz aus. Außerdem können durch die geringeren Schichtdicken der teuren, elektrochemisch aktiven Keramiksichten Materialkosten reduziert werden. [60–64] Studien haben gezeigt, dass MSCs bei Temperaturen um 650 $^{\circ}\text{C}$ in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ mit einem 20 % geringerem Flächenwiderstand (engl. Area specific resistance – ASR) betrieben werden können und eine geringere Degradationsrate im Vergleich zu Ni-YSZ basierten FESCs aufweisen [60]. Im Allgemeinen werden MSCs bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen (500-750 $^{\circ}\text{C}$) betrieben [65]. Nachteile der MSCs während des Elektrolysebetriebs könnten sich beispielsweise aufgrund der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TECs) von Keramik und Metall-Substrat ergeben [62, 66].

Außerdem kann es während des Betriebs von metallgestützten SOCs zu einer Korrosion des Metallsubstrats kommen [61, 66–68]. Im Fall der Wasserdampfelektrolyse wird die Oxidation des Metallsubstrats durch den verwendeten Wasserdampfgehalt und die Betriebstemperatur beeinflusst. Insbesondere ein steigender Wasserdampfgehalt bei Temperaturen von ≥ 800 $^{\circ}\text{C}$ führt zu einem deutlichen Anstieg der Oxidationsrate des Metallsubstrats. Derzeit werden metallgestützte Zellen in SOFC Systemen von Ceres Power eingesetzt, ihre Verwendung in SOECs befindet sich noch in der Entwicklung [69].

2.3 Zell- und Stackkomponenten und ihre Materialien

In diesem Unterkapitel wird eine Übersicht über die einzelnen Komponenten der Zellen sowie des Zellstacks gegeben. Anschließend werden die verwendeten Materialien der jeweiligen Komponenten und ihre Anforderungen vorgestellt. Da der Fokus der Literaturrecherche auf verschiedenen verwendeten Brenngaselektroden in SOECs lag, werden die Materialien der Brenngaselektrode für SOECs in diesem Abschnitt ausführlicher beschrieben. Es folgt eine kurze Erläuterung der verwendeten Sauerstoffelektrodenmaterialien sowie der Materialien von weiteren Stack-Komponenten. Auch dieses Unterkapitel ist inhaltlich Teilen der folgenden Publikation [44] entnommen.

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, wird eine SOC aus den Hauptkomponenten Sauerstoffelektrode, Elektrolyt und Brenngaselektrode gebildet. Zusätzlich werden je nach Zellkonfiguration und Materialkombination weitere Schichten wie Barrierschichten oder Kontaktschichten im Zellaufbau verwendet. Die Verbindung der einzelnen Zellen zu einem Stack erfolgt durch den Einsatz von Interkonnektoren und Dichtungen. Der Kontakt zwischen Interkonnektor und Elektrode wird je nach Zelldesign, Zellkonfiguration und Elektrode entweder durch eine auf die Elektrode aufgebrachte Kontaktschicht oder durch andere Kontaktelemente/Stromsammler, wie beispielsweise Metall-Netze oder Metall-Schäume, oder eine Kombination aus mehreren Elementen ermöglicht.

2.3.1 Brenngaselektroden-Material

Die Beschreibung der verwendeten Brenngaselektrodenmaterialien in diesem Unterkapitel erfolgt in zwei Teilen. Zuerst werden die typischerweise verwendeten Ni-Cermets vorgestellt, anschließend alternative Elektrodenmaterialien. Der Fokus der Literaturrecherche zu alternativen Brenngaselektroden lag dabei auf perowskitischen Materialien deren Verwendung als Brenngaselektrode für die Wasserdampfelektrolyse bereits in Studien untersucht wurde. Aufgrund dessen wird in diesem Kapitel auch kurz die Materialklasse der Perowskite vorgestellt.

Die Anforderungen an die Brenngaselektrode einer SOEC sind neben einer katalytischen Aktivität des Materials zur Elektrolyse des jeweiligen Ausgangsbrennstoffes, eine ausreichende Porosität für ungehinderten Gasfluss sowie eine langfristige chemische Stabilität unter reduzierenden (und feuchten) Gaszusammensetzungen. Des Weiteren sollte die Brenngaselektrode während der Betriebsdauer eine hohe ionische und elektronische Leitfähigkeit (Bereich von $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [70]) aufweisen. Außerdem sollten die thermomechanischen Eigenschaften der Brenngaselektrode mit denen der anderen Komponenten der Festoxidzelle, insbesondere aber mit den Eigenschaften des Elektrolyten, kompatibel sein. [51]

Ni-Cermet

Derzeit werden typischerweise Brenngaselektroden aus Ni-Cermets in Festoxidelektrolysezellen eingesetzt, welche auch in SOFCs zum Einsatz kommen. Die als Brenngaselektroden verwendeten Cermets sind Ni-YSZ oder Ni-GDC, die sich durch eine hohe katalytische Aktivität für die Reduktion von Wasser und eine hohe elektronische Leitfähigkeit auszeichnen [71]. Der Herstellungsprozess und die daraus resultierende Mikrostruktur (u.a. Porosität) beeinflussen die Eigenschaften der Ni-Cermets, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. Thermal expansion coefficient – TEC) [72, 73]. Auch eine Variation des Ni-Anteils im Kompositmaterial führt zu Veränderungen der Materialeigenschaften.

Die an Luft gemessene thermische Ausdehnung eines NiO-GDC Komposits (50:50 Gew.-%) in einem Temperaturbereich zwischen 25-1000 °C liegt bei $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [74]. Der ebenfalls an Luft gemessene TEC von NiO-YSZ (50:50 Gew.-%) beträgt zwischen 100-900 °C $11,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [73].

Verschiedene Faktoren, darunter die Partikelgröße, die Porosität, das Verhältnis von Ni zu YSZ/GDC im Komposit und die Perkolationschwelle von Ni können die Leitfähigkeit des Ni-Cermets beeinflussen [72]. Die Leitfähigkeit der bei 1250 °C gesinterten Ni-YSZ Proben beträgt nach Osinkin et al. [73] $3936 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (bei 25 °C) und nimmt mit steigender Sintertemperatur zu. Die Untersuchung der Leitfähigkeit von Ni-YSZ in trockener und feuchter reduzierender Atmosphäre bei 600 °C ergab stabile Werte von 1100-1200 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für ca. 200 h. Für höhere Temperaturen konnten Verluste der Leitfähigkeit sowohl in trockener ($\geq 850 \text{ °C}$) als auch in feuchter Atmosphäre (um ca. 800 °C) beobachtet werden [70]. Die Leitfähigkeit von Ni-GDC in trockenem H_2 bei 600 °C nimmt mit steigendem NiO-Anteil im Ausgangs-Kompositmaterial von $323 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (NiO = 50 Gew.-%) auf $741 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (NiO = 60 Gew.-%) zu [75]. Für den Fall, dass ein perkolierendes Ni-Netzwerk innerhalb der Ni-Cermet Elektrode und innerhalb des Ni-Cermet Substrats (FESC) besteht, stellt die Leitfähigkeit des Cermets keinen limitierenden Faktor dar [76]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei Erreichen der Perkolationschwelle von Nickel die Elektronenleitung im Material immer höher ist als die Ionenleitung. Die Leistung von Ni-YSZ und Ni-GDC Brenngaselektroden in SOECs wurde bereits in vielen Studien untersucht. Für eine brenngaselektroden-gestützte Zelle der Konfiguration Ni-YSZ/YSZ/LSM wurde unter absoluter Feuchtigkeit von 82 Vol.-% in H_2 und thermoneutraler Spannung bei 800 °C eine Stromdichte von $-1,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht [77]. Tong et al. erreichten in einer Brenngaszusammensetzung aus 50 % $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ bei der gleichen Temperatur und einer Spannung von 1,3 V eine Stromdichte von $-1,37 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit einer Zellkonfiguration aus Ni-YSZ/YSZ/GDC/GDC+LSC (infiltriert) [78]. Die Untersuchung einer Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC Zellkonfiguration (FESC) bei Leerlaufspannung bei 800 °C in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ ergab einen flächenspezifischen Widerstand von $0,21 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ [79]. Der Polarisationswiderstand einer brenngaselektroden-gestützten Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF Zelle bei 800 °C und unter OCV in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ konnte von $0,080 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ durch die Infiltration der Sauerstoffelektrode mit LSC auf $0,060 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ reduziert werden [80]. Für eine elektrolyt-gestützte Ni-GDC/YSZ/GDC/LSCF Zelle mit einem NiO-zu-GDC-Verhältnis von 65:35 Gew.-% wurden unter

Wasserdampfelektrolysebetrieb bei einer Spannung von 1,5 V Stromdichten von $-1,31 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-0,41 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht [81]. Der jeweilige Polarisationswiderstand der Zelle erhöhte sich mit sinkender Betriebstemperatur von $0,061 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ auf $0,31 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$. Eine weitere Studie zur Charakterisierung einer mit Au und Mo dotierten Ni-GDC Brenngaselektrode untersuchte den Einfluss einer Kontaktschicht zwischen Brenngaselektrode und Stromsammler auf die gemessene Leistung [82]. Die Messung erfolgte potentiostatisch (1,3 V) bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$. Die elektrolytgestützte Zelle der Konfiguration 3Mo-3Au-Ni-GDC/YSZ/GDC/LSCF erreichte ohne Verwendung einer Kontaktschicht eine Stromdichte von $-0,076 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eine Messung mit einer NiO-Kontaktschicht führte unter den gleichen Bedingungen zu einem Anstieg der Stromdichte auf $-0,361 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Perowskitbasierte Brenngaselektroden

Um die während des Elektrolysebetriebs auftretende Degradation der Ni-Cermet Brenngaselektrode (siehe Kapitel 3.1) zu vermeiden und dadurch die Lebensdauer der Zelle zu erhöhen werden derzeit viele perowskitbasierte Materialien als Alternativen untersucht. Die Studien umfassen die Charakterisierung von simplen Perowskiten, Doppelperowskiten bis hin zu geschichteten Perowskiten.

Bisher typischerweise in SOCs eingesetzte Perowskite sind beispielsweise LSC oder LSCF. Diese werden in den meisten Fällen als Material für die Sauerstoffelektrode verwendet und können oftmals nicht als Material für die Brenngaselektrode übernommen werden. Gründe dafür sind unter anderem, dass die Anforderungen an das eingesetzte Material und die vorherrschenden Betriebsbedingungen von Sauerstoffelektrode und Brenngaselektrode teilweise voneinander abweichen. LSCF weist beispielsweise in oxidierender Atmosphäre eine hohe Stabilität auf, zersetzt sich jedoch unter reduzierender Atmosphäre sowie bei Zugabe von Wasserdampf [83, 84]. Des Weiteren sollte eine ausreichende katalytische Aktivität des Elektrodenmaterials für die jeweils ablaufenden Teilreaktionen (OER/HER) gewährleistet sein. Kommt ein Perowskitmaterial als Brenngaselektrode zum Einsatz, sollte das Material eine ausreichende katalytische Aktivität für die Wasserspaltung und die anschließende Wasserstoffentwicklungsreaktion aufweisen.

Aktuell müssen für einen Einsatz der perowskitbasierten Brenngaselektroden noch einige Herausforderungen überwunden werden, um eine ausreichende Lebensdauer der Zellen sowie Leistung zu erreichen. Einschränkungen finden sich hinsichtlich ihrer elektrischen und ionischen Leitfähigkeit und/oder ihrer katalytischen Aktivität oder (Langzeit-)Stabilität unter Betriebsbedingungen. Auch gibt es bisher keine Ergebnisse aus Langzeitstudien ($> 5000 \text{ h}$) für perowskitbasierte Brenngaselektroden im SOEC-Betrieb.

Im Folgenden werden nach einer Einführung in Perowskitstrukturen, die Eigenschaften sowie erste Studien zur Leistung von verschiedenen perowskitbasierten Brenngaselektrodenmaterialien in SOECs erläutert.

Perowskite – Perowskitoxide

Die in diesem Abschnitt verwendeten Informationen wurden den Quellen [23, 85–91] entnommen.

Perowskite besitzen die allgemeine Formel ABX_3 , wobei A für ein großes, positiv geladenes Kation steht, B ein kleines Übergangsmetall- oder ein Hauptgruppen-Kation darstellt und X typischerweise ein Oxid- oder Halogenid-Ion ist. In dieser Arbeit bezieht sich der Begriff Perowskit ausschließlich auf Perowskitoxide.

Perowskitmaterialien weisen ein breites Spektrum an physikalischen Eigenschaften auf, wie beispielsweise Ionenleitfähigkeit oder Ferromagnetismus, welche durch ihre Struktur beeinflusst werden. Sie sind üblicherweise physikochemisch stabil und viele Perowskite besitzen eine hohe gemischt ionische-elektronische Leitfähigkeit sowie eine hohe katalytische Aktivität.

Die ideale Perowskitstruktur ist kubisch mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und ist in Abbildung 2-6 dargestellt. Hier befinden sich die A-Platz Kationen an den Ecken der kubischen Elementarzelle und sind von zwölf Sauerstoffionen koordiniert, während die oktaedrisch koordinierten kleineren B-Platz Kationen sich im Zentrum/Mittelpunkt der Elementarzelle befinden. Die Stabilität und die Kristallgruppe des jeweiligen

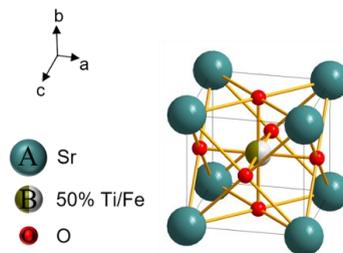


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der idealen kubischen Perowskitstruktur anhand des Strontium-Eisen-Titanats der Stöchiometrie $SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O_3$.

Perowskit wird hauptsächlich durch das Verhältnis der Ionenradien der A- und B-Kationen bestimmt. Allerdings hängt die Struktur nicht nur von der Größe, sondern auch von der Natur der A- und B-Atome ab. In der Regel ist der A-Platz von einem Seltenerd-, Alkali- oder Erdalkali-Ion mit geringer Ladung besetzt und daher größer als das B-Platz Kation, das meist von Übergangsmetallen repräsentiert wird.

Die Leitfähigkeit des Perowskiten kann durch die Besetzung der A-Platz Kationen beeinflusst werden, wohingegen die Besetzung der B-Plätze Einfluss auf die katalytische Aktivität sowie die chemische Reaktionsrate des Materials nimmt. Die Größe der Kationen an beiden Positionen beeinflusst die Verzerrung der idealen kubischen Kristallstruktur. Dies kann zu einer Veränderung der Eigenschaften des Perowskiten führen. Um die Kompatibilität des Kations in der Perowskit-Kristallstruktur zu überprüfen, wird der sogenannte Goldschmidt'sche Toleranzfaktor τ verwendet. Der Toleranzfaktor lässt sich durch den Radius des A-Platz Kation, r_A , sowie des B-Platz Kation, r_B , und den Radius des Sauerstoffanions, r_O , mit Hilfe der Gleichung 2-3 bestimmen.

$$\tau = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad 2-3$$

Die Bildung einer idealen kubischen Perowskitstruktur ist für Werte von τ in einem Bereich von 0,9-1,0 gegeben. Ein Wert von $\tau < 0,9$ zeigt an, dass die Größe des A-Platz Kations zu klein ist, um in die Lücke des BO_6 -Oktaedernetzwerks zu passen. Daraus resultiert eine Verringerung der Symmetrie des Systems und eine Verschiebung der idealen kubischen Kristallstruktur in Richtung rhomboedrischer oder orthorhombischer Strukturen. Beträgt der τ -Wert mehr als 1,0 deutet dies auf ein zu großes A-Platz Kation hin, was auf eine Verschiebung in Richtung tetragonale oder hexagonale Strukturen hinweist. Diese strukturellen Verzerrungen des Kristallgitters gehen unvermeidlich mit einer Veränderung der physikalischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften des ursprünglichen Materials einher. Solche strukturellen Veränderungen können auch durch Substitution mehrerer Kationen entweder an den A- oder den B-Positionen hervorgerufen werden. Eine Einbindung von zwei verschiedenen Kationen am A-Platz oder B-Platz kann zu komplexen Perowskitstrukturen, wie Doppelperowskiten oder Perowskiten mit einer schichtweisen Kristallstruktur führen.

Beispielsweise bildet sich bei einer regelmäßigen Substitution zweier äquivalenter Kationen an den B-Plätzen (B, B') ein Doppelperowskit ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$) aus. In der Doppelperowskitstruktur sind die BO_6 - und $\text{B}'\text{O}_6$ -Oktaeder abwechselnd über ihre Ecken verbunden. In Doppelperowskiten befinden sich zwei Übergangsmetall-Kationen an den B-Plätzen. Diese bestimmen die physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit. Somit bieten sie eine höhere Flexibilität der Materialeigenschaften im Vergleich zu Perowskiten mit simplen ABO_3 -Strukturen. Bei einer Substitution von 50 % der A-Platz Kationen mit dem Kation A' ergibt sich die Summenformel $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$. Wenn die Valenz des Substitutionskations niedriger ist als das ursprüngliche Kation, entsteht ein Material mit der Summenformel $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$. Dieses Materials kann als A-Platz geschichteter Doppelperowskit bezeichnet werden. Die Kristallstruktur lässt sich als Stapelung der B-Platz Kation-Schichten zwischen den A- und A'-Platz Kationen-Schichten beschreiben. Ist die allgemeine Stöchiometrie als $\text{LnBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanoide, M = Übergangsmetalle) definiert, lässt sich die Kristallstruktur als Stapelung der Übergangsmetalloxid-Schichten zwischen Bariumoxid- und Lanthanoxid-Schichten beschreiben: $(\text{BaO})-(\text{MO}_x)-(\text{LnO}_\delta)-(\text{MO}_x)-(\text{BaO})$. Diese Struktur ermöglicht eine zweidimensionale Sauerstoffdiffusion über Sauerstoffleerstellen in den inneren drei Schichten. Perowskite mit einer Schichtstruktur weisen im Vergleich zu simplen Perowskiten eine höhere Leitfähigkeit sowie eine bessere elektrochemische Leistung auf.

Lanthan-Strontium-Chrom-Manganat - LSCM

Die Verwendung von $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ als Brenngaselektrode in SOECs für H_2O -Elektrolyse [21, 92] und K_2O -Elektrolyse [19] wurde bereits in mehreren Studien untersucht. LSCM besitzt eine einfache Perowskitstruktur mit Dotierung der A- und B-Gitterplätze. Eigenschaften wie eine

hervorragende Redoxstabilität und eine hohe katalytische Aktivität für Brenngase werden dem Material zugeschrieben [19–21, 93]. LSCM weist in Luft in einem Temperaturbereich von 64–956 °C einen mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. Thermal expansion coefficient – TEC) von $9,30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf [94]. Die elektrische Leitfähigkeit von LSCM beträgt bei 900 °C $38,60 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Luft und $1,49 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in einer Atmosphäre mit 5 Vol.-% H_2 [94]. Eine elektrische Leitfähigkeit von $0,95 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ wurde für LSCM bei 900 °C in einer feuchten reduzierenden Atmosphäre (5 Vol.-% H_2) gemessen [95]. Untersuchungen der Leistung einer LSCM-YSZ Brenngaselektrode in der Zellkonfiguration LSCM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ im H_2O -SOEC-Betrieb [20, 21] zeigten, dass der Polarisationswiderstand mit zunehmendem Wassergehalt steigt. Der Polarisationswiderstand bei 800 °C unter Verwendung einer konstanten Stromdichte von $-0,12 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ist durch den Anstieg der absoluten Feuchtigkeit (engl. Absolute humidity – AH) von 20 AH auf 80 AH von $0,921 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $1,119 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ angewachsen [20]. Potentiostatische Versuche (ca. 1,6 V) mit der gleichen Zellkonfiguration bei 850 °C unter H_2O -Elektrolyse zeigten einen Anstieg der Stromdichte von $-0,431 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $-0,593 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei Zunahme des Wassergehalts von 20 AH auf 80 AH [21].

Lanthan-Strontium-Eisen-Manganat - LSFM

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFM)-basierte Brenngaselektroden sind besonders gut für CO_2 -Elektrolyse oder Ko-Elektrolyse geeignet, da sie unter anderem eine hohe Selektivität für CO_2 sowie eine Resistenz gegen Kohlenstoffablagerungen während des Elektrolysebetriebs zeigen [17, 18]. LSFM ist ein simpler ABO_3 -Perowskit mit A- und B-Platz Dotierung. Das Material weist nach [96] in einem Temperaturbereich von 30–1000 °C an Luft thermische Ausdehnungskoeffizienten in einem Bereich von $10,9$ – $12,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf. In einer anderen Studie wurde ein durchschnittlicher TEC von LSFM in einem Temperaturbereich von 100–900 °C von $13,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ an Luft und $18,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in 5 Vol.-% $\text{H}_2 + \text{N}_2$ gemessen [97]. Eine Variation der maximalen elektrischen Leitfähigkeit von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ in Luft bei 800 °C zwischen $35,24 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $50,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ konnte ebenfalls festgestellt werden. Die Leistungsfähigkeit von LSFM-Brenngaselektroden in der CO_2 -Elektrolyse und Ko-Elektrolyse wurde bereits in verschiedenen Veröffentlichungen untersucht. Da der Fokus in dieser Arbeit auf der Wasserdampfelektrolyse liegt, wird hier nicht näher auf die Leistungen der LSFM-basierten Brenngaselektroden im CO_2 - oder Ko-Elektrolyse-Betrieb eingegangen.

Lanthan-Strontium-Titanat - LST

LST ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3+\delta}$) gilt als stabiler Perowskit mit einer hohen Redoxstabilität [98]. Es weist thermische Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von 11 – $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen 30 °C und 1000 °C in Luft auf [99, 100]. Die elektrische Leitfähigkeit von LST hängt stark vom Reduktionszustand ab. Bei 800 °C in Luft zeigt nicht-reduziertes LST ($\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_{3+\delta}$) eine sehr niedrige Leitfähigkeit von $0,001 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [101]. Reduziertes oder Eisen-dotiertes LST erreichen jedoch bei gleichen Bedingungen verbesserte Leitfähigkeiten von $0,7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $0,5$ – $0,6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Luft und $1,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. $1,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ in einer

reduzierenden Atmosphäre (5 Vol.-% $\text{H}_2 + \text{Ar}$) [98]. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ($10^{-15} < p\text{O}_2 < 10^{-20}$ atm) zeigen in H_2 gesinterte LST-Proben bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C Leitfähigkeiten von 100–500 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Reduziertes LST erreicht bei 700 °C in feuchtem H_2 eine Leitfähigkeit von 30 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [102].

Als Brenngaselektrodenmaterial in einer reversiblen SOC wurde eine Kombination aus Titanat und Lanthandotiertem Ceroxid ($\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,65}\text{TiO}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$) untersucht [103]. Es stellte sich heraus, dass die Leitfähigkeit und dadurch auch die Leistung der Elektrode stark von den vorherrschenden Bedingungen wie dem Sauerstoffpartialdruck und dem Verhältnis von H_2O zu H_2 in der Gaszusammensetzung abhängt. In dieser Studie wurden die resultierenden Polarisationswiderstände einer Ni-YSZ Brenngaselektrode mit einer Brenngaselektrode aus LST+ $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ (5:5) bei 800 °C und einem konstanten Polarisationsverlust von 0,05 V in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ verglichen. Die bestimmten Flächenwiderstände betragen 0,21 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ und 0,29 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ für die Titanat/Ceroxid-Elektrode beziehungsweise die Ni-YSZ Elektrode.

Strontium-Eisen-Titanat - STF

$\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (STF) ist ein gemischt ionisch-elektronisch leitendes (MIEC) Perowskit-Material, welches eine gute Toleranz gegenüber Redoxzyklen und Brennstoffverunreinigungen aufweist [22, 104]. Da STF-Materialien aus häufig vorkommenden Elementen bestehen, sind sie relativ kostengünstig.

Die Leitfähigkeit von STF variiert mit dem jeweiligen Ti/Fe-Verhältnis. Im Allgemeinen steigt die elektronische Leitfähigkeit von STF in Luft zwischen 400-600 °C mit zunehmendem Fe-Gehalt von 2,1 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für $x = 0,5$ auf 38 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für $x = 0,9$ an [105]. Bei 800 °C reicht die elektronische Leitfähigkeit von $4,5\cdot 10^{-3}$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für STF5 ($\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$) bis zu 1,8 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für STF50 ($\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$) [106]. Gleichzeitig nimmt die ionische Leitfähigkeit ebenfalls mit dem Fe-Gehalt von $5,7\cdot 10^{-4}$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für STF5 bis zu $3,6\cdot 10^{-2}$ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für STF50 zu.

In reduzierenden Atmosphären wurden höhere elektrische Leitfähigkeiten für höhere Fe-Konzentrationen und unter stärker reduzierenden Bedingungen beobachtet [107].

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von STF nimmt ebenfalls mit dem Fe-Gehalt zu. Der TEC-Wert in einem Temperaturbereich von 25-1000 °C an Luft steigt von $12,3\cdot 10^{-6}$ K^{-1} für $x = 0,5$ auf $17,2\cdot 10^{-6}$ K^{-1} für $x = 0,7$ zu und erreicht $27,1\cdot 10^{-6}$ K^{-1} für $x = 0,9$ [105].

Die Leistung von STF-Elektroden ist abhängig vom Fe-Gehalt und des Wasserdampfgehalts der Betriebsumgebung. Mehrere Studien haben das elektrochemische Verhalten einer sauerstoffelektroden-gestützten Zelle der Konfiguration STF/GDC/YSZ/LSM-YSZ (infiltriert) untersucht [22, 104].

Bei 800 °C und einer Spannung von 1,3 V erreichten die Zellen Stromdichten von $-1,1$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit 10 Vol.-% H_2O und $-1,45$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit 30 Vol.-% H_2O [104]. Symmetrische, elektrolytgestützte Zellen, bestehend aus STF/GDC/YSZ/GDC/STF, zeigten einen Polarisationswiderstand (R_{pol}) von 0,075 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ in feuchtem Wasserstoff.

Unter typischen SOEC-Bedingungen bei 800 °C und 1,3 V in 50 Vol.-% H₂O wurden bei Zhang et al. [22] Stromdichten von -1,34 A·cm⁻², -1,22 A·cm⁻², -1,05 A·cm⁻² und -0,51 A·cm⁻² für STF37 (SrTi_{0,3}Fe_{0,7}O_{3-δ}), STF46 (SrTi_{0,4}Fe_{0,6}O_{3-δ}), STF55 (SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}) und STF64 (SrTi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ}) gemessen. Die Verringerung der Temperatur auf 700 °C führte zu einem Rückgang der Stromdichten auf -0,33 A·cm⁻² für STF55 und -0,095 A·cm⁻² für STF64. Zusätzlich beobachteten die Autoren eine höhere Empfindlichkeit des Perowskiten gegenüber eines sich ändernden Wasserdampfgehalts für Eisen-Konzentrationen von $x < 0,5$. STF-55 (SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}) beispielsweise wies in einem Bereich von 3-10 Vol.-% H₂O in Wasserstoff einen ziemlich stabilen Polarisationswiderstand auf, der für H₂O > 10 Vol.-% nur langsam anstieg. Wohingegen R_{pol} für STF64 (SrTi_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-δ}) bei einer Erhöhung von 10 Vol.-% H₂O über 20 Vol.-% H₂O auf 50 Vol.-% H₂O deutlich von ~0,14 Ω cm² auf 0,15 Ω cm² und schließlich auf ~0,3 Ω cm² zunahm.

Strontium-Eisen-Molybdat - SFM

SFM (Sr₂Fe_{1,5}Mo_{0,5}O_{6-δ}) ist ein gemischt ionisch-elektronisch leitender Doppelperowskit mit hoher katalytischer Aktivität [108]. Bei 750 °C beträgt die elektrische Leitfähigkeit in Luft 14,90 S·cm⁻¹ während sie in Wasserstoff bei 800 °C 32 S·cm⁻¹ beträgt [109].

Reines, einphasiges SFM weist bei 800 °C in reduzierender H₂-Atmosphäre eine elektrische Leitfähigkeit von nur 10 S·cm⁻¹ auf, was nach Wang et al. [110] die Notwendigkeit einer Optimierung der SFM-Brennstoffelektrode für die Wasserdampfelektrolyse verdeutlicht. Beispielsweise kann die katalytische Leistung der Brenngaselektrode durch den Einsatz von SFM mit ausgeschiedenen Nanopartikeln erheblich gesteigert werden.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von reinem SFM liegt in einem Temperaturbereich von 200–760 °C in Luft bei etwa $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [111].

Die Leistung von SFM-Brenngaselektroden wurde anhand von symmetrischen SFM/LSGM/SFM-Zellen bei einer Spannung von 1,3 V und einer absoluten Feuchtigkeit von 40 Vol.-% getestet [24]. Dabei wurden Stromdichten von -0,48 A·cm⁻² bei 800 °C und -0,59 A·cm⁻² bei 900 °C erreicht. Durch eine Erhöhung der AH von 20 Vol.-% auf 60 Vol.-% stieg die Stromdichte bei 900 °C von -0,38 A·cm⁻² auf -0,88 A·cm⁻². Der Polarisationswiderstand der SFM-Brenngaselektrode unter OCV-Bedingungen wurde bei 60 Vol.-% AH bestimmt und betrug bei 800 °C 0,83 Ω·cm². Bei einer Temperatur von 900 °C wurde ein Polarisationswiderstand von 0,26 Ω·cm² beobachtet.

Strontium-Eisen-Niobat - SFN

SFN (Sr₂FeNbO_{6-δ}) ist ein Doppel-Perowskit, der bei 850 °C in Luft eine geringe elektrische Leitfähigkeit von 0,05 S·cm⁻¹ zeigt [23, 112]. Diese Leitfähigkeit steigt jedoch auf 2,215 S·cm⁻¹ [23] (850 °C) und 2,39 S·cm⁻¹ [113] (900 °C), wenn die Atmosphäre auf reduzierende Bedingungen von 80 Vol.-% H₂O+H₂ und 5 Vol.-% H₂+Ar geändert wird. Die thermische Ausdehnung von reinem SFN wurde in Luft und in 5 Vol.-% H₂+Ar im Temperaturbereich von 30–1000 °C untersucht. Dabei wurden

durchschnittliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in Luft und $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in 5 Vol.-% $\text{H}_2 + \text{Ar}$ ermittelt [114].

Eine Verbundbrennstoffelektrode aus SFN-YSZ (80:20 Gew.-%) wurde hinsichtlich ihrer Leistung bei der Dampfelektrolyse mit einer standardmäßig verwendeten Ni-YSZ-Brennstoffelektrode verglichen [23]. Die Zelle bestand zudem aus einem YSZ-Elektrolyten und einer LSM-YSZ-Sauerstoffelektrode. Bei einer Betriebstemperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Spannung von ca. 1 V (OCV) in einer Atmosphäre aus 80 Vol.-% H_2O und 20 Vol.-% H_2 zeigte die SFN-YSZ-Brennstoffelektrode einen Gesamtwiderstand von nur $2,84 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Dies ist erheblich niedriger als der Widerstand der ebenfalls unter den gleichen Bedingungen getesteten Ni-YSZ-Brennstoffelektrode, der bei $21,42 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ lag.

Praseodym-dotiertes Barium-Eisen-Molybdat - PBFM

PBFM ($(\text{PrBa})_{0,95}(\text{Fe}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})_2\text{O}_{5+\delta}$) ist ein A-Platz geschichteter Doppel-Perowskit mit der allgemeinen Stöchiometrie $\text{LnBaM}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Lanthanide, M = Übergangsmetalle) [26]. In Luft weist PBFM bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ eine hohe elektrische Leitfähigkeit von $217 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf, wohingegen die Leitfähigkeit in einer reduzierenden Atmosphäre aus 5 Vol.-% $\text{H}_2 + \text{Ar}$ $59,2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ beträgt [91]. Des Weiteren wurde für einen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (RT) und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $11,96 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für PBFM gemessen. Eine Komposit-Brenngaselektrode aus PBFM-SDC (70:30 Gew.-%) wurde unter Wasserdampfelektrolysebedingungen untersucht [26]. Bei einer Spannung von 1,3 V in einer Atmosphäre aus 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ wurden für Temperaturen von $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und $850 \text{ }^\circ\text{C}$ Stromdichten von $-0,28 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $-0,47 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $-0,82 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht. Mit der Erhöhung der Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $850 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde gleichzeitig der Polarisationswiderstand von $3,34 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ auf $0,73 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ verringert.

Kurzzusammenfassung perowskitbasierte Brenngaselektroden

Bisher wurden Studien zu Vollzellen mit alternativen Brenngaselektroden, basierend auf beispielsweise LSCM, LSCFM, LST, STF, SFM, SFN und PBFM durchgeführt und veröffentlicht. Die innerhalb der Studien durchgeführten Materialcharakterisierungen zeigen, dass die Leitfähigkeiten von fast allen getesteten reinen Perowskiten in reduzierender (feuchter) Atmosphäre gering ist im Vergleich zu dem geforderten dreistelligen Bereich von einigen $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [70]. Der Wert der Leitfähigkeit der perowskitbasierten Brenngaselektroden unter SOEC Bedingungen kann beispielsweise durch Dotierung mit weiteren Elementen gesteigert werden. Oftmals wird zur Anpassung von bestimmten Elektrodeneigenschaften ein Kompositmaterial aus Perowskit und YSZ oder Perowskit und einem dotierten Ceriumoxid als Brenngaselektrode verwendet. Generell weisen die getesteten perowskitbasierten Brenngaselektroden im Vergleich zu Elektroden aus Ni-Cermet höhere Polarisationswiderstände auf. Die Leistung der jeweiligen alternativen Brenngaselektrode wird durch die Stöchiometrie des Materials und die Betriebsparameter wie Temperatur und Feuchtigkeit beeinflusst. Beispielsweise konnte für Brenngaselektroden auf Basis von LSCM und STF eine Zunahme von R_{Pol} mit zunehmendem H_2O -Anteil im Brenngas beobachtet werden [20]. Die Einschätzung des

Degradationsverhaltens der alternativen Brenngaselektroden ist bisher aufgrund der wenigen vorhandenen Studien nur schwer möglich, insbesondere fehlen hier Daten zu Langzeitversuchen über mehr als 5000 h unter SOEC-Betriebsbedingungen.

2.3.2 Sauerstoffelektroden-Material

Sauerstoffelektrodenmaterialien müssen für ihre Verwendung in SOECs bestimmte Kriterien erfüllen. Neben einer hohen katalytischen Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, sollte sie eine hohe chemische Stabilität unter oxidierender Atmosphäre aufweisen. Außerdem sollten das Elektrodenmaterial unter Herstellungs- und Betriebsbedingungen möglichst nicht/wenig mit dem Elektrolytmaterial wechselwirken. Die thermomechanischen Eigenschaften der OE sollten ähnlich denen des Elektrolyten sein, um Spannungen beim Aufheizen oder Abkühlen zu vermeiden. Eine ausreichende Porosität für ungehinderten Gasdurchfluss muss ebenfalls gewährleistet sein. [44]

Zu Beginn der Anwendung von SOCs wurden Sauerstoffelektroden aus dem Perowskit Lanthan-Strontium-Manganat (LSM, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) verwendet, da dieser eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Eine geringe ionische Leitfähigkeit und geringe katalytische Aktivität von LSM führte allerdings bald zur Forschung und zum Einsatz von anderen Perowskiten, Materialien mit gemischter ionischer-elektronischer Leitfähigkeit (MIEC). Derzeit verwendete Sauerstoffelektroden bestehen in der Regel aus den MIEC-Materialien Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit (LSCF, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) oder Lanthan-Strontium-Cobaltit (LSC, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$). Verglichen mit LSM zeichnen sich die Co-basierten Perowskite durch eine höhere strukturelle Stabilität und eine konstante Leistung unter Langzeit-SOEC-Betrieb aus. Allerdings weisen sie mit einem Wert von durchschnittlich $20,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in einem Temperaturbereich zwischen 30–1000 °C einen deutlich höheren TEC auf, als beispielsweise das standardmäßig verwendete Elektrolytmaterial (siehe 2.3.3) auf [115].

Alternative neue Sauerstoffelektrodenmaterialien wie Doppelperowskite (z.B. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$ (SFM) [109, 116] und $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (PBC) [117, 118]) sowie Ruddlesden-Popper-Phasen (z.B. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO) und $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO)) [119–122] zeigen in ersten Studien bereits vielversprechende Leistungen in Kurzzeittests von bis zu etwa 200 Stunden. Ihre Stabilität über längere Zeiträume unter industriellen Betriebsbedingungen in Stack-Systemen ist jedoch noch nicht untersucht worden. [44]

2.3.3 Elektrolyt-Material

In der Festoxid-Zelle trennt der Elektrolyt Brenngaselektrode und Sauerstoffelektrode voneinander und kommt somit mit den zugeführten Gasmischungen beider Seiten in Kontakt. Daher muss das Elektrolytmaterial sowohl unter reduzierenden als auch unter oxidierenden Bedingungen stabil sein. Eine weitere Voraussetzung ist die Gasdichtigkeit des Elektrolyten, um ein Vermischen der Reaktanden

beider Seiten zu verhindern. Zum erfolgreichen Ablauf der elektrochemischen Reaktionen sollte das Material bei Betriebstemperatur neben einer hohen Oxidionenleitfähigkeit ($> 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [123]) eine vernachlässigbare elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Die Leistung des Elektrolyten ist abhängig von der Betriebstemperatur, den Materialeigenschaften sowie der verwendeten Schichtdicke. Im Allgemeinen führen höhere Betriebstemperaturen zu einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit des Materials und fördert thermisch aktivierte elektrochemische Prozesse. [44, 124, 125]

Bei Verwendung von elektrolytgestützten Zellen wird die thermische Ausdehnung der gesamten Zelle von der thermischen Ausdehnung des Elektrolytmaterials bestimmt [124, 125].

Typischerweise wird in elektrolyt- und elektrodengestützten Zellen stabilisiertes Zirkoniumdioxid als Elektrolytmaterial verwendet. In ESCs werden bevorzugt mit Yttriumoxid teilweise stabilisiertes Zirkoniumdioxid (3YSZ) oder mit Scandiumoxid und Ceroxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid (ScCeSZ) als Elektrolyt eingesetzt, da sie im Vergleich mit 8YSZ eine höhere mechanische Stabilität aufweisen. In FESC wird wiederum hauptsächlich 8YSZ als Elektrolytmaterial verwendet. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von YSZ- und ScSZ-Elektrolyten beträgt ca. $10\text{-}11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zwischen $30\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [126]. Da die Betriebstemperaturen von MSCs typischerweise unter denen von elektrolyt- und elektrodengestützten Zellen liegen, besteht der Elektrolyt hier oft aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC), da dieses bei mittleren Temperaturen (um die $600 \text{ }^\circ\text{C}$) eine höhere Ionenleitfähigkeit als YSZ besitzt [127]. GDC weist lineare TECs zwischen $12\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf [126, 128].

Allerdings muss bei Verwendung eines GDC-Elektrolyten eine zusätzliche sehr dünne elektronenblockende YSZ-Schicht aufgetragen werden [129]. Die elektronenblockende YSZ-Schicht ist notwendig, da bei hohen Temperaturen in reduzierender Atmosphäre Ceriumoxid teilweise zu Ce^{3+} reduziert wird, wodurch das Material elektronenleitend wird [130, 131]. Das elektronisch leitende GDC führt zu einem Leckagestrom und verringert so die Effizienz bzw. die Leistung der Zelle deutlich.

Alternative Elektrolytmaterialien befinden sich aktuell erst in der Forschungs- und Entwicklungsphase. Beispielsweise werden Lanthanapatite aufgrund ihrer höheren Leitfähigkeit als YSZ und GDC bei mittleren Temperaturen als Elektrolytmaterialien untersucht [132, 133]. Ein Nachteil der Lanthanapatite ist allerdings die benötigte Herstellungstemperatur von $>1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [134]. Ein weiteres Material welches auf seine Verwendung als Elektrolytmaterial hin analysiert wird ist dotiertes Lanthangallat. Lanthangallate mit bestimmten Stöchiometrien, wie $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_3$ (LSGM), besitzen über einen weiten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks eine höhere Ionenleitfähigkeit als YSZ [135]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von LSGM liegt je nach Temperaturbereich zwischen $10,4\text{-}11,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [126, 128]. Unter reduzierender Atmosphäre konnte jedoch eine Verdampfung von Gallium bei LSGM beobachtet werden [136, 137].

2.3.4 Barrierschicht

Um Wechselwirkungen zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode an der jeweiligen Grenzfläche während der Herstellung und/oder des Betriebs zu vermeiden, kommen je nach Materialkombination Barrierschichten zum Einsatz. Die Barriere soll insbesondere die Ausbildung von nicht-ionenleitenden Sekundärphasen (beispielsweise SrZrO₃-Phasen) verhindern oder reduzieren. Aktuell wird in SOCs typischerweise GDC als Barrierschicht verwendet. [44] Barrierschichten kommen insbesondere zwischen MIEC-Elektroden (typischerweise als Sauerstoffelektrode verwendet) und YSZ-Elektrolyten zum Einsatz, beispielsweise bei den kommerziell erhältlichen Brenngaselektroden gestützten SOECs von Elcogen [54], ESCs von Kerafol [54, 138] und Sunfire [139, 140] oder metallgestützten Zellen von Ceres Power [141–143]. Im Fall der elektrolytgestützten Zellen wird zusätzlich auch eine Diffusionsbarriere zwischen Brenngaselektrode und Elektrolyt aufgebracht.

2.3.5 Weitere Stack-Komponenten

Kontaktierung/Kontaktschicht

Kontaktschichten sind entscheidend, um den Grenzflächen-Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Interkonnektor zu minimieren. Sie gewährleisten durch Ausgleichen von Oberflächenrauheiten sowie fertigungsbedingte Abweichungen eine gleichmäßige Kontaktierung. Zudem können sie auch als Cr-Fänger dienen. Die Kontaktschichten auf der Luftseite werden meistens während der Stack-Montage und Abdichtung in situ gesintert. Die OE-Kontaktschicht muss oxidationsbeständig und chemisch kompatibel gegenüber dem Sauerstoffelektrodenmaterial und den (chromoxidbildenden) Interkonnektoren sein. Die Materialauswahl erfolgt auf Basis des thermischen Ausdehnungsverhaltens, der Reaktivität und der Leitfähigkeit während der Betriebstemperaturen. Bewährte Kontaktschichtmaterialien für die Sauerstoffelektrode umfassen La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ (LSC(F)), La_{0,98}Ni_{0,6}Fe_{0,4}O₃ (LNF), La_{0,65}Sr_{0,3}MnO₃ (LSM) und La_{0,7}Sr_{0,3}FeO₃ (LSF). [144, 145] Auf der Brennstoffelektroden-Seite wird der Kontakt mit dem Interkonnektor durch eine metallurgische Verbindung aus der Kombination von Ni(O)-Kontaktpaste/Stromsammelpaste und einem Ni-Netz oder Ni-Schaum (ESCs) oder dem Ni-haltigen Support-Material und einem Ni-Netz/Ni-Schaum (FESCs) gewährleistet. [44]

Interkonnektoren

Durch Interkonnektoren werden in einem Stack die Brenngaselektrode der einen Zelle mit der Sauerstoffelektrode der nächsten Zelle elektrisch verbunden, siehe Abbildung 2-7. Interkonnektoren verhindern somit eine Vermischung des Brenngases der einen Zelle mit der Luftzufuhr an der Sauerstoffelektrode der benachbarten Zelle.

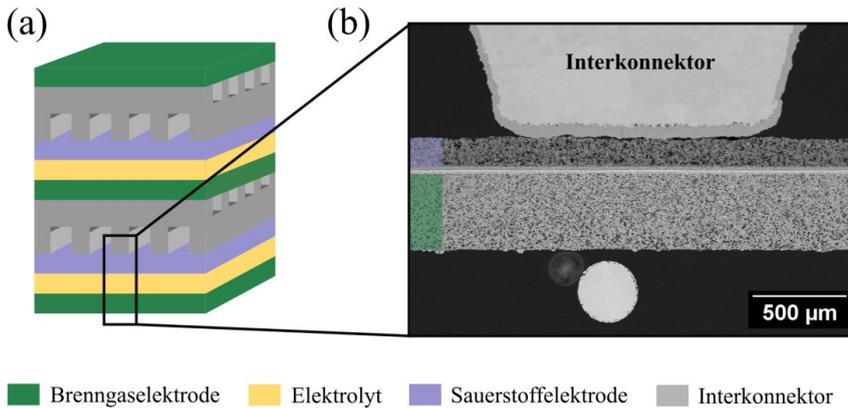


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines Zell-Stacks (a), sowie eine REM-Übersichtsaufnahme eines Standard-Stacks von Elcogen (b) bestehend aus Interkonnektor, Sauerstoffelektrode, Barrierschicht, Elektrolyt, Brenngaselektrode und Supportschicht; REM-Aufnahme von Christian Dellen (IMD-2).

Eigenschaften wie Gasdichtigkeit, eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($ASR < 0,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$) und eine gute chemische Stabilität in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären sind entscheidend für die Auswahl des Interkonnektormaterials [146, 147]. Außerdem sollte der TEC an die thermische Ausdehnung der weiteren Komponenten (Elektrolyt, Elektrode) angepasst sein ($\sim 10\text{--}13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), um thermische Spannungen zu reduzieren.

Keramische Interkonnektoren wie LaCrO_3 weisen bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit von ca. $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ sowie mechanische Stabilität und einen durchschnittlichen TEC von $9,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ auf [146]. Da bei niedrigeren Betriebstemperaturen ($600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$) jedoch metallische Interkonnektoren bevorzugt werden hat die Verwendung von keramischen Interkonnektoren im Verlauf der letzten Jahre stark abgenommen. Metallische Interkonnektoren bieten eine gute mechanische Stabilität, sind leicht zu verarbeiten und kostengünstig [148]. Derzeit werden Cr-Legierungen und ferritische rostfreie Stähle (FSS) wegen ihrer guten mechanischen Festigkeit und passenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TECs) verwendet [144, 145].

Interkonnektoren aus Cr- und/oder Cr-Fe-Legierungen bilden während des Betriebs elektrisch leitfähige Oxidschichten (Cr_2O_3). Fe-Cr-Legierungen wie Crofer22APU und SUS 430 sind im Vergleich zu reinen Cr-Legierungen duktiler. Cr-Legierungen hingegen bilden reine Cr_2O_3 -Schichten wohingegen Fe-Cr-Legierungen Oxid-Doppelschichten entwickeln. Obwohl eine Oxid-Doppelschicht diesen Effekt verringern kann, werden in beiden Fällen Cr-Rückhalteschichten benötigt, um eine Cr-Vergiftung der Sauerstoffelektrode zu vermeiden [149–152]. Schutzbeschichtungen wie $\text{Mn}_1\text{Co}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ (MCF) können diesen Effekt neutralisieren [153–155]. Andere Spinellbeschichtungen (Mn-Co, Mn-Cu, Ce-Co) oder Perowskite zeigen ähnliche Ergebnisse [156, 157].

Dichtungen

Es gibt zwei verschiedene Arten von Dichtungen die für den Stack-Aufbau verwendet werden, Druckdichtungen und Dichtungen aus Glas und Glaskeramik. Dichtungen in Stack-Systemen werden an den Rändern jeder Zelle, an den Rändern aller Stack-Schichten und an der Gasversorgung angebracht. Daraus resultiert eine Abtrennung beider Gasatmosphären und eine elektrische Isolierung der einzelnen Stack-Schichten. Eine gasdichte Abdichtung mit hoher Kriechbeständigkeit ist für den erfolgreichen Betrieb eines SOC-Stacks unerlässlich. Druckdichtungen erfordern eine externe Druckbelastung und einen Rahmen für eine gleichmäßige Lastverteilung während des SOC-Betriebs. Die üblicherweise verwendeten Druckdichtungen basieren auf Glimmer und bestehen aus SiO_4 -Platten und Metalldichtungen (z. B. Au), die sich bei hohen Temperaturen unter Belastung leicht verformen können [158]. Die Anwendung von Dichtstoffen aus Glas und Glaskeramik in SOC's erfolgt aufgrund ihrer guten elektrischen Isolierung, ihrer chemischen Stabilität in reduzierenden und oxidierenden Atmosphären sowie ihres geeigneten Wärmeausdehnungsverhaltens. In der Regel werden Dichtungsmaterialien aus Glas/Glaskeramik als Paste auf die Bauteile aufgetragen und während des Aufheizens des Stapels entbindert, geschmolzen und kristallisiert. Typischerweise verwendete Glas- /Glaskeramik-Dichtungen bestehen aus Erdalkalimetalloxiden, die Silikat- oder Borosilikatgläser enthalten, beispielsweise $\text{BaO-SiO}_2\text{-CaO}$ [159, 160]. [44]

2.4 Zellherstellung

Zur Herstellung von SOC's, beziehungsweise ihrer einzelnen Komponenten, können verschiedene Verfahren verwendet werden. Die genutzten Prozesse sind beispielsweise abhängig vom jeweiligen Zelldesign oder der tragenden Struktur (Substrat). Das Substrat der Zelle wird typischerweise durch Foliengießen (planares Zelldesign) oder durch Extrusion gefertigt.

Die weiteren Schichten bei elektrolyt-gestützten sowie elektroden-gestützten Zellen werden in der Industrie oft durch sequentiellen Siebdruck (planare Zellen) oder durch Sprühtechniken (komplexere Zellgeometrien), wie Nasspulverspritzen, auf das Substrat aufgebracht. Diese Verfahren können allerdings nicht zur Herstellung von metall-gestützten Zellen gewählt werden. Der Grund hierfür ist die nach dem Aufbringen der keramischen Schicht mittels Siebdrucks oder Sprühtechnik benötigte abschließende Sinterung. Die Wärmebehandlung bei vergleichsweise hohen Temperaturen und unter oxidierenden Bedingungen würde zu einer Oxidation des Metallsubstrates führen. Dabei können je nach Sinterparametern nicht nur Chromoxidschichten, sondern auch Eisen-Oxidschichten entstehen. Außerdem kann es zu Interdiffusionserscheinungen zwischen Stahl und dem typischerweise in der Brenngaselektrode verwendeten Nickel kommen. Daraus würde eine Verringerung der katalytischen Aktivität von Nickel und eine Austenitisierung des (ferritischen) Stahls resultieren. Die Verwendung von thermischen Spritzverfahren oder Dünnschichtverfahren wie Sputtern zum Applizieren der weiteren Komponenten auf das Substrat bei metallgestützten Zellen ist eine Lösung des Problems, da hier kein abschließender Sinterschritt mehr notwendig ist. [161, 162]

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Festoxidelektrolysezellen auf Basis von bereits gefertigten Substraten mittels Siebdrucks und anschließender Sinterung hergestellt. Aufgrund dessen werden im folgenden Abschnitt die Grundlagen des Siebdruckverfahrens und der anschließenden Sinterung der Keramiken näher erläutert.

Siebdruck

Der Siebdruck ist ein Verfahren, bei welchem eine Paste durch ein feinmaschiges Sieb direkt auf ein Substrat übertragen wird. Eine schematische Skizze des Druckprozesses ist in Abbildung 2-8 dargestellt. Die Siebdruckpaste wird durch die Bewegung der (Elastomer-)Rakel über das Sieb transportiert und durch die Öffnungen im Sieb auf das Substrat gedruckt. In dieser Arbeit wird der oft verwendete Ansatz des kontaktlosen Siebdrucks genutzt. Hierbei wird zuerst durch ein erstes Rakeln das Sieb, beziehungsweise die Sieböffnungen mit Paste gefüllt. Anschließend fährt ein zweites Rakel über das Sieb und drückt die Paste auf das Substrat. Bei Druckentlastung des Siebs durch das Verfahren der Rakel bilden sich aufgrund von Kohäsions- und Adhäsionsvorgängen sogenannten Trennungsbrücken zwischen Sieb und aufgetragener Paste. Der Siebdruckprozess endet erst mit der vollständigen Trennung des Siebs von der Siebdruckpaste, beziehungsweise dem Auseinanderbrechen dieser Trennungsbrücken. Der Trennungsvorgang zwischen Sieb und Paste wird von den Eigenschaften des verwendeten Siebs sowie dem Abstand zwischen unbelastetem Sieb und dem Substrat, Absprung(distanz) genannt, beeinflusst. Obwohl der Siebdruck in verschiedenen Bereich schon seit langer Zeit genutzt wird, sind die genauen zugrunde liegenden wissenschaftlichen Prinzipien noch nicht vollständig verstanden. Viele Variablen können den Siebdruckprozess und dadurch die Qualität der resultierenden Schicht beeinflussen. Zu diesen Variablen gehören beispielsweise die Siebeigenschaften (u.a. Maschenmaterial, Maschenweite, offene Siebfläche und Drahtvorspannung), die Eigenschaften des Substrates und die Siebdruckereinstellungen (u.a. Rakeldruck, Druckgeschwindigkeit, Absprung). Einen sehr großen Einfluss auf das Druckergebnis haben die Zusammensetzung sowie die rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste. [163–166]

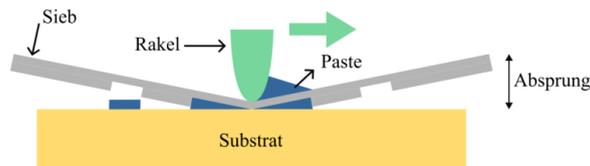


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens, angelehnt an [165].

Die siebgedruckte keramische Schicht wird abschließend gesintert. Die Sinterung der Schichten kann dabei entweder für jede Schicht einzeln, oder für mehrere Schichten zusammen, Ko-Sinterung genannt, erfolgen.

Sintern von Keramiken

Das Sintern von keramischen Werkstoffen wird nach [167] als „diejenigen Prozesse, die durch eine Temperaturbehandlung eine Verfestigung bzw. Verdichtung des aus kompaktierten Pulverteilchen bestehenden Grünkörpers zum mehr oder minder dichten Erzeugnis herbeiführen“ definiert. Die treibende Kraft des Sintervorgangs ist das Streben des Materialsystems nach dem Zustand der geringsten freien Enthalpie. Im Fall des Festphasensinterns wird die Verringerung der freien Enthalpie durch ein Abflachen der Berührungspunkte von zwei Körnern (Halswachstum) und durch die Annäherung der Zentren von zwei Körnern (Schwindung) angestrebt. Dies kann durch Materialdiffusionsprozesse erreicht werden. Während der Sinterung stattfindende Prozesse sind Volumen-, Oberflächen- und Korngrenzdifffusion sowie plastisches Fließen. In Abbildung 2-9 sind diese Prozesse schematisch dargestellt. Prozesse, welche Stoffe aus dem Inneren der Körner in Poren transportieren, wie die von Korngrenzen ausgehende Volumendiffusion (VD_{KG}) und die Grenzflächendiffusion an Korngrenzen (GD) oder plastisches Fließen (PF), führen zu einer Verdichtung und damit einer Schwindung des Körpers. Oberflächendiffusion (OD) oder von der Oberfläche ausgehende Volumendiffusion (VD_{OF}) wiederum führen zu einer Vergrößerung des Gefüges, da hier lediglich eine Umlagerung von Material stattfindet, welche nicht zu einer Poreneliminierung führt. Um einen möglichst dichten Probekörper zu erreichen, ist die Dominanz der verdichtenden Diffusionsprozesse (VD_{KG} , GD) notwendig, da die Vergrößerungsprozesse den Antrieb zur Verdichtung verringern. Zusätzlich zu den oben genannten Prozessen kann auch eine Verdampfungs-Kondensations-Reaktion (VK) auftreten. Diese wird zu den Vergrößerungsprozessen gezählt. Der Sintervorgang kann von den verwendeten Prozess- und Pulverparametern wie Sinter Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung oder Partikelgröße beeinflusst werden. [167–169]

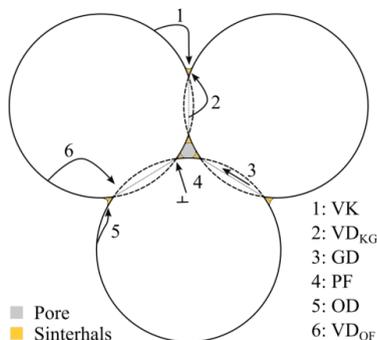


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Prinzips der Festkörpersinterung mit den stattfindenden Sintermechanismen VK= Verdampfungs-Kondensations-Reaktion, VD_{KG} = von Korngrenzen ausgehende Volumendiffusion, GD = Grenzflächendiffusion, PF = plastisches Fließen, OD = Oberflächendiffusion und VD_{OF} = von Oberflächen ausgehende Volumendiffusion, angelehnt an [168].

3 Degradation von SOCs im Elektrolyse-Modus

Für die erfolgreiche kommerzielle Nutzung der SOEC-Technologie müssen die Kosten und die Langlebigkeit des Systems verbessert werden. Eine Spannungsdegradationsrate von 0,5 % pro 1000 h bis 2030 ist das gesetzte Ziel der strategischen Forschungs- und Innovationsagenda 2021-2027 des „Clean Hydrogen Partnership“ [170].

Derzeit weisen die aus der SOFC stammenden, typischerweise für SOECs verwendeten Materialien aufgrund unterschiedlicher Betriebsbedingungen wie verschiedenen Reaktionsmechanismen, Atmosphären/Sauerstoffpartialdrücken, Verunreinigungen im Gasstrom und angelegten Spannungen starke mikrostrukturelle Degradationserscheinungen auf [171, 172]. Insbesondere werden während des Elektrolysebetriebs Degradationsphänomene bei der Brennstoffelektrode, Sauerstoffelektrode, den Interkonnektoren und Dichtungen beobachtet.

In diesem Kapitel werden die während der Wasserdampfelektrolyse auftretenden Degradationsphänomene in Brennstoffelektroden, Sauerstoffelektroden, Interkonnektoren und Dichtungen beschrieben.

Ein wesentlicher Teil dieses Kapitels basiert inhaltlich, ähnlich zu Kapitel 2, auf den entsprechenden Textabschnitten der bereits veröffentlichten Publikation [44].

Sofern in diesem Kapitel nicht anders angegeben, wird die Sauerstoffelektrode mit Luft betrieben.

3.1 Degradation der Brenngaselektrode

Ein wesentlicher Teil dieses Unterkapitels basiert inhaltlich auf den entsprechenden Textabschnitten der Publikation [44].

Das Degradationsverhalten von Brenngaselektroden in Festoxid-Elektrolysezellen (SOECs) wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst, darunter die Mikrostruktur der Elektrode sowie Betriebsparameter wie Stromdichte, Polarisation/Überspannung, Gasfeuchtigkeit, Temperatur und das lokale Redoxpotenzial der jeweiligen Gaszusammensetzung [12, 53, 173–175].

Partikelwachstum, Partikelagglomeration und Kationeninterdiffusion zwischen Elektrode und Elektrolyt können bereits während des Sinterschritts bei der Zellherstellung und abhängig von der angewendeten Temperatur auftreten. [176]

Die genannten Prozesse beeinflussen die anfängliche Mikrostruktur der Elektrode und somit ihre Leistung. Des Weiteren kann eine Segregation von Verunreinigungen an der Dreiphasengrenze (TPB) der Elektrode beobachtet werden [173]. Verunreinigungen können durch Rohmaterialien, Gasströme oder verdampfende Spezies aus den Interkonnektoren und Dichtungen in das System gelangen.

Studien haben gezeigt, dass die Degradationsraten im SOEC-Betrieb, insbesondere bei höheren Stromdichten, höher sind als die Degradation der gleichen Zellen im Brennstoffzellenbetrieb, wenn ein typisches Ni-Cermet als Brenngaselektrode verwendet wird [177]. Dies lässt sich durch die veränderte

Polarisation erklären, welche zu Modifikationen in der Mikrostruktur der Grenzfläche, der Länge der aktiven Bereiche sowie der lokalen Zusammensetzung führt.

Das Degradationsverhalten alternativer Brennstoffelektroden in SOECs ist in der Literatur bislang nur wenig charakterisiert worden. Auch fehlen Ergebnisse zum Verhalten der Materialien in Langzeitversuchen. Infolgedessen sind Vergleiche mit Standard-Ni-Cermet-Materialien nur begrenzt möglich.

Im folgenden Abschnitt werden die Degradationsmechanismen von Ni-Cermeten während der Wasserdampfelektrolyse und Ergebnisse aus Degradationsstudien mit Ni-Cermet Brenngaselektroden vorgestellt sowie ein kurzer Überblick über vorhandene Degradationsstudien von alternativen perowskitbasierten SOEC-Brenngaselektroden gegeben.

Ni-Cermet

Es lassen sich zwei vorherrschende Degradationsmechanismen für Ni-YSZ-Elektroden während der Elektrolyse identifizieren, die zu mikrostrukturellen Veränderungen führen: Eine Vergrößerung/Agglomeration der Ni-Partikel und die Migration von Nickelpartikeln [12, 53, 175, 178]. Da Nickel in der Brenngaselektrode als Katalysator und Elektronenleiter dient, aber gleichzeitig eine hohe Beweglichkeit zwischen 650-950 °C aufweist, haben Veränderungen in der lokalen Ni-Konzentration oder die Verlagerung von Nickelpartikeln innerhalb der Elektrode einen starken Einfluss auf die Elektrodenleistung [173].

Der Prozess der Vergrößerung oder Agglomeration von Ni-Partikeln ist unabhängig vom gewählten Betriebsmodus sowie der Polarisation in Festoxidbrennstoffzellen (SOFCs) [12, 175]. Die Partikelagglomeration wird einem Ostwald-Reifungsprozess bei hoher Gasfeuchtigkeit zugeschrieben [53]. In Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass das Partikelwachstum auch durch Partikelmigration und anschließender Verschmelzung mit anderen Ni-Clustern (engl. Particle migration and coalescence – PMC) bedingt sein kann [173]. Sofern keine weiteren Triebkräfte vorhanden sind, zielen diese Prozesse auf eine Minimierung der freien Oberflächenenergie ab, wobei das Wachstum von größeren Partikeln zulasten der kleineren Partikeln erfolgt. Der Massentransport kann hierbei entweder durch Oberflächendiffusion ($T < 800 \text{ °C}$) oder über die Gasphase ($T \geq 800 \text{ °C}$) in Form von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ erfolgen [173]. Der Migrationsmechanismus von Ni kann komplexer sein, wenn Gradienten wie Partialdruckgradienten oder elektrochemische Gradienten vorhanden sind; das Ergebnis wird jedoch dasselbe sein. Infolge des Partikelwachstums geht der Kontakt zwischen den Ni-Partikeln verloren. Folglich wird das perkolierende Netzwerk von Nickelpartikeln reduziert, was zu einer verringerten Leitfähigkeit führt, wenn die Perkolationschwelle erreicht wird. Darüber hinaus führt die Zunahme der Partikelgröße und die damit einhergehende Abnahme der Partikelzahl zu einer Reduktion der Dreiphasengrenzlänge und der Porosität an der Elektroden-/Elektrolyt-Grenzfläche [53, 70, 173].

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass Nickelmigration lediglich bei Stromdichten von über 0,5–1 A·cm² stattfindet [173]. Sie erfolgt unabhängig vom Ni-Wachstum sowie dem Verlust des

Kontakts zwischen den Ni-Partikeln. Die Nickelmigration kann die Leistung der Elektrode erheblich beeinträchtigen, indem sie eine Veränderung der Verteilung und Konnektivität der Nickelpartikel innerhalb der Struktur bewirkt. Die genauen Mechanismen, welche der Migration von Ni während des SOC-Betriebs zugrunde liegen, sind noch nicht vollständig geklärt. Im vorliegenden Abschnitt erfolgt ein Überblick über verschiedene Theorien zu den treibenden Kräften für die Ni-Migration.

Verschiedene Literaturquellen stimmen darin überein, dass die lokal vorherrschende Polarisation oder die lokale Überspannung/Überpotential eine entscheidende Rolle bei der Migration von Nickelpartikeln in Festoxid-Elektrolysezellen (SOECs) spielt. Es wurden verschiedene Hypothesen darüber aufgestellt, die die Ablösung der Partikel vom Verbundmaterial und deren anschließende Migration beschreiben.

Studien haben gezeigt, dass abhängig von den SOEC-Betriebsparametern Ni-Migration in entgegengesetzte Richtungen stattfinden kann. Für SOECs die bei 850 °C und darunter betrieben werden erfolgte Nickelmigration entgegen des pH_2O -Gradienten beziehungsweise entgegen des elektrochemischen Gradienten. Bei einer Temperatur von 950 °C konnte hingegen die Migration von Nickel entlang des elektrochemischen Gradienten beobachtet werden. Mogensen et al. [173] beschreiben die treibende Kraft für die Nickelmigration als elektrisches Potential. Die Migration findet je nach Temperatur auf unterschiedliche Weise statt. Unterhalb einer Temperatur von 800 °C erfolgt die Migration durch Oberflächendiffusion als NiOH. Ab 800 °C erfolgt die Migration über die Gasphase als $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Die Autoren merken an, dass die Migration eventuell auch durch ähnliche Verbindungen erfolgen kann, solange Ni in einem positiven Oxidationszustand vorliegt. Eine starke Überspannung kann zur Trennung von Ni und YSZ führen, was einen Verlust des Kontakts zwischen Ni-Ni-Partikeln (Ni-Wachstum) und zwischen Ni und YSZ zur Folge hat, wodurch die elektrochemische Aktivität und die Polarisation der Nickelpartikel verloren gehen. Dieser Prozess führt zu einer Rückkehr des Potentials der isolierten Ni-Partikel auf das positivere Potential der lokalen Leerlaufspannung, was zu einem Anstieg des lokalen pH_2O und ein lokales pH_2O -Minimums um die polarisierten Ni-Partikel an der aktiven Dreiphasengrenze erzeugt. Die NiOH-Aktivität folgt der lokalen Überspannung der Ni-Partikel und führt zur Ausfällung von Nickel auf den polarisierten Ni-Partikeln an der TPB. Nickel migriert also entlang des elektrochemischen Gefälles, bzw. von relativ positiven lokalen Potentialen zu relativ negativen Potentialen. [173] Trini et al. [175] stellen die Hypothese auf, dass der Kontaktwinkel, der sich bei unterschiedlichen Polarisationen ändert, die treibende Kraft für die Freisetzung von Ni-Partikeln aus dem Verbundwerkstoff ist. Nach ihrer Hypothese führt die stark polarisierte Zone in der Nähe des Elektrolyten zu einem hohen Kontaktwinkel zwischen Ni und YSZ, was eine Entnetzung des Materials verursacht. Die Nickelpartikel bewegen sich dann von der Zone mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck (pO_2) an der Elektrolyt/Elektroden-Grenzfläche zu Bereichen mit höherem pO_2 in den äußeren und weniger stark polarisierten Bereichen der Elektrode. In diesen Bereichen führt die geringere Polarisation zu einem niedrigeren Kontaktwinkel zwischen Ni und YSZ, was zu einer besseren Benetzung des Materials zwischen ihnen führt. [175] Das Auftreten von Ni-Migration und Ni-Vergrößerung innerhalb der Ni-YSZ Brenngaselektrode während des Elektrolysebetriebs wurde bereits in mehreren Studien

beobachtet und veröffentlicht. Abbildung 3-1 zeigt die REM-Aufnahmen von Zellen nach SOFC (Abbildung 3-1 b) & e)) und nach SOEC (Abbildung 3-1 c) & f)) Betrieb im Vergleich zu nicht getesteten Referenzzellen (Abbildung 3-1 a) & d)). Es ist deutlich zu erkennen, dass in beiden Betriebsmodi eine Vergrößerung der Nickelpartikel nach einer Versuchsdauer von 1000 h stattfindet. Außerdem lässt sich feststellen, dass der Porenanteil an der Grenzfläche zwischen Brenngaselektrode und Elektrolyt der getesteten Zellen im Vergleich mit der Referenzzelle ansteigt. Die Zunahme der Porosität ist hierbei für die im Elektrolysemodus betriebene Zelle vergleichsweise stärker. Der wachsende Porenanteil an der Elektrolyt/Brenngaselektroden-Grenzfläche wird auf einen verringerten Anteil von Nickel innerhalb dieses Bereichs zurückgeführt. Anhand der Abbildung 3-1 d) - f) kann weiterhin festgestellt werden, dass auch der Anteil an perkolierendem Nickel (weiße Phase) in diesem Bereich der im SOEC-Betrieb getesteten Zelle im Vergleich zur Referenzprobe deutlich abnimmt.

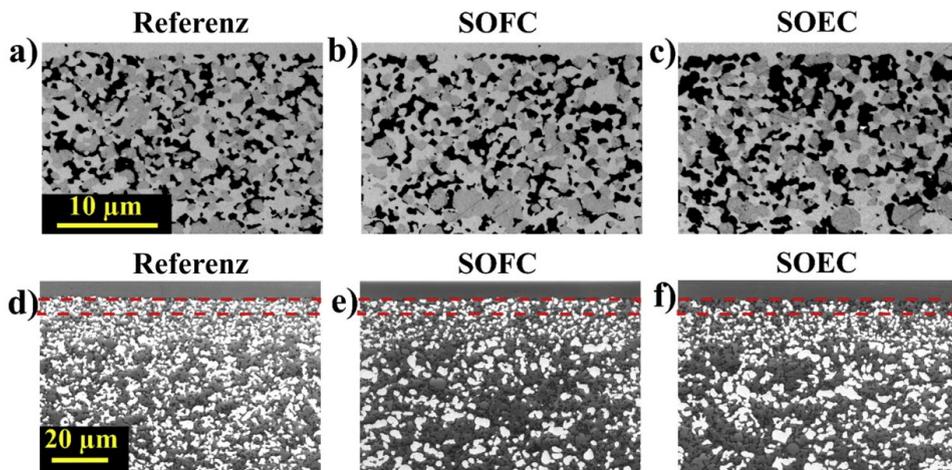


Abbildung 3-1: REM-Aufnahmen von drei Zellen; Referenz a) und d), SOFC b) und e), und SOEC c) und f). Auf den ESB-Bildern mit niedriger Spannung a) - c) ist die Porosität schwarz, YSZ hellgrau und Ni dunkelgrau. In den mit dem Inlens Detektor aufgenommen Bildern bei niedriger Spannung d) - f) ist die Porosität schwarz, YSZ und nicht perkolierendes Ni grau und das perkolierende Ni weiß. Die gestrichelten Linien (rot) in d) - f) markieren den Bereich, in dem die Abnahme des perkolierenden Ni deutlicher sichtbar ist; Nachdruck und Übersetzung von [175], Copyright (2020), mit Genehmigung von Elsevier.

Nach dem Zelltest unter SOFC-Bedingungen kann zwar ebenfalls eine Verringerung des perkolierenden Ni-Netzwerks beobachtet werden, allerdings ist diese im Vergleich zur SOEC-Probe weniger ausgeprägt.

Wie sich die Degradation von Ni-Cermet Brenngaselektroden auf die Leistung von SOECs unter H₂O-Elektrolysebedingungen auswirkt, wird im folgenden Abschnitt kurz dargestellt.

Eine Zelle (FESC) der Konfiguration Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF wurde bei einer Temperatur von ca. 780 °C mit einer Stromdichte von -1,0 A·cm⁻² bei 80 Vol.-% AH für 9000 h im H₂O-Elektrolysebetrieb getestet [179]. Es wurde eine mittlere Spannungsdegradation von 3,8 % pro 1000 h (= kh⁻¹) gemessen. Darüber hinaus konnten mikrostrukturelle Veränderungen in Form eines geschwächten Kontakts

zwischen dem Elektrolyten und der Brenngaselektrode sowie unterschiedliche Oberflächenrauheiten der Ni-Partikel festgestellt werden. Eine Segregation von Verunreinigungen konnte nicht beobachtet werden. Ein SOEC-Stack, bestehend aus brenngaselektroden-gestützten Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF-Zellen, wurde galvanostatisch ($-0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) in 50 % befeuchtetem Wasserstoff für 2300 h bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ getestet, gefolgt von 1800 h bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [180]. Während der ersten 2300 Betriebsstunden bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden Spannungs- und ASR-Degradationsraten von $0,7 \text{ } \%$ kh^{-1} und $10,1 \text{ } \%$ kh^{-1} beobachtet. In einer anderen Studie wurde ein SOEC Stack mit der oben genannten Zellkonfiguration und unter den gleichen Bedingungen ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) für etwa 20.000 h untersucht [177]. Nach 18.000 h Elektrolysebetrieb wurde eine durchschnittliche Spannungsdegradationsrate von $0,6 \text{ } \%$ kh^{-1} erreicht. Die gleiche Zellkonfiguration wurde für 9300 h bei einer höheren Stromdichte von $-1,0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ galvanostatisch getestet [181]. Dies führte zu einer Gesamtspannungsdegradationsrate von $3,8 \text{ } \%$ kh^{-1} . Eine brenngaselektroden-gestützte Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC+GDC-Zelle die galvanostatisch ($-1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in 50 % $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ im Elektrolysemodus betrieben wurde zeigte über eine Versuchsdauer von 1000 h eine Spannungsdegradation von $8,3 \text{ } \%$ kh^{-1} [175]. Hier konnten in der anschließenden Post-Test-Analyse Ni-Migration sowie Ni-Vergrößerung (Abbildung 3-1) beobachtet werden. Hauch et al. haben die Degradation einer FESC aus Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC+GDC mit optimierter Mikrostruktur bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Strom von $-1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ in 90 % $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ untersucht und eine Spannungsdegradationsrate von $0,3\text{-}0,4 \text{ } \%$ kh^{-1} festgestellt [182]. Unter einer optimierten Mikrostruktur verstehen die Autoren eine Ni-YSZ Brenngaselektrode, die so dicht wie möglich ist, bei gleichzeitig so geringer PSD wie möglich. Zusätzlich sollten die Partikelgrößenverteilungen der beiden Phasen angepasst und die Phasen gleichmäßig verteilt sein. Die Untersuchung einer symmetrischen metallgestützten Elektrolysezelle mit einem Substrat aus ferritischem Edelstahl, einem ScSZ Elektrolyten und Elektroden bestehend einem porösen ScSZ-Gerüst mit infiltrierten Nanokatalysatoren ergab bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in 50 % befeuchtetem Wasserstoff und einem angelegten Strom von $-1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ eine Spannungsdegradationsrate von $> 2,3 \text{ } \%$ kh^{-1} [183].

Perowskitbasierte Brenngaselektroden

Nur sehr wenige Studien untersuchen die Degradationsmechanismen von Perowskitbrenngaselektroden in SOECs während der H_2O -Elektrolyse. Meist werden lediglich Stabilitätstests in verschiedenen Atmosphären vorgestellt. Aus den wenigen vorhandenen Ergebnissen lässt sich schließen, dass während der Elektrolyse mikrostrukturelle Änderungen der perowskitbasierten Brenngaselektroden sowie chemische Reaktionen auftreten können. Die stattfindenden Prozesse sind dabei abhängig von der Kombination aus Elektrodenmaterial und den weiteren Zellkomponenten. Xing et al. [20] untersuchten eine Zelle der Konfiguration LSCM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ im H_2O -Elektrolysebetrieb. Das Verhältnis von LSCM zu YSZ und LSM zu YSZ betrug jeweils 50:50 Gew.-%. Es wurde die Degradation der LSCM-YSZ-Brennstoffelektrode im Elektrolysebetrieb bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung von 45 Vol.-% AH in H_2 und $-0,33 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ analysiert. Nach 103 h konnte eine Vergrößerung der LSCM-YSZ/YSZ-

Grenzfläche sowie ein (kleiner) Riss zwischen der Brenngaselektrode und dem YSZ-Elektrolyten beobachtet werden. Der Riss kann nach Xing et al. [20] auf einen zunehmenden Sauerstoffverlust im LSCM-Gitter zurückgeführt werden. Dieser führt zu einer Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten, woraus mechanische Spannungen an der Grenzfläche resultieren, die wiederum den Riss verursachen. Im Rahmen einer anderen Studie wurden symmetrische SFM/LSGM/SFM-Zellen bei 850 °C und 60 Vol.-% AH potentiostatisch mit 1,2 V untersucht [24]. Während eines Betriebs von ca. 100 h wurde innerhalb der ersten 20 Stunden ein Abfall der Stromdichte von ca. $-0,75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf etwa $-0,6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ beobachtet. Laut den Autoren kann dieser Stromabfall auf die zu Beginn des Experiments stattfindende Konditionierung der Zelle zurückgeführt werden. Ein Stabilitätstest einer $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_{3+\delta}$ Brenngaselektrode in einer SOEC im H_2O -Elektrolysebetrieb wurde ebenfalls durchgeführt [101]. Die Zellkonfiguration von LST-GDC/8YSZ/LSM-GDC wies eine stabile Stromdichte von ca. $0,09 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ für einen Testzeitraum von 20 h auf. Das Mischungsverhältnis von Perowskit und GDC für beide Elektroden betrug 50:50 Gew.-%. Die Elektrolyse wurde bei 700 °C und einer angelegten Spannung von 2 V in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$ durchgeführt.

3.2 Degradation der Sauerstoffelektrode

Auch dieses Unterkapitel ist größtenteils aus den entsprechenden Textabschnitten der Publikation [44] entnommen.

Mehrere Studien haben gezeigt, dass das Degradationsverhalten von Sauerstoffelektroden mikrostrukturelle Veränderungen, Grenzflächenreaktionen, Mikroporenbildung, Delamination und Elementsegregation/Diffusion umfasst. Die Segregation von Elektrodenkomponenten an der Oberfläche wird von Faktoren wie Gitterstruktur, Betriebstemperatur, Ionenmobilität, Polarisation und Zusammensetzung beeinflusst. Diese Segregation kann die Oberflächenfunktionalität verschlechtern [184], aber durch die Wahl eines geeigneten A-Platz Kations minimiert werden [185]. Perowskite, bestehend aus großen A-Platz Kationen (Seltene Erden/Erdalkalimetalle) und kleineren B-Platz Kationen (Übergangsmetalle), erfahren eine Segregation der A-Platz Kationen an die Oberfläche, wodurch isolierende AO-Inseln oder RP-Schichten entstehen [186], die den Kontakt der B-Platz Kationen mit Reaktanten blockieren und den Sauerstoff- und Ladungstransfer behindern [187].

Mikrostrukturelle Veränderungen können auch zu Delamination führen [188, 189]. Im Fall der LSM Sauerstoffelektrode ist dies mit der Zersetzung von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LSM)-Partikeln und der Bildung von Nanopartikeln an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt verbunden [190]. Aufgrund der Sauerstoffionenmigration vom YSZ-Elektrolyten in das LSM und der Oxidation von Mn-Ionen kann es zur Ausbildung von Mn-Kationen Leerstellen kommen, was wiederum zu einer Schrumpfung des LSM-Gitters und zur Erzeugung von lokalen Zugspannungen führt. Aus den lokalen Spannungen resultiert die Ausbildung von LFSM Nanopartikeln, welche zur Delamination der Elektrode vom Elektrolyten führen kann. [190] Insbesondere bei hoher Last (beispielsweise $-1,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) konnten bei

einer Temperatur von 750 °C Degradationsmechanismen wie Delamination, das Auftreten von intergranularen Brüchen entlang der YSZ Korngrenzen oder eine Deaktivierung der Elektrode beobachtet werden [191]. Als Grund für diese Degradationserscheinungen wird die Kationenmigration genannt. Beispielsweise kommt es bei einer LSM-YSZ Sauerstoffelektrode zur Segregation von La-, Mn- und Sr- entlang der Korngrenzen, was zur Ausbildung von Sauerstoffgasblasen und schlussendlich zu Delamination führt. Durch die Migration von Strontium und Mangan aus der LSM-Elektrode führt zu einer Deaktivierung. Die Migration ist abhängig von der jeweiligen Stöchiometrie, ein höherer Sr-Gehalt kommt es zu einem Sr-Verlust in der Elektrode und der Bildung von elektrisch isolierenden SrZrO_3 -Phasen. Der Mangel an A-Plätzen im Perowskiten führt wiederum zu einer Mn-Diffusion in Richtung des Elektrolyten. Zudem bilden sich La_2O_3 - und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phasen an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode, welche die Leistung der LSM-Elektrode ebenfalls beeinträchtigen [192–194].

Auch bei der Verwendung einer LSCF Elektrode kommt es aufgrund der hohen chemischen Reaktivität mit YSZ zur Bildung von Sekundärphasen wie SrZrO_3 und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [195]. Wobei die Ausbildung einer SrZrO_3 Phase bereits nach dem Sintern beobachtet werden kann [196]. Eine Analyse der Mikrostruktur der getesteten Zelle zeigte, dass die Delamination zwischen der LSCF-Elektrode und der YSZ-Elektrolytschicht hauptsächlich an der SrZrO_3 /YSZ Grenzfläche auftritt und nicht zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode selbst [196].

Die Unterschiede in der Leistung und Stabilität von LSCF Elektroden mit und ohne Barrierschicht wurden in elektrolytgestützten Zellen (Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF) bei 800 °C und $-0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 50 h in 80 % $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ untersucht [197]. Es zeigte sich, dass das Aufbringen einer Barrierschicht zwischen YSZ und LSCF die Delamination während der Elektrolyse verringerte und den ohmschen Widerstand sowie den Polarisationswiderstand reduzierte. Die Degradation des Polarisationswiderstands (R_{Pol}) wurde von den Autoren mit Phasenänderungen innerhalb des LSCF (Änderung Gitterstruktur von rhombisch zu kubisch) in Verbindung gebracht, während eine Zunahme des ohmschen Widerstands (R_Ω) auf die Kontaktqualität oder die GDC/YSZ Grenzfläche zurückgeführt wurde.

Eine mit Molybdän und Gold dotierte Ni-GDC Brenngaselektrode wurde bei 900 °C für 1700 h galvanostatisch ($-0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) in 63 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+7 \text{ Vol.-% H}_2+30 \text{ N}_2$ betrieben [82]. Die Zellkonfiguration der elektrolytgestützten Zelle war $3\text{Au-Ni-GDC/YSZ/GDC/LSCF}$. Sr-Segregation und die Bildung von Cobaltoxid innerhalb der Sauerstoffelektrode während der H_2O -Elektrolyse konnten in der Post-Test-Analyse nachgewiesen werden.

Untersuchungen an ursprünglichen und getesteten LSCF Sauerstoffelektroden in Zellen (ESC) der Konfiguration Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF/LSC CL zeigten eine signifikante Zunahme des ohmschen Widerstands [172]. Die Zellen wurden dafür bei $-0,75 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ in 90 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ bei 850 °C oder 750 °C für jeweils 1800 h getestet. Es zeigte sich, dass die Zunahme von R_Ω besonders für die bei einer Temperatur von 850 °C getesteten Zelle ausgeprägt war. Die Degradationsraten des Widerstands betragen 17 \% kh^{-1} (850 °C) beziehungsweise 9 \% kh^{-1} (750 °C). Diese Degradation des Widerstands wurde in der Studie teilweise auf Veränderungen in der Interdiffusionsschicht/Interdiffusionszone (engl.

Interdiffusion layer - IDL) an der Grenzfläche zwischen Barrierschicht und Elektrolyt zurückgeführt. Ein Vergleich zwischen hergestellten und getesteten Zellen zeigte, dass die ursprünglichen Zellen zwar bereits nach dem Sintervorgang eine SrZrO₃-Schicht sowie eine Gd-reiche IDL aufwiesen, der Anteil der SrZrO₃ Phase während des Elektrolysebetriebes jedoch zugenommen hat. Auch hier konnte insbesondere bei den Zellen, die bei höherer Temperatur betrieben wurden eine größere Zunahme der SrZrO₃-Phase festgestellt werden. Sr-Segregation während des SOEC-Betriebs hat dabei zu einer weiteren Ausbildung von SrZrO₃ und zu einer Destabilisierung der LSCF Elektrode beigetragen. Die Segregation des Strontiums aus dem LSCF in Richtung Elektrolyt konnte durch Berechnungen zur Änderung des Zellvolumens des perowskitischen LSCF-Materials bestätigt werden. Die Autoren schlossen aus den Ergebnissen, dass Veränderungen in der Interdiffusionszone beispielsweise durch Gd-Diffusion und durch die Bildung von SrZrO₃, das zu Zr-Verlusten aus dem Elektrolyten führt, verursacht werden können. Diese Veränderungen können möglicherweise zu der Zunahme des ohmschen Widerstands in der SOEC während des Elektrolysebetriebes beitragen, da nach [172] unter anderem die ionische Leitfähigkeit der Interdiffusionszone vergleichsweise niedrig ist.

Für alternative Sauerstoffelektroden wie Doppelperowskite wurde eine chemische Reaktivität mit YSZ beobachtet, was zur Bildung einer isolierenden Phase und zur Erhöhung des Polarisationswiderstands führte. Geschichtete Perowskite wie Nd₂NiO_{4+δ} zeigten eine gute Kompatibilität sowohl mit GDC als auch mit YSZ. Elektroden auf Basis von Pr-basierten Ruddlesden-Popper-Phasen geringer Ordnung zeigten während des Elektrolysebetriebes einen Zerfall des ursprünglichen Materials. [44]

3.3 Degradation weiterer Stackkomponenten

Neben Degradationsphänomenen der Brenngaselektrode sowie der Sauerstoffelektrode, konnten durch den SOEC-Betrieb verursachte Veränderungen von weiteren Stackkomponenten wie Interkonnektoren und Dichtungselementen festgestellt werden.

Diese Unterkapitel basiert ebenfalls auf den jeweiligen Textabschnitten der Publikation [44].

Interkonnektoren

Metallische Interkonnektoren oxidieren bei hohen Temperaturen in Verbindung mit Wasserdampf oder Sauerstoff. Dies führt zur Bildung einer elektronisch leitfähigen Oxidschicht auf dem Interkonnektor, die Ablätzungen verursachen kann. Zusätzlich bewirkt eine fortschreitende Oxidation von Chrom die Entstehung von Cr⁶⁺, welches die Leistung der SOC beeinträchtigt. Eine Cr-Vergiftung der LSCF-Elektrode beispielsweise führt zu einem Anstieg des Polarisationswiderstands der Zelle. Die Cr-Vergiftung der Elektrode lässt sich auf eine chemische Reaktion des Chroms mit Strontium zurückführen, die eine Entstehung von SrCrO₄-Kristallen auf der Oberfläche der Sauerstoffelektrode bewirkt. [198, 199] Chen et al. haben in ihrer Studie die Cr-Ablagerung und Cr-Vergiftung der LSM-Sauerstoffelektrode unter SOEC-Bedingungen (800 °C, -0,5 A·cm⁻²) untersucht [200]. Die Ergebnisse zeigten, dass nach dem Elektrolysebetrieb eine Vergiftung der elektrokatalytischen Aktivität der LSM-

Elektrode stattfindet und Cr-Ablagerungen sowohl im Volumen der Elektrode, an der inneren Oberfläche der LSM-Elektrode nahe der Elektrolyt/Sauerstoffelektroden-Grenzfläche als auch an der YSZ Elektrolytoberfläche zu finden sind.

Dichtungen

Gasdichte und kriechbeständige Dichtungen haben einen großen Einfluss auf einen erfolgreichen Betrieb von SOCs. Allerdings zeigen Ergebnisse von Langzeitversuchen, dass es während des Betriebs zu Reaktionen zwischen den Dichtungsmaterialien und anderen Zell- und/oder Stackkomponenten kommt. Dies kann beispielsweise zu Interdiffusion von Ionen zwischen Materialien oder auch zu Delamination führen. [159]

4 Materialauswahl

Um die Degradation von Brenngaselektroden in SOECs während des Betriebs zu vermeiden oder zumindest deutlich zu reduzieren, werden in der Literatur verschiedene Ansätze vorgestellt. Diese reichen von Mikrostruktur-Veränderungen der typischerweise verwendeten Ni-YSZ Brenngaselektrode bis hin zu alternativen Elektrodenmaterialien. Bereits untersuchte Alternativen für die Ni-YSZ Brenngaselektrode umfassen Ni-GDC, perowskitbasierte FEs und perowskitbasierte Exsolution-Materialien. Exsolution-Materialien bestehen in der Regel aus einem perowskitischen Basismaterial, welches mit Metallen wie Eisen, Cobalt oder Nickel dotiert wurde. Der Begriff Exsolution beschreibt hierbei das Lösen einer metallischen Komponente aus dem Kristallgitter und das Wandern dieser an die Oberfläche des Elektrodenmaterials.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von alternativen Brenngaselektroden aus Perowskiten. In einem ersten Schritt wurden hierfür fünf perowskitische Materialien ausgewählt, welche anschließend in Experimenten für die Verwendung als Brenngaselektrode in SOECs untersucht wurden.

Bei der Vorauswahl sollten ausschließlich Materialien berücksichtigt werden, die bereits auf ihre Verwendung als Brenngaselektrode in SOECs untersucht wurden. Weitere Voraussetzungen waren, den Einsatz von Edelmetallen zu vermeiden und Materialien zu wählen, die sich ohne große zeitliche oder kostentechnische Veränderungen in den bereits in der Industrie etablierten Herstellungsprozess implementieren lassen. Die Herstellung der Elektroden sollte idealerweise ohne zusätzliche Schritte wie Infiltrationsprozesse erfolgen. Zusätzlich wurde festgelegt Materialkombinationen aus zu vielen verschiedenen Elementen, insbesondere solcher die zu Diffusion neigen (wie Ba, Cr, Mn und Sr), zu vermeiden. Der Grund hierfür ist, dass diese Elemente unter bestimmten Betriebsbedingungen beispielsweise in das Elektrolyt-Material diffundieren können. Dies kann zu Phasenneubildungen führen, die oft inaktiv oder isolierend sind und sich negativ auf die Zell-Leistung auswirken können [201–203]. Die Verwendung von Mo-haltigen Materialien stellt, insbesondere bei hohen Herstellungs- oder Betriebstemperaturen, ebenfalls eine gewisse Herausforderung dar. Laut [204] weist Mo eine sehr geringe thermische Stabilität auf, was sich auf zu verwendenden Sintertemperaturen auswirkt. Bei hohen Sintertemperaturen, die beispielsweise für die Verdichtung des Elektrolyten im Falle einer elektrodengestützten SOC notwendig sind, verflüchtigt sich das Molybdän. Es wurden bereits verschiedene Methoden untersucht, um das Molybdän im Elektrodenmaterial zu halten, jedoch führte keine der in [204] untersuchten Methoden zu einem erfolgreichen Zurückhalten des Mo. Aufgrund dessen wurden bei der Vorauswahl der Elektrodenmaterialien in dieser Arbeit Mo-haltige Perowskite ausgeschlossen.

Neben den oben genannten festgelegten Voraussetzungen an das alternative Brenngaselektroden-Material, gibt es weitere Eigenschaften welche für die Verwendung als FE in einer SOEC von Vorteil

wären. Das Material sollte am besten unter den gewünschten Betriebsbedingungen redoxstabil sein und eine Kompatibilität mit dem üblicherweise verwendeten Elektrolyten YSZ aufweisen.

Zur Auswahl der Ausgangselektrodenmaterialien wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Recherche sind in den Kapiteln 2.3.1 und 3.1 dargestellt.

Im Hinblick auf die Auswertung der Literaturrecherche muss beachtet werden, dass die tatsächliche Vergleichbarkeit der einzelnen Untersuchungsergebnisse aus verschiedenen Literaturquellen in den meisten Fällen nicht gegeben ist. Insbesondere die Stabilitätsanalysen von SOECs, die Aufschluss über die jeweilige Degradationsrate der Zelle mit einer alternativen Brenngas-Elektrode geben sollen, sind aufgrund abweichender Betriebsparameter schwer vergleichbar. Die Kombinationsmöglichkeiten aus der Analysedauer, der jeweils verwendeten Gaszusammensetzung, der Temperatur sowie der Zellkomponenten sind so zahlreich, dass es kaum möglich ist, zwei Stabilitätsanalysen zu finden, die unter exakt denselben Bedingungen durchgeführt wurden. Zudem zeigen sich bei Betrachtung der Veröffentlichungen signifikante Unterschiede in der Definition von Kurz- und Langzeitstabilität innerhalb der einzelnen Studien. Beispielsweise definieren Bernadet et al. [116] ihren Stabilitätsversuch über 42 Stunden als Kurzzeitexperiment, wohingegen Li et al. [101] bereits eine Testdauer von 22 Stunden als Langzeittest beschreiben. Bei der Einteilung in Kurz- oder Langzeitstabilitätsversuche sollte auch zwischen Einzelzellmessungen und Stack-Versuchen unterschieden werden. Langzeitstudien von SOC-Stacks weisen typischerweise Versuchsdauern von mehr als 3000 Stunden auf [205], während für Einzelzellmessungen in der Literatur oftmals Versuche ab 1000 h als Langzeitstudien gelten.

Nach Berücksichtigung der festgelegten Anforderungen an das alternative Brenngaselektrodenmaterial und der Auswertung der Literaturrecherche wurden anschließend die folgenden fünf Perowskite ausgewählt: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,38}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFM), $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,63}\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST), $\text{Sr}_{1,98}\text{FeNbO}_{6-\delta}$ (SFN), $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (STF30), $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ (STF50).

5 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die Herstellung sowie die Methoden zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Proben erläutert und die zugrunde liegenden Prinzipien kurz zusammengefasst. Das Kapitel beinhaltet die Materialsynthese der alternativen, perowskitischen Brenngaselektrodenpulver, ihre Verarbeitung zu unterschiedlichen Proben, sowie die zu ihrer Charakterisierung eingesetzten Analysemethoden.

5.1 Materialsynthese

Die hier untersuchten perowskitischen Brenngaselektrodenmaterialien wurden alle mittels Festkörpersynthese hergestellt. Die Festkörperreaktion ist eine einfache und kostengünstige Synthesemethode von Oxidkeramiken. Bei dieser Synthesemethode werden die Ausgangsmaterialien, wie beispielsweise Carbonate, Nitrate oder Hydroxide, gemischt und unter oxidierenden Bedingungen wärmebehandelt. Dieser Vorgang wird im Bereich der (technischen) Keramik „Kalzinieren“ genannt. Durch die hohe Temperatur kommt es zu chemischen Zersetzungsreaktionen und/oder zu Interdiffusion der freigesetzten Ionen. Aus den Ausgangsmaterialien entsteht ein neuer Feststoff sowie Gas. Der Ablauf der chemischen Reaktion beginnt an den Kontaktpunkten zwischen den Ausgangspulverpartikeln. Die Diffusionsreaktion erfolgt mittels Festkörperdiffusion und weist eine eher langsame Kinetik auf. Aufgrund von kurzen Diffusionswegen zu Beginn der Reaktion verläuft diese anfangs schneller. Mit zunehmender Zeit bei gleichzeitig längeren Diffusionswegen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch ab. Neben Eigenschaften der Ausgangspulver wie ihre Partikelgrößenverteilung und Partikelform beeinflussen auch die Homogenität der Pulvermischung sowie die Ofenatmosphäre, die Temperatur und die Dauer der Kalzinierung das Ergebnis der Festkörpersynthese. [168, 206, 207]

Zur Herstellung der Elektrodenpulver aus LST, LSFM, SFN, STF30 und STF50 erfolgte zuerst die stöchiometrische Einwaage der jeweiligen Anteile an $\text{La}(\text{OH})_3$ (99,95 %, Alfar Aesar/ThermoFisher Scientific, Waltham, USA), SrCO_3 (Reinheit ≥ 96.5 %, Carl Jäger Tonindustribedarf GmbH, Hilgert, Deutschland), TiO_2 (Reinheit ≥ 99 %, Kronos International Inc., Leverkusen, Deutschland), Fe_2O_3 (Reinheit > 99 %, Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Deutschland), Nb_2O_5 (Reinheit $> 99,99$ %, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) und Mn_2O_3 (Reinheit 99,99 %, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Es folgte eine Homogenisierung der Pulvermischungen für 24 h in Ethanol und unter Beimischung von Mahlkugeln ($\text{Ø} = 10$ mm) unter Verwendung einer Rollenbank. Danach wurden die Pulver bei 70 °C an Luft getrocknet und anschließend kalziniert. Die unterschiedlichen Kalzinierungsparameter der einzelnen Pulver können Tabelle 5-1 entnommen werden. Die verwendeten Aufheiz- und Abkühlraten betragen bei allen Materialien 5 K min^{-1} . Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mahlkugeln bestehen aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid. Zur Synthese des LSFM und des LST Pulvers wurde nach ersten Kalzinierungsversuchen ein Zwischenschritt zwischen dem

Homogenisieren und dem Trocknen der Ausgangspulvermischung hinzugefügt. Nach dem Homogenisieren der stöchiometrischen Einwaagen, wurde die Partikelgröße der LSFM und LST Ausgangspulver durch Aufmahlen für 24 h, beziehungsweise 48 h, verringert. Die Verkleinerung der Partikelgröße wurde mit Hilfe eines Taumelmischers und einer Mischung aus Mahlkugeln mit Durchmessern von 10 mm, 4 mm und 1-2 mm durchgeführt. Das Ziel der Verringerung der Partikelgröße war das Erreichen eines einphasigen Perowskit-Materials unter Verwendung einer geringeren Kalzinierungstemperatur.

Tabelle 5-1: Stöchiometrien und Kalzinierungsparameter der fünf hergestellten Perowskite LST, LSFM, SFN, STF30 und STF50.

Brenngaselektrodenmaterial		Kalzinierungsparameter	
Abkürzung	Stöchiometrische Zusammensetzung	Temperatur [°C]	Dauer [h]
LST	$\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,63}\text{TiO}_{3-\delta}$	1400	12
LSFM	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,38}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1300	12
SFN	$\text{Sr}_{1,98}\text{FeNbO}_{6-\delta}$	1200	12
STF30	$\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	1200	12
STF50	$\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	1200	12

5.2 Probenherstellung

Dieses Unterkapitel gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten verschiedenen Probenarten und ihre Herstellung.

Die Synthese der verschiedenen Brenngaselektroden-Pulver wird in Kapitel 5.1 erläutert.

5.2.1 Pulverproben

Pulverproben aus reinen Perowskitmaterialien nach Kalzinierung wurden zur Stabilitätsanalyse mittels Thermogravimetrie und differenzieller Thermoanalyse sowie für kristallographische Messungen zur Überprüfung der Phasenzusammensetzung und Kristallstruktur der Perowskite verwendet.

Es wurden Pulverproben vor, während und nach der Reduzierung der Pulverpartikelgröße mittels Laserbeugung untersucht und abschließend die spezifische Oberfläche bestimmt.

Zusätzlich wurde die Stabilität unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen von reinen SFN und STF50 Pulvern sowie Pulvermischungen aus 8YSZ+SFN sowie 8YSZ+STF50 untersucht. Dafür wurden die Perowskitpulver in einem Verhältnis von 50:50 Gew.-% mit 8YSZ gemischt und unter Verwendung von Ethanol und Yttriumoxid stabilisierten ZrO_2 -Mahlkugeln für 24 h homogenisiert (siehe 5.1). Anschließend wurden die Pulvermischungen bei 70 °C an Luft in einem Trockenschrank getrocknet.

Danach erfolgte eine Wärmebehandlung bei 800 °C für 12 h in einer Atmosphäre aus 50 Vol.-% H₂O + H₂.

5.2.2 Pulverpresslinge

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht nur pulverförmige Proben der synthetisierten Perowskitmaterialien untersucht, sondern darüber hinaus auch Grünkörper mittels geeigneter Pressformen und einer uniaxialen Handpresse hergestellt. Als Schmiermittel für die Pressformen wurde 0,5 %-ige Stearinsäure verwendet. Die Einwaagen, die Pressdauer sowie die resultierende Probenhöhe können je nach Material variieren. Abhängig von der Probenart wurden die Grünkörper nach dem Pressen entweder direkt verwendet oder vor der Verwendung/Analyse noch gesintert.

Dilatometerproben

Zur Analyse des Sinterverhaltens der Proben mittels Dilatometer wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von 2,2-2,9 mm hergestellt. Dafür wurden zwischen 0,3-0,4 g Perowskitpulver mit dem folgenden Presskraftprofil zu Grünkörpern gepresst: 2 kN für 1 min mit anschließendem Druckabbau, danach erneute Presskraftbeaufschlagung mit 8 kN für 2-2,5 min.

TEC-Proben

Um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen, wurden barrenförmige Proben (6 x 6 x 65 mm³) aus reinen Perowskitpulvern gepresst. Auch hier wurde die Probe, entsprechend der Herstellung der Dilatometerproben, in zwei Schritten mit dazwischenliegender Druckentlastung gepresst. Dabei wurde die Probe zuerst für 1,5 min mit 10 kN beaufschlagt, nach der Entlastung wurde die Probe für 3 min mit 30 kN gepresst. Der hergestellte Grünkörper wurde anschließend bei 1200 °C für 10 h an Luft gesintert. Um die Probe auf ihre benötigte Probenlänge von 25 mm zu kürzen, wurde eine Drahtsäge (HDS25) verwendet.

Kompatibilitätsproben

Die Kompatibilität von 8YSZ mit den hergestellten Perowskitmaterialien unter Herstellungsbedingungen von FESCs sowie ESCs wurde anhand von tablettenförmigen Grünkörpern untersucht. Außerdem wurde der Einfluss von NiO auf die Kompatibilität getestet. Dazu wurden zuerst Pulvermischungen aus 8YSZ+Perowskit und 8YSZ+Perowskit+NiO mit einem Verhältnis von 50:50 Gew.-% beziehungsweise 45:45:10 Gew.-% hergestellt, homogenisiert und getrocknet (siehe Pulverproben SOEC Bedingungen). Anschließend wurden Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 1,6-1,8 mm aus jeweils ca. 0,4 g Pulvermischung gepresst. Die dabei verwendete Presskraft betrug 7 kN bei einer Pressdauer von 1,5-2 min.

5.2.3 Pasten für Siebdruck

In dieser Arbeit wurde zur Herstellung von SOC's (Vollzellen, symmetrische Zellen und Halbzellen) das Siebdruckverfahren verwendet. Um mittels Siebdruck Schichten zu erzeugen, muss zuerst das Ausgangspulver in eine geeignete Siebdruckpaste überführt werden.

Siebdruckpasten setzen sich typischerweise aus bestimmten Anteilen von Lösungsmittel, Bindemittel, Pulver und organischen Additiven (Dispergiermittel, Porenformer, etc.) zusammen. Die Zusammensetzungen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Siebdruckpasten sind in Tabelle 5-2 dargestellt. Dabei bezeichnet Transportmittel eine Mischung aus Lösungs- und Bindemittel. Das Mischungsverhältnis zwischen Lösungsmittel und Binder beträgt für die ersten zwei Suspensionen der Tabelle 85:15 Gew.-%. Das Transportmittel der Suspensionen STF50, SFN_mod sowie LSCF-CL-2022-02 Nr.1 setzt sich aus 94 Gew.-% Lösungsmittel und 6 Gew.-% Bindemittel zusammen. Für den Siebdruck des Elektrolyten (TOSOH-Zirconia TZ-8Y, Tokio, Japan, vorkalziniert), der Barriere-Schicht (GDC20 Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich) und der Sauerstoffelektrode (LSCF am Institut IMD-2 gefertigt, sprühgetrocknet) wurden Pasten aus der Standardfertigung von SOC's am Institut genutzt. Die in dieser Arbeit hergestellten Brenngaselektroden-Pasten bestehen aus einer Mischung von STF50/SFN-Pulver, Terpeneol (Fluka/Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland), Ethylcellulose (Sigma 45 cps, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland), Graphit (TIMREX KS4 Graphite, Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd., Bodio, Schweiz) und Polyvinylpyrrolidon (PVP, Alfar Aesar / ThermoFisher Scientific, Waltham, USA).

Die Herstellung erfolgte in sieben Schritten:

1. Auflösung des Dispergiermittels in Terpeneol unter Verwendung einer Heizplatte bei 60 °C und konstantem Rühren mittels Rührfisch
2. Zugabe von Transportmittel (Mischung aus Terpeneol + Ethylcellulose) unter Rühren
3. Mischen der Vorsuspension mittels Vakuum-Planeten-Zentrifugalmischer (Thinky ARV-310, Thinky Corporation, Japan) mit 1400 U min⁻¹ für 1,5 min
4. Zugabe von Porenformer und Mahlkugeln (Y₂O₃-stabilisiertes ZrO₂) unter Rühren
5. Mischen der Suspension mittels Vakuum-Planeten-Zentrifugalmischer (s. Schritt Nr. 3) mit 1400 U min⁻¹ für 1,5 min
6. Zugabe Perowskit-Pulver unter Rühren
7. Mischen der finalen Suspension mittels Vakuum-Planeten-Zentrifugalmischer (s. Schritt Nr. 3) mit 1400 U min⁻¹ für zweimal 1,5 min.

Das Ziel der Herstellung von Siebdruckpasten für alternative Brenngaselektroden in dieser Arbeit war es druckbare Pasten zu entwickeln, aus welchen nach anschließender Sinterung eine elektrochemisch analysierbare Brenngaselektrode entsteht. Eine Optimierung der Pasten war nicht Ziel dieser Arbeit.

Tabelle 5-2: Zusammensetzung der verwendeten Siebdruckpasten der GDC-BL, 8YSZ-Elektrolyt, STF50 Brenngaselektrode, SFN Brenngaselektrode und LSCF Sauerstoffelektrode.

Pastenbezeichnung	Lösungs- mittel [Gew.-%]	Transport- mittel [Gew.-%]	Pulver [Gew.-%]	Poren- former [Gew.-%]	Dispergier- mittel [Gew.-%]
GDC-BL 22-01	22,70	16,10	60,50 (GDC)	-	0,70 (BYK FX 9086)
EL 23-01	22,80	16,00	60,50 (8YSZ)	-	0,70 (BYK P-104)
STF50	29,39	16,57	45,66 (STF50)	3,82 (Graphit)	4,56 (PVP)
SFN_mod	22,85	18,51	52,13 (SFN)	2,97 (Graphit)	3,54 (PVP)
LSCF-CI-2022-02 Nr.1	16,40	20,85	62,75 (LSCF)	-	-

5.2.4 Zellherstellung

Im nachfolgenden Abschnitt sind die Schritte zur Herstellung von elektrolytgestützten symmetrischen Zellen und Vollzellen sowie brenngaselektroden-gestützten Halbzellen beschrieben. Die einzelnen Zellschichten wurden mittels Siebdrucks (Gerät EKRA II & EKRA XI, ASYS Group, Dornstadt, Deutschland) aufgebracht. Die für die jeweiligen Schichten verwendeten Siebe (Christian Koenen GmbH., Ottobrunn-Riemerling, Deutschland) sind im Anhang in Tabelle A-1 zu finden. Ein schematischer Schichtaufbau der jeweiligen Zellart ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

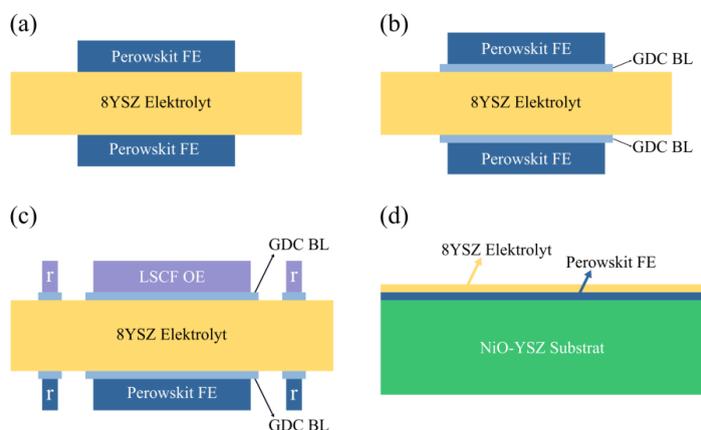


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten (a) symmetrischen Zellen ohne Barrierschicht, (b) symmetrischen Zellen mit Barrierschicht, (c) Vollzellen und (d) brenngaselektroden-gestützten Halbzellen.

5.2.4.1 Symmetrische Zellen – ESC

Zur Herstellung von elektrolytgestützten symmetrischen Zellen wurden 8YSZ-Substrate von Kerafol (Eschenbach i.d. Opf., Deutschland) mit einer Fläche von $25 \times 25 \text{ mm}^2$ verwendet. Die Substratdicke betrug ca. 0,15 mm.

Es wurden Zellen mit und ohne GDC-Barriere zwischen der Elektrode und dem Elektrolytsubstrat hergestellt, siehe Abbildung 5-1 (a) und (b)). Die Prozessschritte zur Herstellung von symmetrischen ESCs werden im folgenden Abschnitt erläutert. Bei Zellen mit einer GDC-Barriere wurde zunächst die Barrierschicht (Fläche $11 \times 11 \text{ mm}^2$) mittig auf das 8YSZ-Substrat gedruckt. Dabei wurde das Substrat nach dem Bedrucken der einen Seite für 2 h bei $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet bevor der Siebdruck der GDC-Schicht auf der zweiten Seite erfolgte. Nach einem weiteren Trocknungsschritt bei gleichen Bedingungen wurde das von beiden Seiten mit GDC bedruckte Substrat bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h (Aufheizrate 3 K min^{-1} , Abkühlrate 5 K min^{-1}) stehend gesintert. Eine Sinterung im Stehen bedeutet in diesem Fall, dass das bedruckte Substrat senkrecht im Ofen platziert wurde und an der Unterseite von zwei Al_2O_3 -Platten in dieser Position gehalten wurde.

Das Aufbringen der Brenngaselektrode (Fläche $10 \times 10 \text{ mm}^2$) erfolgte mittig auf die gesinterte GDC-Barriere. Die Brenngaselektrodenschicht wurde ebenso wie die GDC-Schicht in zwei Schritten mit dazwischenliegender Trocknung aufgebracht. Die Sinterung der Brenngaselektrode erfolgte in zwei Stufen, zuerst wurde mit 1 K min^{-1} auf $750 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Nach einer Haltezeit von 2 h bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Entfernung der organischen Additive, wurde mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} auf die eigentliche Sintertemperatur von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und dort für 4 h gehalten.

Für die symmetrischen Zellen ohne eine Barrierschicht wurde die Elektrodenschicht (Fläche $10 \times 10 \text{ mm}^2$) direkt mittig auf das 8YSZ-Substrat gedruckt. Die Prozessschritte zum Auftragen und der Sinterung der Brenngaselektrode entsprechen den im obigen Absatz beschriebenen Schritten für die Zellen mit Barrierschicht.

5.2.4.2 Vollzellen – ESC

Die Herstellung von elektrolytgestützten Vollzellen erfolgte unter Verwendung von $50 \times 50 \text{ mm}^2$ großen 8YSZ-Substraten von Kerafol. Die Dicke dieser Substrate variierte in einem Bereich zwischen $0,23\text{-}0,26 \text{ mm}$. Für die in dieser Arbeit hergestellten Vollzellen wird zwischen dem Elektrolyten und beiden Elektroden (FE und OE) jeweils eine GDC-Schicht als Barriere aufgebracht. Die elektrochemischen Messungen von Vollzellen wurden an einem externen Institut (KIT) durchgeführt. Zur Messung dieser Zellen wird ein Elektrodendesign bestehend aus einer Hauptelektrode ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) und zwei sogenannten Referenzelektroden „r“ ($4 \times 3 \text{ mm}^2$) benötigt (s. Abbildung 5-1 (c)). Aus diesem Grund wird auch die darunterliegende GDC-Barriere im gleichen Design, bestehend aus einer Hauptfläche ($11 \times 11 \text{ mm}^2$) und zwei Referenzflächen ($5 \times 4 \text{ mm}^2$), gedruckt. Das Auftragen und die Sinterung der Barrierschicht für die Vollzellen erfolgte entsprechend den Prozessschritten der symmetrischen Zellen. Anschließend folgte der Siebdruck der Brenngaselektrode auf die GDC-Schicht

auf der einen Substratseite. Nach Trocknung bei 60-70 °C für 2 h wurde auf die andere Seite die Sauerstoffelektrode (LSCF) aufgebracht und ebenfalls für 2 h getrocknet. Die Sinterung (stehend) von Brenngaselektrode und Sauerstoffelektrode erfolgte simultan nach dem oben beschriebenen Sinterregime für die Brenngaselektrode.

5.2.4.3 Halbzellen – FESC

Für die im Rahmen dieser Arbeit gefertigten brenngaselektrodengestützten Halbzellen mit alternativen Brenngaselektroden wurde im Institut hergestelltes NiO-YSZ-Substrat der Größe 56 x 56 mm² verwendet. Die Dicke des Substrats betrug zwischen 0,45-0,49 mm. Der Siebdruck von Brenngaselektrode und Elektrolyt erfolgte in diesem Fall vollflächig (s. Abbildung 5-1 (d)). Nach Aufbringen der Brenngaselektroden-Paste wurde die Probe für 2 h bei 60-70 °C getrocknet und anschließend gesintert. Die Sinterung der BE erfolgte nach dem gleichen Sinterregime wie für die elektrolytgestützten Zellen. In einem nächsten Schritt wurde der Elektrolyt aus 8YSZ, entsprechend der IMD-2 internen Verfahrensanweisung gedruckt. Nach erfolgter Trocknung bei 60-70 °C für 2 h wurden die Halbzellen bei 1400 °C für 5 h an Luft gesintert. Um die Krümmung der gesinterten Halbzellen zu reduzieren, wurden einige der Proben nach der Sinterung bei 1350 °C gebügelt. Das Bügeln der Zellen bedeutet, dass die Proben für 0,5 h bei einer Temperatur von $T_{\text{sinter}}-50$ °C wärmebehandelt werden und für die letzten sechs Minuten mit einer Last von 6 kg belastet werden. Um eine möglichst plane Oberfläche der Halbzellen mit den alternativen Brenngaselektroden zu erhalten, musste der Bügelprozess in dieser Arbeit zweimal durchgeführt werden. Dabei betrug die Belastung während des ersten Bügelprozesses 2 kg pro Zelle und wurde im zweiten Durchgang auf 6 kg pro Zelle erhöht.

5.2.5 Querschliffe

Zur Analyse der unterschiedlichen Proben (Halbzellen, Vollzellen, symmetrische Zellen und Kompatibilitätsproben) mittels REM wurden Querschliffe angefertigt. Die zu analysierenden Proben sind in einem Epoxidharz-System (Epoxy 2000) eingebettet und anschließend geschliffen und poliert worden. Bevor die Proben im REM analysiert werden können, werden diese zum Erreichen der benötigten Leitfähigkeit mit einem Kupferband versehen und mit Platin besputtert.

5.3 Charakterisierungsmethoden

5.3.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie

Die induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Elementzusammensetzungen. Dieses Analyseverfahren basiert auf der Wechselwirkung von Atomen, Ionen oder Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung. Die verschiedenen in der Probe enthaltenen Elemente werden anhand der charakteristischen Wellenlänge des jeweiligen Emissionsspektrums unterschieden und nachgewiesen.

Zunächst wird durch eine mit hochfrequentem Strom durchflossene Induktionsspule ein elektromagnetisches Feld in der sogenannten Plasma-Fackel erzeugt. Dieses wiederum führt in Kombination mit einem Teslafunken zu einer Ionisierung des zugeführten Ar-Gases und dadurch zu Ar-Plasma. Die zu analysierende Probe wird in verflüssigter Form zerstäubt und gelangt als Aerosol durch eine Sprühkammer in das Plasma. Aus diesem Grund müssen keramische Pulverproben vor Beginn der Messung aufgeschlossen, das heißt in Lösung gebracht werden. Die Ionisierung der Probe erfolgt im Ar-Plasma zwischen 5000-8000 °C. Die ionisierten Atome der Probe emittieren Energie bei ihrem Übergang von einem angeregten Zustand zurück in einen Zustand niedrigerer Energie. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist hierbei elementspezifisch und kann im UV-Bereich bis zum Bereich des sichtbaren Lichts (Na, K) reichen. Mit Hilfe eines Monochromators wird die polychromatische Strahlung in ihre verschiedenen Wellenlängen aufgetrennt. Die unterschiedlichen Wellenlängen werden anschließend von einem Detektor erfasst und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Neben der Information welche Elemente in der Probe gefunden wurden, kann anhand der Intensität der einzelnen Wellenlängen eine quantitative Bestimmung erfolgen. Da nur ein kleiner Teil der ursprünglichen Probe das Plasma erreicht, können sowohl der Aufschluss der Probe als auch die Zerstäubung der gelösten Probe einen Einfluss auf die Messresultate (Nachweis- und Bestimmungsgrenzen) haben. [208–211]

Im Rahmen dieser Arbeit wird die ICP-OES zur Überprüfung der Stöchiometrie der verschiedenen mittels Festkörperreaktion synthetisierten Perowskit-Pulver sowie zur Überprüfung auf Verunreinigungen verwendet. Zur Bestimmung der tatsächlichen Stöchiometrie wird ein Modifizierungsfaktor des Stoffmengenanteils verwendet. Der Modifizierungsfaktor berechnet sich folgendermaßen: $A+B+B'$ -Platz-Faktor geteilt durch die Gesamtstoffmenge der $A+B$ -Plätze. Der $A+B+B'$ -Platz-Faktor entspricht der Summe der molaren Mengen der A und B-Plätze der gewünschten Stöchiometrie. Aus der Multiplikation der jeweiligen Stoffmenge mit dem Modifizierungsfaktor resultiert die Stöchiometrie.

Die Vorbereitung der Aufschlüsse sowie die Durchführung der Messungen erfolgte am ZEA-3 des Forschungszentrum Jülich unter Verwendung eines iCAP 7600 ICP-OES Analysator von ThermoFisher Scientific (Waltham, USA). Die im Rahmen dieser Arbeit verschiedenen verwendeten Aufschlüsse für die keramischen Proben sind in Tabelle A-2 im Anhang zu finden. Bei der Auswertung der Analysedaten in dieser Arbeit muss beachtet werden, dass es eventuell zu Unregelmäßigkeiten bezüglich der

Aufschlüsse gekommen und die Genauigkeit der Ergebnisse, insbesondere bei der Quantifizierung von schweren Elementen, beeinflusst worden sein könnte. Dies wird aktuell allerdings noch überprüft.

5.3.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction – XRD) ist ein Verfahren zur Analyse von kristallographischen Eigenschaften von Materialien und beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung. Die zu untersuchenden Proben können entweder in Pulverform oder als gesinterter Festkörper vorliegen. Die kristalline Probe wird mit einer monochromatischen Röntgenstrahlung bestrahlt. Diese Strahlung wechselwirkt mit der Probe, beziehungsweise wird an der Probe gebeugt. Eine konstruktive Interferenz der reflektierten Strahlung führt zu einem für die Probe charakteristischem Interferenzmuster. Konstruktive Interferenz ergibt sich, wenn das Bragg'sche Gesetz (Gleichung 5-1) erfüllt ist.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \qquad 5-1$$

Gleichung 5-1 zeigt, dass die Bragg'sche Gleichung nur dann erfüllt ist, wenn der Gangunterschied „ $2d \cdot \sin \theta$ “ (d = Netzebenenabstand des Kristallgitters, siehe Abbildung 5-2) einem ganzzahligen Vielfachen „ $n\lambda$ “ der Wellenlänge „ λ “ der einfallenden Röntgenstrahlung entspricht. Die gebeugte Strahlung trifft anschließend auf einen Detektor, welcher sich in einem Winkel von 2θ zur Strahlungsquelle befindet. Das resultierende Diffraktogramm zeigt gittertypische Reflexmuster des untersuchten Materials. Durch die Auswertung der Reflexmuster sowie von Reflexbreite, Positionsverschiebung der Reflexe und Intensitätsverhältnisse der Reflexe untereinander, können Aussagen über Gitterparameter, Phasenanteile oder auch Dotierungen getroffen werden. Eine qualitative Analyse der Phasenzusammensetzung erfolgt über den Vergleich mit Referenzmustern. Zusätzlich dazu kann mittels XRD eine Eigenspannungsanalyse von Proben durchgeführt werden. Als Eigenspannungen werden die mechanischen Spannungen bezeichnet, die unabhängig von äußeren Belastungen in einer Probe vorliegen. Diese Spannungen führen zu einer Veränderung des Netzebenenabstands d innerhalb des Kristallgitters. Durch Röntgenbeugungsmessungen bei unterschiedlichen Kippwinkeln können die Längenänderungen der Atomabstände in Kipprichtung bestimmt werden. Diese Änderungen lassen sich unter Verwendung von Elastizitätskonstanten in Zug- und Druckspannungen umrechnen. Aufgrund der geringen Informationstiefe von Röntgenstrahlung können nur Eigenspannungen der Probenoberfläche bestimmt werden. [212]

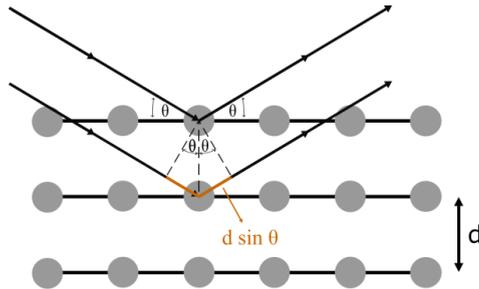


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der konstruktiven Interferenz nach der Bragg'schen Gleichung.

Ziel der XRD-Messungen sowie ihrer Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung und Referenzmuster im Rahmen dieser Arbeit waren die Bestimmung der kristallographischen Eigenschaften der analysierten Proben, wie beispielsweise Gitterparameter, sowie der Phasenzusammensetzung und die Feststellung von Sekundärphasen. Zusätzlich dazu wurden Eigenspannungen von verschiedenen Schichtverbundproben analysiert.

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden mit einem D4 Endeavor Diffraktometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) unter Verwendung einer Cu-K α -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Eigenspannungsanalysen wurden an dem Gerät Empyrean (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, Großbritannien) im Psi-Modus bei 45 kV, 40 mA mit einer Schrittweite von 0,1° und $t = 10$ s durchgeführt. Die Auswertung erfolgte anhand von [213]. Für die Auswertung der Beugungsdaten und die anschließenden Rietveld-Analysen wurden die Software HighScore (Malvern Panalytical B.V., Almelo, Niederlande) und Topas V 4.2 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland) verwendet. Die qualitative Phasenanalyse wurde mit Hilfe der Datenbank ICSD (engl. Inorganic Crystal Structure Database - Anorganische Kristallstrukturdatenbank) des FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur [214] durchgeführt. Die Rietveld-Analysen sowie die Eigenspannungsmessungen in dieser Arbeit wurden von Frau Dr. Yoo Jung Sohn (IMD-2, Forschungszentrum Jülich) durchgeführt.

5.3.3 Partikelgrößenanalyse – PSD (engl. Particle Size Distribution)

Die Analyse der Partikelgrößen und ihrer Verteilung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nach dem Prinzip der Laserbeugung. Dieses beruht auf der Wechselwirkung zwischen der Partikelgröße und dem Winkel sowie der Intensität des gestreuten/gebeugten Laserstrahls. Wenn der Laserstrahl auf einen Partikel trifft, kann das Licht entweder gebeugt, gebrochen, reflektiert oder absorbiert werden.

Das vom Detektor aufgezeichnete Beugungsmuster ist eine Überlagerung der einzelnen gestreuten Lichtstrahlen von vielen Partikeln unterschiedlicher Größe.

Die Auswertung erfolgt unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt und große Partikel ($> 20 \mu\text{m}$) das Laserlicht eher intensiver und in kleinen Winkeln streuen als kleinere Partikel.

Die Berechnung der Partikelgrößenverteilung wird entweder auf Basis der Fraunhofer-Theorie oder der Mie-Streuungstheorie (kleine Partikel) durchgeführt. Zur Bestimmung der Partikelgrößen mittels Mie-Theorie wird der Brechungsindex des Materials benötigt, da für kleinere Partikel der Einfluss von Lichtbrechung zunimmt.

Die Partikelgrößen und -verteilungen in dieser Arbeit wurden mittels des Geräts LA 950 V2 (Horiba Ltd., Kyoto, Japan) bestimmt. Die Pulverproben wurden vor der Messung mit Ethanol gemischt und mit Ultraschall behandelt. Durch die Ultraschallbehandlung werden weiche Agglomerate aufgelöst, welche sonst das Resultat verfälschen können. Das Vorhandensein von harten Agglomeraten und die Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt, können allerdings das Ergebnis beeinflussen und ein von der tatsächlichen Partikelgrößenverteilung abweichendes Resultat liefern.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der Pulver in dieser Arbeit erfolgte über die Mie-Streuungstheorie, wofür die Brechungsindices der selbst synthetisierten Materialien benötigt wurden. Nach Singh et al. [215] lässt sich anhand der folgenden Formel 5-2 eine Abschätzung des materialspezifischen Brechungsindex von Perowskiten vornehmen:

$$n = K_1 \cdot E_g^{K_2} \quad 5-2$$

Mit E_g = Bandlücke des Materials, $K_1 = 4,4738$ und $K_2 = -0,469$ (K_1 und K_2 für oxidische Perowskite). Dieser Ansatz stellt unter anderem deswegen nur eine Näherung dar, da hier der Einfluss der Wellenlänge vernachlässigt wird, außerdem kann dadurch nur der reelle Teil des Brechungsindex bestimmt werden. Zusätzlich setzt die Anwendung dieser Formel die Kenntnis der Bandlücke des jeweiligen Perowskiten voraus. Die Werte der jeweiligen Bandlücken wurden aus der Literatur übernommen. Hierbei wurde, wenn möglich, auf Werte eines Materials mit gleicher oder ähnlicher Stöchiometrie zurückgegriffen. Die Bandlücken sowie die berechneten Brechungsindices der synthetisierten Perowskite sind in Tabelle 5-3 dargestellt.

Tabelle 5-3: Auflistung der Bandlücken und anhand Formel 5-2 bestimmten Brechungsindices von LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50.

Ausgewählte Perowskit-Stöchiometrie	In Literatur gefundene Perowskit-Stöchiometrie	Bandlücke E_g [eV]	Brechungsindex n nach [215]	Literatur
La_{0.6}Sr_{0.38}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ}	La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	2,45	2,94	[216]
La_{0.35}Sr_{0.63}TiO_{3-δ}	La _{0.20} Sr _{0.80} TiO ₃	3,25	2,57	[217]
Sr_{1.98}FeNbO_{6-δ}	Sr ₂ FeNbO ₆	2,06	3,19	[218]
Sr_{0.98}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ}	Sr _{0.98} Ti _{0.7} Fe _{0.3} O _{3-δ}	2,73	2,79	[219, 220]
Sr_{0.98}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O₃	SrTi _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	2,43	2,95	[219]

5.3.4 Dichtemessung nach dem archimedischen Prinzip

Die Bestimmung der Dichte nach Archimedes erfolgt auf Basis der Auftriebskraft die ein Körper wahrnimmt, wenn er in Flüssigkeit getaucht wird und die der Gewichtskraft der Masse der verdrängten Flüssigkeit entspricht [221]. Um eventuelle offene Porosität innerhalb des Festkörpers mit einzubeziehen, wird das archimedische Prinzip häufig mit dem Wassereindringverfahren (deionisiertes Wasser + Vakuum) verknüpft. Die Dichte des Probekörpers ergibt sich dann aus dem folgenden Zusammenhang:

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{trocken}}{(m_{feucht} - m_{Auftrieb})} * \rho_{Flüssigkeit} \quad 5-3$$

mit $m_{trocken}$ = Gewicht trockener Probe an Luft, $m_{Auftrieb}$ = Gewicht Probe unter Wasser nach vorherigem Wassereindringen unter Vakuum, m_{feucht} = Gewicht abgetupfter Probe nach vorherigem Wassereindringen unter Vakuum an Luft und $\rho_{Flüssigkeit}$ = Dichte von H₂O bei 20 °C = 0,998 g cm⁻³.

Unter der Annahme, dass keine oder nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil an offener Porosität besteht, kann die Berechnung folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{trocken}}{(m_{trocken} - m_{Auftrieb})} * \rho_{Flüssigkeit} \quad 5-4$$

Die Dichtemessung in dieser Arbeit wurde an gesinterten Probekörpern vorgenommen, deren Ziel eine relative Dichte von > 95 % war. Vorversuche zeigten, dass für diese Proben die mittels Gleichung 5-3 bestimmten Sinterdichten annähernd mit den aus Gleichung 5-4 resultierenden Werten übereinstimmen. Aufgrund dessen wurde für weitere Dichtemessungen Gleichung 5-4 verwendet.

5.3.5 Mikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf dem gleichen Prinzip wie das Lichtmikroskop, mit dem Unterschied, dass anstelle von Licht ein fokussierter Elektronenstrahl verwendet wird, um die Probe abzubilden und die Messung unter Hochvakuum stattfindet. Aus der abgebildeten Probe können Informationen über die Struktur und Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. Ein Vorteil des REM gegenüber dem Lichtmikroskop ist die Möglichkeit einer höheren Auflösung durch die geringe Wellenlänge des Elektronenstrahls.

Zur Abbildung der Probe mittels REM erzeugt eine Elektronenquelle einen Elektronenstrahl. Dieser wird durch ein positives, elektrisches Potential auf die Probe beschleunigt. Unter Verwendung von Aperturen und magnetischen Linsen wird der Strahl in einem dünnen, fokussierten, monochromatischen Strahl gebündelt. Mit diesem fokussierten Strahl wird die Probe punktförmig abgetastet. Bei Auftreffen auf die Probe interagieren die Elektronen im Strahl mit den Atomen der Probe. Das dadurch entstehende Wechselwirkungsvolumen (Anregungsbirne) und die verschiedenen Arten von Sekundärsignalen,

welche durch den primären Elektronenstrahl hervorgerufen werden können, sind in Abbildung 5-3 dargestellt. Die erzeugten Sekundärsignale treffen auf unterschiedliche Detektoren und erhalten Informationen über die Oberflächentopographie der Probe oder ihre Zusammensetzung. Das Volumen der Anregungsbirne, die Eindringtiefe sowie die Auflösung werden von Faktoren wie der Anzahl der Streueignisse, der Ordnungszahl des Elements, der Probendichte sowie auch der Beschleunigungsspannung beeinflusst. Von den verschiedenen Sekundärsignalen werden Sekundärelektronen (engl. Secondary electrons – SE) und Rückstreuelektronen (engl. Backscattered electrons – BSE) zur Bilderzeugung verwendet. Sekundärelektronen weisen eine durchschnittliche Energie von weniger als 50 eV auf, weswegen nur oberflächennahe SE den Detektor erreichen. Sekundärelektronen liefern somit topographische Informationen der Probe mit höherer lateraler Auflösung. Rückstreuelektronen hingegen sind hochenergetisch und wechselwirken mit einem größeren Volumen innerhalb der Anregungsbirne, es erreichen also auch Elektronen aus tieferer Probentiefe den BSE-Detektor.

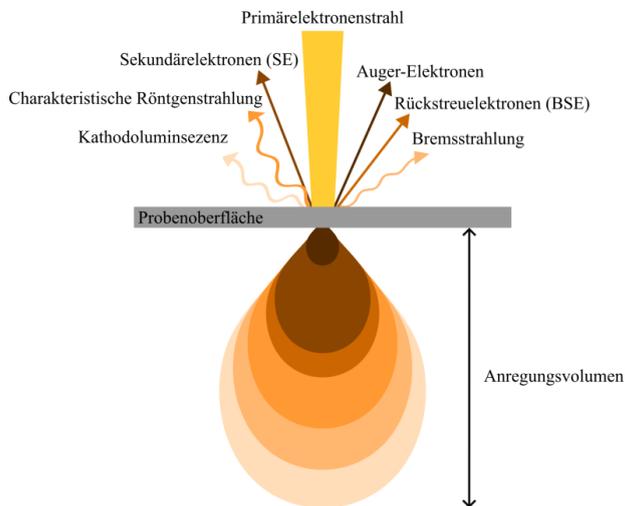


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der mittels REM erzeugten Anregungsvolumina und der jeweiligen korrespondierenden Strahlung, angelehnt an [222].

Da der Anteil an zurückgestreuten Primärelektronen bei BSE proportional zur Ordnungszahl Z des streuenden Elements ist, liefern BSE Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Da leichtere Atome in der Regel weniger stark streuen als schwere Atome, erscheinen sie im BSE-Bild dunkler, da weniger rückgestreute Elektronen von der Probenoberfläche emittiert werden. Mit der unterschiedlichen Helligkeit von leichten und schweren Atomen im BSE-Bild wird ein Materialkontrast sichtbar (dargestellt).

Eine Methode zur Erfassung chemischer Informationen aus der REM-Probe ist die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy dispersive x-ray spectroscopy – EDX). Hier wird ein Elektron der inneren Schale durch den Primärelektronenstrahl angeregt und hinterlässt eine Lücke. Diese Lücke wird

von einem Elektron der höheren Schale aufgefüllt. Dabei wird Energie freigesetzt, die als charakteristische Röntgenstrahlung ausgestrahlt wird. [222, 223]

In dieser Arbeit wurde die Rasterelektronenmikroskopie zur Analyse von Mikrostruktur, Degradationserscheinungen und Fremdphasen in hergestellten Zellen und Schichtverbunden (Halbzellen), sowie zur Analyse von Fremdphasen in gesinterten Pulverpresslingen genutzt. Von allen Proben wurden SE und BSE Bilder aufgenommen. Bei ausgewählten Proben wurden zusätzlich EDX Element-Mappings und/oder EDX-Punktanalysen durchgeführt.

Zur Durchführung der REM und REM-EDX-Analysen wurden verschiedene REM (Zeiss Ultra 55 / Gemini 450 oder Zeiss EVO 15, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) jeweils mit einem EDX-Detektor von Oxford Instruments (Abingdon, Großbritannien) verwendet. Die Aufnahme von Bildern erfolgte bei Beschleunigungsspannungen von 8 und 15 kV unter der Verwendung von Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronen-Detektoren. Die EDX-Analysen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt.

Die Analyse der Proben erfolgte teilweise selbst und teilweise durch Frau Dr. Doris Sebold (IMD-2, Forschungszentrum Jülich). Die von Frau Dr. Sebold aufgenommenen Bilder und EDX-Analysen sind im Verlauf der Arbeit entsprechend mit dem Kürzel „D. S.“ gekennzeichnet. Die Analysen der Schichtdicken sowie der Porosität anhand der REM-Bilder erfolgte mittels der Software „Fiji/Image J“.

Lasermikroskopie

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete konfokale Lasermikroskop (Keyence Color 3D Laser Scanning Microscope VK-9710, Osaka, Japan) verfügt über zwei Lichtquellen: Eine Weißlichtquelle sowie eine Laserquelle zur Erfassung von Farbinformationen respektive Höheninformationen. Zur Bestimmung der Höheninformation rastert der Laser über die Probenoberfläche in XYZ-Richtung. Dabei wird die Intensität der reflektierten Lichtstrahlung vom Detektor gemessen. Bei konfokalen Mikroskopen befindet sich vor dem Lichtaufnahmeelement eine Lochblende, welche Umgebungslicht und unscharfes Licht abschirmt. Somit erreicht nur diejenige reflektierte Strahlung der Probenstelle den Detektor, die sich im Fokus befindet.

Das Lasermikroskop wurde zur Untersuchung von Mikrostrukturänderungen an Schichtverbunden verwendet.

5.3.6 Gassorptionsanalyse (Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren)

Die spezifische Oberfläche eines Festkörpers/Pulvers kann durch Messung von an die Oberfläche der Probe adsorbiertem Gas bestimmt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) basiert auf der Annahme einer Physisorption eines inerten Gases auf die zu untersuchende Probe aufgrund von Van-der-Waals-Kräften [224].

Bei dem Verfahren wird ein Feststoff mit inertem Gas beaufschlagt, welches in Teilen an die Probenoberfläche adsorbiert. Die dabei adsorbierte Stoffmenge ist abhängig vom verwendeten Gas, dem

Gasdruck, der Temperatur sowie der Größe der Probenoberfläche. Nach Festlegung des Messgases und einer bestimmten Temperatur kann aus der resultierenden Adsorptionsisothermen die spezifische Oberfläche des Festkörpers bestimmt werden. Die Auswertung der Isothermendaten nach der BET-Methode ist angelehnt an die Langmuir-Isotherme und geht von einer Multischichtadsorption aus. Mittels der BET-Gleichung kann aus der gemessenen Isotherme die Stoffmenge an Gas, welche zur Bildung einer einzelnen Moleküllage auf der Festkörperoberfläche erforderlich ist ermittelt werden. Aus der Multiplikation der Anzahl der Gasmoleküle in der Monolage mit dem Platzbedarf des adsorbierten Moleküls resultiert die spezifische Oberfläche des untersuchten Feststoffes. Typischerweise wird zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K (= 196,15 °C) als Adsorptiv verwendet. [225]

Auch in dieser Arbeit wurde für die an einem Areameter (Jung Instruments Areamat, Viersen, Deutschland) durchgeführte BET-Messung Stickstoff verwendet.

5.3.7 Thermische Analyse

Der Begriff thermische Analyse umfasst Methoden, mit welchen eine physikalische Eigenschaft eines Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird.

Thermogravimetrie und differenzielle Thermoanalyse (TG/DTA)

Die Kombination aus Thermogravimetrie (TG) und einer differenziellen Thermoanalyse (DTA) lässt die Analyse mehrerer thermischer Eigenschaften einer Probe durch eine einzige Messung zu. Dabei werden parallel eine Messung der Massenänderung einer Probe (TG) und eine Messung der Temperaturdifferenz einer Probe im Vergleich zu einem (thermisch inerten) Referenzmaterial (DTA) als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit durchgeführt.

Anhand der aus der TG resultierenden Massenänderungskurve kann auf Zersetzungs- oder Oxidationsprozesse sowie andere physikalische oder chemische Veränderungen, welche zu Gewichtsveränderungen führen, geschlossen werden.

Die DTA-Komponente gibt an, ob es sich bei stattfindenden Prozessen um exo-, oder endotherme Vorgänge handelt. Außerdem kann anhand der DTA-Messung auf Phasenänderungen geschlossen werden, bei denen kein Masseverlust auftritt (u.a. Schmelzen, Glasübergang). Thermische Ereignisse werden durch Spitzen oder sprunghafte Änderungen der DTA-Kurve angezeigt. Für endotherme Prozesse ist die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{Probe} - T_{Referenz}$ negativ, wohingegen ΔT für exotherme Reaktionen positiv ausfällt. [226]

Dilatometrie

Bei Dilatometer-Messungen wird die Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Schubstangendilatometer verwendet, hier wird die Längenänderung der Probe mit Hilfe eines Stabes gemessen, welcher fest mit der Probe verbunden ist

und die resultierenden Längenänderungen an die Datenerfassung weiterleitet. Zusätzlich kann anhand eines Dilatometers auch der thermische Ausdehnungskoeffizient einer Probe ermittelt werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α lässt sich durch die Formel 5-5 berechnen.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad 5-5$$

Dabei steht L_0 für die Ausgangsprobenlänge, ΔL entspricht der Längenänderung und ΔT ist die Temperaturänderung.

Mittels Dilatometrie können Informationen zur Schwindung des Grünkörpers, zur Sintergeschwindigkeit oder zum Sinterbeginn gewonnen, sowie Aussagen über die thermische Ausdehnung des Probenmaterials getroffen werden. [226–228]

Thermooptische Analyse

Das in dieser Arbeit verwendete thermooptische Messsystem kombiniert einen Hochtemperatur-Ofen mit einem optischen Dilatometer. Dieses besteht aus einer Lichtquelle und einer CMOS-Kamera (engl. Complementary metal-oxide semiconductor – Komplementärer Metall-Oxid Halbleiter), welche die Probensilhouette während der Messung aufnimmt. Dadurch können Änderungen der Probendimension während der Wärmebehandlung zu jedem Zeitpunkt festgehalten werden. Es können Eigenschaften wie der Sinterbeginn, die Schwindung oder auch die Krümmung der Probe während der Sinterung untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden thermische Analyseverfahren genutzt, um Informationen über Phasenstabilität in verschiedenen Atmosphären zu erhalten (TG/DTA) und das Sinter- sowie Schwindungsverhalten von Proben sowie ihre thermische Ausdehnung zu bestimmen (DIL). Außerdem wurde das Krümmungsverhalten von Schichtverbunden während der Sinterung untersucht. Die TG/DTA Messungen wurden an der simultanen thermischen Analyse-Apparatur NETZSCH STA 449 F3 Jupiter und die DIL/TEC Messungen an einem NETZSCH DIL 402 Expedit Classic, beide Geräte von der NETZSCH-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland), durchgeführt. Die thermooptische Analyse erfolgte unter Verwendung des Messofens TOMMI plus (Fraunhofer ISC, Würzburg, Deutschland).

5.3.8 Elektrochemische Analyse

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird zur Analyse des dynamischen Verhaltens eines elektrochemischen Systems verwendet. In einem elektrochemischen System laufen viele gekoppelte Prozesse ab, die Einfluss auf das Verhalten des Systems haben. Das Prinzip der EIS basiert darauf, dass diese Prozesse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen und durch eine

charakteristische Zeitkonstante (Relaxationszeit) τ gekennzeichnet werden können. Die Relaxationszeit ist durch die folgende Gleichung 5-6 definiert:

$$\tau_i = R_i \cdot C_i = \frac{1}{2\pi \cdot f_i} = \frac{1}{\omega_i} \quad 5-6$$

Mit R = Widerstand, C = Kapazität, f_i = charakteristische Relaxationsfrequenz und $\omega_i = 2\pi \cdot f_i$.

Die Separation von zwei Prozessen innerhalb des Impedanzspektrums ist nur möglich, wenn die Größenordnung der jeweiligen charakteristischen Relaxationsfrequenz f_i der Prozesse deutlich voneinander abweicht.

Um die frequenzabhängigen Eigenschaften eines elektrochemischen Systems mittels EIS zu untersuchen, wird dieses entweder mit einem sinusförmigen Stromsignal (galvanostatisch) oder einem Spannungssignal (potentiostatisch) bei bestimmter Frequenz angeregt. Anschließend wird das Antwortsignal, bestehend aus einer Phasenverschiebung und Amplitudenveränderung der resultierenden Spannung oder des Stroms, gemessen. Daraus kann die resultierende komplexe Impedanz berechnet werden. Gleichung 5-7 zeigt die Berechnung der Impedanz für den Fall einer galvanostatischen Messung:

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t + \varphi(\omega))}{I_0 \sin(\omega t)} = |Z(\omega)| \exp(j \varphi(\omega)) \\ &= Z'(\omega) + j Z''(\omega) \end{aligned} \quad 5-7$$

Mit Z = komplexe Impedanz, $U(t)$ = Spannungsantwort als Funktion der Zeit, U_0 = Spannungsamplitude, $I(t)$ = Anregungssignal als Funktion der Zeit, I_0 = Anregungssignalamplitude, ω = Anregungsfrequenz und φ = Phasenverschiebung.

Das Impedanzspektrum ergibt sich aus der Summe aller gemessenen Frequenzpunkte über den gewählten Frequenzbereich. Die resultierenden Impedanzdaten sind nur valide, wenn diese die Bedingungen der Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz erfüllen [229]. Für viele elektrochemische Systeme kann in der Realität nicht von Linearität ausgegangen werden. Wird zur Anregung des Systems jedoch nur ein ausreichend kleiner Strom verwendet, wird nur eine lineare Antwort verursacht, wodurch die Voraussetzung erfüllt wird. Die Validität des Impedanzspektrums wird typischerweise durch die Durchführung eines Kramers-Kronig-Tests (KK-Test) bestätigt [230]. Für diesen Test wird für jeden Frequenzpunkt aus dem Realteil Z' der Imaginärteil Z'' der Impedanz und umgekehrt berechnet und anschließend mit dem experimentellen Wert verglichen. Der Unterschied zwischen der Berechnung und dem Messwert (KK-Residuum) sollte nicht systematisch verteilt und $< 2\%$ sein.

Eine typische Darstellung des Impedanzspektrums erfolgt oft durch den sogenannten Nyquist-Plot. Hier wird der Imaginärteil der Impedanz Z'' über den Realteil der Impedanz Z' bei gleicher Achsenskalierung aufgetragen. Ein Beispiel für einen einfachen Nyquist-Plot ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

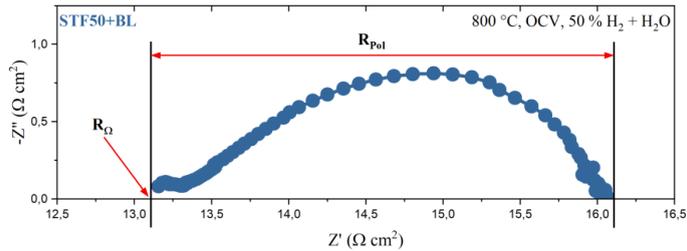


Abbildung 5-4: Beispielhafte Darstellung eines Nyquist-Plots einer symmetrischen Zelle unter Angabe der Bestimmung von R_{Ω} und R_{Pol} .

Anhand des Nyquist-Plots lässt sich am Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der reellen Z-Achse bei hohen Frequenzen ($\omega \rightarrow \omega_{max}$) der ohmsche Widerstand (R_{Ω}) ablesen. Anhand eines weiteren Schnittpunkts der Impedanzkurve mit der reellen Z-Achse, für $\omega \rightarrow \omega_{min}$, kann der Gesamtpolarisationswiderstand (R_{Pol}) bestimmt werden. Der Wert von R_{Pol} entspricht dem Unterschied zwischen den beiden Schnittpunkten.

Um die Prozesse quantifizieren zu können, wird ein physikalisch basiertes Ersatzschaltbild (ESB) an die Impedanz gefittet. Dabei muss beachtet werden, dass für SOCs nicht immer ideale Prozesse angenommen werden können, beispielsweise sollte anstelle eines idealen Kondensators ein Konstant-Phasen-Element (engl. Constant phase element – CPE) verwendet werden. Für den Fit-Prozess wird typischerweise das CNLS-Fit-Verfahren (engl. Complex nonlinear least squares) angewendet. Dafür werden zuerst Anfangsparameter der gewählten ESB-Elemente ausgewählt, welche dann iterativ verändert werden, bis der Unterschied zwischen der Simulation und dem gemessenen Impedanzspektrum minimal ist. Zusätzlich wird zur Auswertung der Messdaten die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. Distribution of relaxation time – DRT) angewendet, um die aus dem Impedanzspektrum resultierenden individuellen Verlustprozesse einfacher zu identifizieren. In einem DRT-Diagramm entspricht die Fläche unter einem Peak seinem jeweiligen Widerstand. [229, 231–234] Im Rahmen dieser Arbeit wurden symmetrische Zellen und Vollzellen elektrochemisch gemessen. Die Messungen wurden am KIT – Karlsruher Institut für Technologie (IAM-ET) von Herrn Dr. Yousef Alizad Farzin durchgeführt. Alle Messungen erfolgten in einem wie in [230] beschriebenen Messstand. Um den physikalischen Kontakt zwischen der Zelle und dem Stromabnehmer zu verbessern, wurde in den meisten Fällen eine NiO-Schicht auf die Brenngaselektrode aufgebracht, welche während der Messung zu Ni reduziert wurde. Es wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Zellen unter Leerlaufspannung sowie unter Last (galvanostatisch) untersucht. Impedanzspektren wurden in einem Temperaturbereich von 650–800 °C bei unterschiedlichen Wasserstoff-zu-Wasserdampf Verhältnissen an der Brenngaselektroden-seite aufgenommen. Der Sauerstoffelektrode wurde synthetische Luft zugeführt. Der Frequenzbereich lag zwischen 10 mHz und 500 kHz bei einer Spannungsamplitude von < 12 mV. Aus den gewählten Einstellungen folgt, dass die Elektrolyt-Prozesse in diesen Messungen nicht dargestellt werden können. Diese Prozesse laufen bei hohen Temperaturen zu schnell ab und würden deswegen eine Anregungsfrequenz von > 1 MHz benötigen, um in den Impedanzspektren

abgebildet zu werden. Für die Vollzellen-Messungen wurden neben den Impedanzspektren zusätzlich Strom-Spannungs-Kurven gemessen. Außerdem wurde ein mittelfristiger Stabilitätstest bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂ bei einem konstanten Strom von -0,43 A·cm⁻² für 1700 h durchgeführt.

Die Auswertung der Daten erfolgte ebenfalls durch Herrn Dr. Farzin vom KIT. Zur Analyse der Impedanzspektren wurde die DRT sowie ein anschließender CNLS-Fit verwendet. Es wurden Nyquist-Plots, DRT-Plots sowie Arrhenius-Plots erstellt. Das verwendete ESB im Fall der STF50-Brenngaselektrode besteht aus den folgenden Elementen: R_Ω-(R₁Q₁)-(R₂Q₂)-(R₃Q₃)-(R₄Q₄).

Die Auswertung der Daten für die Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode erfolgte durch Stephanie Wolf (IET-1, FZJ). Auch hier wurde ein CNLS-Fit zur Analyse der Daten verwendet und Nyquist-Plots, DRT-Plots und Arrhenius-Plots erstellt. Das für die Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode verwendete ESB besteht aus den folgenden Elementen: L-R_Ω-(R₁Q₁)-(R₂Q₂)-(R₃Q₃).

5.3.9 Leckraten-Test

Die Gasdichtheit von Halbzellen an Luft wurde mit dem Luftlecktest-Gerät HTL 260 (Pfeiffer Vakuum GmbH, Aßlar, Deutschland) geprüft. Die Halbzelle wurden dafür mit der Elektrolytseite auf einem Dichtungsring des Ansaugstutzens des Lecktesters platziert. Anschließend wird die Probe durch einen Unterdruck angesaugt. Im Fall von auftretenden Leckagen diffundieren Bestandteile aus der Luft durch die Halbzelle hindurch in den Bereich des Unterdrucks. Daraus resultiert eine Druckdifferenz zwischen der Substratseite (Außendruck/Luft) und der Elektrolytseite (Innendruck). Anhand dieses Druckunterschiedes kann auf die spezifische Leckrate der Halbzelle geschlossen werden. Die Einheit der spezifischen Leckrate ist hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³. Als institutsinterner Grenzwert für eine gasdichte Halbzelle bestehend aus NiO-YSZ/NiO-YSZ/YSZ gilt eine spezifische Leckrate in Luft von 8·10⁻⁶ hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³.

5.3.10 Rheologische Charakterisierung

Der Inhalt dieses Unterkapitels ist den folgenden Literaturquellen entnommen: [235–238].

Die rheologischen Eigenschaften von Pulversuspensionen können Informationen über das Verhalten von Suspensionen bei der Formgebung (Grünkörper) und über die Dispersion des Pulvers in der Suspension liefern. Durch gezielte Anpassungen dieser Eigenschaften kann die Qualität des Grünlings verbessert werden. Rheologische Eigenschaften lassen sich in stationäre (Viskosität, Thixotropie, Fließspannung) und dynamische (elastischer Modulus, viskoser Modulus, komplexer Modulus) Eigenschaften unterteilen. Die rheologischen Eigenschaften hängen von verschiedenen Parametern wie den Ausgangseigenschaften des Pulvers (wie Partikelgrößenverteilung, spezifische Oberfläche), der Feststoffbeladung der Suspension und den verwendeten Zusatzstoffen ab. Der Zusatz von Dispergiermittel kann beispielsweise die Agglomeration der Partikel innerhalb der Suspension verhindern/verringern, wodurch eine homogenere Mikrostruktur gefördert wird, während die Zugabe

von Bindemittel zu einer Ausbildung eines Partikelnetzwerks innerhalb der Suspension führt. Eine Anpassung der Porosität des Keramikgrünlings kann durch den Einsatz von Porenbildner erfolgen. In dieser Arbeit wurden rheologische Messungen in einer Parallelplattenanordnung durchgeführt. In diesem Messaufbau wird die Flüssigkeit zwischen einer festen und einer beweglichen Platte geschert. Die Scherspannung σ lässt sich nach Formel 5-8 berechnen:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad 5-8$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ wird ermittelt aus:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad 5-9$$

Die Viskosität beschreibt im Allgemeinen das Fließverhalten sowie die interne Reibung zwischen Flüssigkeitsschichten. Im Fall von nicht-newtonschen Flüssigkeiten, bei denen die Proportionalität zwischen Schergeschwindigkeit und Scherspannung nicht linear ist, ändert sich die Viskosität mit der Schergeschwindigkeit. Um pseudoplastisches Verhalten (Viskositätsabnahme bei höherer Schergeschwindigkeit/scherverdünnend) oder dilatantes Verhalten (Viskositätszunahme bei höherer Schergeschwindigkeit/scherverdickend) zu identifizieren, wird die sogenannte scheinbare Viskosität μ_a verwendet. Für ein erfolgreiches Siebdrucken von funktionalen Keramiksichten sollte die Suspension pseudoplastisch sein, um einerseits eine Formbarkeit unter Scherbelastung zu gewährleisten und andererseits die Form nach der Formgebung stabil zu halten. Dilatante Suspensionen können zu ungleichmäßigen Ablagerungen und Defekten in der siebgedruckten Schicht führen.

Die Viskosität kann auch zeitabhängige Effekte wie Thixotropie (Abnahme der Viskosität über die Zeit) oder Rheopexie (Zunahme der Viskosität über die Zeit) zeigen. In dieser Arbeit wird dies jedoch nicht näher untersucht. Neben der Viskosität wurden im Rahmen dieser Arbeit auch viskoelastische Eigenschaften der Suspensionen untersucht. Viskoelastizität beschreibt die gleichzeitige Präsenz von elastischen und viskosen Eigenschaften in einem Material. Der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' beschreiben die viskoelastischen Eigenschaften einer Suspension. G' steht dabei für die Energiespeicherung und damit für die festkörperähnlichen Eigenschaften, während der Verlustmodul die flüssigkeitsähnlichen Eigenschaften durch Energiedissipation beschreibt. Ein hoher Speichermodul deutet auf eine starke Netzwerkfestigkeit hin, während ein hoher Verlustmodul während des Siebdrucks zu einem Ausbluten der Paste führen kann.

Der Speicher- und der Verlustmodul sind wie folgt definiert:

$$\text{Speichermodul } G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad 5-10$$

$$\text{Verlustmodul } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad 5-11$$

Der Phasenwinkel δ gibt die Stärke der Wechselwirkungen der inneren Struktur an:

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{G''}{G'} \right) \quad 5-12$$

Ein Phasenwinkel von 0° weist auf ideales elastisches Verhalten hin, 90° auf ideales viskoses Verhalten. Materialien mit einem Phasenwinkel zwischen 0° und 90° sind viskoelastisch und kombinieren elastische und viskose Eigenschaften. Anhand der viskoelastischen Eigenschaften kann auf die Netzwerkfestigkeit der Partikel innerhalb der Suspension geschlossen werden. Der Bereich in dem der Speichermodul G' und Verlustmodul G'' konstant bleiben und dadurch das Partikelnetzwerk unabhängig von der Scherspannung stabil bleibt, wird als Bereich des linearen viskoelastischen Verhaltens (engl. Linear viscoelastic region, LVE) bezeichnet. Der Punkt, an dem die Kurven von Speicher- und Verlustmodul nicht mehr konstant sind, wird als Fließpunkt bezeichnet und zeigt das Ende des LVE auf. Das Vorhandensein und die Länge des LVE kann als Maß für die Festigkeit des Partikelnetzwerks innerhalb der Suspension angesehen werden.

In dieser Arbeit werden die rheologischen Charakterisierungen der Siebdruckpasten hauptsächlich als Anhaltspunkt für eine spätere Optimierung der Pasten verwendet. Die gemessenen Viskositätsmessungen sowie die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften sollen einen ersten Überblick über die Eigenschaften von druckbaren perowskitbasierten Siebdruckpasten geben.

Rheologische Messungen wurden mit einem Physica MCR 301 Rheometer (Anton Paar, Graz, Österreich) in einer Platte-Platte-Geometrie (PP25/S, 25 mm, gezahnt) bei einem Scherspalt von 0,5 mm und 20°C durchgeführt. Alle Proben wurden bei $0,1\text{ s}^{-1}$ für 1 Minuten vorgeschert, gefolgt von einer Ruhephase von 1 Minuten ohne Belastung. Für die Viskositätsmessungen wurden bei einer Scherrate von $0,1\text{ s}^{-1}$ fünf Messungen durchgeführt, wobei der Mittelwert als repräsentativer Wert für die Dispersion verwendet wurde. Fließkurven wurden bis zu 1000 s^{-1} mit einer logarithmischen Steigung von 22 Punkten pro Dekade gemessen, um pseudoplastisches oder dilatantes Verhalten zu bestimmen. Der elastische Modulus G' , der viskose Modulus G'' und der Phasenwinkel δ wurden durch oszillatorische Tests bei einer Scherspannung von 0,01 bis 1000 Pa und einer Frequenz von 1 Hz über 31 Messpunkte bestimmt.

5.3.11 Oberflächencharakterisierung

Zur Untersuchung der Oberflächentopographie von keramischen Proben wurde im Rahmen dieser Arbeit ein optisches Profilometer (CT 350T, cyberTECHNOLOGIES GmbH, Eching-Dietersheim, Deutschland) mit einem chromatischen Weißlichtsensor verwendet. Im Vergleich zu einem

58

konventionellen Mikroskop wird die Probe hier auf einer festen Höhe Punkt für Punkt abgerastert. Beim Weißlichtinterferometer können einzelnen Wellenlängen bestimmten Abweichungen zugeordnet werden. Beziehungsweise befindet sich der Fokus bei einer bestimmten Wellenlänge in einer Ebene. Bei der Messung wird an jedem Messpunkt nur die exakt auf die Messoberfläche fokussierte Wellenlänge verwendet. Das von der Probe reflektierte Licht fällt anschließend auf einen Sensor. Die Auswertung erfolgt anhand einer Analyse des erhaltenen Reflexionsspektrums, woraus die Höheninformation des Messpunkts anhand der Peakposition ermittelt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die kontaktlose Profilometermessung zur Analyse der Krümmung von gesinterten und gebügelten Halbzellen verwendet. Anhand der Ergebnisse soll der Einfluss des sogenannten Bügelns (Sinterung unter Last) auf die Krümmung der Halbzelle untersucht werden. Dazu wird die gemessene Krümmung der Zelle mit einem Grenzwert aus der Standardfertigung von SOCs am Institut verglichen. Dieser dient als Anhaltspunkt dafür, ob die Probe für die weiteren Prozessschritte verwendbar ist. Dieser Grenzwert liegt bei einer maximalen Krümmung der Zelle von 2 mm. Zellen, die Krümmungen zwischen 1-2 mm aufweisen, können für die anschließenden Prozessschritte zwar verwendet werden, allerdings sollte eine Krümmung von unter 1 mm angestrebt werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse erläutert und diskutiert. Das Kapitel ist in sechs verschiedene Unterkapitel unterteilt. Zuerst werden die Ergebnisse der Pulversynthese der fünf ausgewählten Perowskite und ihrer Charakterisierung vorgestellt. Es folgt eine kurze Zusammenfassung der Materialauswahl für die weiteren Experimente. Die Eigenschaften von STF50 und SFN werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert. Daran schließt sich ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse von SFN und STF50 als Brenngaselektrodenmaterial an. Im letzten Unterkapitel wird eine mögliche Integration der alternativen Brenngaselektroden in die typische FESC-Herstellungsrouten am Institut untersucht.

6.1 Pulvercharakterisierung

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Charakterisierung der mittels Festphasenreaktion hergestellten Pulver LSFM, LST, SFN, STF30 sowie STF50 erläutert. Die Ergebnisse der Überprüfung der Reinheit sowie der Einphasigkeit der Pulver und die jeweilige Partikelgrößenverteilung der auf einen bestimmten Partikelgrößenbereich angepassten Perowskitpulver sowie ihre spezifische Oberfläche werden dargestellt. Außerdem wird die Stabilität der fünf Perowskite in reduzierenden Bedingungen bei 850 °C sowie die Kompatibilität der Perowskite mit YSZ sowie mit NiO unter FESC Herstellungsbedingungen analysiert.

6.1.1 Überprüfung Reinheit und Einphasigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pulverchargen von $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,38}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-8}$, $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,63}\text{TiO}_{3-6}$, $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-8}$, $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-8}$, und $\text{Sr}_{1,98}\text{FeNbO}_{6-8}$ erfolgreich mittels Festkörpersynthese synthetisiert. Zur Herstellung der Proben wurde jeweils eine Pulvercharge von LSFM, LST und STF30 und jeweils zwei Pulverchargen von SFN (SFN C1, SFN C2) und STF50 (STF50 C2, STF50 C3) verwendet. Die Chargen SFN C2 und STF50 C3 wurden ausschließlich zur Herstellung der jeweiligen TEC-Proben benutzt, für alle anderen Proben sind die Chargen SFN C1 und STF50 C2 verwendet worden. Aufgrund dessen beziehen sich die Pulverbezeichnungen SFN und STF50 ab diesem Punkt der Arbeit auf die Chargen SFN C1 und STF50 C2. Die Herstellung und Charakterisierung der Charge STF50 C2 erfolgte im Rahmen der Masterarbeit von Apoorva Pawadi zum Thema „Vereinfachte Festoxid-Elektrolysezellen-Herstellung (VerFELLung)“.

Nach der Synthese wurde die Phasenreinheit der fünf Perowskitpulver mittels XRD-Analyse untersucht. Die gemessenen Diffraktogramme der synthetisierten Pulver sind in Abbildung 6-3 (LSFM, LST), Abbildung 6-4 (SFN) und Abbildung 6-5 (STF30, STF50) dargestellt. Ein Abgleich der Kurven mit Referenzmustern aus der ICSD-Datenbank zeigt, dass LSFM (Referenz 98730 [239]), SFN (Referenz 54860 [113]), STF30 (Referenz 186710 [240]) sowie STF50 (Referenz 92397 [241]) nach der

Kalziniierung (röntgenographisch) einphasig vorliegen. Allein LST liegt nach der Kalziniierung nicht als einphasiger Perowskit vor. Eine anschließende Rietveld-Verfeinerung der gemessenen Daten der LST-Probe ergibt näherungsweise Anteile der Haupt- und Sekundärphase von 81 % und 19 %. Neben der LST-Hauptphase (Referenz 65100 [242]) könnte als Zweitphase entweder $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (Referenz 281282 [243]) oder $\text{La}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ (Referenz 162726 [244]) vorliegen.

Zusätzlich zur Überprüfung der Phasenreinheit der Pulver werden diese mittels ICP-OES auf Verunreinigungen getestet sowie die aus den ICP-OES Ergebnissen resultierenden Stöchiometrien bestimmt und mit den gewünschten Stöchiometrien verglichen. Die Ergebnisse der ICP-OES-Analyse sind in Tabelle A-3 und Tabelle A-4 (siehe Anhang) aufgelistet. Die Berechnung der resultierenden Stöchiometrie unter Angabe des Modifizierungsfaktors ist in Tabelle A-5 (siehe Anhang) zusammengefasst. In den meisten Fällen wurden in den synthetisierten Pulvern Verunreinigungen mit Werten kleiner 0,1 Gew.-% angegeben. Ausnahmen bilden Verunreinigungen von Ba, Mn, Zr und Al. Aluminium Verunreinigungen in den Perowskiten können auf Rückstände der für die Synthese verwendeten Al_2O_3 -Tiegel zurückgeführt werden. Zr kann durch Mahlkugelabrieb während des Homogenisierungsprozesses oder der Reduzierung der Partikelgröße in das Material gelangen. Ein Anteil von $\text{Zr} > 0,12\%$ wurde für LST, LSFM und STF50 C3 gemessen. Dies lässt sich damit begründen, dass die Partikelgröße des LST- und LSFM-Pulvers vor der Kalziniierung mittels Mahlkugeln reduziert wurde und für STF50 C3 bereits mehrfach verwendete Mahlkugeln benutzt wurden. Barium wurde in allen hergestellten Pulvern gefunden und lässt sich vermutlich auf den im Ausgangsmaterials SrCO_3 enthaltenen Anteil von BaCO_3 ($\leq 2,5\%$) zurückführen. Mn Verunreinigungen sind in den Mn-freien Materialien mit einem höheren Eisenanteil (SFN und STF50) zu finden. Die vom Hersteller angegebene Verunreinigung des Ausgangspulvers Fe_2O_3 mit Mn von $< 0,4\%$ kann die mittels ICP-OES bestimmten Mn-Anteile von $> 0,12\%$ der jeweiligen gesamten Probe allerdings nicht vollständig erklären. Weitere Gründe für die hier bestimmte Mn-Verunreinigung könnten u.a. in einer möglichen Kontamination der Probe mit Mn während der Pulverherstellung liegen, da in dem genutzten Labor auch Mn-haltige Materialien verwendet werden. Die mittels ICP-OES-Daten berechnete Stöchiometrie der fünf Perowskite zeigt generell eine gute Übereinstimmung mit der jeweiligen gewünschten Stöchiometrie (Tabelle A-5).

6.1.2 Eigenschaften der Pulverpartikel

Im Anschluss an die Pulversynthese wurde die Partikelgröße aller fünf Pulver verringert. Die Verkleinerung der Partikelgröße wurde vorgenommen, um die Partikelgrößenverteilungen der Perowskite an die Verteilungen des NiO- und 8YSZ-Pulvers für die Kompatibilitätsversuche anzupassen. Als Anhaltspunkte wurde ein d50-Wert in einem Bereich zwischen 0,8-1,2 μm und ein d90-Wert $< 4\ \mu\text{m}$ gewählt. Die finalen Partikelgrößenverteilungen sowie die daraus resultierende spezifische Oberfläche (BET-Analyse) der hergestellten Pulverchargen sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. Die Auswertung der PSD-Analyse zeigt, dass die Zielpartikelgrößenverteilung mit Ausnahme von STF30

und LST erreicht wurde. Da STF30 zwar einen etwas höheren d50-Wert, aber einen im gewünschten Bereich liegenden d90-Wert aufweist, wurde das Pulver mit dieser Partikelgrößenverteilung für die weiteren Versuche verwendet. LST weist erhöhte d50- und d90-Werte auf. Allerdings ist bei LST eine im Vergleich mit den anderen Pulvern hohe spezifische Oberfläche von ca. 9,664 m²·g⁻¹ zu beobachten. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die tatsächlichen d90-Werte und vermutlich auch die d50-Werte geringer sind und es sich bei den gemessenen Partikeln um harte Agglomerate handelt. Diese können durch die Probenvorbereitung vor der PSD-Analyse mittels Ultraschall nicht beseitigt werden. Die spezifische Oberfläche der Pulver spielt insbesondere bei der Siebdruckpastenherstellung eine Rolle bei der Anpassung des Organikanteils und wird in diesem Abschnitt nicht weiter erläutert. Zur Charakterisierung der Partikelform der verwendeten Pulver und einer groben Überprüfung der Partikelgrößenverteilungswerte wurden die Perowskitpulver mittels REM untersucht.

Tabelle 6-1: Partikelgrößenverteilungen und daraus resultierende spezifische Oberflächen für die hergestellten Pulverchargen LSFM, LST, SFN C1 SFN C2, STF30, STF50 C2, und STF50 C3. Zusätzlich werden die Partikelgrößenverteilungen des verwendeten NiO- und 8YSZ-Pulvers aufgelistet.

Pulverbezeichnung	Partikelgrößenverteilung			Spezifische Oberfläche [m ² ·g ⁻¹]
	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	
LSFM La _{0,6} Sr _{0,38} Fe _{0,8} Mn _{0,2} O _{3-δ}	0,533	1,166	2,882	4,452
LST La _{0,35} Sr _{0,63} TiO _{3-δ}	0,495	1,422	4,317	9,664
SFN C1 Sr _{1,98} FeNbO _{6-δ}	0,436	1,191	3,541	4,386
SFN C2 Sr _{1,98} FeNbO _{6-δ}	0,353	1,193	3,814	4,534
STF30 Sr _{0,98} Ti _{0,7} Fe _{0,3} O _{3-δ}	0,667	1,395	3,352	6,090
STF50 C2 Sr _{0,98} Ti _{0,5} Fe _{0,5} O _{3-δ}	0,507	1,019	2,415	6,655
STF50 C3 Sr _{0,98} Ti _{0,5} Fe _{0,5} O _{3-δ}	0,409	0,837	2,247	6,390
NiO	0,550	1,145	3,300	
8YSZ	0,470	0,834	3,577	

Da der Großteil der Experimente für SFN und STF50 mit den Pulverchargen SFN C1 und STF50 C2 durchgeführt wurden, werden nachfolgend nur die Analysen für diese Chargen gezeigt. SFN C2 und

STF50 C3 wurden jeweils nur für die Herstellung von TEC-Proben verwendet, sowie im Fall des SFN C2 Pulvers zusätzlich für die Herstellung von Dilatometerproben.

Die REM-Bilder der fünf Perowskitpulver nach der Verringerung ihrer Partikelgröße sind in Abbildung 6-1 dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass alle fünf Pulver nach der Verminderung der Partikelgröße mittels Taumelmischer eine ähnliche Partikelmorphologie aufweisen.

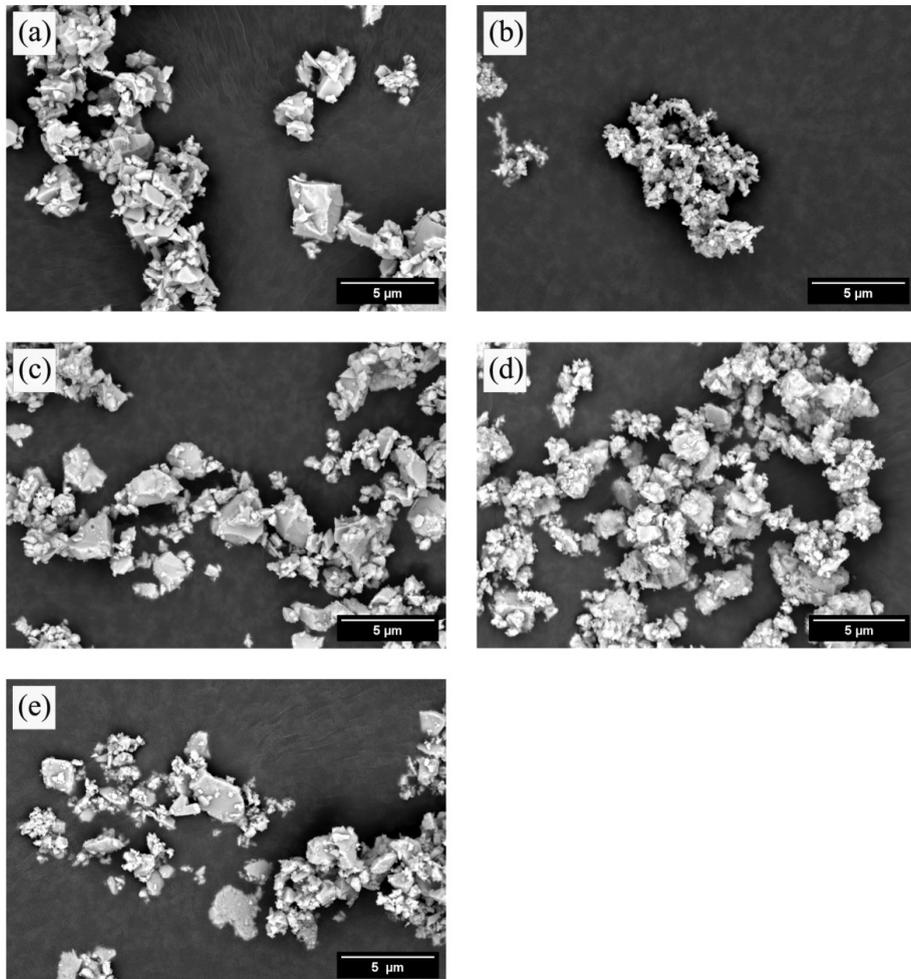


Abbildung 6-1: SE-Aufnahmen von Pulverproben nach Reduzierung der Partikelgröße von (a) LSMF, (b) LST, (c) SFN, (d) STF30, (e) STF50; Aufnahmen von D. S.

Die Pulver bestehen aus inhomogen geformten, meistens eher eckigen und teilweise scharfkantigen Partikeln. Die Partikelgröße der Pulver stimmt mit Ausnahme des LST-Pulvers grob mit den Werten in Tabelle 6-1 überein. Allerdings muss bei der Auswertung beachtet werden, dass die PSD-Analyse unter Annahme von sphärischen Partikeln durchgeführt wurde und die Werte deswegen nur als Näherung betrachtet werden können. Die REM-Aufnahme des LST-Pulvers (Abbildung 6-1 (b)) jedoch zeigt, dass

die eigentlichen Partikel im Vergleich zu den Partikeln der anderen Pulver deutlich kleiner sind. Die Kombination aus PSD-Analyse, spezifischer Oberfläche und der REM-Aufnahme des LST-Pulvers bestätigt die oben genannte Annahme, dass es innerhalb des LST-Pulvers zu Agglomeratbildung gekommen ist, was dazu führt, dass die mittels PSD-Analyse bestimmten Partikelgrößen größer als die tatsächlich im Pulver vorhandenen jeweiligen Partikelgrößen sind.

6.1.3 Stabilität in reduzierender Atmosphäre

Um einen ersten Eindruck der Stabilität der fünf Perowskite unter reduzierenden Bedingungen zu erhalten, wurden TG/DTA-Analysen in Ar+H₂-Atmosphäre durchgeführt. Die reduzierten Pulver wurden anschließend mittels XRD-Analyse untersucht. In Abbildung 6-2 sind die Masseverluste während der Wärmebehandlung bei 850 °C unter reduzierender Atmosphäre (2,9 Vol.-% H₂+Ar) dargestellt. Die zur TG/DTA-Messung dazugehörigen DTA-Kurven sind im Anhang in den Abbildung A-1 (LSFM, SFN, STF30 und STF50) und Abbildung A-2 (LST) zu finden.

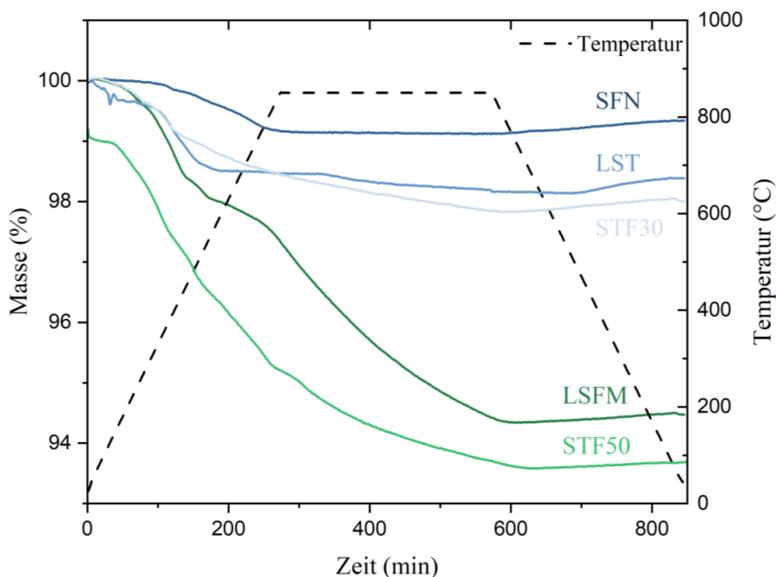


Abbildung 6-2: Darstellung der thermogravimetrischen Messung in 2,9 % H₂+Ar von LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50 Pulverproben unter Verwendung von Aufheiz- und Abkühlraten von 3 K min⁻¹ und einer Haltezeit von 5 h bei 850 °C.

Abbildung 6-2 zeigt deutliche Unterschiede in der Stabilität der fünf Perowskite in reduzierender Atmosphäre. Während SFN, LST und STF30 Masseverluste von 0,66 %, 1,62 % und 2,0 % aufweisen, sind die Masseverluste von LSFM und STF50 mit 5,53 % und 6,30 % annähernd dreimal so hoch. Die TG-Kurve von SFN zeigt nicht nur den geringsten Masseverlust, das Material scheint sich auch annähernd im Gleichgewicht zu befinden, da sich die TG-Kurve bereits deutlich vor Ende der Haltezeit in einer Art Plateau befindet. Die Kurven von LST, STF30, LSFM und STF50 jedoch weisen bis zum

Ende der Haltezeit noch eine negative Steigung auf. Die Pulver befinden sich nach fünf Stunden Haltezeit in 2.9 % H_2+Ar bei 850 °C also noch nicht im Gleichgewicht. Das bedeutet, dass der Masseverlust bei einer Verlängerung der Haltezeit unter denselben Versuchsbedingungen noch zunehmen würde. Ein möglicher Grund für den Masseverlust der fünf Perowskite während des Experiments ist der Ausbau, beziehungsweise der Verlust von Sauerstoff in der reduzierenden Atmosphäre.

Die korrespondierenden DTA-Kurven (s. Abbildung A-1) von LSFM, SFN, STF30 und STF50 zeigen keine Peaks, es haben also keine exo- oder endothermen Prozesse, wie beispielsweise Phasentransformationen stattgefunden. Die DTA-Kurve von LST in Abbildung A-2 hingegen zeigt zwei endotherme Peaks bei Temperaturen < 200 °C. Der erste, deutliche Peak befindet sich bei einer Temperatur von ungefähr 129 °C, der zweite, kleinere Peak ist bei einer Temperatur von ca. 176 °C zu sehen. Da an beiden Stellen in der TG-Kurve ebenfalls eine Änderung zu sehen ist, lässt sich daraus schließen, dass es sich hierbei um keine Phasentransformation handelt, da diese normalerweise nicht mit einer Massenänderung einhergeht. Die bei LST bei einer Temperatur von < 200 °C auftretenden endothermen Prozesse können vermutlich auf das Verdampfen von Wasser oder organischen Resten (eventuelle Verunreinigung der Probe durch Schmiermittel aus dem Pressvorgang) zurückgeführt werden.

Nach der Reduktion der Perowskitpulver wurden diese mittels XRD und anschließender Rietveld-Verfeinerung analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle A-6 im Anhang zusammengefasst. Die in der Tabelle angegebenen Phasen sind anhand von Referenzmustern bestimmt worden, die berechneten Phasenanteile sind als Näherungswerte zu verstehen. In Abbildung 6-3 sind die Diffraktogramme der reduzierten Pulver von LSFM und LST im Vergleich mit ihren Ausgangspulvern dargestellt.

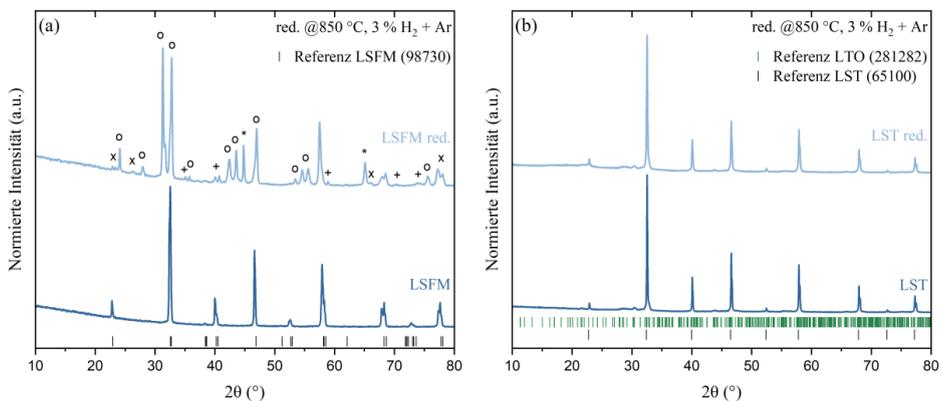


Abbildung 6-3: Vergleich der Diffraktogramme von Pulverproben nach der Synthese und bei 850 °C in 2,9 % H_2+Ar reduzierten Pulverproben aus (a) LSFM und (b) LST.

Die XRD-Kurven von LSFM direkt nach der Synthese und nach der Reduzierung (Abbildung 6-3 (a)) zeigen, dass im Laufe der Wärmebehandlung in 2,9 % H₂+Ar Phasenneubildungen und -umwandlungen stattgefunden haben. Anstelle der ursprünglichen LSFM-Phase setzt sich die reduzierte Probe aus vier verschiedenen Phasen zusammen. Eine mögliche Phasenzusammensetzung könnte eine Kombination aus ca. 76 Gew.-% (La_{0,38}Sr_{0,62})₂FeO₄ (o), 11 Gew.-% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{2,5} (x), 10 Gew.-% Fe (*) und 3 Gew.-% MnO (+) sein. Dabei muss beachtet werden, dass es sich bei den hier genannten Phasen auch um Phasen mit abweichenden Stöchiometrien oder auch anderen Phasenzusammensetzungen halten könnte. Ebenso können die Phasenanteile von den genannten Werten abweichen. Während LSFM folglich unter den getesteten Bedingungen nicht stabil ist, stimmen die Diffraktogramme von LST vor und nach der Wärmebehandlung in reduzierender Atmosphäre annähernd überein, das Material ist also stabil. Ebenfalls stabil unter den getesteten Bedingungen ist der SFN-Doppelperowskit, siehe Abbildung 6-4.

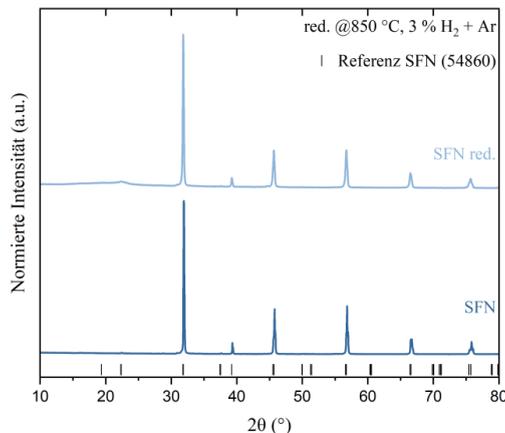


Abbildung 6-4: Vergleich der Diffraktogramme von Pulverproben nach der Synthese und bei 850 °C in 2,9 % H₂+Ar reduzierten Pulverproben aus SFN.

Die XRD-Kurve nach der Reduzierung weist keine deutlichen Veränderungen von der XRD-Kurve des Ausgangsmaterials auf.

Die Röntgendiffraktogramme der beiden STF-Pulver vor und nach der Wärmebehandlung sind in Abbildung 6-5 dargestellt. In beiden STF-Perowskiten bilden sich in reduzierender Atmosphäre Sekundärphasen aus Fe (*) und Sr₃Fe₂O₆ (+). Während für das Strontiumtitanat mit dem höheren Eisenanteil, STF50, die beiden genannten Phasen zusammen mit der Hauptphase STF50 (63 Gew.-%) die Pulverzusammensetzung nach der Wärmebehandlung komplettieren, weist STF30 weitere Sekundärphasen auf. Neben der Hauptphase STF (ca. 79 Gew.-%) sowie den genannten Fe- und Sr₃Fe₂O₆-Phasen haben sich eine TiO₂-Phase (x) sowie eine Fe₂TiO₅-Phase (o) ausgebildet.

Mögliche Phasenzusammensetzungen aller fünf Pulverproben mit den jeweiligen bestimmten Phasenanteilen sind in Tabelle A-6 zu finden.

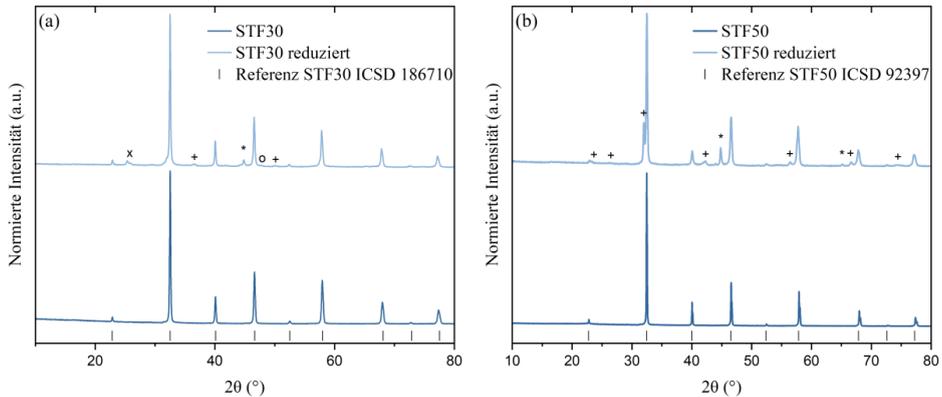


Abbildung 6-5: Vergleich der Diffraktogramme von Pulverproben nach der Synthese und bei 850 °C in 2,9 % H₂+Ar reduzierten Pulverproben aus (a) STF30 und (b) STF50.

6.1.4 Kompatibilität mit 8YSZ unter FESC Herstellungsbedingungen

Eine weitere Charakterisierung der fünf Perowskitpulver bestand in der Analyse der Kompatibilität zwischen alternativem Elektrodenmaterial und dem verwendeten Elektrolytmaterial 8YSZ sowie einer Mischung aus 8YSZ+NiO (Substrat). Hier soll in erster Linie die Reaktivität der Materialien unter bestimmten Bedingungen untereinander festgestellt und miteinander verglichen werden. Da ein Teil dieser Arbeit die Integration der perowskitbasierten Brenngaselektrode in die am Institut übliche FESC-Herstellungsrouten darstellt, wurden die Parameter der ersten Kompatibilitätsversuche entsprechend den typischen FESC-Herstellungsparametern ausgewählt. Dabei wurde die Reaktivität der Perowskite mit 8YSZ und 8YSZ+NiO bei einer Wärmebehandlung bei 1400 °C für 5 h an Luft untersucht. Für die Kompatibilitätsversuche wurden zuerst gepresste Pulverproben der beiden Mischungen (Perowskit+8YSZ & Perowskit+8YSZ+NiO) hergestellt und unter den vorgenannten Bedingungen gesintert. Um eine möglichst hohe Reaktionsfläche zwischen den verschiedenen Ausgangspulver zu erhalten, wurden diese vor dem Pressvorgang gemischt und homogenisiert. Nach der Sinterung wurden jeweils drei Tabletten pro Mischung mittels XRD analysiert. Anschließend wurden zwei der Tabletten mit Hilfe eines Achatmörser aufgemahlen und erneut röntgenographisch untersucht. Die dritte Tablette wurde abschließend mittels REM und REM-EDX charakterisiert. Bezüglich der XRD-Analyse der Kompatibilitätsproben kann festgestellt werden, dass alle gemessenen Diffraktogramme der verschiedenen Tabletten der gleichen Materialmischung annähernd übereingestimmt haben. Aufgrund dessen wird im Folgenden nur auf die Analyse von jeweils einer aufgemahlene(n) Tablette pro Mischung eingegangen.

Nach der Messung der Diffraktogramme aller Kompatibilitätsproben wurden diese mit Hilfe von Referenzmustern verglichen. In Tabelle A-7 sind aus der Auswertung resultierende mögliche Zusammensetzungen der Proben und ihre jeweils durch Rietveld-Verfeinerung bestimmten möglichen

Phasenanteile aufgelistet. Eine Betrachtung der ausgewerteten XRD-Daten für die Mischungen aus Perowskit und 8YSZ zeigt, dass nur bei LST und SFN keine Reaktion zwischen den beiden Materialien stattgefunden hat. Die Proben LST+8YSZ und SFN+8YSZ weisen nach der Wärmebehandlung bei 1400 °C für 5 h röntgenographisch keine Sekundärphasen oder Phasentransformationen auf. Die Kompatibilitätsprobe STF30+8YSZ bildet während der Wärmebehandlung eine Sekundärphase, beispielsweise $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, aus während die Hauptphasen STF30 und 8YSZ weiterhin bestehen bleiben. Eine vergleichsweise hohe Reaktivität mit 8YSZ zeigen die Mischungen aus STF50+8YSZ und LSFM+8YSZ. In beiden Proben ist nach der Wärmebehandlung die ursprüngliche Perowskitphase nicht mehr vorhanden. Anstelle der STF50 Hauptphase könnte sich eine $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ Phase gebildet haben. Zusätzlich dazu hat sich, genau wie bei STF30, eine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Phase ausgebildet. LSFM könnte in eine Mischung aus Lanthan-Strontium-Ferrit ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{2.75}$) und Lanthan-Strontium-Manganit ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{2.5}$) zerfallen. Bei der LSFM+8YSZ-Probe kommt es zusätzlich noch zur Bildung einer SrZrO_3 -Phase. Die Ausbildung einer SrZrO_3 -Phase zwischen perowskitbasierter Elektrode und Elektrolyt ist nicht gewünscht, da diese Phase nicht ionisch leitend ist. Die an der Grenzfläche gebildete SrZrO_3 -Phase würde somit die Ionenleitung zwischen Elektrolyt und Elektrode je nach Phasenanteil verhindern oder erschweren und damit die Leistung der Zelle negativ beeinflussen [245]. Die Bildung einer SrZrO_3 -Phase aufgrund der hohen Reaktivität zwischen Perowskiten und 8YSZ während Herstellungs- und/oder Betriebsbedingungen konnte bereits in mehreren Studien festgestellt werden [245–247]. Eine Möglichkeit, die Bildung einer SrZrO_3 -Phase zu verhindern oder zumindest den Anteil der Phase deutlich zu reduzieren, ist die Verwendung einer Barrierschicht zwischen Elektrode und dem Elektrolyten. Die Funktion dieser Barriere, die typischerweise aus GDC besteht, ist nach Szász et al. [245] die Bildung einer kontinuierlichen Interdiffusionszone an der GDC/YSZ-Grenzfläche, um dadurch die Ausbildung der unerwünschten Strontiumzirkonatphase zu verhindern.

Die Zugabe von NiO zur Mischung aus Perowskit und 8YSZ führt, mit Ausnahme von LST, zu einer erhöhten Reaktivität der Ausgangspulver. Die Probe aus SFN+8YSZ+NiO zeigt neben den drei Ausgangsstoffen eine weitere Phase in geringem Anteil. Bei dieser Phase könnte es sich um NiFe_2O_4 handeln. NiFe_2O_4 kann neben NiO, $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ und 8YSZ auch in der STF50+8YSZ+NiO-Probe detektiert werden. Das Zumischen von NiO zur Kompatibilitätsprobe von STF30 führt neben den drei Ausgangsphasen zu einer zusätzlichen Fe_3O_4 -Phase. Die Analyse der LSFM+8YSZ+NiO-Probe zeigt, dass das NiO neben der Bildung der Phasen entsprechend der LSFM+8YSZ-Mischung zur Ausbildung einer vierten Phase führt. Diese könnte aus einem Oxid aus Mangan, Eisen und Nickel bestehen.

Nach der Analyse der Kompatibilitätsproben mittel XRD, wurden REM-Aufnahmen und EDX-Analysen an Querschliffen der Proben durchgeführt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten und im Folgenden beschriebenen EDX-Auswertungen sind teilweise anhand von Punktspektren und teilweise anhand von Mappings durchgeführt worden. Für alle EDX-Analysen gilt außerdem, dass hier nur ein bestimmter Bereich/mehrere Punktbereiche der Probe abgebildet wird, da die Messungen je Probe nur an einer Stelle durchgeführt wurden. Während

bei Punktenspektren die einzelnen Phasen anhand von Summenspektren dieser Stelle genauer abgebildet werden können, können EDX-Mappings eher als Anhaltspunkte der Elementverteilung innerhalb des untersuchten Bereichs gesehen werden. Allerdings können bei Punktenspektren, je nach Einstellungen, Elemente von benachbarten Phasen mit angeregt werden, welche dann auch im Spektrum auftauchen könnten. Eine Zusammenfassung der REM-EDX-Analyse der Mischungen von allen fünf Perowskiten ist im Anhang in Tabelle A-8 und Tabelle A-9 zu finden. Die REM-EDX-Auswertung wurde als Überblick über die Reaktivität der Materialien untereinander durchgeführt. Der Fokus liegt auf der Detektion von ausgebildeten Sekundärphasen oder Phasentransformationen. Die Auswertung erfolgt deswegen nicht im Detail und auch die Mikrostruktur der Proben wird an dieser Stelle vernachlässigt. Für eine bessere Übersicht sind die unterschiedlichen Phasen in den REM-Aufnahmen mit verschiedenfarbigen Pfeilen gekennzeichnet. Abbildung 6-6 zeigt die Aufnahmen der Kompatibilitätsproben von LSFM und LST.

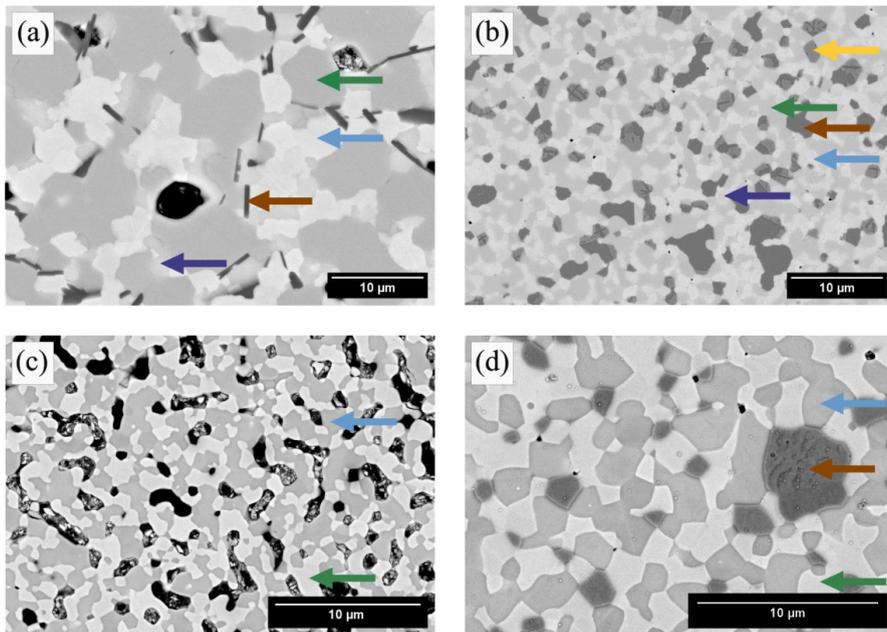


Abbildung 6-6: BSE-Aufnahmen von Kompatibilitätsproben, wärmebehandelt bei 1400 °C für 5 h an Luft aus (a) LSFM+8YSZ, (b) LSFM+8YSZ+NiO, (c) LST+8YSZ und (d) LST+8YSZ+NiO; Aufnahmen + EDX-Analyse von D. S.

Anhand der REM-Aufnahme der LSFM+8YSZ-Probe (Abbildung 6-6 (a)) sind neben Poren vier verschiedene Phasen zu erkennen. Die EDX-Analyse lässt auf eine YSZ-basierte Phase (grün), eine aus La & Mn-basierte Phase mit geringem Anteil an Fe und Sr (blau), eine dazwischenliegende SrZrO_3 -Phase (violett) sowie eine Fe-basierte nadelförmige Phase (braun) schließen. Eine Zumischung von NiO führt neben den oben genannten Phasen zur Ausbildung einer Ni-basierten (gelb) sowie zu einer Fe & Mn-basierten Phase (braun) anstelle der Fe-basierten Phase. Diese Phasenneubildungen sind durch Interdiffusion und/oder Segregation von Sr, Zr, La, Fe, Mn und Ni entstanden. LSFM zeigt somit eine

hohe Reaktivität mit 8YSZ und 8YSZ+NiO. Die REM-Aufnahme der LST-Mischung mit 8YSZ, siehe Abbildung 6-6 (c), lässt zunächst einmal auf zwei Phasen schließen. Das anschließende EDX-Mapping zeigt, dass neben LST (blau) und 8YSZ (grün) auch eine Mischphase der beiden Hauptphasen existiert. Das gleiche zeigt sich auch für die LST-Mischung mit NiO-Zusatz. Hier ist neben den Ausgangsphasen LST, YSZ und NiO (braun) eine Mischphase aus LST und YSZ zu detektieren. Allgemein kann aus der EDX-Analyse geschlossen werden, dass es unter den getesteten Bedingungen bei den LST-Kompatibilitätsproben zu einer geringen chemischen Reaktion zwischen den Ausgangsmaterialien gekommen ist. Die REM-Aufnahmen der Querschliffe der Kompatibilitätsproben von SFN, STF30 und STF50 sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

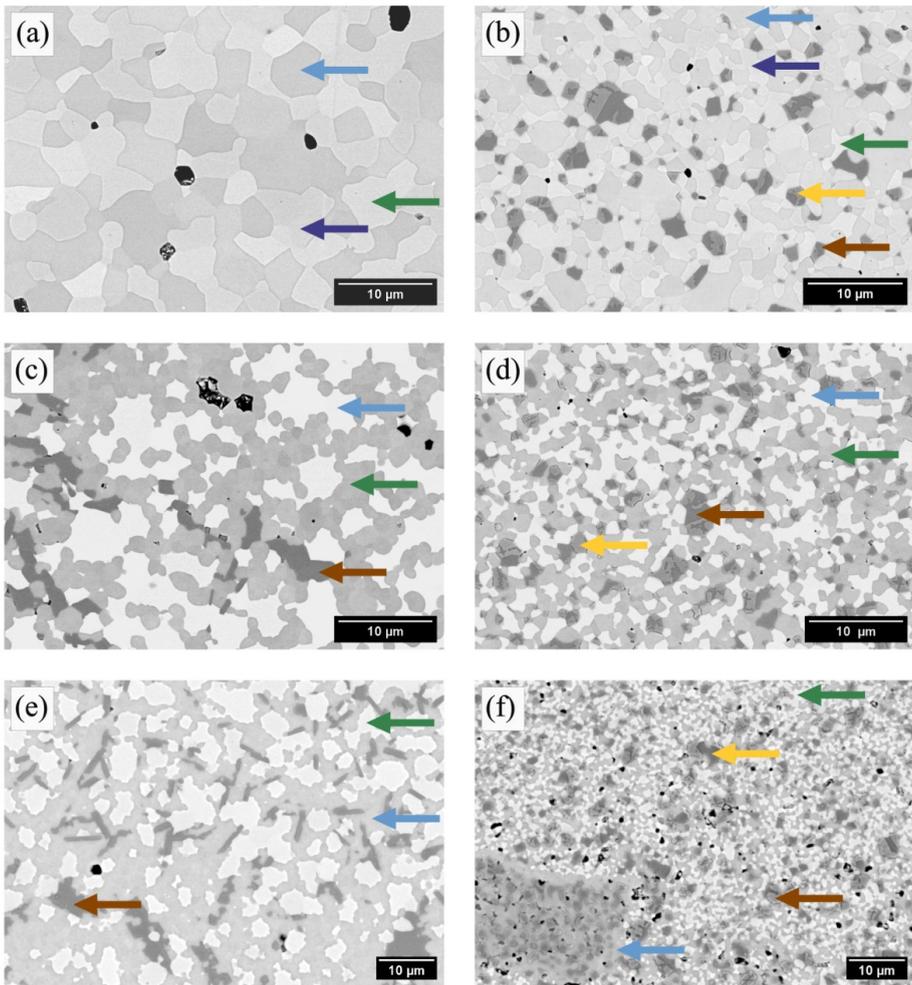


Abbildung 6-7: BSE-Aufnahmen von Kompatibilitätsproben, wärmebehandelt bei 1400 °C für 5 h an Luft aus (a) SFN+8YSZ, (b) SFN+8YSZ+NiO, (c) STF30+8YSZ und (d) STF30+8YSZ+NiO (Aufnahmen + EDX-Analyse von D. S.) sowie (e) STF50+8YSZ und (f) STF50+8YSZ+NiO.

Anhand der REM-Aufnahme der SFN+8YSZ-Probe können auf den ersten Blick drei verschiedene Phasen identifiziert werden. Die EDX-Punktspektren bestätigen eine SFN Phase (blau) sowie zwei YSZ-Phasen (grün und violett) mit lokalen Unterschieden in den eindiffundierten Fe- und Sr-Ionen. SFN weist somit eine vergleichsweise geringe Reaktivität mit 8YSZ unter den hier gewählten Testbedingungen auf. Eine Zugabe von NiO führt neben drei, vergleichsweise hellen Phasen, die den Phasen der SFN+8YSZ-Probe ähneln, zu zwei zusätzlichen Phasen (gelb und braun). Die EDX-Punktspektren bestätigen vier der fünf vermuteten Phasen. Neben einer YSZ-Phase und einer SFN-Phase werden eine Ni-basierte sowie eine eisenbasierte Phase detektiert. Da die Punktspektren von den einzelnen gewählten Stellen innerhalb des Querschliffs abhängig sind, kann es sein, dass die Probe auch eine weitere YSZ-Phase (entsprechend der SFN+8YSZ-Probe) enthält, diese nur nicht gemessen wurde. Des Weiteren zeigt das Summenspektrum das Element Mn an. Eine mögliche Mn-Verunreinigung in SFN durch eine eventuelle Kontamination im Labor oder Verunreinigungen im Ausgangspulver ist auch bereits im Abschnitt über die ICP-OES-Analyse diskutiert worden. Außerdem könnte es auch zu einer falschen Identifizierung von Fe-Peaks als Mn-Peaks im EDX-Spektrum durch eine Überlappung von Mn und Fe-Peaks unter den gewählten Geräteeinstellungen gekommen sein [248, 249]. Die korrespondierenden XRD-Daten zeigen zwar keine Verunreinigungen der Pulver mit Mn, allerdings kann im Fall von Verunreinigungen das Detektionslimit der XRD-Messung unterschritten sein, die Elemente können somit röntgenographisch nicht detektiert werden. Das Detektionslimit der XRD-Messung liegt je nach Gerät und Probenvorbereitung üblicherweise für Pulverproben zwischen 1-5 Gew.-% [250].

Abbildung 6-7 (c) und (d) zeigen die REM-Aufnahmen der STF30-Kompatibilitätsproben. Der Querschliff der STF30+8YSZ lässt auf mindestens drei Phasen schließen. Mittels EDX-Analyse können eine YSZ-Phase (grün), eine SrTiO-Phase (blau) sowie eine Fe-basierte Phase (braun) festgestellt werden. Eine Segregation von Eisen neben einer YSZ-Phase und einer SrTiO-Phase ist ebenfalls anhand der EDX-Analyse der STF30+8YSZ+NiO-Probe erkennbar. Hier ist zusätzlich noch eine NiO-Phase (gelb) zu sehen. In der Probe aus STF30 und Elektrolytmaterial werden zudem noch Mn- und Ni-Verunreinigungen in den Punktspektren gefunden. Diese lassen sich durch die im Abschnitt zur SFN+8YSZ+NiO-Probe bereits beschriebenen Gründe erklären. Die REM-Aufnahmen der Kompatibilitätsproben von STF50 sind in Abbildung 6-7 (e) und (f) zu sehen. Genau wie für STF30 können in der Mischung mit 8YSZ anhand des REM-Bildes drei Phasen unterschieden werden. Allerdings kann es zu eventuellen lokalen Unterschieden der Ionendiffusion, beziehungsweise der Elementverteilung innerhalb der einzelnen Phasen kommen. Die Ergebnisse der EDX-Analysen zeigen im Fall der STF50+8YSZ-Probe, dass sich diese aus einer YSZ-Phase (grün), einer Strontiumtitanatphase (blau) sowie einer Fe-basierte Phase (braun) zusammensetzt. Eine Zumischung von NiO führt bei Betrachtung der REM-Aufnahmen zu einer Inselbildung der SrTiO-basierten Phase. Neben dieser SrTiO-Phase weist die Probe eine YSZ-Phase, eine eisenbasierte Phase sowie eine Ni-basierte Phase (gelb) auf. Bei beiden eisendotierten Strontiumtitanaten scheint während der

Wärmebehandlung eine Diffusion von Eisen aus dem Perowskitkristall heraus stattzufinden, welches anschließend segregiert und eine zusätzliche Phase ausbildet.

Ein Vergleich der Ergebnisse der XRD-Messungen und REM-EDX-Analysen der Kompatibilitätsproben zeigt, dass die Analysen im Allgemeinen relativ gut übereinstimmen. Die Materialien SFN und LST zeigen die niedrigste Reaktivität mit dem 8YSZ-Elektrolytmaterial unter den getesteten Bedingungen, während LSFM die vergleichsweise höchste Reaktivität unter Ausbildung einer SrZrO_3 -Phase aufzeigt. Bei beiden STF-Perowskiten ist ein Ausbau von Eisen aus dem Kristallgitter zu beobachten. Nach den Ergebnissen der XRD- sowie REM-EDX-Analysen könnte bei den STF50-Proben ein zumindest teilweiser Einbau von Zr anstelle der Fe-Ionen in das Kristallgitter des Strontiumeisentitanats stattgefunden haben.

6.1.5 Kurzzusammenfassung

Die Synthese von einphasigen Perowskitmaterialien konnte mit Ausnahme des LST-Pulvers, erfolgreich abgeschlossen werden. Es können allerdings zum jetzigen Zeitpunkt keine Aussagen darüber getroffen werden, ob die Mehrphasigkeit des LST-Materials die Eigenschaften als Brenngaselektrode in SOECs positiv oder negativ beeinflusst. Die durch Festkörperreaktion hergestellten Pulver weisen nach der Verringerung der Partikelgröße mittels Taumelmischer eine inhomogene Partikelmorphologie, mit eckigen und teilweise scharfkantigen Partikeln auf. Unter reduzierenden Bedingungen bei 850 °C zeigt sich, dass von den fünf Perowskiten SFN im Vergleich den geringsten Masseverlust aufweist und am stabilsten ist. LST und STF30 weisen ebenfalls vergleichsweise geringe Masseänderungen auf, wohingegen für LSFM und STF50 deutliche Masseverluste zu sehen sind. Allerdings befinden sich die getesteten Pulverproben in der reduzierenden Atmosphäre, mit Ausnahme von SFN, zum Ende der Haltedauer noch nicht im Gleichgewicht. Im Verlauf der Zeit würde es also zu weiteren Masseänderungen kommen. Bezüglich der Kompatibilität der fünf Pulver mit 8YSZ lässt sich feststellen, dass SFN und LST die geringsten chemischen Reaktionen unter den getesteten FESC-Herstellungsbedingungen aufweisen. Es zeigt sich zudem, dass die Zugabe von NiO zu einer verstärkten Reaktion der Materialien führt. Die Evaluation der Ergebnisse der Kompatibilitätstest zeigt, dass eine Verwendung einer Barrierschicht zwischen alternativer Brenngaselektrode und 8YSZ-Elektrolyt von Vorteil ist, um chemische Reaktionen zu vermeiden oder zumindest zu reduzieren, welche sich nachteilig auf die gesamte Zelle, beziehungsweise ihre Leistung auswirken könnten.

6.2 Materialauswahl für Realbauteile

Nach eingehender Evaluation der Ergebnisse der Pulvercharakterisierung wurden für alle weiteren Experimente zwei der fünf Perowskite als alternative Brenngaselektrodenmaterialien ausgewählt, SFN und STF50. Der Doppelperowskit SFN wurde zur weiteren Untersuchung als alternative Brenngaselektrode gewählt, da das Material relativ einfach, bei vergleichsweise geringeren Kalzinierungstemperaturen erfolgreich einphasig synthetisiert werden kann. Außerdem zeigt SFN eine hohe Stabilität unter reduzierenden Bedingungen. Zudem weist es eine geringe chemische Reaktivität mit 8YSZ und 8YSZ+NiO unter FESC-Herstellungsbedingungen auf. STF50 kann ebenfalls bei vergleichsweise geringeren Kalzinierungstemperaturen erfolgreich einphasig hergestellt werden. Das Material zeigt zwar einen deutlichen Masseverlust während einer Wärmebehandlung in reduzierender Atmosphäre und auch eine vergleichsweise hohe chemische Reaktivität unter FESC-Herstellungsbedingungen, allerdings haben erste Studien das Potential von STF50 als Brenngaselektrode in SOECs aufgezeigt [22]. Aus diesem Grund wurde STF50 als zweites alternatives Brenngaselektrodenmaterial für weitere Untersuchungen ausgewählt.

6.3 Eigenschaften von STF50 als Elektrodenmaterial

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung der Stabilität von STF50, STF50+8YSZ sowie STF50+GDC in realitätsnahen SOEC Bedingungen, die Ergebnisse der Zellherstellung, der elektrochemischen Charakterisierung von Zellen mit STF50 Brenngaselektrode sowie der anschließenden Mikrostrukturanalyse vorgestellt.

Die hier dargestellten und diskutierten Ergebnisse sind inhaltlich in großen Teilen der bereits veröffentlichten Publikation „*A comprehensive study of phase evolution and electrochemical performance of the $Sr_{0.98}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ perovskite as fuel electrode for steam electrolysis*“ [251] entnommen.

6.3.1 Stabilität unter realitätsnahen SOEC Bedingungen

Zur Untersuchung der Stabilität von reinem STF50-Perowskitmaterial unter realitätsnahen SOEC Bedingungen wurde das Pulver bei 800 °C und 850 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 für 12 Stunden wärmebehandelt. Dies entspricht typischen Bedingungen in einem SOEC-Stack unter OCV. Im Anschluss wurden Röntgendiffraktionsmessungen durchgeführt, die durch Rietveld-Verfeinerungen der gemessenen Daten ergänzt wurden. Abbildung 6-8 zeigt die Diffraktogramme des bei 800 °C und 850 °C wärmebehandelten reinen STF50-Pulvers. Ein Vergleich der beiden XRD-Diagramme zeigt für beide Kurven, dass sich neben dem ursprünglichen Beugungsmuster von STF50 ein zusätzlicher Reflex bei einem 2θ -Wert von ungefähr 35° entwickelt hat. Dieser Reflex kann anhand eines Vergleichs mit Referenzmustern mit einer geringen Menge von Fe_3O_4 (*) assoziiert werden. Die Bildung einer Fe_3O_4 -Sekundärphase könnte beispielsweise durch einen Exsolution- oder Partikelsegregationsprozess von Fe aus dem Perowskit-Kristallgitter an die Oberfläche und die anschließende Oxidation dieser Partikel

aufgrund einer Änderung des pO_2 während des Abkühlens in Ar und der Probenlagerung an der Luft vor der XRD-Messung erklärt werden [252, 253]. Diese Beobachtung konnte in mehreren veröffentlichten Studien an ähnlichen Materialien bestätigt werden [252–254].

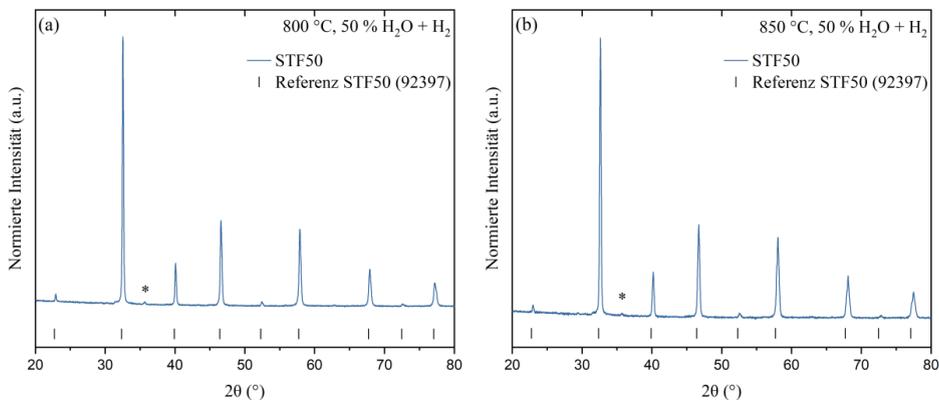


Abbildung 6-8: Diffraktogramme von reinem STF50 Pulver nach einer Wärmebehandlung in 50 Vol.-% H_2O+H_2 bei (a) 800 °C und (b) 850 °C; Abbildung 6-8 a) geändert aus [251].

Da die Diffraktogramme in Abbildung 6-8 annähernd übereinstimmen und eine Temperatur von 800 °C als Betriebstemperatur für die nachfolgende elektrochemische Degradationsanalyse ausgewählt wurde, erfolgen alle weiteren Auswertungen anhand der bei 800 °C wärmebehandelten STF50-Probe. Eine quantitative Phasenanalyse mittels Rietveld-Verfeinerung bestätigt, dass der größte Anteil der Probe (99 Gew.-%) aus der Ausgangsphase STF50 besteht. Tabelle 6-2 fasst die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung des in 50 Vol.-% H_2O+H_2 wärmebehandelten STF50-Pulvers zusammen und vergleicht diese mit den Eigenschaften des ursprünglichen STF50-Pulvers.

Tabelle 6-2: Anhand einer Rietveld-Analyse bestimmte strukturelle Gittereigenschaften des STF50-Perowskiten vor und nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 , inhaltlich übernommen aus [251].

Probenbezeichnung	STF50	STF50 wärmebehandelt @ 800 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 für 12 h	
Phase	$Sr_{0,98}Ti_{10,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	$Sr_{0,98}Ti_{10,5}Fe_{0,5}O_{3-\delta}$	Fe_3O_4
Phasenanteil [Gew.-%]	100	99	1
Raumgruppe Kristallgitter	Pm-3m	Pm-3m	Fd-3m
Gitterparameter			
a [Å]	3,896	3,910	8,3941
b [Å]	3,896	3,910	8,3941
c [Å]	3,896	3,910	8,3941
V [Å ³]	59,14	59,80	591,46
α [°]	90,0000	90,0000	90,0000
β [°]	90,0000	90,0000	90,0000
γ [°]	90,0000	90,0000	90,0000

Die genauen in der Tabelle angegebenen Werte sind, wie bereits schon vorher beschrieben, nur Anhaltspunkte der Phasenzusammensetzung. In diesem Fall liegt beispielsweise der berechnete Phasenanteil der Sekundärphase unterhalb der Nachweisgrenze des Geräts (1-5 Gew.-%). Neben der Phasenzusammensetzung zeigt die Rietveld-Analyse eine leichte Veränderung der Kristallstruktureigenschaften auf. Die Raumgruppe des STF50 $Pm-3m$ (221) bleibt zwar erhalten, es kommt allerdings zu einer leichten Veränderung der Gitterparameter, was zu einer Veränderung des Zellvolumens führt. Der leichte Anstieg der Gitterparameter führt zu einer geringen Volumenzunahme von $59,14 \text{ \AA}^3$ auf $59,80 \text{ \AA}^3$ (ca. 1,12 %). Die leichte Volumenzunahme könnte auf eine Verringerung des durchschnittlichen Oxidationszustandes der B-Platz-Atome (Ti, Fe) in Verbindung mit einem zunehmenden Sauerstoffverlust unter den getesteten Bedingungen zurückzuführen sein [255–257].

6.3.2 Kompatibilität mit 8YSZ und GDC in realitätsnahen SOEC

Zusätzlich zu Stabilität des reinen STF50-Perowskitpulvers wurden Mischungen aus STF50+8YSZ und STF50+GDC unter denselben simulierten SOEC-Betriebsbedingungen bei OCV (800 °C in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$, 12 h) wärmebehandelt. Das Mischungsverhältnis zwischen Perowskit und YSZ/GDC beträgt 50:50 Gew.-%. Die Diffraktogramme der STF50+YSZ-Probe sowie der STF50+GDC-Probe nach der Wärmebehandlung sind in Abbildung 6-9 dargestellt. Die untere Kurve zeigt das Messergebnis der Mischung aus STF50 mit 8YSZ. Neben der Ausbildung einer Fe_3O_4 -Phase (o), welche auch schon für die Probe aus reinem STF50 beobachtet werden konnte, ist eine deutliche Ausbildung einer weiteren Sekundärphase (x) zu erkennen.

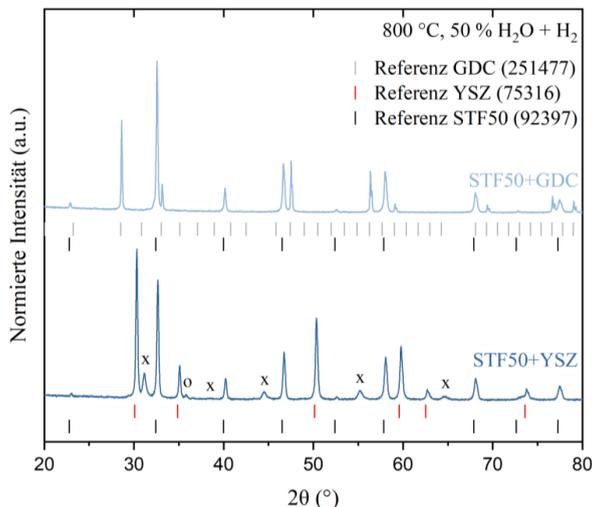


Abbildung 6-9: Diffraktogramme von bei 800 °C in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ wärmebehandelten STF50+YSZ und STF50+GDC Pulvermischungen; geändert aus [251].

Vergleiche mit Referenzmustern zeigen, dass es sich hierbei um eine SrZrO_3 -Phase (x) handelt. Die korrespondierende Rietveld-Verfeinerung zeigt, dass die wärmebehandelte STF+YSZ-Pulvermischung zu ungefähr 47 Gew.-% aus STF50 und ca. 43 Gew.-% aus 8YSZ besteht. Zudem sind in geringen Mengen SrZrO_3 (8 Gew.-%) und Fe_3O_4 (2 Gew.-%) enthalten. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Fe_3O_4 -Phase wurde bereits im obigen Abschnitt zur Stabilität des reinen Perowskitmaterials unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen gegeben. Bezüglich der Strontiumzirkonatphase wurde in Kapitel 6.1.4 bereits erläutert, dass eine Segregation von Sr-Ionen während der Zellherstellung oder des Zellbetriebs zu einer Bildung der ionenblockenden SrZrO_3 -Phase führen kann, was einen negativen Einfluss auf die Zelleistung nach sich zieht [245–247].

Im Gegensatz zu seiner Reaktivität mit 8YSZ zeigt STF50 unter den getesteten Bedingungen eine gute chemische Kompatibilität mit GDC, siehe Abbildung 6-9 obere XRD-Kurve. Eine Referenzmusteranalyse des wärmebehandelten STF50+GDC-Pulvers verdeutlicht, dass während der 12-stündigen Testdauer keine Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien stattfindet. Die Reflexe des Diffraktogramm der STF50+GDC-Mischung können entweder der STF50-Phase oder der GDC-Phase zugeordnet werden. Dies wird von der anschließenden Rietveld-Analyse der XRD-Messung bestätigt. Allgemein zeigt die Auswertung der XRD-Ergebnisse eine starke Wechselwirkung von STF50 mit 8YSZ unter 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ bei 800 °C auf. Daraus folgt die Notwendigkeit eine Barrierschicht zwischen alternativer STF50-Brenngaselektrode und dem 8YSZ-Elektrolyten zu verwenden, um eine möglichst gute Zelleistung zu erhalten. Aufgrund seiner guten chemischen Kompatibilität mit STF50 kann GDC als Barriere zwischen Elektrode und Elektrolyt verwendet werden.

6.3.3 Zellherstellung

Die Herstellung von elektrolytgestützten Realbauteilen/Zellen mit STF50-Brenngaselektroden erfolgte über das Siebdruckverfahren der einzelnen Schichten auf ein 8YSZ-Substrat. Im Rahmen dieser Arbeit wurden symmetrische Zellen mit und ohne Barrierschicht, sowie Vollzellen mit STF50-Brenngaselektroden hergestellt. Die Barriere besteht in dieser Arbeit aus GDC, für die Sauerstoffelektrode der Vollzelle wird LSCF verwendet. Die genauen Herstellungsschritte sind in Kapitel 5.2.4 beschrieben.

Parallel zur Herstellung der Zellen wurde die Kompatibilität von STF50 mit 8YSZ unter den in dieser Arbeit verwendeten ESC-Herstellungsbedingungen (1050 °C für 4 h an Luft) untersucht. Dieses Experiment wurde als Komplettierung der ersten Kompatibilitätsuntersuchungen durchgeführt, da in diesen lediglich die Kompatibilität der Perowskite mit 8YSZ unter FESC-Herstellungsbedingungen analysiert wurde (Kapitel 6.1.4). Nach der Sinterung der Proben bei 1050 °C für 4 h wurden diese mittels XRD analysiert. Auch in diesem Fall wurden zuerst Oberflächenuntersuchungen von drei Proben durchgeführt, bevor zwei der Proben mittels Achatmörser zu Pulver gemahlen und erneut röntgenographisch untersucht wurden. Da die resultierenden Diffraktogramme annähernd übereinstimmen, wird im Folgenden nur eine XRD-Analyse erläutert. In Abbildung 6-10 ist das

Diffraktogramm der STF50+8YSZ-Probe die bei 1050 °C für 4 h an Luft wärmebehandelt wurde zu sehen. Es zeigt sich, dass neben den Reflexen der Hauptphasen STF50 und YSZ zusätzliche Reflexe zu finden sind. Anhand des Abgleichs mit Referenzmustern und der anschließenden Rietveld-Verfeinerung konnten drei Sekundärphasen identifiziert werden, SrZrO_3 (x) und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (*) sowie eine zweite STF50-Perowskitphase (o), die einen abweichenden Gitterparameter a aufweist. Molin et al. [246] vermuten, dass die mögliche Integration von Zr in das STF-Gitter und die Bildung von SrZrO_3 , welches möglicherweise Fe und/oder Ti am B-Platz ersetzt, zu einer Veränderung der Gitterparameter des Perowskits führen könnte. In ihrer Studie konnten sie zudem nachweisen, dass es ab einer Sintertemperatur von 1000 °C zur Ausbildung von SrZrO_3 -Phasen in den STF-YSZ-Mischungen kommt. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -Sekundärphasen werden typischerweise während des Syntheseprozesses von Perowskiten beobachtet, bevor die Perowskite ihren einphasigen Endzustand erreichen [258]. Schulze-Küppers et al. [255] konnten nachweisen, dass bei STF eine Wärmebehandlung unter 950 °C zur Bildung von $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ neben einer orthorhombischen und einer kubischen Perowskitstruktur führt. Eine reine kubische STF-Phase konnte lediglich bei Kalzinierungstemperaturen von über 1100 °C erhalten werden. Das Ergebnis der Kompatibilitätsversuchs unter ESC-Herstellungsbedingungen lässt bereits darauf schließen, dass sich die Zelleistung der symmetrischen Zellen ohne und mit Barrierschicht deutlich voneinander unterscheiden. Bevor allerdings erste elektrochemische Analysen durchgeführt werden können, müssen zuerst die Zellen hergestellt werden. Der erste Schritt zur erfolgreichen Herstellung von Zellen ist die Vorbereitung der Siebdruckpaste. Die Siebdruckpaste der STF50-Brenngaselektrode wurde in Zusammenarbeit mit Apoorva Pawadi im Rahmen ihrer Masterarbeit entwickelt. Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Kapitel 5.2.3 erläutert.

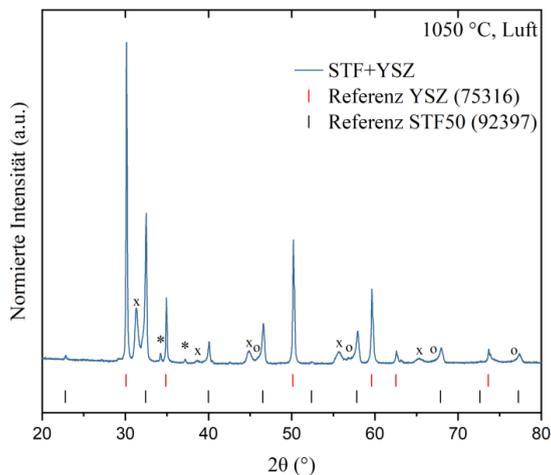


Abbildung 6-10: Diffraktogramm der STF50+YSZ Pulvermischung nach der Sinterung bei 1050 °C an Luft für 4 h; geändert aus [251].

Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Pasten kann Tabelle 5-2 entnommen werden. Ziel der Pastenentwicklung war es eine druckbare Suspension zu entwickeln mit welcher elektrochemisch

messbare Realbauteile hergestellt werden können. Eine Optimierung der Siebdruckpaste war im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

Der jeweilige Herstellungsprozess der drei verschiedenen ESC-Zelltypen (symmetrische Zelle ohne BL, symmetrische Zelle mit BL, Vollzelle) ist in Kapitel 5.2.4 näher beschrieben.

Im Anschluss an die finale Sinterung der jeweiligen Zelle wurden die Dicken der einzelnen Schichten anhand von REM-Aufnahmen und Lasermikroskop-Bilder gemessen. Für die Schichtdickenmessung wurden fünf Aufnahmen verwendet und die bestimmten Werte im Anschluss gemittelt. Abbildung A-3 im Anhang zeigt Beispielaufnahmen der Querschliffe einer symmetrischen Zelle sowie einer Vollzelle, die für die Schichtdickenanalyse verwendet wurden.

Bei den symmetrischen Zellen betragen die Schichtdicken von STF50-Brenngaselektrode und GDC-Barriereschicht im Mittel $30,25 \pm 1,48 \mu\text{m}$ und $6,10 \pm 0,47 \mu\text{m}$. Die Schichtdicken der Vollzelle betragen im Mittel $33,37 \pm 1,49 \mu\text{m}$, $5,22 \pm 0,29 \mu\text{m}$ und $25,64 \pm 0,83 \mu\text{m}$ für die STF50-Elektrode, die GDC-Barriereschicht und die LSCF-Elektrode. Allgemein lässt sich anhand der REM- und Lasermikroskopaufnahmen feststellen, dass die Dicken der einzelnen Schichten nach der Sinterung nicht ganz homogen über die gesamte Probenfläche verteilt sind. Dies kann möglicherweise aus dem Zusammenspiel von Pasteneigenschaften, Temperatur und Luftfeuchtigkeit während des Siebdrucks und den Druckeinstellungen resultieren. Je nach Kombination kann es beispielsweise zu einem sogenannten Ausbluten der Paste an den Rändern des Drucks kommen, wodurch die Dicke der gedruckten Schicht zum Rand hin abnimmt. Bezüglich der STF50-Siebdruckpaste könnte zusätzlich die Verwendung von Graphit ($d_{50} = 2,4 \mu\text{m}$) als Porenformer zu Inhomogenitäten innerhalb der Elektrodenmikrostruktur und auch der Schichtdicke führen, da dieses dazu tendiert Agglomerate zu bilden. Die Bildung von Agglomeraten innerhalb der Siebdruckpaste kann auch auf die Herstellungsrouten zurückgeführt werden. Da die Paste nur mit Hilfe eines Vakuum-Planeten-Zentrifugalmischers hergestellt wurde, kann die Bildung von Agglomeraten weder verhindert, noch die entstandenen Agglomerate vollständig aufgelöst werden. Zusätzlich zu den genannten Einflüssen haben natürlich auch die verwendeten Sinterparameter einen großen Einfluss auf die resultierende Dicke der einzelnen Zellschichten nach der Sinterung.

Zusätzlich zur Schichtdicke wurde auch die Porosität der STF50-Brenngaselektrode anhand von fünf REM-Aufnahmen ermittelt. Die hier durchgeführte Porositätsanalyse ist nicht nach DIN-Norm erfolgt und soll lediglich einen ersten Eindruck der Porosität innerhalb der STF50-Elektrode geben und als Anhaltspunkt für eine weitere Optimierung der Elektrode dienen. Der mittels der Software ImageJ/Fiji ermittelte Porositätsanteil ist daher nicht als Absolutwert zu verstehen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Porositätsanalyse der STF50-Elektrode ergab einen Porenanteil von $56,68 \pm 2,64 \%$. Dieser Wert ist verglichen mit Ergebnissen von Porositätsanalysen aus der Literatur vergleichsweise hoch. Für Ni-YSZ Brenngaselektrode mit einer Porosität von 36 % und 21 % (optimierte Mikrostruktur) wurden beispielsweise relativ gute Zelleistungen erreicht [182]. Des Weiteren findet man in der Literatur Porositätswerte von 33-36 % (STF-Brenngaselektrode) [22] und 40 % (SFN+YSZ) [23] für

alternative Brenngaselektroden in SOECs. Der vergleichsweise hohe Porenanteil der STF50-Brenngaselektrode in dieser Arbeit kann unter anderem durch den Sinterprozess sowie die Zugabe von Porenformern erklärt werden. Beispielsweise sind die bei Zhang et al. untersuchten STF-Elektroden ohne Zugabe eines Porenformers hergestellt worden [259], während die SFN-YSZ-Kompositelektroden zwar mit Zugabe eines Porenformers aber bei einer deutlich höheren Temperatur von 1200 °C gesintert wurden [23]. Eine längere Sinterung oder eine Sinterung bei höherer Temperatur könnte auch bei STF50 zu einer besseren/stabileren Kohäsion der Partikel untereinander und zu Partikelwachstum führen, wodurch der Porenanteil verringert werden könnte.

6.3.4 Elektrochemische Zellcharakterisierung

Die Durchführung der elektrochemischen Zellcharakterisierung sowie die anschließende Auswertung für die elektrolytgestützten Zellen mit STF50-Brenngaselektrode erfolgte durch Herrn Dr. Farzin (KIT, IAM-ET). Die hier vorgestellten Ergebnisse sind ebenfalls in großen Teilen der Publikation [251] entnommen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt keine detaillierte Auswertung der elektrochemischen Impedanzmessungen. In diesem Abschnitt werden lediglich anhand der Messdaten beobachtete Trends aufgezeigt, sowie die Ergebnisse einer Degradationsanalyse einer Vollzelle nach 1700 h Elektrolysebetrieb vorgestellt.

Aus den vorangegangenen Experimenten hat sich bereits gezeigt, dass STF50 mit 8YSZ sowohl während der Zellherstellung als auch unter SOEC Betriebsbedingungen bei OCV chemisch reagiert und zu Sekundärphasen wie beispielsweise SrZrO_3 führt, welche die Zelleistung mindern können. Um dies auch mittels elektrochemischer Charakterisierung bestätigen zu können, wurden Impedanzspektren für symmetrische Zellen mit und ohne Barrierschicht aufgenommen. Ein Vergleich der resultierenden Widerstände zeigt, dass der Polarisationswiderstand R_{Pol} für Zellen ohne Barrierschicht deutlich größer ist als für Zellen mit einer Barrierschicht. Der Fokus der weiteren elektrochemischen Auswertung liegt deswegen ausschließlich auf Zellen mit Barrierschicht. Neben der Barrierschicht kann auch die auf die Brenngaselektrode aufgebrauchte Kontaktschicht einen Einfluss auf die resultierenden Widerstandswerte haben. Abbildung 6-11 zeigt den Vergleich der Nyquist-Plots von symmetrischen Zellen mit (STF50+BL+CL) und ohne Kontaktschicht (STF50+BL) bei einer Temperatur von 800 °C in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ unter OCV. Es ist deutlich zu sehen, dass die Impedanzmessung einer Zelle ohne Kontaktschicht zu einem deutlichen erhöhten R_Q und R_{Pol} führt. Die Reduzierung des Widerstands einer Zelle bei Verwendung einer Kontaktschicht zwischen einer perowskitbasierten Elektrode und dem Elektrolyt ist kein neues Phänomen und bereits in der Literatur beschrieben [260, 261]. Im Fall der in Abbildung 6-11 gezeigten Impedanzkurven wurde NiO als Kontaktschicht verwendet.

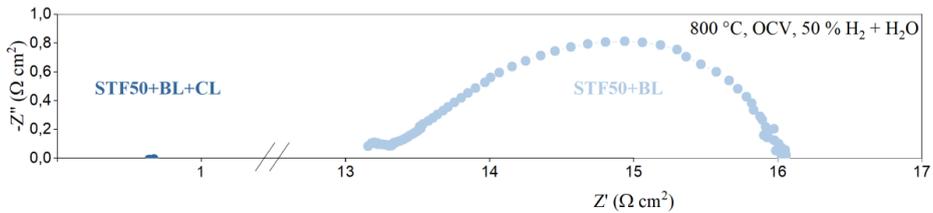


Abbildung 6-11: Vergleich von Nyquist-Plots von symmetrischen Zellen mit STF50-Brenngaselektrode mit und ohne NiO Kontaktschicht bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂ unter OCV-Bedingungen.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Betriebstemperatur und der Brenngaszusammensetzung auf die resultierenden Impedanzspektren der symmetrischen Zellen sowie von Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode untersucht. In Tabelle 6-3 sind die aus den Impedanzmessungen bei OCV resultierenden Werte aufgelistet.

Tabelle 6-3: Aus den Impedanzspektren resultierende Werte für R_{Ω} und R_{Pol} von symmetrischen Zellen und Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode in Abhängigkeit von der Temperatur und der Brenngaszusammensetzung, gemessen bei OCV; inhaltlich übernommen aus [251].

Zellkonfiguration	Temp. [°C]	Widerstand [Ω·cm ²]	Wasserdampfkonzentration in Wasserstoff						
			[x % H ₂ O in H ₂]						
			3	10	20	50	70	90	
Symmetrische Zellen	650	R_{Ω}	2,553	3,695	3,572	3,486	4,840	5,624	
		R_{Pol}	0,508	0,694	0,642	0,747	1,428	2,350	
	700	R_{Ω}	1,376	2,037	1,920	2,003	2,817	3,323	
		R_{Pol}	0,196	0,223	0,226	0,304	0,603	1,014	
	750	R_{Ω}	0,785	1,125	1,048	1,203	1,686	2,062	
		R_{Pol}	0,097	0,096	0,100	0,145	0,279	0,467	
	800	R_{Ω}	0,489	0,666	0,623	0,765	1,062	1,304	
		R_{Pol}	0,068	0,053	0,050	0,078	0,144	0,255	
	Vollzellen	650	R_{Ω}	2,741	2,966	3,013	3,112	3,287	-
			R_{Pol}	0,682	0,721	0,718	0,855	1,137	-
700		R_{Ω}	1,627	1,706	1,713	1,813	1,930	-	
		R_{Pol}	0,276	0,267	0,268	0,359	0,488	-	
750		R_{Ω}	1,002	1,025	1,027	1,094	1,189	-	
		R_{Pol}	0,132	0,121	0,127	0,177	0,233	-	
800		R_{Ω}	0,655	0,671	0,668	0,718	0,779	-	
		R_{Pol}	0,085	0,066	0,068	0,092	0,129	-	

Sowohl für die symmetrischen Zellen als auch für die Vollzellen zeigt sich, dass R_{Ω} und R_{Pol} bei gleicher Temperatur mit steigendem H₂O-Anteil im Wasserstoff zunehmen. Beispielsweise nimmt der Polarisationswiderstand bei 800 °C und einer Erhöhung des Wasserdampfgehalts von 3 Vol.-% auf

70 Vol.-% für symmetrische Zellen von $0,07 \Omega\text{-cm}^2$ auf $0,14 \Omega\text{-cm}^2$ und für Vollzellen von $0,09 \Omega\text{-cm}^2$ auf $0,13 \Omega\text{-cm}^2$ zu. Des Weiteren kann eine Abnahme der Widerstände bei gleichbleibendem H_2O -Anteil in H_2 für eine Zunahme der Temperatur beobachtet werden. Für Vollzellen nimmt beispielsweise bei einem Anteil von 50 Vol.-% H_2O in H_2 und einer Temperaturerhöhung von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ der ohmsche Widerstand von $1,81 \Omega\text{-cm}^2$ auf $0,72 \Omega\text{-cm}^2$ und R_{Pol} von $0,36 \Omega\text{-cm}^2$ auf $0,09 \Omega\text{-cm}^2$ ab.

Die Temperaturabhängigkeit der Impedanzen ist exemplarisch bei einem Wasserdampfgehalt von 3 Vol.-% in Abbildung 6-12 (a) dargestellt. Neben dem Nyquist-Plot sind in dieser Abbildung auch die resultierenden DRT-Kurven (Abbildung 6-12 (b)), in welchen die einzelnen Widerstandsbeiträge aufgezeigt werden, sowie ein Arrhenius-Plot der Widerstandsbeiträge (Abbildung 6-12 (c)) zu finden.

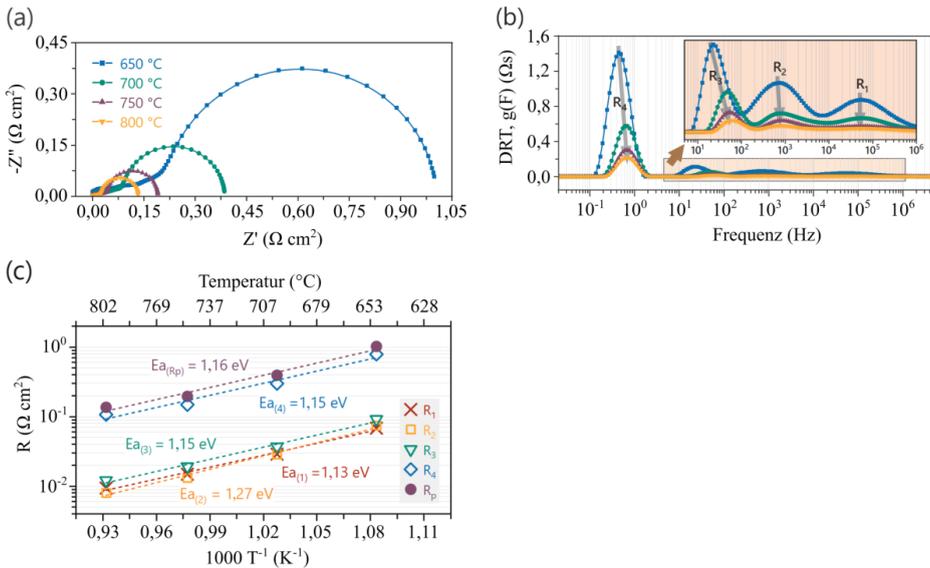


Abbildung 6-12: Temperaturabhängigkeit von (a) Impedanzspektren in Form von Nyquist-Plots, (b) der resultierenden DRT-Kurven und (c) der Arrhenius-Kurven der Beiträge von R_{Pol} einer symmetrischen Zelle gemessen in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ bei OCV; R_{Pol} beinhaltet die Anteile beider Elektroden der symmetrischen Zelle, Diagramme von Dr. Farzin; geändert aus [251].

Die DRT-Kurve lässt auf vier verschiedene Beiträge schließen, welche in Summe den Polarisationswiderstand der STF50-Brenngaselektrode ergeben. Diese Beiträge können in den meisten Fällen bestimmten Prozessen, wie beispielsweise Ladungsübertragung oder Oberflächendiffusion, zugeordnet werden, die an der Elektrode stattfinden können. Eine mögliche Zuordnung der hier gefundenen Widerstandsbeiträge zu ablaufenden Prozessen der STF50-Brenngaselektrode erfolgt in der oben genannten geplanten Publikation und wird hier nicht näher erläutert. Der Arrhenius-Plot stellt die Abhängigkeit der Widerstandsbeiträge sowie des Polarisationswiderstands von der Temperatur dar. Außerdem kann festgestellt werden, dass die Beiträge von R_1 - R_3 im Vergleich zum Beitrag von R_4 deutlich geringer sind. R_4 hat also den größten Einfluss auf den Polarisationswiderstand der STF50-Elektrode. Die im Diagramm angegebenen thermischen Aktivierungsenergien (E_a) beschreiben die Energie, die für den Ablauf des jeweiligen Prozesses notwendig ist.

Abbildung 6-13 stellt die Temperaturabhängigkeit der Nyquist-Plots, DRT-Kurven und der Arrhenius-Kurven einer Vollzelle in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ bei OCV dar. Im Vergleich zu der Auswertung der Impedanzdaten der symmetrischen Zelle, können hier fünf verschiedene Prozesse in der DRT-Auswertung identifiziert werden. R_1 - R_4 werden den bereits erwähnten Widerstandsbeiträgen der STF50-Elektrode zugeschrieben. Der Widerstand R' ist nach Dr. Farzin der LSCF-Sauerstoffelektrode zuzuordnen. Auch im Fall der Vollzelle hat der Prozess R_4 den größten Einfluss auf den Polarisationswiderstand der Zelle, gefolgt vom Einfluss von R' . Dies zeigt sich auch in dem gezeigten Arrhenius-Plot, Abbildung 6-13 (c).

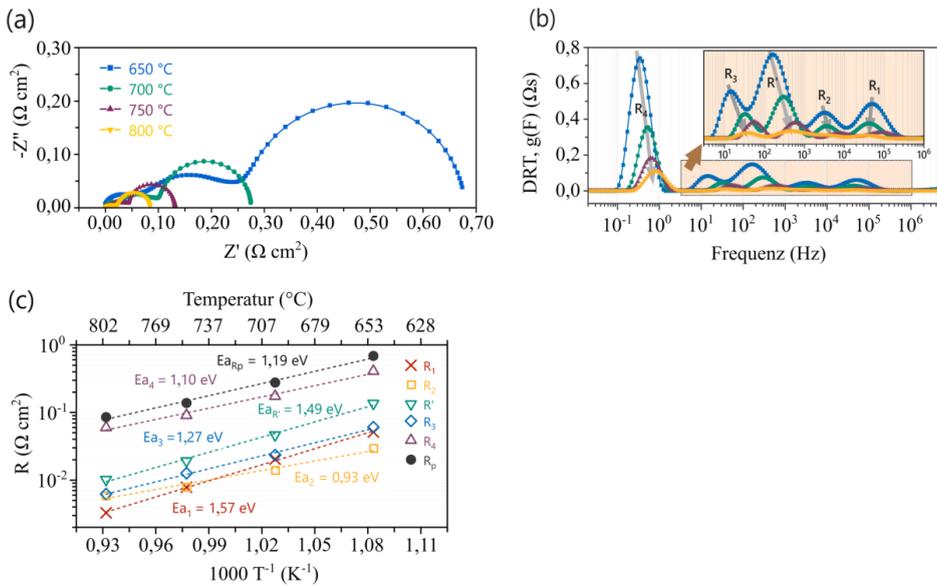


Abbildung 6-13: Temperaturabhängigkeit von (a) der Impedanzspektren in Form von Nyquist-Plots, (b) der resultierenden DRT-Kurven und (c) der Arrhenius-Kurven der Beiträge von R_{Pol} , einer Vollzelle, gemessen in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ bei OCV; Diagramme von Dr. Farzin; geändert aus [251].

Ein Vergleich des hier bestimmten Polarisationswiderstands mit Werten aus der Literatur unter ähnlichen Testbedingungen zeigt, dass STF50 ein gutes Ausgangsmaterial für Brenngaselektroden in SOECs darstellt. Der in dieser Arbeit bei 800 °C und OCV in 50 % befeuchtetem Wasserstoff bestimmte R_{Pol} einer symmetrischen, elektrolytgestützten Zelle mit STF50-Elektrode von $0,078 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ist beispielsweise deutlich geringer als der unter gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls für eine $\text{SrTi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ Elektrode ermittelte Wert von $0,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aus der Publikation von Zhang et al [22]. Allerdings ist in der Publikation nicht genau beschrieben, ob sich der genannte Polarisationswiderstand auf beide Elektroden bezieht, oder ob der Wert bereits durch zwei geteilt wurde und nur für eine Elektrode gilt. Der Polarisationswiderstand einer Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode unter den gleichen Betriebsbedingungen liegt mit einem Wert von $R_{Pol} = 0,09 \Omega \cdot \text{cm}^2$ in einem ähnlichen Bereich

wie der Wert einer FESC mit Ni-YSZ Brenngaselektrode und LSCF Sauerstoffelektrode in der Studie von Vibhu et al. von $0,08 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [80].

Im Verlauf der Arbeit wurde eine Langzeitstudie einer Vollzelle durchgeführt, um die Degradation der STF50-Brenngaselektrode zu untersuchen. Dazu wurde eine Vollzelle für 1700 h bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Atmosphäre aus 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ galvanostatisch mit einem Strom von $-0,43 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ getestet. Das Ergebnis der Langzeitstudie sowie die dazugehörige DRT-Kurve sind in Abbildung 6-14 dargestellt.

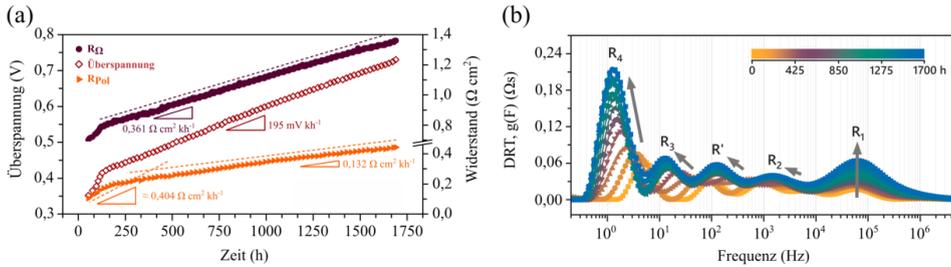


Abbildung 6-14: Überblick der Degradation von R_Ω und R_{Pol} sowie der Überspannung einer STF50/GDC/8YSZ/GDC/LSCF-Zelle über 1700 h bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Strom von $-0,43 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in 50 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ an der Brenngaselektrode und synthetischer Luft an der Sauerstoffelektrode, Impedanzspektren gemessen bei OCV; Diagramme von Dr. Farzin; geändert aus [251].

Es kann beobachtet werden, dass die Degradation zuerst bis zu einer Testdauer von ungefähr 150 h steil ansteigt und danach abflacht. Die Kurven zeigen zwischen 150-1700 h ein annähernd lineares Verhalten. Die aus der Studie resultierenden Degradationsraten von Spannung, ohmschem Widerstand sowie Polarisationswiderstand sind relativ hoch. Es lassen sich eine Spannungsdegradationsrate von $0,195 \text{ V} \cdot \text{kh}^{-1}$, eine Degradation von R_{Pol} von $0,162 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kh}^{-1}$ sowie eine Degradation des ohmschen Widerstands von $0,361 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{kh}^{-1}$ bestimmen. Die hier ermittelte Spannungsdegradationsrate von $0,195 \text{ V} \cdot \text{kh}^{-1}$ entspricht einer Rate von ungefähr $14 \text{ } \%$ kh^{-1} . Dies liegt deutlich über einer Spannungsdegradationsrate von $0,5 \text{ } \%$ pro 1000 h [170], welche in der strategischen Forschungs- und Innovationsagenda 2021-2027 des „Clean Hydrogen Partnership“ als Anhaltspunkt für eine erfolgreiche kommerzielle Nutzung genannt wurde. Auch ist diese Degradationsrate deutlich höher als die Degradationsrate von $8,3 \text{ } \%$ kh^{-1} einer Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSC+GDC Zelle, die bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer im Vergleich zu dieser Arbeit höheren Stromdichte von $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in 50 % $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ über 1000 h getestet wurde [175]. Eine optimierte brenngaselektroden-gestützte Zelle der gleichen Zellkonfiguration führt zu geringen Spannungsdegradationsraten von $0,4 \text{ } \%$ kh^{-1} unter den oben genannten Betriebsbedingungen [262]. Nach Abbildung 6-14 (a) hat die Degradation von R_Ω den größten Einfluss auf die Gesamtdegradationsrate der Zelle. Ein möglicher Grund für diese relativ hohe Zunahme von R_Ω könnte die Alterung der verwendeten Kontaktschicht sein. Eine Reduzierung der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Kontaktschicht mit zunehmender Versuchsdauer aufgrund der Alterung des Kontaktschichtmaterials, kann zu einem Anstieg des ohmschen Widerstands führen. Ein kleiner Beitrag zur Zunahme von R_Ω könnte nach Monaco et al. [172] auch durch eine Ausbildung oder Zunahme einer

SrZrO₃-Phase an der Grenzfläche von GDC und 8YSZ auf der Sauerstoffelektrodenseite entstehen. Die Autoren vermuten, dass durch SrZrO₃-Bildung Veränderungen in der Interdiffusionszone von GDC und 8YSZ entstehen, welche sich negativ auf den ohmschen Widerstand auswirken könnten [172]. Eine genaue Einschätzung dieser Hypothese ist aufgrund der derzeitigen Datenlage zu SOECs schwierig. Die von Monaco et al. [172] aufgestellte Hypothese kann zum jetzigen Zeitpunkt zwar nicht bestätigt aber auch nicht ausgeschlossen werden.

6.3.5 Mikrostrukturanalyse

Der vorliegende Abschnitt befasst sich mit der Mikrostrukturanalyse von elektrochemisch getesteten ESCs mit einer STF50-Brenngaselektrode. Nach einem kurzen Vergleich der Mikrostruktur einer symmetrischen Vergleichszelle nur nach Sinterung mit einer Zelle nach ihrer elektrochemischen Charakterisierung, liegt der Fokus der Mikrostrukturanalyse auf der Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode die für 1700 h unter SOEC-Bedingungen getestet wurde. Mögliche Zusammenhänge der Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse mit den aus der elektrochemischen Charakterisierung resultierenden Beobachtungen werden diskutiert.

In Abbildung 6-15 sind die REM-Aufnahmen der STF50-Brenngaselektrode einer symmetrischen Zelle nach Sinterung und nach der Impedanzmessung zur Elektrodencharakterisierung dargestellt.

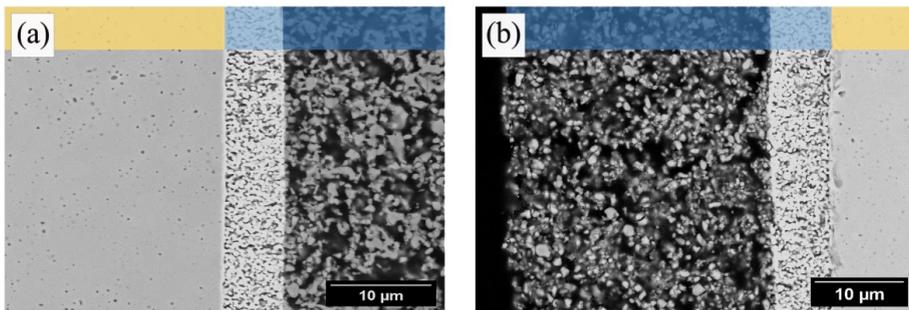


Abbildung 6-15: BSE-Aufnahmen der STF50/GDC/8YSZ Schichtfolge (blau/hellblau/gelb) einer symmetrischen Zelle (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei verschiedenen Temperaturen und H₂O-Anteilen in H₂.

Die symmetrische Zelle mit Barriere- und NiO-Kontaktschicht ist in diesem Fall über einen Zeitraum von ungefähr fünf Tagen in verschiedenen Brenngaszusammensetzungen und Temperaturen getestet worden. Es sind keine deutlichen Veränderungen in der Mikrostruktur der STF50-Elektrode für die elektrochemisch getestete symmetrische Zelle zu sehen. Allerdings kann anhand von weiteren REM-Aufnahmen beobachtet werden, dass die Adhäsion von STF50 an der NiO-Kontaktschicht sowie die Kohäsion der STF50-Partikel untereinander nicht optimal sind. Nach dem Ausbau der Zelle aus dem Teststand sind an vielen Stellen nur noch wenige Überreste der STF50-Brenngaselektrode auf der GDC-Schicht zu erkennen, siehe beispielsweise Abbildung A-4 im Anhang. Die Adhäsion der NiO-Kontaktschicht am verwendeten Ni-Netz ist also höher als die Adhäsion der NiO-Schicht am STF50.

Dies führt dazu, dass beim Ausbau der Zelle die NiO-Kontaktschicht sozusagen am Ni-Netz kleben bleibt und mitsamt dem Ni-Netz von der Zelle gerissen wird und Teile der STF50-Elektrode mitreißt. Eine bessere Kohäsion der STF50-Partikel untereinander würde möglicherweise zu einer Delamination der gesamten Elektrode von der GDC-Barrierschicht führen und nicht zu einem Abreißen von Teilen der Elektrode. Dieselbe Beobachtung konnte im Rahmen dieser Arbeit für alle Zellen mit STF50-Brenngaselektroden gemacht werden, bei denen die STF50-Brenngaselektrode mit einer aufgetragenen Kontaktschicht aus NiO getestet wurde.

Im nachfolgenden Abschnitt wird die Analyse der Mikrostruktur der 1700 h unter SOEC-Bedingungen getesteten Vollzelle näher erläutert. Zunächst wird die Mikrostruktur der LSCF-Sauerstoffelektrode der getesteten Vollzelle untersucht. Allgemein lässt sich für die LSCF-Mikrostruktur nach dem Degradationsversuch keine deutliche Änderung im Vergleich zur nicht getesteten Vollzelle erkennen. Die Übersichtsaufnahmen der Sauerstoffelektrodenmikrostruktur sind im Anhang in Abbildung A-5 zu finden. Abbildung 6-16 zeigt Detailaufnahmen der Sauerstoffelektrode sowie der Grenzfläche von OE und GDC-Barriere der getesteten Vollzelle im Vergleich zu Aufnahmen einer Vollzelle nach Sinterung.

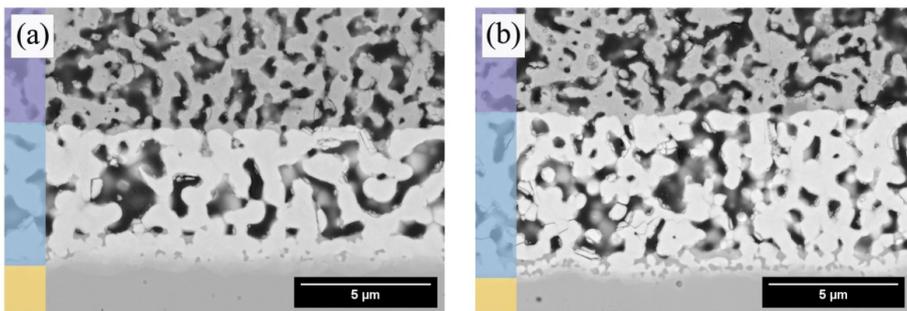


Abbildung 6-16: BSE-Aufnahmen der LSCF/GDC/8YSZ Grenzfläche (violett/hellblau/gelb) einer Vollzelle mit STF50-Elektrode (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂ mit $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ für 1700 h, Aufnahmen von D. S..

Die REM-Aufnahmen zeigen eine gute Adhäsion der LSCF-Elektrode an der GDC-Barrierschicht sowie die Ausbildung einer Interdiffusionszone zwischen GDC und 8YSZ-Elektrolyt nach der Zellherstellung. Allerdings kann anhand dieser Aufnahmen auch eine Sekundärphase an der Grenzfläche zwischen GDC und der Interdiffusionszone beobachtet werden. Diese Sekundärphase ist jedoch auch schon bei der Zelle direkt nach der Sinterung zu beobachten. Diese Sekundärphase bildet sich also bereits während der Zellherstellung aus. Ein Vergleich der Abbildung 6-16 (a) und (b) zeigt, dass die Sekundärphase während des galvanostatischen ($i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$) Elektrolysebetriebs bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂ für 1700 h zunimmt. Allerdings muss beachtet werden, dass die Aufnahme nur einen kleinen Bereich der Probe abbildet. Für eine genauere Aussage über die Dimension der Zunahme der Sekundärphase müssten Aufnahmen und Phasenanteilsauswertungen über die komplette Zelllänge durchgeführt werden. Es kann jedoch eindeutig festgestellt werden, dass sich keine kontinuierliche Sekundärphase an der GDC/IDL Grenzfläche ausbildet. Aus den Beobachtungen kann

geschlossen werden, dass es sich bei der Phase sehr wahrscheinlich um SrZrO_3 handelt, da die Ausbildung einer SrZrO_3 -Phase während der Herstellung von Vollzellen mit LSCF-Sauerstoffelektrode bereits in vielen Studien in der Literatur beschrieben wird [81, 172, 245, 263]. Eine Zunahme der SrZrO_3 -Phase im Laufe des Wasserdampfelektrolysebetriebs, wie sie in dieser Arbeit zu finden ist, wurde in einer Studie von Monaco et al. [172] ebenfalls beobachtet. Die Autoren schlussfolgern aus ihren Beobachtungen, dass es aufgrund der sich weiter ausbildenden SrZrO_3 -Phase zu Änderungen innerhalb der Interdiffusionszone kommen kann. Dies kann nach [172] zu einer Zunahme des ohmschen Widerstands führen. Auch Shimura et al. [264] stellen in ihrer Studie fest, dass eine SrZrO_3 -Phase zu einer Veränderung der IDL und dadurch zu einem Anstieg von R_Ω führen kann. Andere Studien wiederum zeigen, dass die SrZrO_3 -Phase in SOCs während des Betriebs einen großen Einfluss auf den resultierenden Polarisationswiderstand besitzt und R_Ω nur zu einem kleinen Teil beeinflusst [245, 265, 266]. Der starke Anstieg von R_Ω über die Versuchsdauer der Degradationsstudie in dieser Arbeit kann somit nur zu einem vergleichsweise kleinen Teil auf die Zunahme der SrZrO_3 -Phase zurückgeführt werden. Eine anschließende EDX-Analyse der getesteten Zelle bestätigt, dass es sich bei der Sekundärphase um SrZrO_3 handelt. Die Element-Mappings der EDX-Analyse des Übergangs LSCF/GDC/8YSZ der ursprünglichen und der für 1700 h getesteten Vollzelle sind im Anhang in den Abbildung A-6 und Abbildung A-7 zu finden. Abgesehen von der SrZrO_3 -Phase kann mittels REM-EDX eine Cobalt-Segregation innerhalb der LSCF-Sauerstoffelektrode detektiert werden. Dieses Phänomen in LSCF-Elektroden wurde bereits in andere Studien nach elektrochemischen Impedanzmessungen unter SOEC-Bedingungen beobachtet [12, 81, 267]. Da in diesem Fall jedoch in den REM-EDX-Aufnahmen nur eine geringe Menge von Co-reicher Phase zu sehen ist, ist ein Einfluss der Co-Segregation auf die Degradation der LSCF-Elektrode fraglich.

Abbildung 6-17 stellt die Übersichts- und Detailaufnahmen der STF50-Brenngaselektrode (STF50/GDC/8YSZ) vor und nach dem Degradationstest dar. Die Aufnahmen in Abbildung 6-17(a) und (b) zeige eine relativ homogene Mikrostruktur der siebgedruckten STF50-Elektrode. Die Detailaufnahmen zeigen, dass das STF50-Material eine gute Adhäsion zur GDC-Barriereschicht aufweist. Eine Interdiffusionszone zwischen GDC und 8YSZ direkt nach der Sinterung ist auch in diesen Aufnahmen zu erkennen. Allerdings hat sich im Fall der STF50-Elektrode keine deutlich erkennbare Sekundärphase aus SrZrO_3 an der Grenzfläche von GDC und IDL ausgebildet, weder direkt nach der Sinterung noch nach dem Elektrolysebetrieb bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ und einem angelegten Strom von $-0,43\text{ A cm}^{-2}$ in $50\text{ Vol.-% H}_2\text{O}+\text{H}_2$ für 1700 h. Änderungen der Mikrostruktur der für 1700 h getesteten Brenngaselektrode im Vergleich zur ursprünglichen Mikrostruktur sind zum einen das Auftauchen von losen, sphärischen Partikeln in der STF50-Elektrode und zum anderen eine vermehrte Rissbildung an der Grenzfläche von GDC und Interdiffusionszone. Die beobachtete Rissbildung könnte auf die bekannte chemische Ausdehnung von GDC in reduzierenden Atmosphären zurückzuführen sein [268, 269]. Die entstandenen Risse könnten einen Einfluss auf das Degradationsverhalten der Zelle während der elektrochemischen Charakterisierung haben.

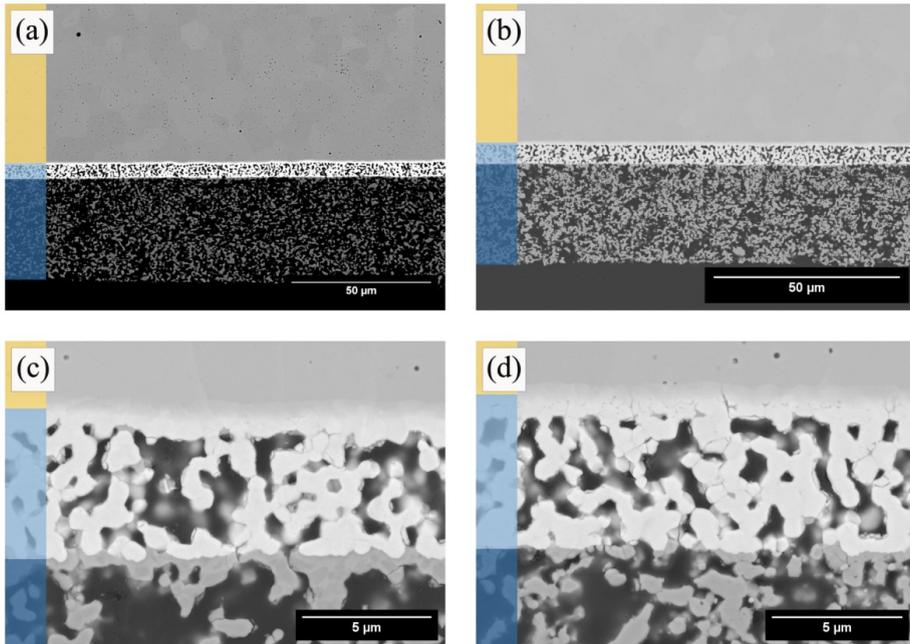


Abbildung 6-17: BSE-Aufnahmen der STF50/GDC/8YSZ Grenzflächen (blau/hellblau/gelb) von Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode (a) & (c) vor und (b) und (d) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 800 °C in 50 % H₂O+H₂ mit $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ für 1700 h, Aufnahmen (b), (c) & (d) von D. S..

Der generelle Einfluss der GDC-Barrierschicht auf das elektrochemische Verhalten der Brenngaselektrode kann anhand der in dieser Arbeit gesammelten Daten nicht bestimmt werden. Die folgende Abbildung 6-18 zeigt die EDX-Element-Mappings von Sr, Fe und Ni im Zellbereich STF50/GDC/8YSZ für die Vollzelle vor und nach der Degradationsstudie.

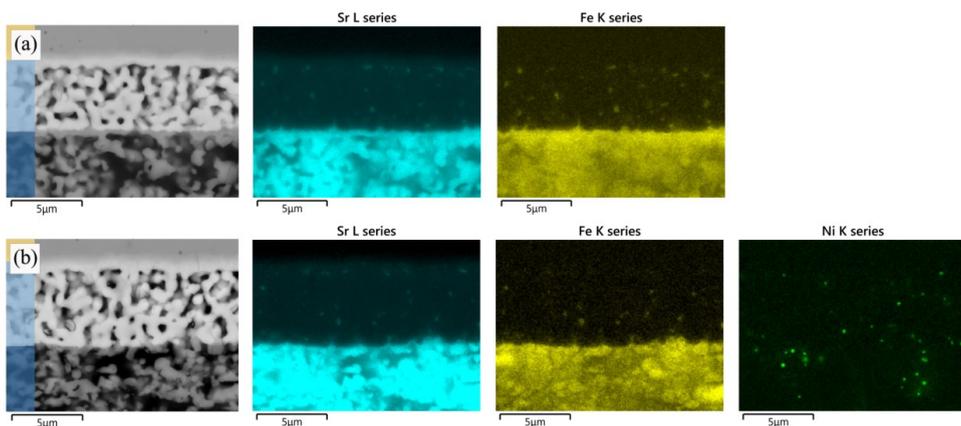


Abbildung 6-18: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für Sr, Fe, und Ni für die STF50/GDC/YSZ-Grenzfläche einer (a) gesinterten und (b) bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂ mit $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ für 1700 h getesteten Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S..

Die vollständige Auswertung der REM-EDX-Analyse des Zellbereichs STF50/GDC/8YSZ ist im Anhang in Abbildung A-8 und Abbildung A-9 zu finden. Die EDX-Analyse in Abbildung 6-18 zeigt für beide Zellen Ionendiffusion von Sr und Fe in die GDC-Barrierschicht. Da die Diffusion von Sr und Fe bei beiden Zellen in einem ähnlichen Umfang zu beobachten ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Diffusion und Segregation bereits während der Zellherstellung stattgefunden haben. Die in der STF50-Elektrode nach der Degradationsstudie erkennbaren sphärischen Partikel können anhand des EDX-Mappings als Ni-Partikel identifiziert werden. Die Ni-Partikel befinden sich nicht nur in der STF50-Brenngaselektrode, sie sind auch innerhalb der GDC-Barriere zu finden. Das Auftauchen der Ni-Partikel in der Elektrode und Barrierschicht ist auf die verwendete NiO-Kontaktschicht zurückzuführen. Im Verlauf der Versuchsdauer lösen sich einzelne Ni-Partikel und diffundieren in die Brenngaselektrode und die GDC-Barrierschicht. Ein möglicher Einfluss der Ni-Partikel auf die katalytische Aktivität, beziehungsweise die elektrochemische Leistung der STF50-Elektrode und die Degradation der Zelle kann anhand der in dieser Arbeit gesammelten Ergebnisse nicht ausgeschlossen, aber auch nicht bestätigt werden. Die Diffusion von Ni-Partikeln von der Ni/NiO-Kontaktschicht in Richtung Elektrolyt kann auch bereits bei Vollzellen mit einer kürzeren Versuchsdauer festgestellt werden. Abbildung 6-19 zeigt eine BSE-Aufnahme des Querschliffs der Vollzelle und das korrespondierende SE-Bild der Bruchfläche samt Ni-Element-Mapping einer Vollzelle, die für ungefähr 125 h unter SOEC-Betriebsbedingungen getestet wurde.

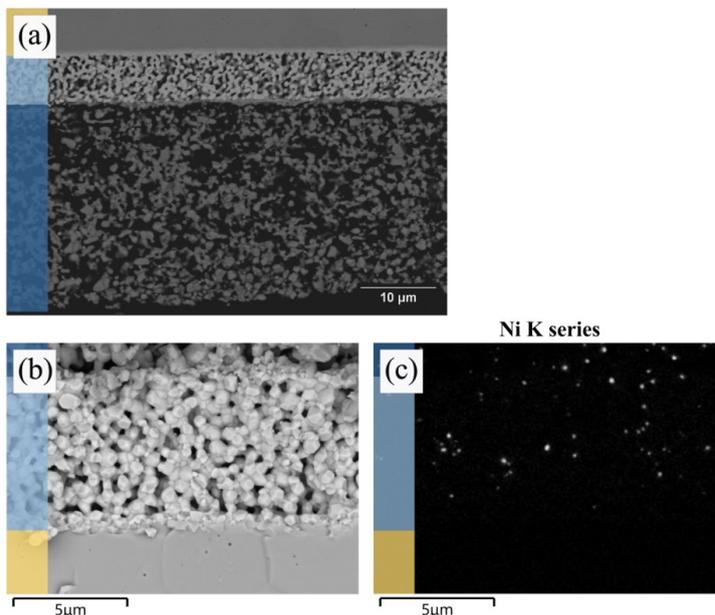


Abbildung 6-19: REM-Aufnahmen der STF50/GDC/8YSZ Grenzflächen (blau/hellblau/gelb) einer bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O/H₂ für 125 h getesteten Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode (a) BSE-Übersichtsaufnahme, (b) SE-Detailaufnahme Bruchfläche mit (c) korrespondierendem EDX-Ni-Elementmapping, Aufnahme (b) und (c) von D.S..

Die Mikrostruktur der STF50-Brenngaselektrode der für 125 h getesteten Zelle zeigt keine großen Unterschiede zur Mikrostruktur der für 1700 h unter ähnlichen SOEC-Bedingungen getesteten Zelle, auch hier sind lose, sphärische Partikel innerhalb der Brenngaselektrode zu finden. Die EDX-Analyse bestätigt, dass es sich bei den in dieser Vollzelle gefundenen losen Partikeln ebenfalls um Ni-Partikel handelt. Neben einem möglichen Einfluss der Ni/NiO-Kontaktschicht auf die Elektrodenleistung, könnte auch die Alterung der Kontaktschicht eine Rolle im Degradationsverhalten der gesamten Zelle spielen. Um den Einfluss der für die Degradationsstudie verwendeten SOEC-Betriebsbedingungen auf die Alterung der NiO-Kontaktschicht zu untersuchen, wurde ein einfaches zusätzliches Experiment durchgeführt. Es wurden Halbzellen aus STF50/GDC/8YSZ mit einer mittels Pinsel aufgetragenen NiO-Kontaktschicht auf der Brenngaselektrode in 50 Vol.-% H₂O+H₂ bei 800 °C für 2 h und für 200 h ausgelagert. Die korrespondierenden Lasermikroskopaufnahmen sind in Abbildung 6-20 dargestellt.

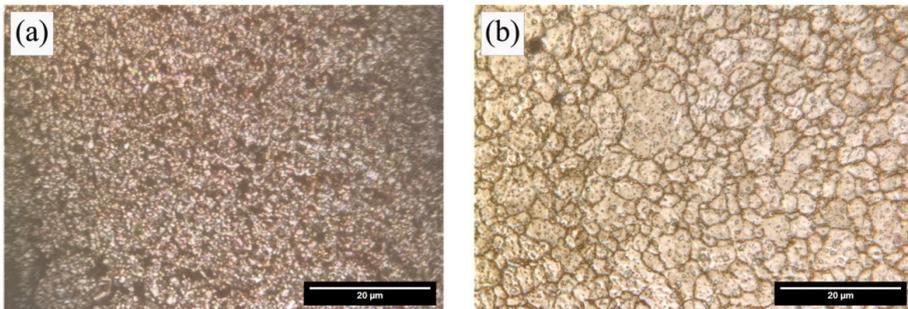


Abbildung 6-20: Lasermikroskopische Aufnahmen der NiO/Ni-Kontaktschicht, die auf STF50/GDC/YSZ-Halbzellen aufgebracht und in 50 Vol.-% H₂O+H₂ bei 800 °C für a) 2 h und b) 200 h wärmebehandelt wurde.

Es ist deutlich eine Agglomeration/Vergrößerung der Ni-Partikel im Laufe der Zeit zu erkennen. Da die Proben nach der Wärmebehandlung gekrümmt waren, sind die Ränder der Aufnahmen teilweise unscharf. Die Vergrößerung/Agglomeration der Ni-Partikel kann möglicherweise zu einer Verkleinerung der Kontaktfläche zwischen Brenngaselektrode und NiO-Kontaktschicht führen. Daraus kann eine Zunahme des ohmschen Widerstands resultieren. Anhand der Auswertung der Mikrostrukturdaten lässt sich die hohe Degradation des ohmschen Widerstands während der Degradationsstudie vermutlich zu einem großen Teil auf eine reduzierte Kontaktfläche zwischen STF50-Elektrode und Ni/NiO-Kontaktschicht zurückführen.

6.3.6 Kurzzusammenfassung

Im Allgemeinen kann der reine STF50-Perowskit unter den getesteten SOEC-Betriebsbedingungen (800 °C in 50 Vol.-% H₂O/H₂, OCV) als chemisch recht stabil angesehen werden. Die Ergebnisse der Stabilitätsstudie zur Mischung aus STF50+8YSZ zeigen, dass eine hohe chemische Reaktivität zwischen den beiden Materialien besteht und die Verwendung einer Barrierschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten notwendig ist. GDC eignet sich gut als Barriere, da unter den oben genannten SOEC-Betriebsbedingungen keine chemischen Wechselwirkungen mit STF50 stattgefunden

haben. Auch die Kompatibilitätsuntersuchung von STF50 mit 8YSZ unter ESC-Herstellungsbedingungen (1050 °C, 4 h) bestätigt die hohe Reaktivität beider Materialien und die Notwendigkeit einer Barrierschicht. Im Rahmen der Zellherstellung konnte eine druckbare Siebdruckpaste aus STF50 entwickelt werden. Die elektrochemischen Messungen zeigen, dass die Verwendung einer Kontaktschicht einen großen Einfluss auf die resultierenden Widerstandswerte besitzt. Es konnten außerdem Trends von R_{Ω} und R_{Pol} in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur und dem Wasserdampfgehalt im Wasserstoff beobachtet werden. Zum einen nehmen die resultierenden Widerstände mit steigendem Anteil von H₂O im Brenngas zu. Zum anderen konnte beobachtet werden, dass bei gleichbleibendem Wasserdampfgehalt im Brenngas eine Zunahme der Temperatur zu niedrigeren Widerständen führt. Eine Degradationsstudie über 1700 h bei 800 °C und $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ in 50 Vol.-% H₂O+H₂ zeigt mit $0,195 \text{ V kh}^{-1}$, $0,162 \text{ } \Omega \text{ cm}^2 \text{ kh}^{-1}$ und $0,361 \text{ } \Omega \text{ cm}^2 \text{ kh}^{-1}$ vergleichsweise hohe Degradationsraten der Überspannung, des Polarisationswiderstands sowie des ohmschen Widerstands. Die anschließende Mikrostrukturanalyse zeigt eine Zunahme der während der Zellherstellung entstandenen SrZrO₃-Phase an der Grenzfläche der LSCF-Sauerstoffelektrode zum 8YSZ Elektrolyten. Die Zunahme der SrZrO₃-Phase könnte zu einem Anstieg von R_{Pol} und eventuell auch zu einem geringen Teil zu einem Anstieg von R_{Ω} führen. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen vor und nach der Degradationsanalyse der STF50-Brenngasseite zeigt, dass im Laufe der Versuchsdauer Risse an der Grenzfläche von GDC und Interdiffusionszone auftreten. Die entstandenen Risse könnten ebenfalls einen Einfluss auf das Degradationsverhalten der Zelle haben. Außer der Rissbildung, konnte auch eine Diffusion von Ni-Partikeln von der Ni/NiO-Kontaktschicht in die STF50-Elektrode und die GDC-Barriere festgestellt werden. Außerdem wurde eine Agglomeration/Vergrößerung der Ni/NiO-Kontaktschicht im Verlauf der Versuchsdauer beobachtet, welche zu einem Kontaktverlust mit der STF50-Elektrode führt und dadurch die Degradation des ohmschen Widerstands stark beeinflussen kann.

6.4 Eigenschaften von SFN als Elektrodenmaterial

Dieses Unterkapitel stellt die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchung von SFN, SFN+8YSZ und SFN+GDC in realitätsnahen SOEC-Betriebsbedingungen, die Ergebnisse der Zellherstellung mit SFN als Brenngaselektrode sowie die Ergebnisse der elektrochemischen Analyse von Vollzellen mit SFN als Brenngaselektrode und der anschließenden Mikrostrukturanalyse vor. Der Aufbau der folgenden Unterkapitel entspricht den Unterkapiteln von 6.3 zur Untersuchung von STF50 als Brenngaselektrode.

6.4.1 Stabilität unter realitätsnahen SOEC Bedingungen (OCV)

Entsprechend der Stabilitätsanalyse von STF50 wurde auch SFN unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen (50 Vol.-% H₂O+H₂, 12 h, 800/850 °C) untersucht.

Nach der Wärmebehandlung wurden auch hier XRD-Messungen und Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt. Die Diffraktogramme der Messungen der bei 800 °C und bei 850 °C wärmebehandelten SFN-Proben sind in Abbildung 6-21 dargestellt.

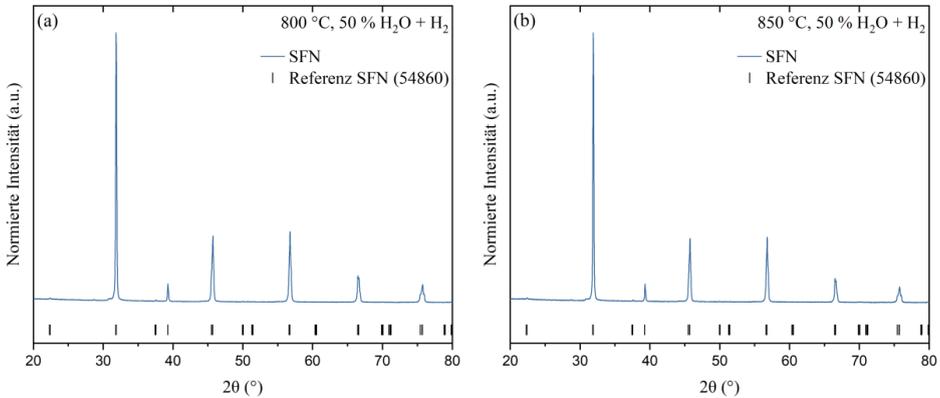


Abbildung 6-21: Diffraktogramme von reinem SFN Pulver nach einer Wärmebehandlung in 50 Vol.-% H_2O+H_2 für 12 h bei (a) 800 °C und (b) 850 °C.

Beide Diffraktogramme stimmen annähernd überein und zeigen keine Bildung einer Sekundärphase. Eine anschließende Rietveld-Verfeinerung bestätigt diese Beobachtung. Da auch hier die Diffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelten Proben annähernd übereinstimmen, erfolgen, wie in Kapitel 6.3.1 für STF50, die weiteren Auswertungen anhand der 800 °C-SFN-Probe. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Anhand einer Rietveld-Verfeinerung bestimmte strukturelle Gittereigenschaften des SFN-Perowskiten vor und nach der thermischen Behandlung bei 80 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 für 12 h.

Probenbezeichnung	SFN	SFN wärmebehandelt @ 800 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 für 12 h
Phase	$Sr_{0,98}FeNbO_{6-\delta}$	$Sr_{0,98}FeNbO_{6-\delta}$
Phasenanteil [Gew.-%]	100	100
Raumgruppe Kristallgitter	$I4/m$	$I4/m$
Gitterparameter		
a [Å]	5,610	5,612
b [Å]	5,610	5,612
c [Å]	7,963	7,967
V [Å ³]	250,612	250,917
α [°]	90,0000	90,0000
β [°]	90,0000	90,0000
γ [°]	90,0000	90,0000

Es kann festgestellt werden, dass nach der Wärmebehandlung die ursprüngliche SFN-Phase noch zu 100 Gew.-% vorhanden ist. Es ist lediglich zu einer leichten Veränderung der Gitterparameter

gekommen. Unter Bezugnahme von möglichen Mess- und Auswertefehler kann geschlossen werden, dass kein wirklicher Unterschied in den Gitterparametern vorliegt. Der SFN-Doppelperowskit kann unter den getesteten Bedingungen als chemisch stabil angesehen werden.

6.4.2 Kompatibilität mit 8YSZ und GDC in realitätsnahen SOEC Bedingungen

Neben der Stabilität des reinen SFN-Pulvers wurden (entsprechend Kapitel 0) Mischungen aus SFN+8YSZ und SFN+GDC unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen bei OCV (800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂, 12 h) wärmebehandelt. Die Pulverproben setzten sich aus 50:50 Gew.-% SFN und 8YSZ/GDC zusammen. Abbildung 6-22 zeigt die aus den XRD-Messungen der Proben resultierenden Diffraktogramme.

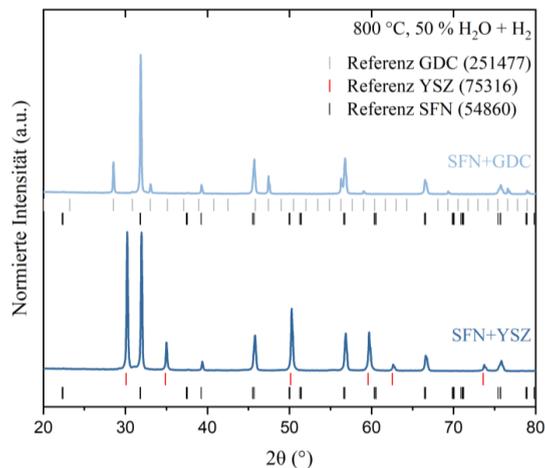


Abbildung 6-22: Diffraktogramme von bei 800 °C in 50 Vol.-% H₂O+H₂ wärmebehandelten SFN+YSZ und SFN+GDC Pulvermischungen.

Im Gegensatz zu STF50, ist SFN unter den getesteten Bedingungen sowohl mit 8YSZ als auch mit GDC kompatibel. Ein Vergleich mit Referenzmustern zeigt keine Ausbildung von Sekundärphasen für beide Pulvermischungen. Die anschließende Rietveld-Verfeinerung bestätigt, dass beide Proben nur aus den jeweiligen Ausgangsstoffen SFN und 8YSZ/GDC bestehen.

6.4.3 Zellherstellung

Die Zellherstellung von Realbauteilen mit SFN-Brenngaselektrode auf 8YSZ-Elektrolysubstraten wurde wie bereits in Kapitel 6.3.3 und Kapitel 5.2.4 beschrieben durchgeführt.

Auch für die SFN-Brenngaselektrode wurde die Kompatibilität mit 8YSZ unter den ESC-Herstellungsbedingungen (1050 °C, 4 h, Luft) getestet. Der Ablauf der XRD-Messungen entspricht dem

bereits in Kapitel 6.3.3 genannten Schritten. Da die Diffraktogramme der drei analysierten SFN+8YSZ-Proben ebenfalls annähernd miteinander übereinstimmen, wird die XRD-Analyse anhand einer Messung dargestellt. Abbildung 6-23 zeigt das Diffraktogramm einer zu Pulver gemahlene SFN+8YSZ-Probe, die bei 1050 °C für 4 h an Luft gesintert wurde. Eine Referenzmusteranalyse sowie die anschließende Rietveld-Analyse zeigen, dass SFN auch unter den hier getesteten Bedingungen mit 8YSZ kompatibel ist und keine Sekundärphasen ausbildet.

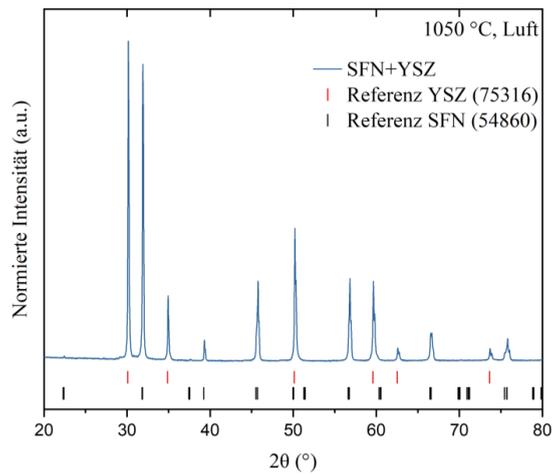


Abbildung 6-23: Diffraktogramme der SFN+YSZ Pulvermischung nach Sinterung bei 1050 °C an Luft für 4 h.

Analog zur Zellherstellung von Zellen mit STF50-Brenngaselektrode muss zuerst eine Siebdruckpaste aus SFN-Pulver hergestellt werden. Die Basis der SFN-Siebdruckpaste stellte die Zusammensetzung der STF50-Siebdruckpaste dar. Allerdings wurden Anpassungen insbesondere bezüglich des Dispergiermittelanteils und des SFN-Pulveranteils vorgenommen. Die genaue Zusammensetzung der Siebdruckpasten ist in Tabelle 5-2 zu finden. Im Vergleich zur STF50-Siebdruckpaste wurde beispielsweise der Anteil des Pulvers erhöht und der Anteil des Dispergiermittels reduziert, um eine druckbare Paste zu erhalten. Die Zugabe des Dispergiermittels erfolgt in den meisten Fällen in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche des verwendeten Pulvers. Da SFN mit einem Wert von ca. $4,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine deutlich niedrigere spezifische Oberfläche als STF50 (ca. $6,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) aufweist (siehe Tabelle 6-1), wurde in einem ersten Modifizierungsschritt der Anteil des Dispergiermittels in der Paste (in Gew.-%) durch Zugabe von SFN-Pulver reduziert. Eine weitere Änderung der Paste in Form von der Zugabe von Transportmittel führte zur finalen Zusammensetzung und einer druckbaren SFN-Paste. Analog zur Pastenherstellung aus STF50 war eine Optimierung der Siebdruckpaste im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

Nach der Vorbereitung der Paste wurden symmetrische Zellen sowie Vollzellen mit einer SFN-Brenngaselektrode mittels Siebdruck erfolgreich hergestellt. Die einzelnen Herstellungsschritte sind in Kapitel 5.2.4 näher erläutert.

Die Dicken der gesinterten Siebdruckschichten der Zellen mit SFN-Elektrode wurden im Anschluss an die finale Sinterung anhand von REM-Aufnahmen gemessen. Auch hier wurden, entsprechend Kapitel 6.3.3, Mittelwerte aus Messungen in fünf REM-Aufnahmen verwendet. In Abbildung A-10 im Anhang sind exemplarisch jeweils eine REM-Aufnahme einer symmetrischen sowie einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektroden aufgezeigt, welche für die Schichtdickenanalyse genutzt wurden. Die Schichtdicke nach Sinterung für die SFN-Brenngaselektrode beträgt im Mittel $41,10 \pm 2,25 \mu\text{m}$ in der symmetrischen Zelle und $50,55 \pm 1,33 \mu\text{m}$ in der Vollzelle. Die GDC-Barriere weist im Mittel Schichtdicken von $7,33 \pm 0,36 \mu\text{m}$ in der symmetrischen Zelle und $5,03 \pm 0,23 \mu\text{m}$ in der Vollzelle auf. Die Schichtdicke der LSCF-Sauerstoffelektrode in der Vollzelle beträgt im Mittel $27,46 \pm 0,82 \mu\text{m}$. Auch hier können Dickenunterschiede innerhalb der einzelnen Schichten auf das Zusammenspiel von Pasteneigenschaften, Druckeinstellungen sowie den Umgebungsbedingungen im Labor (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) oder den verwendeten Sinterparametern zurückgeführt werden. Die Annahme, dass Inhomogenitäten innerhalb der Schicht auf die Agglomeration von Partikeln innerhalb der Siebdruckpaste zurückgeführt werden kann, die durch die hier verwendete Herstellungsrouten nicht zerstört werden, kann durch Abbildung A-10 bestätigt werden. In beiden Aufnahmen können Agglomerate in verschiedenen Größen innerhalb der SFN-Elektrodenschicht beobachtet werden. Eine Betrachtung von Abbildung A-10 zeigt außerdem, dass die SFN-Brenngaselektrode nach der Sinterung kein ausreichend verbundenes Netzwerk aus SFN-Partikeln aufweist. Die Mikrostruktur lässt sich eher als Mischung aus teilweise zusammengesinterten und teilweise losen Partikeln innerhalb der Elektrodenschicht beschreiben. Aus dieser Beobachtung folgt, dass keine ausreichende Sinterung der Elektrode stattgefunden hat und die Sinterbedingungen für die SFN-Elektrode also noch angepasst werden müssen. Aufgrund dessen ist im Rahmen dieser Arbeit keine Porositätsanalyse der SFN-Elektrode durchgeführt worden. Eine genauere Beschreibung der Mikrostruktur der SFN-Brenngaselektrode erfolgt in Kapitel 6.4.5.

6.4.4 Elektrochemische Zellcharakterisierung

Die Durchführung der elektrochemischen Zellcharakterisierung der elektrolytgestützten Zellen mit SFN-Brenngaselektrode erfolgte durch Herrn Dr. Farzin (KIT, IAM-ET), die Auswertung der Daten für die SFN-Elektrode durch Frau Stephanie Wolf (FZJ, IET-1). Aufgrund von verschiedenen Problemen mit dem verwendeten Teststand kam es bei den Messungen von symmetrischen Zellen mit SFN-Brenngaselektrode zu Fehlern. Die durchgeführten Impedanzmessungen können so nicht ausgewertet und müssen wiederholt werden. Auch bei der elektrochemischen Charakterisierung der Vollzellen mit SFN-Brenngaselektrode kam es zu Problemen am, oder im Umfeld des Teststands, wie beispielsweise einem verhinderten Gasfluss auf der Sauerstoffelektrodenseite. Die Messungen der Vollzellen mit SFN-Brenngaselektrode sollte in den meisten Fällen ebenfalls wiederholt werden, um eine korrekte Aussage der elektrochemischen Eigenschaften treffen zu können. Aufgrund dessen wird im folgenden Abschnitt nur eine der Messungen ausgewertet. Allerdings werden bei dem ausgewählten Datensatz nur die

Messwerte bei einem Wasserdampfanteil von 3 Vol.-% in Wasserstoff ausgewertet, da für H_2O -Anteile von > 3 Vol.-% nach Frau Wolf keine zuverlässige Auswertung gewährleistet werden kann (im Rahmen der für diese Auswertung geplanten Zeit).

Abbildung 6-24 zeigt die aus der Impedanzmessung resultierenden Nyquist-Plots der bei OCV in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ untersuchten Vollzelle.

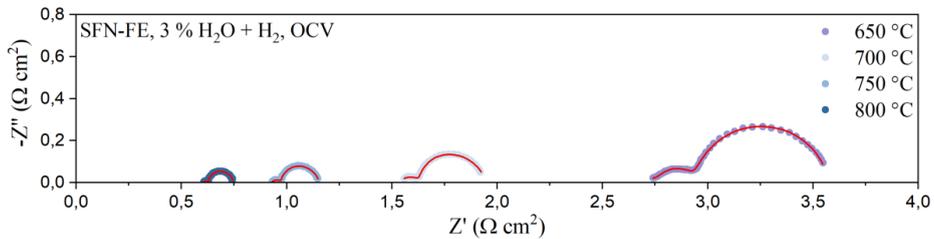


Abbildung 6-24: Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode in Form von Nyquist-Plots, getestet in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ bei verschiedenen Temperaturen und unter OCV, Messung durch Dr. Farzin, Auswertung durch Stephanie Wolf.

Auch hier lässt sich der für die STF50-Brenngaselektroden festgestellte Trend beobachten, dass die Widerstände bei gleichbleibender Gaszusammensetzung mit zunehmender Temperatur deutlich abnehmen. Die aus den Impedanzmessungen resultierenden Widerstände bei einem Wasserdampfgehalt von 3 Vol.-% in Wasserstoff sind in Tabelle 6-5 dargestellt.

Tabelle 6-5: Aus Impedanzanalyse einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode resultierende Werte für R_Ω und R_{Pol} unter Verwendung einer Brenngaszusammensetzung von 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$.

Temperatur [°C]	Ohmscher Widerstand R_Ω [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]	Polarisationswiderstand R_{Pol} [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]
650	2,74	0,85
700	1,54	0,40
750	0,93	0,23
800	0,60	0,15

In Abbildung 6-25 ist der Arrhenius-Plot des ohmschen Widerstands, des Polarisationswiderstands sowie der einzelnen Beiträge zu R_{Pol} dargestellt. Neben der Temperaturabhängigkeit der Widerstände verdeutlichen die im Arrhenius-Plot angegebenen Fehlerbalken die großen Schwankungen der aus dieser Impedanzmessung resultierenden Werte. Dies kann vermutlich auf die während der Messungen der Zellen mit SFN-Brenngaselektrode aufgetretenen Probleme am Teststand zurückgeführt werden.

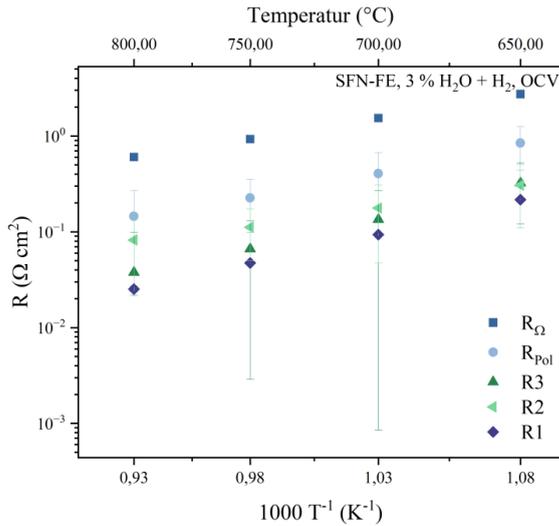


Abbildung 6-25: Temperaturabhängigkeit der Widerstände R_{Ω} , R_{Pol} , sowie der Widerstandsbeiträge R_1 , R_2 und R_3 des Polarisationswiderstands in Form eines Arrhenius-Plots.

6.4.5 Mikrostrukturanalyse

Da die elektrochemischen Messungen der symmetrischen Zellen wiederholt werden müssen, werden die Ergebnisse der Mikrostrukturanalyse von symmetrischen Zellen im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer erläutert. Im folgenden Abschnitt wird die Mikrostruktur einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung miteinander verglichen und, soweit möglich, eventuelle Zusammenhänge mit den aus Ergebnissen der Impedanzanalyse diskutiert. In Abbildung 6-26 ist der Zellbereich LSCF/GDC/8YSZ der Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode nach der Sinterung und nach der Impedanzmessung abgebildet.

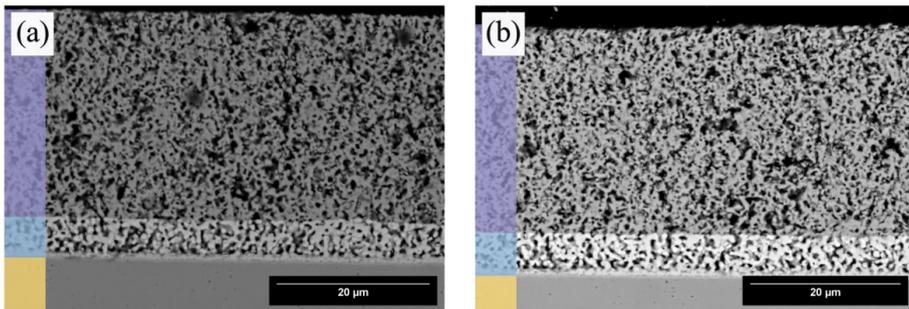


Abbildung 6-26: BSE-Aufnahmen der LSCF/GDC/8YSZ Grenzfläche (violett/hellblau/gelb) einer Vollzelle mit SFN-Elektrode (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfgehalten für 115 h.

Es sind keine deutlichen Veränderungen der Mikrostruktur der LSCF-Sauerstoffelektrode vor und nach der elektrochemischen Kurzzeitcharakterisierung von ungefähr 115 h zu sehen. Die Mikrostruktur der Brenngaselektrode vor und nach der Impedanzmessung ist in Abbildung 6-27 dargestellt.

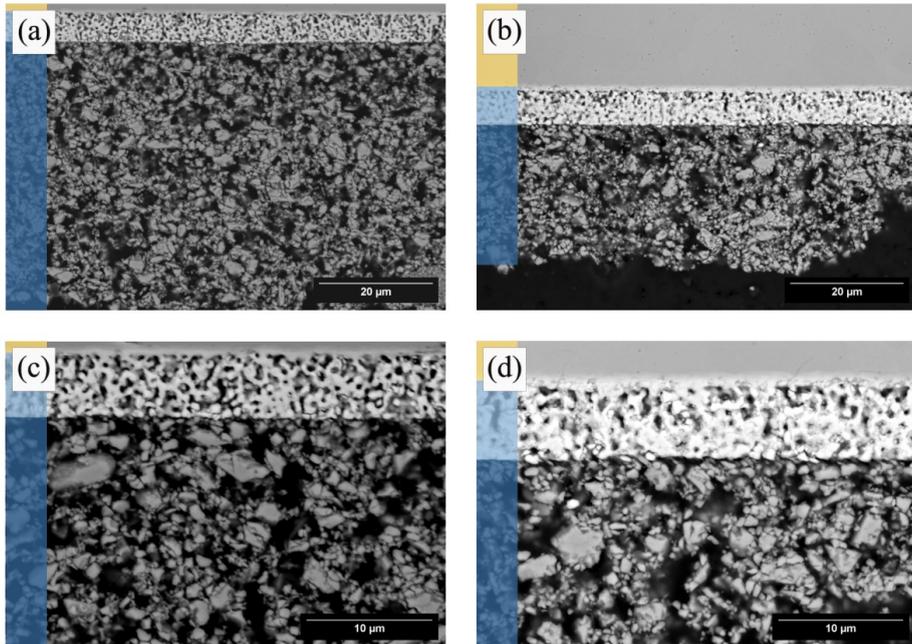


Abbildung 6-27: BSE-Aufnahmen der SFN/GDC/YSZ Grenzflächen (blau/hellblau/gelb) von Vollzellen mit SFN-Brenngaselektrode (a) & (c) vor und (b) und (d) nach der elektrochemischen Charakterisierung für 115 h mit unterschiedlichen Brenngaszusammensetzungen und Temperaturen.

Anhand der REM-Aufnahmen ist keine eindeutige Veränderung der Mikrostruktur über die Versuchsdauer zu beobachten. Allerdings fällt bei Betrachtung der Elektrodenmikrostruktur auf, dass während der Sinterung der SFN-Elektrode keine gute Vernetzung der Partikel stattgefunden hat. Die SFN-Elektrodenschicht lässt sich eher als eine Ansammlung von losen und teilweise verbundenen Partikeln beschreiben. Auch weist die Elektrode weder vor der elektrochemischen Charakterisierung noch danach eine gute Adhäsion an die GDC-Schicht noch eine gute Kohäsion der SFN-Partikel untereinander auf. Abbildung 6-27 (b) zeigt eine Übersichtsaufnahme der SFN-Elektrodenschicht nach dem Ausbau der Probe aus dem Teststand. Hier ist erkennbar, dass große Teile der Elektrodenschicht nicht mehr vorhanden sind. Dies könnte beispielsweise auf eine Alterung der Elektrode während des SOEC-Betriebs hindeuten oder durch den Ausbau der Probe in Kombination mit einer geringen Adhäsion der Brenngaselektrode am GDC (d.h. Teile der Elektrode haften am Ni-Kontaktnetz) entstanden sein. Die Stabilitätsanalysen von SFN in SOEC-Betriebsbedingungen sowie die Beobachtung, dass sich die Mikrostruktur der SFN-Elektrode vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung nicht erkennbar verändert hat, lassen eher darauf schließen, dass die aus der

Zellherstellung resultierende Mikrostruktur den größten Einfluss auf das Verhalten des Elektrodenmaterials während des Zellausbaus aus dem Teststand besitzt.

6.4.6 Kurzzusammenfassung

SFN kann sowohl als stabil unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen als auch als kompatibel mit 8YSZ unter Betriebs- und ESC-Herstellungsbedingungen beschrieben werden. Außerdem ist SFN unter Betriebsbedingungen ebenfalls kompatibel mit GDC. Bezüglich der Zellherstellung konnte nach Anpassungen des Dispergiermittel- und Pulvergehalts im Vergleich zur STF50-Siebdruckpaste, eine druckbare Paste aus SFN entwickelt werden. REM-Aufnahmen der SFN-Brenngaselektroden-schichten weisen im Vergleich zu STF50-Elektroden-schichten vermehrt Inhomogenitäten innerhalb der Mikrostruktur auf, welche vermutlich auf Agglomeratbildung in der Siebdruckpaste zurückgeführt werden kann. Die elektrochemische Analyse von Zellen mit SFN-Brenngaselektroden konnte aufgrund von Problemen mit dem Teststand nicht wie geplant durchgeführt werden. Viele der Messungen müssen wiederholt werden. Um einen ersten Eindruck des elektrochemischen Verhaltens der SFN-Brenngaselektrode unter SOEC-Bedingungen zu erhalten, wurde eine Impedanzmessung einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode in 3 Vol.-% $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ bei verschiedenen Temperaturen unter OCV-Bedingungen ausgewertet. Es zeigt sich, dass auch für die SFN-Elektrode die Widerstände bei steigender Temperatur abnehmen. Die Mikrostrukturanalyse der SFN-Brenngaselektrode in Vollzellen vor und nach der elektrochemischen Messung zeigt, dass eine schlechte Adhäsion der SFN-Elektrode an der GDC-Barrierschicht sowie eine schlechte Kohäsion der SFN-Partikel untereinander vorliegt. Die Mikrostruktur lässt darauf schließen, dass die verwendeten Sinterparameter nicht ausgereicht haben die SFN-Brenngaselektrode vernünftig zu sintern. Die Sinterung und daraus resultierende Mikrostruktur der SFN-Brenngaselektrode wird im nachfolgenden Kapitel näher diskutiert.

6.5 Vergleich der Eigenschaften von SFN und STF50 Brenngaselektroden in Realbauteilen

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der beiden Perowskite SFN und STF50 als Elektrodenmaterialien miteinander verglichen.

Bezüglich der Stabilität von SFN und STF50 sowie ihrer Kompatibilität mit dem Elektrolytmaterial 8YSZ unter realitätsnahen SOEC-Bedingungen kann eindeutig festgestellt werden, dass unter den getesteten Bedingungen SFN im Vergleich stabiler und mit 8YSZ kompatibel ist. Auch bei der Zellherstellung ist sowohl während FESC- als auch während ESC-Herstellungsbedingungen die Reaktivität von SFN mit 8YSZ deutlich geringer als von STF50. Für eine Sinterung bei 1050 °C an Luft, die für die Herstellung der elektrochemisch untersuchten Zellen verwendet wurde, kann SFN sogar als kompatibel mit 8YSZ bezeichnet werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden die Zellen mit STF50-Brenngaselektrode und die Zellen mit SFN-Brenngaselektrode anhand des gleichen

Prozesses und unter Verwendung der gleichen Parameter wie Siebdruckeinstellungen, Trocknungsdauer oder Sinterparametern hergestellt. Allerdings zeigen sich deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur der beiden Perowskit-Elektroden. Zunächst kann anhand der Schichtdickenanalyse festgestellt werden, dass die gesinterte SFN-Brenngaselektrode mit ca. 50,6 μm deutlich dicker ist als die STF50-Brenngaselektrode mit ca. 33,4 μm . Da zur Herstellung der Schichten mittels Siebdrucks der gleiche Siebtyp, die gleichen Geräteeinstellungen sowie die gleichen Trocknungs- und Sinterbedingungen verwendet wurden, können die Gründe für die Abweichung der Elektrodenschichtdicke entweder in der Paste selbst und ihren Wechselwirkungen mit der Umgebung (u.a. Temperatur) oder an den verwendeten Sinterparametern liegen. Damit eine druckbare Siebdruckpaste aus SFN-Pulver erzeugt werden konnte, wurde die Zusammensetzung im Vergleich mit der STF50-Siebdruckpaste verändert. Abgesehen von der unterschiedlichen Pastenzusammensetzung weisen die Pulver verschiedene Partikelgrößenverteilungen sowie spezifische Oberflächen auf. Dies kann die resultierenden rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste beeinflussen. Eine Viskositätsanalyse der beiden Pasten zeigt zwar mit 10,25 Pa·s (STF50) und 10,36 Pa·s (SFN) ähnliche Viskositätswerte bei einer Scherrate von 100 s^{-1} , wird die Scherrate jedoch auf 10 s^{-1} reduziert, weist STF50 mit 23,56 Pa·s eine höhere Viskosität als SFN mit 11,2 Pa·s auf. Anhand der Viskosität alleine können allerdings noch keine Aussagen zum Verhalten einer Siebdruckpaste während des Druckprozesses getroffen werden. Einen großen Einfluss auf die Druckqualität hat das viskoelastische Verhalten der jeweiligen Siebdruckpaste. Da das viskoelastische Verhalten von Pasten in den meisten Fällen durch die Bestimmung von Speichermodul G' (strukturbildender Anteil) und Verlustmodul G'' (viskoser Anteil) bestimmt wird, wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen zur Bestimmung des Linear-Viskoelastischen-Bereichs durchgeführt. Die Messungen wurden allerdings nur für eine grobe Einschätzung der Unterschiede zwischen den beiden Pasten genutzt, eine detaillierte Auswertung ist nicht durchgeführt worden. Generell konnte anhand der Messungen festgestellt werden, dass sich das viskoelastische Verhalten von SFN und STF50 signifikant voneinander unterscheidet und es dadurch zu Druckergebnissen unterschiedlicher Qualität kommen kann. Einen weiteren, wenn auch vermutlich nur einen vergleichsweise kleinen Einfluss auf die Druckqualität haben auch die jeweils zum Zeitpunkt des Siebdrucks der Schichten vorherrschende Temperatur und Feuchtigkeit im Labor.

Eine Betrachtung der REM-Aufnahmen der beiden Brenngaselektroden (Abbildung 6-17 und Abbildung 6-27) lässt darauf schließen, dass die verwendeten Sinterparameter einen großen Einfluss auf die Schichtdicke sowie die Mikrostruktur besitzen. Im Vergleich zu STF50 erscheint die SFN-Brenngaselektrode fast nicht gesintert. Die REM-Aufnahmen zeigen eine Schicht mit vielen eher lose erscheinenden und nur teilweise verbundenen SFN-Partikeln. Die STF50-Brenngaselektrode dagegen weist ein verbundenes Partikelnetzwerk auf. Die Mikrostrukturanalyse deutet darauf hin, dass die verwendete Sintertemperatur von 1050 $^{\circ}\text{C}$ nicht für die Sinterung der SFN-Elektrode ausreicht. Eine Überprüfung der Sinterkurven, siehe Abbildung 6-28, zeigt, dass der Beginn der Sinterung von SFN erst

bei einer Temperatur von ca. 1160 °C liegt, die maximale Sinterrate sogar erst bei einer Temperatur von ungefähr 1319 °C erreicht wird.

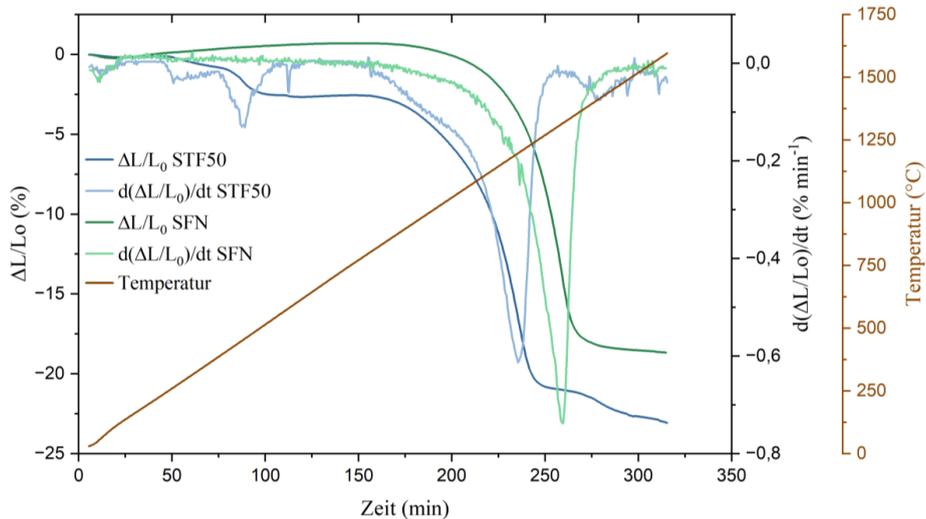


Abbildung 6-28: Dilatometerkurven und korrespondierende Sinterraten von SFN und STF50-Proben, gemessen anhand einer kontinuierlichen Messung der Längenänderung über die Temperatur.

Im Verlauf der gezeigten kontinuierlichen Dilatometermessung erreicht SFN eine maximale Schwindung von 18,67 %. Die Sinterkurve bei 1050 °C für 4 h, siehe Abbildung A-11 im Anhang, führt zu einer Schwindung von SFN von nur 3,94 %. STF50 hingegen weist unter denselben Bedingungen einen Sinterbeginn bei ca. 1026 °C auf, die maximale Sinterrate liegt hier bei 1198 °C. Im Verlauf der kontinuierlichen Dilatometermessung wurde für die STF50-Probe eine maximale Schwindung von 23,07 % erreicht. Anhand der an die ESC-Herstellungsparemetern in dieser Arbeit angepassten Sinterkurve konnte eine maximale Schwindung von STF50 während der Elektrodensinterung von 9,95 % bestimmt werden, siehe Abbildung A-11. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ESC-Sinterparameter führen demnach während der Sinterung zu einem ausreichend verbundenen Partikelnetzwerk innerhalb der STF50-Elektrode. Für die Verwendung einer SFN-Brenngaselektrode sollten die Sinterparameter angepasst werden, um eine ausreichende Sinterung und dadurch auch eine ausreichende Kohäsion innerhalb der Elektrodenschicht und eine bessere Adhäsion an die GDC-Barrierschicht zu erreichen. Beispielsweise haben Ge et al. in ihrer Studie eine Temperatur von 1200 °C zur Sinterung der SFN+YSZ-Kompositelektrode verwendet [23]. Da die Mikrostruktur einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode in einer Zelle hat [175, 270, 271], kann eine nicht optimale Elektrodenmikrostruktur zu einer geringeren Zelleistung führen. Der Unterschied in der Mikrostruktur der STF50- und SFN-Brenngaselektrode könnte auch ein Grund für die verschiedenen aus der Impedanzmessung resultierenden Widerstände sein. Ein Vergleich der anhand der Impedanzspektren bestimmten Widerstände bei 3 Vol.-% H₂O in H₂ zeigt, dass SFN höhere Widerstände

aufweist. Bei einer Temperatur von 800 °C beispielsweise liegt R_0 für SFN bei $0,6 \Omega \text{ cm}^2$ und für STF50 bei $0,66 \Omega \text{ cm}^2$. Einen deutlichen Unterschied zeigen bei 800 °C auch die Polarisationswiderstände von $0,15 \Omega \text{ cm}^2$ und $0,085 \Omega \text{ cm}^2$ für SFN und STF50. Neben der Mikrostruktur könnte auch die Qualität der Adhäsion der Kontaktschicht an der SFN-Brenngaselektrode die resultierenden Widerstände beeinflussen. Dass Unterschiede der Kontaktschichtbeschaffenheit und ihrer Adhäsion mit der Elektrode zu Änderungen der Elektrodenleistung führen können, ist bereits für die Zellen mit STF50-Brenngaselektrode festgestellt worden.

6.6 Integration der alternativen Brenngaselektroden in die aktuelle FESC-Herstellungsrout

Eine zusätzliche Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit ist die Untersuchung einer möglichen Integration von alternativen Brenngaselektroden in die aktuelle am Institut verwendete FESC-Herstellungsrout.

Der wichtigste Schritt hierbei ist die erfolgreiche Herstellung von planen, gasdichten Halbzellen aus NiO-8YSZ-Substrat, SFN/STF50-Brenngaselektrode und 8YSZ Elektrolytmaterial.

Hierfür wurde in einem ersten Schritt die jeweilige Brenngaselektrode mittels Siebdrucks auf im Institut hergestellte, foliengegossene NiO-8YSZ-Substrate aufgebracht. Eine anschließende Sinterung bei 1050 °C für 4 h an Luft, entsprechend dem Sinterregime der alternativen Brenngaselektroden in der ESC-Herstellung, konnte für beide Materialien erfolgreich durchgeführt werden. Im Anschluss wurde der Elektrolyt mittels Siebdrucks auf die gesinterte alternative Brenngaselektrode aufgebracht. Die freie Sinterung des Elektrolyten bei 1400 °C für 5 h führte für beide Brenngaselektrodenmaterialien zu einer starken Krümmung der Halbzelle. Abbildung 6-29 (a) zeigt die nach der Elektrolytsinterung gekrümmte Halbzelle mit STF50-Brenngaselektrode. Die Mikrostruktur der Halbzelle mit STF50-Brenngaselektrode ist in Abbildung 6-30 dargestellt.

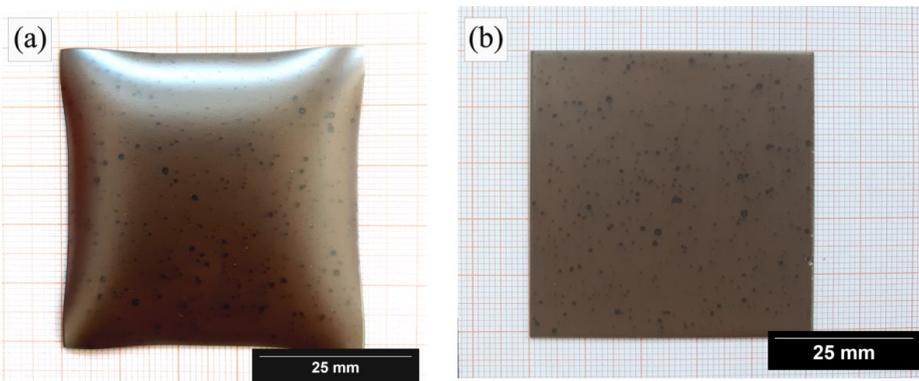


Abbildung 6-29: Halbzelle mit STF50-Brenngaselektrode nach (a) Sinterung bei 1400 °C für 5 h an Luft und (b) nach Sinterung und anschließendem Bügelvorgang: Wärmebehandlung bei 1350 °C mit Belastung von 6 kg für 0,5 h.

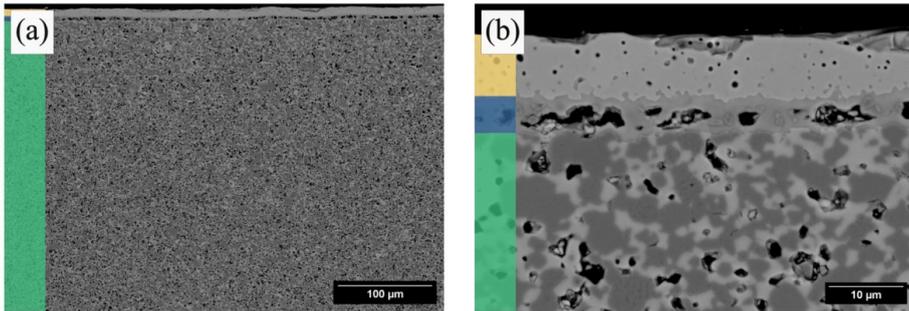


Abbildung 6-30: BSE-Aufnahmen der bei 1400 °C für 5 h an Luft gesinterten Ni-YSZ/STF50/YSZ Halbzelle: (a) Übersichtsaufnahme und (b) Detailaufnahme der Grenzflächen Ni-YSZ-Substrat (grün), STF-Elektrode (blau) und YSZ-Elektrolyt (gelb) der Halbzelle.

Anhand von Abbildung 6-30 (a) lässt sich feststellen, dass die STF50-Elektrode und der Elektrolyt über einen großen Bereich der Probe relativ homogene Schichtdicken aufweisen und es nicht zu einem Abplatzen von Teilen der Elektrode und/oder des Elektrolyten gekommen ist. Die Schichtdicke der STF50-Brenngaselektrode beträgt im Mittel $4,6 \pm 0,53 \mu\text{m}$. Abbildung 6-30 (b) zeigt, dass die Mikrostruktur der STF50-Elektrode nicht homogen ist, die Poren innerhalb der Schicht sind teilweise agglomeriert und inhomogen verteilt. Außerdem sind viele Poren/Porenagglomerate zu erkennen, die mit ihrer Größe annähernd die gesamte Schichtdicke der Elektrode ausfüllen. Diese Beobachtungen können unter anderem auf die Pastenherstellung zurückgeführt werden, bei der die Mischung der Suspension nur mit Hilfe eines Vakuum-Planeten-Zentrifugalmischers erfolgte. Dadurch kann es zu einer inhomogenen Verteilung der einzelnen Komponenten innerhalb der Paste kommen. Zusätzlich beeinflusst auch der hier verwendete Porenformer die Mikrostruktur der Elektrodenschicht, da der hier verwendete Graphit zu Agglomeration neigt und einen d_{50} -Wert von $2,4 \mu\text{m}$ aufweist. Ein Vergleich mit der mittleren Schichtdicke der STF50-Schicht zeigt, dass der d_{50} -Wert des Porenformers bereits knapp über der Hälfte der Schichtdicke der Elektrode liegt. Um eine optimierte Mikrostruktur der STF50-Brenngaselektrode in diesem Zellaufbau zu erreichen, sollte auf jeden Fall die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Porenformers verringert werden. Aufgrund der nicht gleichmäßigen Porenverteilung innerhalb der Elektrode, der nicht an die Elektrodenschicht angepassten Partikelgröße des Porenformers und der daraus folgenden inhomogenen Mikrostruktur wurde im Rahmen dieser Arbeit keine Porositätsanalyse an der aktiven Brenngaselektrode in der hier untersuchten Halbzelle durchgeführt.

Die Halbzelle mit SFN-Elektrode nach Sinterung ist in Abbildung 6-31 zu sehen. Neben der Krümmung der Halbzellen konnte ein Abplatzen des Elektrolyten zusammen mit einem Großteil der Elektrode für die Halbzelle mit SFN-Elektrode beobachtet werden. Die Mikrostruktur einer Halbzelle mit SFN-Brenngaselektrode ist in Abbildung 6-32 zu sehen. Hier ist zu sehen, dass nur vereinzelt ein kleiner Teil der SFN-Elektrode auf der Ni-YSZ-Substratschicht erhalten geblieben ist. Der Rest der SFN-Elektrode sowie der YSZ-Elektrolyt sind vollständig abgeplatzt.

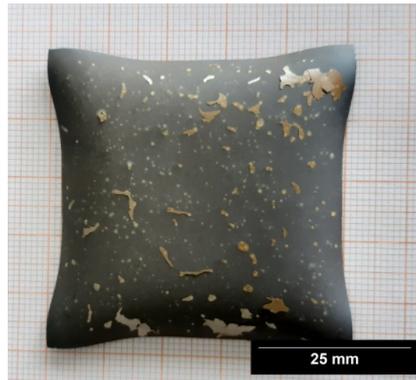


Abbildung 6-31: Halbzelle mit SFN-Brenngaselektrode nach Sinterung bei 1400 °C für 5 h an Luft.

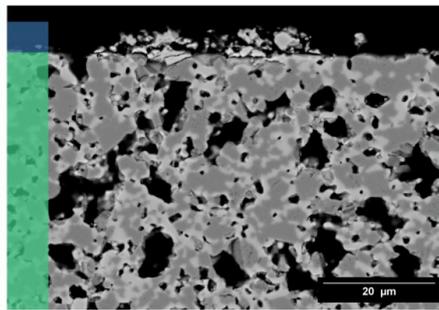


Abbildung 6-32: BSE-Aufnahmen der bei 1400 °C für 5 h an Luft gesinterten Ni-YSZ/SFN/8YSZ Halbzelle; Ni-YSZ-Substrat (grün) mit in großen Teilen abgeplatzter SFN-Elektrode (blau).

Ein möglicher Grund für das Abplatzen der Elektrolytschicht zusammen mit einem Großteil der SFN-Elektrode sind innere Spannungen die während des Abkühlvorgangs bei der Sinterung der Halbzelle auftreten. Diese Spannungen könnten zu Rissen innerhalb des Materials/der Schichten führen, was letztendlich zu einer Delamination der Schicht führen kann. Die in den Halbzellen auftretenden Spannungen während des Abkühlvorgangs bei der Elektrolytsinterung wurde anhand von Eigenspannungsanalysen untersucht. Da bei den SFN-Halbzellen die Elektrolytschicht zusammen mit einem Großteil der Elektrode direkt nach der Sinterung abgeplatzt ist, werden im Folgenden nur die Eigenspannungsmessungen für die STF50-Halbzellen erläutert. Die bi-axiale Eigenspannungsanalyse zeigt, dass innerhalb des Elektrolyten der STF50-Halbzelle Druckspannungen mit $\sigma_{11} = 654 \pm 22$ MPa und $\sigma_{22} = 668,5 \pm 22$ MPa auftreten. Die auftretenden Spannungen können unter anderem auf unterschiedliche Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von 8YSZ und dem Elektrodenmaterial zurückzuführen sein. [272, 273]

Die Bestimmung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von STF50 und SFN Proben ergab einen TEC zwischen $16,24\text{-}16,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für STF50 und $12,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für SFN in einem Temperaturbereich zwischen 30-900 °C. Allerdings muss hier beachtet werden, dass sich die relativen Dichten der TEC-Proben von SFN und STF50 deutlich unterscheiden. Die TEC-Proben von STF50

weisen eine relative Dichte von 96,11 % auf, wohingegen die relative Dichte der SFN-Probe nur 75,15 % beträgt. Es ist deswegen davon auszugehen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient von SFN näher an dem von STF50 liegt, als bei den oben genannten Werten. Ein Vergleich der TEC-Werte von SFN und STF50 mit den typischen TEC-Werten von 8YSZ ($10\text{-}11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) lässt vermuten, dass der lineare Ausdehnungskoeffizient das thermische Verhalten der Materialien nicht vollständig beschreiben kann, da der TEC-Wert der STF50-Probe deutlich größer ist, allerdings nicht zum Abplatzen der Schicht führt. Möglicherweise spielt die Kristallstruktur der Perowskite eine Rolle. SFN besitzt keine kubische Kristallstruktur, die thermische Ausdehnung von SFN wäre somit nicht isotrop, das heißt nicht in alle Richtungen gleich. [274]

Eine Möglichkeit die Krümmung zu umgehen, oder zu reduzieren ist neben dem sogenannten Bügeln auch die Anpassung der Sinterparameter. Zur genaueren Analyse des Krümmungsverhaltens der Halbzellen während der Elektrolytsinterung wurden die Zellen thermooptisch untersucht. Für beide Zellen wurde ein ähnliches Krümmungsverhalten beobachtet. Die Ergebnisse der thermooptischen Untersuchung für die STF50-Halbzelle sind in Abbildung 6-33 zusammengefasst.

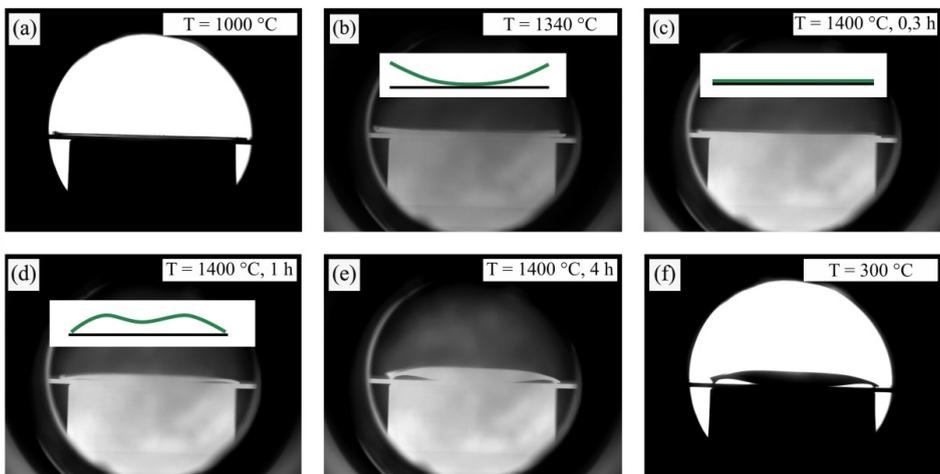


Abbildung 6-33: Aufnahmen während der thermooptischen Messung der Halbzellsinterung bei 1400 °C für 5 h mit einer STF50-Brenngaselektrode.

Die Krümmung für beide Halbzellen entsteht in ähnlichen Schritten, die einzelnen Schritte unterscheiden sich nur in ihrer Temperatur und Krümmungsausprägung. Aufgrund dessen und da für die SFN-Halbzellen nach der Sinterung die Elektrolytschicht abplatzt, wird die Krümmungsentstehung am Beispiel der Halbzelle mit STF50-Brenngaselektrode erläutert. Die Ergebnisse der thermooptischen Analyse der SFN-Halbzelle sind in Abbildung A-12 im Anhang zu finden. Abbildung 6-33 zeigt, dass die Krümmung der STF50-Halbzelle in drei Schritte verläuft. Zuerst weist die Zelle ab einer Temperatur von ca. 1180 °C bis zu einer Temperatur von 1340 °C eine Krümmung nach oben (schüsselförmig/konkav) auf. Anschließend wird die Halbzelle bis zu einer Temperatur von 1400 °C und einer Haltezeit

bei 1400 °C von 0,3 h wieder flach. Danach beginnt sich die Zelle nach unten offen wellenförmig zu krümmen, die maximale Krümmung wird ungefähr nach 4 h Haltezeit bei 1400 °C erreicht und bleibt bis zum Ende des Abkühlvorgangs bestehen. Anhand der Ergebnisse der thermooptischen Analyse wurde in einem schnellen Versuch ein modifiziertes Sinterregime verwendet, bei dem die Haltedauer bei 1400 °C auf 0,5 h, also nur bis kurz nach der Wiedererlangung der planen Halbzelle (Abbildung 6-33 (c)), eingestellt wird. Die resultierenden Halbzellen sind zwar flach, allerdings zeigt ein anschließender Dichtigkeitstest mittels Ethanol, dass der Elektrolyt unter den modifizierten Sinterbedingungen nicht dicht gesintert ist. Eine genauere Analyse der thermooptischen Daten und daraus folgende weitere Anpassungen der Sinterparameter könnten allerdings zu einem besseren Ergebnis führen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit dem Durchführen eines sogenannten Bügelvorgangs nach der Sinterung des Elektrolyten erfolgreich plane Halbzellen mit STF50-Brenngaselektrode hergestellt werden, siehe Abbildung 6-31 (b).

Um den Einfluss des Bügelvorgangs auf die Zellkrümmung einschätzen zu können, wurden optische Profilometermessungen vor und nach dem Bügelvorgang durchgeführt. Die hier genannten Werte der Zellkrümmung sind Mittelwerte aus jeweils zwei Diagonalenmessungen von drei Halbzellen direkt nach der freien Sinterung und zwei Diagonalenmessungen von drei Halbzellen nach dem Bügelvorgang. Die Werte sind nicht als Absolutwerte zu betrachten, sondern sind Anhaltspunkte für den Einfluss des Bügelns auf die Zellkrümmung. Die Profilometermessungen zeigen, dass die Krümmung der Halbzellen durch ein anschließendes Sintern unter Last von $3,53 \pm 0,18$ mm auf $0,41 \pm 0,07$ mm reduziert werden kann. Die Krümmung der Halbzellen nach dem Bügelvorgang liegt also deutlich unter dem für die Standardfertigung am Institut festgelegten Grenzwert (< 2 mm) für eine Weiterverarbeitung innerhalb des Zellherstellungsprozesses. Die finale Krümmung nach dem Bügelvorgang liegt sogar in einem Bereich der institutsintern als „gut“ eingestuft wird (Krümmung < 1 mm).

Eine anschließende Gasdichtigkeitsuntersuchung von zwei gebügelten Halbzellen an Luft ergab spezifische Leckraten von $3,49 \cdot 10^{-3}$ hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³ und $3,57 \cdot 10^{-3}$ hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³. Im Vergleich zu der als interne Referenz gegebene Leckrate von $8 \cdot 10^{-6}$ hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³ erscheinen die hier gemessenen Leckraten als relativ hoch. Allerdings muss beachtet werden, dass es sich bei dem internen gesetzten Wert um den Wert einer nicht reduzierten NiO-YSZ/NiO-YSZ/YSZ Halbzelle handelt, in welcher die finale Porosität der Brenngaselektrode noch nicht vorliegt. Im Fall der STF50-Halbzelle weist die Brenngaselektrode durch den Anteil von Porenformer im Material jedoch bereits die finale Porosität der Elektrode auf. Leckratenwerte in einem Bereich von 10^{-3} hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³ bedeuten jedoch immer noch einen vergleichsweise hohen Leckstrom innerhalb der Zelle. Dies könnte unter anderem auf die noch relativ hohe Porosität des Elektrolyts nach der Sinterung und dem Bügelvorgang, siehe Abbildung 6-30 (b), zurückgeführt werden.

Allgemein kann festgestellt werden, dass eine Integration von alternativen perowskitbasierten Brenngaselektroden in die FESC-Herstellungsrouten am Institut nicht ohne Modifizierungen hinsichtlich Pulver, Pastenzusammensetzung, Schichtdicken, Mikrostruktur, Sinterregime, usw. funktionieren kann.

Beispielsweise ist anhand der Pulvercharakterisierung der Perowskite bekannt, dass diese unter den Herstellungsbedingungen mit 8YSZ reagieren. Das Aufbringen einer Barrierschicht zwischen dem Elektrolyten und der Brenngaselektrode und eventuell sogar auch zwischen der Brenngaselektrode und dem Substrat könnte notwendig sein.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer alternativen perowskitbasierten Brenngaselektrode in SOECs für die Wasserdampfelektrolyse. Der Grund für die Suche nach alternativen Brenngaselektroden in SOECs ist die auftretende starke Degradation des derzeit typischerweise als Brenngaselektrode verwendeten Ni-YSZ Materials während des Elektrolysebetriebs. Diese Degradation tritt hauptsächlich in Form von Ni-Agglomeration/Vergrößerung und Ni-Migration auf und führt in den meisten Fällen ($T < 900\text{ °C}$) zu einer Verschiebung der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche in Richtung Ni-YSZ-Substrat sowie zu einer Verringerung des perkolierenden Ni-Netzwerks innerhalb der Brenngaselektrode. Dies resultiert letztendlich in einer deutlichen Abnahme der Zelleistung. Lösungsansätze zur Verminderung der Degradation können beispielsweise die Optimierung der Ni-YSZ-Mikrostruktur [182] oder der Ersatz der Ni-YSZ Elektrode mit alternativen Materialien darstellen. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von perowskitbasierten Materialien, die vergleichsweise stabil unter SOEC Betriebsbedingungen während der Wasserdampfelektrolyse sind und gleichzeitig eine ausreichende katalytische Aktivität für die Wasserspaltung, beziehungsweise die Wasserstoffentwicklungsreaktion aufweisen, um eine vernünftige Zelleistung gewährleisten zu können. Das Hauptziel der Arbeit war es elektrochemisch charakterisierbare Zellen mit perowskitischen Brenngaselektroden herzustellen, erste Ergebnisse zur Zelleistung zu erhalten und das Degradationsverhalten der eingesetzten Materialien zu untersuchen. Zusätzlich dazu soll die Integration der alternativen perowskitischen Brenngaselektroden in die aktuell hier am Institut verwendete FESC-Herstellungsroutine untersucht werden.

Nach einer umfangreichen Literaturrecherche wurden in einem ersten Schritt die folgenden fünf verschiedenen Perowskite als alternative Brenngaselektrodenmaterialien ausgewählt: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,38}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ – LSFM, $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,63}\text{TiO}_{3-\delta}$ – LST, $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ – STF30, $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ – STF50, und $\text{Sr}_{1,98}\text{FeNbO}_{6-\delta}$ – SFN. Die fünf Perowskite wurden mittels der Festkörpersynthese hergestellt und anschließend charakterisiert. Neben der Partikelgrößenanalyse und der Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Pulver, deren Ergebnisse für die später erfolgende Pastenherstellung genutzt wurden, wurden anhand ICP-OES die Reinheit und Stöchiometrie der Pulver ermittelt. Mit Ausnahme von LST konnten für alle Pulver (röntgenographisch) einphasige Perowskite der gewünschten Stöchiometrie synthetisiert werden. Das LST-Pulver lag nach der Synthese als zweiphasiges Material, bestehend aus LST und einer Zweitphase aus $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ oder $\text{La}_4\text{SrTi}_5\text{O}_{17}$ vor. Thermogravimetrische Untersuchungen der fünf Perowskitpulver zur Bestimmung der Stabilität der fünf Materialien unter reduzierenden Bedingungen zeigten, dass SFN mit 0,66 % den geringsten Massenverlust aufweist und in reduzierender Atmosphäre am stabilsten ist. LST und STF30 weisen Masseverluste von kleiner 2 % auf und sind in reduzierender Atmosphäre im Vergleich zu den einfachen Perowskiten mit einem höheren Eisenanteil (LSFM, STF50), bei denen Masseverluste von $> 5,5\%$ ermittelt wurden, stabiler. Eine wichtige Materialeigenschaft in Bezug auf die Verwendung des Materials als alternative Brenngaselektrode ist die Kompatibilität mit den angrenzenden Zell-

komponenten, insbesondere mit dem Elektrolytmaterial, während der Herstellung und des Elektrolysebetriebs. Da in den meisten Fällen stabilisiertes Zirkoniumoxid als Elektrolytmaterial verwendet wird, wurde in dieser Arbeit zunächst die Kompatibilität der fünf Perowskitpulver mit 8YSZ getestet. Außerdem wurde, in Hinblick auf die mögliche Integration in eine FESC, der Einfluss von NiO auf die Perowskit+8YSZ-Mischung analysiert. Die Proben aus Perowskit+8YSZ-Pulvermischungen (50:50 Gew.-%) wurden entsprechend der FESC Herstellungsparametern bei 1400 °C für 5 h an Luft wärmebehandelt. XRD-Analysen der Proben zeigten, dass die Mischungen aus LST und SFN mit 8YSZ röntgenographisch keine Sekundärphasen oder Phasentransformationen aufweisen. LST und SFN sind somit unter den getesteten Herstellungsbedingungen kompatibel mit 8YSZ. Während für STF30+8YSZ neben den beiden Hauptphasen nur eine Sekundärphase, beispielsweise $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, detektiert wurde, zeigten STF50 und LSFM eine hohe Reaktivität mit 8YSZ. Die Mischungen aus STF50+8YSZ und LSFM+8YSZ wiesen nach der Wärmebehandlung nicht mehr die ursprünglichen Perowskitphasen auf. Der Zusatz von NiO führte in allen Pulvermischungen zu einer erhöhten Reaktivität mit 8YSZ. Die Analyse von durchgeführten REM/EDX-Messungen der Kompatibilitätsproben zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XRD-Analyse. Allgemein lässt sich anhand der Ergebnisse der Kompatibilitätsversuche feststellen, dass der Einbau einer Barrierschicht zwischen perowskitischer Brenngaselektrode und einem Elektrolyten aus stabilisiertem Zirkoniumoxid vorteilhaft ist, um unerwünschte Wechselwirkungen der Materialien während der Zellherstellung zu verhindern oder zu reduzieren. Eine Auswertung aller Charakterisierungen der fünf Perowskitpulver resultierte in der Auswahl von SFN und STF50 als Brenngaselektrodenmaterialien für alle weiteren Experimente. Zunächst wurden für die beiden Materialien Stabilitätsversuche in realitätsnahen SOEC-Betriebsbedingungen durchgeführt. Außerdem wurde die Kompatibilität mit 8YSZ und GDC unter SOEC- Betriebsbedingungen sowie unter ESC-Herstellungsbedingungen analysiert. Eine Wärmebehandlung bei 800 °C oder 850 °C in 50 % $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2$ für 12 h führte bei STF50 zu einer Ausbildung eines geringen Anteils einer Fe_3O_4 -Sekundärphase. Die XRD-Analyse der SFN-Probe hingegen ergab, dass auch nach der Wärmebehandlung für 12 h unter SOEC-Betriebsbedingungen ein einphasiges Material vorliegt. Die Kompatibilitätsversuche zeigten, dass STF50 und SFN unter den oben genannten Umgebungsbedingungen mit GDC kompatibel sind. Für SFN trifft diese Aussage auch für die Kompatibilität mit 8YSZ zu, wohingegen STF50 unter den getesteten Bedingungen mit 8YSZ wechselwirkt und SrZrO_3 und Fe_3O_4 Sekundärphasen aufweist. Ein ähnliches Bild zeigte sich auch bei der Bestimmung der Reaktivität mit 8YSZ unter den hier verwendeten ESC-Herstellungsparametern (1050 °C, 4 h). Während bei der Mischung aus SFN+8YSZ nach der Wärmebehandlung keine Sekundärphasen detektiert wurden, zeigten die Ergebnisse der XRD-Analyse der wärmebehandelten STF50+8YSZ-Pulvermischung die Ausbildung von Sekundärphasen wie SrZrO_3 und $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Es kann also festgestellt werden, dass das reine SFN unter realitätsnahen SOEC-Betriebsbedingungen im Vergleich zu STF50 stabiler ist und mit 8YSZ sowohl während der Zellherstellung als auch während des Betriebs kompatibel ist. Der nächste Schritt war die erfolgreiche Herstellung von

elektrolytgestützten Zellen mit SFN und STF50 Brenngaselektroden. Es wurden symmetrische Zellen sowie Vollzellen mit LSCF-Sauerstoffelektrode mittels Siebdruck auf Elektrolytsubstrate hergestellt. Zwischen den perowskitbasierten Elektroden und dem 8YSZ-Elektrolyt wurde eine GDC-Barrierschicht aufgebracht. Nach der Zellherstellung wurde die Mikrostruktur der Brenngaselektroden mittels REM untersucht. Hierbei ist zu beachten, dass die Aufgabe nicht auf einer Optimierung der Brenngaselektrodenstruktur lag, sondern in erster Linie eine elektrochemisch charakterisierbare Zelle hergestellt werden sollte. Die Mikrostrukturanalyse der STF50-Elektrode zeigte, dass nach der Sinterung ein verbundenes Partikelnetzwerk aus STF50 vorhanden ist. Allerdings weist die Elektrode mit einem Wert von ungefähr 57 % eine im Vergleich zu Werten aus der Literatur hohe Porosität auf. Außerdem zeigten die REM-Aufnahmen, dass die Porosität innerhalb der Elektrode nicht gleichmäßig verteilt ist. Dieselbe Beobachtung konnte auch für die SFN-Elektrode gemacht werden. Allerdings ist im Fall der SFN-Brenngaselektrodenmikrostruktur nicht nur eine inhomogen verteilte Porosität zu beobachten, sondern es sind neben teilweise verbundenen SFN-Partikeln auch noch teilweise scheinbar lose Partikel innerhalb der Elektrode zu finden. Dies lässt darauf schließen, dass die hier gewählten Sinterparameter nicht ideal für die Sinterung von SFN sind und zum Erreichen eines SFN-Partikelnetzwerks auf jeden Fall eine höhere Sintertemperatur verwendet werden muss. Diese Erkenntnisse lassen sich auch anhand der durchgeführten Dilatometermessungen bestätigen. Während der Beginn der Sinterschwindung von STF50 bei einer Temperatur von 1026 °C liegt, beginnt die Sinterschwindung von SFN erst bei einer Temperatur von 1160 °C. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Elektrodenmikrostruktur für zukünftige Studien ist zum einen eine Modifizierung des Sinterregimes (längere Sinterdauer, höhere Sintertemperatur), die Anpassung der Art und des Anteils des Porenformers innerhalb der Elektrode sowie eine Optimierung der Pastenherstellung. Um die Partikel innerhalb der Siebdruckpaste homogener zu verteilen und auch Agglomerate aufzubrechen könnte zur Aufbereitung der Paste vor dem Siebdruck beispielsweise zusätzlich zu dem in dieser Arbeit verwendetem Vakuum-Planeten-Zentrifugalmischer ein Dreiwalzwerk verwendet werden. Im Anschluss an die Herstellung der ESCs mit SFN und STF50 als Brenngaselektroden wurden elektrochemische Messungen bei verschiedenen Temperaturen (650-800 °C) und verschiedenen Wasserdampfanteilen im Brenngas (3-90 Vol.-%) durchgeführt. Die elektrochemische Analyse der Zellen mit STF50 Brenngaselektrode zeigten, dass R_{Pol} und R_Q mit steigender Temperatur ab- und mit steigendem H₂O-Anteil zunehmen. Der in dieser Arbeit bestimmte Polarisationswiderstand einer Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode in 50 Vol.-% H₂O+H₂ bei 800 °C unter OCV von 0,09 Ω·cm² liegt in einem ähnlichen Bereich wie der in [80] bestimmte Wert einer FESC mit Ni-YSZ Brenngaselektrode und LSCF-Sauerstoffelektrode. STF50 weist somit einen guten Ausgangswert in Bezug auf eine ausreichende Zelleistung während des SOEC-Betriebs auf. Die Ergebnisse einer Degradationsstudie einer Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode über ungefähr 1700 h bei 800 °C in 50 Vol.-% befeuchtetem Wasserstoff und einem Strom von $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ zeigten eine Überspannung von 0,195 V kh⁻¹, eine Degradation von $R_{Pol} = 0,162 \text{ Ω·cm}^2 \text{ kh}^{-1}$ und eine Degradation des ohmschen Widerstands von 0,361 Ω·cm² kh⁻¹. Es

konnte festgestellt werden, dass neben der vergleichsweise hohen Überspannung, welche einer prozentualen Spannungsdegradation von ungefähr $14\% \text{ kh}^{-1}$ entspricht, eine hohe Degradation des ohmschen Widerstands stattgefunden hat. Um mögliche Gründe für die bestimmte Degradation zu ermitteln, wurden REM/EDX Messungen einer gesinterten, nicht getesteten Vollzelle mit der ca. 1700 h im Elektrolysebetrieb getesteten Zelle verglichen. Die Mikrostrukturbilder der STF50-Elektrode zeigen keine deutlichen Veränderungen nach dem Degradationstest. Eine Betrachtung der Grenzflächen STF50/GDC/YSZ zeigte, dass es innerhalb der GDC-Schicht zu einer Rissbildung gekommen ist. Außerdem konnte eine Diffusion von Ni-Partikeln in die STF50-Brenngaselektrode und in die GDC-Barrierschicht beobachtet werden. Ein möglicher katalytischer Einfluss der Ni-Partikel auf die resultierende Zelleistung kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht bestätigt aber auch nicht ausgeschlossen werden. Dafür müssten weitere Messungen mit beispielsweise der gleichen Zellkonfigurationen aber mit verschiedenen Kontaktschichten unter den gleichen Testbedingungen durchgeführt werden. Eine weitere Beobachtung, die anhand von Lasermikroskopaufnahmen gemacht wurde, ist die Agglomeration/Vergroberung von Ni-Partikeln in der NiO/Ni-Kontaktschicht während des Elektrolysebetriebs. Dies könnte ein Grund für den ansteigenden ohmschen Widerstand sein, da mit zunehmender Agglomeration die Kontaktfläche zwischen NiO/Ni und STF50 abnimmt und somit die Stromleitung zwischen Elektrode und Interkonnektor verringert wird. Die Analyse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten elektrochemischen Messungen von Zellen mit SFN-Brenngaselektrode konnte aufgrund von Problemen am Messstand nur beispielhaft an einer Messung durchgeführt werden. Auch bei der SFN-Elektrode zeigten sich, dass die Widerstände mit zunehmender Temperatur abnehmen und durch höheren Wasserdampfanteil zunehmen. Die Werte von R_{pol} und R_Q der SFN-Brenngaselektrode sind im Vergleich zu den Werten von STF50 bei gleichen Messbedingungen höher. Neben einer schlechteren katalytischen Aktivität des Materials, könnten auch die aufgetragene Kontaktschicht oder die suboptimale Mikrostruktur der SFN-Elektrode (nicht verbundenes Partikelnetzwerk) oder eine Kombination aus den genannten Parametern zu den höheren Widerständen beitragen. Generell sollten mehr Zellversuche und auch weitere Langzeitdegradationsversuche mit STF50-Brenngaselektroden sowie mit optimierten SFN-Brenngaselektroden durchgeführt werden, um eine Reproduzierbarkeit der ermittelten Werte gewährleisten zu können.

Zur Verbesserung der Leistung und/oder der katalytischen Aktivität von STF50- und SFN-Brenngaselektroden könnten neben der Optimierung der Siebdruckpasten, der Mikrostruktur und der Prozessparameter auch eine Dotierung der alternativen Brenngaselektroden oder eine Verwendung eines Kompositmaterials aus Perowskit und YSZ oder GDC untersucht werden.

Neben der Herstellung von elektrochemisch messbaren ESCs wurde zusätzlich auch die Integration der alternativen Brenngaselektroden in die Herstellungsrouten von FESCAs am Institut untersucht. Ziel war die Herstellung einer planaren, gasdichten Halbzelle mit perowskitbasierter aktiver Brenngaselektrode. In einem ersten Schritt wurde die Sinterung der Halbzelle mit alternativer Brenngaselektrode untersucht. Dazu wurden SFN und STF50 auf Ni-YSZ-Substrate gedruckt und bei 1050 °C für 4 h an Luft gesintert.

Anschließend wurde der 8YSZ-Elektrolyt ebenfalls mittels Siebdruck aufgetragen. Da die Integration der alternativen Materialien in die Herstellungsrouten ohne zusätzliche Zwischenschritte analysiert werden sollte, wurden keine Barrierschichten zwischen Perowskit und YSZ-basierten Schichten aufgebracht. Nach der Sinterung des Elektrolyten zeigte sich eine starke Krümmung der Halbzellen. Bei den Halbzellen mit SFN konnte ein Abplatzen der 8YSZ-Schicht zusammen mit einem Großteil der SFN-Schicht festgestellt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die während des Abkühlens entstandenen thermischen Spannungen zu dem Abplatzen geführt haben. Anhand von Eigenspannungsmessungen der STF50-Halbzelle wurden Druckspannungen innerhalb der Elektrolytschicht von $\sigma_{11} = 654 \pm 22$ MPa und $\sigma_{22} = 668,5 \pm 22$ MPa ermittelt. Diese Spannungen sind auch nach dem Bügelprozess (Sinterung unter Last) vorhanden, der nach der Sinterung durchgeführt wurde und mit welchem die Krümmung der Zelle von $3,53 \pm 0,18$ mm auf $0,41 \pm 0,07$ mm verringert wurde. Eine Gasdichtigkeitsanalyse von gebügelten Halbzellen mit STF50-Brenngaselektrode ergab vergleichsweise hohe spezifische Leckraten von $3,49 \cdot 10^{-3}$ hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³ und $3,57 \cdot 10^{-3}$ hPa·dm³·s⁻¹·cm⁻³. Dies kann unter anderem auf eine noch relativ hohe Porosität des gesinterten Elektrolyten zurückgeführt werden. Mikrostrukturaufnahmen der STF50-Halbzelle zeigten außerdem, dass auch hier die Siebdruckpaste bezüglich ihrer Homogenisierung und des Porenformers optimiert werden sollte, um eine vergleichsweise homogenere Brenngaselektrodenstruktur zu erhalten.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit am Forschungszentrum Jülich unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Hon.-Prof. Norbert H. Menzler und Herrn Prof. Olivier Guillon für die Möglichkeit bedanken am „Institute of Energy Materials and Devices – Materials Synthesis and Processing“ – IMD-2 zu promovieren.

Insbesondere möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Hon.-Prof. Norbert H. Menzler, für die Betreuung und Unterstützung während meiner Promotionszeit hier am Institut bedanken – danke für die stets offene Tür für Fragen und fachliche Diskussionen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Christian Lenser für die Unterstützung bei verschiedensten Problemstellungen sowie für die vielen umfangreichen und konstruktiven Diskussionen zu verschiedenen Themen bedanken.

Ein weiteres Dankeschön geht an Herrn Prof. Joachim Mayer für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation und an Herrn Prof. Spatschek für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Vielen Dank an Andrea Hilgers, Dr. Yoo Jung Sohn, Jan-Philipp Treitz, Dr. Doris Sebold, Volker Bader, Marie-Theres Gerhards, Sigrid Schwartz-Lückge, Michael Xhonneux, Dr. Yousef Farzin, Stephanie Wolf und Dr. Michael Müller – ohne euch wäre die Herstellung und Charakterisierung meiner Proben nicht möglich gewesen.

Vielen Dank auch an Prof. Wilhelm A. Meulenber und seine Abteilung für die Möglichkeit zur Nutzung der Labore und Materialien sowie für weitere fachliche und persönliche Unterstützung.

Ein besonderes Dankeschön an meine KollegInnen und Freunde, die mich in dieser Zeit unterstützt haben – Danke für die vielen fachlichen Diskussionen, die geselligen Abende, Aufmunterungen, Tagesausflüge, Spieleabende und Spaziergänge, die meine Promotionszeit hier am Forschungszentrum geprägt haben.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie und insbesondere bei meinen Eltern und meinen beiden Schwestern bedanken, die mich zu jeder Zeit unterstützt und mich in stressigen Zeiten aufgemuntert haben. Vielen Dank dafür, ohne euch wäre diese Zeit nicht zu der Erfahrung geworden, die sie heute ist.

Abkürzungsverzeichnis

AEC	–	Alkalische Elektrolysezelle (engl. Alkaline electrolysis cell)
AEM	–	Anionenaustauschmembran (engl. Anion exchange membrane)
AH	–	Absolute Feuchtigkeit (engl. Absolute humidity)
BSE	–	Rückstreuelektronen (engl. Backscattered electrons)
CMOS	–	Komplementärer Metalloxid Halbleiter (engl. Complementary metal-oxide semiconductor)
CNLS-Fit	–	Anpassung durch komplexe nichtlineare kleinste Quadrate (engl. Complex nonlinear least squares-fit)
CPE	–	Konstantphasenelement (engl. Constant phase element)
DRT	–	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (engl. Distribution of relaxation time)
DTA	–	Differenzielle Thermoanalyse
EDX	–	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. Energy dispersive X-ray spectroscopy)
EIS	–	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EL	–	Elektrolyt
ESB	–	Physikalisch basiertes Ersatzschaltbild
ESC	–	Elektrolytgestützte Zellen
FE	–	Brenngaselektrode (engl. Fuel electrode)
FESC	–	Brenngaselektroden gestützte Zelle (engl. Fuel electrode-supported cell)
FZJ	–	Forschungszentrum Jülich GmbH
GDC	–	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
HER	–	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen evolution reaction)
IAM-ET	–	Institut für Angewandte Materialien
IDL	–	Interdiffusionszone (engl. Interdiffusion layer)
IET-1	–	Institut für Energietechnologien – Grundlagen der Elektrochemie (engl. Institute of Energy Technologies – Fundamental Electrochemistry)
IMD-1	–	Institut für Energiematerialien und -geräte – Struktur und Funktion von Materialien (engl. Institute of Energy Materials and Devices – Structure and Function of Materials)

KIT	–	Karlsruher Institut für Technologie
LSC	–	Lanthan-Strontium-Cobaltit
LSCF	–	Lanthan-Strontium-Cobalt-Ferrit
LSCM	–	Lanthan-Strontium-Chrom-Manganit
LSFM	–	Lanthan-Strontium-Mangan-Ferrit, ab Kapitel 6: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,38}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$
LSM	–	Lanthan-Strontium-Manganit
LST	–	Lanthan-Strontium-Titanat, ab Kapitel 6: $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{0,63}\text{TiO}_{3-\delta}$
LVE	–	Linear-viskoelastischer Bereich (engl. Linear viscoelastic region)
MIEC	–	Gemischte ionisch-elektronische Leitfähigkeit (engl. Mixed ionic electronic conduction)
MSC	–	Metallgestützte Zelle (engl. Metal-supported cell)
OCV	–	Leerlaufspannung (engl. Open circuit voltage)
OE	–	Sauerstoffelektrode (engl. Oxygen electrode)
OER	–	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. Oxygen evolution reaction)
OESC	–	Sauerstoffelektroden-gestützte Zelle (engl. Oxygen electrode-supported cell)
PBFM	–	Praseodym-dotiertes Barium-Eisen-Molybdat
PCEC	–	Protonenleitende Elektrolysezelle (engl. Proton conducting electrolysis cell)
PEMEC	–	Protonenaustauschmembran-Elektrolysezellen (engl. Proton exchange membrane electrolysis cell)
PMC	–	Partikelmigration und Koaleszenz (engl. Particle migration and coalescence)
PSD	–	Partikelgrößenverteilung (engl. Particle size distribution)
REM	–	Rasterelektronenmikroskopie
RT	–	Raumtemperatur
ScSZ	–	Scandiumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
SDC	–	Samarium-dotiertes Ceriumoxid
SE	–	Sekundärelektronen (engl. Secondary electrons)
SFM	–	Strontium-Molybdän-Ferrit
SFN	–	Strontium-Eisen-Niobat, ab Kapitel 6 $\text{Sr}_{1,98}\text{FeNbO}_{6-\delta}$
SOC	–	Festoxidzelle (engl. Solid oxide cell)
SOEC	–	Festoxidelektrolysezelle (engl. Solid oxide electrolysis cell)
SOFC	–	Festoxidbrennstoffzelle (engl. Solid oxide fuel cell)

STF	–	Strontium-Eisen-Titanat
STF30	–	$\text{Sr}_{0.98}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$
STF50	–	$\text{Sr}_{0.98}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$
TEC	–	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (engl. Thermal expansion coefficient)
TG	–	Thermogravimetrie
TPB	–	Dreiphasengrenze (engl. Triple phase boundary)
WSR	–	Wasserspaltungsreaktion (engl. Water splitting reaction)
XRD	–	Röntgendiffraktometrie (engl. X-Ray diffraction)
YSZ	–	Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
3YSZ	–	3 mol-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid
8YSZ	–	8 mol-% Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumdioxid
ZEA-3	–	Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik – Institutsbereich Analytik

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Stöchiometrien und Kalzinierungsparameter der fünf hergestellten Perowskite LST, LSFM, SFN, STF30 und STF50.....	39
Tabelle 5-2: Zusammensetzung der verwendeten Siebdruckpasten der GDC-BL, 8YSZ-Elektrolyt, STF50 Brenngaselektrode, SFN Brenngaselektrode und LSCF Sauerstoffelektrode.....	42
Tabelle 5-3: Auflistung der Bandlücken und anhand Formel 5-2 bestimmten Brechungsindices von LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50.....	48
Tabelle 6-1: Partikelgrößenverteilungen und daraus resultierende spezifische Oberflächen für die hergestellten Pulverchargen LSFM, LST, SFN C1 SFN C2, STF30, STF50 C2, und STF50 C3. Zusätzlich werden die Partikelgrößenverteilungen des verwendeten NiO- und 8YSZ-Pulvers aufgelistet.....	62
Tabelle 6-2: Anhand einer Rietveld-Analyse bestimmte strukturelle Gittereigenschaften des STF50-Perowskiten vor und nach einer thermischen Behandlung bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂	74
Tabelle 6-3: Aus den Impedanzspektren resultierende Werte für R _Ω und R _{Pol} von symmetrischen Zellen und Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode in Abhängigkeit von der Temperatur und der Brenngaszusammensetzung, gemessen bei OCV; inhaltlich übernommen aus [251].....	80
Tabelle 6-4: Anhand einer Rietveld-Verfeinerung bestimmte strukturelle Gittereigenschaften des SFN-Perowskiten vor und nach der thermischen Behandlung bei 80 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ für 12 h.....	91
Tabelle 6-5: Aus Impedanzanalyse einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode resultierende Werte für R _Ω und R _{Pol} unter Verwendung einer Brenngaszusammensetzung von 3 Vol.-% H ₂ O+H ₂	95
Tabelle A-1: Auflistung der verwendeten Siebe für unterschiedliche Materialien, beziehungsweise Schichten für die Siebdruckexperimente.....	123
Tabelle A-2: Auflistung der verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufschlüsse für keramische ICP-OES Proben.....	123
Tabelle A-3: Ergebnisse der ICP-OES Analyse der synthetisierten Perowskite LSFM, LST und SFN.....	124
Tabelle A-4: Ergebnisse der ICP-OES Analyse der synthetisierten Perowskite STF50 und STF30...	125
Tabelle A-5: Ergebnisse der Berechnung der aus der ICP-OES Messung resultierenden Stöchiometrie der fünf Perowskite LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50 unter Angabe des A+B-Platz Faktors und dem Modifizierungsfaktor des Stoffmengenanteils; nominelle Zusammensetzung per ICP bestimmt	126
Tabelle A-6: Vergleich der Ergebnisse von XRD-Analyse und Rietveld-Verfeinerung von Pulver direkt nach der Synthese und von in 2,9 % H ₂ +Ar bei 850 °C für 5 h reduziertem Pulver von LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50.....	128

Tabelle A-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der XRD und Rietveld-Analyse von Kompatibilitätsproben, Mischungen aus Perowskiten (LSFM,LST, SFN, STF30, STF50) und 8YSZ und 8YSZ+NiO, wärmebehandelt bei 1400 °C.....	129
Tabelle A-8: Zusammenfassung der Ergebnisse von REM-EDX-Mappings von Kompatibilitätsproben, Mischungen aus den Perowskiten LSFM und LST und 8YSZ und 8YSZ+NiO, wärmebehandelt bei 1400 °C; EDX-Analyse von D. S.....	130
Tabelle A-9: Zusammenfassung der Ergebnisse der REM-EDX-Analyse von Kompatibilitätsproben, bestehend aus Mischungen von SFN, STF30 und STF50 mit 8YSZ und mit 8YSZ+NiO, wärmebehandelt bei 1400 °C; Analyse anhand von: Punkt-Spektren für SFN und STF30, EDX-Mapping für STF50; EDX-Analyse von SFN und STF30 von D. S.....	131

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schema des Prinzips und der jeweiligen ablaufenden Reaktion einer SOC im Brennstoffzellenbetrieb (SOFC) sowie im Elektrolysebetrieb (SOEC) unter Verwendung von Wasserstoff als Brenngas.	4
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung von Transportprozessen und Dreiphasengrenzen/Zweiphasengrenzen an Elektroden aus (a) elektronenleitendem, einphasigen Material, (b) einem mischleitendem, zweiphasigen Kompositmaterial aus Elektronenleiter und Ionenleiter sowie (c) einem mischleitenden, einphasigen Material (MIEC), am Beispiel der Sauerstoffelektrode.....	5
Abbildung 2-3: Strom-Spannungs-Kennlinie für eine Festoxidzelle im Brennstoffmodus (SOFC) und Elektrolysemodus (SOEC), angelehnt an [41].	7
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer planaren und einer röhrenförmigen/tubularen Zellkonfiguration.....	8
Abbildung 2-5: Klassifizierung von SOCs nach ihrer jeweiligen Stützschiicht in (a) Elektrolytgestützte Zelle - ESC, (b) Brenngaselektroden gestützte Zelle - FESC, (c) Sauerstoffelektroden gestützte Zelle - OESC und (d) Metallgestützte Zelle - MSC.....	9
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der idealen kubischen Perowskitstruktur anhand des Strontium-Eisen-Titanats der Stöchiometrie $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$	14
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung eines Zell-Stacks (a), sowie eine REM-Übersichtsaufnahme eines Standard-Stacks von Elcogen (b) bestehend aus Interkonnektor, Sauerstoffelektrode, Barrierschicht, Elektrolyt, Brenngaselektrode und Supportschiicht; REM-Aufnahme von Christian Dellen (IMD-2).....	23
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens, angelehnt an [165].....	25
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung des Prinzips der Festkörpersinterung mit den stattfindenden Sintermechanismen $\text{VK} =$ Verdampfungs-Kondensations-Reaktion, $\text{VD}_{\text{KG}} =$ von Korngrenzen ausgehende Volumendiffusion, $\text{GD} =$ Grenzflächendiffusion, $\text{PF} =$ plastisches Fließen, $\text{OD} =$ Oberflächendiffusion und $\text{VD}_{\text{OF}} =$ von Oberflächen ausgehende Volumendiffusion, angelehnt an [168].	26
Abbildung 3-1: REM-Aufnahmen von drei Zellen; Referenz a) und d), SOFC b) und e), und SOEC c) und f). Auf den ESB-Bildern mit niedriger Spannung a) - c) ist die Porosität schwarz, YSZ hellgrau und Ni dunkelgrau. In den mit dem Inlens Detektor aufgenommen Bildern bei niedriger Spannung d) - f) ist die Porosität schwarz, YSZ und nicht perkulierendes Ni grau und das perkulierende Ni weiß. Die gestrichelten Linien (rot) in d) - f) markieren den Bereich, in dem die Abnahme des perkulierenden Ni deutlicher sichtbar ist; Nachdruck und Übersetzung von [175], Copyright (2020), mit Genehmigung von Elsevier.....	30

Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten (a) symmetrischen Zellen ohne Barrierschicht, (b) symmetrischen Zellen mit Barrierschicht, (c) Vollzellen und (d) brenngaselektroden gestützten Halbzellen.	42
Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der konstruktiven Interferenz nach der Bragg'schen Gleichung.	47
Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der mittels REM erzeugten Anregungsvolumina und der jeweiligen korrespondierenden Strahlung, angelehnt an [222].	50
Abbildung 5-4: Beispielhafte Darstellung eines Nyquist-Plots einer symmetrischen Zelle unter Angabe der Bestimmung von R_{Ω} und R_{Pol}	55
Abbildung 6-1: SE-Aufnahmen von Pulverproben nach Reduzierung der Partikelgröße von (a) LSFM, (b) LST, (c) SFN, (d) STF30, (e) STF50; Aufnahmen von D. S.	63
Abbildung 6-2: Darstellung der thermogravimetrischen Messung in 2,9 % H_2+Ar von LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50 Pulverproben unter Verwendung von Aufheiz- und Abkühlraten von $3 K min^{-1}$ und einer Haltezeit von 5 h bei $850 ^\circ C$	64
Abbildung 6-3: Vergleich der Diffraktogramme von Pulverproben nach der Synthese und bei $850 ^\circ C$ in 2,9 % H_2+Ar reduzierten Pulverproben aus (a) LSFM und (b) LST.	65
Abbildung 6-4: Vergleich der Diffraktogramme von Pulverproben nach der Synthese und bei $850 ^\circ C$ in 2,9 % H_2+Ar reduzierten Pulverproben aus SFN.	66
Abbildung 6-5: Vergleich der Diffraktogramme von Pulverproben nach der Synthese und bei $850 ^\circ C$ in 2,9 % H_2+Ar reduzierten Pulverproben aus (a) STF30 und (b) STF50.	67
Abbildung 6-6: BSE-Aufnahmen von Kompatibilitätsproben, wärmebehandelt bei $1400 ^\circ C$ für 5 h an Luft aus (a) LSFM+8YSZ, (b) LSFM+8YSZ+NiO, (c) LST+8YSZ und (d) LST+8YSZ+NiO; Aufnahmen + EDX-Analyse von D. S.	69
Abbildung 6-7: BSE-Aufnahmen von Kompatibilitätsproben, wärmebehandelt bei $1400 ^\circ C$ für 5 h an Luft aus (a) SFN+8YSZ, (b) SFN+8YSZ+NiO, (c) STF30+8YSZ und (d) STF30+8YSZ+NiO (Aufnahmen + EDX-Analyse von D. S.) sowie (e) STF50+8YSZ und (f) STF50+8YSZ+NiO.	70
Abbildung 6-8: Diffraktogramme von reinem STF50 Pulver nach einer Wärmebehandlung in 50 Vol.-% H_2O+H_2 bei (a) $800 ^\circ C$ und (b) $850 ^\circ C$; Abbildung 6-8 a) geändert aus [251].	74
Abbildung 6-9: Diffraktogramme von bei $800 ^\circ C$ in 50 Vol.-% H_2O+H_2 wärmebehandelten STF50+YSZ und STF50+GDC Pulvermischungen; geändert aus [251].	75
Abbildung 6-10: Diffraktogramm der STF50+YSZ Pulvermischung nach der Sinterung bei $1050 ^\circ C$ an Luft für 4 h; geändert aus [251].	77
Abbildung 6-11: Vergleich von Nyquist-Plots von symmetrischen Zellen mit STF50-Brenngaselektrode mit und ohne NiO Kontaktschicht bei $800 ^\circ C$ in 50 Vol.-% H_2O+H_2 unter OCV-Bedingungen.	80
Abbildung 6-12: Temperaturabhängigkeit von (a) Impedanzspektren in Form von Nyquist-Plots, (b) der resultierenden DRT-Kurven und (c) der Arrhenius-Kurven der Beiträge von R_{Pol} einer symmetrischen	

Zelle gemessen in 3 Vol.-% H ₂ O/H ₂ bei OCV; R _{Pol} beinhaltet die Anteile beider Elektroden der symmetrischen Zelle, Diagramme von Dr. Farzin; geändert aus [251].	81
Abbildung 6-13: Temperaturabhängigkeit von (a) der Impedanzspektren in Form von Nyquist-Plots, (b) der resultierenden DRT-Kurven und (c) der Arrhenius-Kurven der Beiträge von R _{Pol} , einer Vollzelle, gemessen in 3 Vol.-% H ₂ O/H ₂ bei OCV; Diagramme von Dr. Farzin; geändert aus [251].	82
Abbildung 6-14: Überblick der Degradation von R _Ω und R _{Pol} sowie der Überspannung einer STF50/GDC/8YSZ/GDC/LSCF-Zelle über 1700 h bei 800 °C und einem Strom von -0,43 A cm ⁻² in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ an der Brenngaselektrode und synthetischer Luft an der Sauerstoffelektrode, Impedanzspektren gemessen bei OCV; Diagramme von Dr. Farzin; geändert aus [251].	83
Abbildung 6-15: BSE-Aufnahmen der STF50/GDC/8YSZ Schichtfolge (blau/hellblau/gelb) einer symmetrischen Zelle (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei verschiedenen Temperaturen und H ₂ O-Anteilen in H ₂ .	84
Abbildung 6-16: BSE-Aufnahmen der LSCF/GDC/8YSZ Grenzfläche (violett/hellblau/gelb) einer Vollzelle mit STF50-Elektrode (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ mit i = -0,43 A cm ⁻² für 1700 h, Aufnahmen von D. S.	85
Abbildung 6-17: BSE-Aufnahmen der STF50/GDC/8YSZ Grenzflächen (blau/hellblau/gelb) von Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode (a) & (c) vor und (b) und (d) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 800 °C in 50 % H ₂ O+H ₂ mit i = -0,43 Acm ⁻² für 1700 h, Aufnahmen (b), (c) & (d) von D. S.	87
Abbildung 6-18: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für Sr, Fe, und Ni für die STF50/GDC/YSZ-Grenzfläche einer (a) gesinterten und (b) bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ mit i = -0,43 A cm ⁻² für 1700 h getesteten Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S.	87
Abbildung 6-19: REM-Aufnahmen der STF50/GDC/8YSZ Grenzflächen (blau/hellblau/gelb) einer bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O/H ₂ für 125 h getesteten Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode (a) BSE-Übersichtsaufnahme, (b) SE-Detailaufnahme Bruchfläche mit (c) korrespondierendem EDX-Ni-Elementmapping, Aufnahme (b) und (c) von D.S.	88
Abbildung 6-20: Lasermikroskopische Aufnahmen der NiO/Ni-Kontaktschicht, die auf STF50/GDC/YSZ-Halbzellen aufgebracht und in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ bei 800 °C für a) 2 h und b) 200 h wärmebehandelt wurde.	89
Abbildung 6-21: Diffraktogramme von reinem SFN Pulver nach einer Wärmebehandlung in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ für 12 h bei (a) 800 °C und (b) 850 °C.	91
Abbildung 6-22: Diffraktogramme von bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ wärmebehandelten SFN+YSZ und SFN+GDC Pulvermischungen.	92
Abbildung 6-23: Diffraktogramme der SFN+YSZ Pulvermischung nach Sinterung bei 1050 °C an Luft für 4 h.	93

Abbildung 6-24: Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren einer Vollzelle mit SFN-Brenngaselektrode in Form von Nyquist-Plots, getestet in 3 Vol.-% H ₂ O+H ₂ bei verschiedenen Temperaturen und unter OCV, Messung durch Dr. Farzin, Auswertung durch Stephanie Wolf.....	95
Abbildung 6-25: Temperaturabhängigkeit der Widerstände R_{Ω} , R_{Pol} , sowie der Widerstandsbeiträge R_1 , R_2 und R_3 des Polarisationswiderstands in Form eines Arrhenius-Plots.....	96
Abbildung 6-26: BSE-Aufnahmen der LSCF/GDC/8YSZ Grenzfläche (violett/hellblau/gelb) einer Vollzelle mit SFN-Elektrode (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfgehalten für 115 h.....	96
Abbildung 6-27: BSE-Aufnahmen der SFN/GDC/8YSZ Grenzflächen (blau/hellblau/gelb) von Vollzellen mit SFN-Brenngaselektrode (a) & (c) vor und (b) und (d) nach der elektrochemischen Charakterisierung für 115 h mit unterschiedlichen Brenngaszusammensetzungen und Temperaturen.....	97
Abbildung 6-28: Dilatometerkurven und korrespondierende Sinterraten von SFN und STF50-Proben, gemessen anhand einer kontinuierlichen Messung der Längenänderung über die Temperatur.....	100
Abbildung 6-29: Halbzelle mit STF50-Brenngaselektrode nach (a) Sinterung bei 1400 °C für 5 h an Luft und (b) nach Sinterung und anschließendem Bügelvorgang: Wärmebehandlung bei 1350 °C mit Belastung von 6 kg für 0,5 h.....	101
Abbildung 6-30: BSE-Aufnahmen der bei 1400 °C für 5 h an Luft gesinterten Ni-YSZ/STF50/8YSZ Halbzelle: (a) Übersichtsaufnahme und (b) Detailaufnahme der Grenzflächen Ni-YSZ-Substrat (grün), STF-Elektrode (blau) und YSZ-Elektrolyt (gelb) der Halbzelle.....	102
Abbildung 6-31: Halbzelle mit SFN-Brenngaselektrode nach Sinterung bei 1400 °C für 5 h an Luft.....	103
Abbildung 6-32: BSE-Aufnahmen der bei 1400 °C für 5 h an Luft gesinterten Ni-YSZ/SFN/8YSZ Halbzelle; Ni-YSZ-Substrat (grün) mit in großen Teilen abgeplatzter SFN-Elektrode (blau).....	103
Abbildung 6-33: Aufnahmen während der thermooptischen Messung der Halbzellsinterung bei 1400 °C für 5 h mit einer STF50-Brenngaselektrode.....	104
Abbildung A-1: DTA-Kurve sowie Temperaturverlauf über die Zeit der LSCF, SFN, STF30 und STF50 Pulverproben, wärmebehandelt bei 850 °C in 2,9 Vol.-% H ₂ +Ar.....	127
Abbildung A-2: DTA-Kurve sowie Temperaturverlauf über die Zeit einer LST Pulverprobe, wärmebehandelt bei 850 °C in 2,9 Vol.-% H ₂ +Ar.....	127
Abbildung A-3: Mikrostrukturaufnahmen für die Schichtdickenanalyse von Zellen mit STF50-Brenngaselektrode einer (a) symmetrischen Zelle + BL (Lasermikroskop) und (b) Vollzelle mit LSCF/GDC/8YSZ/GDC/STF50 (von oben nach unten, REM).....	132
Abbildung A-4: REM-Aufnahme der getesteten symmetrischen Zelle mit STF50-Elektroden nach der elektrochemischen Zellcharakterisierung und der Probenentnahme aus dem Teststand; fast vollständig abgelöste Elektrode auf der unteren Seite der Probe.....	132
Abbildung A-5: BSE-Übersichtsaufnahmen der LSCF/GDC/8YSZ Grenzfläche (violett/hellblau/gelb) von Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode (a) vor und (b) nach der elektrochemischen	

Charakterisierung bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ mit $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$; REM-Aufnahmen von D. S..	132
Abbildung A-6: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für La, Sr, Co, Fe, Zr, Gd und Ce für die LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche einer an Luft bei 1400 °C gesinterten Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S..	133
Abbildung A-7: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für La, Sr, Co, Fe, Zr, Gd und Ce für die LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche einer bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ mit $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ für 1700 h getestete Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S..	133
Abbildung A-8: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für Sr, Ti, Fe, Zr, Gd und Ce für die STF50/GDC/YSZ-Grenzfläche einer Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode nach Sinterung, EDX-Analyse von D. S..	133
Abbildung A-9: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für Sr, Ti, Fe, Zr, Gd, Ce und Ni für die STF50/GDC/YSZ-Grenzfläche einer bei 800 °C in 50 Vol.-% H ₂ O+H ₂ mit $i = -0,43 \text{ A cm}^{-2}$ für 1700 h getestete Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S..	134
Abbildung A-10: BSE-Aufnahmen für die Schichtdickenanalyse von Zellen mit SFN-Brenngaselektrode einer (a) symmetrischen Zelle + BL und (b) Vollzelle mit LSCF/GDC/8YSZ/GDC/SFN (von oben nach unten).....	134
Abbildung A-11: Sinterkurven von SFN und STF50 unter ESC-Herstellungsbedingungen (1050 °C, 4 h, Luft).....	135
Abbildung A-12: Aufnahmen während der thermooptischen Messung der Halbzellsinterung bei 1400 °C für 5 h mit einer SFN-Brenngaselektrode.	135

Anhang

Tabelle A-1: Auflistung der verwendeten Siebe für unterschiedliche Materialien, beziehungsweise Schichten für die Siebdruckexperimente.

Material	Zellart	Schichtbezeichnung	Sieb-Typ
GDC	ESC	Barriere (CL)	VA 230/30/22,5° 27-33
STF50/SFN	ESC	Brenngaselektrode (FE)	POL18/180/22,5° 21-27
	FESC	Brenngaselektrode	POL77/48/22,5° 27-33
LSCF	ESC	Sauerstoffelektrode (OE)	POL18/180/22,5° 24-30
8YSZ	FESC	Elektrolyt (EL)	POL48/55/22,5° 14-18

Tabelle A-2: Auflistung der verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufschlüsse für keramische ICP-OES Proben.

Aufschluss- variante	Lösungsvorgang	Temperatur	Dauer	Weitere Schritte/
	Lösungsvorgang	Lösungsvorgang	Lösungsvorgang	Lösungsvorgänge
Variante 1	3 ml HCl + 3 ml H ₂ O ₂	80 °C	2 h	-
Variante 2	3 ml HCl + 3 ml H ₂ O ₂ + 3 ml HF	80 °C	2 h	-
Variante 3	3 ml HCl + 3 ml H ₂ O ₂ + 0,2 ml HF + 3 ml HNO ₃	RT	48 h	-
Variante 4	Lithiumborat	1050 °C	0,5 h	30 ml HCl (5 %ig) + 2 ml H ₂ O ₂

Tabelle A-3: Ergebnisse der ICP-OES Analyse der synthetisierten Perowskite LSFM, LST und SFN.

Pulver	Element	MW	SD MW	Pulver	Element	MW	SD MW
		Massenanteil [Gew.-%]	[Gew.-%]			Massenanteil [Gew.-%]	[Gew.-%]
SFN C1	Sr	41.6	0.4	SFN C2	Sr	41,5	0,8
	Fe	13.31	0.11		Fe	12,9	0,3
	Nb	20.6	0.5		Nb	20	0,7
	Ti	-	-		Ti	<0,0005	-
	Mn	0.13	0.002		Mn	0,124	0,006
	La	-	-		La	<0,004	-
	Al	-	-		Al	0,0172	0,0007
	Zr	-	-		Zr	0,0064	0,0005
	Ba	0.736	0.007		Ba	0,7	0,03
Ca	0.034	0.005	Ca	0,0277	0,0009		
LST	Sr	26,80	0,3	LSFM	Sr	14,51	0,18
	Fe	<0,005	-		Fe	19,51	0,11
	Nb	<0,04	-		Nb	-	-
	Ti	23,40	0,2		Ti	0,0029	0,0002
	Mn	<0,0006	-		Mn	5,01	0,02
	La	23,50	0,2		La	37,30	0,30
	Al	0,12	0,003		Al	0,011	0,002
	Zr	0,152	0,004		Zr	0,103	0,003
	Ba	-	-		Ba	0,247	0,003
Ca	-	-	Ca	0,01	0,003		
SFN = Sr _{1,98} FeNbO _{6-δ}				MW = Mittelwert			
LST = La _{0,35} Sr _{0,63} TiO _{3-δ}				SD = Standardabweichung			
LSFM = La _{0,6} Sr _{0,38} Fe _{0,8} Mn _{0,2} O _{3-δ}							

Tabelle A-4: Ergebnisse der ICP-OES Analyse der synthetisierten Perowskite STF50 und STF30.

Pulver	Element	MW	SD MW	Pulver	Element	MW	SD MW
		Massenanteil [Gew.-%]	[Gew.-%]			Massenanteil [Gew.-%]	[Gew.-%]
STF50	Sr	45,9	0,7	STF50	Sr	45,8	1,3
C2	Fe	14,8	0,4	C3	Fe	15,2	0,3
	Nb	-	-		Nb	<0,008	-
	Ti	13,3	0,3		Ti	13	0,3
	Mn	0,146	0,003		Mn	0,135	0,005
	La	0,004	0,0003		La	<0,004	-
	Al	0,0112	0,0006		Al	0,02126	0,00096
	Zr	0,069	0,003		Zr	0,125	0,005
	Ba	-	-		Ba	0,79	0,03
	Ca	-	-		Ca	0,032	0,0016
STF30	Sr	44,60	1,30	STF30 = $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$			
	Fe	8,90	0,30	STF50 = $\text{Sr}_{0,98}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$			
	Nb	-	-	MW = Mittelwert			
	Ti	17,40	0,50	SD = Standardabweichung			
	Mn	0,085	0,0018				
	La	0,00376	0,001				
	Al	<0,01	-				
	Zr	0,085	0,0015				
	Ba	0,801	0,013				
	Ca	0,03	0,005				

Tabelle A-5: Ergebnisse der Berechnung der aus der ICP-OES Messung resultierenden Stöchiometrie der fünf Perowskite LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50 unter Angabe des A+B-Platz Faktors und dem Modifizierungsfaktor des Stoffmengenanteils; nominelle Zusammensetzung per ICP bestimmt

Pulver	Element	Massen- anteil [Gew.-%]	Stoff- menge [mol]	A+B- Platz Faktor	Modifizierungs- faktor Stoffmengenanteil (A+B-Platz Faktor/ Gesamtstoffmenge A+B-Plätze)	Resultierende Stöchiometrie (Stoffmenge x Modifizierungs faktor)
SFN C1	Sr	41,60	0,4748	3,98		2.021 ± 0,019
	Fe	13,31	0,2383	3,98	4,25749	1.015 ± 0,008
	Nb	20,60	0,2217	3,98		0.944 ± 0,023
SFN C2	Sr	41,50	0,4736	3,98		2.016 ± 0,039
	Fe	12,90	0,2310	3,98	4,32664	0.983 ± 0,023
	Nb	20,00	0,2153	3,98		0.916 ± 0,032
LST	La	23,50	0,1692	1,98		0.353 ± 0,003
	Sr	26,80	0,3059	1,98	2,05423	0.637 ± 0,007
	Ti	23,40	0,4805	1,98		1.019 ± 0,008
STF30	Sr	44,60	0,5090	1,98		0.977 ± 0,028
	Ti	17,40	0,3635	1,98	1,91887	0.697 ± 0,020
	Fe	8,90	0,1594	1,98		0.306 ± 0,010
STF50	Sr	45,90	0,5239	1,98		0.971 ± 0,015
C2	Ti	13,30	0,2778	1,98	1,85622	0.515 ± 0,012
	Fe	14,80	0,2650	1,98		0.491 ± 0,013
STF50	Sr	45,80	0,5227	1,98		0.969 ± 0,028
C3	Ti	13,00	0,2716	1,98	1,85665	0.504 ± 0,012
	Fe	15,20	0,2722	1,98		0.505 ± 0,010
LSFM	La	37,30	0,2685	1,98		0.608 ± 0,004
	Sr	14,51	0,1656	1,98	2,26378	0.375 ± 0,004
	Fe	19,51	0,3493	1,98		0.791 ± 0,004
	Mn	5,01	0,0912	1,98		0.206 ± 0,001
SFN = Sr _{1.98} FeNbO _{6-δ}		STF30 = Sr _{0.98} Ti _{0.7} Fe _{0.3} O _{3-δ}		LSFM = La _{0.6} Sr _{0.38} Fe _{0.8} Mn _{0.2} O _{3-δ}		
LST = La _{0.35} Sr _{0.63} TiO _{3-δ}		STF50 = Sr _{0.98} Ti _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ}				

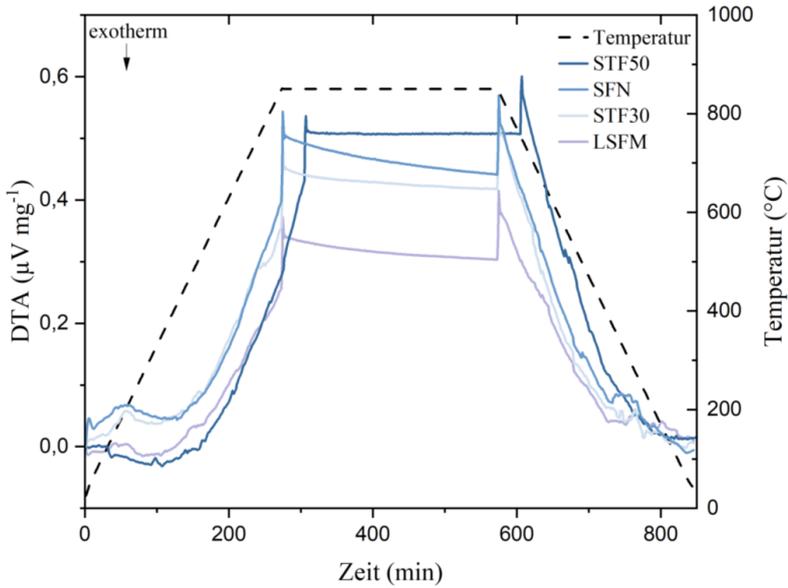


Abbildung A-1: DTA-Kurve sowie Temperaturverlauf über die Zeit der LSFM, SFN, STF30 und STF50 Pulverproben, wärmebehandelt bei 850 $^{\circ}\text{C}$ in 2,9 Vol.-% H_2+Ar .

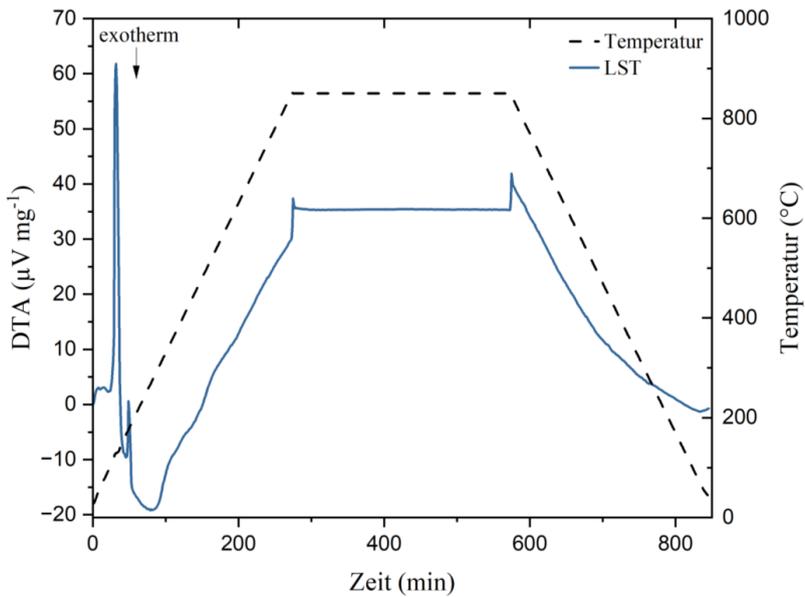


Abbildung A-2: DTA-Kurve sowie Temperaturverlauf über die Zeit einer LST Pulverprobe, wärmebehandelt bei 850 $^{\circ}\text{C}$ in 2,9 Vol.-% H_2+Ar .

Tabelle A-6: Vergleich der Ergebnisse von XRD-Analyse und Rietveld-Verfeinerung von Pulver direkt nach der Synthese und von in 2,9 % H₂+Ar bei 850 °C für 5 h reduziertem Pulver von LSFM, LST, SFN, STF30 und STF50.

Material		Mögliche Phasen und ihre Anteile nach XRD-Messung und Rietveld-Verfeinerung in Gew.-%
LSFM	Nach Synthese	100 % La _{0,6} Sr _{0,38} Fe _{0,8} Mn _{0,2} O _{3-δ}
	Reduziert @850 °C, 5 h, 2,9 % H ₂ +Ar	76 % (La _{0,38} Sr _{0,62}) ₂ FeO ₄ (97489) [275] 11 % La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{2,5} (166141) [276] 10 % Fe (76747) [277] 3 % MnO (9864) [278]
LST	Nach Synthese	86 % La _{0,35} Sr _{0,63} TiO _{3-δ} 14 % La ₄ SrTi ₅ O ₁₇ / La ₅ Ti ₅ O ₁₇
	Reduziert @850 °C, 5 h, 2,9 % H ₂ +Ar	93 % La _{0,35} Sr _{0,63} TiO _{3-δ} 7 % La ₄ SrTi ₅ O ₁₇ / La ₅ Ti ₅ O ₁₇
SFN	Nach Synthese	100 % Sr _{0,98} FeNbO _{6-δ}
	Reduziert @850 °C, 5 h, 2,9 % H ₂ +Ar	100 % Sr _{0,98} FeNbO _{6-δ}
STF30	Nach Synthese	100 % Sr _{0,98} Ti _{0,7} Fe _{0,3} O _{3-δ}
	Reduziert @850 °C, 5 h, 2,9 % H ₂ +Ar	79 % Sr _{0,98} Ti _{0,7} Fe _{0,3} O _{3-δ} 6 % TiO ₂ (36408) [279] 6 % Fe ₂ TiO ₅ (88380) [280] 5 % Sr ₃ Fe ₂ O ₆ (74434) [281] 4 % Fe
STF50	Nach Synthese	100 % Sr _{0,98} Ti _{0,5} Fe _{0,5} O _{3-δ}
	Reduziert @850 °C, 5 h, 2,9 % H ₂ +Ar	63 % Sr _{0,98} Ti _{0,5} Fe _{0,5} O _{3-δ} 30 % Sr ₃ Fe ₂ O ₆ 7 % Fe

Tabelle A-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der XRD und Rietveld-Analyse von Kompatibilitätsproben, Mischungen aus Perowskiten (LSFM, LST, SFN, STF30, STF50) und 8YSZ und 8YSZ+NiO, wärmebehandelt bei 1400 °C.

Material	Mischung	Mögliche Phasen und ihre Anteile nach XRD-Messung und Rietveld-Verfeinerung in Gew.-%
LSFM	LSFM+YSZ	36 % La(Fe)O ₃ / La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{2,75} (98073) [282] (↑ Anteil) + La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{2,5} 47 % 8YSZ (75316) [283] 17 % SrZrO ₃ (89365) [284]
	LSFM+YSZ+NiO	24 % La(Fe)O ₃ / La _{0,6} Sr _{0,4} FeO _{2,75} (↑ Anteil) + La _{0,7} Sr _{0,3} MnO _{2,5} 35 % 8YSZ 34 % SrZrO ₃ 7 % MnFeNiO ₄ (164394) [285]
LST	LST+YSZ	54 % LST (65100) 45 % 8YSZ
	LST+YSZ+NiO	48 % LST 40 % 8YSZ 12 % NiO
SFN	SFN+YSZ	51 % SFN (54860) [113] 49 % 8YSZ
	SFN+YSZ+NiO	46 % SFN 41 % 8YSZ 6 % NiFe ₂ O ₄ (73676) [286] 7 % NiO
STF30	STF30+YSZ	48 % STF30 (186710) 48 % 8YSZ 4 % SrFe ₁₂ O ₁₉ (66403) [287]
	STF30+YSZ+NiO	44 % STF30 43 % 8YSZ 6 % Fe ₃ O ₄ (26410) [288] 7 % NiO
STF50	STF50+YSZ	51 % SrTi _{0,5} Zr _{0,5} O ₃ (51353) [289] 20 % 8YSZ 29 % SrFe ₁₂ O ₁₉
	STF50+YSZ+NiO	59 % SrTi _{0,5} Zr _{0,5} O ₃ 28 % 8YSZ 11 % NiFe ₂ O ₄ 2 % NiO

Tabelle A-8: Zusammenfassung der Ergebnisse von REM-EDX-Mappings von Kompatibilitätsproben, Mischungen aus den Perowskiten LSFM und LST und 8YSZ und 8YSZ+NiO, wärmebehandelt bei 1400 °C; EDX-Analyse von D. S..

Material	Mischung	Ergebnisse nach EDX-Analyse
LSFM	LSFM+YSZ	Phase 1: La & Mn basiert (↓ Anteil von Fe, Sr)
		Phase 2: Zr & Y basiert
		Phase 3: Sr basiert (↓ Anteil von La, Zr, Fe)
		Phase 4: Fe basiert (↓ Anteil von Sr)
LSFM	LSFM+YSZ+NiO	Phase 1: La & Mn basiert (↓ Anteil von Sr, Fe)
		Phase 2: Zr & Y basiert (↓ Anteil von Sr, La)
		Phase 3: Sr basiert (↓ Anteil von La, Zr, Fe, Mn)
		Phase 4: Ni basiert (↓ Anteil von Mn)
		Phase 5: Fe & Mn basiert (↓ Anteil von Ni)
LST	LST+YSZ	Phase 1: Zr & Y basiert (↓ Anteil von La, Ti)
		Phase 2: La, Sr & Ti basiert (↓ Anteil von Y)
		Phase 3: Mischphase von Phase 1 und Phase 2
	LST+YSZ+NiO	Phase 1: Zr & Y basiert (↓ Anteil von La, Sr, Ti)
Phase 2: La, Sr & Ti basiert (↓ Anteil von Y)		
Phase 3: Mischphase von Phase 1 und Phase 2		
Phase 4: Ni basiert (teilweise ↓ Anteil von Sr, Ti, La)		

Tabelle A-9: Zusammenfassung der Ergebnisse der REM-EDX-Analyse von Kompatibilitätsproben, bestehend aus Mischungen von SFN, STF30 und STF50 mit 8YSZ und mit 8YSZ+NiO, wärmebehandelt bei 1400 °C; Analyse anhand von: Punkt-Spektren für SFN und STF30, EDX-Mapping für STF50; EDX-Analyse von SFN und STF30 von D. S.

Material	Mischung	Ergebnisse nach EDX-Analyse
SFN	SFN+YSZ	Phase 1: Zr & Y basiert (↓ Anteil von Sr, Fe) Phase 2: Zr & Y basiert (↓ Anteil von Fe) Phase 3: Sr, Fe & Nb basiert (↓ Anteil von Zr)
	SFN+YSZ+NiO	Phase 1: Zr & Y basiert (↓ Anteil von Sr, ↓↓ Anteil Fe, Ni) Phase 2: Sr, Fe & Nb basiert (↓ Anteil von Zr, Ni) Phase 3: Ni basiert (↑ Anteil von Fe, ↓ Anteil Zr, Y, Sr, Nb) Phase 4: Fe basiert (↑ Anteil von Ni, ↓ Anteil Zr, Y, Sr, Nb) Mn Verunreinigung
STF30	STF30+YSZ	Phase 1: Zr & Y basiert (↓↓ Anteil von Ti, Fe) Phase 2: Sr & Ti basiert, (↓ Anteil von Zr, Y, Fe) Phase 3: Fe basiert (↓ Anteil von Ti, Ni, Zr, Y, Sr) Mn und Ni Verunreinigungen
	STF30+YSZ+NiO	Phase 1: Zr & Y basiert (↓ Anteil von Ti, Fe, Sr, ↓↓ Anteil Ni) Phase 2: Sr & Ti basiert (↓ Anteil von Zr, Fe, Ni, Y) Phase 3: Fe basiert (↑ Anteil von Ni, ↓ Anteil Ti, Zr, Y, Sr) Phase 4: Ni basiert (↑ Anteil von Fe, ↓ Anteil Ti, Sr, Zr, Y)
STF50	STF50+YSZ	Phase 1: Zr & Y basiert Phase 2: Sr & Ti basiert (↓ Anteil von Zr, Y) Phase 3: Fe basiert
	STF50+YSZ+NiO	Phase 1: Zr & Y basiert (↓ Anteil von Sr) Phase 2: Sr & Ti basiert (↓ Anteil von Zr, Y) Phase 3: Fe basiert (↓ Anteil von Ni) Phase 4: Ni basiert

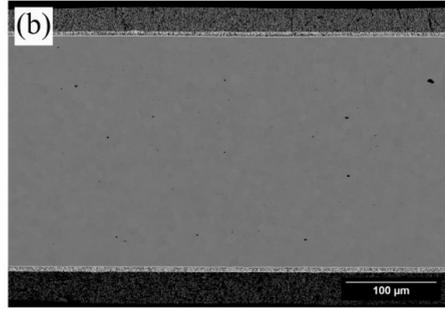
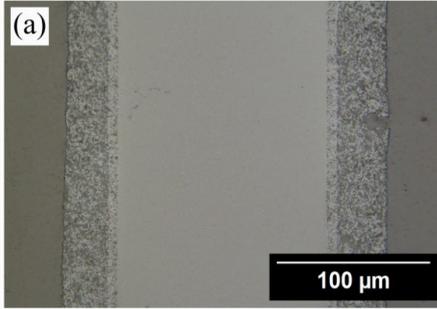


Abbildung A-3: Mikrostrukturaufnahmen für die Schichtdickenanalyse von Zellen mit STF50-Brenngaselektrode einer (a) symmetrischen Zelle + BL (Lasermikroskop) und (b) Vollzelle mit LSCF/GDC/8YSZ/GDC/STF50 (von oben nach unten, REM).

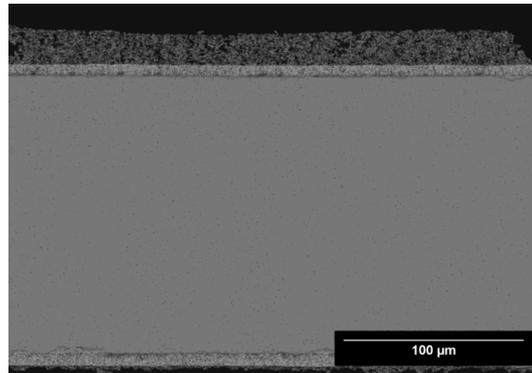


Abbildung A-4: REM-Aufnahme der getesteten symmetrischen Zelle mit STF50-Elektroden nach der elektrochemischen Zellcharakterisierung und der Probenentnahme aus dem Teststand; fast vollständig abgelöste Elektrode auf der unteren Seite der Probe.

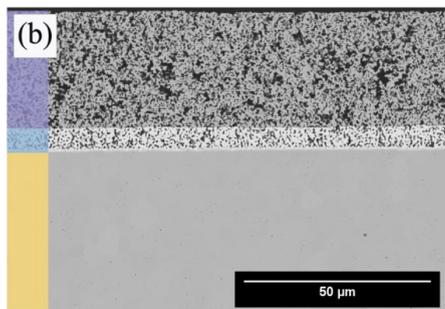
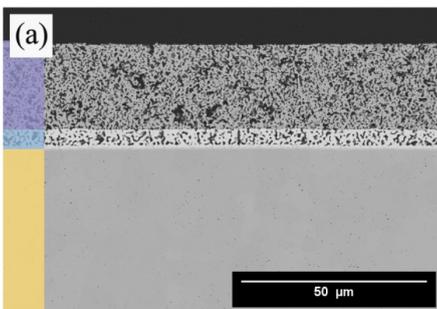


Abbildung A-5: BSE-Übersichtsaufnahmen der LSCF/GDC/8YSZ Grenzfläche (violett/hellblau/gelb) von Vollzellen mit STF50-Brenngaselektrode (a) vor und (b) nach der elektrochemischen Charakterisierung bei 800 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 mit $i = -0,43 A cm^{-2}$; REM-Aufnahmen von D. S..

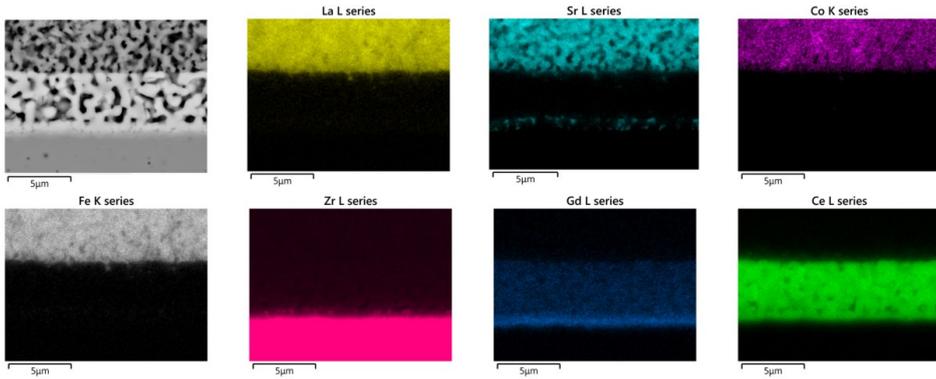


Abbildung A-6: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für La, Sr, Co, Fe, Zr, Gd und Ce für die LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche einer an Luft bei 1400 °C gesinterten Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S.

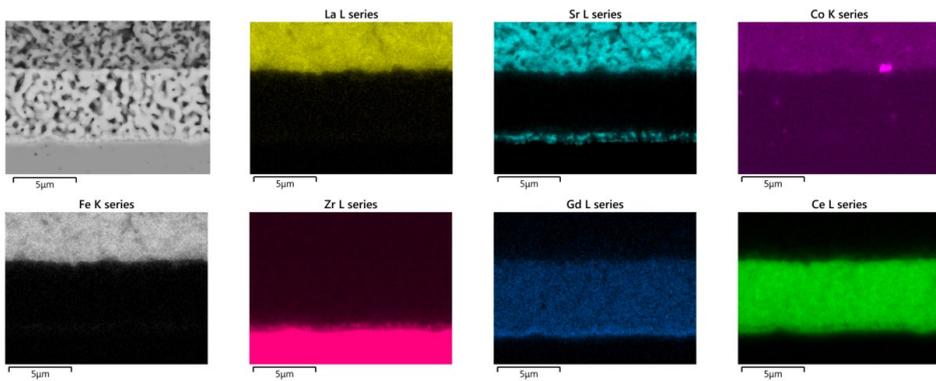


Abbildung A-7: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für La, Sr, Co, Fe, Zr, Gd und Ce für die LSCF/GDC/YSZ-Grenzfläche einer bei 800 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 mit $i = -0,43 A cm^{-2}$ für 1700 h getestete Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S.

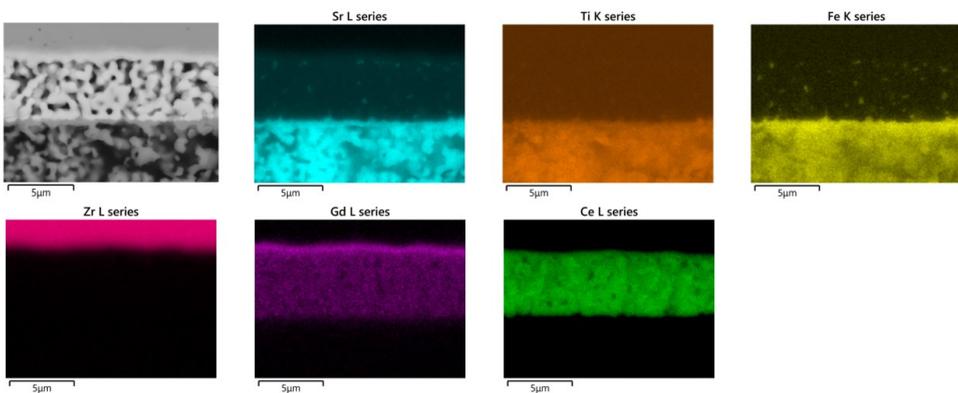


Abbildung A-8: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für Sr, Ti, Fe, Zr, Gd und Ce für die STF50/GDC/YSZ-Grenzfläche einer Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode nach Sinterung, EDX-Analyse von D. S.

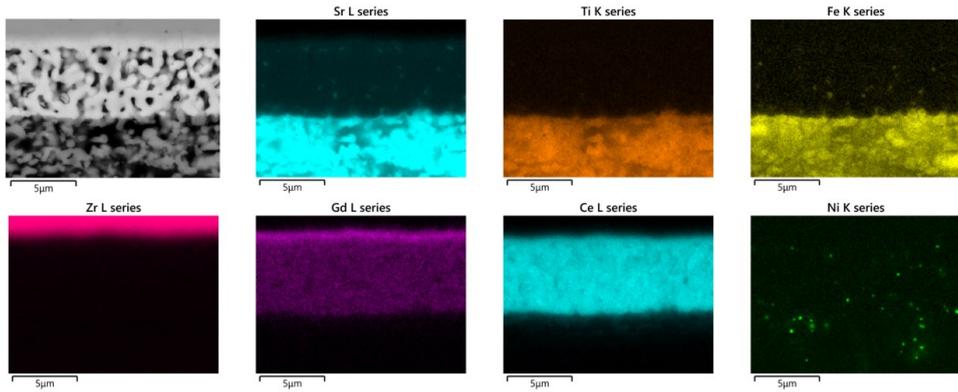


Abbildung A-9: BSE-Aufnahme und EDX-Elementmapping für Sr, Ti, Fe, Zr, Gd, Ce und Ni für die STF50/GDC/YSZ-Grenzfläche einer bei 800 °C in 50 Vol.-% H_2O+H_2 mit $i = -0,43 A cm^2$ für 1700 h getestete Vollzelle mit STF50-Brenngaselektrode, EDX-Analyse von D. S..

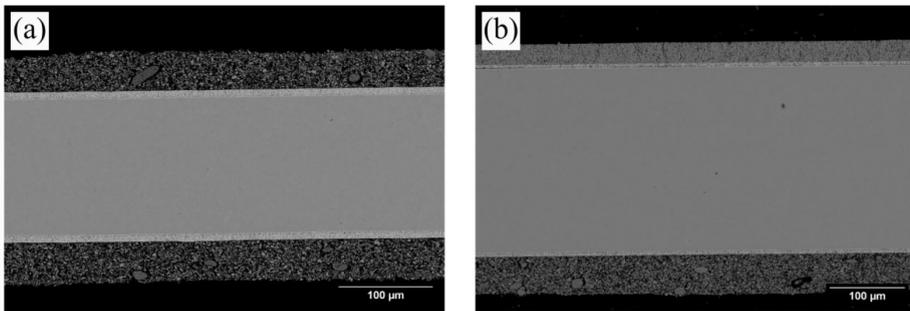


Abbildung A-10: BSE-Aufnahmen für die Schichtdickenanalyse von Zellen mit SFN-Brenngaselektrode einer (a) symmetrischen Zelle + BL und (b) Vollzelle mit LSCF/GDC/8YSZ/GDC/SFN (von oben nach unten).

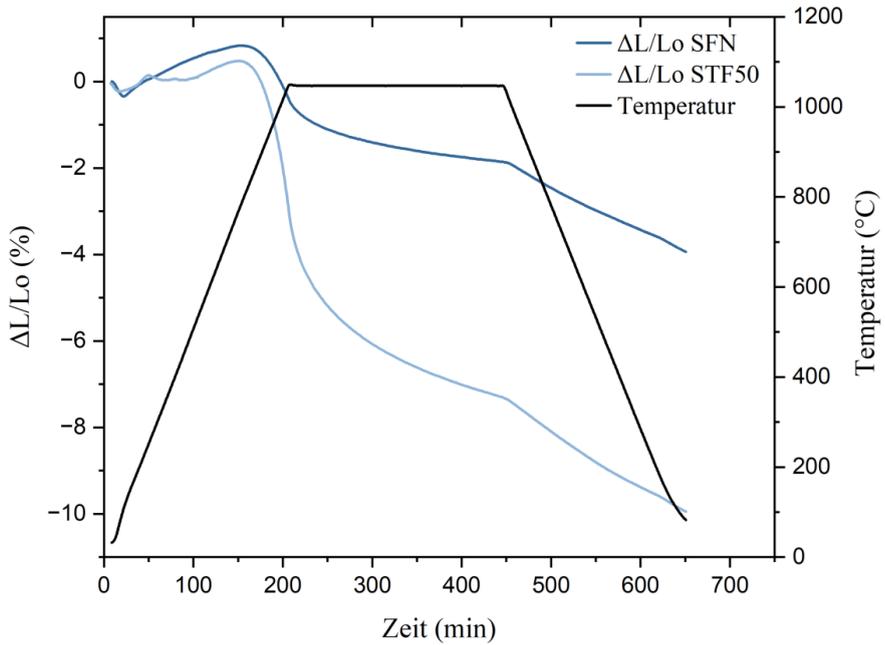


Abbildung A-11: Sinterkurven von SFN und STF50 unter ESC-Herstellungsbedingungen (1050 °C, 4 h, Luft).

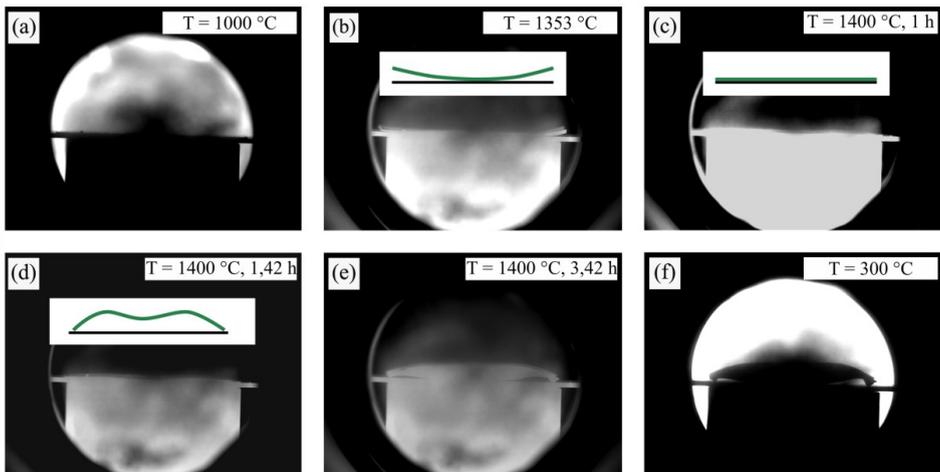


Abbildung A-12: Aufnahmen während der thermooptischen Messung der Halbzellsinterung bei 1400 °C für 5 h mit einer SFN-Brenngaselektrode.

Betreute studentische Arbeiten

Im Rahmen dieser Promotion wurde die folgende studentische Arbeit betreut:

Simplified Solid Oxide Electrolysis Cell Manufacturing, Masterarbeit von Apoorva Pawadi, 09/2022-04/2023.

Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge

In diesem Abschnitt sind die während dieser Arbeit entstandenen Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen aufgelistet.

Tagungsbeiträge

- Dylan Jennings, M. Pascal Zahler, Moritz Kindelmann, Franziska E. Winterhalder, Di Wang, Olivier Guillon, Joachim Mayer, Wolfgang Rheinheimer, Vortrag: Local Cationic Ordering in Iron-Substituted Strontium Titanate, *MS&T24 (Pittsburgh, Pennsylvania, USA)*, 06.10.-09.10.2024.
- Franziska E. Winterhalder, Yousef A. Farzin, Yoo Jung Sohn, Olivier Guillon, André Weber, Norbert H. Menzler, Vortrag: Investigations of a strontium-iron-titanate-based fuel electrode in Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), *16th European SOFC & SOE Forum (Luzern, Schweiz)*, 02.07.-05.07.2024.
- Franziska E. Winterhalder, Yousef A. Farzin, Olivier Guillon, André Weber, Norbert H. Menzler, Vortrag: Perovskite-Based Materials As Alternative Fuel Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs), *18th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVIII) (Boston, MA, USA)*, 28.05.-02.06.2023.
- Franziska E. Winterhalder, Yousef A. Farzin, Olivier Guillon, André Weber, Norbert H. Menzler, Vortrag: Development of perovskite-based alternative fuel electrodes for solid oxide electrolysis cells (SOECs), *98th DKG Annual Meeting (Jena/Hermsdorf, Deutschland)*, 27.03.-30.03.2023.

Veröffentlichungen

- Winterhalder, F. E., Farzin, Y. A., Sohn, Y. J., Lenser, C., Sebold, D., Guillon, O., Weber, A., and Menzler, N. H. 2025. A comprehensive study of phase evolution and electrochemical performance of the Sr_{0.98}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} perovskite as fuel electrode for steam electrolysis. *Journal of Power Sources* 630, 236084.
- Winterhalder, F. E., Alizad Farzin, Y., Sohn Y. J., Guillon, O., Weber, A., and Menzler, N. H. 2024. Investigations of a strontium-iron-titanate-based fuel electrode in Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs). *Proceedings of the 16th European SOFC & SOE Forum, B0304*.
- Wolf, S. E., Winterhalder, F. E., Vibhu, V., Haart, L. G. J. de, Guillon, O., Eichel, R.-A., and Menzler, N. H. 2023. Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. *Journal of Materials Chemistry A* 11, 34, 17977–18028.
- Winterhalder, F. E., Alizad Farzin, Y., Guillon, O., Weber, A., and Menzler, N. H. 2023. Perovskite-Based Materials As Alternative Fuel Electrodes for Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs). *ECS Trans.* 111, 6, 1115–1123.

- [1] Europäische Kommission. 2019. *Der europäische Grüne Deal*.
- [2] Ausfelder, F., Fishedick, M., Münch, W., Sauer, J., Themann, M., Wagner, H.-J., Drake, F.-D., Henning, H.-M., Pittel, K., Schätzler, K., Umbach, E., Wagner, U., Erlach, B., Kost, C., Rehtanz, C., Stephanox, C., and Wagemann, K. 2017. »Sektorkopplung« – Untersuchungen und Überlegungen zur Entwicklung eines integrierten Energiesystems.
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. 2016. *Klimaschutzplan 2050 - Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*.
- [4] Hauch, A., Kungas, R., Blennow, P., Hansen, A. B., Hansen, J. B., Mathiesen, B. V., and Mogensen, M. B. 2020. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science* 370, 6513. DOI=10.1126/science.aba6118.
- [5] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., and Stolten, D. 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 12, 4901–4934. DOI=10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [6] Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Weststrate, C. J., Fredriksson, H. O., and Niemantsverdriet, J. W. 2017. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Prog. Energy Combust. Sci.* 58, 1–35. DOI=10.1016/j.pecs.2016.09.001.
- [7] Slade, S., Campbell, S. A., Ralph, T. R., and Walsh, F. C. 2002. Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. *J. Electrochem. Soc.* 149, 12, A1556. DOI=10.1149/1.1517281.
- [8] Vincent, I. and Bessarabov, D. 2018. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 81, 1690–1704. DOI=10.1016/j.rser.2017.05.258.
- [9] Miller, H. A., Bouzek, K., Hnat, J., Loos, S., Bernäcker, C. I., Weißgärber, T., Röntzsch, L., and Meier-Haack, J. 2020. Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: a review of recent developments in critical materials and operating conditions. *Sustain. Energy Fuels* 4, 5, 2114–2133. DOI=10.1039/c9se01240k.
- [10] Foit, S. R., Vinke, I. C., Haart, L. G. J. de, and Eichel, R.-A. 2017. Power-to-Syngas: An Enabling Technology for the Transition of the Energy System? *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 20, 5402–5411. DOI=10.1002/anie.201607552.
- [11] Zheng, Y., Wang, J., Yu, B., Zhang, W., Chen, J., Qiao, J., and Zhang, J. 2017. A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology. *Chem. Soc. Rev.* 46, 5, 1427–1463. DOI=10.1039/c6cs00403b.
- [12] Monaco, F., Hubert, M., Vulliet, J., Ouweltjes, J. P., Montinaro, D., Cloetens, P., Piccardo, P., Lefebvre-Joud, F., and Laurencin, J. 2019. Degradation of Ni-YSZ Electrodes in Solid Oxide

- Cells: Impact of Polarization and Initial Microstructure on the Ni Evolution. *Journal of The Electrochemical Society* 166, 15, F1229-F1242. DOI=10.1149/2.1261915jes.
- [13] Richerson, D. W. 2000. 6.28 - Industrial Applications of Ceramic Matrix Composites. In *Comprehensive composite materials*, M. G. Bader, K. T. Kedward, Y. Sawada, A. Kelly and C. Zweben, Eds. Elsevier, Amsterdam, 549–570. DOI=10.1016/B0-08-042993-9/00133-9.
- [14] Mogensen, M. B., Chen, M., Frandsen, H. L., Graves, C., Hansen, J. B., Hansen, K. V., Hauch, A., Jacobsen, T., Jensen, S. H., Skaftø, T. L., and Sun, X. 2019. Reversible solid-oxide cells for clean and sustainable energy. *Clean Energy* 3, 3, 175–201. DOI=10.1093/ce/zkz023.
- [15] Tsekouras, G., Neagu, D., and Irvine, J. T. S. 2013. Step-change in high temperature steam electrolysis performance of perovskite oxide cathodes with exsolution of B-site dopants. *Energy Environ. Sci.* 6, 1, 256–266. DOI=10.1039/C2EE22547F.
- [16] Sunarso, J., Hashim, S. S., Zhu, N., and Zhou, W. 2017. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 61, 57–77. DOI=10.1016/j.peccs.2017.03.003.
- [17] Wu, K.-T. and Ishihara, T. 2021. Development of Highly Efficient Composite Electrodes, CuFe_2O_4 - $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}_3$, for High-Temperature Co-Electrolysis of CO_2 -Steam. *Meet. Abstr. MA2021-03*, 1, 222. DOI=10.1149/MA2021-031222mtgabs.
- [18] Ishihara, T., Wang, S., and Wu, K.-T. 2017. Highly active oxide cathode of $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}_3$ for intermediate temperature CO_2 and CO_2 - H_2O co-electrolysis using LSGM electrolyte. *Solid State Ionics* 299, 60–63. DOI=10.1016/j.ssi.2016.09.013.
- [19] Ma, Z., Li, Y., Zheng, Y., Li, W., Chen, X., Sun, X., Chen, X., and Zhou, J. 2021. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ - as cathode for electrolysis and co-electrolysis of CO_2 and H_2O in solid oxide electrolysis cell. *Ceramics International* 47, 16, 23350–23361. DOI=10.1016/j.ceramint.2021.05.049.
- [20] Xing, R., Wang, Y., Liu, S., and Jin, C. 2012. Preparation and characterization of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ - δ -yttria stabilized zirconia cathode supported solid oxide electrolysis cells for hydrogen generation. *Journal of Power Sources* 208, 276–281. DOI=10.1016/j.jpowsour.2012.02.062.
- [21] Jin, C., Yang, C., Zhao, F., Cui, D., and Chen, F. 2011. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ as hydrogen electrode for solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 5, 3340–3346. DOI=10.1016/j.ijhydene.2010.12.085.
- [22] Zhang, J.-H., Han, F.-Z., Li, C.-X., and Zhang, S.-L. 2022. Electrochemical Performance Investigation of $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ Fuel Electrodes with Different Fe Contents for Solid Oxide Electrochemical Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 169, 4. DOI=10.1149/1945-7111/ac6457.

-
- [23] Ge, B., Ma, J. T., Ai, D., Deng, C., Lin, X., and Xu, J. 2015. Sr₂FeNbO₆ Applied in Solid Oxide Electrolysis Cell as the Hydrogen Electrode: Kinetic Studies by Comparison with Ni-YSZ. *Electrochimica Acta* 151, 437–446. DOI=10.1016/j.electacta.2014.11.078.
- [24] Liu, Q., Yang, C., Dong, X., and Chen, F. 2010. Perovskite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 19, 10039–10044. DOI=10.1016/j.ijhydene.2010.08.016.
- [25] Alizad Farzin, Y., Babaei, A., Løye Skafte, T., Stamate, E., Ataie, A., and Jensen, S. H. 2022. Development of an SFMM/CGO composite electrode with stable electrochemical performance at different oxygen partial pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*. DOI=10.1016/j.ijhydene.2021.12.104.
- [26] Zhou, J., Xu, L., Ding, C., Wei, C., and Tao, Z. 2019. Layered perovskite (PrBa)_{0.95}(Fe_{0.9}Mo_{0.1})₂O_{5+δ} as electrode materials for high-performing symmetrical solid oxide electrolysis cells. *Mater. Lett.* 257, 126758. DOI=10.1016/j.matlet.2019.126758.
- [27] Minh, N. Q. and Mogensen, M. B. 2013. Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production. *Interface magazine* 22, 4, 55–62. DOI=10.1149/2.F05134if.
- [28] Winkler, W. 2002. Chapter 3 - Thermodynamics. In *High-temperature solid oxide fuel cells. Fundamentals, design, and applications*, S. C. Singhal and K. Kendall, Eds. Elsevier Advanced Technology, New York, 53–82. DOI=10.1016/B978-185617387-2/50020-9.
- [29] Sitte, W. and Merkle, R., Eds. 2023. *High temperature electrolysis. From fundamentals to applications*. IOP Publishing, Bristol, UK.
- [30] Laguna-Bercero, M. A. 2012. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* 203, 4–16. DOI=10.1016/j.jpowsour.2011.12.019.
- [31] Ni, M., Leung, M. K. H., and Leung, D. Y. C. 2006. An Electrochemical Model of a Solid Oxide Steam Electrolyzer for Hydrogen Production. *Chemical Engineering & Technology* 29, 5, 636–642. DOI=10.1002/ceat.200500378.
- [32] Dau, H., Limberg, C., Reier, T., Risch, M., Roggan, S., and Strasser, P. 2010. The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogeneous to Biological Catalysis. *ChemCatChem* 2, 7, 724–761. DOI=10.1002/cctc.201000126.
- [33] S. Primdahl and M. Mogensen. 1999. Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *J. Electrochem. Soc.* 146, 8, 2827–2833.
- [34] Li, Y., Yu, L., Yu, Y., Maliutina, K., Wu, Q., He, C., and Fan, L. 2021. Understanding CO₂ electrochemical reduction kinetics of mixed-conducting cathodes by the electrical conductivity relaxation method. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 15, 9646–9652. DOI=10.1016/j.ijhydene.2020.07.141.
- [35] Amezawa, K., Mizuno, K., Nishidate, K., Kimura, Y., Nakamura, T., Strandbakke, R., Szpunar, I., Mikami, Y., Kuroha, T., Yashiro, K., Iguchi, F., and Kawada, T. 2021. Contribution of

- Triple/Double Phase Boundary Reactions in Mixed Conducting Oxide Cathodes in SOFCs and PCFCs. *Meet. Abstr.* MA2021-03, 1, 58. DOI=10.1149/MA2021-03158mtgabs.
- [36] Hauch, A. 2007. *Solid Oxide Electrolysis Cells: Performance and Durability*. Dissertation, Technical University of Denmark.
- [37] Ebbesen, S. D., Jensen, S. H., Hauch, A., and Mogensen, M. B. 2014. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. *Chemical reviews* 114, 21, 10697–10734. DOI=10.1021/cr5000865.
- [38] Minh, N. Q. and Takahashi, T. 1995. Chapter 2 - Principles of operation. In *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, N. Q. Minh and T. Takahashi, Eds. Elsevier Science Ltd, Oxford, 15–40. DOI=10.1016/B978-044489568-4/50003-7.
- [39] Skaftø, T. L., Rizvandi, O. B., Smitshuysen, A. L., Frandsen, H. L., Thorvald Høgh, J. V., Hauch, A., Kær, S. K., Araya, S. S., Graves, C., Mogensen, M. B., and Jensen, S. H. 2022. Electrothermally balanced operation of solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources* 523, 231040. DOI=10.1016/j.jpowsour.2022.231040.
- [40] Chen, M., Sun, X., Chatzichristodoulou, C., Koch, S., Hendriksen, P. V., and Mogensen, M. B. 2017. Thermoneutral Operation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Potentiostatic Mode. *ECS Transactions* 78, 1, 3077–3088. DOI=10.1149/07801.3077ecst.
- [41] Keane, M. J. 2014. *Materials Interactions and Degradation Processes in Solid Oxide Electrolysis Cells*. Dissertation, University of Connecticut.
- [42] 2016. *Fuel cell handbook*. National Energy Technology Laboratory, Virginia.
- [43] Faulkner, Larry R. and Bard, Allen J. 2000. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc, [s.l.].
- [44] Wolf, S. E., Winterhalder, F. E., Vibhu, V., Haart, L. G. J. de, Guillon, O., Eichel, R.-A., and Menzler, N. H. 2023. Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. *J. Mater. Chem. A* 11, 34, 17977–18028. DOI=10.1039/D3TA02161K.
- [45] Zarabi Golkhatmi, S., Asghar, M. I., and Lund, P. D. 2022. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 161. DOI=10.1016/j.rser.2022.112339.
- [46] Sahu, S. K., Panthi, D., Soliman, I., Feng, H., and Du, Y. 2022. Fabrication and Performance of Micro-Tubular Solid Oxide Cells. *Energies* 15, 10. DOI=10.3390/en15103536.
- [47] Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. 2024. *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Global Website | MHI Begins Operation of SOEC Test Module the Next-Generation High-Efficiency Hydrogen Production Technology at Takasago Hydrogen Park -- The Path to Higher Output and Greater Capacity --*. <https://www.mhi.com/news/240425.html>. Accessed 25 July 2024.
- [48] Minh, N. Q. 2016. 8 - Cell and stack design, fabrication and performance. In *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century (Second Edition)*, K. Kendall and M. Kendall, Eds. Academic Press, Boston, 255–282. DOI=10.1016/B978-0-12-410453-2.00008-7.

-
- [49] Sammes, N. M., Du, Y., and Bove, R. 2005. Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack. *Journal of Power Sources* 145, 2, 428–434. DOI=10.1016/j.jpowsour.2005.01.079.
- [50] Ni, M., Leung, M., and Leung, D. 2008. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 9, 2337–2354. DOI=10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.
- [51] Lenser, C., Udomsilp, D., Menzler, N. H., Holtappels, P., Fujisaki, T., Kwati, L., Matsumoto, H., Sabato, A. G., Smeacetto, F., Chrysanthou, A., and Molin, S. 2020. 9 - Solid oxide fuel and electrolysis cells. In *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*, O. Guillon, Ed. Elsevier, 387–547. DOI=10.1016/B978-0-08-102726-4.00009-0.
- [52] Grimm, F. 2020. *Charakterisierung des Werkstoffverhaltens während des Kosinterns einer neuartigen, inert gestützten Festoxidbrennstoffzelle*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen; Institut für Energie- und Klimaforschung.
- [53] Hoerlein, M. P., Riegraf, M., Costa, R., Schiller, G., and Friedrich, K. A. 2018. A parameter study of solid oxide electrolysis cell degradation: Microstructural changes of the fuel electrode. *Electrochimica Acta* 276, 162–175. DOI=10.1016/j.electacta.2018.04.170.
- [54] Wehrle, L., Schmider, D., Dailly, J., Banerjee, A., and Deutschmann, O. 2022. Benchmarking solid oxide electrolysis cell-stacks for industrial Power-to-Methane systems via hierarchical multi-scale modelling. *Applied Energy* 317. DOI=10.1016/j.apenergy.2022.119143.
- [55] Sarantaridis, D. and Atkinson, A. 2007. Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review. *Fuel Cells* 7, 3, 246–258. DOI=10.1002/fuce.200600028.
- [56] Walter, C., Posdziech, O., and Boltze, M. 2022. Status of Stack & System Development at Sunfire. In *EFCF 2022 Proceedings of the Conference. A Sessions*, A0501.
- [57] Tucker, M. C. 2010. Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* 195, 15, 4570–4582. DOI=10.1016/j.jpowsour.2010.02.035.
- [58] Elcogen. 2024. *Solid oxide electrolysis cells – Affordable Green Hydrogen*. <https://elcogen.com/products/solid-oxide-electrolysis-cells/>. Accessed 25 July 2024.
- [59] Noponen, M., Granö-Fabritius, H., Pylypko, S., and Öunpuu, E. 2022. SOC development at Elcogen. In *EFCF 2022 Proceedings of the Conference. A Sessions*, A0503.
- [60] Hagen, A., Caldugno, R., Capotondo, F., and Sun, X. 2022. Metal Supported Electrolysis Cells. *Energies* 15, 6. DOI=10.3390/en15062045.
- [61] Zhang, M., Wang, E., Mao, J., Wang, H., Ouyang, M., and Hu, H. 2022. Performance analysis of a metal-supported intermediate-temperature solid oxide electrolysis cell. *Frontiers in Energy Research* 10. DOI=10.3389/fenrg.2022.888787.
- [62] Schiller, G., Costa, R., and Friedrich, K. A. 2016. Development of Ceramic Functional Layers for Solid Oxide Cells. In *Ceramics for Energy Conversion, Storage, and Distribution Systems*, T.

- Pfeifer, J. Matyáš, P. Balaya, D. Singh and J. Wei, Ed. Ceramic Transactions 255. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 19–27. DOI=10.1002/9781119234531.ch2.
- [63] Udomsilp, D., Rechberger, J., Neubauer, R., Bischof, C., Thaler, F., Schafbauer, W., Menzler, N. H., Haart, L. G. de, Neening, A., Opitz, A. K., Guillon, O., and Bram, M. 2020. Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Exceptionally High Power Density for Range Extender Systems. *Cell Reports Physical Science* 1, 6, 100072. DOI=10.1016/j.xcrp.2020.100072.
- [64] Grimm, F., Menzler, N. H., and Guillon, O. 2020. Selection of cathode materials for forsterite supported solid oxide fuel cells – Part I: Materials interactions. *J. Power Sources* 451, 227607. DOI=10.1016/j.jpowsour.2019.227607.
- [65] Nechache, A., Han, F., Semerad, R., Schiller, G., and Costa, R. 2017. Evaluation of Performance and Degradation Profiles of a Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell under Electrolysis Operation. *ECS Trans.* 78, 1, 3039–3047. DOI=10.1149/07801.3039ecst.
- [66] Tucker, M. C. 2020. Progress in metal-supported solid oxide electrolysis cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 46, 24203–24218. DOI=10.1016/j.ijhydene.2020.06.300.
- [67] Shen, F., Welander, M. M., and Tucker, M. C. 2023. Oxidation of porous stainless steel supports for metal-supported solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 33, 12168–12175. DOI=10.1016/j.ijhydene.2022.11.235.
- [68] Mao, J., Wang, E., Wang, H., Ouyang, M., Chen, Y., Hu, H., Lu, L., Ren, D., and Liu, Y. 2023. Progress in metal corrosion mechanism and protective coating technology for interconnect and metal support of solid oxide cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 185, 113597. DOI=10.1016/j.rser.2023.113597.
- [69] Harman, J., Hjalmarsson, P., Mermelstein, J., Ryley, J., Sadler, H., and Selby, M. 2021. 1MW-Class Solid Oxide Electrolyser System Prototype for Low-Cost Green Hydrogen. *ECS Transactions* 103, 1, 383. DOI=10.1149/10301.0383ecst.
- [70] Pihlatie, M. H., Kaiser, A., Mogensen, M., and Chen, M. 2011. Electrical conductivity of Ni–YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth. *Solid State Ionics* 189, 1, 82–90. DOI=10.1016/j.ssi.2011.02.001.
- [71] Neofytidis, C., Ioannidou, E., Sygellou, L., Kollia, M., and Niakolas, D. K. 2019. Affecting the H₂O electrolysis process in SOECs through modification of NiO/GDC; experimental case of Au–Mo–Ni synergy. *Journal of Catalysis* 373, 260–275. DOI=10.1016/j.jcat.2019.04.002.
- [72] Jiang, S. P. and Chan, S. H. 2004. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* 39, 14, 4405–4439. DOI=10.1023/B:JMSC.0000034135.52164.6b.
- [73] Osinkin, D. A., Bronin, D. I., Beresnev, S. M., Bogdanovich, N. M., Zhuravlev, V. D., Vdovin, G. K., and Demyanenko, T. A. 2014. Thermal expansion, gas permeability, and conductivity of Ni-YSZ anodes produced by different techniques. *J. Solid State Electrochem.* 18, 1, 149–156. DOI=10.1007/s10008-013-2239-4.

-
- [74] Gil, V., Tartaj, J., and Moure, C. 2009. Chemical and thermomechanical compatibility between Ni-GDC anode and electrolytes based on ceria. *Ceram. Int.* 35, 2, 839–846. DOI=10.1016/j.ceramint.2008.03.004.
- [75] Ayawanna, J., Wattanasiriwech, D., Wattanasiriwech, S., and Sato, K. 2014. Effects of NiO/GDC Ratios and Additives on Electrical Properties of SOFC Anodes. *Materials and Manufacturing Processes* 29, 7, 767–770. DOI=10.1080/10426914.2013.864395.
- [76] Minh, N. Q. 1993. Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society* 76, 3, 563–588. DOI=10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x.
- [77] Brisse, A., Schefold, J., and Zahid, M. 2008. High temperature water electrolysis in solid oxide cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 20, 5375–5382. DOI=10.1016/j.ijhydene.2008.07.120.
- [78] Tong, X., Ovtar, S., Brodersen, K., Hendriksen, P. V., and Chen, M. 2020. Large-area solid oxide cells with La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} infiltrated oxygen electrodes for electricity generation and hydrogen production. *Journal of Power Sources* 451, 227742. DOI=10.1016/j.jpowsour.2020.227742.
- [79] Zhan, Z., Kobsiriphat, W., Wilson, J. R., Pillai, M., Kim, I., and Barnett, S. A. 2009. Syngas Production By Coelectrolysis of CO₂/H₂O: The Basis for a Renewable Energy Cycle. *Energy Fuels* 23, 6, 3089–3096. DOI=10.1021/ef900111f.
- [80] Vibhu, V., Yildiz, S., Vinke, I. C., Eichel, R.-A., Bassat, J.-M., and Haart, L. G. J. de. 2019. High Performance LSC Infiltrated LSCF Oxygen Electrode for High Temperature Steam Electrolysis Application. *J. Electrochem. Soc.* 166, 2, F102-F108. DOI=10.1149/2.0741902jes.
- [81] Unachukwu, I. D., Vibhu, V., Vinke, I. C., Eichel, R.-A., and Haart, L. de. 2023. Electrochemical and degradation behaviour of single cells comprising Ni-GDC fuel electrode under high temperature steam- and co-electrolysis conditions. *J. Power Sources* 556, 232436. DOI=10.1016/j.jpowsour.2022.232436.
- [82] Vibhu, V., Vinke, I. C., Zaravelis, F., Neophytides, S. G., Niakolas, D. K., Eichel, R.-A., and Haart, L. G. J. de. 2022. Performance and Degradation of Electrolyte-Supported Single Cell Composed of Mo-Au-Ni/GDC Fuel Electrode and LSCF Oxygen Electrode during High Temperature Steam Electrolysis. *Energies* 15, 8, 2726. DOI=10.3390/en15082726.
- [83] Udomsilp, D., Roehrens, D., Menzler, N. H., Opitz, A. K., Guillon, O., and Bram, M. 2017. Novel processing of La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes for metal-supported fuel cells. *Materials Letters* 192, 173–176. DOI=10.1016/j.matlet.2016.12.027.
- [84] Zhang, W., Chen, M., Hendriksen, P. V., and Kiebach, W.-R. 2014. Thermodynamic Evaluation of LSCF Cathode Stability and Tolerance towards Gas Impurities. *Proceedings of 11th European SOFC and SOE Forum 2014*, 40–50.
- [85] Huamán, J. L. C., Baharuddin, N. A., Mohamed, M. A., Samat, A. A., Abd Rahman, H., and Junior, E. M. 2024. Recent Advances in Perovskite Ceramics: Synthesis, Processing, and

- Applications. In *Advanced Ceramics. Advances in Material Research and Technology.*, S. J. Ikhmayies, Ed. Springer Nature Switzerland, Cham, 47–112. DOI=10.1007/978-3-031-43918-6_2.
- [86] Knapp, M. C. and Woodward, P. M. 2006. A-site cation ordering in AA'BB'O₆ perovskites. *Journal of Solid State Chemistry* 179, 4, 1076–1085. DOI=10.1016/j.jssc.2006.01.005.
- [87] Ishihara, T., Ed. 2009. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Fuel Cells and Hydrogen Energy. Springer US, Boston, MA.
- [88] Anderson, P. S., Kirk, C. A., Knudsen, J., Reaney, I. M., and West, A. R. 2005. Structural characterisation of REBaCo₂O_{6-δ} phases (RE=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). *Solid State Sciences* 7, 10, 1149–1156. DOI=10.1016/j.solidstatesciences.2005.03.004.
- [89] Zhang, G., Liu, G., Wang, L., and Irvine, J. T. S. 2016. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization. *Chemical Society reviews* 45, 21, 5951–5984. DOI=10.1039/c5cs00769k.
- [90] Teketel, B. S., Beshiwork, B. A., Tian, D., Zhu, S., Desta, H. G., Kashif, K., Chen, Y., and Lin, B. 2022. Promoted Performance of Layered Perovskite PrBaFe₂O_{5+δ} Cathode for Protonic Ceramic Fuel Cells by Zn Doping. *Catalysts* 12, 5, 488. DOI=10.3390/catal12050488.
- [91] Ding, H., Tao, Z., Liu, S., and Zhang, J. 2015. A High-Performing Sulfur-Tolerant and Redox-Stable Layered Perovskite Anode for Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. *Sci. Rep.* 5, 18129. DOI=10.1038/srep18129.
- [92] Chen, S., Xie, K., Dong, D., Li, H., Qin, Q., Zhang, Y., and Wu, Y. 2015. A composite cathode based on scandium-doped chromate for direct high-temperature steam electrolysis in a symmetric solid oxide electrolyzer. *Journal of Power Sources* 274, 718–729. DOI=10.1016/j.jpowsour.2014.10.103.
- [93] Zhou, J., Ma, Z., Zhang, L., Liu, C., Pu, J., Chen, X., Zheng, Y., and Chan, S. H. 2019. Study of CO₂ and H₂O direct co-electrolysis in an electrolyte-supported solid oxide electrolysis cell by aqueous tape casting technique. *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 54, 28939–28946. DOI=10.1016/j.ijhydene.2019.09.141.
- [94] Tao, S. and Irvine, J. T. S. 2004. Synthesis and Characterization of (La_[sub 0.75]Sr_[sub 0.25])Cr_[sub 0.5]Mn_[sub 0.5]O_[sub 3-δ], a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* 151, 2, A252. DOI=10.1149/1.1639161.
- [95] Song, Y., Zhong, Q., and Tan, W. 2014. Synthesis and electrochemical behaviour of ceria-substitution LSCM as a possible symmetric solid oxide fuel cell electrode material exposed to H₂ fuel containing H₂S. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 25, 13694–13700. DOI=10.1016/j.ijhydene.2014.03.179.
- [96] Tietz, F., Raj, I. A., Zahid, M., Mai, A., and Stöver, D. 2007. Survey of the quasi-ternary system La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃–La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃–La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃. *Prog. Solid State Chem.* 35, 2-4, 539–543. DOI=10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.028.

-
- [97] Chung, Y. S., Kim, T., Shin, T. H., Yoon, H., Park, S., Sammes, N. M., Kim, W. B., and Chung, J. S. 2017. In situ preparation of a La_{1.2}Sr_{0.8}Mn_{0.4}Fe_{0.6}O₄ Ruddlesden–Popper phase with exsolved Fe nanoparticles as an anode for SOFCs. *J. Mater. Chem. A* 5, 14, 6437–6446. DOI=10.1039/C6TA09692A.
- [98] Qin, Q., Xie, K., Wei, H., Qi, W., Cui, J., and Wu, Y. 2014. Demonstration of efficient electrochemical biogas reforming in a solid oxide electrolyser with titanate cathode. *RSC Adv.* 4, 72, 38474–38483. DOI=10.1039/c4ra05587j.
- [99] Marina, O. 2002. Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics* 149, 1-2, 21–28. DOI=10.1016/S0167-2738(02)00140-6.
- [100] Fu, Q. X., Tietz, F., and Stöver, D. 2006. La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_(1-x)Mn_(x)O_(3-δ) Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 153, 4, D74. DOI=10.1149/1.2170585.
- [101] Li, S., Li, Y., Gan, Y., Xie, K., and Meng, G. 2012. Electrolysis of H₂O and CO₂ in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyzer with a La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3+δ} composite cathode. *Journal of Power Sources* 218, 244–249. DOI=10.1016/j.jpowsour.2012.06.046.
- [102] Li, Y., Zhou, J., Dong, D., Wang, Y., Jiang, J. Z., Xiang, H., and Xie, K. 2012. Composite fuel electrode La_(0.2)Sr_(0.8)TiO_(3-δ)-Ce_(0.8)Sm_(0.2)O_(2-δ) for electrolysis of CO₂ in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 44, 15547–15553. DOI=10.1039/c2cp42232h.
- [103] Marina, O. A., Pederson, L. R., Williams, M. C., Coffey, G. W., Meinhardt, K. D., Nguyen, C. D., and Thomsen, E. C. 2007. Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 154, 5. DOI=10.1149/1.2710209.
- [104] Han, F.-Z., Zhang, J.-H., Zhang, S.-L., and Li, C.-X. 2023. Comparative study on the electrochemical performance of Sr(Ti_{0.3}Fe_{0.7})O_{3-δ} fuel electrode in different fuel gases for solid oxide electrochemical cells. *Ceramics International* 49, 2, 2410–2418. DOI=10.1016/j.ceramint.2022.09.214.
- [105] Zhang, S.-L., Cox, D., Yang, H., Park, B.-K., Li, C.-X., Li, C.-J., and Barnett, S. A. 2019. High stability SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} electrodes for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *J. Mater. Chem. A* 7, 37, 21447–21458. DOI=10.1039/C9TA07548H.
- [106] Jung, W. and Tuller, H. L. 2009. Impedance study of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (x=0.05 to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode. *Solid State Ionics* 180, 11-13, 843–847. DOI=10.1016/j.ssi.2009.02.008.
- [107] Nanning, A., Volgger, L., Miller, E., Moggi, L. V., Barnett, S., and Fleig, J. 2017. The Electrochemical Properties of Sr(Ti,Fe)O_{3-δ} for Anodes in Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 164, 4, F364-F371. DOI=10.1149/2.1271704jes.
- [108] Wolf, S. E., Vibhu, V., Coll, C. L., Eyckeler, N., Vinke, I. C., Eichel, R.-A., and Haart, L. de. 2023. Long-Term Stability of Perovskite-Based Fuel Electrode Material Sr₂Fe_{2-x}Mo_xO_{6-δ}

- GDC for Enhanced High-Temperature Steam and CO₂ Electrolysis. *ECS Trans.* 111, 6, 2119–2130. DOI=10.1149/11106.2119ecst.
- [109] Wang, Y., Liu, T., Fang, S., and Chen, F. 2016. Syngas production on a symmetrical solid oxide H₂O/CO₂ co-electrolysis cell with Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆–Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} electrodes. *Journal of Power Sources* 305, 240–248. DOI=10.1016/j.jpowsour.2015.11.097.
- [110] Wang, Y., Liu, T., Li, M., Xia, C., Zhou, B., and Chen, F. 2016. Exsolved Fe–Ni nano-particles from Sr₂Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O₆ perovskite oxide as a cathode for solid oxide steam electrolysis cells. *Journal of Materials Chemistry A* 4, 37, 14163–14169. DOI=10.1039/c6ta06078a.
- [111] Xiao, G., Liu, Q., Zhao, F., Zhang, L., Xia, C., and Chen, F. 2011. Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O₃ Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 158, 5, B455. DOI=10.1149/1.3556085.
- [112] Ge, B., Sheng, J., Zhuang, Y., Ma, J., Yang, Z., Li, C., and Peng, S. 2020. Effects of the atmosphere and Mn doping on the electrical properties of Sr₂Fe_{1-x}Mn_xNbO₆ and their mechanisms. *Materials Research Express* 7, 5. DOI=10.1088/2053-1591/ab949f.
- [113] Tao, Canales-Vázquez, J., and Irvine, J. T. S. 2004. Structural and Electrical Properties of the Perovskite Oxide Sr₂FeNbO₆. *Chemistry of Materials* 16, 11, 2309–2316. DOI=10.1021/cm049923.
- [114] Fu, R., Jiang, P., Xu, H., Niu, B., Jiang, F., Yang, L., Feng, T., and He, T. 2019. Performance of Pd-impregnated Sr_{1.9}FeNb_{0.9}Mo_{0.1}O_{6-δ} double perovskites as symmetrical electrodes for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 59, 31394–31405. DOI=10.1016/j.ijhydene.2019.09.221.
- [115] Petric, A. 2000. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics* 135, 1-4, 719–725. DOI=10.1016/S0167-2738(00)00394-5.
- [116] Bernadet, L., Moncasi, C., Torrell, M., and Tarancón, A. 2020. High-performing electrolyte-supported symmetrical solid oxide electrolysis cells operating under steam electrolysis and co-electrolysis modes. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 28, 14208–14217. DOI=10.1016/j.ijhydene.2020.03.144.
- [117] Zhang, Y., Shen, L., Wang, Y., Du, Z., Zhang, B., Ciucci, F., and Zhao, H. 2022. Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with PrBaCo₂O_{5+δ}/Gd_{0.1}Ce_{1.9}O_{2-δ} coherent interface. *J. Mater. Chem. A* 10, 7, 3495–3505. DOI=10.1039/D1TA09615J.
- [118] Chen, D., Ran, R., Zhang, K., Wang, J., and Shao, Z. 2009. Intermediate-temperature electrochemical performance of a polycrystalline PrBaCo₂O₅₊ cathode on samarium-doped ceria electrolyte. *J. Power Sources* 188, 1, 96–105. DOI=10.1016/j.jpowsour.2008.11.045.
- [119] Vibhu, V., Vinke, I. C., Eichel, R.-A., and Haart, L. de. 2021. Cobalt substituted Pr₂Ni_{1-x}Co_{0.4+x}O₄₊ (x = 0, 0.1, 0.2) oxygen electrodes: Impact on electrochemical performance and durability of solid oxide electrolysis cells. *J. Power Sources* 482, 228909. DOI=10.1016/j.jpowsour.2020.228909.

-
- [120] Sun, L.-P., Li, Q., Zhao, H., Huo, L.-H., and Grenier, J.-C. 2008. Preparation and electrochemical properties of Sr-doped Nd₂NiO₄ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 183, 1, 43–48. DOI=10.1016/j.jpowsour.2008.05.001.
- [121] Chronos, A., Parfitt, D., Kilner, J. A., and Grimes, R. W. 2010. Anisotropic oxygen diffusion in tetragonal La₂NiO_{4+δ}: molecular dynamics calculations. *J. Mater. Chem.* 20, 2, 266–270. DOI=10.1039/B917118E.
- [122] Woolley, R. J. and Skinner, S. J. 2014. Functionally graded composite La₂NiO_{4+δ} and La₄Ni₃O_{10-δ} solid oxide fuel cell cathodes. *Solid State Ionics* 255, 1–5. DOI=10.1016/j.ssi.2013.11.041.
- [123] Zhu, B., Albinsson, I., Andersson, C., Borsand, K., Nilsson, M., and Mellander, B.-E. 2006. Electrolysis studies based on ceria-based composites. *Electrochem. Commun.* 8, 3, 495–498. DOI=10.1016/j.elecom.2006.01.011.
- [124] Jacobson, A. J. 2010. Materials for Solid Oxide Fuel Cells †. *Chem. Mater.* 22, 3, 660–674. DOI=10.1021/cm902640j.
- [125] Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., and Balani, K. 2015. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Prog. Mater. Sci.* 72, 141–337. DOI=10.1016/j.pmatsci.2015.01.001.
- [126] Tietz, F. 1999. Thermal expansion of SOFC materials. *Ionics* 5, 1-2, 129–139. DOI=10.1007/BF02375916.
- [127] Huang, K., Feng, M., and Goodenough, J. B. 1998. Synthesis and Electrical Properties of Dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 2, 357–362. DOI=10.1111/j.1151-2916.1998.tb02341.x.
- [128] Tsiplis, E. V. and Kharton, V. V. 2008. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *Journal of Solid State Electrochemistry* 12, 9, 1039–1060. DOI=10.1007/s10008-007-0468-0.
- [129] Zhang, J., Lenser, C., Russner, N., Weber, A., Menzler, N. H., and Guillon, O. 2023. Boosting intermediate temperature performance of solid oxide fuel cells via a tri-layer ceria–zirconia–ceria electrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.* 106, 1, 93–99. DOI=10.1111/jace.18482.
- [130] Ormerod, R. M. 2003. Solid oxide fuel cells. *Chemical Society reviews* 32, 1, 17–28. DOI=10.1039/B105764M.
- [131] Wachsman, E. D., Jayaweera, P., Jiang, N., Lowe, D. M., and Pound, B. G. 1997. Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 144, 1, 233–236. DOI=10.1149/1.1837390.
- [132] León-Reina, L., Losilla, E. R., Martínez-Lara, M., Bruque, S., and Aranda, M. A. G. 2004. Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes. *J. Mater. Chem.* 14, 7, 1142–1149. DOI=10.1039/B315257J.

- [133] Schultze, T. K., Arnold, J. P., and Grieshammer, S. 2019. Ab Initio Investigation of Migration Mechanisms in La Apatites. *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 7, 4708–4717. DOI=10.1021/acsaem.9b00226.
- [134] Porras-Vázquez, J. M., Losilla, E. R., León-Reina, L., Marrero-López, D., and Aranda, M. A. 2009. Microstructure and Oxide Ion Conductivity in a Dense La_{9.33}(SiO₄)₆O₂ Oxy-Apatite. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 5, 1062–1068. DOI=10.1111/j.1551-2916.2009.03032.x.
- [135] J. W. Fergus. 2006. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 162, 30–40. DOI=10.1016/j.jpowsour.2006.06.062.
- [136] Badwal, S. 2001. Stability of solid oxide fuel cell components. *Solid State Ionics* 143, 1, 39–46. DOI=10.1016/S0167-2738(01)00831-1.
- [137] Ivers-Tiffée, E., Weber, A., and Herbstritt, D. 2001. Materials and technologies for SOFC-components. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 10-11, 1805–1811. DOI=10.1016/S0955-2219(01)00120-0.
- [138] Schefold, J., Brisse, A., and Poepke, H. 2015. Long-term Steam Electrolysis with Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells. *Electrochimica Acta* 179, 161–168. DOI=10.1016/j.electacta.2015.04.141.
- [139] Schefold, J., Brisse, A., Surrey, A., and Walter, C. 2020. 80,000 current on/off cycles in a one year long steam electrolysis test with a solid oxide cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 45, 8, 5143–5154. DOI=10.1016/j.ijhydene.2019.05.124.
- [140] Han, F., Lang, M., Szabo, P., Geipel, C., Walter, C., and Costa, R. 2024. Performance and Degradation of Electrolyte Supported SOECs with Advanced Thin-Film Gadolinium Doped Ceria Barrier Layers in Long-Term Stack Test. *J. Electrochem. Soc.* 171, 5, 54515. DOI=10.1149/1945-7111/ad4781.
- [141] Leah, R. T., Bone, A., Lankin, M., Selcuk, A., Rahman, M., Clare, A., Rees, L., Phillip, S., Mukerjee, S., and Selby, M. 2015. Ceres Power Steel Cell Technology: Rapid Progress Towards a Truly Commercially Viable SOFC. *ECS Trans.* 68, 1, 95–107. DOI=10.1149/06801.0095ecst.
- [142] Bae, J. 2016. A Novel Metal Supported SOFC Fabrication Method Developed in KAIST: a Sinter-Joining Method. *J. Korean Ceram. Soc* 53, 5, 478–482. DOI=10.4191/kcers.2016.53.5.478.
- [143] Bischof, C., Nenning, A., Malleier, A., Martetschläger, L., Gladbach, A., Schafbauer, W., Opitz, A. K., and Bram, M. 2019. Microstructure optimization of nickel/gadolinium-doped ceria anodes as key to significantly increasing power density of metal-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 59, 31475–31487. DOI=10.1016/j.ijhydene.2019.10.010.
- [144] Sick, K., Grigorev, N., Menzler, N. H., and Guillon, O. 2019. Development of Cathode Contacting for SOFC Stacks. In *Proceeding of the 42nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, J. Salem, D. Koch, P. Mechnich, M. Kusnezoff, N. Bansal, J. LaSalvia, P. Balaya, Z. Fu and T. Ohji, Eds. Ceramic Engineering and Science Proceedings. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 99–111. DOI=10.1002/9781119543343.ch9.

-
- [145] Tucker, M. C., Cheng, L., and DeJonghe, L. C. 2011. Selection of cathode contact materials for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 196, 20, 8313–8322. DOI=10.1016/j.jpowsour.2011.06.044.
- [146] Zhu, W. Z. and Deevi, S. C. 2003. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng., A* 348, 1-2, 227–243. DOI=10.1016/S0921-5093(02)00736-0.
- [147] Fontana, S., Amendola, R., Chevalier, S., Piccardo, P., Caboche, G., Viviani, M., Molins, R., and Sennour, M. 2007. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys. *J. Power Sources* 171, 2, 652–662. DOI=10.1016/j.jpowsour.2007.06.255.
- [148] Königshofer, B., Höber, M., Nusev, G., Boškoski, P., Hochenauer, C., and Subotić, V. 2022. Accelerated degradation for solid oxide electrolyzers: Analysis and prediction of performance for varying operating environments. *J. Power Sources* 523, 230982. DOI=10.1016/j.jpowsour.2022.230982.
- [149] Sachitanand, R., Svensson, J.-E., and Froitzheim, J. 2015. The Influence of Cr Evaporation on Long Term Cr Depletion Rates in Ferritic Stainless Steels. *Oxid. Met.* 84, 3-4, 241–257. DOI=10.1007/s11085-015-9552-5.
- [150] Stanislawski, M., Wessel, E., Hilpert, K., Markus, T., and Singheiser, L. 2007. Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 154, 4, A295. DOI=10.1149/1.2434690.
- [151] Fontana, S., Chevalier, S., and Caboche, G. 2012. Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: Performance of Reactive Element Oxide Coating During 10, 20 and 30 Months Exposure. *Oxid. Met.* 78, 5-6, 307–328. DOI=10.1007/s11085-012-9308-4.
- [152] Talic, B., Falk-Windisch, H., Venkatachalam, V., Hendriksen, P. V., Wiik, K., and Lein, H. L. 2017. Effect of coating density on oxidation resistance and Cr vaporization from solid oxide fuel cell interconnects. *J. Power Sources* 354, 57–67. DOI=10.1016/j.jpowsour.2017.04.023.
- [153] Vaßen, R., Grünwald, N., Marcano, D., Menzler, N. H., Mücke, R., Sebold, D., Sohn, Y. J., and Guillon, O. 2016. Aging of atmospherically plasma sprayed chromium evaporation barriers. *Surf. Coat. Technol.* 291, 115–122. DOI=10.1016/j.surfcoat.2016.02.005.
- [154] Grünwald, N., Sebold, D., Sohn, Y. J., Menzler, N. H., and Vaßen, R. 2017. Self-healing atmospheric plasma sprayed Mn_{1.0}Co_{1.9}Fe_{0.104} protective interconnector coatings for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 363, 185–192. DOI=10.1016/j.jpowsour.2017.07.072.
- [155] Bianco, M., Tallgren, J., Hong, J.-E., Yang, S., Himanen, O., Mikkola, J., van Herle, J., and Steinberger-Wilckens, R. 2019. Ex-situ experimental benchmarking of solid oxide fuel cell metal interconnects. *J. Power Sources* 437, 226900. DOI=10.1016/j.jpowsour.2019.226900.
- [156] Frangini, S., Masi, A., Della Seta, L., Bianco, M., and van Herle, J. 2018. Composite Cu-LaFeO₃ Conversion Coatings on a 18Cr Ferritic Stainless Steel for IT-SOFC Interconnects: Effect of

- Long-Term Air Exposure at 700°C on Cr Diffusion Barrier and Electrical Properties. *J. Electrochem. Soc.* 165, 2, F97-F104. DOI=10.1149/2.0101803jes.
- [157] Del Juez Lorenzo, M. M., Kolarik, V., Kuchenreuther-Hummel, V., Pötschke, M., and Schimanke, D. 2017. Oxidation of La–Sr–Mn-Coated Interconnector Alloys for Steam Electrolysis Under Pressure in Pure Oxygen and in Pure Steam. *Oxid. Met.* 88, 3-4, 279–290. DOI=10.1007/s11085-017-9736-2.
- [158] Peters, R., Frank, M., Tiedemann, W., Hoven, I., Deja, R., Kruse, N., Fang, Q., Blum, L., and Peters, R. 2021. Long-Term Experience with a 5/15kW-Class Reversible Solid Oxide Cell System. *J. Electrochem. Soc.* 168, 1, 14508. DOI=10.1149/1945-7111/abdc79.
- [159] Singh, K. and Walia, T. 2021. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell. *Int. J. Energy Res.* 45, 15, 20559–20582. DOI=10.1002/er.7161.
- [160] Li, X., Groß-Barsnick, S. M., Koppitz, T., Baumann, S., Meulenberg, W. A., and Natour, G. 2022. Sealing behaviour of glass-based composites for oxygen transport membranes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 42, 6, 2879–2891. DOI=10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.052.
- [161] Cassidy, M. 2017. Trends in the processing and manufacture of solid oxide fuel cells. *WIREs Energy & Environment* 6, 5. DOI=10.1002/wene.248.
- [162] Menzler, N. H., Tietz, F., Uhlenbruck, S., Buchkremer, H. P., and Stöver, D. 2010. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science* 45, 12, 3109–3135. DOI=10.1007/s10853-010-4279-9.
- [163] Pan, J., Tonkay, G. L., and Quintero, A. 1999. Screen printing process design of experiments for fine line printing of thick film ceramic substrates. *Journal of Electronics Manufacturing* 09, 03, 203–213. DOI=10.1142/S096031319900012X.
- [164] Zavanelli, N. and Yeo, W.-H. 2021. Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics. *ACS omega* 6, 14, 9344–9351. DOI=10.1021/acsomega.1c00638.
- [165] Mahmud, L. S., Muchtar, A., and Somalu, M. R. 2017. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72, 105–116. DOI=10.1016/j.rser.2017.01.019.
- [166] Kapur, N., Abbott, S. J., Dolden, E. D., and Gaskell, P. H. 2013. Predicting the Behavior of Screen Printing. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology* 3, 3, 508–515. DOI=10.1109/TCPMT.2012.2228743.
- [167] Salmang, H., Scholze, H., and Telle, R. 2007. *Keramik (German Edition)*. Springer, Dordrecht.
- [168] Rahaman, M. N. 2017. *Ceramic processing and sintering*. Materials engineering 23. CRC Press, Boca Raton.
- [169] Carter, C. B. and Norton, M. G. 2013. *Ceramic materials. Science and engineering*. Springer, New York.

-
- [170] Clean Hydrogen Joint Undertaking. 2022. *Clean Hydrogen Strategic Research and Innovation Agenda 2021-2027*.
- [171] The, D., Grieshammer, S., Schroeder, M., Martin, M., Al Daroukh, M., Tietz, F., Schefold, J., and Brisse, A. 2015. Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6100 h and 9000 h. *J. Power Sources* 275, 901–911. DOI=10.1016/j.jpowsour.2014.10.188.
- [172] Monaco, F., Ferreira-Sanchez, D., Hubert, M., Morel, B., Montinaro, D., Grolimund, D., and Laurencin, J. 2021. Oxygen electrode degradation in solid oxide cells operating in electrolysis and fuel cell modes: LSCF destabilization and interdiffusion at the electrode/electrolyte interface. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 62, 31533–31549. DOI=10.1016/j.ijhydene.2021.07.054.
- [173] Mogensen, M. B., Chen, M., Frandsen, H. L., Graves, C., Hauch, A., Hendriksen, P. V., Jacobsen, T., Jensen, S. H., Skaftø, T. L., and Sun, X. 2021. Ni migration in solid oxide cell electrodes: Review and revised hypothesis. *Fuel Cells* 21, 5, 415–429. DOI=10.1002/fuce.202100072.
- [174] Hauch, A., Ebbesen, S. D., Jensen, S. H., and Mogensen, M. 2008. Solid Oxide Electrolysis Cells: Microstructure and Degradation of the Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 155, 11. DOI=10.1149/1.2967331.
- [175] Trini, M., Hauch, A., Angelis, S. de, Tong, X., Hendriksen, P. V., and Chen, M. 2020. Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells. *Journal of Power Sources* 450. DOI=10.1016/j.jpowsour.2019.227599.
- [176] He, S. and Jiang, S. P. 2021. Electrode/electrolyte interface and interface reactions of solid oxide cells: Recent development and advances. *Prog. Mater. Sci.* 31, 3, 341–372. DOI=10.1016/j.pnsc.2021.03.002.
- [177] Fang, Qingping, Blum, L., Menzler, N. H., and Stolten, D. 2017. Solid Oxide Electrolyzer Stack with 20,000 h of Operation. *ECS Transactions* 78, 2885–2893.
- [178] Sun, X., Liu, Y., Hendriksen, P. V., and Chen, M. 2021. An operation strategy for mitigating the degradation of solid oxide electrolysis cells for syngas production. *Journal of Power Sources* 506. DOI=10.1016/j.jpowsour.2021.230136.
- [179] Tietz, F., Sebold, D., Brisse, A., and Schefold, J. 2013. Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation. *J. Power Sources* 223, 129–135. DOI=10.1016/j.jpowsour.2012.09.061.
- [180] Fang, Q., Blum, L., and Menzler, N. H. 2015. Performance and Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells in Stack. *J. Electrochem. Soc.* 162, 8, F907-F912. DOI=10.1149/2.0941508jes.
- [181] Schefold, J., Brisse, A., and Tietz, F. 2011. Nine Thousand Hours of Operation of a Solid Oxide Cell in Steam Electrolysis Mode. *J. Electrochem. Soc.* 159, 2, A137-A144. DOI=10.1149/2.076202jes.

- [182] Hauch, A., Brodersen, K., Chen, M., and Mogensen, M. B. 2016. Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability. *Solid State Ionics* 293, 27–36. DOI=10.1016/j.ssi.2016.06.003.
- [183] Dogdibegovic, E., Shen, F., Wang, R., Robinson, I., Lau, G. Y., and Tucker, M. C. 2019. Progress in Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells and Electrolyzers with Symmetric Metal Supports and Infiltrated Electrodes. *ECS Trans.* 91, 1, 877–885. DOI=10.1149/09101.0877ecst.
- [184] Nowotny, J. 1995. *Science of Ceramic Interfaces II*. Elsevier, Burlington.
- [185] Lee, W., Han, J. W., Chen, Y., Cai, Z., and Yildiz, B. 2013. Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregation at the surfaces of manganite perovskites. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 21, 7909–7925. DOI=10.1021/ja3125349.
- [186] Szot, K. and Speier, W. 1999. Surfaces of reduced and oxidized SrTiO₃ from atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* 60, 8, 5909–5926. DOI=10.1103/PhysRevB.60.5909.
- [187] Chen, Y., Jung, W., Cai, Z., Kim, J. J., Tuller, H. L., and Yildiz, B. 2012. Impact of Sr segregation on the electronic structure and oxygen reduction activity of SrTi_{1-x}FexO₃ surfaces. *Energy Environ. Sci.* 5, 7, 7979. DOI=10.1039/c2ee21463f.
- [188] Virkar, A. V. 2010. Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 18, 9527–9543. DOI=10.1016/j.ijhydene.2010.06.058.
- [189] Mawdsley, J. R., David Carter, J., Jeremy Kropf, A., Yildiz, B., and Maroni, V. A. 2009. Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks☆. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 9, 4198–4207. DOI=10.1016/j.ijhydene.2008.07.061.
- [190] Chen, K. and Jiang, S. P. 2011. Failure mechanism of (La,Sr)MnO₃ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 17, 10541–10549. DOI=10.1016/j.ijhydene.2011.05.103.
- [191] Kim, J., Ji, H.-I., Dasari, H. P., Shin, D., Song, H., Lee, J.-H., Kim, B.-K., Je, H.-J., Lee, H.-W., and Yoon, K. J. 2013. Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization. *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 3, 1225–1235. DOI=10.1016/j.ijhydene.2012.10.113.
- [192] Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T., and Dokiya, M. 1991. Thermodynamic Analysis of Reaction Profiles Between LaMO₃ (M = Ni, Co, Mn) and ZrO₂. *J. Electrochem. Soc.* 138, 9, 2719–2727. DOI=10.1149/1.2086043.
- [193] Yokokawa, H. 1996. Thermodynamic representation of nonstoichiometric lanthanum manganite. *Solid State Ionics* 86-88, 1161–1165. DOI=10.1016/0167-2738(96)00281-0.
- [194] Mitterdorfer, A. 1998. La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}MnyO₃, O₂(g)|YSZ system. *Solid State Ionics* 111, 3-4, 185–218. DOI=10.1016/S0167-2738(98)00195-7.

-
- [195] Tu, H., Takeda, Y., Imanishi, N., and Yamamoto, O. 1999. $\text{Ln}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 117, 3-4, 277–281. DOI=10.1016/S0167-2738(98)00428-7.
- [196] Pan, Z., Liu, Q., Ni, M., Lyu, R., Li, P., and Chan, S. H. 2018. Activation and failure mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ air electrode in solid oxide electrolyzer cells under high-current electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 11, 5437–5450. DOI=10.1016/j.ijhydene.2018.01.181.
- [197] Kim, S. J. and Choi, G. M. 2014. Stability of LSCF electrode with GDC interlayer in YSZ-based solid oxide electrolysis cell. *Solid State Ionics* 262, 303–306. DOI=10.1016/j.ssi.2014.01.001.
- [198] Beez, A., Schiemann, K., Menzler, N. H., and Bram, M. 2018. Accelerated Testing of Chromium Poisoning of Sr-Containing Mixed Conducting Solid Oxide Cell Air Electrodes. *Front. Energy Res.* 6. DOI=10.3389/fenrg.2018.00070.
- [199] Bianco, M., Ouweltjes, J. P., and van Herle, J. 2019. Degradation analysis of commercial interconnect materials for solid oxide fuel cells in stacks operated up to 18000 hours. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 59, 31406–31422. DOI=10.1016/j.ijhydene.2019.09.218.
- [200] Chen, K., Hyodo, J., Dodd, A., Ai, N., Ishihara, T., Jian, L., and Jiang, S. P. 2015. Chromium deposition and poisoning of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells. *Faraday discussions* 182, 457–476. DOI=10.1039/c5fd00010f.
- [201] Nielsen, J. and Hjelm, J. 2014. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes. *Electrochimica Acta* 115, 31–45. DOI=10.1016/j.electacta.2013.10.053.
- [202] Backhausricoult, M. 2006. Interface chemistry in LSM–YSZ composite SOFC cathodes. *Solid State Ionics* 177, 19-25, 2195–2200. DOI=10.1016/j.ssi.2006.08.011.
- [203] Gong, Z., Sun, W., Jin, Z., Miao, L., and Liu, W. 2018. Barium- and Strontium-Containing Anode Materials toward Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cells with High Open Circuit Voltages. *ACS Applied Energy Materials* 1, 7, 3521–3528. DOI=10.1021/acsam.8b00825.
- [204] Jeong, H. 2019. Coupling a Solid Oxide Fuel Cell with a Biomass Gasifier: Degradation Mechanisms and Alternative Anode Materials. *Energie & Umwelt / Energy & Environment* 460.
- [205] Fang, Qingping and Menzler, Norbert H. 2023. Long-term stack tests. In *High-Temperature Electrolysis: From fundamentals to applications*. IOP Publishing. DOI=10.1088/978-0-7503-3951-3ch10.
- [206] Rand, B. 1991. Calcination. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, R. J. BROOK, Ed. Pergamon, Oxford, 49–51. DOI=10.1016/B978-0-08-034720-2.50023-X.
- [207] Ivanov, S. 2012. Chapter 7 - Multiferroic complex metal oxides: Main features of preparation, structure, and properties. In *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*, T. P. Das, B. Sanyal and O. Eriksson, Eds. Elsevier, 163–238. DOI=10.1016/B978-0-44-453681-5.00007-8.

- [208] Twyman, R. M. 2005. ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY | Principles and Instrumentation. In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole, Eds. Elsevier, Oxford, 190–198. DOI=10.1016/B0-12-369397-7/00029-7.
- [209] Douvris, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., and Thomas, R. 2023. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *The Science of the total environment* 905, 167242. DOI=10.1016/j.scitotenv.2023.167242.
- [210] Ghosh, S., Prasanna, V. L., Sowjanya, B., Srivani, P., Alagaraja, M., and Banji, D. 2013. Inductively coupled plasma - Optical emission spectroscopy: A review. *Asian J. Pharm. Ana.* 3, 24–33.
- [211] Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., and Bhatia, R. 2022. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Anal. Methods* 15, 3, 666–688. DOI=10.1007/s12161-021-02148-4.
- [212] Gottstein, G. 2007. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Lehrbuch. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [213] Eigenmann, B. and Macherauch, E. 1995. Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen. *Materialwissenschaft Werkst* 26, 3, 148–160. DOI=10.1002/mawe.19950260310.
- [214] Zagorac, D., Müller, H., Ruehl, S., Zagorac, J., and Rehme, S. 2019. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *J Appl Cryst* 52, Pt 5, 918–925. DOI=10.1107/S160057671900997X.
- [215] Singh, J. K., Mandal, S. K., and Banerjee, G. 2021. Refractive index of different perovskite materials. *Journal of Materials Research* 36, 9, 1773–1793. DOI=10.1557/s43578-021-00257-8.
- [216] Turkey, A. O., Rashad, M. M., Hassan, A. M., Elnaggar, E. M., and Bechelany, M. 2017. Optical, electrical and magnetic properties of lanthanum strontium manganite La_{1-x}Sr_xMnO₃ synthesized through the citrate combustion method. *Phys Chem Chem Phys* 19, 9, 6878–6886. DOI=10.1039/c6cp07333f.
- [217] Park, N.-H., Dang, F., Wan, C., Seo, W.-S., and Koumoto, K. 2018. Self-originating two-step synthesis of core-shell structured La-doped SrTiO₃ nanocubes. *Journal of Asian Ceramic Societies* 1, 1, 35–40. DOI=10.1016/j.jascer.2013.02.004.
- [218] Borse, P. H., Cho, C. R., Yu, S. M., Yoon, J. H., Hong, T. E., Bae, J. S., Jeong, E. D., and Kim, H. G. 2012. Improved Photolysis of Water from Ti Incorporated Double Perovskite Sr₂FeNbO₆Lattice. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33, 10, 3407–3412. DOI=10.5012/bkcs.2012.33.10.3407.
- [219] Rothschild, A., Litzelman, S. J., Tuller, H. L., Menesklou, W., Schneider, T., and Ivers-Tiffée, E. 2005. Temperature-independent resistive oxygen sensors based on SrTi_{1-x}Fe_xO₃- solid solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical* 108, 1-2, 223–230. DOI=10.1016/j.snb.2004.09.044.

-
- [220] Li, J., Tang, X., Liu, Q., Jiang, Y., and Tang, Z. 2021. Resistive switching and optical properties of strontium ferrate titanate thin film prepared via chemical solution deposition. *Journal of Advanced Ceramics* 10, 5, 1001–1010. DOI=10.1007/s40145-021-0483-0.
- [221] Mohazzab, P. 2017. Archimedes' Principle Revisited. *JAMP* 05, 04, 836–843. DOI=10.4236/jamp.2017.54073.
- [222] Kannan, M. 2018. Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Applications. In *Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology*, K. S. Subramanian, G. J. Janavi, S. Marimuthu, M. Kannan, K. Raja, S. Haripriya, D. Jeya Sundara Sharmila and P. Sathya Moorthy, Eds. DAYA PUB HOUSE, [S.I.], 81–92.
- [223] Hawkes, P. W. and Spence, J. C. H., Eds. 2019. *Springer Handbook of Microscopy*. Springer International Publishing, Cham.
- [224] Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2, 309–319. DOI=10.1021/ja01269a023.
- [225] Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V., and Parkin, I. P. 2018. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods* 2, 11. DOI=10.1002/smt.201800173.
- [226] Buschow, K. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., and Veysière, P., Eds. 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, Oxford.
- [227] Hunkel, M., Surm, H., and Steinbacher, M. op. 2018. Dilatometry. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry*, S. Vyazovkin, N. Koga and C. Schick, Eds. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier, Amsterdam [etc.], 103–129. DOI=10.1016/B978-0-444-64062-8.00019-X.
- [228] Michael J. Pomeroy. op. 2021. Thermal Analysis Techniques for Technical Ceramics and Glasses. In *Encyclopedia of materials. Metals and alloys*, F. G. Caballero, Ed. Elsevier, [S. 1.]. DOI=10.1016/B978-0-12-818542-1.00059-X.
- [229] Lasia, A. op. 2014. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Springer, New York.
- [230] Klotz, D., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E. 2017. Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta* 227, 110–126. DOI=10.1016/j.electacta.2016.12.148.
- [231] Macdonald, J. 2005. Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis. *Solid State Ionics* 176, 25-28, 1961–1969. DOI=10.1016/j.ssi.2004.05.035.
- [232] Kurzweil, P. and Schmid, O. 2016. *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [233] Huang, J., Li, Z., Liaw, B. Y., and Zhang, J. 2016. Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations. *Journal of Power Sources* 309, 82–98. DOI=10.1016/j.jpowsour.2016.01.073.

- [234] Leonide, A. 2010. *SOFC modelling and parameter identification by means of impedance spectroscopy*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie.
- [235] Funk, J. E. and Dinger, D. R. 1993. *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions*. Springer-Verlag, Boston, MA.
- [236] Lewis, J. A. 2000. Colloidal Processing of Ceramics. *J American Ceramic Society* 83, 10, 2341–2359. DOI=10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x.
- [237] Janmey, P. A., Georges, P. C., and Hvidt, S. 2007. Basic Rheology for Biologists. In *Methods in Cell Biology: Cell Mechanics*. Academic Press, 1–27. DOI=10.1016/S0091-679X(07)83001-9.
- [238] Somalu, M. R., Muchtar, A., Daud, W. R. W., and Brandon, N. P. 2017. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75, 426–439. DOI=10.1016/j.rser.2016.11.008.
- [239] Börger, A. and Langbein, H. 2003. Zur Kenntnis rhomboedrischer Perovskite (La,Sr)(Mn,Fe)O₃ /Contributions to the Chemistry of Rhombohedral Perovskites (La,Sr)(Mn,Fe)O₃. *Zeitschrift für Naturforschung B* 58, 11, 1079–1086. DOI=10.1515/znb-2003-1108.
- [240] Ghaffari, M., Liu, T., Huang, H., Tan, O. K., and Shannon, M. 2012. Investigation of local structure effect and X-ray absorption characteristics (EXAFS) of Fe (Ti) K-edge on photocatalyst properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ}. *Materials Chemistry and Physics* 136, 2-3, 347–357. DOI=10.1016/j.matchemphys.2012.06.037.
- [241] Adler, P. and Eriksson, S. 2000. Structural Properties, Mössbauer Spectra, and Magnetism of Perovskite-Type Oxides SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-y}. *Z. anorg. allg. Chem.* 626, 1, 118–124. DOI=10.1002/(SICI)1521-3749(200001)626:1<118:AID-ZAAC118>3.0.CO;2-K.
- [242] Howard, S. A., Yau, J. K., and Anderson, H. U. 1989. Structural characteristics of Sr_{1-x}La_xTi_{3+δ} as a function of oxygen partial pressure at 1400 °C. *Journal of Applied Physics* 65, 4, 1492–1498. DOI=10.1063/1.342963.
- [243] Daniels, P., Lichtenberg, F., and van Smaalen, S. 2003. Perovskite-related LaTiO₃. *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications* 59, Pt 2, i15-7. DOI=10.1107/s0108270102023612.
- [244] Demšar, K., Skapin, S., Meden, A., and Suvorov, D. 2008. Rietveld Refinement and Dielectric Properties of CaLa₄Ti₅O₁₇ and SrLa₄Ti₅O₁₇ Ceramics. *Acta Chimica Slovenica* 55, 966–972.
- [245] Szász, J., Wankmüller, F., Wilde, V., Störmer, H., Gerthsen, D., Menzler, N. H., and Ivers-Tiffée, E. 2018. Nature and Functionality of La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} / Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} / Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{2-δ} Interfaces in SOFCs. *J. Electrochem. Soc.* 165, 10, F898-F906. DOI=10.1149/2.0031811jes.
- [246] Molin, S., Lewandowska-Iwaniak, W., Kusz, B., Gazda, M., and Jasinski, P. 2012. Structural and electrical properties of Sr(Ti, Fe)O_{3-δ} materials for SOFC cathodes. *J Electroceram* 28, 1, 80–87. DOI=10.1007/s10832-012-9683-x.

-
- [247] Kim, W., Song, H., Moon, J., and Lee, H. 2006. Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O₃-based cathodes. *Solid State Ionics* 177, 35-36, 3211–3216. DOI=10.1016/j.ssi.2006.07.049.
- [248] Statham, P. J. 2002. Limitations to Accuracy in Extracting Characteristic Line Intensities From X-Ray Spectra. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 107, 6, 531–546. DOI=10.6028/jres.107.045.
- [249] Brabazon, D. 2018. Chapter 16 - Nanocharacterization techniques for dental implant development. In *Emerging Nanotechnologies in Dentistry (Second Edition)*, K. Subramani, Ed. William Andrew Publishing, 327–354. DOI=10.1016/B978-0-12-812291-4.00016-9.
- [250] Newman, J. A., Schmitt, P. D., Toth, S. J., Deng, F., Zhang, S., and Simpson, G. J. 2015. Parts per Million Powder X-ray Diffraction. *Analytical chemistry* 87, 21, 10950–10955. DOI=10.1021/acs.analchem.5b02758.
- [251] Winterhalder, F. E., Farzin, Y. A., Sohn, Y. J., Lenser, C., Sebold, D., Guillon, O., Weber, A., and Menzler, N. H. 2025. A comprehensive study of phase evolution and electrochemical performance of the Sr_{0.98}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} perovskite as fuel electrode for steam electrolysis. *Journal of Power Sources* 630, 236084. DOI=10.1016/j.jpowsour.2024.236084.
- [252] Santaya, M., Jiménez, C. E., Arce, M. D., Carbonio, E. A., Toscani, L. M., Garcia-Diez, R., Knop-Gericke, A., Moggi, L. V., Bär, M., and Troiani, H. E. 2023. Exsolution versus particle segregation on (Ni,Co)-doped and undoped SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} perovskites: Differences and influence of the reduction path on the final system nanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy* 48, 98, 38842–38853. DOI=10.1016/j.ijhydene.2023.06.203.
- [253] Zhu, T., Troiani, H. E., Moggi, L. V., Han, M., and Barnett, S. A. 2018. Ni-Substituted Sr(Ti,Fe)O₃ SOFC Anodes: Achieving High Performance via Metal Alloy Nanoparticle Exsolution. *Joule* 2, 3, 478–496. DOI=10.1016/j.joule.2018.02.006.
- [254] Nanning, A. and Fleig, J. 2019. Electrochemical XPS investigation of metal exsolution on SOFC electrodes: Controlling the electrode oxygen partial pressure in ultra-high-vacuum. *Surface Science* 680, 43–51. DOI=10.1016/j.susc.2018.10.006.
- [255] Schulze-Küppers, F., Donkelaar, S. ten, Baumann, S., Prigorodov, P., Sohn, Y. J., Bouwmeester, H., Meulenberg, W. A., and Guillon, O. 2015. Structural and functional properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1) for the use as oxygen transport membrane. *Separation and Purification Technology* 147, 414–421. DOI=10.1016/j.seppur.2014.12.020.
- [256] Jiang, Y., Yang, Y., Xia, C., and Bouwmeester, H. J. M. 2019. Sr₂Fe_{1.4}Mn_{0.1}Mo_{0.5}O_{6-δ} perovskite cathode for highly efficient CO₂ electrolysis. *J. Mater. Chem. A* 7, 40, 22939–22949. DOI=10.1039/C9TA07689A.
- [257] Li, Y., Chen, X., Yang, Y., Jiang, Y., and Xia, C. 2017. Mixed-Conductor Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as Robust Fuel Electrode for Pure CO₂ Reduction in Solid Oxide Electrolysis Cell. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5, 12, 11403–11412. DOI=10.1021/acssuschemeng.7b02511.

- [258] Shamsutov, I. V., Merkulov, O. V., and Patrakeev, M. V. 2021. SrFe₂O₉ as an impurity in perovskite-type ferrites. *Materials Letters* 283, 128753. DOI=10.1016/j.matlet.2020.128753.
- [259] Zhang, S.-L., Wang, H., Yang, T., Lu, M. Y., Li, C.-X., Li, C.-J., and Barnett, S. A. 2020. Advanced oxygen-electrode-supported solid oxide electrochemical cells with Sr(Ti,Fe)O_{3-δ}-based fuel electrodes for electricity generation and hydrogen production. *J. Mater. Chem. A* 8, 48, 25867–25879. DOI=10.1039/D0TA06678H.
- [260] Yang, Z., Xia, G., Singh, P., and Stevenson, J. W. 2006. Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 155, 2, 246–252. DOI=10.1016/j.jpowsour.2005.05.010.
- [261] Simner, S. P., Anderson, M. D., Pederson, L. R., and Stevenson, J. W. 2005. Performance Variability of La(Sr)FeO₃ SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors. *J. Electrochem. Soc.* 152, 9, A1851. DOI=10.1149/1.1995687.
- [262] Hauch, A., Brodersen, K., Chen, M., Graves, C., Jensen, S. H., Jørgensen, P. S., Hendriksen, P. V., Mogensen, M. B., Ovtar, S., and Sun, X. 2017. A Decade of Solid Oxide Electrolysis Improvements at DTU Energy. *ECSS Trans.* 75, 42, 3–14. DOI=10.1149/07542.0003ecst.
- [263] Kiebach, R., Zhang, W.-W., Zhang, W., Chen, M., Norrman, K., Wang, H.-J., Bowen, J. R., Barfod, R., and Hendriksen, P. V. 2015. Stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ cathodes during sintering and solid oxide fuel cell operation. *Journal of Power Sources* 283, 151–161. DOI=10.1016/j.jpowsour.2015.02.064.
- [264] Shimura, T., He, A., and Shikazono, N. 2019. Evaluation of La_{0.57}Sr_{0.38}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Electrode Performance Degradation Based on Three-Dimensional Microstructure Reconstruction and Electrochemical Simulation. *J. Electrochem. Soc.* 166, 12, F821-F830. DOI=10.1149/2.1091912jes.
- [265] Wilde, V., Störmer, H., Szász, J., Wankmüller, F., Ivers-Tiffée, E., and Gerthsen, D. 2018. Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ Diffusion Barrier Layer between (La_{0.58}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-δ} Cathode and Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells: Effect of Barrier Layer Sintering Temperature on Microstructure. *ACS Appl. Energy Mater.* 1, 12, 6790–6800. DOI=10.1021/acsaem.8b00847.
- [266] Budiman, R. A., Yamaguchi, T., Ishiyama, T., Develos-Bagarinao, K., Yamaji, K., and Kishimoto, H. 2022. Interlayer modification for high-performance and stable solid oxide electrolysis cell. *Materials Letters* 309, 131419. DOI=10.1016/j.matlet.2021.131419.
- [267] Chen, K. and Jiang, S. P. 2020. Surface Segregation in Solid Oxide Cell Oxygen Electrodes: Phenomena, Mitigation Strategies and Electrochemical Properties. *Electrochemical Energy Reviews* 3, 4, 730–765. DOI=10.1007/s41918-020-00078-z.
- [268] Mercadelli, E., Gondolini, A., Ardit, M., Cruciani, G., Melandri, C., Escolástico, S., Serra, J. M., and Sanson, A. 2022. Chemical and mechanical stability of BCZY-GDC membranes for hydrogen

-
- separation. *Separation and Purification Technology* 289, 120795. DOI=10.1016/j.seppur.2022.120795.
- [269] Mishra, T. P., Laptev, A. M., Ziegner, M., Sistla, S. K., Kaletsch, A., Broeckmann, C., Guillon, O., and Bram, M. 2020. Field-Assisted Sintering/Spark Plasma Sintering of Gadolinium-Doped Ceria with Controlled Re-oxidation for Crack Prevention. *Materials* 13, 14, 3184. DOI=10.3390/ma13143184.
- [270] Harrison, C. M., Sarruf, B., Klotz, D., Slater, P. R., and Steinberger-Wilckens, R. 2023. The effects of sintering temperature and current contacting layer on the performance of lanthanum nickelate electrodes in Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics* 403, 116386. DOI=10.1016/j.ssi.2023.116386.
- [271] Marmet, P., Holzer, L., Hocker, T., Boiger, G. K., Bausinger, H., Mai, A., Fingerle, M., Reeb, S., Michel, D., and Brader, J. M. 2023. Standardized microstructure characterization of SOC electrodes as a key element for Digital Materials Design. *Energy Adv.* 2, 7, 980–1013. DOI=10.1039/D3YA00132F.
- [272] Lugovy, M., Slyunyayev, V., Brodnikovskyy, M., and Steinberger-Wilckens, R. 2020. Residual stress distribution in solid oxide fuel cells: anode-electrolyte and anode-electrolyte-cathode systems. *SN Appl. Sci.* 2, 3. DOI=10.1007/s42452-020-2163-z.
- [273] Shah, N., Xu, X., Love, J., Wang, H., Zhu, Z., and Ge, L. 2024. Mitigating thermal expansion effects in solid oxide fuel cell cathodes: A critical review. *Journal of Power Sources* 599, 234211. DOI=10.1016/j.jpowsour.2024.234211.
- [274] Megaw, H. D. 1971. Crystal structures and thermal expansion. *Materials Research Bulletin* 6, 10, 1007–1018. DOI=10.1016/0025-5408(71)90080-8.
- [275] Jennings, A., Skinner, S., and Helgason, Ö. 2003. Structural properties of La Sr₂-FeO_{4±} at high temperature and under reducing conditions. *Journal of Solid State Chemistry* 175, 2, 207–217. DOI=10.1016/S0022-4596(03)00248-2.
- [276] Parsons, T. G., D'Hondt, H., Hadermann, J., and Hayward, M. A. 2009. Synthesis and Structural Characterization of La 1-x A x MnO 2.5 (A = Ba, Sr, Ca) Phases: Mapping the Variants of the Brownmillerite Structure. *Chem. Mater.* 21, 22, 5527–5538. DOI=10.1021/cm902535m.
- [277] Kochanovska, A. 1949. Investigation of thermal dilatation of cubic metals. *Physica* 15, 1-2, 191–196. DOI=10.1016/0031-8914(49)90043-9.
- [278] Sasaki, S., Fujino, K., and Takeuchi, Y. 1979. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* 55, 2, 43–48. DOI=10.2183/pjab.55.43.
- [279] E. P. Meagher and G. A. Lager. 1979. Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *The Canadian Mineralogist* 17, 1, 77–85.

- [280] Guo, W. Q., Malus, S., Ryan, D. H., and Altounian, Z. 1999. Crystal structure and cation distributions in the FeTi_2O_5 - Fe_2TiO_5 solid solution series. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 33, 6337–6346. DOI=10.1088/0953-8984/11/33/304.
- [281] Dann, S. E., Weller, M. T., and Currie, D. B. 1992. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-y}$, $0 \leq y \leq 1.0$. *Journal of Solid State Chemistry* 97, 1, 179–185. DOI=10.1016/0022-4596(92)90023-O.
- [282] Yang, J. B., Yelon, W. B., James, W. J., Chu, Z., Kornecki, M., Xie, Y. X., Zhou, X. D., Anderson, H. U., Joshi, A. G., and Malik, S. K. 2002. Crystal structure, magnetic properties, and Mössbauer studies of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ prepared by quenching in different atmospheres. *Phys. Rev. B* 66, 18. DOI=10.1103/PhysRevB.66.184415.
- [283] Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Yamaguchi, Y., Arashi, H., and Yoshimura, M. 1994. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal–cubic phase boundary in ZrO_2 - $\text{YO}_{1.5}$ solid solutions. *Acta Cryst B* 50, 6, 663–672. DOI=10.1107/S0108768194006257.
- [284] Kennedy, B. J., Howard, C. J., and Chakoumakos, B. C. 1999. High-temperature phase transitions in SrZrO_3 . *Phys. Rev. B* 59, 6, 4023–4027. DOI=10.1103/PhysRevB.59.4023.
- [285] Baltzer, P. K. and White, J. G. 1958. Crystallographic and Magnetic Studies of the System $(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_{1-x} + (\text{NiMn}_2\text{O}_4)_x$. *Journal of Applied Physics* 29, 3, 445–447. DOI=10.1063/1.1723175.
- [286] Tangcharoen, T. 2022. Structural, Degree of Inversion, and Magnetion Number Studies on Fe^{3+} -Substituted MAI_2O_4 ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) Spinel Powders: The Evidence for Local Site Exchange of Cation and Magnetization Increment. *Physica Status Solidi (b)* 259, 11. DOI=10.1002/pssb.202200240.
- [287] Muller, J. and Collomb, A. 1992. A new representation of the bipyramidal site in the $\text{SrFe}_2\text{O}_{19}$ M-type hexagonal ferrite between 4.6 and 295 K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 103, 1-2, 194–203. DOI=10.1016/0304-8853(92)90253-K.
- [288] Fleet, M. E. 1986. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *Journal of Solid State Chemistry* 62, 1, 75–82. DOI=10.1016/0022-4596(86)90218-5.
- [289] Wong, T. K.-Y., Kennedy, B. J., Howard, C. J., Hunter, B. A., and Vogt, T. 2001. Crystal Structures and Phase Transitions in the SrTiO_3 - SrZrO_3 Solid Solution. *Journal of Solid State Chemistry* 156, 2, 255–263. DOI=10.1006/jssc.2000.8896.

Band / Volume 641

Imaging spatial and temporal soil water content variations of the soil-plant continuum using ground penetrating radar

L. Lärm (2024), xii, 303 pp

ISBN: 978-3-95806-778-3

Band / Volume 642

Development of Iridium-based Nanostructures for Oxygen Evolution Reaction in PEM Water Electrolysis

S. Park (2024), 135 pp

ISBN: 978-3-95806-779-0

Band / Volume 643

Multi-dimensional GPR full-waveform inversion for small-scale hydrogeophysical soil characterization

D. Hoven (2024), IX, 163 pp

ISBN: 978-3-95806-781-3

Band / Volume 644

Analyse des Gastransports in komplexen Membransystemen durch Modellierung und multiskalige Simulation

K. Wilkner (2024), VIII, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-784-4

Band / Volume 645

Deployment of Fuel Cell Vehicles in Road Transport and the Expansion of the Hydrogen Refueling Station Network: 2024 Update

T. Grube; M. Rex (2024), iii, 26 pp

ISBN: 978-3-95806-786-8

Band / Volume 646

Modellgestützte Analyse treibhausgasneutraler Transformationsstrategien für Deutschland

T. F. Schöb (2024), XII, 228 pp

ISBN: 978-3-95806-789-9

Band / Volume 647

Future Distribution Grids Using Geo-Referenced Synthetic Network Topologies

A. Bandam (2024), ix, 237 pp

ISBN: 978-3-95806-790-5

Band / Volume 648

Multi-scenario, high-resolution Lagrangian transport modeling for the analysis of the Asian tropopause aerosol layer

J. H. Clemens (2024), 143 pp

ISBN: 978-3-95806-792-9

Band / Volume 649

Prospektive Lebenszyklusanalysen von Power-to-Gas-Optionen

J. C. Koj (2024), XVIII, 197 pp

ISBN: 978-3-95806-794-3

Band / Volume 650

Assimilation of groundwater level and cosmic-ray neutron sensor soil moisture measurements into integrated terrestrial system models for better predictions

F. Li (2024), xvii, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-796-7

Band / Volume 651

Integration of a rib-channel design to improve air-side contacting in solid oxide cell (SOC) stacks

Y. S. Ayhan (2024), 82 pp

ISBN: 978-3-95806-797-4

Band / Volume 652

Modelling Secondary Circulation in Convective Boundary Layer Using Large Eddy Simulation

L. Zhang (2024), 84 pp

ISBN: 978-3-95806-799-8

Band / Volume 653

Optionen zur Umsetzung der Klimaschutzziele im Verkehrssektor

S. Kraus (2025), XI, 317 pp

ISBN: 978-3-95806-802-5

Band / Volume 654

Modellierung der flächendifferenzierten Grundwasserneubildung für Schleswig-Holstein im Beobachtungszeitraum 1961 – 2021 und für Klimaszenarien bis 2100

I. McNamara, B. Tetzlaff, F. Wendland, T. Wolters (2025), 191 pp

ISBN: 978-3-95806-803-2

Band / Volume 655

Entwicklung alternativer Brenngaselektroden für die Hochtemperatur-Elektrolyse

F. E. Winterhalder (2025), vii, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-805-6

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 655
ISBN 978-3-95806-805-6

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

