

DIPLOMARBEIT

Elektrochemische Charakterisierung von volloxidischen Anoden für
metallgestützte SOFCs auf Basis von

$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ und $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von Prof. Dr. Jürgen Fleig und Dr. Alexander-Karl Opitz als verantwortlich
mitwirkendem Universitätsassistenten

durch

Katharina Fitzek, BSc.

Zippererstraße 17, 1110 Wien

29.11.2016

Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

Abstract (DE)	5
Abstract (EN)	6
1. Einleitung und Grundlagen.....	7
1.1 Motivation und Ziel der Arbeit	8
1.2 Aufbau und Funktionsweise der Brennstoffzelle	10
1.3 Typen von Brennstoffzellen.....	12
1.3.1 Alkalische Brennstoffzelle	12
1.3.2 Polymer-Elektrolyt -Brennstoffzelle	12
1.3.3 Phosphorsaure Brennstoffzelle	14
1.3.4 Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle	14
1.3.5 Festoxidbrennstoffzelle	16
1.4 SOFC – Anoden auf Basis von LaCrO_3	22
1.4.1 Kompositanoden auf Basis von LSCrM und GDC.....	23
1.4.2 Eigenschaften von Perowskiten auf LaCrO_3 -Basis	24
1.4.3 Optimierung der Mikrostruktur von LSCrM - GDC – Anoden.....	28
1.5 Elektrochemische Grundlagen	30
1.5.1 Zellspannung	30
1.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	34
2. Experimentelle Durchführung.....	49
2.1 Herstellung des Perowskitpulvers.....	49
2.2 Herstellung der Paste	52
2.3 Auftragen der Paste auf den Elektrolyt.....	52
2.4 Sintern	53
2.5 Aufbringen des Stromsammlers.....	55
2.6 Impedanzmessung.....	56
2.7 Probenpräparation am Forschungszentrum Jülich	57
3. Ergebnisse und Diskussion	61
3.1 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie	61
3.2 Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung.....	69
3.2.1 Vorversuche und Datenparametrisierung.....	69
3.2.2 Reduzierende Sinterbedingungen – 1100 °C.....	79
3.2.4 Reduzierende Sinteratmosphäre – 1000 °C	85
3.2.5 Ergebnisse der Anoden mit optimierter Mikrostruktur	90

3.2.6 Vergleich aller Proben	97
3.2.7 Langzeitmessung	103
4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	105
Danksagung	108
5. Literaturverzeichnis	109
6. Bildquellenverzeichnis	112
7. Abbildungsverzeichnis	113

Abstract (DE)

Ziel der vorliegenden Diplomarbeit ist die elektrochemische Charakterisierung von volloxidischen Kompositanoden auf Basis von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCrM) und $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (GDC) mithilfe elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Im ersten Teil der Arbeit wurden poröse Anodenschichten mit variabler Zusammensetzung aus selbst synthetisiertem LSCrM-Pulver und GDC-Pulver von Treibacher hergestellt und bei unterschiedlichen Atmosphären und Temperaturen gesintert und aus den Impedanzmessungen der Polarisationswiderstand ermittelt. In einer ersten Versuchsreihe wurden die Proben unter oxidierender Atmosphäre gesintert und mit Platin kontaktiert, sowie im Anschluss eine Optimierung der Messbedingungen vorgenommen. Bei Anwendung reduzierender Sinteratmosphäre bei 1100°C wurden Polarisationswiderstände von $16,07 \Omega\text{cm}^2$ mit einem GDC-Gehalt von 90 %wt bei 818°C erreicht. Nach Senkung der Sintertemperatur auf 1000°C in reduzierender Atmosphäre wurde ein Minimalwert von $4,29 \Omega\text{cm}^2$ mit einem GDC-Gehalt von 70 %wt bei $817,3^\circ\text{C}$ erreicht. Mit dem Ziel, die elektrochemische Aktivität weiter zu verbessern wurde dann eine aufwendigere Probenpräparation im Forschungszentrum Jülich durchgeführt sowie eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der hergestellten Schichten vorgenommen. Durch die Veränderung der Präparationsroute konnte eine homogene Mikrostruktur erreicht werden, allerdings konnte dadurch die elektrochemische Aktivität nicht erhöht werden. Der niedrigste Polarisationswiderstand konnte hier mit der Probe mit einem GDC-Gehalt von 50 %wt erreicht werden und ergab sich zu $10,36 \Omega\text{cm}^2$ bei einer Messtemperatur von 760°C .

Abstract (EN)

The aim of this diploma thesis is the electrochemical characterization of all-oxide composite anodes on the basis of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCrM) and $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (GDC) by means of electrochemical impedance spectroscopy. In the first part of the thesis, porous anode layers with different ratios of self-synthesized LSCrM powder and GDC powder from Treibacher were fabricated. The deposited layers were sintered in different atmospheres and at different temperatures. Subsequently, impedance measurements were carried out and the polarization resistance of the porous anodes was determined. In the first series of measurements the samples were sintered in oxidizing atmosphere and contacted with platinum. Based on these first results an optimization of the measurement conditions was done. The samples, which were sintered in reducing atmosphere at 1100 °C, showed a polarization resistance of 16.07 Ωcm^2 with a GDC content of 90 %wt at 818 °C. After reduction of the sintering temperature to 1000 °C a minimum polarization resistance of 4.29 Ωcm^2 could be reached with a GDC content of 70 %wt at 817.9 °C. With the aim of further improvement of electrochemical activity, a more extensive sample preparation was done at Forschungszentrum Jülich, which was accompanied by an investigation of the fabricated layers via Scanning Electron Microscopy. By altering the preparation method, a homogeneous microstructure could be reached. However, the microstructural optimization did not lead to an improvement of the electrochemical activity and a minimum polarization resistance of 10.36 Ωcm^2 with a GDC content of 50 %wt at 760 °C could be obtained.

1. Einleitung und Grundlagen

Brennstoffzellen stellen eine effiziente Methode dar, elektrische Energie auf elektrochemischem Wege aus einem geeigneten Brennstoff zu gewinnen. Anders als bei der Energieumwandlung mittels Carnot'scher Wärmekraftmaschine wird hier die im Brennstoff enthaltene chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dadurch können viel höhere Wirkungsgrade erreicht werden, was die Brennstoffzelle zu einer attraktiven Möglichkeit der Energiegewinnung macht [1]. Ursprünglich wurde die Brennstoffzelle für den Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas konzipiert, die aktuelle Entwicklung zielt allerdings auf die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Energieträger ab, das heißt die Zellen sollen optimalerweise mit mehreren verschiedenen Brennstoffen betrieben werden können und zusätzlich unempfindlich gegen Verunreinigungen in den Kraftstoffen sein. Bei der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) wird als Elektrolyt ein festes oxidisches ionenleitendes Material verwendet, auf das dann beidseitig die beiden Elektroden – Anode und Kathode – aufgebracht werden. Eine spezielle Ausführung dieses Brennstoffzellentyps stellt die metallgestützte Zelle (MSC – Metal Supported Cell) dar, in der ein metallisches Substrat die mechanische Stabilität der Zelle gewährleistet. Ein Vorteil der metallgestützten Zelle ist die erhöhte Festigkeit des Metallsubstrats im Vergleich zu keramischen Substraten in anderen Ausführungen, wie zum Beispiel der anodengestützten Zelle (ASC – Anode Supported Cell) [2,3]. Ein Nachteil der MSC besteht allerdings darin, dass Metallatome aus dem Substrat in die Anode diffundieren können und dadurch unerwünschte Materialveränderungen hervorrufen können, die unter anderem zu einer verschlechterten elektrochemischen Aktivität führen können. Daher müssen in diesen Zellen Diffusionsbarrieren zwischen Metallsubstrat und Elektrode eingebaut werden [4]. Die MSC setzt zudem eine Sinterung des Anodenmaterials in Wasserstoff voraus, was die Anforderungen an die eingesetzten Anodenmaterialien erhöht beziehungsweise verändert. In dieser Arbeit werden alternative Anodenmaterialien auf Oxidbasis für die metallgestützte Festoxidbrennstoffzelle untersucht. Diese sollen die eben genannten Kriterien der Brennstoffflexibilität und hohen Toleranz gegenüber Verunreinigungen sowie der Oxidationsstabilität erfüllen. Die Motivation für die Entwicklung volloxidischer Anodenmaterialien liegt darin begründet, dass die zur Zeit in der

MSC verwendeten Nickel-YSZ-Anoden einige Probleme – wie beispielsweise Nickel-Kornwachstum unter reduzierenden Sinterbedingungen, Oxidationsanfälligkeit des Nickel sowie die Gefahr der Verkokung - aufweisen, die mit oxidischen Materialien verhindert beziehungsweise minimiert werden können.

1.1 Motivation und Ziel der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit werden poröse volloxidische Kompositanoden aus $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCrM) und Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) für die Anwendung in metallgestützten Festoxidbrennstoffzellen untersucht. Die Motivation für die Entwicklung volloxidischer Anoden liegt darin begründet, dass die zur Zeit eingesetzten Nickel-YSZ-Anoden einige Nachteile mit sich bringen, die sich mit volloxidischen Anoden verhindern beziehungsweise minimieren ließen. Dazu gehören unter anderem die Kohlenstoffabscheidung bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brenngas, das stärkere Nickel-Kornwachstum bei reduzierenden Sinterbedingungen sowie die Oxidationsempfindlichkeit. Viele der genannten Nachteile resultieren aus der Verwendung von Nickel, weshalb eine nickelfreie Anode erstrebenswert ist. Allerdings wirkt Nickel als Katalysator für die Wasserstoffoxidation, wodurch es bei der Entwicklung einer nickelfreien Anode nötig ist, ein anderes katalytisch aktives Material einzubringen. Diese Aufgabe soll in den hier untersuchten Kompositanoden von GDC übernommen werden. Dieses Material hat außerdem den Vorteil, dass ein großer Teil der Oberfläche elektrochemisch aktiv ist im Gegenteil zu dem Material Nickel-YSZ, in dem die elektrochemische Reaktion nur an der Dreiphasengrenze zwischen Nickel, YSZ und Gasphase abläuft. Durch die Verwendung von LSCrM ist ein weiterer Gewinn an elektrochemisch aktiver Fläche zu erzielen. Dieser eben geschilderte Sachverhalt ist in Abbildung 1 graphisch dargestellt.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen möglichst geringen Polarisationswiderstand einer nickelfreien, volloxidischen Kompositanode bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität zu erreichen. Die Herstellung der porösen Kompositanoden erfolgte aus Pasten, welche mit verschiedenen Gewichtsanteilen an LSCrM und GDC hergestellt wurden. Darüberhinaus wurden

unterschiedliche Verarbeitungsmethoden dieser Pasten angewendet, um den Einfluss der Mikrostruktur, des GDC-Gehalts und der Sinter Temperatur auf die elektrochemische Aktivität untersuchen zu können. Die Untersuchung umfasst dabei sowohl eine elektrochemische Charakterisierung durch Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als auch eine Strukturuntersuchung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM).

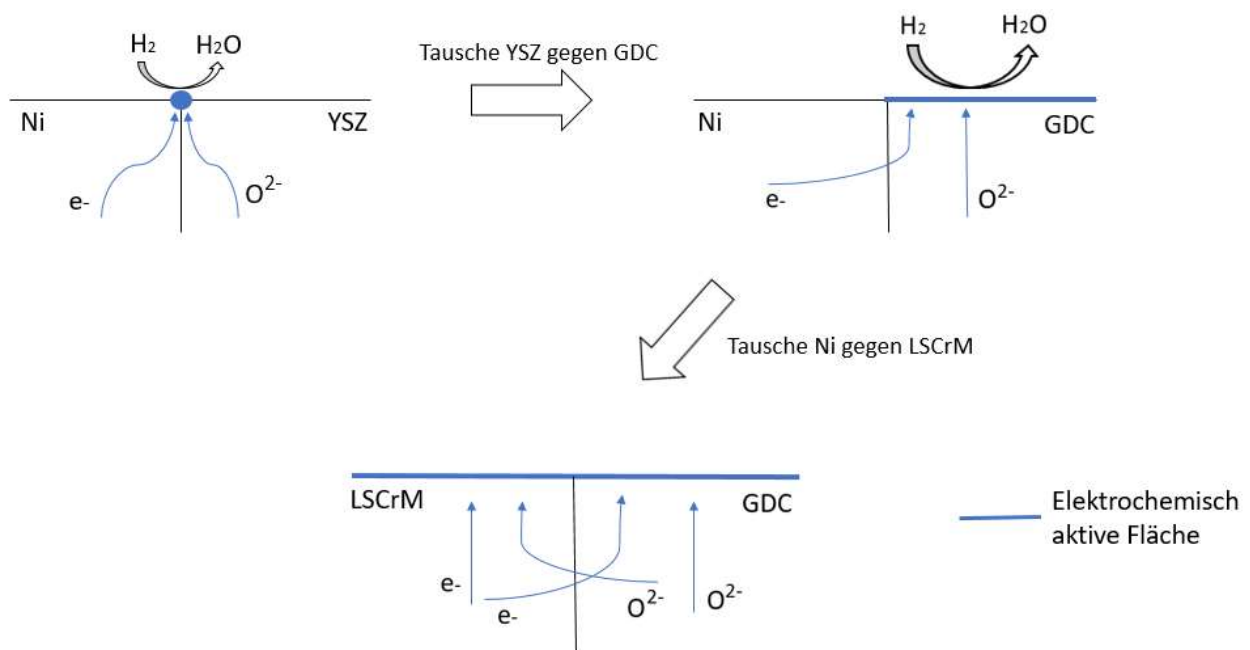
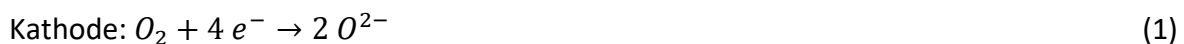


Abbildung 1: Schematische Darstellung der elektrochemisch aktiven Elektrodenfläche für verschiedene Materialkombinationen. Während bei Ni-YSZ nur die Dreiphasengrenze aktiv ist, ist bei Ni-GDC die gesamte GDC-Oberfläche aktiv. Wird dann weiters Nickel gegen LSCrM getauscht, so ist die gesamte Elektrodenoberfläche aktiv, wobei die LSCrM-Oberfläche etwas weniger aktiv ist als GDC.

1.2 Aufbau und Funktionsweise der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle gehört zur Gruppe der elektrochemischen Energiewandler, da sie die im Brennstoff enthaltene chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. Die Zelle besteht allgemein aus einem Elektrolyten, der sich in der Mitte des Aufbaus befindet und zwei daran angrenzenden Elektroden – der Anode und der Kathode (siehe Abbildung 2). Der Elektrolyt dient dabei als Medium für den Transport von Sauerstoffionen, die auf der Kathodenseite durch Reduktion von Luftsauerstoff generiert werden. Aufgrund eines Unterschiedes im elektrochemischen Potenzial der Sauerstoffspezies zwischen den beiden Elektroden kommt es bei Stromfluss zu einem Transport der Sauerstoffionen von der Kathodenseite zur Anodenseite, wo sie mit dem Brennstoff reagieren und Elektronen freisetzen, die dann über einen äußeren Verbraucher zur Kathode fließen. Der erforderliche Stromfluss kommt dabei erst durch die Verbindung der Elektroden über den äußeren Verbraucher zustande.

Die an den Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen sind in den Reaktionsgleichungen (1) bis (3) gegeben. Die erste Gleichung beschreibt die Reaktion an der Kathode, an der Sauerstoff aus der Luft zu Sauerstoffionen reduziert wird. Die zweite Gleichung beschreibt die Reaktion an der Anode, an der die Sauerstoffionen mit Wasserstoff unter Elektronenabgabe zu Wasser reagieren. Die an der Anode freiwerdenden Elektronen fließen dann über einen Verbraucher zur Kathode, wodurch der Stromkreis geschlossen wird. Gleichung (3) zeigt die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle. Es handelt sich dabei also um eine Knallgasreaktion, die durch die Aufteilung in eine kathodische und eine anodische Teilreaktion kontrolliert abläuft.



Bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brenngas sind die chemischen Reaktionen etwas komplizierter, wobei auch hier durch die Reaktionen an der Anode die Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff reagieren, wie zum Beispiel durch die Dampfreformierung von Methan:

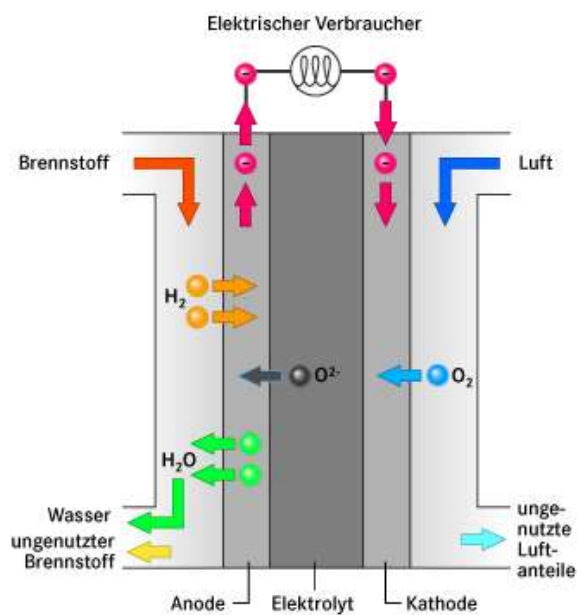


Abbildung 2: Aufbau einer Brennstoffzelle [B1]. An der Kathodenseite wird der Luftsauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert, die dann durch den Elektrolyten zur Anodenseite transportiert werden, wo sie mit dem Brennstoff reagieren. Dabei werden Elektronen freigesetzt, die dann über einen elektrischen Verbraucher zur Kathode fließen.

1.3 Typen von Brennstoffzellen

Im nun folgenden Kapitel soll kurz auf einige verschiedene Typen von Brennstoffzellen eingegangen werden und am Ende die Festoxidbrennstoffzelle näher erläutert werden und ihre Vorteile gegenüber den anderen Brennstoffzellentypen hervorgehoben werden. Zusätzlich soll kurz darauf eingegangen werden, wie mehrere Einzelzellen in Zellstapeln (sog. Stacks) verbunden werden können, um technisch relevante Spannungen und Leistungen zu erzielen.

1.3.1 Alkalische Brennstoffzelle

Die alkalische Brennstoffzelle (AFC – Alkaline Fuel Cell) gehört zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen und arbeitet bei Betriebstemperaturen zwischen 60 °C und 90 °C. Als Elektrolyt wird wässrige Kalilauge mit einer Konzentration von 30 – 45 Gewichtsprozent verwendet. Der Nachteil dieses Zelltyps besteht darin, dass die verwendeten Brenngase immer frei von CO₂ sein müssen, da KOH mit CO₂ zu unlöslichen Karbonaten reagiert. Diese Zelle muss also mit reinem Sauerstoff und reinem Wasserstoff betrieben werden. Die Anoden werden aus Raney-Nickel für die Wasserstoffoxidation und die Kathoden aus Raney-Silber für die Sauerstoffreduktion gefertigt. Nachteil der alkalischen Brennstoffzelle ist die Tatsache, dass nur sehr reine Gase verwendet werden können und auch der Betrieb mit Kohlenwasserstoffen nicht möglich ist, da die Gasreinigung zu aufwendig wäre. Die AFC fand und findet aufgrund ihrer hohen Zuverlässigkeit aber in der Raumfahrt und beim Militär Anwendung [5].

1.3.2 Polymer-Elektrolyt -Brennstoffzelle

Die Polymer-Elektrolyt– Brennstoffzelle (PEFC – Polymer Electrolyte Fuel Cell), die meist auch PEM (Polymer-Elektrolyt-Membran oder Proton Exchange Membrane) Brennstoffzelle genannt wird verdankt ihren Namen der Verwendung einer dünnen Polymermembran als Elektrolyt [6]. In die Struktur des Polymers sind Sulfonsäuregruppen eingebunden, die für den

Transport von Protonen durch die Membran nötig sind. An der Anode werden durch die Reaktion



Wasserstoffionen gebildet, die dann durch die Membran zur Kathode transportiert werden, an der sie dann durch die Reaktion



zu Wasser reagieren. Die Gesamtreaktion lautet daher:



Auch die PEFC zählt zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen, da sie bei Betriebstemperaturen zwischen 50 °C und 80 °C arbeitet. Aufgrund der niedrigen Temperaturen und des sauren Charakters des verwendeten Elektrolyten muss als Katalysator Platin eingesetzt werden, um eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei den geringen Temperaturen zu erreichen. Eine Einschränkung der PEFC liegt wie auch bei der AFC bei der Verwendung der Brenngase. Diese müssen frei von Kohlenmonoxid sein, da dieses sehr stark an den Edelmetallkatalysator adsorbiert und ihn damit vergiftet. Allerdings kann kathodenseitig in der PEFC auch Luft verwendet werden. Als Brenngas kommt allerdings nur reiner Wasserstoff in Frage [5].

Eine Weiterentwicklung der PEFC stellt die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) dar. Diese wird an der Anodenseite mit flüssigem Methanol oder Methanoldampf und Luft betrieben. Die Betriebstemperatur liegt unter 100 °C und daher zählt auch dieser Zelltyp zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen [6].

1.3.3 Phosphorsaure Brennstoffzelle

Die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell) gehört im Gegensatz zu den beiden bisher genannten Zelltypen zu den Mitteltemperaturbrennstoffzellen da sie bei einer Betriebstemperatur von 200 °C bis 250 °C arbeitet. [3] Als Elektrolyt wird konzentrierte, fast wasserfreie Phosphorsäure verwendet. Im Gegensatz zur AFC wird hier der Elektrolyt nicht durch die Zelle gepumpt sondern liegt in einem porösen Kunststoffvlies aufgesaugt vor. Die Elektroden werden aus porösem Graphit gefertigt, in welchen Edelmetallpartikel als Katalysator eingebracht werden. Als Katalysatoren kommen Platin, Platinlegierungen und Gold zum Einsatz. In der PAFC kann das Brenngas auch CO₂ enthalten, da dieses nicht mit der Säure reagiert. Aufgrund dieser CO₂-Toleranz eignet sich die PAFC auch zum Betrieb mit Kohlenwasserstoffen, da das bei der Reformierung gebildete Kohlendioxid nicht vom Brenngas abgetrennt werden muss. Allerdings ist auch bei diesem Zelltyp keine hohe CO-Toleranz gegeben, da dieses wiederum den Edelmetallkatalysator vergiftet. Die an den Elektroden ablaufenden elektrochemischen Reaktionen sind analog zur PEFC.

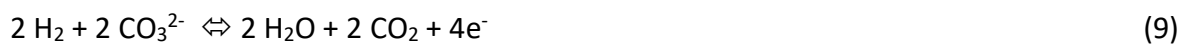
1.3.4 Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle

Die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell) zählt mit Betriebstemperaturen um 650 °C bereits zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen. [4] Die Zelle verdankt ihren Namen der Verwendung von Alkalimetallcarbonaten wie Lithiumcarbonat Li₂CO₃ oder Kaliumcarbonat K₂CO₃ als Elektrolyt. Bei der hohen Betriebstemperatur liegen die Salze flüssig vor und dienen als ionischer Leiter für Karbonationen. In diesem Zelltyp ist kein Platinkatalysator notwendig, daher wird als Elektrodenmaterial Nickel oder Nickeloxid verwendet, da diese Materialien bei Temperaturen um 600 °C ausreichende katalytische Aktivität gewährleisten. Die MCFC ist daher unempfindlich gegenüber Kohlenmonoxid. Aus den Brenngasen müssen daher nur Schwefelverbindungen und Halogene entfernt werden. Da Kohlendioxid in die Zellreaktionen miteingebunden ist, ist die MCFC hervorragend für die Verwendung kohlenstoffhaltiger

Brenngase geeignet. An der Kathode werden der Zelle Luft und Kohlendioxid zugeführt, die nach Gleichung



zu Karbonationen umgesetzt werden und anschließend durch den Elektrolyten zur Anode transportiert werden, wo sie nach folgender Reaktionsgleichung mit dem Brenngas reagieren:



Anfallendes Kohlenmonoxid wird nach



zu Kohlendioxid umgesetzt.

Die Gesamtreaktionen in der MCFC lauten daher



Das CO₂-hältige Anodenabgas wird dann erneut der Kathode zugeführt, wodurch der CO₂-Kreislauf geschlossen wird.

Aufgrund der langen Aufheizzeit eignet sich die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle eher für stationäre Anwendungen.

1.3.5 Festoxidbrennstoffzelle

Im Fall der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) wird als Elektrolyt eine Oxidkeramik verwendet, welche im Gegensatz zu allen anderen bisher erwähnten Elektrolyten als Feststoff vorliegt. Typische Materialien für diesen Einsatzzweck sind ZrO_2 - oder CeO_2 -basierte Keramiken, zum Beispiel Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (kurz: YSZ). Durch die Dotierung des Zirkoniumoxids mit Yttriumoxid werden Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter erzeugt, welche die Beweglichkeit von O^{2-} -Ionen ermöglichen und dadurch zu einer Sauerstoffionenleitfähigkeit führen. Diese zeigt ihren Maximalwert bei einer Konzentration von ca. 8 mol-% Yttrium [11,12]. Außerdem wird durch die Zugabe von Yttriumoxid die kubische Phase des Zirkoniumoxids bis zum Schmelzpunkt stabilisiert, der bei etwa 2680 °C liegt. Der Elektrolyt muss außerdem eine sehr geringe oder im Idealfall keine elektronische Leitfähigkeit besitzen, da es sonst zu einem Leistungsverlust beziehungsweise zu einem Kurzschluss innerhalb der Zelle kommt, was im Falle von dotiertem ZrO_2 sehr gut gegeben ist. Zusätzlich muss der Elektrolyt gasdicht sein, um eine Vermischung der Brenngase zu verhindern. Da YSZ erst bei hohen Temperaturen eine ausreichende ionische Leitfähigkeit aufweist, müssen Festoxidbrennstoffzellen bei höheren Temperaturen betrieben werden als andere Zelltypen. Typische Betriebstemperaturen liegen im Bereich zwischen 700 °C und 1000 °C, wodurch die SOFC wie auch die MCFC den Hochtemperaturbrennstoffzellen zugeordnet wird. Diese Tatsache stellt sehr hohe Anforderungen an die Elektrodenmaterialien sowie an die zur Serienschaltung benötigten Interkonnektoren, da diese in dem genannten Temperaturbereich stabil sein müssen.

Die Kathode ist für die Reduktion des Sauerstoffs aus der Luft verantwortlich. Das verwendete Material sollte eine hohe elektronische Leitfähigkeit in oxidierender Atmosphäre besitzen, die sich in der Größenordnung von etwa 100 S cm^{-1} bewegen sollte [18], damit das Material seine Aufgabe als Stromsammler erfüllen kann. Zusätzliche ionische Leitfähigkeit ist von Vorteil, um die Reaktion von O_2 an der Kathodenoberfläche zu ermöglichen und um einen guten Transport der gebildeten Sauerstoffionen zum Elektrolyten gewährleisten zu können [19]. Außerdem muss Kompatibilität des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit dem Elektrolyten und den Interkonnektormaterialien gegeben sein, um thermischen Spannungen an den

Grenzflächen entgegenzuwirken. Zusätzlich muss eine ausreichend hohe Porosität gegeben sein, damit der Gaszutritt an den Reaktionsort gegeben ist [18]. Weitere Anforderungen sind außerdem chemische und mechanische Stabilität bei den Produktions – und Betriebsbedingungen sowie hohe katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktionsreaktion. Außerdem sollte das Kathodenmaterial möglichst günstig sein, um eine wirtschaftliche Produktion der Brennstoffzelle erreichen zu können, wodurch Edelmetalle als mögliche Materialien ausscheiden. Des Weiteren muss eine optimierte und langzeitstabile Mikrostruktur vorliegen, das heißt es darf während der Verarbeitung und auch während des Betriebs nicht zu einer Vergrößerung der Teilchen beziehungsweise allgemein zu einer starken Veränderung der Mikrostruktur kommen.

Am weitesten verbreitet im Einsatz als Kathodenmaterialien für SOFC sind Perowskitstrukturen. Oxide vom Perowskit-Typ besitzen die allgemeine Formel ABO_3 . A und B stellen dabei Kationen dar. Kationen am A-Platz wie zum Beispiel La, Sr oder Ca sind zwölfmal mit Sauerstoffatomen koordiniert während Kationen am B-Platz wie zum Beispiel Ti, Cr, Mn oder Fe nur sechsfach koordiniert sind (siehe Abbildung 3).

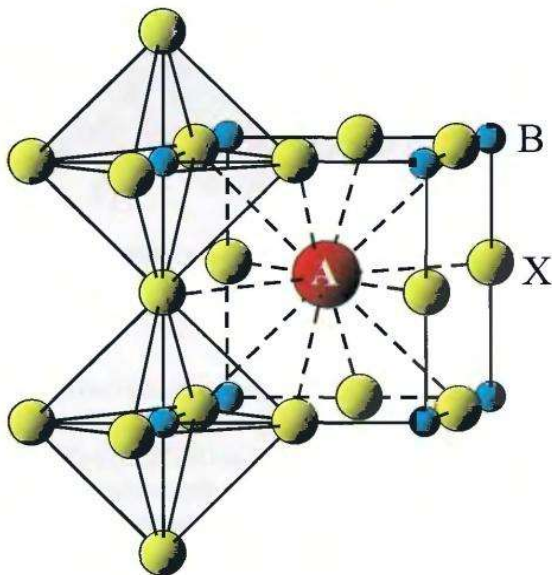


Abbildung 3: Ideale Perowskit-Struktur. Kationen am A-Platz sind 12-fach koordiniert, Kationen am B-Platz sind 6-fach koordiniert [B2].

Die ideale Perowskitstruktur ist kubisch. Abhängig von den Ionenradien der substituierten Atome am A - und B - Platz kann es zu einer Verzerrung der kubischen Struktur kommen, was zum Beispiel zu tetragonalen oder orthorhombischen Strukturen führen kann. Durch Substitution der dreiwertigen Kationen am A-Platz durch zweiwertige Ionen und die Substitution am B-Platz kann die elektronische und ionische Leitfähigkeit des Materials deutlich erhöht werden [13-17].

Zurzeit werden Lanthanmanganat-basierte Kathoden mit der allgemeinen Summenformel $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ oder Kathoden basierend auf $\text{La}(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ eingesetzt. Als Substitutionsatom am A-Platz werden meist Sr oder Ca eingesetzt. Der Strontiumgehalt wird zwischen 15 % und 30 % variiert, um die elektronische Leitfähigkeit und die thermomechanischen Eigenschaften gezielt an die jeweilige Anwendung anpassen zu können [18].

An der Anode wird das Brenngas oxidiert und Elektronen freigesetzt, die dann über den äußeren Stromkreis über einen Verbraucher fließen. An das Material aus dem die Anode gefertigt wird, werden durch die Betriebsbedingungen ebenfalls hohe Anforderungen gestellt, die da wären [20]:

- i. Hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit
- ii. Hohe katalytische Aktivität für die elektrochemischen Teilreaktionen an der Anode
- iii. Optimierte, langzeitstabile Mikrostruktur
- iv. Chemische Stabilität in reduzierenden Atmosphären bei bis zu 1000 °C
- v. Volumskonstanz und Strukturstabilität bei mehrfachen Redoxzyklen
- vi. Chemische und thermomechanische Kompatibilität mit dem Elektrolyten
- vii. Stabilität gegenüber Kohlenwasserstoffen und Verunreinigungen im Brenngas (Schwefelverbindungen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, ...)

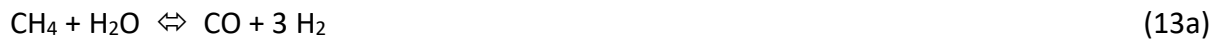
Außerdem sind eine hohe katalytische Aktivität für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen wünschenswert, da so auf einen externen Reformier verzichtet werden kann. Des Weiteren sollte bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brenngas keine Kohlenstoffabscheidung im Material stattfinden.

Zur Zeit werden in kommerziellen Produkten Kompositmaterialien aus Nickel und YSZ als Anodenmaterial verwendet. Das liegt daran, dass Nickel eine hervorragende katalytische Aktivität für die Wasserstoffoxidation aufweist und ein guter elektronischer Leiter ist. In diesem Typ Anode findet die elektrochemische Reaktion zum überwiegenden Teil an der Dreiphasengrenze von Gasphase, ionischem Leiter (in diesem Fall YSZ) und elektronischem Leiter (Ni) statt. Der Polarisationswiderstand der Anode wird also durch die Länge dieser Dreiphasengrenze bestimmt. Obwohl Ni-YSZ eine hervorragende Anode für die Anwendung in SOFCs darstellt, bringt sie doch einige Probleme mit sich, die dazu geführt haben, dass die Entwicklung alternativer Anodenmaterialien in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen getreten ist. Einerseits ist Nickel nicht oxidationsstabil, das heißt es kommt zu irreversiblen Volumsänderungen unter Redoxzyklen. Diese Tatsache macht es nötig, beim Aufheizen und Abkühlen der Zelle eine N₂-Versorgung bereitzustellen, um die Oxidation von Nickel zu unterbinden. Daher ist die Entwicklung oxidationsstabiler Anodenmaterialien Gegenstand aktueller Forschung. Des Weiteren neigen die Nickelpartikel bei Temperaturen über 700 °C zur Vergrößerung [21] was zu einer Veränderung der Mikrostruktur und damit zu einer Verschlechterung der elektrochemischen Performance der Anode führt, da durch die Vergrößerung der Nickelpartikel die Länge der Dreiphasengrenze verringert wird.

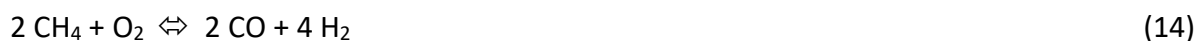
Bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Brenngas zeigen sich bei der Verwendung von Nickel noch einige weitere Probleme. Einerseits ist die Ni-YSZ- Anode empfindlich gegenüber Schwefelverbindungen [22], andererseits katalysiert Nickel die Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenwasserstoffen [23] durch den Cracking-Prozess:



Der abgeschiedene Kohlenstoff lagert sich dann in die Mikrostruktur der Anode ein und führt zu einer Verringerung der elektrochemischen Aktivität. Dieser Prozess wird auch Verkokung genannt. Um das zu verhindern muss dem Brenngas eine relativ hohe Menge Wasserdampf oder Kohlendioxid zugeführt werden, um die Kohlenstoffabscheidung durch sogenannte interne Reformierung zu minimieren:



Die Kohlenstoffabscheidung könnte auch durch direkte elektrochemische Oxidation des Brenngases verhindert werden. Diese Reaktion läuft allerdings aus kinetischen Gründen meist nicht ab:



Die vollständige Oxidation des Brenngases (14) wäre zwar wünschenswert, ist aber in der Realität nur sehr schwierig zu erreichen. Eine weitere Anforderung an alternative Anodenmaterialien besteht daher in hoher katalytischer Aktivität für die interne Reformierung und Oxidation von Methan.

Bisher wurden schon sehr viele Materialien mit verschiedensten Strukturen wie Perowskite, Fluorite, Pyrochlorstrukturen und Wolframbronzen als potenzielle Anodenmaterialien untersucht. Bei der Untersuchung von Oxiden mit Pyrochlorstruktur wurde festgestellt, dass diese nur bei bestimmten Sauerstoffpartialdrücken stabil sind [24,25]. Bei der näheren Untersuchung der Wolframbronze – Oxide stellte sich heraus, dass diese zwar redoxstabil sind und eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzen, aber eine schlechte elektrochemische Performance wegen geringer ionischer Leitfähigkeit zeigten. [26,27]. Ebenfalls eingehender Untersuchung wurden Kuper-Ceroxid-Cermets (Cermet – Ceramic and Metal) unterzogen. Diese zeigten gute elektrochemische Aktivität, sind allerdings beim Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen auf Temperaturen unter 700 °C limitiert, da bei höheren Temperaturen eine Agglomeration der Kupferpartikel stattfindet [28].

Da einzelne Brennstoffzellen nur geringe Leistungsdichten von typischerweise unter 1 Wcm^{-2} und Arbeitsspannungen von unter 1 V besitzen, werden für technisch relevante Anwendungen mehrere Zellen seriell verschaltet, um eine akzeptable Spannung für elektrische Verbraucher zu erhalten. Die Einzelzellen werden dabei über sogenannte Interkonnektoren miteinander verbunden, die sowohl gasdicht als auch elektronisch leitfähig sein müssen. Es gibt im Wesentlichen zwei Bauformen, die bei der Herstellung von Stacks zum Einsatz kommen, nämlich das tubulare und das planare Design (siehe Abbildung 6). Beim planaren als auch beim tubularen Aufbau der Zellstapel wird eine weitere Unterscheidung getroffen, je nachdem, welcher Zellbestandteil die stützende Wirkung der Zelle übernimmt. Man unterscheidet in anodengestützte Zellen (ASC – Anode Supported Cell), elektrolytgestützte Zellen (ESC – Electrolyte Supported Cell), kathodengestützte Zellen (CSC – Cathode Supported Cell) und metallgestützte Zellen (MSC – Metal Supported Cell), bei welchen ein Metallsubstrat die stützende Wirkung übernimmt (siehe Abbildung 7). Bei Verwendung eines Metallsubstrats müssen im Allgemeinen noch Diffusionsbarrieren in das System eingebracht werden, um unerwünschte Diffusion von Metallatomen in die angrenzenden Schichten zu verhindern.

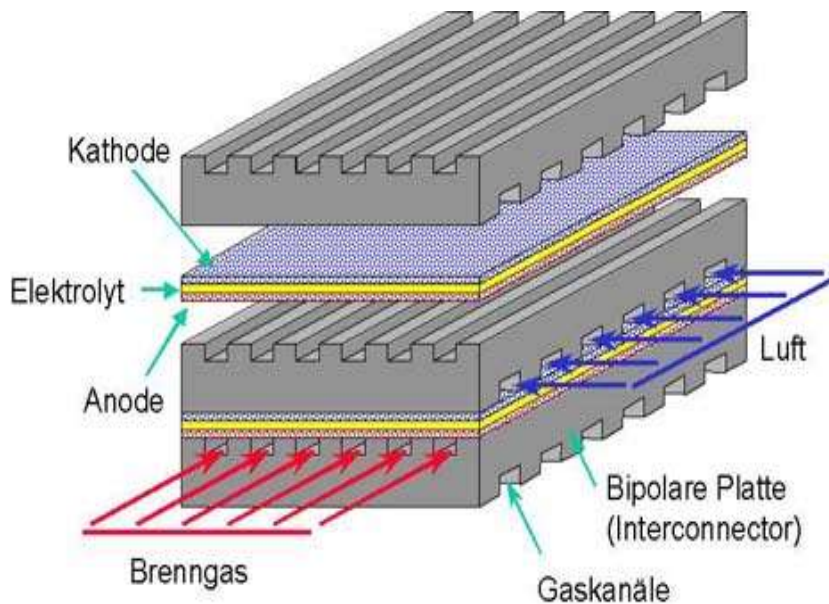


Abbildung 4: : Aufbau eines planaren SOFC-Stacks. Die Einzelzellen werden über sogenannte Interkonnektoren miteinander verbunden [B3].

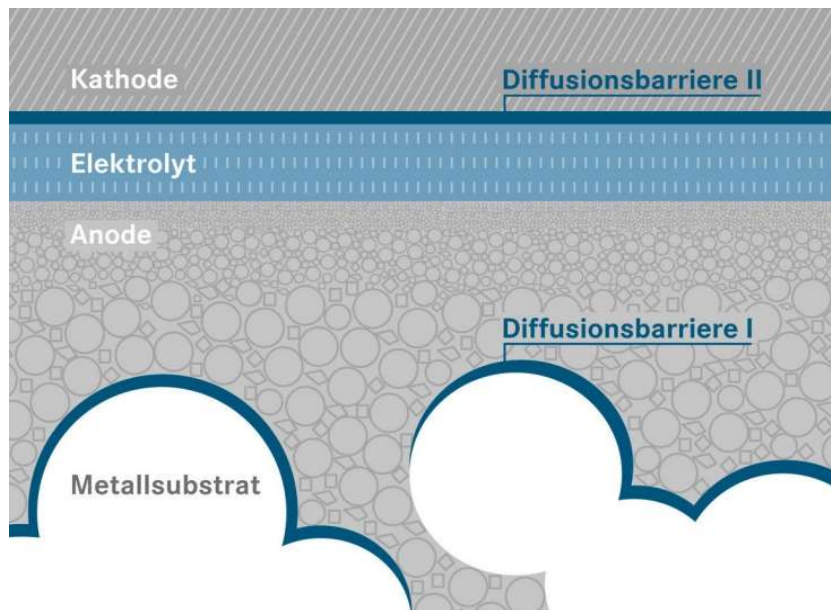


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer metallgestützten Zelle (MSC). [B4]

1.4 SOFC – Anoden auf Basis von LaCrO_3

In diesem Kapitel soll der aktuelle Stand der Forschung im Bezug auf das Material LSCrM und ebenso auf die Untersuchung der Kompositanode aus LSCrM und GDC vorgestellt werden. Es wurden Materialdaten des Perowskits sowie dessen Eigenschaften als potenzielles Anodenmaterial recherchiert. Außerdem wurden verschiedenste Versuche beleuchtet, LSCrM und GDC zu einer Kompositanode zu verarbeiten und welche Ergebnisse damit bisher erzielt werden konnten. Ebenso wurde eine Recherche über bisher bekannte Mikrostrukturen der Kompositanoden durchgeführt.

1.4.1 Kompositanoden auf Basis von LSCrM und GDC

Der erste Schritt zur Herstellung von Kompositanoden auf Basis von LSCrM wurde von Irvine und Tao [28] gemacht, die eine Schicht GDC zwischen dem Anodenmaterial $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$ und dem Elektrolyten einbrachten und dadurch eine Verbesserung des Polarisationswiderstandes erreichen konnten. In weiteren Arbeiten wurde dann versucht, LSCrM mit unterschiedlichen anderen Materialien auf mehrere Arten zu kombinieren und damit Kompositmaterialien zu erhalten, die einen niedrigeren Polarisationswiderstand aufweisen als reines LSCrM. Ruiz-Morales und Canales-Vazquez haben zum Beispiel Kompositmaterialien aus LSCrM und einer Mischung aus YSZ und GDC20 hergestellt [29] und für symmetrische Zellen verwendet. Dabei wurde das Verhältnis von YSZ zu GDC variiert und die besten Ergebnisse für eine Zusammensetzung von YSZ : GDC = 50:50. Mit dieser Kompositanode konnte ein Polarisationswiderstand von $0,8 \Omega\text{cm}^2$ bei einer Temperatur von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ in feuchtem 5 % H_2 erreicht werden.

Liu et al. [30] haben eine Composite-Anode aus LSCrM, GDC und Nickel getestet, wobei hier als Elektrolyt $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC10) verwendet wurde und LSCrM mit einer Stöchiometrie von $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$. Nickel wurde als NiO in das Material eingebracht und dann in situ zu metallischem Nickel reduziert. Der Anteil an Nickel in der Anode wurde mit 4 %wt sehr gering gehalten, um eine Verkokung zu verhindern. Mit dieser Zusammensetzung konnte ein Polarisationswiderstand von $2,1 \Omega\text{cm}^2$ bei einer Temperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Chen und Liu [31] haben eine Composite-Anode aus $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ und GDC hergestellt und dabei die Gewichtsanteile der jeweiligen Komponenten variiert. Diese Arbeit ist also sehr ähnlich zu der hier vorliegenden. Das LSCrM-Pulver wurde auf eine ähnliche Weise wie in dieser Arbeit hergestellt, mit dem Unterschied, dass bei der Pecchini-Synthese des Perowskits zusätzlich zur Zitronensäure auch EDTA als Komplexbildner verwendet wurde. Es wurde ebenfalls ein dunkles Gel erhalten, das dann bei 130°C einige Stunden erhitzt wurde und anschließend bei einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ fünf Stunden calciniert wurde. Zur Herstellung der Composite-Anode wurden dann LSCrM- und GDC-Pulver gemischt und mit Polyethylenglykol versetzt, um eine Paste zu erhalten. Diese wurde dann über das

Siebdruckverfahren auf 8YSZ-Plättchen gedruckt und bei 1000 °C für zwei Stunden in Luft gesintert. Als Kontaktierung für die Impedanzmessung wurde Platinpaste auf die Anode und als Referenzelektrode aufgetragen und erneut bei 1000 °C für eine Stunde in Luft gesintert. In dieser Untersuchung wurde ein minimaler Polarisationswiderstand von 0,5 Ωcm^2 bei 850 °C Messtemperatur in feuchtem CH_4 und einer Zusammensetzung von LSCrM:GDC = 1:2 (w/w) gemessen. Die erhaltenen Impedanzspektren zeigten jeweils zwei Halbkreise (siehe Abbildung 4) und wurden in der gleichen Weise wie in der hier vorliegenden Arbeit gefittet.

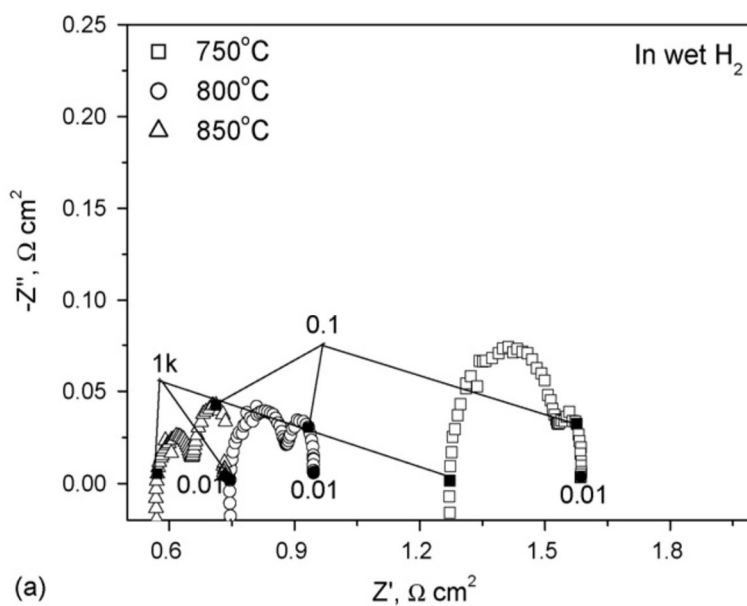


Abbildung 6: Impedanzspektrum der LSCM/GDC-Anode in feuchtem H_2 bei drei verschiedenen Temperaturen [31]

1.4.2 Eigenschaften von Perowskiten auf LaCrO_3 -Basis

LaCrO_3 -basierte Perowskitmaterialien wurden zuerst als Interkonnektormaterialien untersucht [32]. Aufgrund ihrer hohen Stabilität bei hohen Temperaturen unter reduzierenden sowie oxidierenden Bedingungen [33] und ihrer hohen katalytischen Aktivität für die Methanreformierung bei hohen Temperaturen [34] kommen sie aber auch als potenzielle Anodenmaterialien in Frage. Bei der elektrochemischen Charakterisierung dieser

Materialien stellte sich allerdings heraus, dass die Polarisationswiderstände zu hoch für eine sinnvolle Anwendung als Anodenmaterialien in SOFC sind, wie in den folgenden Ausführungen deutlich wird. Daher wurden im weiteren Verlauf Materialien untersucht, die auf dem B-Platz des Perowskitgitters substituiert sind. Es wurde zum Beispiel mit 3 mol% Vanadium auf dem Chromplatz substituiert, was eine Senkung des Polarisationswiderstands auf etwa $10 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ bei $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ in H_2 mit 3 % H_2O zur Folge hatte [35-37]. Allerdings ist dieser Wert deutlich zu hoch für den Einsatz in einer Festoxidbrennstoffzelle. Ebenso wurde versucht, andere Übergangsmetalle wie Fe, Co, Cu, Ni oder Mn auf den B-Platz des Materials $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ einzubringen. Diese Maßnahme konnte die katalytische Aktivität des Materials für die Methanreformierung signifikant steigern [34]. Unter den genannten Übergangsmetallen war Nickel dasjenige, das die höchste katalytische Aktivität erreichen konnte, eingesetzt mit einem Dotiergehalt von 10 mol% [38]. Allerdings wurde in weiterführenden Untersuchungen dieser Zusammensetzung festgestellt, dass unter Betriebsbedingungen eine Ausscheidung von Nickelpartikeln aus dem Material stattfindet [39], was natürlich zu einer Veränderung der Mikrostruktur und der Eigenschaften mit zunehmender Betriebszeit der Zelle führt und somit einen unerwünschten Effekt darstellt. Der gleiche Effekt tritt bei Dotierung mit Co oder Cu auf. Auch hier kommt es zu einer Ausscheidung der Reinmetalle in 5 % H_2 bei $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ [39]. Das liegt daran, dass die entsprechenden Oxide unter den vorherrschenden Bedingungen nicht stabil sind und daher zu den Metallen reduziert werden. Mit Mn als Dotierung am B-Platz tritt dieses Verhalten unter SOFC-Betriebsbedingungen nicht auf [40].

Die Substitution mit Mangan oder anderen Übergangsmetallen am B-Platz führt zusätzlich zu der gewünschten erhöhten katalytischen Aktivität für die Methanreformierung sowie zu einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen. Das liegt darin begründet, dass Mangan im Gegensatz zu Chrom(III) auch eine geringere Koordinationszahl als sechs in der Perowskitstruktur akzeptiert [40] und daher bei höheren Temperaturen unter reduzierenden Bedingungen durch Sauerstoffverlust Sauerstoffleerstellen im Material generiert werden, die für die Oxidionenleitfähigkeit verantwortlich sind. Dass ohne Verwendung von Mn unter reduzierenden Bedingungen keine Sauerstoffleerstellen generiert werden, wurde mittels Thermogravimetrie gezeigt [41]. Dabei wurde der Masseverlust des Materials beim Aufheizen unter reduzierenden Bedingungen gemessen, um festzustellen ob

es zu einem Verlust von Sauerstoff kommt. Substitution des Lanthan durch zweiwertige Metallionen wie Sr^{2+} , Ca^{2+} oder Mg^{2+} - was einer Akzeptordotierung entspricht - kann die elektronische Leitfähigkeit des Perowskits um bis zu zwei Größenordnungen steigern [42]. Für die Materialien mit den verschiedenen Dotierungen haben sich in der Literatur bestimmte Namen durchgesetzt, die hier kurz überblicksmäßig aufgeführt werden sollen:

- LSM - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
- LCM – $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$
- LSCr - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$
- LCC - $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$
- LSCrM - $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$

Das letztgenannte Material wurde in dieser Diplomarbeit als eines der Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Kompositanoden verwendet.

In einer vorangehenden Arbeit von Maximilian Morgenbesser [43] wurde festgestellt, dass LSCrM mit einer Zusammensetzung von $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ die höchste elektronische Leitfähigkeit und höchste elektrochemische Aktivität besitzt. Daher wurde diese Stöchiometrie in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Das Material LSCrM wurde zum ersten Mal von Tao und J.T.S Irvine beschrieben [28]. In diesen Arbeiten wurden verschiedene Stöchiometrien hergestellt und sowohl strukturell als auch elektrochemisch charakterisiert. Die kristallographische Struktur von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt und ergab eine rhomboedrische Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$). Der thermische Ausdehnungskoeffizient (TEC – Thermal Expansion Coefficient) von LSCrM mit der Stöchiometrie $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ wurde im Temperaturbereich zwischen $64\text{ }^\circ\text{C}$ und $956\text{ }^\circ\text{C}$ zu $9,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bestimmt. Es kann aber vermutet werden, dass sich dieser Wert durch unterschiedliche Dotiergehalte in einem begrenzten Ausmaß modifizieren lässt. Dieser Wert liegt dem TEC von 8YSZ mit einem Wert von $10,3 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ sehr nahe. Daher ist eine Kombination der Materialien aus Sicht der thermomechanischen Eigenschaften sinnvoll.

Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ beträgt $38,6\text{ S cm}^{-1}$ in Luft und $1,5\text{ S cm}^{-1}$ in 5 % H_2 bei einer Messtemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie für die

elektronische Leitfähigkeit in 5 % H₂ wurde zu $0,56 \pm 0,01$ eV im Temperaturbereich zwischen 320°C und 900°C bestimmt. Die elektronische Leitfähigkeit von LSCrM ist außerdem stark vom vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck abhängig. Das liegt daran, dass LSCrM ein elektronischer p-Leiter ist. Die Dotierung mit Sr²⁺ auf dem A-Platz führt zu einem Übergang von Cr³⁺/Mn³⁺ zu Cr³⁺/Mn⁴⁺ aufgrund der nötigen Ladungskompensation. Bei geringen Sauerstoffpartialdrücken wird die Ladungskompensation durch die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen erreicht.

Der Polarisationswiderstand einer porösen LSCrM-Anode wurde zu $0,9 \Omega\text{cm}^2$ in 5 % H₂/Ar beziehungsweise zu $0,47 \Omega\text{cm}^2$ in feuchtem H₂ bestimmt, wobei die Temperatur jeweils 925 °C betrug. Diese Werte wurden mit einer Referenzelektrode aus Platin und einer Kontaktierung der LSCrM-Anode mittels eines Goldnetzes und Goldpaste erhalten. Die Impedanzspektren zeigten zwei Halbkreise, von denen der niederfrequente Bereich mit einer Peakfrequenz von etwa 1 Hz einer Gasdiffusionslimitierung zugeordnet wurde. Abbildung 5 zeigt ein von Tao und Irvine [28] gemessenes Spektrum an LSCrM. Im rechten Bild ist eine Verbesserung des Polarisationswiderstandes durch Einbringen einer dünnen Schicht GDC zwischen den Elektrolyten und die Anode zu sehen.

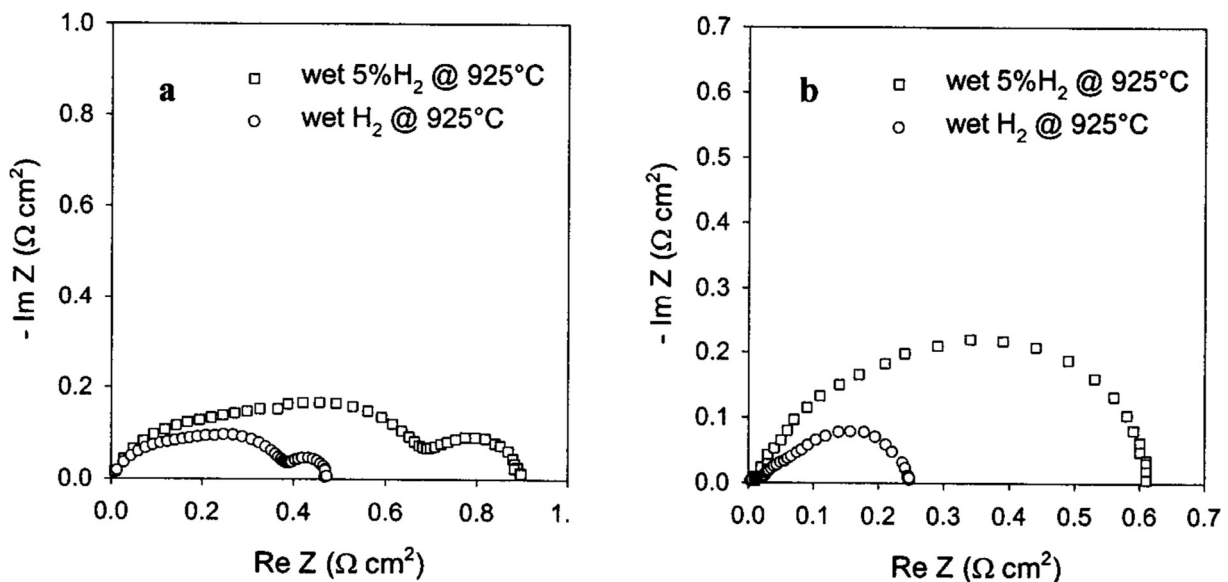


Abbildung 7: Impedanzspektren von La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} [28]. Im linken Bild wurde an reinen LSCrM-Anoden gemessen, im rechten Bild wurde eine Schicht GDC zwischen den Elektrolyten und die Anode eingebracht.

1.4.3 Optimierung der Mikrostruktur von LSCrM - GDC – Anoden

Für die elektrochemische Performance eines Anodenmaterials ist die Mikrostruktur von entscheidender Bedeutung. Um eine hohe katalytische Aktivität erreichen zu können, muss die Oberfläche maximiert werden, da diese die für die elektrochemische Reaktion aktive Fläche ist. Außerdem müssen der elektronische sowie der ionische Leiter ein durchgehendes Netzwerk bilden, um einen guten An – und Abtransport der O^{2-} -Ionen und der Elektronen zu ermöglichen. Anhand dieser Betrachtungen sollte die optimale Mikrostruktur aus möglichst kleinen Partikeln der beiden oxidischen Phasen bestehen, die möglichst ein durchgehendes Netzwerk bilden sollten. In der Literatur sind zahlreiche Mikrostrukturen hergestellt und untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen nun in diesem Kapitel näher beleuchtet werden.

Chen und Liu [44] haben eine mit GDC imprägnierte LSCrM- Anode hergestellt, die einen Polarisationswiderstand von $0,12 \Omega\text{cm}^2$ in feuchtem Wasserstoff (97 % H_2) beziehungsweise $0,44 \Omega\text{cm}^2$ in feuchtem Methan (97 % CH_4) bei einer Messtemperatur von 800°C erreichen konnte und damit im Bereich der Ni/YSZ-Anode liegt. Für die Herstellung dieser Anode wurde zuerst ein zuvor synthetisiertes $La_{0.25}Sr_{0.75}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ – Pulver mit Polyethylenglykol 400 und 5 % Kohlenstoff als Porenbildner zu einer Paste vermischt, per Siebdruck auf einen YSZ-Elektrolyten aufgedruckt und anschließend bei einer Temperatur von 1200°C für zwei Stunden in Luft gesintert. Für die Imprägnierung wurde eine Lösung aus $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ hergestellt. Diese wurde dann auf die LSCrM-Anode getropft und anschließend noch einmal bei 850°C für eine Stunde in Luft gesintert, um aus dem Nitrat die $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ – Phase zu erhalten. Die relative Menge an GDC20 betrug $4,0 \text{ mg/cm}^2$. Die Kontaktierung für die Impedanzmessung wurde durch ein Platinnetz gewährleistet. Diese Anode liefert zwar mit Ni/YSZ vergleichbare Polarisationswiderstände, allerdings wurde auch hier wie in vielen anderen Studien in Luft und nicht – wie für die MSC nötig - in reduzierender Atmosphäre gesintert. In diesem Bereich wäre also eine weitere Untersuchung nötig.

Kim und Shin [45] haben ebenfalls eine Kompositanode aus GDC und LSCrM hergestellt, allerdings mit einer Methode, in der beide Pulver zusammen hergestellt und nicht erst nachträglich vermischt werden. So sollte eine sehr feine und homogene Partikelverteilung und

-größe erreicht werden. Für die Herstellung dieses Composite-Pulvers wurde der Glycin-Nitrat-Prozess angewendet [46]. Dazu wird GDC-Pulver in destilliertem Wasser mit einem Dispergierer dispergiert und dazu die Nitrate von Lanthan, Strontium, Chrom und Mangan mit Glycin hinzugefügt. Die so erhaltene Mischung wird dann verbrannt und bei 1200 °C für zwei Stunden in Luft calciniert. In dieser Studie wurde eine ganze Zelle elektrochemisch charakterisiert, wobei als Kathode LSCF-GDC verwendet wurde. Zusätzlich dazu wurde auch eine Zelle mit Ni-YSZ-Anode hergestellt und unter den gleichen Bedingungen als Referenz gemessen. Die bei 800 °C gemessenen Polarisationswiderstände ergaben sich zu 0,95 Ωcm^2 bei Verwendung der LSCrM-GDC-Anode beziehungsweise zu 0,81 Ωcm^2 bei Verwendung der Ni-YSZ-Anode. Es wurden ebenfalls rasterelektronische Untersuchungen an der LSCrM-GDC-Anode vorgenommen, die eine sehr homogene und gut verbundene Struktur von LSCrM und GDC zeigen. Der hier beschrittene Weg der Anodenherstellung scheint also eine günstige Mikrostruktur zu liefern. Leider wird in diesem Paper nicht näher auf die Pastenherstellung eingegangen.

Aus diesem kurzen Abriss über den bisherigen Stand der Forschung wird deutlich, dass Ergebnisse mit Materialien, die unter reduzierenden Bedingungen gesintert werden, eher rar sind. Genau diese wären aber für die praktische in der MSC Anwendung interessant. Daher wurden in der vorliegenden Diplomarbeit Kompositanoden untersucht, die in reduzierender Atmosphäre gesintert werden.

1.5 Elektrochemische Grundlagen

Im nun folgenden Kapitel werden kurz die elektrochemischen Grundlagen, die im Bezug auf die Brennstoffzelle relevant sind, erläutert. Außerdem soll eine kurze Einführung in die Theorie und Messmethodik der Impedanzspektroskopie erfolgen. Die für dieses Kapitel als Hilfestellung verwendeten Quellen sind unter [47] bis [50] angegeben.

1.5.1 Zellspannung

Die Zellspannung einer Brennstoffzelle ist von vielen Faktoren abhängig, zu denen unter anderem die Gaszusammensetzungen an den Elektroden, der Druck und die Temperatur gehören. Es wird prinzipiell in die theoretische Zellspannung U_{th} (oft auch als Gleichgewichtszellspannung bezeichnet) und die Arbeitsspannung U unterschieden. Die theoretische Zellspannung ergibt sich aus der Differenz der beiden Halbzellenpotenziale und den Kontaktspannungen und gibt die maximal nutzbare elektrische Arbeit an, die aus den ablaufenden elektrochemischen Reaktionen theoretisch erhalten werden kann. Die Arbeitsspannung ist schließlich jene Spannung, die im Betrieb unter Stromfluss vorliegt. Diese ist wiederum geringer als die theoretische Zellspannung, da hier noch ein Spannungsabfall aufgrund der Reaktionskinetik auftritt. Diese Tatsache kann in einer Gleichung, wie sie in (15) gegeben ist, wiedergegeben werden. Dabei bezeichnet R_I den Innenwiderstand, der sämtliche Verlustprozesse, die in einer mit dem Strom I durchflossenen Zelle auftreten und zu einem Spannungsabfall führen, zusammenfasst.

$$U = U_{th} - R_I \cdot I \quad (15)$$

Die theoretische Zellspannung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und den Partialdrücken der beteiligten Gase kann über das elektrochemische Potenzial hergeleitet werden. Das elektrochemische Potenzial einer Spezies in einer Phase ist die Summe aus dem chemischen Potenzial μ und der elektrischen Energie $nF\phi$. Darin ist ϕ das elektrische Potenzial

dieser Phase, n die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faradaykonstante. Das elektrochemische Potenzial im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich also zu

$$\bar{\mu} = \mu + nF\varphi \quad (16)$$

Das chemische Potenzial hängt von der Konzentration der betrachteten Spezies wie folgt ab:

$$\mu = \mu_0 + RT \cdot \ln(x) \quad (17)$$

wobei x eine normalisierte Konzentration $\left(\frac{c}{c_0}\right)$, Aktivität $\left(\frac{a}{a_0}\right)$, oder Partialdruck $\left(\frac{p}{p_0}\right)$ sein kann, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur ist.

Für die Potenzialdifferenz an einer Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche gilt daher

$$\Delta\varphi = -\frac{\Delta\mu}{nF} = -\frac{\Delta\mu_0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{x_1}{x_2} \quad (18)$$

Mit $-\frac{\Delta\mu_0}{nF} = \Delta\varphi_0$ erhält man die Nernst-Gleichung für die Galvanipotenzialdifferenz an dieser Grenzfläche:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{x_1}{x_2} \quad (19)$$

Für die Aufstellung der Nernst'schen Gleichung der gesamten Zellreaktion werden die Reaktionsgleichungen (20) und (21) betrachtet.

Anodische Teilreaktion:



Kathodische Teilreaktion:



Die Nernst'sche Gleichung für eine Brennstoffzelle, in der diese Reaktionen an den Elektroden ablaufen, ergibt sich zu:

$$U_{th} = U_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left[\frac{(a_{O_2})^{\frac{1}{2}} \cdot (a_{H_2})^1}{(a_{O^{2-}}) \cdot (a_{H^+})} \right] \quad (22)$$

Wobei a_x die Aktivitäten der jeweiligen Spezies angibt. Anstelle dieser Aktivitäten werden bei gasförmigen Reaktanden oft Partialdrücke verwendet.

Aufgrund der Definition des chemischen Potentials als $\mu = \frac{dG}{dN}$ ergibt sich der Zusammenhang zwischen theoretischer Zellspannung U_{th} und freier Reaktionsenthalpie der Zellreaktion wie folgt:

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (23)$$

wobei ΔG die freie Reaktionsenthalpie und N die Anzahl der Teilchen im System ist.

In dieser Gleichung ist bereits eine Temperaturabhängigkeit der theoretischen Zellspannung über den Zusammenhang

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

enthalten, wobei ΔH die Reaktionsenthalpie, T die Temperatur und ΔS die Entropie sind.

Die theoretische Zellspannung gibt also die maximal nutzbare elektrische Arbeit der Zelle an. Diese kann über die Sauerstoffpartialdrücke an den Elektroden und die Temperatur oder über die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden.

Wie schon am Beginn dieses Kapitels erwähnt, ist die tatsächliche Arbeitsspannung immer geringer als die theoretische Zellspannung, da es unter Stromfluss zu einem Spannungsabfall am Innenwiderstand der Zelle kommt. Dieser Spannungsabfall wird in der Elektrochemie allgemein als Überspannung bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit werden diejenigen Überspannungen untersucht, die mit der Reaktionskinetik auf der Anodenseite verbunden sind. Durch die Hemmung der Reaktionskinetik durch verschiedenste Mechanismen wie den

Durchtritt geladener Spezies durch die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, den Ladungstransport der Elektronen oder Ionen, Diffusionsvorgänge oder gekoppelte Reaktionsschritte der ablaufenden chemischen Reaktion wie Adsorption oder Desorption von Reaktionsprodukten oder Reaktanden kommt es zu einem Polarisationswiderstand an der Anode, der mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie bestimmt werden kann. Dabei ist anzumerken, dass stets ein minimaler Polarisationswiderstand anzustreben ist, da dadurch eine höhere Leistung der Zelle erreicht werden kann.

Die Gleichung

$$U = U_{th} - \eta_{ges} \quad (25)$$

gibt den Zusammenhang zwischen der Arbeitsspannung unter Stromfluss und der theoretischen Zellspannung an, wobei η_{ges} die gesamte Überspannung der Zelle angibt, die sich wiederum aus mehreren Anteilen gemäß

$$\eta_{ges} = \eta_{\Omega} + \eta_A + \eta_K + \eta_D + \eta_{Diff} + \dots \quad (26)$$

zusammensetzt. Die einzelnen Teilbeiträge bezeichnen Überspannungen, die aus verschiedenen Mechanismen der kinetischen Hemmung der elektrochemischen Reaktion in der Zelle hervorgehen. η_{Ω} resultiert aus dem Ohm'schen Widerstand des Elektrolyten, der auf eine begrenzte Geschwindigkeit des Ladungstransports zurückzuführen ist. η_A und η_K bezeichnen Reaktionsüberspannungen der Anoden – beziehungsweise Kathodenseite, die durch kinetische Hemmungen gekoppelter Reaktionsschritte hervorgerufen werden. Zusätzlich dazu können Durchtrittsüberspannungen η_D auftreten, die durch einen gehemmten Durchtritt von Ladungsträgern durch die Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode auftreten. Außerdem können Diffusionsüberspannungen beobachtet werden η_{Diff} , wenn der Transport von Spezies, die an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen mit begrenzter Geschwindigkeit abläuft und somit zu einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Reaktion wird. In der metallgestützten Zelle ist diese Überspannung beispielsweise durch eine Hemmung der Gasdiffusion gegeben.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass all jene Prozesse, die eine kinetische Hemmung der Reaktionen an der Anode und Kathode verursachen zu einer Überspannung

führen können. Überspannungen, die durch Ohm'sche Widerstände verursacht werden weisen einen linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Strom in der Kennlinie auf, während Überspannungen von den Elektroden typischerweise nichtlineares Verhalten zeigen, wie in Abbildung 8, die eine typische Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle zeigt, zu sehen ist.

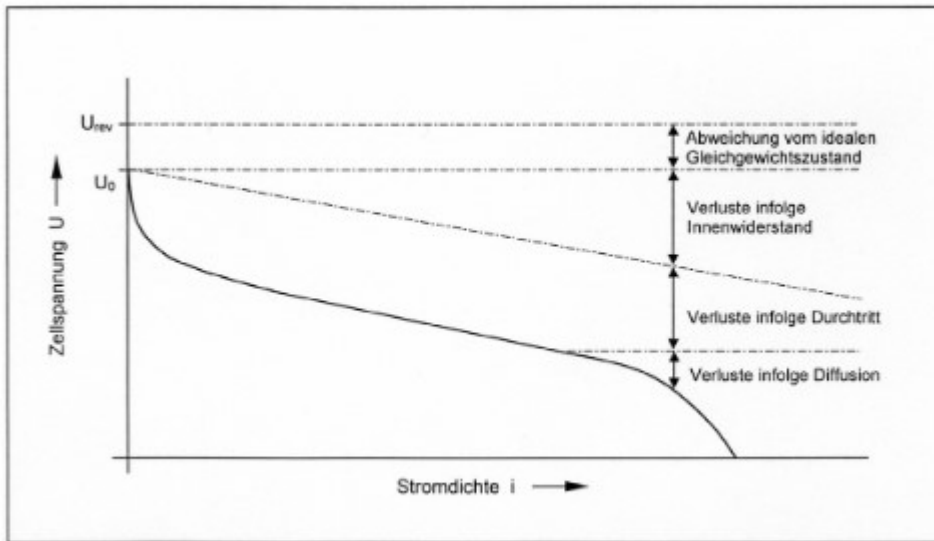


Abbildung 8: Schematische Kennlinie einer Brennstoffzelle mit Kennzeichnung der Verluste. U_{rev} kennzeichnet in dieser Abbildung die theoretische Zellspannung, U_0 die Leerlaufspannung [B5].

1.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine Messmethode, mit deren Hilfe Informationen über die Beiträge zum Innenwiderstand in Brennstoffzellen gewonnen werden können. In der Messung, welche in der vorliegenden Diplomarbeit als Vierpunktmessung durchgeführt wurde, wird ein sinusförmiger Wechselstrom durch die zu untersuchende Probe geschickt. Dieser führt zu einem Spannungsabfall und einer Phasenverschiebung durch die Prozesse, die während der elektrochemischen Reaktion an der Anode ablaufen. Die Reaktionen, deren Kinetik in dieser Arbeit untersucht wird, sind in Gleichung (27a) und (27b ;in Kröger-Vink-Notation) gegeben.



Der angelegte Wechselstrom ist durch

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (28)$$

gegeben, wobei I_0 die Amplitude, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit bedeuten.

Der Zusammenhang zwischen der Frequenz ν und Kreisfrequenz ist durch

$$\omega = 2\pi\nu \quad (29)$$

gegeben.

Die Anregung mit diesem sinusförmigen Wechselstrom führt im System zum Verlassen der Gleichgewichtslage und somit zu einem Spannungsabfall, der in Relation zum angelegten Strom phasenverschoben ist. Dieser Zusammenhang wird durch

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \chi) \quad (30)$$

beschrieben, wobei U_0 die Amplitude der Spannung und χ den Winkel der Phasenverschiebung beschreiben.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Zusammenhänge ist ein linearer Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und resultierendem Strom, was bei der Untersuchung von Elektrodenprozessen an SOFCs nur bei kleinen Anregungsamplituden von $< 25\text{mV}$ gegeben ist. Das ist nötig, da die Kennlinie der Brennstoffzelle nichtlineare Bereiche aufweist (siehe Abbildung 8). Die Messung muss allerdings im linearen Bereich vorgenommen werden. Größere Amplituden sind also in der EIS nicht zu verwenden.

Unter Verwendung des Ohm'schen Gesetzes kann die Impedanz (=Wechselstromwiderstand) durch

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \chi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \chi)} \quad (31)$$

berechnet werden.

Unter Zuhilfenahme der Zusammenhänge

$$e^{i\varphi} = \cos(\chi) + i \cdot \sin(\chi) \quad (32a)$$

$$\sin^2(\chi) + \cos^2(\chi) = 1 \quad (32b)$$

$$\tan(\varphi) = \frac{\sin(\chi)}{\cos(\chi)} \quad (32c)$$

kann die Impedanz als eine komplexe Funktion dargestellt werden und in einen Real – und Imaginärteil aufgespalten werden.

Bei komplexer Beschreibung der Wechselspannung und des Wechselstroms durch

$$U(t) = U_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (33a)$$

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t - \chi)} \quad (33b)$$

ergibt sich für die Impedanz der folgende Zusammenhang:

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\chi} = |Z| \cdot e^{i\chi} = Z' + i \cdot Z'' \quad (34)$$

wobei Z' den Realteil und Z'' den Imaginärteil der Impedanz beschreibt. Bei Anwendung von Gleichung (32a) können der Real – und Imaginärteil auch als

$$Z' = |Z| \cdot \cos(\chi) \quad (35a)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin(\chi) \quad (35b)$$

angeschrieben werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Impedanz nun nicht mehr zeitabhängig ist. Der Realteil wird auch als Resistanz und der Imaginärteil als Reaktanz bezeichnet. Bei der Messung werden dann verschiedene Frequenzen eingestellt und es werden für jede Frequenz U_0 und φ gemessen, woraus dann jeweils ein Wertepaar von Z' und Z'' berechnet werden kann, da der Anregungsstrom I_0 bekannt ist.

Für den Betrag der Impedanz $|Z|$ und den Phasenwinkel χ gelten die folgenden Zusammenhänge, die auch in der Gauss'schen Zahlenebene (siehe Abbildung 9) dargestellt werden können:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (36)$$

$$\chi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (37)$$

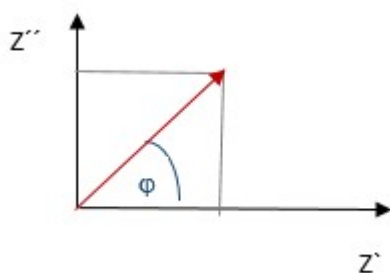


Abbildung 9: Darstellung der komplexen Impedanz in der Gauss'schen Zahlenebene. Der Betrag des roten Vektors beschreibt den Betrag der Impedanz.

Die aus der Impedanzmessung erhaltenen Werte können dann auf unterschiedliche Weise grafisch dargestellt werden. Zum Einen kann die Darstellung mittels Bode-Plot erfolgen, bei dem der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel gegen die Frequenz aufgetragen wird, und zum anderen kann die Darstellung im Nyquist-Plot erfolgen, bei dem der negative Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil aufgetragen wird. Letzteres Diagramm wird auch als Ortskurve bezeichnet. In dieser Diplomarbeit wird für die Darstellung der Impedanzspektren der Nyquist-Plot verwendet.

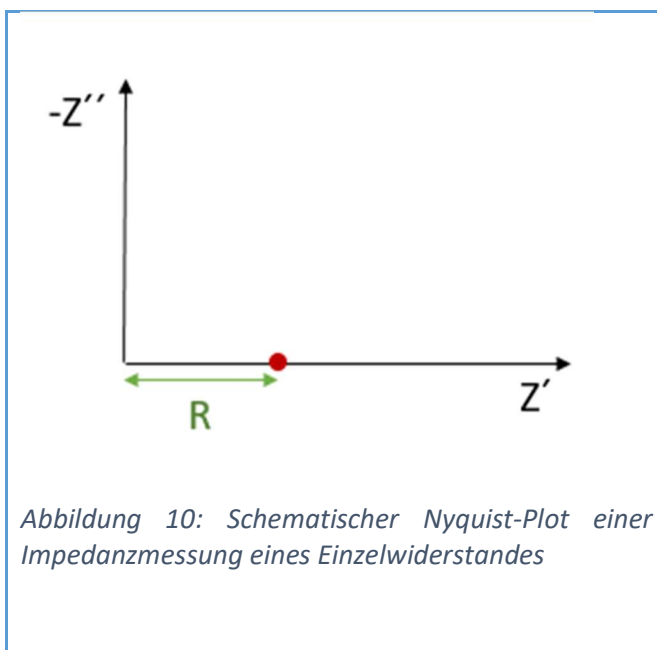
Im nun folgenden Teil werden die wichtigsten Schaltungselemente vorgestellt, die für die Auswertung der Spektren dieser Arbeit relevant sind. Es besteht daher kein Anspruch auf Vollständigkeit.

a) Widerstand

Liegt ein reiner Widerstand vor, so kommt es zu keiner Phasenverschiebung des Stroms gegenüber der Spannung. Der Phasenwinkel χ ist daher null. Die Impedanz ergibt sich daher aus dem Widerstand R zu

$$Z_R' = R \text{ und } Z_R'' = 0 \quad (38)$$

Im Nyquist-Plot (Abbildung 10) ist in diesem Fall nur ein einzelner Punkt bei dem Widerstandswert R und bei $Z''=0$ zu sehen.



b) Kapazitives Element / Kondensator

Bei einem rein kapazitiven Element ist der Realteil der Impedanz null und der Imaginärteil frequenzabhängig, wie nun kurz gezeigt werden soll. Es kommt zu einer Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung von -90° .

Unter der Annahme, dass

$$Q = C \cdot U \quad (39)$$

gilt, wobei Q die im Kondensator gespeicherte Ladung in Coulomb, C die Kapazität in Farad und U die Spannung in Volt angibt, kann die Impedanz des Elements folgendermaßen angeschrieben werden:

$$Z_C = \frac{U}{I} = \frac{Q}{C \cdot I} \quad (40)$$

wobei C die zeitunabhängige Kapazität des Kondensators bezeichnet.

Unter Zuhilfenahme von Gleichung (30a) und

$$Q(t) = Q_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (41)$$

kann für die Impedanz des Kondensators der Ausdruck

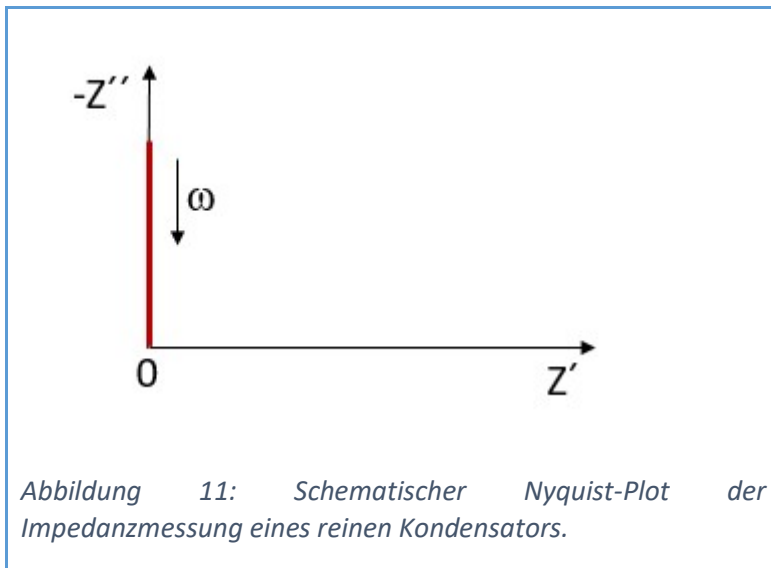
$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (42)$$

erhalten werden.

Daraus ergibt sich bei Aufspaltung in Real – und Imaginärteil:

$$Z_C' = 0 \text{ und } Z_C'' = -\frac{1}{\omega C} \quad (43)$$

Im Nyquist-Plot (Abbildung 11) ist in diesem Fall eine Gerade in Richtung der $-Z''$ -Achse zu sehen, die die Z' -Achse beim Wert 0 schneidet.



c) Element konstanter Phase (CPE – Constant Phase Element)

Die Impedanz dieses Elements wird allgemein durch die Gleichung

$$Z_{CPE} = \frac{A}{(i\omega)^\alpha} \quad (44)$$

beschrieben, wobei α zwischen 0 und 1 liegt und A eine frequenzunabhängige reelle Konstante ist. Für den Fall dass $A = 1/C$ und $\alpha = 1$ ist, liegt ein idealer Kondensator vor. Hingegen liegt ein reiner Ohm'scher Widerstand vor, wenn $A = R$ und $\alpha = 0$ ist.

Ein Element konstanter Phase kann verwendet werden, um nichtideales Verhalten zu beschreiben. Mit $1 > \alpha > 0$ kann damit auch jede Phasenverschiebung $-90^\circ < \varphi < 0^\circ$ dargestellt werden.

Es wird im Allgemeinen zwischen zwei prinzipiellen Eigenschaften eines Elektrodensystems unterschieden, die zu einer Systemantwort in der Impedanzspektroskopie führen. Das untersuchte Material besitzt eine Leitfähigkeit sowie dielektrische Eigenschaften. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einer langreichweitigen Bewegung der

Ladungsträger, die von der Leitfähigkeit σ des Systems bestimmt wird. Aus dem resistiven Anteil des Impedanzspektrums können also Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit des Materials gezogen werden. Sowohl die ionische als auch die elektronische Leitfähigkeit sind thermisch aktiviert, weshalb deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrheniusbeziehung beschrieben werden kann:

$$\sigma(T) \sim e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (45)$$

Zusätzlich kommt es bei Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer lokalen Verschiebung von Ladungsträgern, deren Ausmaß durch die Polarisierbarkeit P des Systems bestimmt wird, wobei ϵ_r die relative Permittivität und E das elektrische Feld bedeuten:

$$P(\omega) = \epsilon_r(\omega) \cdot E \quad (46)$$

Da sich das System also auch wie ein Dielektrikum verhält, kann dieser Prozess mittels des Modells eines Kondensators beschrieben werden.

Da in realen Materialien beide der eben beschriebenen Mikroprozesse auftreten, kommt es zu einer Überlagerung von resistiven und kapazitiven Elementen. Die dynamischen Prozesse geladener Teilchen in einem elektrischen Leiter können daher durch die Modellierung mittels Widerstand und Kapazität modelliert werden. Im folgenden Kapitel wird daher die Modellierung mit Ersatzschaltbildern, die mehrere resistive und kapazitive Elemente enthalten, vorgestellt.

1) Parallelschaltung

Im Fall der Parallelschaltung von Widerstand und Kapazität (siehe Abbildung 14a) kann die Impedanz unter Anwendung der Kirchhoff'schen Gesetze als

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C} \quad (45)$$

angeschrieben werden. Erweiterung dieses Bruchterms mit $1/R - i\omega C$ ergibt nach einigen wenigen Umformschritten

$$Z = \frac{\frac{1}{R}}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2} - i \cdot \frac{\omega C}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 C^2} \quad (46)$$

wobei der erste Term den Realteil und der zweite Term den Imaginärteil der Impedanz angibt. Aus dieser Gleichung können also Z' und Z'' als

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (47a)$$

und

$$Z'' = -\frac{R^2 \omega C}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (47b)$$

herausgelesen werden.

In Abbildung 12 ist der Zusammenhang zwischen Spannung und Strom in einem solchen Fall gezeigt.

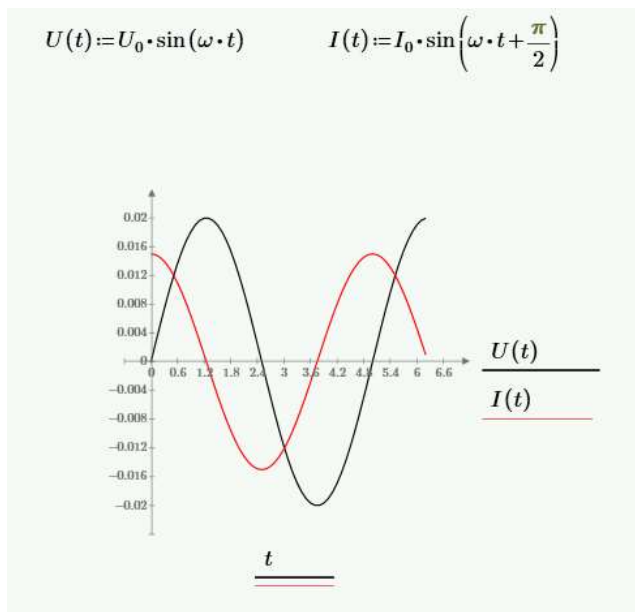


Abbildung 12: Zusammenhang zwischen angelegter Spannung U und Antwortstrom I für ein einfaches RC-Glied.

Es kann gezeigt werden, dass Z' und Z'' die Parameterdarstellung eines Kreises erfüllen, wobei sich der Radius zu $R/2$ ergibt. Bei Auftragung von Z' gegen $-Z''$ ergibt sich also ein Halbkreis, dessen Durchmesser genau R ist. Daher kann aus dem Nyquist-Plot in diesem Fall ganz leicht der Widerstand abgelesen werden. Abbildung 13 zeigt eine solche Ortskurve für eine Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität, wobei auch die charakteristische Frequenz ω^* eingezeichnet ist, die auch als Peakfrequenz bezeichnet wird. Aus dieser Frequenz, die aus der durch die Halbkreisform resultierenden Bedingung $Z' = Z''$ und Gleichungen 47a und 47b als

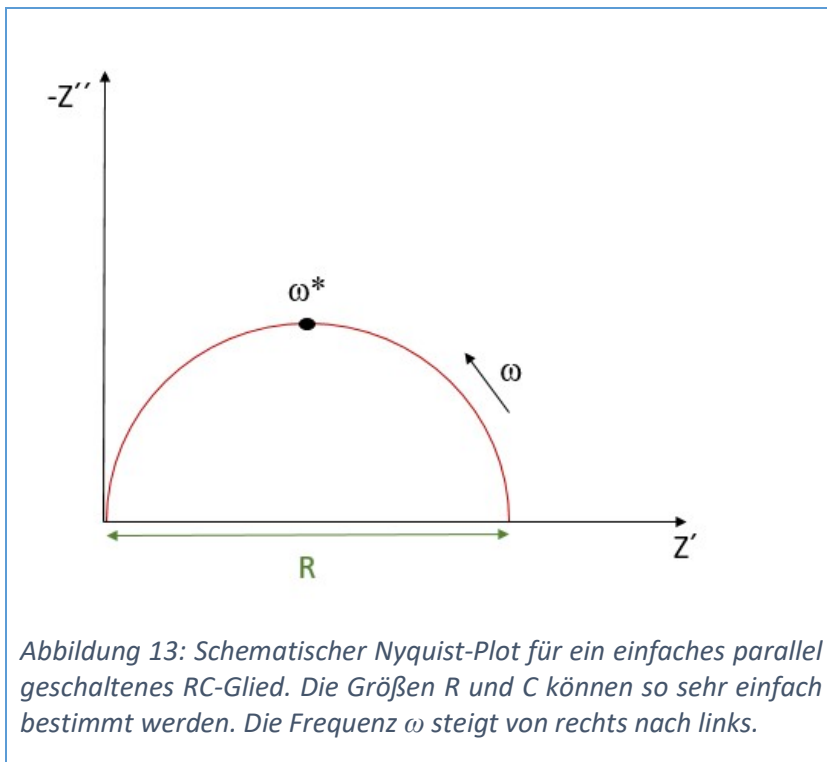
$$\omega^* = \frac{1}{RC} \tag{48}$$

erhalten wird.

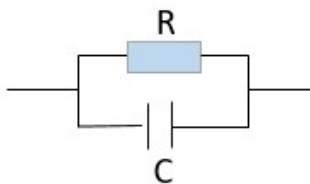
Geht ω gegen null, so wird als Grenzwert des Betrages der Impedanz der Widerstand R erhalten. Geht ω hingegen gegen unendlich, so nähert sich der Betrag der Impedanz null. Auch dieses Verhalten ist in Abbildung 13 zu erkennen.

Finden mehrere Prozesse im untersuchten Material statt, die sich jeweils durch ein parallel geschaltetes RC-Glied modellieren lassen, so tritt im Idealfall für jedes von ihnen ein einzelner

Halbkreis in der Ortskurve auf, der jeweils eine charakteristische Kreisfrequenz aufweist. Sind diese Frequenzen allerdings nicht unterschiedlich genug, so kommt es zu einer Überlagerung der Halbkreise. Dieser Sachverhalt ist in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt. Die Auswertung gestaltet sich in derartigen Fällen schwieriger.



(a)



(b)

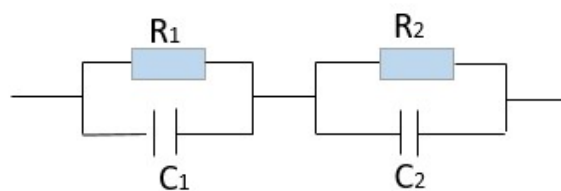


Abbildung 14: Ersatzschaltbilder für die Nyquist-Plots in Abbildung 13 sowie 15 und 16.

Das Ergebnis der Impedanzmessung des linken Modells ist in Abbildung 13 zu sehen, das Ergebnis des rechten Modells für unterschiedliche Parameter in den Abbildungen 15 und 16.

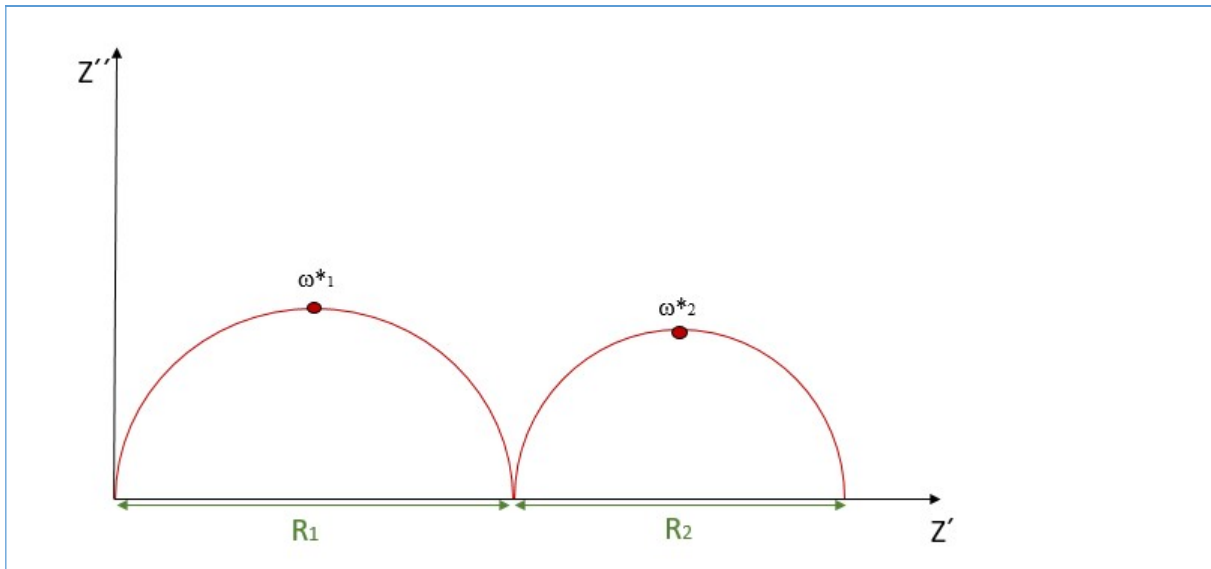


Abbildung 15: Schematische Ortskurve eines Modells mit 2 RC-Gliedern, die eine genügend unterschiedliche charakteristische Frequenz aufweisen. Hier können R_1, R_2, C_1 und C_2 leicht bestimmt werden.

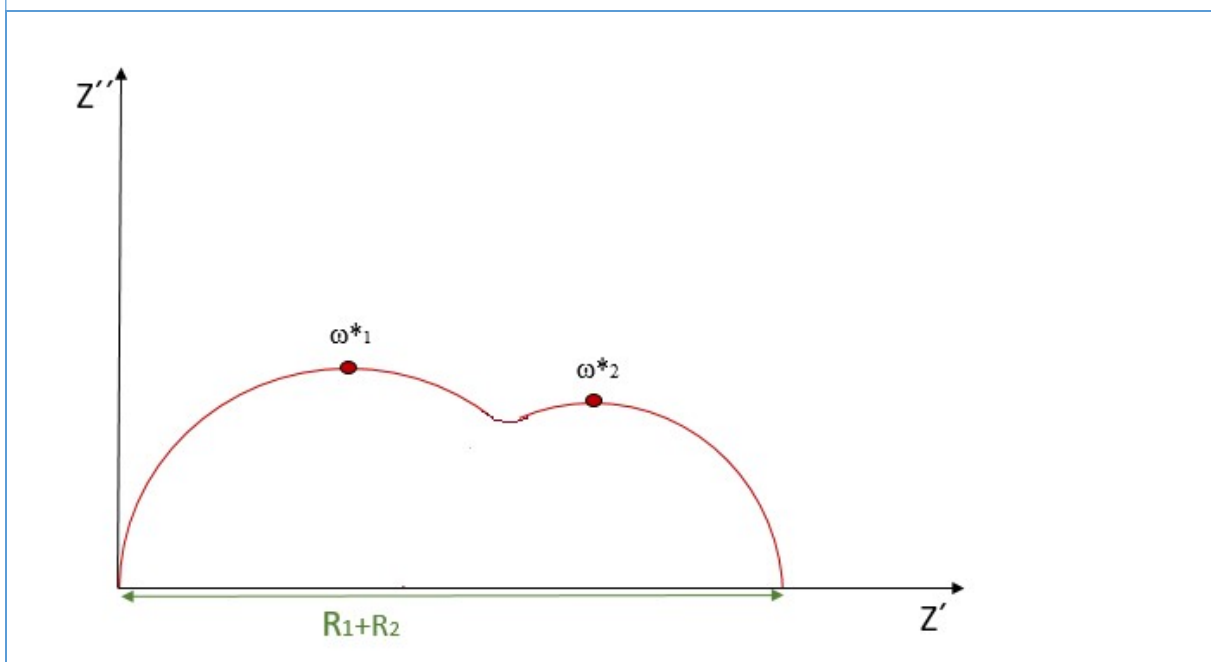


Abbildung 16: Schematische Ortskurve eines Modells mit 2 RC-Gliedern, die ähnliche charakteristische Frequenzen aufweisen. Hier können die Widerstände und Kapazitäten nicht so leicht bestimmt werden.

2) Serienschaltung

Im Fall einer Serienschaltung aus Widerstand und Kapazität ergibt sich die Impedanz zu

$$Z = Z_R + Z_C = R - \frac{i}{\omega C} \quad (49)$$

Der Real – und der Imaginärteil der Impedanz können daher als

$$Z' = R \quad (50a)$$

und

$$Z'' = \frac{-1}{\omega C} \quad (50b)$$

angeschrieben werden.

Das Schaltbild zu diesem Modell kann in folgender Weise aufgezeichnet werden:



Abbildung 17: Schaltbild einer Serienschaltung aus Widerstand und Kapazität

Eine diesem Ersatzschaltbild entsprechende Ortskurve ist in Abbildung 18 dargestellt. Es wird eine Gerade in Richtung der Z'' -Achse erhalten, die die Z' -Achse beim Wert von R schneidet.

3) Komplexere Ersatzschaltbilder

In dem in dieser Diplomarbeit untersuchten System aus einem Elektrolyten und beidseitig aufgedruckten Elektroden kommt es nun zu einer Überlagerung der eben vorgestellten Schaltungen. Der Elektrolyt wird mit einem Ohm'schen Widerstand modelliert, der den RC-

Gliedern, die aus Prozessen der Elektroden stammen vorgeschaltet ist. Bei einem solchen Modell ist ein Impedanzspektrum zu erwarten, das den Elektrolytwiderstand als Hochfrequenz-Achsenabschnitt zeigt, an den sich dann je nach Anzahl der RC-Glieder mehrere Halbkreise anschließen, die je nach Peakfrequenz mehr oder weniger gut getrennt sind. Ein entsprechendes Ersatzschaltbild ist in Abbildung 19 dargestellt. Abbildung 20 zeigt das zugehörige Impedanzspektrum eines solchen Systems mit zwei RC-Gliedern. Dieses Modell wird an dieser Stelle gewählt, da es den Messergebnissen und dem verwendeten Ersatzschaltbild am nächsten kommt und daher für diese Arbeit von Relevanz ist.

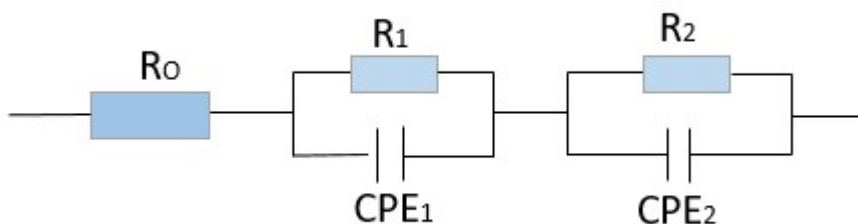
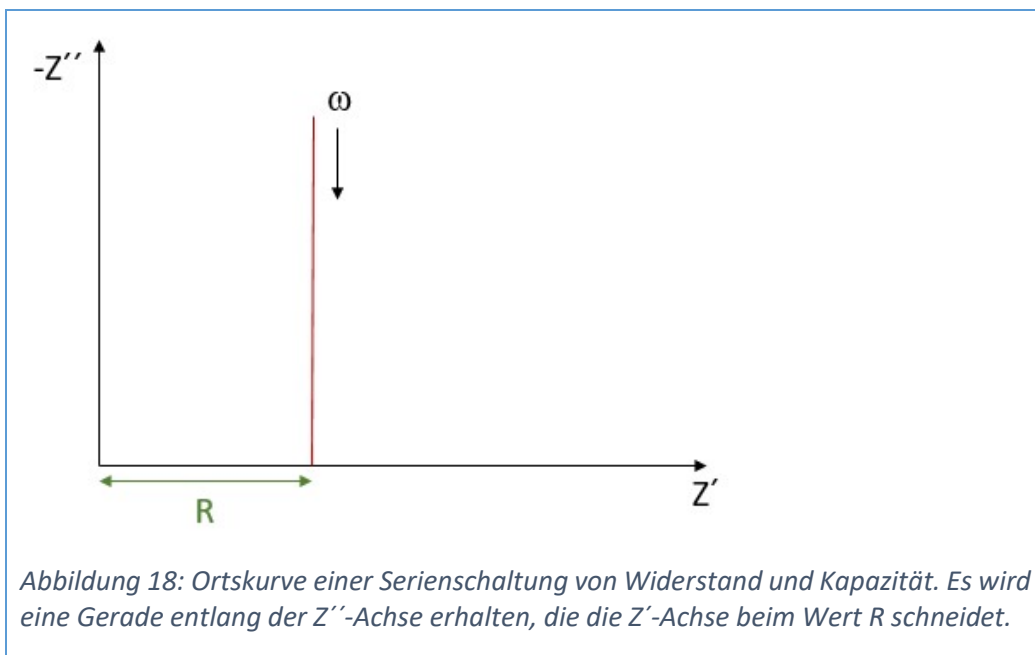
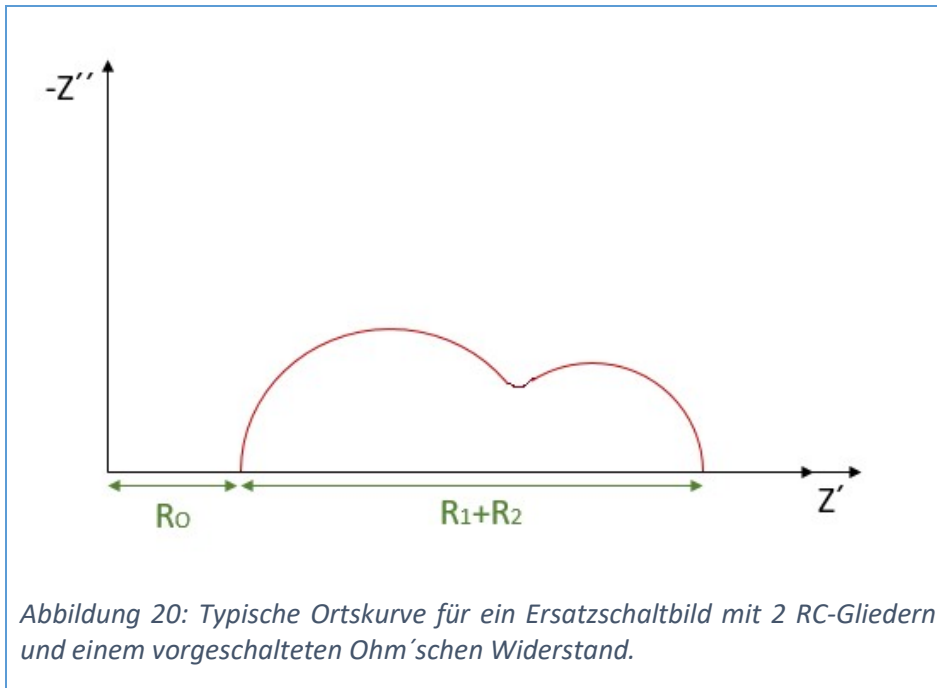


Abbildung 19: Ersatzschaltbild für zwei R-CPE-Glieder mit vorgeschaltetem Widerstand in Serie, wobei R_0 einen Ohm'schen Widerstand bezeichnet, der vom Elektrolyten beziehungsweise auch von den verwendeten Zuleitungen stammt.

In dieser Arbeit wird statt der beiden Kapazitäten jeweils ein Element konstanter Phase verwendet, ansonsten ist das Ersatzschaltbild identisch mit jenem das für die Auswertung verwendet wird. Bei Vergleich der erhaltenen Spektren ist leicht zu sehen, dass diese dem hier vorgestellten Modell sehr ähnlich sind und daher eine Verwendung dieses Modells sinnvoll erscheint.



Mittels CNLS-Fit (Complex Non-linear Least Squares – Fit) können dann die beiden Widerstände ausgewertet werden und ihre Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Dies geschieht durch Auftragung des Logarithmus des Widerstandes gegen die reziproke Temperatur in sogenannten Arrhenius-Diagrammen. Auf diese Weise kann die Aktivierungsenergie des zugrundeliegenden Prozesses bestimmt werden, die Hinweise auf die Natur des Prozesses geben kann.

Die Impedanzspektroskopie eignet sich daher sehr gut für die Untersuchung der elektrochemischen Aktivität der hergestellten Kompositanoden und wurde daher für die Bestimmung des Polarisationswiderstandes herangezogen.

2. Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Durchführung der Probenvorbereitung sowie der Impedanzmessungen bestand aus mehreren Schritten, die im folgenden Teil näher erläutert werden sollen. Diese Schritte umfassten

- Präparation des Perowskits $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ über Pechini-Synthese
- Herstellung einer siebdruckbaren beziehungsweise pinselfähigen Paste aus dem Perowskitpulver und einem kommerziell erhältlichen GDC10-Pulver
- Aufbringung der Paste auf ein Elektrolytplättchen aus 8-YSZ
- Sintervorgang
- Aufbringung eines Stromsammlers
- Charakterisierung mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) beziehungsweise Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zusätzlich wurden während eines Aufenthalts am Forschungszentrum Jülich weitere zwölf Proben hergestellt, wobei sich hier das Herstellungsverfahren etwas aufwendiger gestaltete, da die Mikrostruktur optimiert werden sollte. Die genaue Herstellung dieser Proben wird in einem eigenen Kapitel beschrieben.

2.1 Herstellung des Perowskitpulvers

Für die Herstellung der volloxidischen Anoden wurde ein LSCrM-Pulver mittels Pechini-Synthese hergestellt [51]. Es wurde die Stöchiometrie $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCrM9128) gewählt, da aus einer Vorarbeit von Maximilian Morgenbesser [43] bekannt ist, dass diese Stöchiometrie eine hohe Leitfähigkeit sowie geringen Oberflächen-Einbau-Widerstand besitzt. Als Ausgangssubstanzen wurden die in Tabelle 1 angegebenen Substanzen verwendet.

Name	Summenformel	Hersteller	Produktcode	Molekulargewicht in g/mol
Lanthan(III)oxid	La ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	1001402302	325,81
Mangan(II)carbonat	MnCO ₃	Alfa Aesar	40756	114,95
Strontiumcarbonat	SrCO ₃	Alfa Aesar	35793	147,63
Chrom(III)nitrat-Nonahydrat	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Alfa Aesar	43182	400,14
Citronensäure Monohydrat	C ₆ H ₈ O ₇ *H ₂ O	Sigma-Aldrich	101742502	210,14

Tabelle 1: Auflistung und Daten der für die Pecchini-Synthese verwendeten Ausgangssubstanzen

Die Pulver wurden auf der Analysenwaage (Sartorius AW-224) eingewogen (Genauigkeit $\pm 0,1$ mg) und anschließend in Kristallisierschalen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln in Lösung gebracht. Lanthan(III)oxid wurde durch Zugabe von bidestilliertem Wasser und etwas konzentrierter Salpetersäure gelöst. Mangancarbonat wurde mit halbverdünnter HNO₃ und einigen Spatelspitzen Citronensäure versetzt und auf der Heizplatte erhitzt. Chrom(III)nitrat-Nonahydrat und Citronensäure-Monohydrat konnten mit bidestilliertem Wasser gelöst werden. Strontiumcarbonat wurde mit verdünnter HNO₃ gelöst. Die erhaltenen Lösungen wurden dann in einem Quarzbecherglas vereinigt - wodurch eine dunkelgrüne klare Lösung erhalten wurde - und auf der Heizplatte bei etwa 300 °C eingestellter Temperatur erhitzt, um das Wasser zu entfernen. Je nach benötigter Lösungsmittelmenge beim Lösen der Pulver nahm der Verdampfungsvorgang 30 Minuten bis zu einer Stunde in Anspruch. Durch diesen Prozess wurde ein dunkelgrünes Gel erhalten, das dann mit Hilfe eines Gasbrenners vorcalciniert wurde, bis ein braunes Pulver erhalten wurde, was etwa 20 Minuten in Anspruch nahm. Das so erhaltene Pulver wurde dann im Ofen (Carbolite HST 12/300) calciniert. Dazu wurde zuerst mit 3 °C pro Minute auf 800 °C aufgeheizt, anschließend zwei Stunden gehalten und dann mit 10 °C pro Minute abgekühlt. Das auf diesem Weg erhaltene Pulver war von dunkelblauer bis schwarzer Farbe und sehr feinkristallin.

Um festzustellen, ob das hergestellte Produkt phasenrein vorliegt, wurde eine Röntgenbeugungsmessung vorgenommen, die das in Abbildung 21 gezeigte Diffraktogramm ergab.

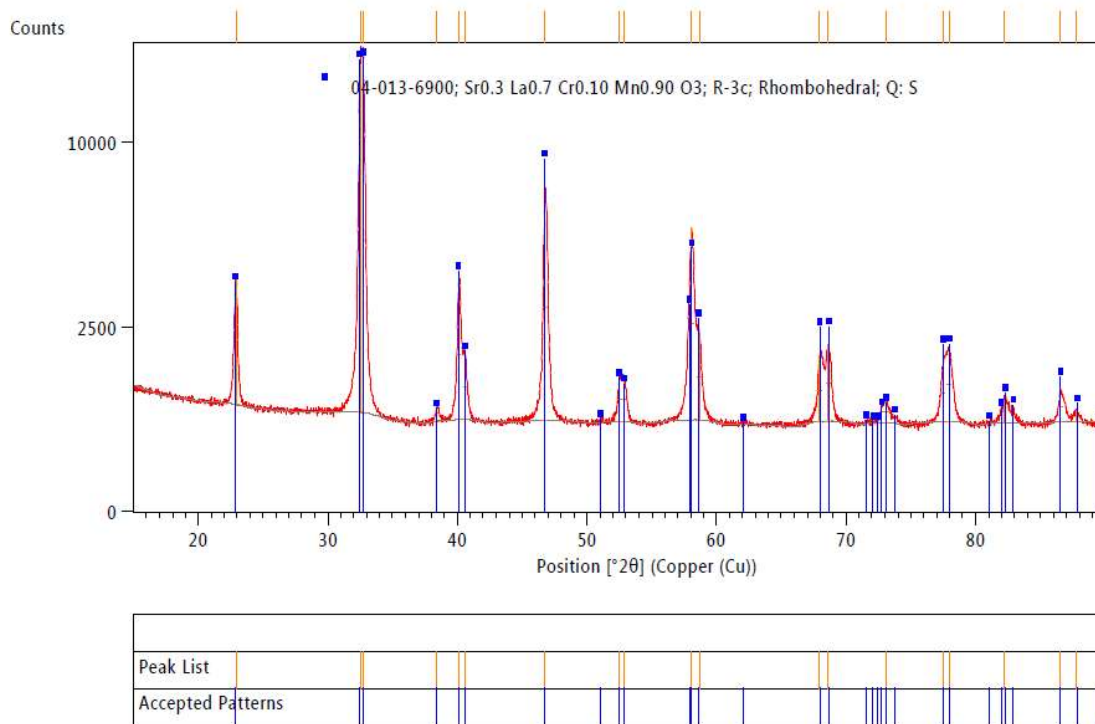


Abbildung 21: Röntgenbeugungsmuster eines hergestellten $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ -Pulvers. Zu sehen ist, dass nur eine rhomboedrische Phase mit der Raumgruppe R-3c vorliegt.

Die genaue Stöchiometrie konnte mit dieser Messmethode nicht exakt bestimmt werden, da die Ionenradien der in der Verbindung vorkommenden Ionen sehr ähnlich sind und daher Schwankungen in der Zusammensetzung keine große Auswirkung auf den gemessenen Gitterparameter haben. Die mit der Röntgenbeugung festgestellte Raumgruppe R-3c ist identisch mit der in der Literatur bestimmten Raumgruppe von LSCrM [52] und es konnten keine Nebenphasen nachgewiesen werden.

2.2 Herstellung der Paste

Für die Herstellung von siebdruckbaren Anodenpasten wurden das zuvor synthetisierte LSCrM-Pulver und das kommerzielle GDC10-Pulver (Treibacher) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen eingewogen. Dieses Verhältnis variierte zwischen LSCrM:GDC = 100:0 und LSCrM:GDC = 10:90. Es wurde jeweils eine Gesamtmenge von 0,2 g eingewogen. Zu diesem Pulvergemisch wurden dann 0,006 g Ethylcellulose hinzugefügt, was drei Gewichtsprozent entspricht. Für eine bessere Homogenisierung wurden vor dem Verreiben 10 mL Ethanol hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde dann etwa zehn Minuten in einer Edelstahlreibschale von Hand verrieben und anschließend das Ethanol auf der Heizplatte entfernt. Der Rückstand wurde dann noch einmal kurz verrieben, da sich während des Abdampfens von Ethanol Plättchen bilden. Anschließend wurden 0,2 g Terpineol (Sigma-Aldrich) hinzugegeben, um eine pastenartige Konsistenz zu erreichen. Die erhaltene Anodenpaste konnte dann auf ein 1 cm x 1 cm Elektrolytplättchen aus 8-YSZ aufgetragen werden.

2.3 Auftragen der Paste auf den Elektrolyt

Um eine reproduzierbare Schichtdicke der porösen Anode zu erreichen, sollte das Siebdruckverfahren zur Aufbringung auf den Festelektrolyt angewendet werden. Es zeigte sich jedoch schnell, dass die Partikelgröße des GDC-Pulvers zu groß ist und daher immer nach sehr kurzer Zeit das Sieb unbrauchbar wurde. Grund dafür ist die starke Agglomeration des GDC-Pulvers und die Tatsache, dass diese Agglomerate durch Aufreiben in der Reibschale nicht aufgebrochen werden können. Die GDC-Partikel waren teilweise sogar mit freiem Auge in der Paste erkennbar. Als Alternative zum Siebdruck wurde dann Pinseln angewendet. Dieses Verfahren ist zwar deutlich einfacher und schneller, jedoch kann keine reproduzierbare Schichtdicke erreicht werden. Es wurde jeweils eine Seite des Elektrolytplättchens bepinselt, dann 30 Minuten im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend die andere Seite bepinselt und erneut 30 Minuten bei 120 °C getrocknet. Die Schichtdicke der hergestellten Anoden war zum Zeitpunkt der Impedanzmessungen vollkommen unbekannt und wurde im

Forschungszentrum Jülich exemplarisch an einigen wenigen Proben bestimmt. Details dazu sind dem Kapitel mit den Ergebnissen zu entnehmen.

2.4 Sintern

Nach dem Aufpinseln der Anodenpaste wurden die Proben einem Sintervorgang unterzogen. Dafür wurden verschiedene Atmosphären und Temperaturen angewendet. Der erste Satz an Proben wurden in Luft bei 1100 °C gesintert. Das Heizprogramm sah dabei folgendermaßen aus: Aufheizen mit 3 °C/min auf 600 °C-eine Stunde halten-weiterheizen mit 5 °C/min auf 1100 °C-drei Stunden halten und dann abkühlen auf Raumtemperatur mit 5 °C/min. Die Haltezeit bei 600 °C dient dem Ausbrennen von organischen Bestandteilen der Anode wie Ethanolresten aus der Pastenherstellung oder Ethylcellulose sowie Terpeneol. Für den Sintervorgang wurde der Ofen Carbolite HST 12/300 verwendet.

Danach hergestellte Proben wurden unter reduzierenden Bedingungen gesintert. Dafür wurde ein Rohofen verwendet, der zuerst mittels Drehschieberpumpe einige Minuten evakuiert wurde und in den dann ein Gemisch aus 2,4 % H₂ mit Argon eingeleitet wurde. Zuerst wurde mit 6 °C/min auf 1100 °C aufgeheizt und dann wieder mit 6 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Anschluss wurde noch ein Satz Proben mit dem gleichen Programm bei 1000 °C gesintert.

In der Literatur sind Angaben zu den Sinterbedingungen für eine derartige Kompositanode aus LSCrM und GDC zu finden. Chen und Liu [53] beispielsweise haben ihre Anoden bei 1000 °C für zwei Stunden in Luft gesintert.

Nach dem Sintervorgang wurden erneut XRD-Messungen vorgenommen, um feststellen zu können, ob bei den jeweils vorherrschenden Sinterbedingungen neue Phasen auftreten. Die aus diesen Messungen erhaltenen Diffraktogramme sind in den Abbildungen 22 und 23 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass beim Sintern in Luft keine neuen Phasen gebildet werden, während beim Sintern unter reduzierenden Bedingungen bei 1100 °C offensichtlich eine neue Phase gebildet wird.

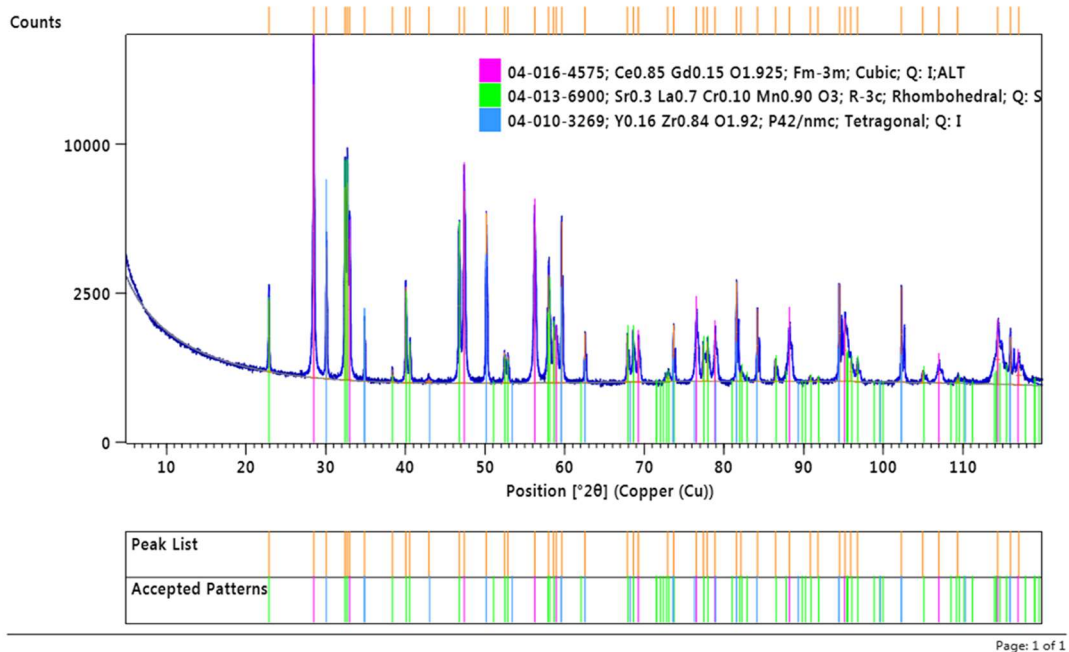


Abbildung 22: Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe nach dem Sintern bei 1100°C in Luft. Es sind nur die gewünschten Phasen LSCM, GDC und YSZ vorhanden.

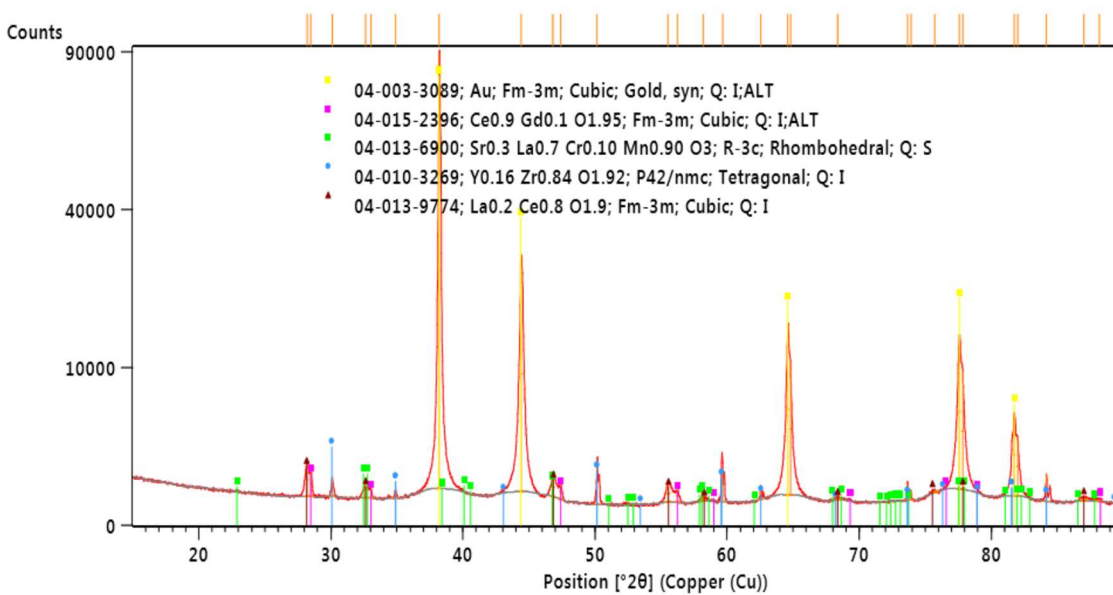


Abbildung 23: Röntgenbeugungsmuster einer Probe, die bei 1100°C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurde. Es tritt zusätzlich eine neue Phase auf, die möglicherweise Lanthan-Ceroxid sein könnte (Dreiecke).

2.5 Aufbringen des Stromsammlers

Als elektronischer Stromsammler wurden mehrere verschiedene Möglichkeiten getestet. Die ersten Proben, die in oxidierender Atmosphäre bei 1100 °C gesintert wurden, wurden mit Platin beziehungsweise Gold besputtert.

Für das Besputtern der Proben wurden diese in eine evakuierbare Kammer unter dem gewünschten Target platziert und die Kammer anschließend verschlossen und bis zu einem Druck von etwa 10^{-5} mbar evakuiert. Danach wurde die Kammer mit Argon bis zu einem Gasdruck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mbar gefüllt. Danach wurde das Plasma gezündet (Plasmastrom: 100 mA) und nach 30 Sekunden Wartezeit die Blende zum Target geöffnet. Das für die Beschichtung verwendete Gerät war die Sputteranlage BAL-TEC Med 020 Coating System. Im Falle der Abscheidung von Platin wurde dann weitere 440 Sekunden gesputtert, was einer Schichtdicke von etwa 300nm entspricht. Im Falle von Gold dauerte die Abscheidung 240 Sekunden, was ebenfalls einer Schichtdicke von etwa 300 nm entspricht. Wichtig anzumerken ist, dass nach der Beschichtung der Proben mit dem Stromsammler diese keinem weiteren Sintervorgang unterzogen wurden.

Nach der elektrochemischen Charakterisierung der besputterten Proben stellte sich heraus, dass das Besputtern mit Platin offenbar einen katalytischen Effekt mit sich bringt und somit die Elektrodenaktivität und damit den Polarisationswiderstand verändert. Daher wurden im Anschluss an die ersten Impedanzmessungen verschiedene Metallpasten als Stromsammler getestet. Zum Einsatz kamen Goldpaste, Platinpaste, Nickelpaste und Kupferpaste. Die Proben wurden jeweils auf einer Seite mit der entsprechenden Paste bepinselt, dann im Trockenschrank bei 120 °C 20 Minuten getrocknet und anschließend auf der anderen Seite bepinselt. Danach wurde erneut 30 Minuten bei 120 °C getrocknet. Auch bei der Verwendung der Metallpasten wurde im Anschluss kein weiterer Sintervorgang vorgenommen. Die so erhaltenen Proben wurden dann noch mit Siliciumcarbid-Schleifpapier an den Kanten abgeschliffen, um einen Kurzschluss bei den Impedanzmessungen zu verhindern. Nach der elektrochemischen Untersuchung dieser Proben wurden dann alle im Anschluss hergestellten Proben mit Goldpaste bepinselt, da sich diese Kontaktierungsmethode als die Methode der Wahl herausstellte.

2.6 Impedanzmessung

In Abbildung 24 ist der Probenaufbau und die Impedanzmessung schematisch dargestellt. Die Probe, bestehend aus drei symmetrisch angeordneten Schichten (Elektrode-Elektrolyt-Elektrode), wird zwischen zwei Platinplättchen, auf die jeweils ein Nickelnetz gesintert ist, eingespannt. Über die beiden Arbeitselektroden wird ein sinusförmiger Wechselstrom geschickt und der Spannungsabfall an der Probe wird über die beiden Referenzelektroden gemessen (siehe Abbildung 24).

Nach dem Einspannen der Probe wurde das System mit dem Multimeter auf Kurzschlüsse überprüft. Danach wurde der Messaufbau luftdicht verschlossen und 15 Minuten mit einem Gasgemisch aus ca. 2,5 % H₂, ca. 2,5 % H₂O und Argon gespült, um den Sauerstoff aus dem System zu verdrängen. Anschließend wurde der Aufbau in einen Rohrofen (Gero SR 40-200/12 beziehungsweise Carbolite EST 12/1508) eingeführt und das jeweilige Temperaturprogramm (Details bei den Ergebnissen) und die Messung gestartet. Die Amplitude der Wechselspannung wurde jeweils auf 20 mV eingestellt. Für die Messungen wurden zwei verschiedene Messstände benutzt. An einem Messstand wurde als Impedanzmessgerät ein System aus Novocontrol Electrochemical Teststation POT/GAL und Novocontrol Alpha-A High Performance Frequency Analyzer benutzt, am anderen Messstand ein System aus N4L PSM1735 NumetriQ Phase sensitive Multimeter und N4L Impedance Analysis Interface. Für die Temperaturmessung wurde jeweils das Keithley 2000 Multimeter benutzt. Bei beiden Messständen wurde in den Impedanzmessungen jeweils ein Frequenzbereich von 30 mHz bis 10⁶ Hz eingestellt.

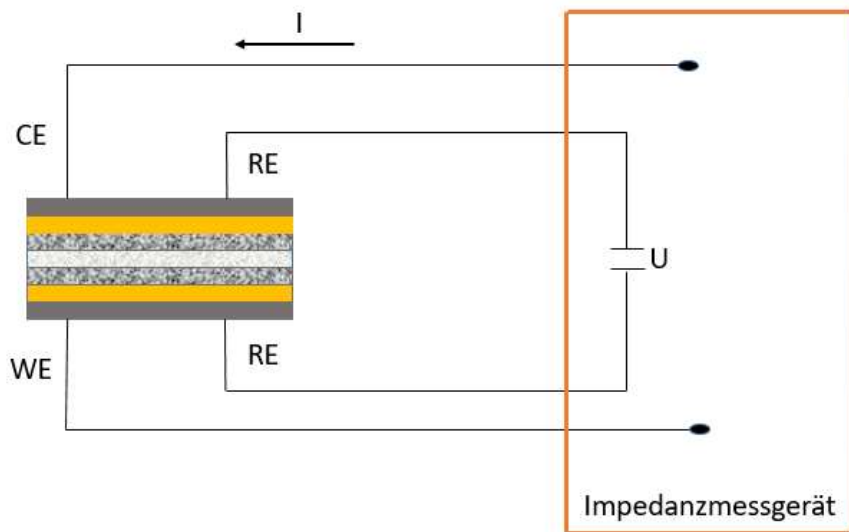


Abbildung 24: Schematischer Aufbau der Probe und der Vierpunkt-Impedanzmessung. Die Schichten von oben nach unten sind folgende: Platinplättchen mit Nickelnetz-Stromsammel-poröse Anode-Elektrolyt-poröse Anode-Stromsammel-Platinplättchen mit Nickelnetz. Es handelt sich also um einen symmetrischen Aufbau.

2.7 Probenpräparation am Forschungszentrum Jülich

Um eine Untersuchung der Mikrostruktur der elektrochemisch charakterisierten Proben vorzunehmen, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Dazu wurden die bereits mit Gold beschichteten Proben zuerst eingebettet, dann im Querschnitt in drei verschiedenen Schleifstufen abgeschliffen und im Anschluss in drei verschiedenen Stufen poliert. Danach mussten die Proben mit einer Palladiumlegierung besputtert werden, um im REM untersucht werden zu können. Die erhaltenen Ergebnisse dienen dann als Ausgangspunkt für eine Mikrostrukturoptimierung.

Im ersten Schritt wurden die Pulver mittels einer Partikelgrößenbestimmung charakterisiert, um eine Information über den Ausgangszustand für die Pastenherstellung zu erhalten. Das GDC-Pulver sollte dann durch Mahlen in der Rollbank von den Agglomeraten befreit werden. Für das Aufmahlen wurde das Pulver in Ethanol suspendiert und anschließend mit

Zirkoniumoxidmahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm versetzt. Das Verhältnis der Einwaagen aus GDC-Pulver und Mahlkugeln betrug dabei 1:2 .

Nach dem 24-stündigen Mahlprozess wurde eine Probe entnommen und erneut eine Partikelgrößenbestimmung durchgeführt. Die Suspension aus Ethanol und GDC wurde dann durch ein Sieb von den Mahlkugeln abgetrennt und 96 Stunden im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Das so erhaltene GDC-Pulver musste anschließend noch einmal in der Achatreibschale fein gerieben werden und konnte dann für die Pastenherstellung verwendet werden.

Mit dem aufgemahlten GDC-Pulver und dem LSCrM-Pulver aus der Pecchinsynthese wurden im Anschluss siebdruckbare Pasten hergestellt.

Die Pastenherstellung gliederte sich in zwei prinzipielle Schritte. Zuerst wurden jeweils die gewünschten Verhältnisse der Pulver und das Transportmittel eingewogen - wobei das Verhältnis aus Pulvereinwaage zu Transportmittel mit 1:1 gewählt wurde - und dann im Planetenmischer (Thinky Mixer ARV-310) miteinander vermischt. Als Transportmittel wurde eine Mischung aus Terpeneol (Sigma Aldrich) mit 12% Ethylcellulose (45 cP) verwendet. Es wurde für eine Minute bei 900 Umdrehungen pro Minute gemischt, anschließend zwei Minuten bei 1000 Umdrehungen pro Minute und am Ende für drei Mal je eine Minute bei 1100 Umdrehungen pro Minute. Nach diesem Schritt wurde eine grobkörnige, sehr feste und inhomogene Masse erhalten. Im zweiten Schritt wurde die Paste dann durch Behandlung im Dreiwalzenstuhl Exakt 80E homogenisiert und auf diese Weise verbliebene Agglomerate aufgebrochen. Am Beginn dieses Vorganges waren noch große GDC-Ansammlungen vorhanden, die dann aber rasch nicht mehr zu sehen waren. Im Dreiwalzwerk wurde die Paste durch zwei Spalten zwischen drei Walzen gepresst, wobei der Abstand der Walzen als auch die Drehgeschwindigkeit eingestellt werden konnten. In Tabelle 2 sind die jeweiligen Spaltenabstände und die Minuten angegeben, die die Paste durch das Walzwerk floss. Die Paste wurde immer sofort nach dem Austreten wieder aufgetragen. Die Drehgeschwindigkeit wurde am Beginn zu 70 Umdrehungen pro Minute eingestellt und während der Behandlung nicht geändert.

Abstand hintere Walzen [μm]	Abstand vordere Walzen [μm]	Zeit [min]
50	35	10
45	30	10
40	25	10
20	12	15
12	6	10
10	5	10

Tabelle 2: Angabe der Spaltenabstände im Dreiwalzwerk mit zugehöriger Walzzeit

Nach diesem Vorgang wurde eine homogene, sehr feste Paste erhalten. Es sollte die Viskosität der erhaltenen Paste gemessen werden, allerdings war diese zu fest für die Messung, daher liegen keine Viskositätswerte vor. Außerdem unterscheidet sich die Konsistenz der Paste je nach Verhältnis LSCrM zu GDC. Je mehr Gewichtsprozent LSCrM die Paste enthält, desto fester wird sie. Es muss also die Menge an Transportmittel angepasst werden, um Pasten mit gleichbleibender Konsistenz erhalten zu können. Um hier einen reproduzierbaren Prozess für unterschiedliche Zusammensetzungen entwickeln zu können wären noch weitere Versuche und einiges an Optimierungsarbeit zu leisten, wozu im Rahmen dieser Arbeit allerdings die Zeit fehlte.

Zusätzlich zum bisher Beschriebenen wurden Pasten hergestellt, denen ein Porenbildner hinzugefügt wurde. Im vorliegenden Fall wurde dafür Reisstärke mit einem Gewichtsanteil von 10 % der Pulvereinwaage verwendet. In Tabelle 3 sind die jeweiligen Einwaagen der Pulver und des Transportmittels gegeben. Sämtliche hergestellte Pasten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Pastenbezeichnung	LSCrM (g)	GDC(g)	Reisstärke (g)	Transportmittel (g)
3070S	3	7	1	11
5050S	5	5	1	13
8020S	8	2	1	15

Tabelle 3: Einwaagen für die Herstellung der Pasten mit Porenbildner

Probenbezeichnung	%wt LSCrM	%wt GDC	Porenbildner (J / N)
8020S	80	20	J
8020	80	20	N
5050S	50	50	J
5050	50	50	N
3070S	30	70	J
3070	30	70	N

Tabelle 4: Auflistung der hergestellten Pasten. Das „S“ in der Probenbezeichnung bezeichnet den Zusatz von Reisstärke als Porenbildner.

Im Anschluss an die Präparation der Pasten wurden diese auf 8YSZ-Substrate gedruckt. Von jeder Paste wurden jeweils zwei Proben auf runde Substrate mit 14 mm Durchmesser gedruckt und jeweils eine Probe auf ein quadratisches Substrat mit 25 mm Kantenlänge. Die runden Proben wurden für die elektrochemische Charakterisierung verwendet, die quadratischen wurden nach dem Sintervorgang eingebettet und Querschliffe für eine Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop hergestellt.

Die drei Schichten ohne Porenbildner wurden bei 1100 °C in Luft gesintert, die drei Pasten mit Porenbildner wurden ebenfalls nach dem Drucken auf quadratische Substrate gesintert, allerdings unter Ar/H₂ bei 1000 °C. Die Proben für die elektrochemische Untersuchung wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen gesintert, nämlich ein Satz Proben bei 1000 °C und ein Satz bei 950 °C. So sollte der Einfluss der neuen Mikrostruktur im Vergleich zu bereits hergestellten Proben, die bei gleichen Sinterbedingungen gesintert wurden, festgestellt werden können. Die niedrigere Sintertemperatur von 950 °C sollte zeigen, ob eine weitere Erniedrigung der Sintertemperatur noch eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Aktivität bringt. Außerdem sollte der Einfluss eines Porenbildners aufgeklärt werden.

Nach dem Sintern wurden die Proben verpackt und 5 Tage später wurde mit den Impedanzmessungen begonnen. Die Ergebnisse dieser Messungen und auch der Mikrostrukturuntersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop sind im nun folgenden Kapitel zu finden.

3. Ergebnisse und Diskussion

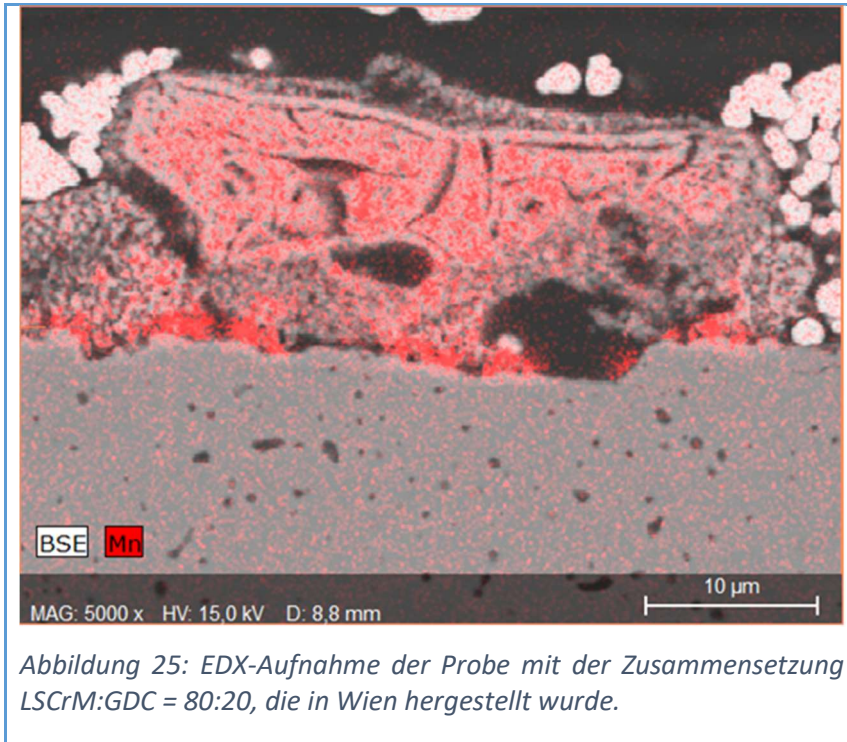
3.1 Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

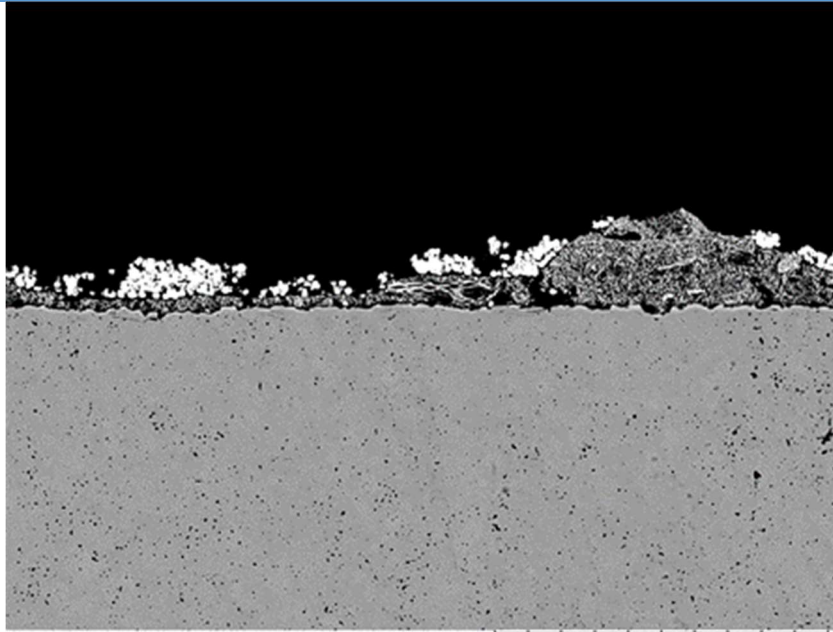
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der hergestellten porösen Anoden vorgestellt. Um die Mikrostruktur der in Wien hergestellten Proben mit jenen Proben die im Forschungszentrum Jülich hergestellt wurden vergleichen zu können, wurden sowohl Proben aus Wien als auch Proben mit verbesserter Mikrostruktur untersucht. Von den in Wien hergestellten Proben wurden diejenigen untersucht, die bei 1100 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden. Von den in Jülich angefertigten Anoden wurden sechs Proben (siehe Tabelle 4) untersucht.

Hinsichtlich der Homogenität der Mikrostruktur und der Schichtdicke konnten mit der aufwendigeren Probenpräparation Erfolge erzielt werden, wie in den folgenden Abbildungen deutlich wird. Wichtig anzumerken ist die Tatsache, dass die Proben mit aufwendigerer Probenpräparation ohne Porenbildner in oxidierender Atmosphäre bei 1100 °C gesintert wurden während die Proben mit Porenbildner in reduzierender Atmosphäre bei 1000 °C gesintert wurden.

In den Abbildungen 26 bis 28 sind die REM-Aufnahmen der Proben mit 20 %wt GDC gezeigt. Die in Wien hergestellten Proben zeigt eine sehr inhomogene Mikrostruktur und ebenso ist die Schichtdicke im untersuchten Teil der Probe keineswegs konstant. Die stark elektronenstreuenden Partikel auf der Oberfläche stammen von der Goldpaste, da diese Proben erst nach der Impedanzmessung untersucht wurden. Die Probe wurde zusätzlich mittels EDX untersucht, um die Elementverteilungen abschätzen zu können. Dabei wurden bei dieser Probe Hinweise auf eine Migration von Mangan an die Grenzfläche zum Elektrolyten gefunden (siehe Abbildung 25), was bei den in Jülich hergestellten Proben nicht zu sehen war. Diese Strukturen sind außerdem sehr homogen und ebenso ist die Schichtdicke im untersuchten Teil der Probe konstant. Bei Betrachtung der Struktur, bei deren Herstellung ein Porenbildner verwendet wurde, Abb. 28, fällt eine starke mikrostrukturelle Ähnlichkeit zu der in Wien hergestellten Probe auf. Außerdem sind die erzielten Poren deutlich zu groß, um die

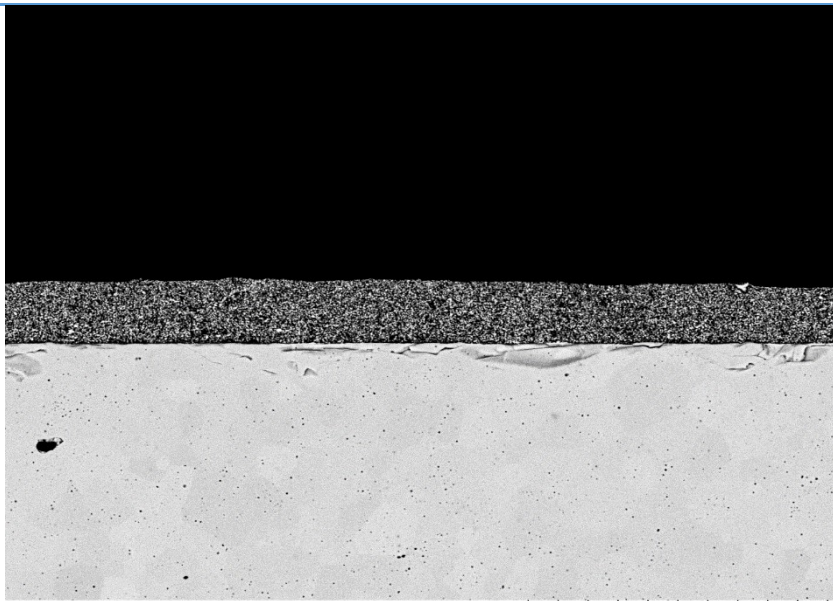
erwünschte Wirkung erzielen zu können. Von der Verwendung von Reisstärke als Porenbildner ist daher abzuraten.





L-G-80-200001 2016.09.19 N D8,8 x1,0k 100 um

Abbildung 26: REM-Bild der gepinselten Schicht mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC=80:20.



LCM_GDC_300011 N D8,1 x1,8k 50 um
L30-G70

Abbildung 27: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20 ohne Porenbildner.

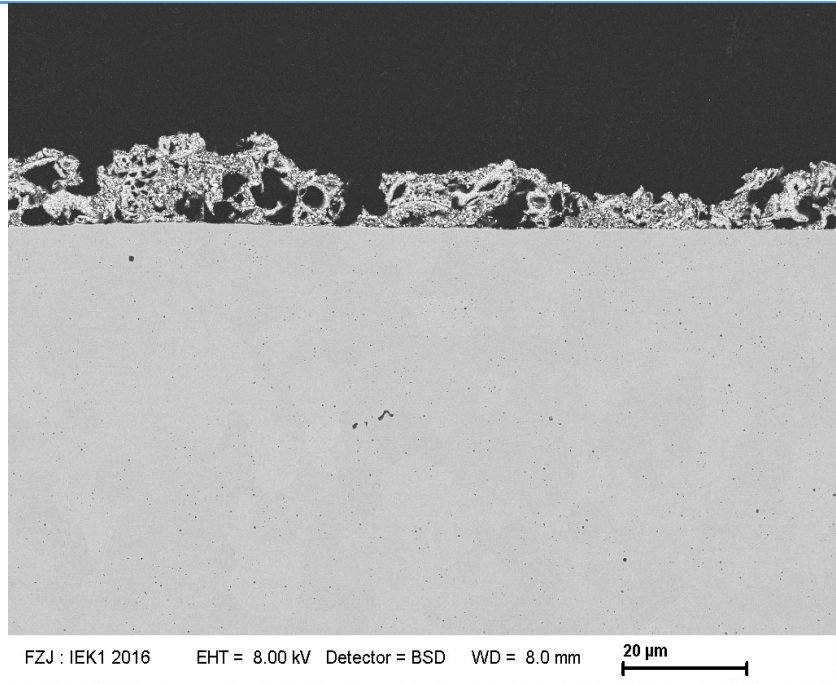
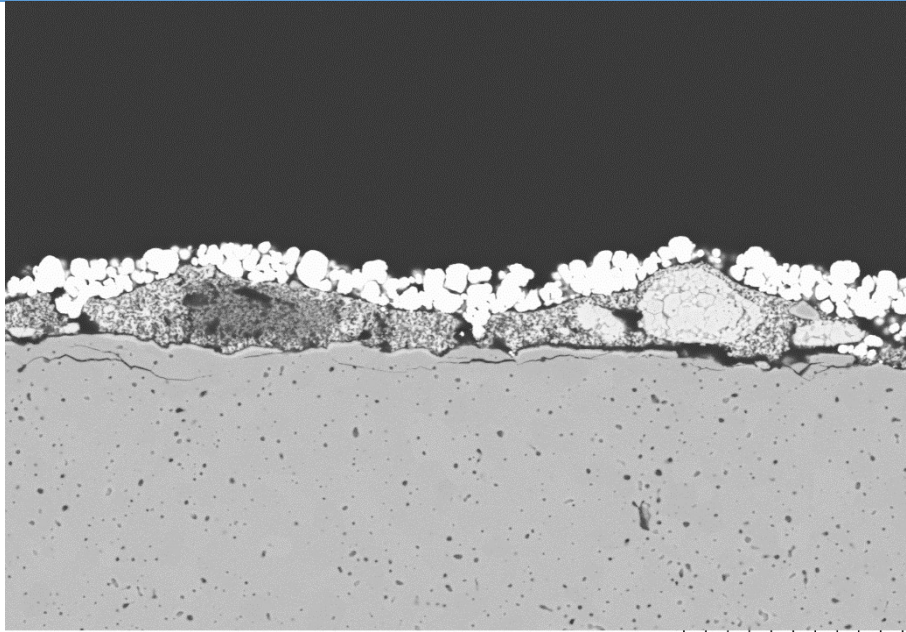


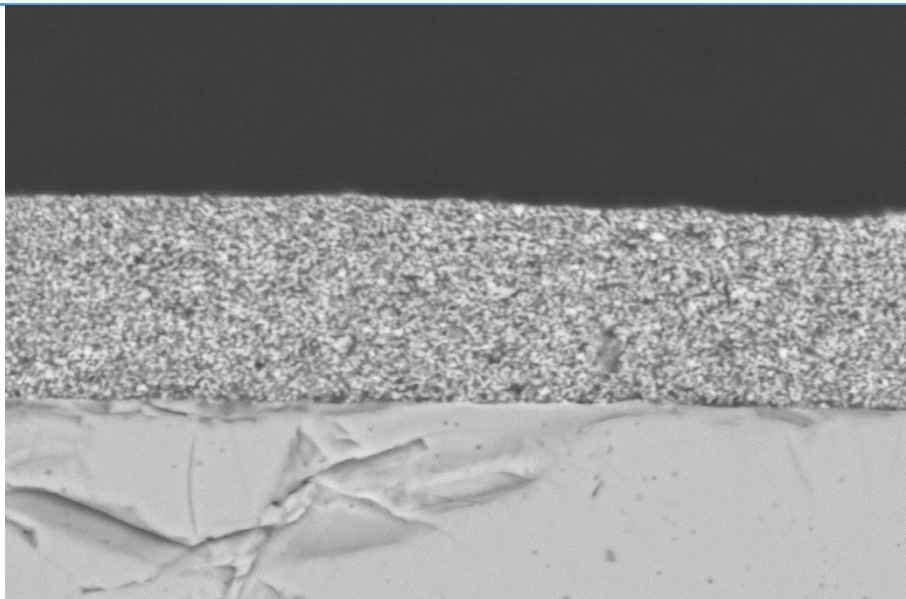
Abbildung 28: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20 mit Porenbildner.

In den Abbildungen 29 bis 31 sind die REM-Aufnahmen der Probe mit 50 %wt GDC zu sehen. Auch hier ist bei der Probe, die in Wien mittels Pinseln hergestellt wurde, eine sehr inhomogene Mikrostruktur mit unterschiedlicher Schichtdicke zu sehen. Außerdem sind hier die großen GDC-Agglomerate deutlich zu erkennen, die aufgrund der Probleme beim Siebdruck bereits vor der Untersuchung vermutet wurden. Bei den Proben mit der aufwendigeren Probenpräparation ist deutlich zu sehen, dass das Aufbrechen der Agglomerate erfolgreich war. Wie auch schon bei der Probe mit 20 %wt GDC wurden so sehr homogene Mikrostrukturen mit konstanter Schichtdicke erhalten. Der Einsatz des Porenbildners führte auch hier zu sehr großen Poren.



L-G-50-500001 2016.09.19 N D8,9 x2,0k 30 um

Abbildung 29: REM-Aufnahme der gepinselten Schicht mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50.



LCM_GDC_500004 N D8,5 x6,0k 10 um
50-50

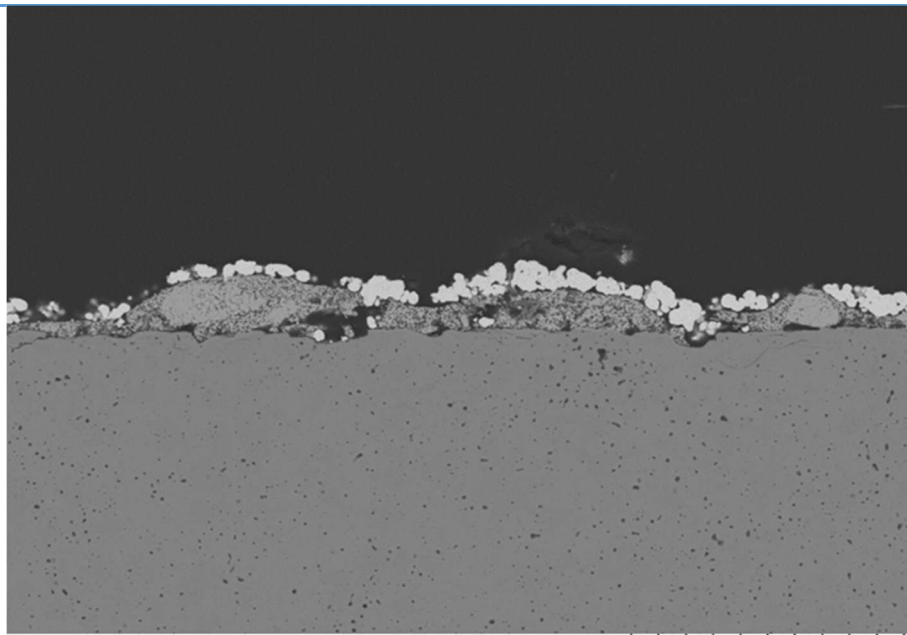
Abbildung 30: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50 ohne Porenbildner.



In den Abbildungen 32 bis 34 sind letztlich die REM-Aufnahmen der Proben mit 70 %wt GDC gezeigt. Auch hier sind in der gepinselten Schicht große GDC-Agglomerate und eine ungleiche Schichtdicke zu sehen. Die siebgedruckten Schicht ohne Verwendung eines Porenbildners ist wiederum sehr homogen mit konstanter Schichtdicke. Auch hier wirkt sich die Zugabe der Reisstärke als Porenbildner stark auf die erhaltene Mikrostruktur aus. Es zeigen sich bei diesem Probentyp wiederum sehr große Poren und eine insgesamt sehr inhomogene Struktur.

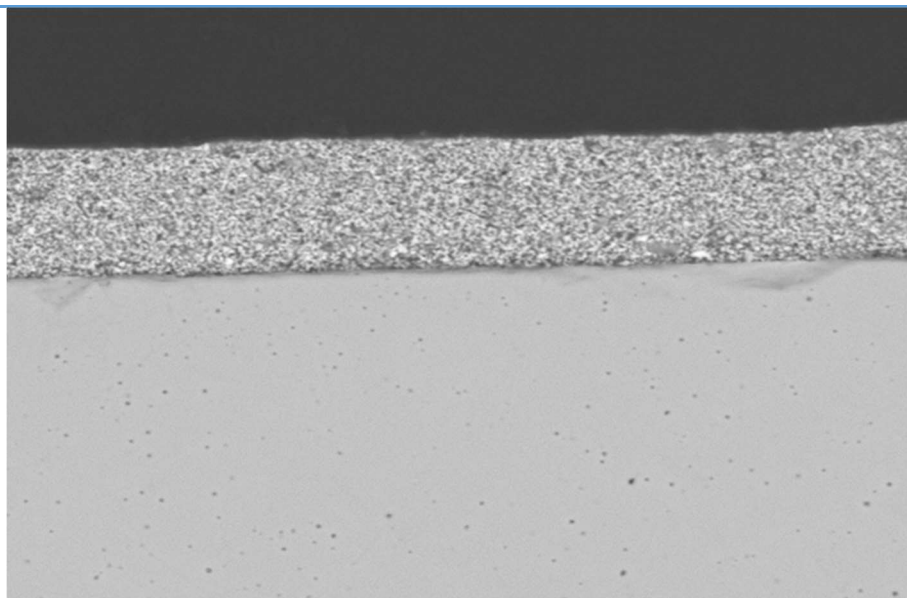
Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Mikrostrukturoptimierung hinsichtlich der Homogenität der Struktur erfolgreich war und durch Anwendung des Siebdruckverfahrens anstelle des Pinselns eine konstante Schichtdicken erzielt werden konnten. Die Verwendung von Reisstärke als Porenbildner hatte allerdings einen gegenteiligen Effekt und führte zu sehr inhomogenen Mikrostrukturen und Schichtdicken aufgrund der deutlich zu großen Poren. Der nächste Schritt bestand dann in der

elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Proben, um die Auswirkung der unterschiedlichen Mikrostrukturen auf die elektrochemische Aktivität feststellen zu können.



L-G-30-700006 2016.09.19 N D8,1 x1,5k 50 um

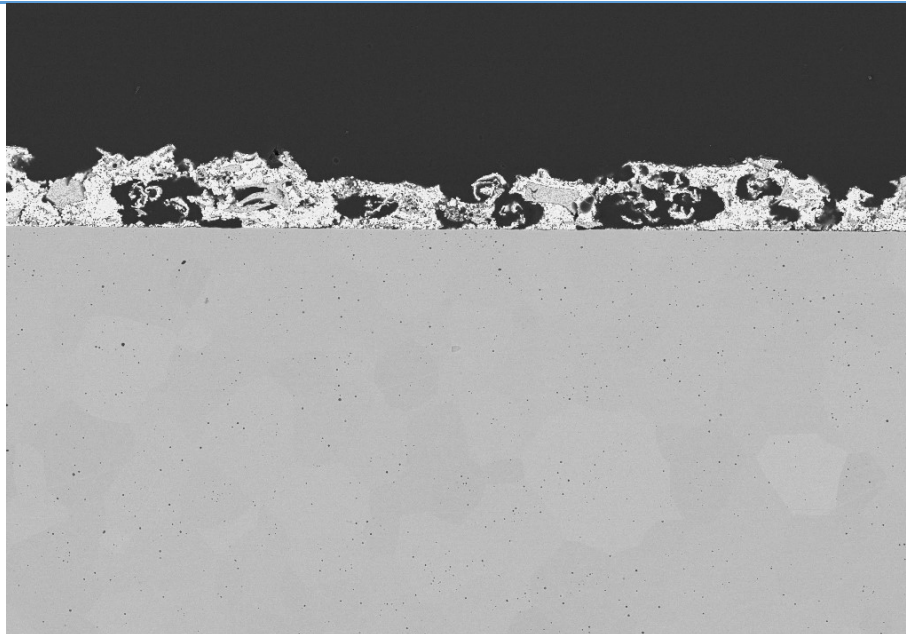
Abbildung 32: REM-Aufnahme der gepinselten Schicht mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC=30:70.



LCM_GDC_300003 N D8,4 x4,0k 20 um

L30-G70

Abbildung 33: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70 ohne Porenbildner.



FZJ : IEK1 2016 EHT = 8.00 kV Detector = BSD WD = 8.1 mm 20 µm

Abbildung 34: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70 mit Porenbildner.

3.2 Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung

Im nachfolgenden Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Proben vorgestellt. Im ersten Kapitel werden Vorversuche und eine Optimierung der Messbedingungen sowie die Vorgehensweise der Datenparametrisierung gezeigt. Im Anschluss folgen die Ergebnisse der reduzierend gesinterten Kompositanoden aus den verschiedenen Herstellungsverfahren bei variierender Sintertemperatur.

3.2.1 Vorversuche und Datenparametrisierung

Um einen ersten Eindruck über das elektrochemische Verhalten der hergestellten Kompositanoden zu erhalten, wurden zuerst Proben mit GDC-Gehalten zwischen 0 %wt und 90 %wt hergestellt und in oxidierender Atmosphäre bei 1100 °C gesintert. Die Kontaktierung erfolgte dabei wie bereits im Kapitel 2.5 erwähnt mittels Besputtern mit Platin beziehungsweise Gold.

Anhand eines aus dieser Messserie erhaltenen Impedanzspektrums (siehe Abbildung 34) soll die Auswertung und Datenparametrisierung gezeigt werden. In diesem Spektrum sind drei Charakteristika zu erkennen, die auch im Großteil aller nachfolgenden Messungen zu erkennen waren:

- Hochfrequenter Achsenabschnitt
- Mittelfrequente Schulter
- Niederfrequenter Halbkreis

Der hochfrequente Achsenabschnitt resultiert aus dem Widerstand des Elektrolyten, während die mittelfrequente Schulter und der niederfrequente Halbkreis aus Elektrodenprozessen stammen.

Das im nun folgenden Abschnitt gezeigte Auswerteschema wurde dann für alle nachfolgenden Messungen in analoger Weise wiederholt.

Die Auswertung der erhaltenen Spektren wurde mit dem Programm ZView durchgeführt. Die Spektren wurden im Nyquist-Plot dargestellt und dann mittels CNLS (Complex Non-linear Least Squares) Fitting ausgewertet. Dazu musste in einem ersten Schritt ein Ersatzschaltbild ausgewählt werden, das das gemessene Spektrum am besten wiedergeben kann. In den meisten Fällen wurde ein Schaltbild mit zwei R-CPE-Gliedern und einem seriellen Widerstand verwendet. Daraus wurden für jedes gemessene Spektrum die in Abbildung 36 exemplarisch ausgewerteten Parameter erhalten. R_{ysz} beschreibt dabei annähernd den Elektrolytwiderstand, wobei in diesem Wert auch kleine Beiträge anderer Ohm'scher Widerstände des Messsystems enthalten sein können wie zum Beispiel Kontaktwiderstände. Der Elektrolytwiderstand wurde in der Datenauswertung als Maß für eine homogene Stromdichteverteilung im Elektrolyt und damit für eine homogene Elektrodenpolarisation herangezogen. Das Prinzip dieser Beurteilung basiert auf dem Vergleich der aus R_{ysz} und Probengeometrie resultierenden Ionenleitfähigkeit und jener aufgrund der Messtemperatur zu erwartenden.

R_1 und R_2 beschreiben Polarisationswiderstände, die von der Reaktion an der Anode herrühren. Da diese Widerstände im Equivalent Circuit Modell in Serie geschaltet sind, kann durch Addition der Einzelwiderstände der gesamte Polarisationswiderstand ermittelt werden, der in dieser Arbeit als Kriterium für die elektrochemische Performance und katalytische Aktivität des Anodenmaterials herangezogen wird.

Über die physikalische Bedeutung der einzelnen Beiträge konnten nur Vermutungen angestellt werden. Allerdings war dies auch nicht das Ziel dieser Arbeit. Das Ersatzschaltbild diente also hauptsächlich der Parametrisierung der Daten, um daraus dann den gesamten Polarisationswiderstand berechnen zu können, der in diesem Fall als Merkmal für die elektrochemische Aktivität des Anodenmaterials herangezogen wurde.

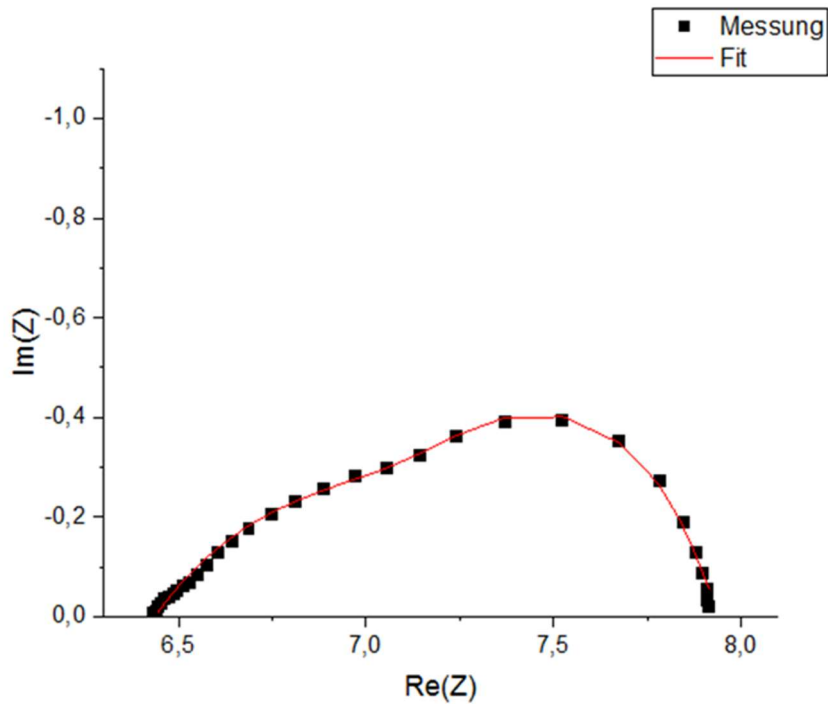
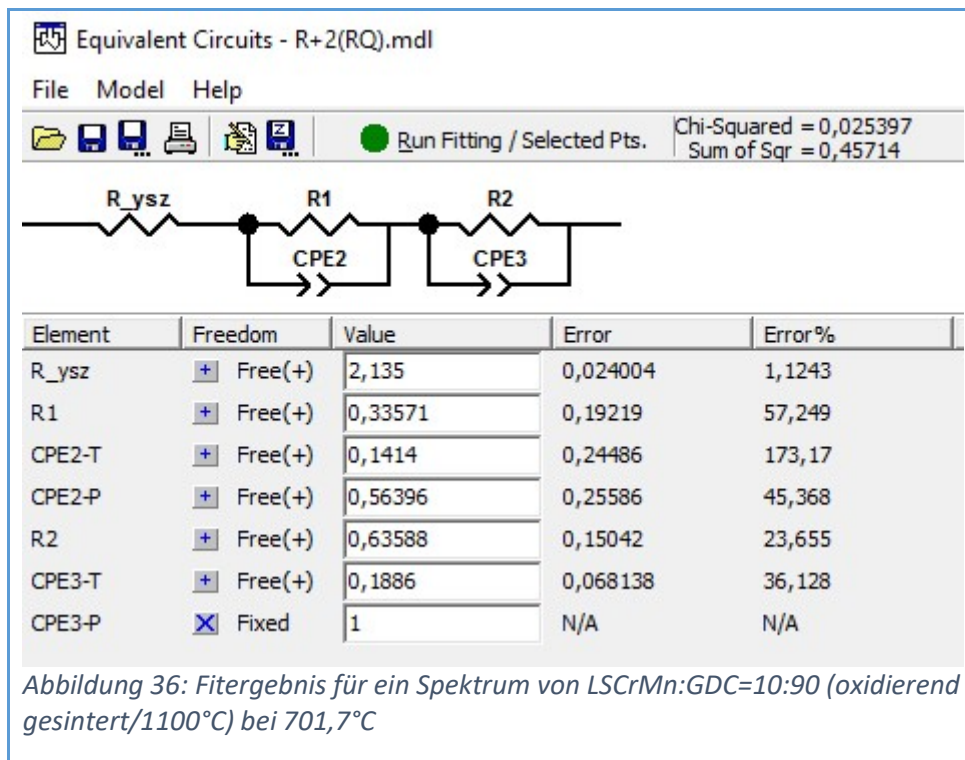


Abbildung 35: Impedanzspektrum einer oxidierend gesinterten Probe mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50 bei einer Messtemperatur von 623,3 °C. Die schwarzen Punkte sind Messergebnisse während die durchgezogene rote Linie das Fitergebnis wiedergibt.



Der gesamte Polarisationswiderstand der Anode wurde nach

$$R = R_1 + R_2 \quad (51)$$

Aus den Einzelwiderständen berechnet.

Zusätzlich wurde im Anschluss jeweils die Aktivierungsenergie der Einzelwiderstände nach Formel (52) berechnet, um abschätzen zu können, welcher Mechanismus dem betrachteten Widerstand potentiell zugrunde liegen könnte.

$$R = A \cdot e^{\frac{E_A}{k_B T}} \quad (52)$$

Wobei R_p den Polarisationswiderstand in Ω beschreibt, A den sogenannten präexponentiellen Faktor, k_B die Boltzmannkonstante in JK^{-1} , T die Temperatur in K und E_A die Aktivierungsenergie in eV.

$$\log(R) = \log(A) - \frac{E_A}{k_B} \cdot \log(e) \cdot \frac{1}{T} \quad (53)$$

Aufgetragen wird der dekadische Logarithmus des Widerstandes gegen $1000/T$; ein derartiges Diagramm wird als Arrhenius-Plot bezeichnet. Aus der Steigung k wurde dann die Aktivierungsenergie berechnet (siehe Formel 54).

$$E_A = \frac{1000 \cdot k \cdot k_B}{\log(e)} \quad (54)$$

Das für die Vorversuche verwendete Temperaturprogramm ist in Abbildung 36 gezeigt. Das Aufheizen wurden in Schritten zu 50°C durchgeführt. Zum Start einer Messung durfte die jeweilige Messtemperatur in einem Zeitintervall von 600 Sekunden um nicht mehr als $\pm 0,6^\circ\text{C}$ schwanken. Auf diese Weise wurde eine Temperaturkonstanz während der Messung sichergestellt.

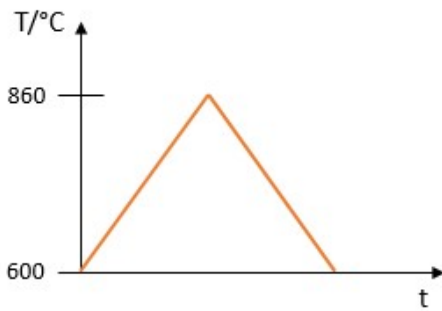


Abbildung 37: Temperaturprogramm für die Impedanzmessungen in den Vorversuchen.

Die Ergebnisse der Vorversuche sind in Abbildung 38 gezeigt. Hier ist der berechnete gesamte Polarisationswiderstand bei drei verschiedenen Temperaturen gegen den GDC-Gehalt aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Polarisationswiderstand mit steigendem Gehalt an GDC sinkt, aber ab einem Gehalt von etwa 70 %wt nicht weiter sinkt. Außerdem ist zu sehen, dass die Probe, die mit Gold anstelle von Platin besputtert wurde (das ist jene mit 60 %wt GDC), einen Ausreißerwert mit höherem Widerstand darstellt, was eine katalytische Aktivität des Platin vermuten lässt.

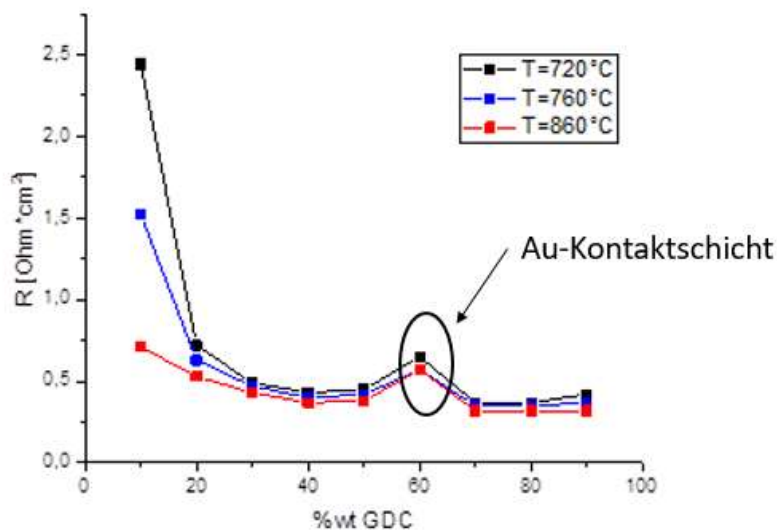


Abbildung 38: Auftragung des gesamten Polarisationswiderstandes gegen die Zusammensetzung bei drei verschiedenen Messtemperaturen. Anmerkung: Die Messtemperaturen der Werte für 90 %wt GDC lagen 20 °C niedriger.

Abbildung 39 zeigt einen Arrheniusplot für die Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50. Die Punkte wurden mit einer Ausgleichsgerade gefittet und anschließend aus der Steigung nach Gleichung (54) die Aktivierungsenergie berechnet. Zur Auswertung der Aktivierungsenergie muss an dieser Stelle allgemein angemerkt werden, dass sich diese mit zunehmendem Perowskitgehalt immer schwieriger gestalten und es teils zu sehr starken Abweichungen von der Linearität im Arrheniusdiagramm kam, was ein Hinweis darauf sein kann, dass nicht nur ein einzelner Prozess eine Rolle spielt. Dieses Problem zeigte sich auch sehr deutlich bei den Proben, die bei 1100 °C unter reduzierenden Bedingungen gesintert werden. Die Aktivierungsenergien sind daher teilweise als relativ stark fehlerbehaftet zu bewerten.

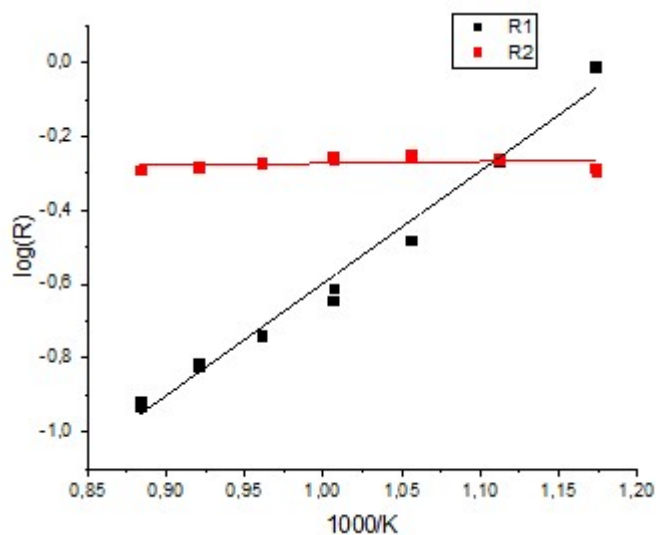


Abbildung 39: Arrheniusplot der beiden Einzelwiderstände für die Zusammensetzung LSCrM:GDC = 20:80. R1 kennzeichnet dabei den Widerstand aus dem niederfrequenten Halbkreis, R2 den Widerstand aus der mittelfrequenten Schulter.

Da nun aus diesen ersten Vorversuchen eine katalytische Aktivität des Platin vermutet wurde, wurde im Anschluss eine Optimierung der Messbedingungen vorgenommen, die sowohl eine Variation der Kontaktierung als auch des Temperaturprogramms beinhaltete.

Im ersten Schritt wurden vier verschiedene Metallpasten, nämlich Nickel-, Kupfer-, Platin- und Goldpaste als Kontaktierungsmöglichkeiten getestet. Für diese Messungen wurden Proben in

analoger Weise zu den Vorversuchen hergestellt, allerdings nur die Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50. Das Temperaturprogramm wurde im ersten Schritt ebenfalls analog zu den Vorversuchen beibehalten. In Abbildung 40 sind die gemessenen Elektrolytwiderstände gegen die Temperatur für die verschiedenen Kontaktierungsvarianten aufgetragen. Für die Beurteilung der Sinnhaftigkeit des Elektrolytwiderstandes wurde aus dem gemessenen Widerstand die Leitfähigkeit und in weiterer Folge die entsprechende Temperatur berechnet. Diese berechnete Temperatur sollte im Idealfall mit jener mittels Thermocouple gemessenen ident sein. Abweichungen können demnach auf eine inhomogene Stromdichteverteilung im YSZ hinweisen, was üblicherweise auf ein Kontaktierungsproblem zurückgeführt werden kann. Dies ist eine sehr sensitive Methode, da die Leitfähigkeit von 8YSZ exponentiell von der Temperatur abhängt.

Im Fall der Kontaktierung mit Kupfer und Nickel sind die Differenzen zwischen berechneter und tatsächlicher Temperatur sehr groß beziehungsweise die gemessenen Elektrolytwiderstände wesentlich höher als durch Probengeometrie und -temperatur erwartet werden kann, weshalb diese Kontaktierungsmöglichkeit offensichtlich keine homogene Stromdichteverteilung gewährleisten können. Übereinstimmung von berechneter und gemessener Temperatur und damit sinnvolle Elektrolytwiderstände wurden bei der Kontaktierung mit Gold- beziehungsweise Platinpaste erhalten.

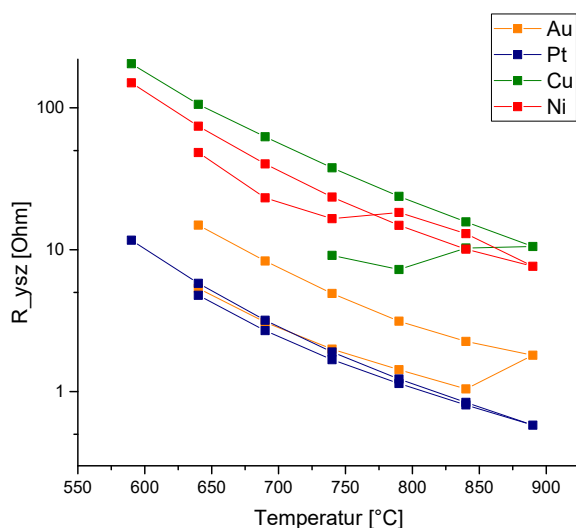


Abbildung 40: Auftragung des gemessenen Elektrolytwiderstandes gegen die Temperatur für die verschiedenen Kontaktierungsvarianten.

Abbildung 41 zeigt schließlich den Polarisationswiderstand der Anode gegen die Temperatur für die Kontaktierung mit Gold – beziehungsweise Platinpaste. Da der katalytische Effekt des Stromsammlers auf die Anode so gering wie möglich gehalten werden soll, um eine möglichst unverfälschte elektrochemische Aktivität der Anode messen zu können, wurde die Kontaktierung mit Goldpaste für alle weiteren Messungen verwendet. Diese Entscheidung wurde aufgrund des höheren Polarisationswiderstandes bei Goldkontaktierung getroffen, da Goldpaste offensichtlich geringere katalytische Aktivität als Platinpaste besitzt. Es finden sich allerdings Hinweise in der Literatur [54], dass auch Gold katalytische Eigenschaften für die Wasserstoffoxidation aufweist und somit die Messung des Polarisationswiderstandes beeinflussen kann.

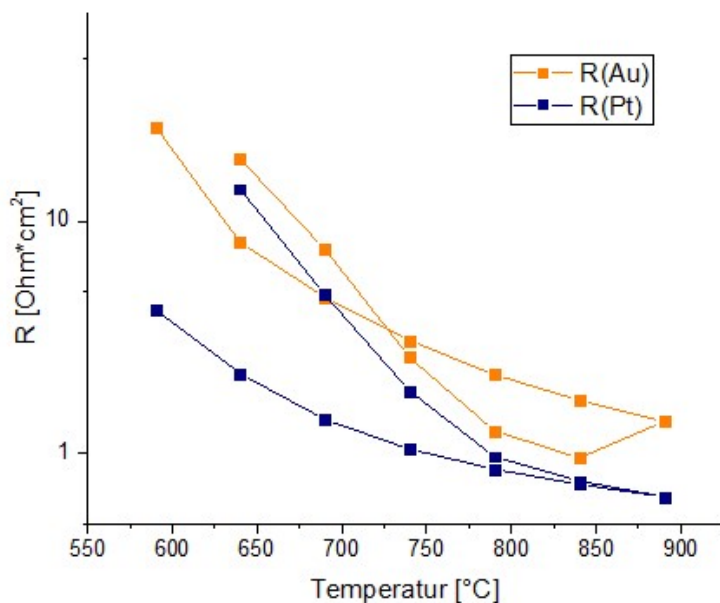


Abbildung 41: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Messtemperatur für die Gold- bzw. Platinkontaktierung.

Bei Betrachtung der Impedanzspektren im Aufheiz- und Abkühlzyklus konnte festgestellt werden, dass sich diese trotz gleicher Temperatur deutlich voneinander unterscheiden. Daraus wurde geschlossen, dass die Maximaltemperatur von 860 °C bei Verwendung von Gold zu hoch ist. Daher wurde in einem zweiten Schritt eine Optimierung des Temperaturprogramms durchgeführt. Jenes Programm, das letztendlich zu den gewünschten

Ergebnissen führte und für alle folgenden Messungen verwendet wurde, ist in Abbildung 42 gezeigt. Die Schrittweite bei der Temperaturänderung wurde zusätzlich auf 25 °C gesenkt.

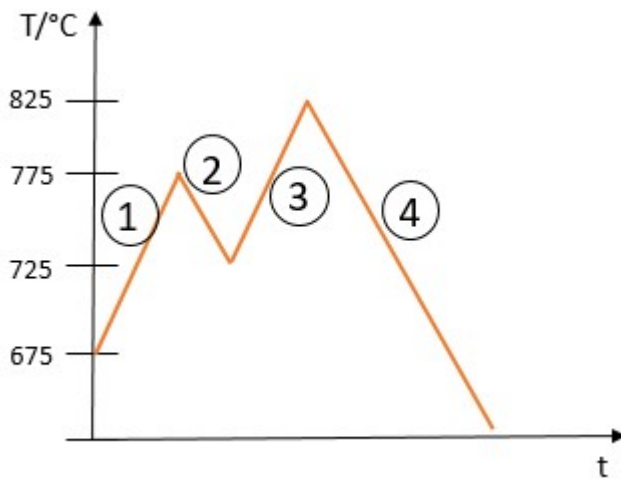


Abbildung 42: Optimiertes Temperaturprogramm für die Impedanzmessung mit Goldkontaktierung.

Durch diese Änderungen konnten dann reproduzierbare Ergebnisse in den unterschiedlichen Temperaturzyklen erhalten werden, wie in den Abbildungen 43 und 44 zu sehen ist. Bei der Auswertung wurde dann jeweils nur die Werte aus den letzten drei Segmenten des Temperaturprogramms verwendet. Es kann vermutet werden, dass es beim ersten Aufheizen zu einem Sintervorgang der Goldpaste kommt.

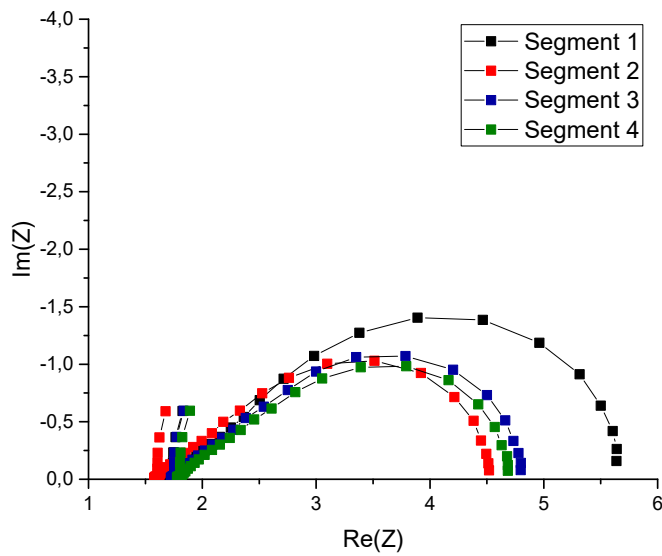


Abbildung 43: : Impedanzspektren bei 740°C für die vier Temperaturzyklen im neuen Temperaturprogramm. Schwarz: erster Zyklus, rot:zweiter Zyklus, blau: dritter Zyklus, grün: vierter Zyklus.

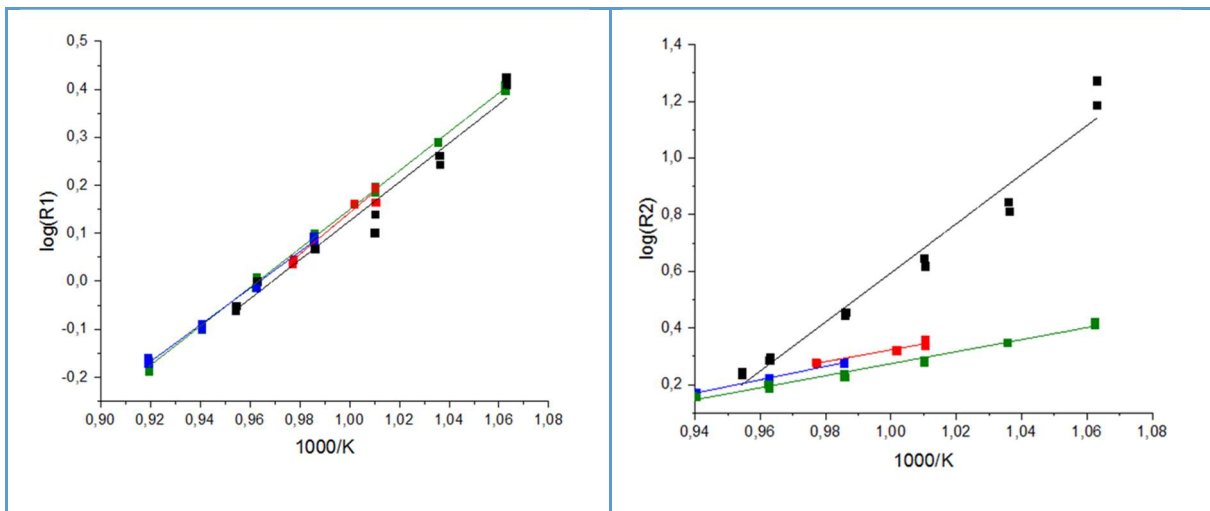
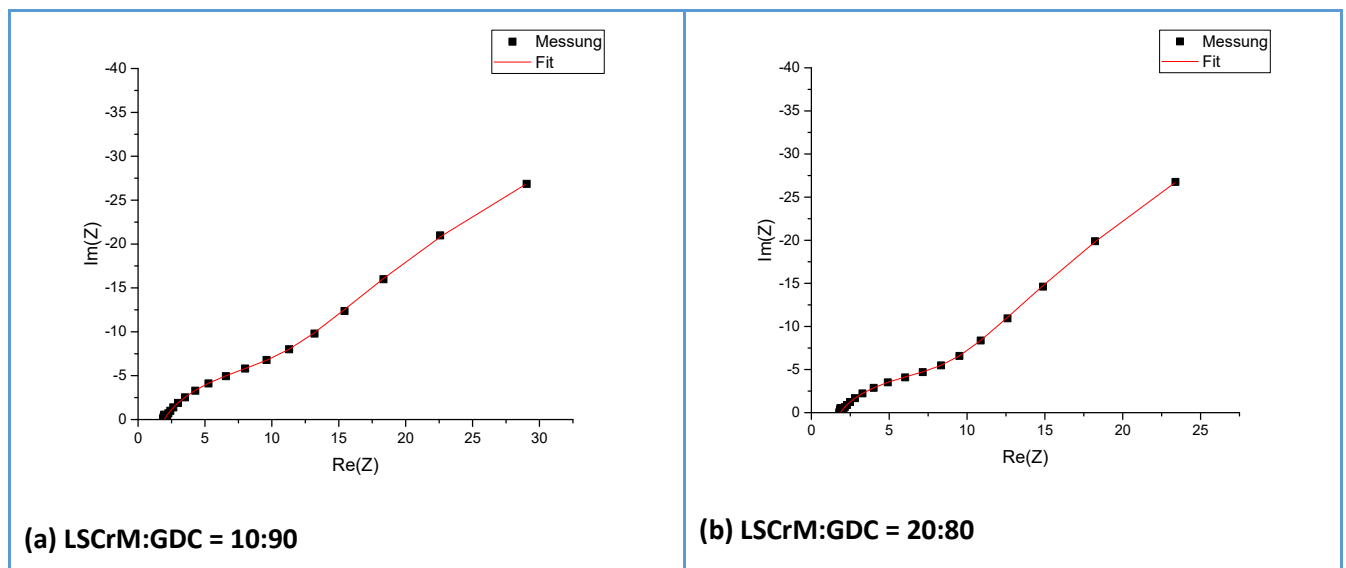


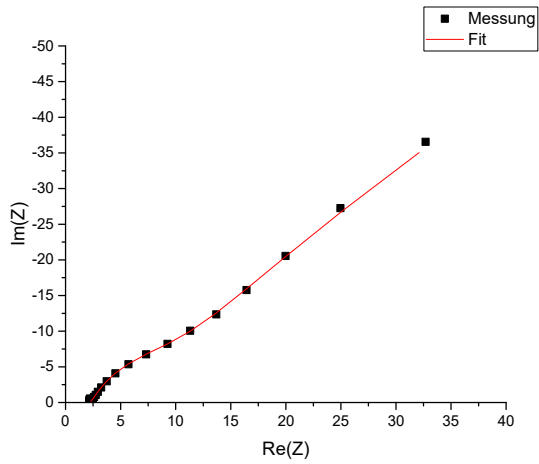
Abbildung 44: Arrheniusplots für die unterschiedlichen Temperaturzyklen. Links ist die Auftragung für den Widerstand aus der mittelfrequenten Schulter gezeigt, rechts die Auftragung für den Widerstand aus dem niederfrequenten Halbkreis. Die unterschiedlichen Farben markieren Messwerte aus unterschiedlichen Temperaturzyklen.

3.2.2 Reduzierende Sinterbedingungen – 1100 °C

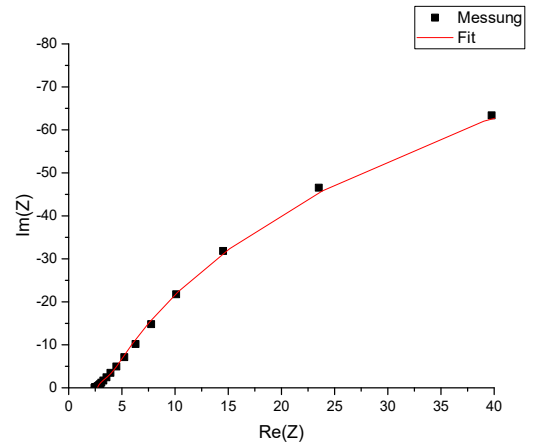
Da in der Realität verwendete MSC - Anoden unter reduzierenden Bedingungen gesintert werden, wurde die nächste Serie an Proben unter reduzierenden Bedingungen gesintert und dann elektrochemisch charakterisiert. Die Probenherstellung erfolgte bis auf den Sintervorgang analog zu den davor vorgestellten Proben. Für genaue Details zum Sintervorgang sei auf Kapitel 2.4 verwiesen.

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte analog zu der in Kapitel 3.2.1 gezeigten Weise. Die Entscheidung über das zu wählende Ersatzschaltbild fiel bei diesen Messungen ab einem Gehalt von 50 %wt GDC abwärts zunehmend schwer, da die von Z-View ausgegebenen Werte trotz optisch guter Übereinstimmung der Messpunkte und des Fits stark fehlerbehaftet waren. Es wäre also bei diesen Zusammensetzungen wohl auch eine Auswertung mit zwei R-CPE-Gliedern gerechtfertigt gewesen. In Abbildung 45 sind die Impedanzspektren mit den jeweiligen Fitergebnissen der Proben mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen bei ca. 740 °C gezeigt.

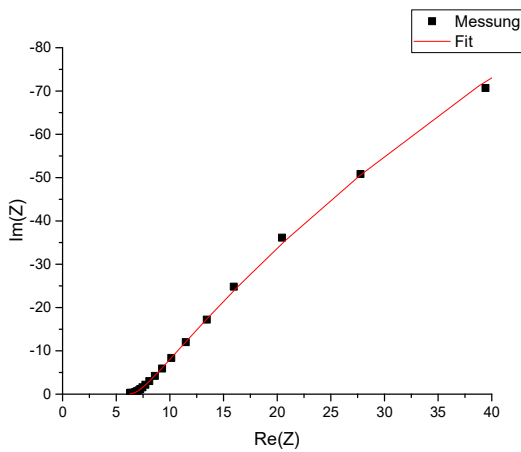




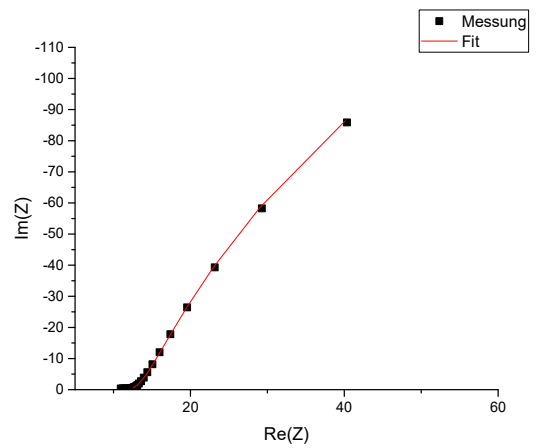
(c) LSCrM:GDC = 30:70



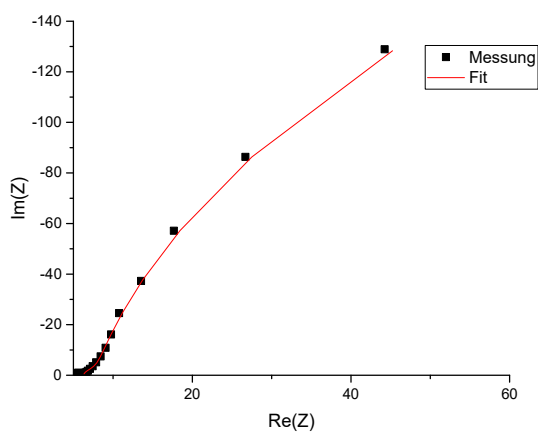
(d) LSCrM:GDC = 50:50



(e) LSCrM:GDC = 60:40



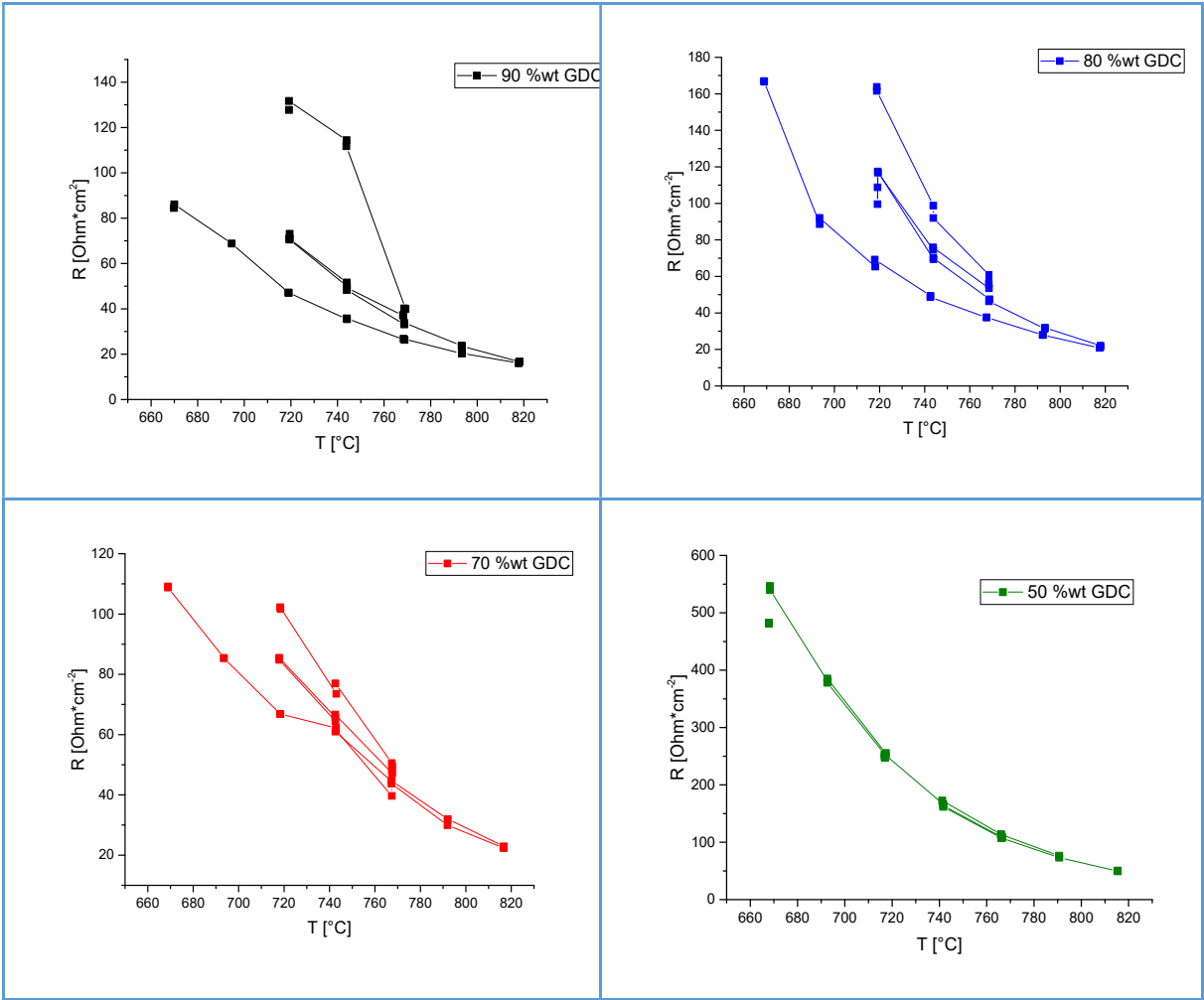
(f) LSCrM:GDC = 70:30



(g) LSCrM:GDC = 80:20

Abbildung 45: Impedanzspektren der Proben, die bei 1100°C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden. Die Messtemperatur der gezeigten Spektren beträgt etwa 740 °C.

Die Auftragung des gesamten Polarisationswiderstandes gegen die Messtemperatur für die verschiedenen Zusammensetzungen ist Abbildung 46 zu entnehmen. Hierbei muss angemerkt werden, dass nicht alle Impedanzmessungen mit dem gleichen Ersatzschaltbild gefittet wurden. Die Proben mit 50 %wt GDC bis 20 %wt GDC wurden jeweils mit nur einem R-CPE-Glied ausgewertet, während alle Proben mit höheren GDC-Gehalten mit zwei R-CPE-Gliedern ausgewertet wurden. Wie schon im vorhergehenden Kapitel erwähnt ging es dabei nicht um eine physikalische Interpretation sondern ausschließlich um eine optimale Datenparametrisierung.



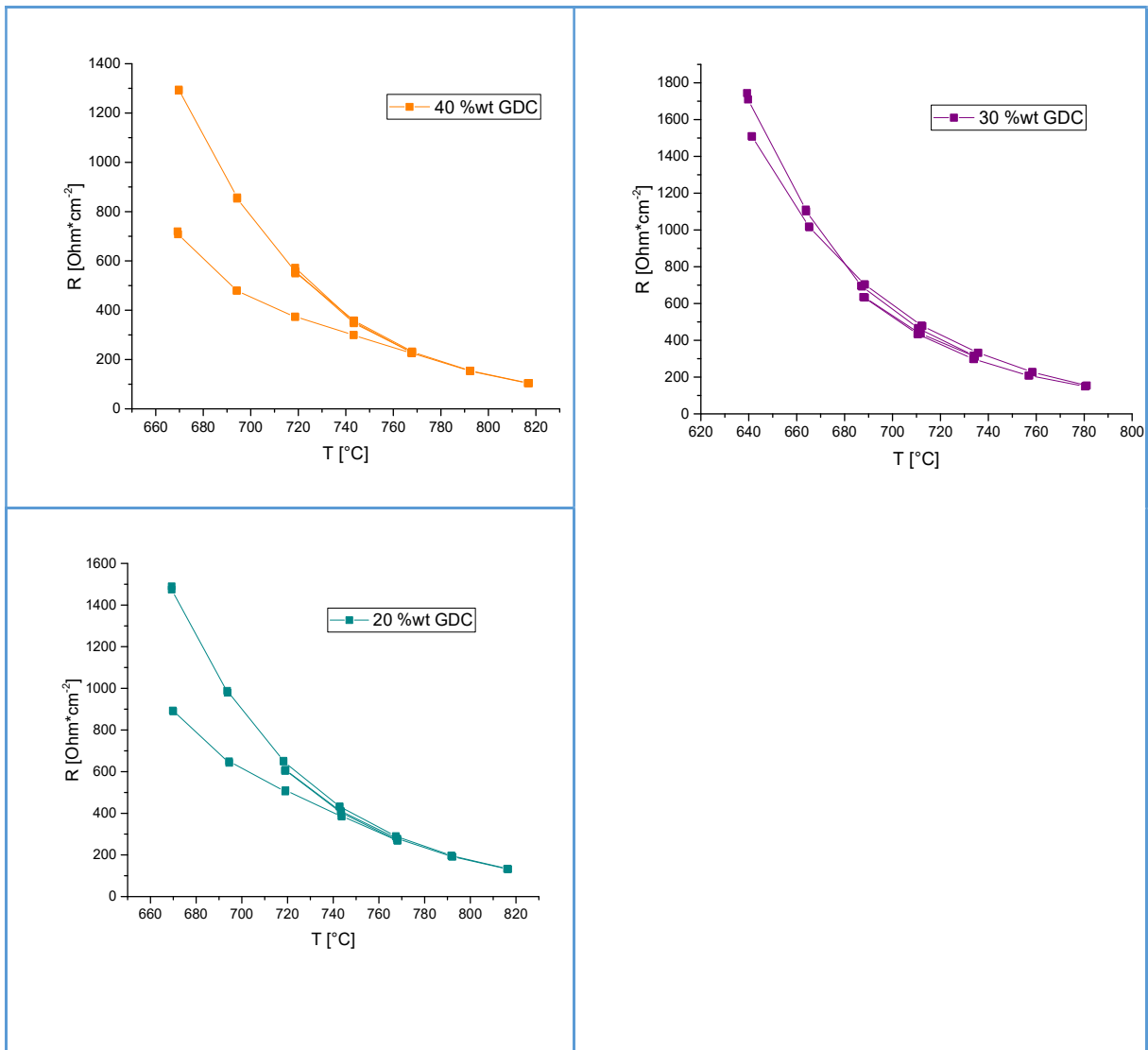


Abbildung 46: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für alle Temperaturzyklen.

In Abbildung 46 ist sehr gut zu sehen, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse umso schlechter wird, je höher der Anteil an GDC in der Anode gewählt wird. In Tabelle 5 sind die niedrigsten gemessenen Polarisationswiderstände der verschiedenen Zusammensetzungen zusammengefasst und jeweils die zugehörige Messtemperatur angegeben.

GDC-Gehalt in %wt	R in Ωcm^2	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
90	16,07	817,8
80	21,32	817,8
70	22,60	816,5
50	50,06	815,5
40	104,1	816,9
30	150,57	780,5
20	132,76	816,5

Tabelle 5: Zusammenfassung der minimalen Polarisationswiderstände der verschiedenen Zusammensetzungen mit zugehöriger Messtemperatur.

Ein prinzipieller Unterschied zu den Proben die in Luft gesintert wurden besteht allgemein für alle Zusammensetzungen in der mechanischen Stabilität. Während die in Luft gesinterten Proben vor und nach der Impedanzmessung dasselbe Aussehen und die gleiche Stabilität besitzen, sind die Proben die in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden schon vor der Messung mechanisch sehr instabil, das heißt sie lassen sich mit wenig Druck mit der Pinzette vom Substrat abkratzen. Nach der Messung sind die Proben dann noch spröder, wobei sich bei einigen Proben die Anode während der Messung vom Substrat abgelöst hat und sich nach der Entnahme aus dem Messaufbau nicht mehr auf dem Elektrolyten befunden hat. Ein weiterer großer Unterschied zu den Proben die in Luft gesintert wurden sind die nun signifikant höheren Polarisationswiderstände.

In Abbildung 47 wurden die Daten aus Abbildung 46 in einem Arrheniusdiagramm verglichen. Aufgrund fehlender Zyklusstabilität der Proben mit hohem GDC-Anteil sind für alle Zusammensetzungen außer LSCrMn:GDC = 50:50 nur die Werte aus dem letzten Abkühlzyklus aufgetragen, um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu erhalten.

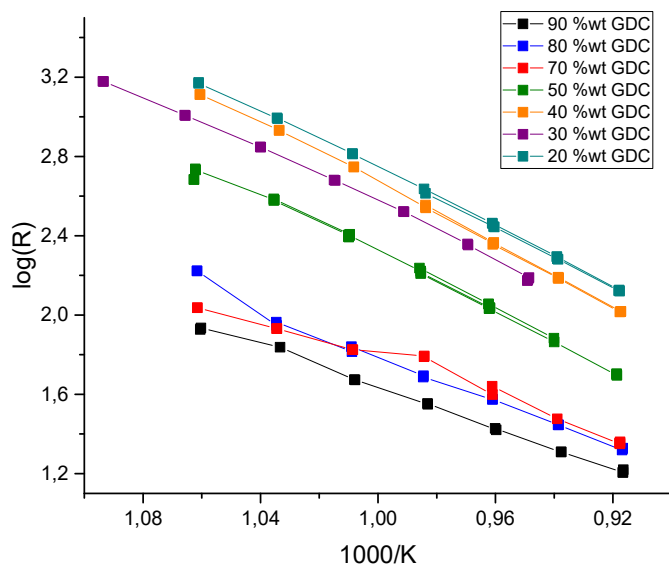


Abbildung 47: Arrheniusdiagramm für die verschiedenen Zusammensetzungen der Anode, die bei 1100°C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurden.

In Tabelle 6 sind für alle Zusammensetzungen die berechneten Aktivierungsenergien angegeben.

LSCrM:GDC	E_A (R1)	E_A (R2)
80:20	1,45*	-
70:30	1,37*	-
60:40	1,54*	-
50:50	1,40*	-
30:70	1,33	0,85
20:80	1,62	0,70
10:90	1,45	0,76

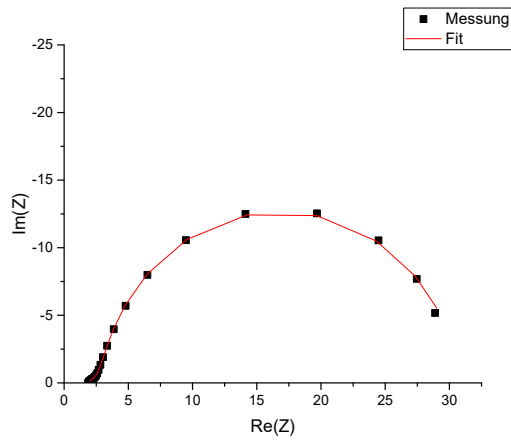
Tabelle 6: Berechnete Aktivierungsenergien für die verschiedenen Zusammensetzungen. Bei den mit einem * gekennzeichneten Werten wurden die Spektren mit nur einem RC-Glied gefittet.

Es ist zu sehen, dass der Polarisationswiderstand mit steigendem GDC-Gehalt sinkt. Lediglich die Probe mit 30 %wt GDC stellt in dieser Hinsicht eine Unregelmäßigkeit dar, da der an dieser Anode gemessene Widerstand niedriger liegt als jener mit 40 %wt GDC. Zusätzlich zu einer Verringerung des Polarisationswiderstandes kommt es allerdings auch zu einer zunehmenden mechanischen Instabilität bei Erhöhung des GDC-Gehalts. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die angewendete Sinter Temperatur von 1100 °C zu gering ist, um ein dichtes Zusammensintern der GDC-Partikel zu gewährleisten, während sie für das Sintern von LSCrM offensichtlich ausreichend ist. An dieser Stelle muss ebenfalls angemerkt werden, dass durch XRD-Messung (siehe Abbildung 23) bei diesem Proben Typ eine zusätzliche Phase, bei der es sich höchstwahrscheinlich um Lanthan-dotiertes Ceroxid handelt, nachgewiesen wurde. Daher wäre es möglich, dass die mechanische Instabilität sowie auch die hohen Polarisationswiderstände auf das Vorliegen dieser zusätzlichen Phase zurückzuführen ist. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde im Folgenden eine Reduktion der Sinter Temperatur auf 1000 °C vorgenommen.

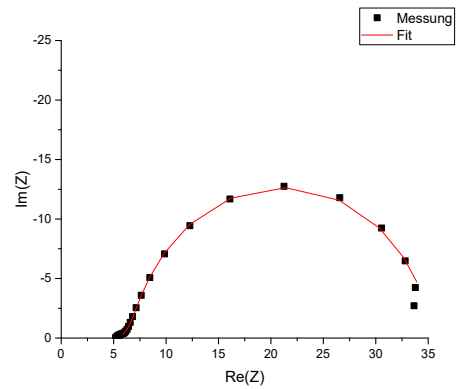
3.2.4 Reduzierende Sinteratmosphäre – 1000 °C

In dieser Messerie wurden nur noch Proben bis zu einem GDC-Gehalt von 50 %wt GDC hergestellt, da bereits bekannt war, dass niedrigere GDC-Gehalten zu höheren Polarisationswiderständen führen.

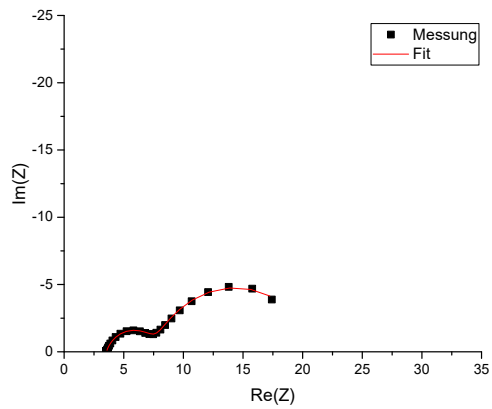
Die Auswertung der Spektren erfolgte wieder in der analogen Weise wie für die bereits gezeigten Proben. In Abbildung 48 sind die Impedanzspektren der gemessenen Proben bei einer Messtemperatur von etwa 740 °C gezeigt. Bei Betrachtung dieser Spektren ist deutlich zu erkennen, dass mit abnehmendem GDC-Gehalt die mittelfrequente Schulter an Größe zunimmt.



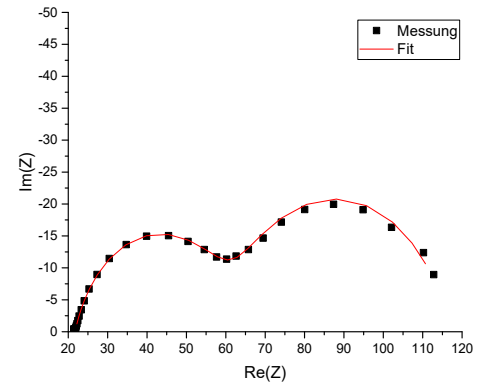
(a) LSCrM:GDC = 10:90



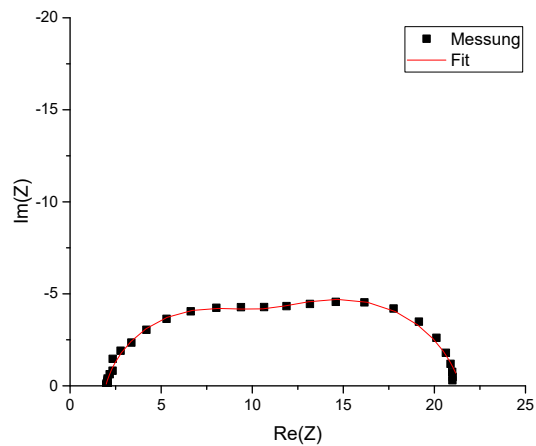
(b) LSCrM:GDC = 20:80



(c) LSCrM:GDC = 30:70



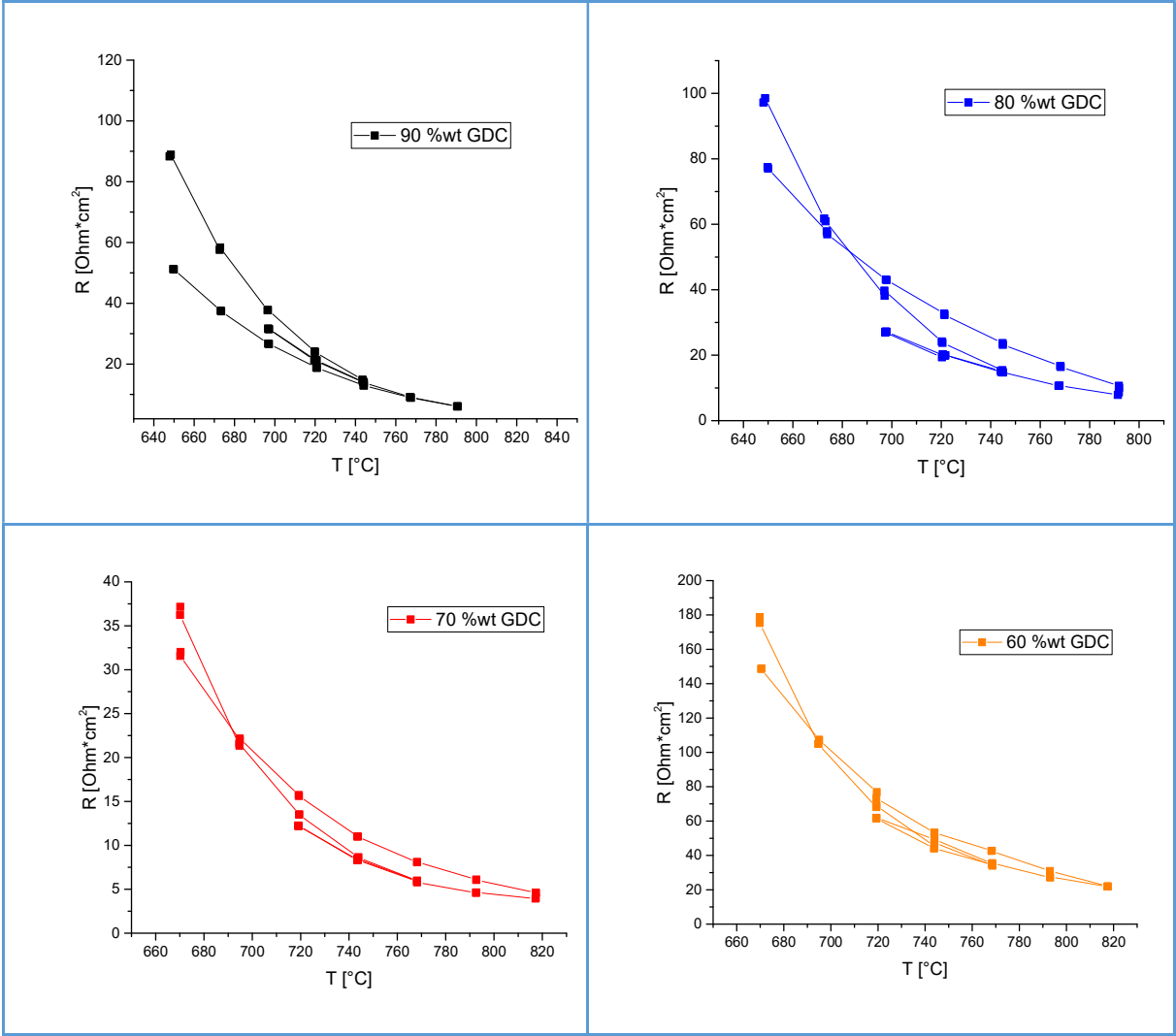
(d) LSCrM:GDC = 40:60

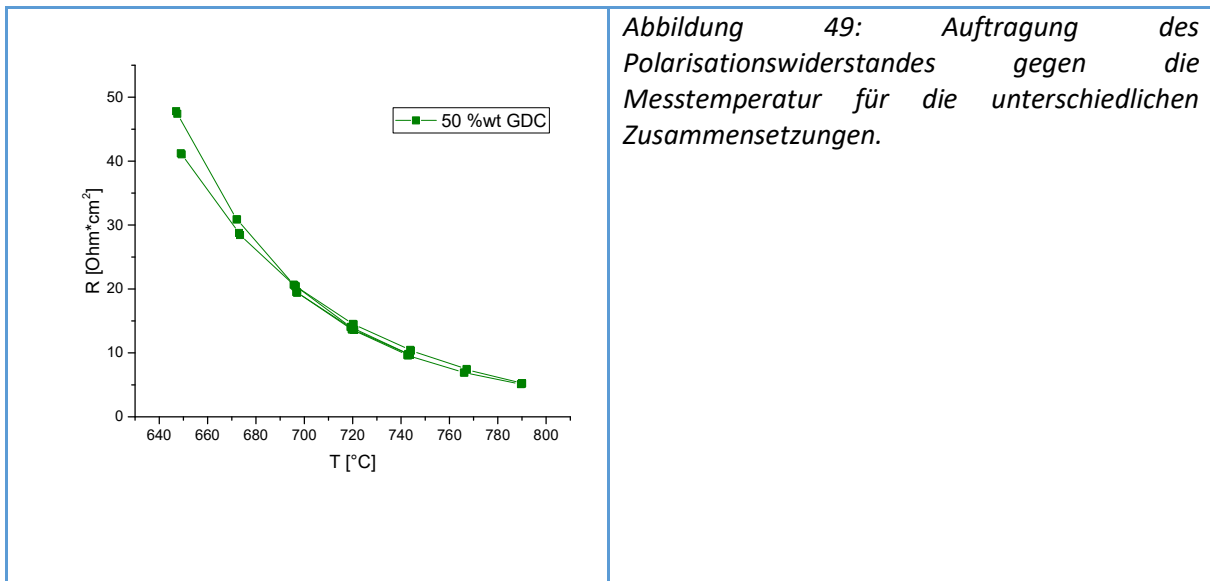


(e) LSCrM:GDC = 50:50

Abbildung 48: Impedanzspektren der Proben, die bei 1000 °C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurden.

In dieser Messserie wurden alle Impedanzspektren mit zwei R-CPE-Gliedern gefittet. In Abbildung 48 sind die Auftragungen des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Zusammensetzungen gezeigt. Im Vergleich zu den Proben die bei 1100 °C gesintert wurden fällt sofort die erhöhte Zyklusstabilität auf.





In Abbildung 50 sind schließlich die Polarisationswiderstände für die verschiedenen Zusammensetzungen in einem Arrheniusplot vergleichend dargestellt. In dieser Darstellung wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit wieder nur die Werte aus dem letzten Abkühlzyklus aufgetragen. Hier ist nun kein eindeutiger Zusammenhang zwischen GDC-Gehalt und Polarisationswiderstand mehr erkennbar. Überraschenderweise wird bei einer Senkung der Sintertemperatur das beste Ergebnis mit einem GDC-Gehalt von 50 %wt erhalten, sowohl den Polarisationswiderstand als auch die mechanische Stabilität betreffend.

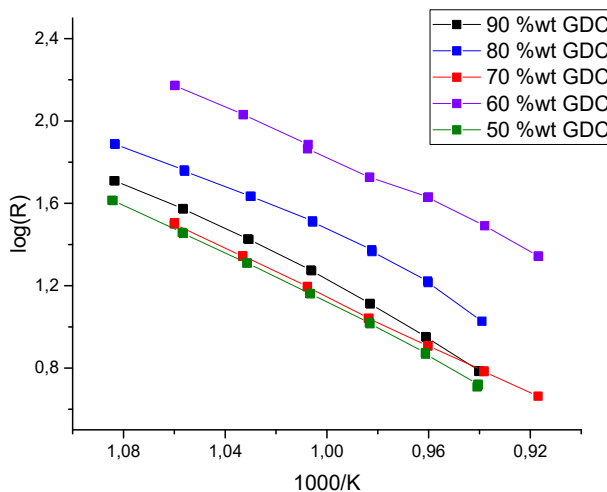


Abbildung 50: Arrheniusdiagramm für die verschiedenen Zusammensetzungen der Anoden, die bei 1000 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden.

In Tabelle 7 sind die berechneten Aktivierungsenergien für diese Messserie gezeigt. In diesem Fall war die Auswertung unproblematischer als bei den Proben, die bei 1100 °C gesintert wurden.

LSCrM:GDC	E _A (R1)	E _A (R2)
10:90	1,27	1,28
20:80	1,03	1,13
30:70	0,8	1,35
40:60	0,94	1,31
50:50	1,12	1,33

Tabelle 7: Aktivierungsenergien der Einzelwiderstände für die verschiedenen Zusammensetzungen.

In Tabelle 8 sind die Minimalwerte des Polarisationswiderstandes mit der jeweiligen Messtemperatur zusammengefasst. Die unterschiedlichen Maximaltemperaturen ergeben sich aus der Verwendung zwei verschiedenener Messstände. Auffällig an diesen Werten ist der außergewöhnlich hohe Wert bei einem GDC – Gehalt von 60 %wt.

GDC-Gehalt in %wt	R in Ωcm^2	Temperatur in °C
90	6,09	790,7
80	8,83	791,8
70	4,29	817,3
60	21,95	817,6
50	5,19	790,0

Tabelle 8: Zusammenfassung der Minimalwerte des Polarisationswiderstandes für die verschiedenen Zusammensetzungen mit der jeweiligen Messtemperatur.

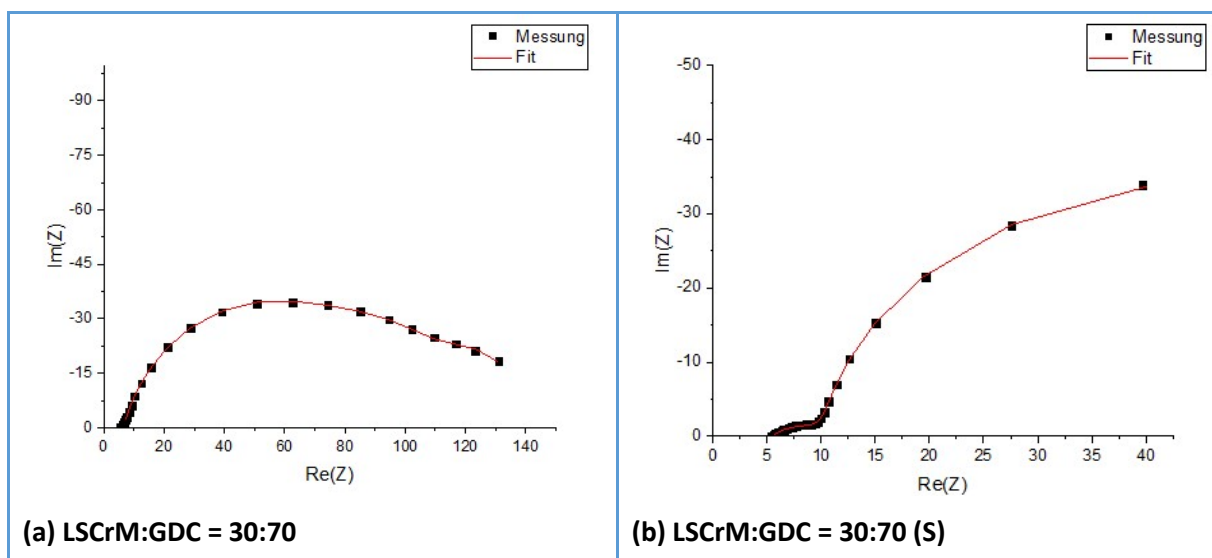
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei einer Senkung der Sintertemperatur der Polarisationswiderstand gesenkt werden kann und die mechanische Stabilität der Proben verbessert werden kann. Der Grund für die Senkung des Widerstandes durch Senkung der Sintertemperatur könnte ein weniger dichtes Zusammensintern der Partikel beider Phasen sein, das zu einer vergrößerten Elektrodenoberfläche und damit erhöhten elektrochemischen Aktivität führt. Eine weitere Reduktion der Sintertemperatur wäre also eine möglicherweise

sinnvolle Maßnahme zur Senkung des Polarisationswiderstandes. Hier existiert allerdings eine untere Grenze, die sowohl durch die Betriebsbedingungen als auch durch die mechanische Stabilität durch ungenügende Sinterung gegeben ist. Die verbesserte mechanische Stabilität ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei niedrigerer Sintertemperatur keine zusätzliche Phase gebildet wird. Dies wurde durch eine XRD-Messung an einem gepressten Pellet aus LSCrM und GDC festgestellt, das bei 1000 °C reduzierend gesintert wurde.

3.2.5 Ergebnisse der Anoden mit optimierter Mikrostruktur

Nach der Herstellung der symmetrischen Zellen im Forschungszentrum Jülich wurden diese mit Goldpaste kontaktiert und im Anschluss mittels Impedanzmessung charakterisiert. Auch für diese Messungen wurde das gleiche Temperaturprogramm, siehe Abbildung 42, wie für die vorhergehenden Proben verwendet.

In Abbildung 51 und 52 sind die Impedanzspektren der Proben mit optimierter Mikrostruktur gezeigt, wobei erstere die Ergebnisse der Proben mit 1000 °C Sintertemperatur und letztere die Ergebnisse der Proben mit 950 °C Sintertemperatur zeigen.



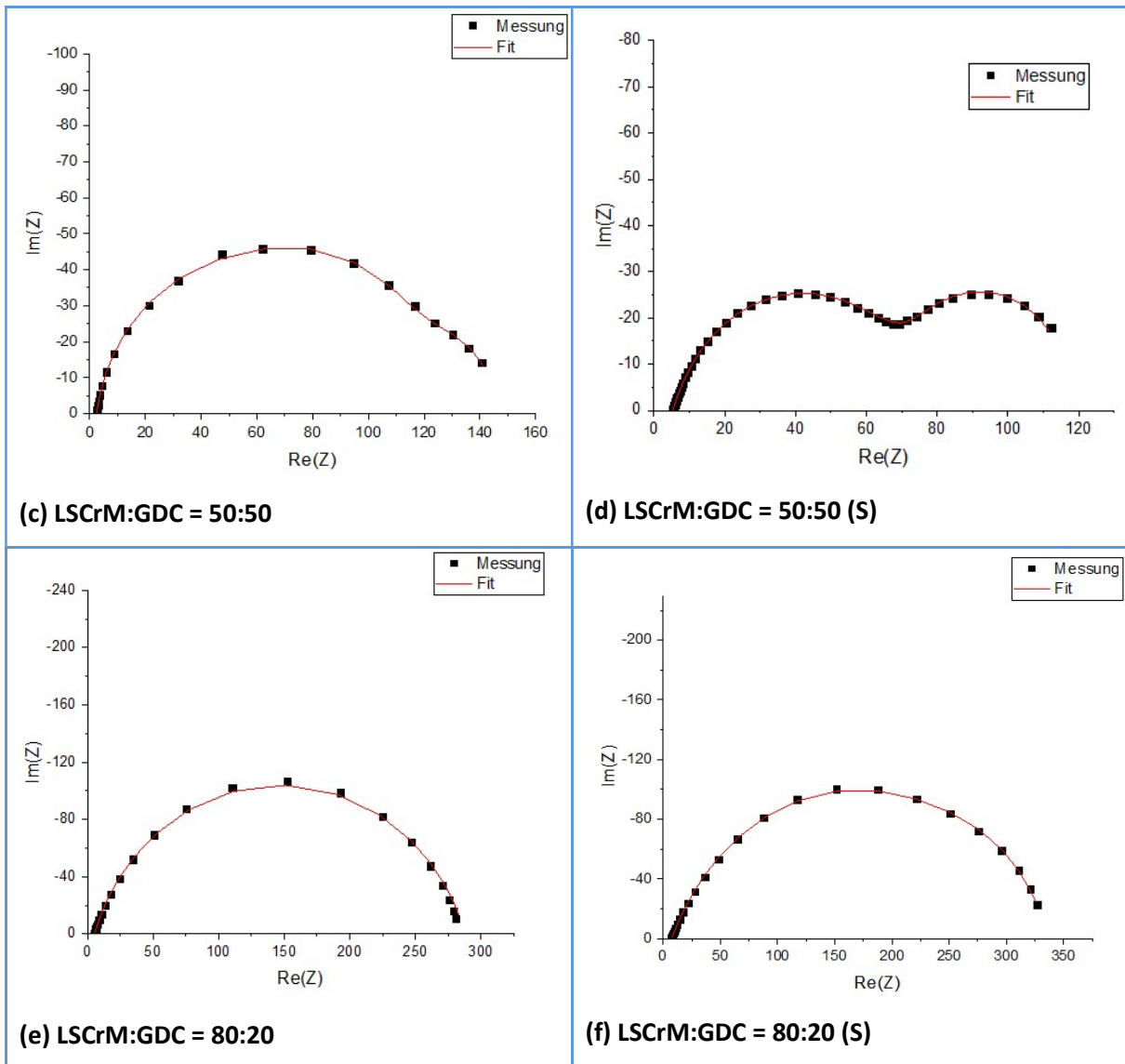


Abbildung 51: Impedanzspektren der Proben, die bei 1000 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden. Links sind jeweils die Proben ohne Porenbildner zu sehen, rechts die Proben mit Porenbildner.

Zum Fitten der Spektren wurde – soweit möglich – das Schaltbild in Abbildung 36 verwendet. Bei manchen Spektren konnte damit allerdings kein zufriedenstellender Fit erzielt werden. In diesen Fällen wurde das Schaltbild entsprechend angepasst – bei den entsprechenden Proben wird in weiterer Folge lediglich der gesamte Polarisationswiderstand angegeben.

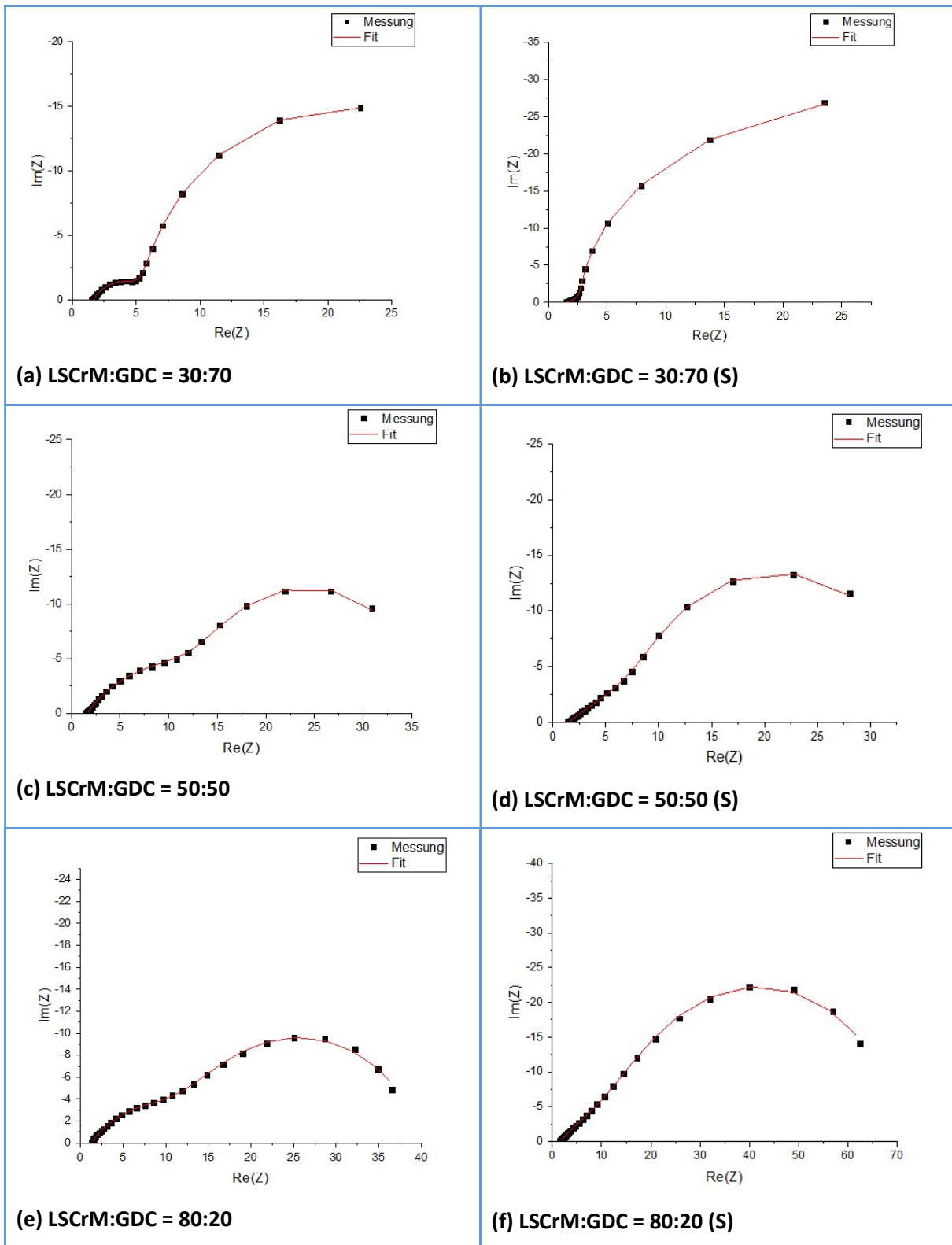


Abbildung 52: Impedanzspektren der Proben, die bei 950°C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurden. Links sind jeweils die Proben ohne Porenbildner zu sehen, rechts jene mit Porenbildner.

In Abbildung 53 sind die Daten für die Proben ohne Porenbildner (links) und mit Porenbildner (rechts) für die drei unterschiedlichen Zusammensetzungen in einem Arrheniusdiagramm gezeigt, die bei 1000 °C gesintert wurden. Hier ist deutlich zu sehen, dass die Messungen der Proben ohne Porenbildner eine bessere Zyklusstabilität zeigen. Bezüglich der Größe des Polarisationswiderstandes sind die Proben mit 50 %wt GDC und 70 %wt GDC vergleichbar, während die Probe mit 20 %wt GDC einen deutlich höheren Wert zeigt.

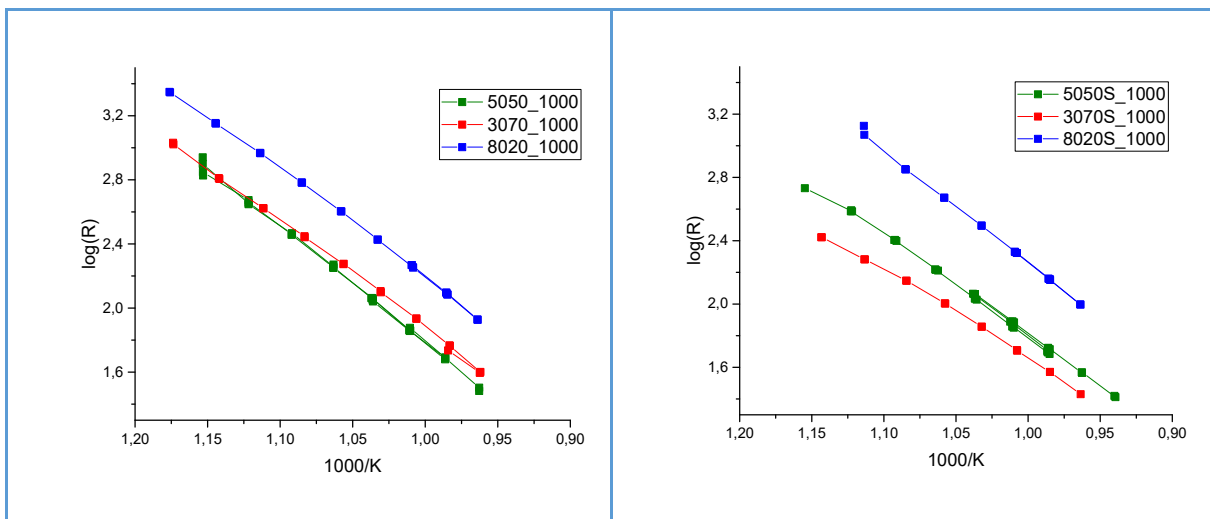


Abbildung 53: Arrheniusdiagramm für die drei verschiedenen Zusammensetzungen. Links sind die Ergebnisse der Proben ohne Zugabe des Porenbildners gezeigt, rechts die Ergebnisse mit Zugabe eines Porenbildners.

Hinsichtlich der mechanischen Stabilität waren keine Unterschiede der Proben untereinander festzustellen. In Abbildung 54 sind die Ergebnisse der Proben, die bei 950 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden, dargestellt. Die linke Abbildung zeigt wiederum die Ergebnisse der Proben ohne Porenbildner, die rechte Abbildung die Ergebnisse der Proben mit Porenbildner.

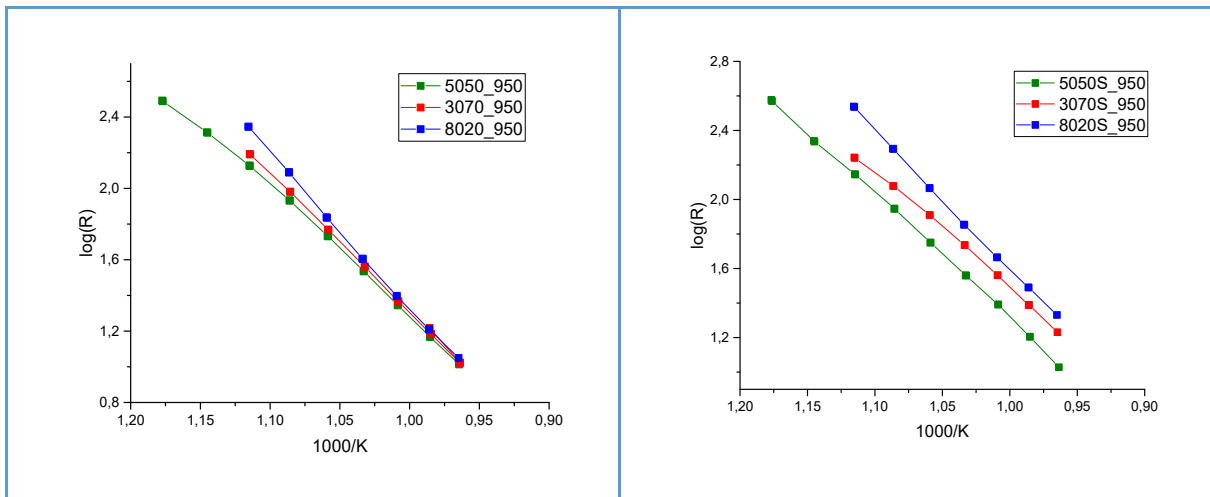


Abbildung 54: Arrheniusdiagramm für die drei verschiedenen Zusammensetzungen bei einer Sintertemperatur von 950 °C. Links sind die Ergebnisse der Proben ohne Porenbildner, rechts die Ergebnisse der Proben mit Porenbildner gezeigt.

Bei Betrachtung dieser Ergebnisse fällt wie schon für die Ergebnisse bei 1000 °C Sintertemperatur auf, dass die Zyklusstabilität höher ist, wenn kein Porenbildner zugesetzt wurde. Außerdem interessant ist, dass bei den Proben ohne Porenbildner praktisch keine Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes vom GDC-Gehalt beobachtbar ist. Der Minimalwert des Polarisationswiderstandes bei 760 °C ist für alle drei Zusammensetzungen etwa $10 \Omega\text{cm}^2$. Bei den Proben mit Porenbildner wurden erneut die besten Ergebnisse für die Probe mit 50 %wt GDC erhalten. In Tabelle 9 sind die Minimalwerte des Polarisationswiderstandes mit der genauen Messtemperatur zum Vergleich aufgeführt. Aus diesen Werten ist deutlich erkennbar, dass durch die Senkung der Sintertemperatur auf 950 °C niedrigere Polarisationswiderstände erhalten werden. Die Zugabe des Porenbildners hat jedoch keine eindeutig feststellbare Wirkung auf die elektrochemische Aktivität, da sie bei manchen Proben zu einer Erhöhung bei anderen Proben wiederum zu einer Senkung des Polarisationswiderstandes führt. Bei der Probe mit 50 %wt GDC, die bei 950 °C gesintert wurde, hat die Zugabe des Porenbildners sogar gar keine Auswirkung auf die elektrochemische Aktivität gezeigt, obwohl sich die Mikrostrukturen der beiden Proben deutlich voneinander unterscheiden (siehe Kapitel 3.1).

Probenbezeichnung	R in Ωcm^2	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Probenbezeichnung	R in Ωcm^2	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
3070_1000	39,67	766,2	3070_950	10,53	764,3
5050_1000	31,12	765,5	5050_950	10,36	763,6
8020_1000	84,64	764,3	8020_950	11,26	763,1
3070S_1000	28,66	764,5	3070S_950	17,17	763,3
5050S_1000	36,92	765,6	5050S_950	10,71	764,5
8020S_1000	99,31	764,5	8020S_950	21,56	763,0

Tabelle 9: Minimalwerte des Polarisationswiderstandes für die verschiedenen in Jülich hergestellten Proben. Die erste Zahl bezeichnet die Zusammensetzung, wobei die ersten beiden Ziffern den LSCM-Gehalt angeben. Die zweite Zahl bezeichnet die Sintertemperatur. Proben, die mit einem „S“ nach der Zusammensetzung gekennzeichnet sind, enthalten Reisstärke als Porenbildner.

In Tabelle 10 sind die Aktivierungsenergien der Einzelwiderstände sowie auch das zur Auswertung verwendete Ersatzschaltbild zusammengefasst. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Aktivierungsenergien sind diese in Abbildung 54 für die verschiedenen GDC-Gehalte aufgetragen, wobei hier nur jene Proben berücksichtigt sind, die mit zwei R-CPE-Gliedern gefittet werden konnten.

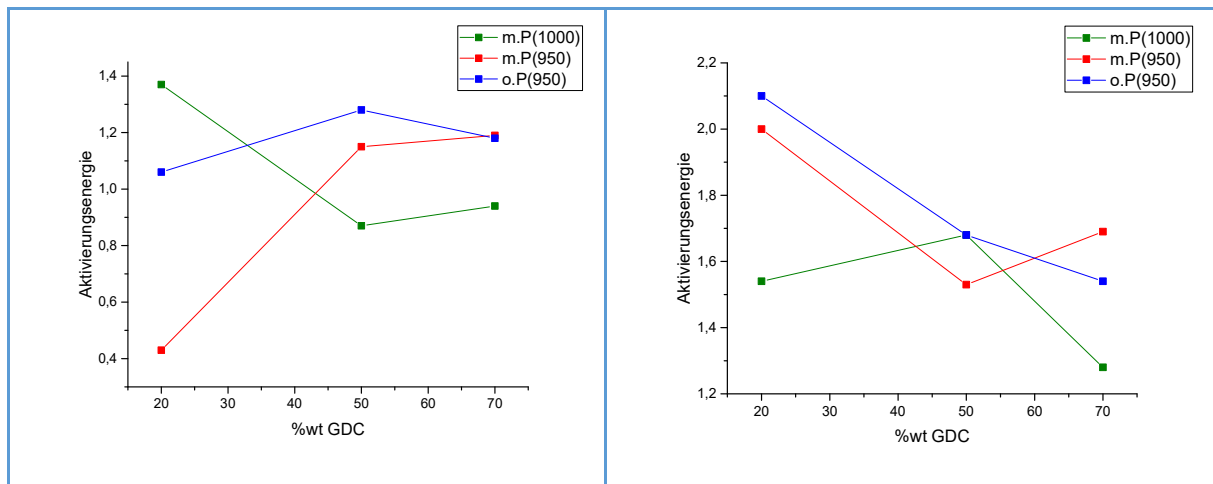


Abbildung 55: Arrheniusdiagramme für die Proben mit optimierter Mikrostruktur. Links sind die Aktivierungsenergien von R1, rechts die Aktivierungsenergien von R2 zu sehen.

Aus diesen Auftragungen ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergien der verschiedenen Proben sehr ähnlich sind. Lediglich der Wert für R1 der Probe mit 20 %wt GDC und Porenbildner, die bei 950 °C gesintert wurde, liegt mit 0,4 sehr niedrig. Außerdem ist wie schon bei den Polarisationswiderständen kein eindeutiger Effekt des Porenbildners auf die Aktivierungsenergien erkennbar.

Probenbezeichnung	Ersatzschaltbild	Aktivierungsenergien in eV
3070_1000	R + 3 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,5$
		$E_A(R_2) = 1,1$
		$E_A(R_3) = 1,5$
5050_1000	R + 3 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,6$
		$E_A(R_2) = 1,2$
		$E_A(R_3) = 1,6$
8020_1000	R + (R-CPE)	$E_A = 1,3$
3070S_1000	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 0,9$
		$E_A(R_2) = 1,3$
5050S_1000	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 0,9$
		$E_A(R_2) = 1,7$
8020S_1000	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,4$
		$E_A(R_2) = 1,5$
3070_950	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,2$
		$E_A(R_2) = 1,7$
5050_950	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,3$
		$E_A(R_2) = 1,5$
8020_950	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,1$
		$E_A(R_2) = 2$
3070S_950	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,2$
		$E_A(R_2) = 1,5$
5050S_950	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 1,2$
		$E_A(R_2) = 1,7$
8020S_950	R + 2 (R-CPE)	$E_A(R_1) = 0,4$
		$E_A(R_2) = 2,1$

Tabelle 10: Zusammenfassung der Aktivierungsenergien mit zugehörigem Ersatzschaltbild.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Polarisationswiderstände mit sinkender Sintertemperatur ebenfalls sinken und dass die Zugabe des Porenbildners keinen eindeutigen Effekt gezeigt hat. Außerdem zeigte sich bei der Sintertemperatur von 950 °C keine Abhängigkeit des Polarisationswiderstandes vom GDC-Gehalt mehr.

3.2.6 Vergleich aller Proben

In diesem Kapitel sollen nun alle Ergebnisse vergleichend dargestellt werden. Es werden die Polarisationswiderstände gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Zusammensetzungen und Sintertemperaturen aufgetragen und ebenso die jeweils geringsten erhaltenen Gesamtwiderstände für die jeweiligen Proben zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind beim Vergleich der Polarisationswiderstände von den Proben die in Jülich hergestellt wurden nur jene ohne Porenbildner dargestellt. Weiters sollen auch die Aktivierungsenergien verglichen werden.

In Abbildung 56 sind die Ergebnisse der drei verschiedenen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM : GDC = 80:20 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Senkung der Sintertemperatur zu niedrigeren Polarisationswiderständen führt. Außerdem ist schon aus dieser Darstellung ersichtlich, dass bei der Probe, die bei 950 °C gesintert wurde eine andere Aktivierungsenergie zu erwarten ist. Da bei dieser Zusammensetzung mit der einfachen Herstellungsmethode keine Probe mit einer Sintertemperatur von 1000 °C hergestellt wurde, ist ein direkter Vergleich zwischen den unterschiedlichen Mikrostrukturen nicht möglich.

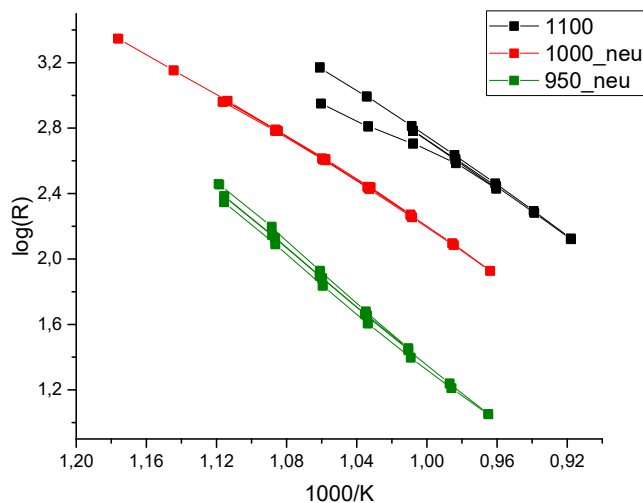


Abbildung 56: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20. In schwarz sind die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1100°C Sintertemperatur, in rot die in Jülich hergestellte Probe bei 1000°C Sintertemperatur und in grün die in Jülich hergestellte Probe bei 950 °C dargestellt.

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50 dargestellt. Hier ist nun ein direkter Vergleich der Mikrostrukturen und der elektrochemischen Performance möglich. Es ist zu erkennen, dass die Probe mit der homogenen Mikrostruktur (rot eingezeichnet) einen deutlich höheren Polarisationswiderstand aufweist als jene mit der inhomogenen Mikrostruktur die in Wien hergestellt wurde (blau eingezeichnet). Daraus kann gefolgert werden, dass eine homogene Mikrostruktur offensichtlich nicht zwingend Garant für eine bessere elektrochemische Aktivität sein muss sondern sogar zu einer Erhöhung des Polarisationswiderstandes führen kann. Allerdings sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Proben mit homogener Mikrostruktur eine deutlich höhere mechanische Stabilität besitzen. Wie auch schon bei den Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20 festgestellt führt auch hier eine Senkung der Sintertemperatur zu einer Verringerung des Polarisationswiderstandes.

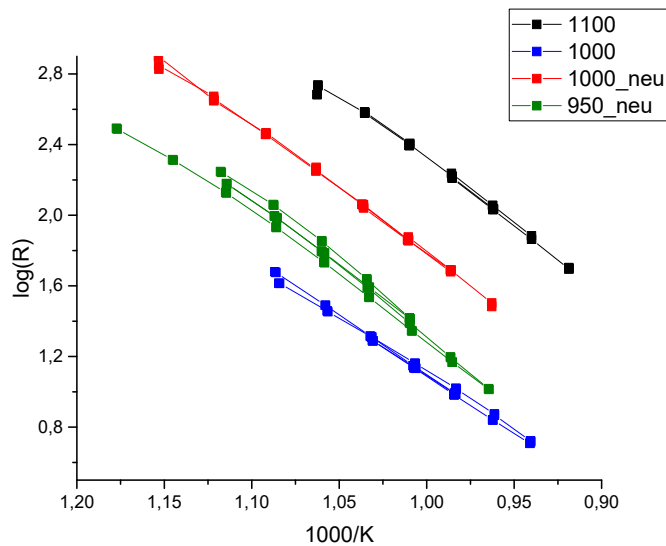


Abbildung 57: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50. In schwarz sind die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1100 °C Sintertemperatur, in blau die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1000 °C Sintertemperatur, in rot die in Jülich hergestellte Probe bei 1000 °C Sintertemperatur und in grün die in Jülich hergestellte Probe mit 950 °C Sintertemperatur dargestellt.

In Abbildung 58 sind schließlich die Ergebnisse der Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70 dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls, dass mit der homogenen Mikrostruktur die höheren Polarisationswiderstände erhalten werden. Aber auch hier ist eine Senkung des Polarisationswiderstandes durch Erniedrigung der Sintertemperatur zu erreichen.

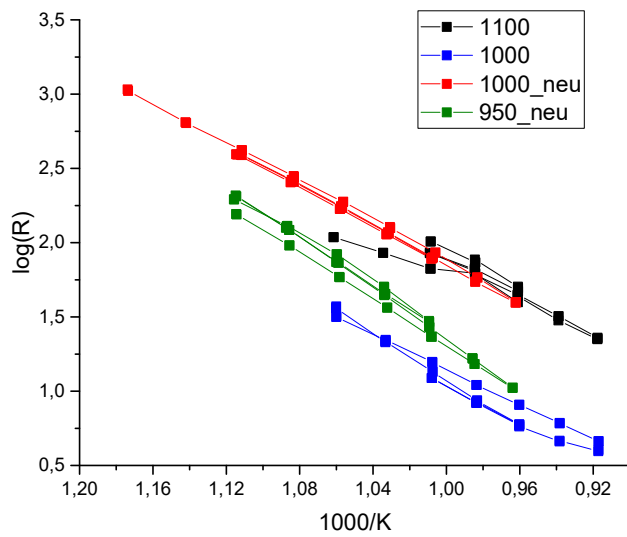


Abbildung 58: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70. In schwarz sind die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1100°C Sintertemperatur, in blau die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1000°C Sintertemperatur, in rot die in Jülich hergestellte Probe bei 1000°C Sintertemperatur und in grün die in Jülich hergestellte Probe mit 950°C Sintertemperatur dargestellt.

In den Tabellen 11 und 12 sind nochmals die Polarisationswiderstände aller Proben bei einer Messtemperatur von etwa 760 °C zum Zweck des direkten Vergleichs dargestellt.

Probenbezeichnung	R in Ωcm^2	Temperatur in °C	Probenbezeichnung	R in Ωcm^2	Temperatur in °C
1090_1100	33,50	768,7	8020_1100	278,6	767,9
2080_1100	46,90	768,6	1090_1000	9,14	767,2
3070_1100	44,60	767,3	2080_1000	10,69	767,6
5050_1100	107,6	766,2	3070_1000	5,84	768,2
6040_1100	231,6	767,9	4060_1000	35,41	768,5
7030_1100	208,25	756,9	5050_1000	6,92	766,1

Tabelle 11: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände bei etwa 760 °C für alle Proben, die in Wien hergestellt wurden.

Probenbezeichnung	R in Ωcm^2	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Probenbezeichnung	R in Ωcm^2	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
3070_1000	39,67	766,2	3070_950	10,53	764,3
5050_1000	31,12	765,5	5050_950	10,36	763,6
8020_1000	84,64	764,3	8020_950	11,26	763,1
3070S_1000	28,66	764,5	3070S_950	17,17	763,3
5050S_1000	36,92	765,6	5050S_950	10,71	764,5
8020S_1000	99,31	764,5	8020S_950	21,56	763,0

Tabelle 12: Zusammenfassung der Polarisationswiderstände bei etwa 760 $^{\circ}\text{C}$ für alle Proben, die in Jülich hergestellt wurden.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die aufwendigere Probenpräparation homogene Mikrostrukturen ergeben hat, diese allerdings keine Senkung des Polarisationswiderstandes zur Folge hatten. Es wurden sogar höhere Werte erhalten. Als Grund dafür könnte eine Reaktion zwischen GDC und YSZ bei erhöhten Temperaturen in Frage kommen. In der Literatur [55] wird die Bildung von schlechtleitenden Schichten an der Grenzfläche zwischen YSZ und GDC beschrieben. Da sich bei feiner Verteilung des GDC in der Schicht anstelle der einzelnen großen GDC-Agglomerate diese Grenzfläche deutlich erhöht, könnte der Verlust an elektrochemischer Aktivität durch die homogene Mikrostruktur erklärt werden. Außerdem könnte es sein, dass die fein verteilten GDC-Partikel kein perkolierendes Netzwerk in der Schicht bilden und daher nur die Partikel, die in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten stehen zur elektrochemischen Aktivität beitragen. Die Senkung des Polarisationswiderstandes durch eine Erniedrigung der Sintertemperatur kann durch die Größe der Elektrodenoberfläche erklärt werden. Durch eine geringere Sintertemperatur kommt es zu einem weniger dichten Zusammensintern der Partikel und damit zu einer größeren Oberfläche. Da, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Elektrodenoberfläche die elektrochemische Aktivität sehr stark beeinflusst, könnte dies eine mögliche Erklärung für die erhaltenen Ergebnisse sein.

Bei Vergleich aller hergestellten Zusammensetzungen kann festgestellt werden, dass die besten Ergebnisse mit einem GDC-Gehalt von 50 %wt GDC erhalten werden. Allerdings konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die Sintertemperatur wesentlich stärker auf die elektrochemische Aktivität auswirkt als die Zusammensetzung der Anode.

In Abbildung 58 sind die Aktivierungsenergien des gesamten Polarisationswiderstandes (siehe Gleichung 51) für die drei unterschiedlichen Zusammensetzungen bei unterschiedlichen Herstellungsmethoden vergleichend dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Aktivierungsenergie bei der geringsten Sintertemperatur von 950 °C tendenziell höher ist, obwohl bei dieser die geringsten Polarisationswiderstände erhalten wurden. Der Unterschied zwischen den Proben, die bei 1000 °C beziehungsweise 1100 °C gesintert wurden ist als nicht signifikant zu bewerten, da diese beiden Auswertungen mit großen Fehlern behaftet waren.

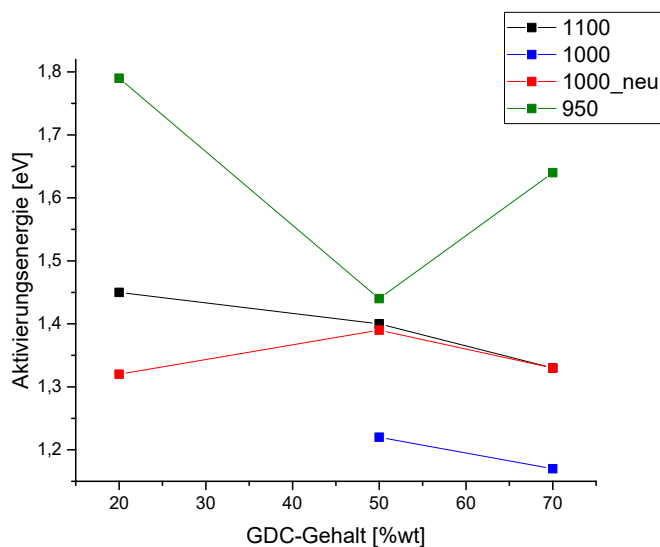


Abbildung 59: Vergleich der Aktivierungsenergien der verschiedenen Proben. Für die Zusammensetzung mit 20 %wt GDC existiert für 1000 °C kein Messwert.

3.2.7 Langzeitmessung

Um die Langzeitstabilität der hergestellten Kompositanode zu überprüfen, wurde eine Impedanzmessung über einen Zeitraum von 28 Tagen durchgeführt. Dafür wurde eine Probe mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50 verwendet, die bei 1000 °C in Ar/H₂ gesintert wurde und anschließend mit Goldpaste kontaktiert wurde. Für die Messung wurde die Probe zuerst auf 790 °C aufgeheizt und diese Temperatur dann 28 Tage lang gehalten, wobei alle 24 Stunden jeweils zwei Spektren aufgenommen wurden. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 59 zu sehen. Aufgetragen ist der gesamte Polarisationswiderstand gegen die Zeit in Tagen. Es sind zwar Schwankungen im Bereich von 2 Ωcm² ersichtlich, allerdings steigt der Widerstand während der 28 Tage nicht allzu stark an, was zeigt, dass die Kompositanode aus LSCrM und GDC über einen längeren Zeitraum bei typischen Betriebstemperaturen nur wenig degradiert, wobei diese Degradation möglicherweise von Silizium aus dem Messaufbau verursacht wird, das sich auf der Oberfläche der Anode ablagert.

Ein weiterer interessanter Punkt bei dieser Messung ist die Tatsache, dass der gemessene Widerstand von etwa 20 Ωcm² nicht exakt mit den Messungen übereinstimmt, die schon im Vorfeld mit einer auf identische Weise hergestellten Probe durchgeführt wurden. Bei den Messungen, deren Ergebnisse in Kapitel 3.2.4 vorgestellt werden, wurde für die Zusammensetzung LSCM:GDC = 50:50 ein Polarisationswiderstand von etwa 5 Ωcm² bei 790 °C erreicht. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, dass die Mikrostruktur bei der Herstellungsmethode über die Reibschale wenig reproduzierbar ist und daher auch die Ergebnisse der Impedanzmessungen entsprechende Schwankungen zeigen. Diese fehlende Reproduzierbarkeit stellt natürlich ein Problem für die praktische Anwendung dar. Daher ist eine definierte Mikrostruktur erstrebenswert.

Weiters konnte beobachtet werden, dass sich die Form der Impedanzspektren nach ungefähr 16 Tagen verändert hat. Es tritt dann nämlich ein zusätzlicher Halbkreis im hochfrequenten Bereich auf, der einen Polarisationswiderstand von etwa 1 Ωcm² aufweist. Daraus kann gefolgert werden, dass es zu einer Veränderung in der Struktur der Anode kommt.

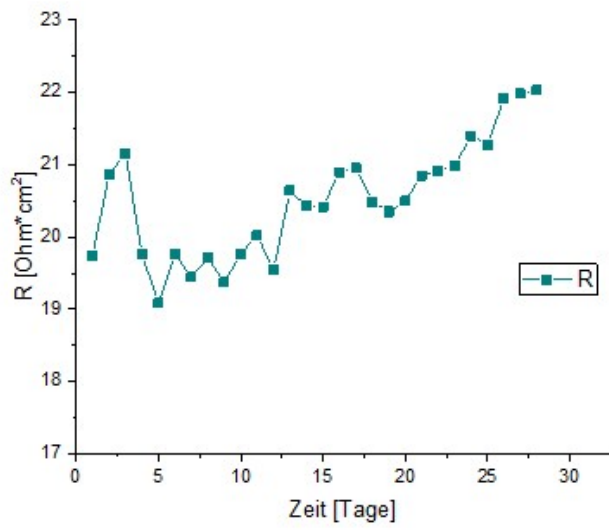


Abbildung 60: Ergebnis der Langzeitmessung einer Probe der Zusammensetzung LSCM:GDC=50:50. Aufgetragen ist der gesamte Polarisationswiderstand gegen die Zeit in Tagen.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In dieser Diplomarbeit wurden poröse volloxidische Anoden für die Anwendung in metallgestützten SOFC auf Basis der beiden Materialien $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$ und $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$ hergestellt und elektrochemisch charakterisiert, wofür die Methode der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) zum Einsatz kam. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden symmetrische Proben hergestellt, indem die Anoden beidseits auf YSZ-Elektrolytsubstrate aufgebracht und anschließend gesintert wurden. Die Anoden wurden in Form von Pasten aufgebracht; die Zusammensetzung der Pasten aus den beiden Komponenten LSCrM und GDC wurde in Schritten von 10 %wt variiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Herstellung der symmetrischen Modellproben durch Aufpinseln der Pasten realisiert. Gesintert wurden die Proben in reduzierender Atmosphäre (2,4 % H_2 in Argon). Die Temperatur wurde dabei einmal zu 1100 °C und dann zu 1000 °C gewählt. Zur Kontaktierung für die Messung wurde auf die porösen Anoden Goldpaste aufgebracht. Um Artefakte durch diese Kontaktschicht zu minimieren wurde in weiterer Folge eine Optimierung des Temperaturprogramms der Messung vorgenommen. Bei einer Sintertemperatur von 1100 °C in reduzierender Atmosphäre konnte ein Minimalwert von $16 \Omega\text{cm}^2$ bei 815 °C und 90 %wt GDC erreicht werden, bei einer Sintertemperatur von 1000 °C in reduzierender Atmosphäre ein Minimalwert von $4,29 \Omega\text{cm}^2$ bei 817,3 °C und 70 %wt GDC. Außerdem wurde bei den Proben, die bei 1100 °C gesintert wurden durch Röntgendiffraktometrie eine zusätzliche Phase gefunden, bei der es sich höchstwahrscheinlich um Lanthan-dotiertes Ceroxid handelt. Durch Senkung der Sintertemperatur auf 1000 °C konnten geringere Polarisationswiderstände erreicht werden und es konnte keine zusätzliche Phase mehr im Diffraktogramm festgestellt werden. In den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen stellte sich zudem heraus, dass die Mikrostruktur große GDC-Agglomerate enthält und diese Struktur insgesamt sehr inhomogen ist. Zusätzlich dazu ist die Schichtdicke der Anoden im untersuchten Teil der Proben nicht konstant.

Um eine weitere Verbesserung des Polarisationswiderstands der Anode zu erreichen, sollte im zweiten Teil der Arbeit eine Mikrostrukturoptimierung erfolgen. Dies wurde im Rahmen eines Gastaufenthaltes am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Dazu wurde eine

optimierte Pastenherstellung sowie ein verändertes Druckverfahren angewendet. Die Paste wurde nach dem Vermischen der Komponenten zusätzlich am Dreiwalzwerk homogenisiert, um GDC-Agglomerate zu brechen und anstatt des Aufpinselns mittels Handsiebdruckverfahren auf die Elektrolytsubstrate aufgebracht. Durch diese Verbesserungen konnte eine homogene Mikrostruktur und eine konstante Schichtdicke der porösen Anoden erzielt werden. Es wurden außerdem Pasten unter Zugabe von Reisstärke als Porenbildner hergestellt.

Die Ergebnisse dieser Mikrostrukturoptimierung werfen allerdings einige Fragen auf, da die neuen Mikrostrukturen deutlich homogener sowie mechanisch stabiler sind, sich allerdings elektrochemisch ungünstiger verhalten. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Reaktion von YSZ und GDC bei erhöhten Temperaturen sein, bei der sich schlechter ionenleitende Grenzschichten ausbilden [55]. Auf diese Weise könnte erklärt werden, warum die großen GDC-Agglomerate der Proben aus dem ersten Teil vorteilhafter sind als kleine homogen verteilte GDC-Partikel, da bei großen Partikeln die Auflagefläche zum Elektrolyten geringer ist. Außerdem könnte damit erklärt werden, warum bei niedrigem GDC-Gehalt die Unterschiede in den Polarisationswiderständen zwischen homogener und inhomogener Mikrostruktur geringer ausgeprägt sind. Um diese Theorie zu bekräftigen, sind allerdings weiterführende Untersuchungen nötig. Es wäre nämlich auch denkbar, dass durch die feine Verteilung der Partikel keine Perkolation erreicht wird und dadurch der elektronische beziehungsweise ionische Leitungspfad unterbrochen ist, was in einer schlechteren elektrochemischen Aktivität resultiert. Als eine weitere Möglichkeit für die schlechtere elektrochemische Aktivität der Proben mit homogener Mikrostruktur kommt die Reaktion von GDC mit LSCrM unter reduzierenden Bedingungen in Frage, wobei Lanthan-dotiertes Ceroxid gebildet wird. Bei einer feineren Verteilung der Partikel kommt es zu einer größeren Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen, was diese Reaktion begünstigt. Es wurde zwar mittels Röntgendiffraktometrie festgestellt, dass bei 1000°C Sintertemperatur keine zusätzliche Phase auftritt, dies kann aber daran liegen, dass der Anteil an gebildetem Lanthan-ceroxid unter der Nachweisgrenze liegt und daher mit dieser Methode nicht detektiert werden kann.

Es ist auch durchaus denkbar, dass eine weitere Senkung der Sintertemperatur eine weitere Verbesserung des Polarisationswiderstandes zur Folge haben könnte, da so die Oberfläche durch weniger dichtes Zusammensintern der Partikel vergrößert werden kann. Hier ergibt sich allerdings eine untere Grenze der Sintertemperatur sowohl durch die Betriebstemperaturen als auch durch die mechanische Stabilität der Anoden. Auch hier sind weitere Untersuchungen nötig, um diese Annahme bestätigen zu können.

Ganz allgemein ist eine weiterführende Diskussion über die optimale Mikrostruktur und begleitende Untersuchungen nötig, um eine weitere Optimierung von volloxidischen Anoden erreichen zu können.

Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei meinen Betreuern, Univ. Ass. Dipl. – Ing. Dr.techn. Alexander Karl Opitz, Univ.Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Jürgen Fleig und ebenso den Kollegen vom Forschungszentrum Jülich PD Dr. Martin Bram und Dr. Daniel Röhrens für die ausgezeichnete Betreuung während der Diplomarbeit bedanken.

Mein Dank gilt außerdem den Projektpartnern Plansee, AVL List und der Christian Doppler Forschungsgesellschaft sowie dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Douvartzides, S.L.; Coutelieris, F.A. *AIChE Journal* **2003**, *49*, 248-257.
- [2] Ni, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 1731-45.
- [3] Miao, F. *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, *8*, 11814-11822.
- [4] Rojek, V.A.; Röhrrens, D.; Brandner, M.; Menzler, N.H.; Guillon, O.; Opitz, A.K.; Bram, M. *ECS Transactions* **2015**, *68*, 1297-1307.
- [5] <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/typen/afc/>
- [6] <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/typen/pemfc/>
- [7] Cheng, X.; Shi, Z.; Glass, N. *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 739-765.
- [8] <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/typen/dmfc/>
- [9] <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/typen/pafc/>
- [10] <http://www.brennstoffzelle-nrw.de/brennstoffzellen/typen/mcfc/>
- [11] Badwal, S.P.S.; Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Eds.) *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, VCH, Weinheim **1994**, 11,567.
- [12] Badwal, S.P.S.; Swain, M.V. *J. Mater. Sci. Lett.* **1985**, *4*, 487.
- [13] Park, S.; Vohs, J.M.; Gorte, R.J.; *Nature* **2000**, *404*, 265.
- [14] Sauvet, A.-L.; Fouletier, J.; Gaillard, F.; Primet, M. *J. Catal.* **2002**, *209*, 25.
- [15] Sauvet, A.L.; Irvine, J.T.S. *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 1.
- [16] Tao, S.W.; Irvine, J.T.S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4116.
- [17] Koide, H.; Someya, Y.; Yoshida, T. *Solid State Ionics.* **2000**, *132*, 253–260
- [18] Sun, C.; Hui, R.; Roller, J. *J Solid State Electrochem* **2009**, *14*, 1125-1144.
- [19] A. Weber, Doktorarbeit, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland 2002.
- [20] Tao, S.; Irvine, J.T.S. *The Chemical Record* **2004**, *4*, 83-95.
- [21] Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R.J.; Irvine, J.T.S.; McEvoy, A.J.; Mogensen, M.; Singhal, S.C.; Vohs, J. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 17.
- [22] Matsuzaki, Y.; Yasuda, I. *Solid State Ionics* **2000**, *132*, 261.
- [23] Steele, B. C. H.; Kelly, I.; Middleton, H.; Rudkin, R. *Solid State*

- [24] Porat, O.; Heremans, C.; Tuller, H.L. *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 75.
- [25] Sprague, J.J.; Tuller, H.L. *J. Eur. Ceram. Soc* **1999**, *19*, 803.
- [26] Slater, P.R.; Irvine, J.T.S. *Solid State Ionics* **1999**, *124*, 61.
- [27] Kaiser, A.; Bradley, J.L.; Slater, P.R.; Irvine, J.T.S. *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 519.
- [28] Tao, S.; Irvine, J.T.S. *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, *151*, A252-A259.
- [29] Ruiz-Morales, J.C.; Canales-Vazquez, J. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27*, 4223–4227.
- [30] Liu, J.; Madsen, B.D.; Ji, Z.Q.; Barnett, S.A. *Electrochem. Solid-State Lett* **2002**, *5*, A122.
- [31] Chen, X.J.; Liu, Q.L. *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 34–40.
- [32] Minh, N.Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, *76*, 563.
- [33] Yokokawa, H.; Sakai, N.; Kawada, T.; Dokiya, M. *Solid State Ionics* **1992**, *52*, 43.
- [34] Sfeir, J.; Buffat, P. A.; Möckli, P.; Xanthopoulos, N.; Vasquez, R.; Mathieu, H. J.; Van herle, J.; Thampi, K. R. *J. Catal.* **2001**, *202*, 229.
- [35] Matsuzaki, Y.; Yasuda, I. *Solid State Ionics* **2000**, *261*, 132.
- [36] Primdahl, S.; Hansen, J.R.; Grahl-Madsen, L.; Larsen, P.H. *J. Electrochem. Soc* **2001**, *148*, A74.
- [37] Vernoux, P.; Guillodo, M.; Fouletier, J. Hammou, A. *Solid State Ionics* **2000**, *425*, 135.
- [38] J. Sfeir, J.; Van Herle; Vasquez, R. *Proceeding of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum* **2002**, 570-577.
- [39] Sauvet, A.-L.; and Irvine, J.T.S. *Proceeding 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum* **2002**, 490-498.
- [40] A.-L. Sauvet, Ph.D. Thesis, L'Universite of Joseph-Fourier de Grenoble, Grenoble, France 2001.
- [41] Tao, S. W.; Irvine, J. T. S. *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 12.
- [42] Lu, C.; Worrell, W.L.; Gorte, R. J.; Vohs, J.M. *J. Electrochem. Soc* **2003**, *150*, A354. [43] Porat, O.; Heremans, C.; Tuller, H.L. *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 75.

- [43] M. Morgenbesser, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, Wien, Österreich 2016.
- [44] Chen, X.J.; Liu, Q.L.; Chan, S.H.; *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 767-772
- [45] Jeonghee, K.; Dongwook, S. *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 440-448.
- [46] Chick, L.A.; Pederson, L.R.; Maupin, G.D.; Bates, J.L.; Thomas, L.E.; Exarhos, G.J. *Materials Letters* **1990**, *10*, 6-12.
- [47] R. Stübner, Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland 2001.
- [48] A. Weber, Doktorarbeit, Universität Fridericiana Karlsruhe, Karlsruhe, Deutschland 2002.
- [49] R. Stübner, Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland 2001.
- [50] A. Plum, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Mainz, Deutschland 2007.
- [51] Pechini M. P. US Patent 3,3306,97. 1967
- [52] Channu, V.S.R.; Holze, R.; Walker jr. E.H. *New Journal of Glass and Ceramics* **2011**, *111*, 58-62.
- [53] Chen, X.J.; Liu, Q.L.; Khor, K.A.; *Journal of Power Sources* **2007**, *165*,34-40.
- [54] Nakamura, T.; Kobayasi, T.; Yashiro, K. *ECS Transactions* **2007**, *7*, 1601-1607.
- [55] Badwal, S.P.S.; *Solid State Ionics* **2001**, *143*, 39-46.

6. Bildquellenverzeichnis

[B1] http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Bilder/PORTAL/DE/energie_umwelt/brennstoffzelle-aufbau.png;jsessionid=0CB7E769F290280E90C173A5A8C88B3A?__blob=poster

[B2] http://toppreferat.znate.ru/pars_docs/refs/8/7730/7730-11_1.jpg

[B3] http://www.iam.kit.edu/wet/img/content/03_forschung/sofc/SOFC-Planar-Stack_1.jpg

[B4] <https://nemo-responsive-image.live.cf.public.springer.com/resize/width/736/1/url/http:/resource-cms.springer.com/springer-cms/rest/v1/img/6533054/v2/4by3>

[B5] <http://www.ipc.uni-stuttgart.de/demokurs/Brennstoffzelle.pdf>

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der elektrochemisch aktiven Elektrodenfläche für verschiedene Materialkombinationen. Während bei Ni-YSZ nur die Dreiphasengrenze aktiv ist, ist bei Ni-GDC die gesamte GDC-Oberfläche aktiv. Wird dann weiters Nickel gegen LSCrM getauscht, so ist die gesamte Elektrodenoberfläche aktiv, wobei die LSCrM-Oberfläche etwas weniger aktiv ist als GDC.....	9
Abbildung 2: Aufbau einer Brennstoffzelle [B1]. An der Kathodenseite wird der Luftsauerstoff zu Sauerstoffionen reduziert, die dann durch den Elektrolyten zur Anodenseite transportiert werden, wo sie mit dem Brennstoff reagieren. Dabei werden Elektronen freigesetzt, die dann über einen elektrischen Verbraucher zur Kathode fließen.	11
Abbildung 3: Ideale Perowskit-Struktur. Kationen am A-Platz sind 12-fach koordiniert, Kationen am B-Platz sind 6-fach koordiniert [B2].....	17
Abbildung 4: : Aufbau eines planaren SOFC-Stacks. Die Einzelzellen werden über sogenannte Interkonnektoren miteinander verbunden [B3].	21
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer metallgestützten Zelle (MSC). [B4].....	22
Abbildung 6: Impedanzspektrum der LSCM/GDC-Anode in feuchtem H ₂ bei drei verschiedenen Temperaturen [31].....	24
Abbildung 7: Impedanzspektren von La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ} [28]. Im linken Bild wurde an reinen LSCrM-Anoden gemessen, im rechten Bild wurde eine Schicht GDC zwischen den Elektrolyten und die Anode eingebracht.	27
Abbildung 8: Schematische Kennlinie einer Brennstoffzelle mit Kennzeichnung der Verluste. U _{rev} kennzeichnet in dieser Abbildung die theoretische Zellspannung, U ₀ die Leerlaufspannung [B5].	34
Abbildung 9: Darstellung der komplexen Impedanz in der Gauss'schen Zahlenebene. Der Betrag des roten Vektors beschreibt den Betrag der Impedanz.....	37
Abbildung 10: Schematischer Nyquist-Plot einer Impedanzmessung eines Einzelwiderstandes.....	38
Abbildung 11: Schematischer Nyquist-Plot der Impedanzmessung eines reinen Kondensators.	40
Abbildung 12: Zusammenhang zwischen angelegter Spannung U und Antwortstrom I für ein einfaches RC-Glied.....	43
Abbildung 13: Schematischer Nyquist-Plot für ein einfaches parallel geschaltetes RC-Glied. Die Größen R und C können so sehr einfach bestimmt werden. Die Frequenz ω steigt von rechts nach links.....	44
Abbildung 14: Ersatzschaltbilder für die Nyquist-Plots in Abbildung 13 sowie 15 und 16.	44
Abbildung 15: Ersatzschaltbilder für die Nyquist-Plots in Abbildung 13 sowie 15 und 16.	44
Abbildung 16: Schematische Ortskurve eines Modells mit 2 RC-Gliedern, die ähnliche charakteristische Frequenzen aufweisen. Hier können die Widerstände und Kapazitäten nicht so leicht bestimmt werden.	45
Abbildung 17: Schaltbild einer Serienschaltung aus Widerstand und Kapazität	46
Abbildung 18: Ortskurve einer Serienschaltung von Widerstand und Kapazität. Es wird eine Gerade entlang der Z''-Achse erhalten, die die Z'-Achse beim Wert R schneidet.	47
Abbildung 19: Ersatzschaltbild für zwei R-CPE-Glieder mit vorgeschaltetem Widerstand in Serie, wobei R ₀ einen Ohm'schen Widerstand bezeichnet, der vom Elektrolyten beziehungsweise auch von den verwendeten Zuleitungen stammt.....	47
Abbildung 20: Typische Ortskurve für ein Ersatzschaltbild mit 2 RC-Gliedern und einem vorgeschalteten Ohm'schen Widerstand.....	48

Abbildung 21: Röntgenbeugungsmuster eines hergestellten $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ -Pulvers. Zu sehen ist, dass nur eine rhomboedrische Phase mit der Raumgruppe R-3c vorliegt.	51
Abbildung 22: Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe nach dem Sintern bei 1100°C in Luft. Es sind nur die gewünschten Phasen LSCM, GDC und YSZ vorhanden.	54
Abbildung 23: Röntgenbeugungsmuster einer Probe, die bei 1100°C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurde. Es tritt zusätzlich eine neue Phase auf, die möglicherweise Lanthan-Ceroxid sein könnte (Dreiecke).	54
Abbildung 24: Schematischer Aufbau der Probe und der Vierpunkt-Impedanzmessung. Die Schichten von oben nach unten sind folgende: Platinplättchen mit Nickelnetz-Stromsammel-poröse Anode-Elektrolyt-poröse Anode-Stromsammel-Platinplättchen mit Nickelnetz. Es handelt sich also um einen symmetrischen Aufbau.	57
Abbildung 25: EDX-Aufnahme der Probe mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20, die in Wien hergestellt wurde.	62
Abbildung 26: REM-Bild der gepinselten Schicht mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC=80:20.	63
Abbildung 27: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20 ohne Porenbildner.	63
Abbildung 28: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20 mit Porenbildner.	64
Abbildung 29: REM-Aufnahme der gepinselten Schicht mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC =50:50.	65
Abbildung 30: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50 ohne Porenbildner.	65
Abbildung 31: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC=50:50 mit Porenbildner. Der Grund für die Kennzeichnung „For internal use only“ ist ein Artefakt aus der Schliiffherstellung, welches sich in Form einer dünnen Schicht zwischen Elektrolyt und Elektrode zeigt. Auf eine erneute Herstellung dieser Probe wurde allerdings aus Gründen des Zeitmangels verzichtet.	66
<i>Abbildung 32: REM-Aufnahme der gepinselten Schicht mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC=30:70.</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 33: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70 ohne Porenbildner.</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 34: REM-Aufnahme der siebgedruckten Schicht mit aufwendigerer Probenpräparation mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70 mit Porenbildner.</i>	<i>68</i>
Abbildung 35: Impedanzspektrum einer oxidierend gesinterten Probe mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50 bei einer Messtemperatur von 623,3 °C. Die schwarzen Punkte sind Messergebnisse während die durchgezogene rote Linie das Fitergebnis wiedergibt.	71
Abbildung 36: Fitergebnis für ein Spektrum von LSCrMn:GDC=10:90 (oxidierend gesintert/1100°C) bei 701,7°C	71
Abbildung 37: Temperaturprogramm für die Impedanzmessungen in den Vorversuchen.	73
Abbildung 38: Auftragung des gesamten Polarisationswiderstandes gegen die Zusammensetzung bei drei verschiedenen Messtemperaturen. Anmerkung: Die Messtemperaturen der Werte für 90 %wt GDC lagen 20 °C niedriger.	73
Abbildung 39: Arrheniusplot der beiden Einzelwiderstände für die Zusammensetzung LSCrM:GDC = 20:80. R1 kennzeichnet dabei den Widerstand aus dem niederfrequenten Halbkreis, R2 den Widerstand aus der mittelfrequenten Schulter.	74

Abbildung 40: Auftragung des gemessenen Elektrolytwiderstandes gegen die Temperatur für die verschiedenen Kontaktierungsvarianten.	75
Abbildung 41: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Messtemperatur für die Gold- bzw. Platinkontaktierung.	76
Abbildung 42: Optimiertes Temperaturprogramm für die Impedanzmessung mit Goldkontaktierung.	77
Abbildung 43: : Impedanzspektren bei 740°C für die vier Temperaturzyklen im neuen Temperaturprogramm. Schwarz: erster Zyklus, rot:zweiter Zyklus, blau: dritter Zyklus, grün: vierter Zyklus.....	78
<i>Abbildung 44: Arrheniusplots für die unterschiedlichen Temperaturzyklen. Links ist die Auftragung für den Widerstand aus der mittelfrequenten Schulter gezeigt, rechts die Auftragung für den Widerstand aus dem niederfrequenten Halbkreis. Die unterschiedlichen Farben markieren Messwerte aus unterschiedlichen Temperaturzyklen.</i>	<i>78</i>
<i>Abbildung 45: Impedanzspektren der Proben, die bei 1100°C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden. Die Messtemperatur der gezeigten Spektren beträgt etwa 740 °C.</i>	<i>80</i>
Abbildung 46: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für alle Temperaturzyklen.	82
Abbildung 47: Arrheniusdiagramm für die verschiedenen Zusammensetzungen der Anode, die bei 1100°C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurden.	84
<i>Abbildung 48: Impedanzspektren der Proben, die bei 1000 °C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurden.</i>	<i>86</i>
<i>Abbildung 49: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Messtemperatur für die unterschiedlichen Zusammensetzungen.</i>	<i>88</i>
Abbildung 50: Arrheniusdiagramm für die verschiedenen Zusammensetzungen der Anoden, die bei 1000 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden.	88
Abbildung 51: Impedanzspektren der Proben, die bei 1000 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden. Links sind jeweils die Proben ohne Porenbildner zu sehen, rechts die Proben mit Porenbildner.....	91
<i>Abbildung 52: Impedanzspektren der Proben, die bei 950°C unter reduzierenden Bedingungen gesintert wurden. Links sind jeweils die Proben ohne Porenbildner zu sehen, rechts jene mit Porenbildner.</i>	<i>92</i>
<i>Abbildung 53: Arrheniusdiagramm für die drei verschiedenen Zusammensetzungen. Links sind die Ergebnisse der Proben ohne Zugabe des Porenbildners gezeigt, rechts die Ergebnisse mit Zugabe eines Porenbildners.....</i>	<i>93</i>
<i>Abbildung 54: Arrheniusdiagramm für die drei verschiedenen Zusammensetzungen bei einer Sintertemperatur von 950 °C. Links sind die Ergebnisse der Proben ohne Porenbildner, rechts die Ergebnisse der Proben mit Porenbildner gezeigt.</i>	<i>94</i>
<i>Abbildung 55: Arrheniusdiagramme für die Proben mit optimierter Mikrostruktur. Links sind die Aktivierungsenergien von R1, rechts die Aktivierungsenergien von R2 zu sehen.</i>	<i>95</i>
Abbildung 56: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 80:20. In schwarz sind die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1100°C Sintertemperatur, in rot die in Jülich hergestellte Probe bei 1000°C Sintertemperatur und in grün die in Jülich hergestellte Probe bei 950 °C dargestellt.....	98
Abbildung 57: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 50:50. In schwarz sind die	

Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1100 °C Sintertemperatur, in blau die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1000 °C Sintertemperatur, in rot die in Jülich hergestellte Probe bei 1000 °C Sintertemperatur und in grün die in Jülich hergestellte Probe mit 950 °C Sintertemperatur dargestellt.....	99
Abbildung 58: Auftragung des Polarisationswiderstandes gegen die Temperatur für die unterschiedlichen Proben mit der Zusammensetzung LSCrM:GDC = 30:70. In schwarz sind die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1100°C Sintertemperatur, in blau die Ergebnisse der in Wien hergestellten Probe bei 1000°C Sintertemperatur, in rot die in Jülich hergestellte Probe bei 1000°C Sintertemperatur und in grün die in Jülich hergestellte Probe mit 950°C Sintertemperatur dargestellt.....	100
Abbildung 59: Vergleich der Aktivierungsenergien der verschiedenen Proben. Für die Zusammensetzung mit 20 %wt GDC existiert für 1000 °C kein Messwert.....	102
Abbildung 60: Ergebnis der Langzeitmessung einer Probe der Zusammensetzung LSCM:GDC=50:50. Aufgetragen ist der gesamte Polarisationswiderstand gegen die Zeit in Tagen.....	104