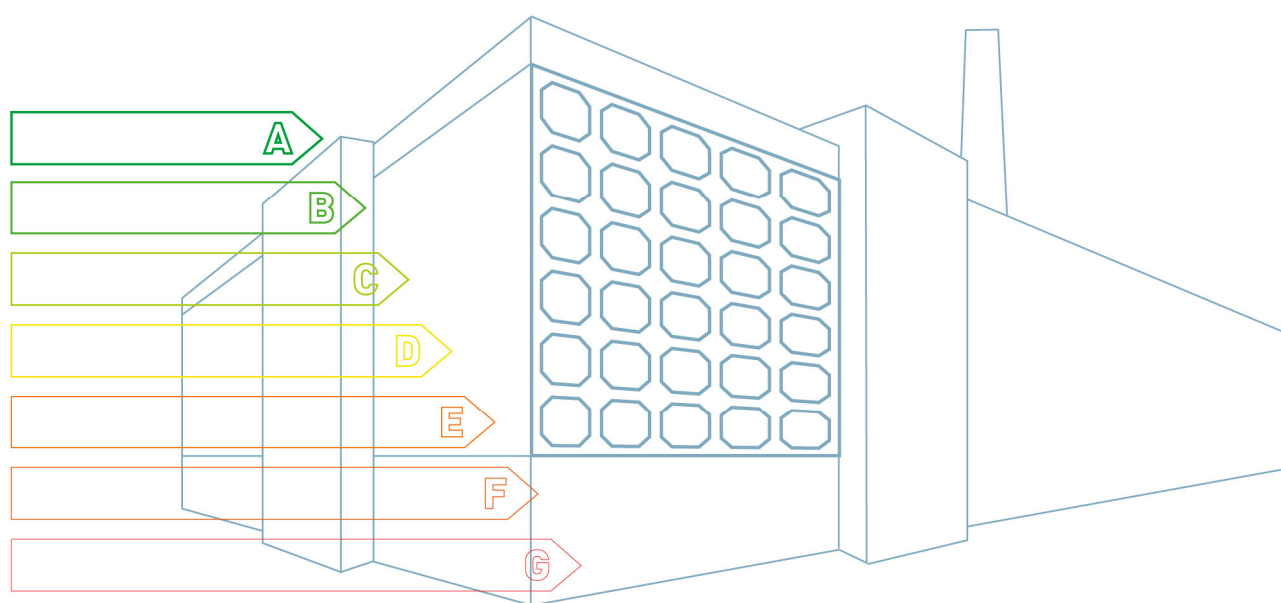




Reliability and Lifetime Improvement of SOFC Cathodes

Zuverlässigkeit und Lebensdauererhöhung von SOFC-Kathoden



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A stylized, handwritten signature in black ink.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink that reads 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

Publizierbarer Endbericht – INDEX

1. Einleitung

- 1.1 Aufgabenstellung
- 1.2 Schwerpunkte des Projektes
- 1.3 Einordnung in das Programm
- 1.4 Verwendete Methoden
- 1.5 Aufbau der Arbeit

2. Inhaltliche Darstellung

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4. Ausblick und Empfehlungen

5. Literaturverzeichnis

6. Anhang

7. Kontaktdaten

1. Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Festelektrolytbrennstoffzellen (Solid Oxide Fuel Cells - SOFCs) ermöglichen eine nachhaltige Entwicklung unserer Energiewirtschaft, da sie die Umwandlung von chemischen Brennstoffen in elektrische Energie mit hohem Wirkungsgrad gewährleisten und sich im Betrieb im Vergleich zu herkömmlichen Energiesystemen auf Basis fossiler Brennstoffe durch sehr geringe Emissionen von klimarelevanten Schadstoffen auszeichnen. Die SOFC weist zudem eine hohe Flexibilität in Bezug auf den Brennstoff auf und bietet die Möglichkeit des internen Reformierens von Erdgas oder flüssigen Kraftstoffen. Obwohl Prototypen für stationäre und mobile Anwendungen existieren, liegen die Hauptschwierigkeiten bei der Markteinführung von SOFCs in der geringen Lebensdauer der Stacks und den vergleichsweise hohen Kosten. Die Mechanismen, welche die Lebensdauer begrenzen, sind in der Regel thermisch aktiviert. Ein wichtiger Faktor in dieser Hinsicht ist das Absenken der Betriebstemperatur auf 600-800°C, um die Degradation der Zellen zu verringern und kostengünstigere Konstruktions- und Dichtungsmaterialien verwenden zu können. Gleichzeitig ist jedoch bei niedrigeren Temperaturen mit höheren ohmschen Verlusten und niedrigerer Leistung zu rechnen, insbesondere bedingt durch die verringerte katalytische Aktivität der Kathode. Die wissenschaftliche Herausforderung für die Materialentwicklung besteht nun in der Identifikation und der Optimierung neuer Kathodenmaterialien mit exzellenter Sauerstoffaustauschkinetik zur Absenkung des flächenspezifischen Widerstands (ASR) bei 600-800°C. Darüber hinaus sind die Untersuchungen zu deren Langzeitdegradation und die Aufklärung der dafür verantwortlichen Mechanismen von größter Bedeutung. Besonders wertvoll ist hierbei die Kombination von Grundlagenuntersuchungen zur Sauerstoffaustauschkinetik der Kathodenmaterialien mit in-situ Zelltests, welche das Verhalten der Kathode im Verbund Kathode-Elektrolyt-Anode charakterisieren. Durch Feedback-Schleifen soll das erworbene Know-how schließlich die Grundlage für die zielgerichtete Optimierung/Entwicklung neuer Kathodenwerkstoffe bilden.

1.2 Schwerpunkte des Projektes

- Auswahl von vielversprechenden SOFC-Kathodenmaterialien für Einsatztemperaturen von 600-800°C und Identifikation der für die kathodenseitige Zelldegradation wesentlichsten Schädigungsmechanismen anhand von Literaturstudien
- Synthese, Präparation und Charakterisierung von Sr-hältigen und Sr-freien IT-SOFC Kathodenmaterialien aus den Systemen $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ bzw. $(\text{La,Nd,Pr})_2\text{NiO}_4$
- Durchführung von Messungen zur Sauerstoffaustauschkinetik von verschiedenen Zusammensetzungen aus den Systemen $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ bzw. $(\text{La,Nd,Pr})_2\text{NiO}_4$ als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck
- Einbeziehung von Langzeittests an diesen Materialien über mindestens 1000 h, auch in realen Gasatmosphären (feuchte bzw. CO_2 - oder SO_2 -haltige Prüfgase)
- Aufbau eines tieferen Verständnisses der Degradationsmechanismen durch detaillierte Analysen von Kathoden und SOFC-Zellen im frischen und degradierten Zustand
- Entwicklung und Validierung von Modellen zur Beschreibung der wichtigsten Schädigungsmechanismen
- Erarbeitung von Testmethoden zur Voraussage der Zuverlässigkeit bzw. Langzeitstabilität von Kathodenmaterialien

- Validierung der Modellansätze an Hand experimenteller Daten
- Entwicklung neuer, hinsichtlich der Langzeitstabilität und katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion optimierter Kathodenmaterialien

1.3 Einordnung in das Programm

1.3.1 Beitrag des Projektes zur Erreichung der Programmziele

Energiestrategische Ziele

- Sicherstellung der Nachhaltigkeit: SOFCs erlauben den Betrieb mit biogenen Treibstoffen und sind deshalb ökologisch nachhaltig. Ökonomische Vorteile ergeben sich bei einer entsprechenden (weiteren) Erhöhung des Preises für Erdöl.
- Erhöhung der Ressourcen und Energieeffizienz: Die SOFC weist einen sehr hohen Wirkungsgrad bei der Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie auf.
- Ebenso ist eine Reduktion der Importabhängigkeit bei Energieträgern durch die Verwendung biogener Treibstoffe möglich.
- Klimaschutzfunktion - Reduktion von Schadstoffemissionen: SOFCs erzeugen im Betrieb nur sehr geringe NO_x-Emissionen (im Gegensatz zum Otto- oder Dieselmotor).
- Verbesserung des Wissens über langfristige Entwicklungen, ihre Kosten und Wirkungen: Das Projekt fällt in den Bereich Zukunftstechnologien. Es ist mit einer Umsetzung der SOFC-Technologie in naher Zukunft im Bereich der stationären und mobilen SOFC-Systeme zu rechnen.

Systembezogene Ziele

- Langzeitstabile SOFCs haben einen gegenüber der Verbrennungskraftmaschine erhöhten Wirkungsgrad (deutlich über 40 % elektrisch und mehr als 80 % unter Verwendung der Wärme) und tragen somit zur Reduktion des Verbrauchs fossiler oder biogener Energieträger bei.
- Die Entwicklungsarbeiten dienen der Erhöhung der Langzeitstabilität von SOFCs mit der Möglichkeit des Einsatzes von erneuerbaren Energieträgern, da SOFCs mit verschiedenen Brenngasen betrieben werden können. An erster Stelle steht Wasserstoff, aber auch Methan aus Biomasseverwertung bietet sich für die Zukunft an. Es handelt sich hiermit um eine Schlüsseltechnologie, die auch die Einsparung von CO₂-Äquivalenten entsprechend den Kyoto-Zielen ermöglicht.
- Die SOFC trägt weiters zur Optionenvielfalt bei Technologien zur Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme bei.
- Durch eine Implementierung stationärer SOFCs für die effiziente Erzeugung von Strom und Wärme kann eine entsprechende Signalwirkung in Österreich erwartet werden.

Technologiestrategische Ziele

Hochtemperaturbrennstoffzellen besitzen ein hohes Zukunftspotential. Im Rahmen dieses Projektes wird die Innovations- und Wettbewerbsfähigkeit eines österreichischen Unternehmens im Bereich der mobilen und stationären SOFCs gestärkt.

- Das gemeinsame Projekt der MUL und AVL soll dazu beitragen, im Sinne einer nachhaltigen Energiewirtschaft den inländische Wertschöpfungsanteil im Energiesystem zu erhöhen.
- Die direkte Kooperation zwischen Wissenschaft und Wirtschaft mit einem entsprechenden Innovations- und Synergiepotential wird forciert.

- Durch ein Projektkonsortium von Entwicklern von SOFC-Materialien (MUL), Systemspezialisten (AVL List GmbH) und Anwendern (FZJ) ist eine interdisziplinäre Zusammenarbeit gegeben.
- Langzeitstabile SOFCs tragen zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit durch verbesserte Ressourceneffizienz (Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie) bei.
- Die Forschungsstandorte „Leoben“ (MUL) und „Graz“ (AVL List GmbH) werden durch dieses Projekt gestärkt.
- Das Projekt ermöglicht die Stärkung der Technologie- und Klimakompetenz eines österreichischen Unternehmens (AVL List GmbH).

1.3.2 Themenpriorität gem. Kap. 3 des Ausschreibungsleitfadens

Themenfeld: 3.8 Sonstige erneuerbare Energieträger

Themenpunkt: 3.8.3 Brennstoffzellen

- Das Ziel des gegenständlichen Projekts war die Entwicklung langzeitstabiler Kathoden für hocheffiziente Festelektrolytbrennstoffzellen (SOFCs), sowohl für den Einsatz in stationären Blockheizkraftwerken (BHKW) aber auch in Stand-alone Geräten zur kombinierten Erzeugung von Wärme und Strom in Ein- und Mehrfamilienhäusern.
- SOFCs begünstigen die Entwicklung einer nachhaltigen Nutzung von Ressourcen, da die chemische Energie eines Brennstoffs einfach und mit hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie umgewandelt wird. Zudem stellt die SOFC eine Technologie dar, welche sich vorteilhaft auf die Qualität des Ökosystems auswirkt, da praktisch keine Emissionen erzeugt werden. Auf lange Sicht ist daher durch den großflächigen Einsatz umweltfreundlicher SOFCs eine signifikante Verringerung der Emissionen von Treibhausgasen sowie von CO₂ und NO_x zu erwarten.
- Im Gegensatz zu Niedertemperaturbrennstoffzellen (z.B. PEMFC, DMFC) sind Hochtemperaturbrennstoffzellen deutlich flexibler und robuster in Bezug auf die Verwendung verschiedenster Brennstoffe (Wasserstoff, Methan, Biogas etc.). Als besonders vorteilhaft ist in dieser Hinsicht die Möglichkeit der Nutzung erneuerbarer Energieträger, etwa in Form biogener Gase aus Fermentation oder Vergasung von Biomasse, zu erachten.
- Obwohl der Wirkungsgrad der Hochtemperaturbrennstoffzelle gegenüber der konventionellen Verbrennungskraftmaschine deutlich erhöht ist, scheiterte die Markteinführung von SOFCs bislang an den hohen Systemkosten und der geringen Lebensdauer der Systemkomponenten, insbesondere der Kathoden. Die im gegenständlichen Projekt geleisteten wesentlichen Beiträge zur Erhöhung der Leistungsstabilität bzw. Lebensdauer neuer Kathodenmaterialien wird signifikant zur Reduktion der Gesamtkosten des Systems beitragen sowie die nachhaltige Verwendung von Ressourcen gewährleisten.
- AVL hat sich sehr intensiv mit der Untersuchung der Wirkungsgradpotenziale von SOFC-Systemen (35-40%) im Leistungsbereich von 5-10 kW beschäftigt. Neben dem Anreiz der damit verbundenen CO₂-Emissionsreduktionen fordern auch veränderte gesetzliche Rahmenbedingungen die Einführung dieser Technologie für bestimmte Anwendungen (z.B. schwere NFZ in den USA). Auch in Europa gewinnt die Frage der sauberen und effizienten Energiebereitstellung an Bedeutung, wobei die SOFC auf Grund der höheren Arbeitstemperaturen besonders gut für die Wärmeauskopplung geeignet ist.
- Letztlich ermöglicht der Einsatz von SOFC-basierten Stromerzeugungssystemen auch für Baustellen- und Industrie-Anwendungen deutliche Wirkungsgradverbesserungen im Bereich >20% im Vergleich zu konventionellen Wärmekraftmaschinen.

1.4 Verwendete Methoden

Seitens der MUL wurde die Synthese bzw. Präparation einphasiger, dichter Probenkörper für die Sauerstoffaustauschmessungen durchgeführt. Eine Dichte der Proben über 95 % der theoretischen Dichte, welche von besonderer Bedeutung für die Qualität der Messergebnisse ist, konnte in allen Fällen gewährleistet werden. Die Untersuchungen zur Sauerstoffaustauschkinetik erfolgten mittels Gleichstrom- (dc-) Leitfähigkeitsrelaxationsmethode im Kurzzeitbereich als Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Ergänzende Untersuchungen wurden mittels Präzisionsthermogravimetrie und Massenspektrometrie als Funktion der Temperatur in verschiedenen Atmosphären vorgenommen. Im Langzeitbereich (jeweils 1.000 h pro Parameterset) wurden an der MUL Messungen der kinetischen Parameter, sowohl in O₂-Ar-Referenzatmosphären wie auch in realen Atmosphären mit kontrolliertem pH₂O, pSO₂ und pCO₂ durchgeführt. Die Messungen der Sauerstoffaustauschkinetik wurden durch umfangreiche Prä- und Post-test-Analysen von frischen bzw. degradierten Proben ergänzt. Hierbei kamen zur Charakterisierung oberflächennaher Schichten die Methoden Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Transmissionselektronenmikroskopie mit Elektronenenergieverlustspektroskopie bzw. energiedispersiver Röntgenspektroskopie (TEM-EELS bzw. TEM-EDX) zum Einsatz. Die Analytik wurde durch die Aufnahme von Elementtiefenprofilen durch XPS mit Ar-Sputtern oder STEM-EDX ergänzt.

Die Interpretation der somit gewonnenen umfangreichen Daten zur Sauerstoffaustauschkinetik unter Referenz- und realen SOFC-Betriebsbedingungen erfolgte unter Berücksichtigung der Oberflächenanalysen und der Elementtiefenprofile hinsichtlich Langzeitdegradationsraten und -mechanismen durch die MUL. Die Berechnungen von Prädominanzdiagrammen zur Stabilität der Kathodenmaterialien in feuchten, SO₂- und CO₂-haltigen Atmosphären wurde auf Basis vorhandener thermodynamischer Daten mittels des Softwarepakets FactSage© durchgeführt.

Diese Ergebnisse flossen in die Schadensanalyse unter Einbeziehung experimenteller und thermodynamischer Daten mittels des AVL Load Matrix™ Prozesses ein. Die Beschreibung von Schädigungsmodellen erfolgte mittels des AVL Physics of Failure Ansatzes. Die Modellbildung wurde zur Zuverlässigkeitsanalyse verwendet. Es wurden von AVL in Abstimmung mit MUL Testprozeduren zur Voraussage der Langzeitstabilität entwickelt. Die Validierung der Modelle erfolgte schließlich in Zusammenarbeit von MUL und AVL durch Anwendung der erarbeiteten Testprozeduren auf ausgewählte Kathodenmaterialien.

Von MUL wurde in Absprache mit den Partnern AVL und FZJ die Auswahl und Präparation des vielversprechenden Sr-freien Kathodenmaterials La₂NiO₄ mit verbesserter Langzeitstabilität bei gleichzeitig rascher Sauerstoffaustauschkinetik vorgenommen. Sauerstoffaustauschmessungen an dichten Proben im Kurzzeit- sowie Langzeitbereich in idealen und realen Atmosphären, Oberflächenanalytik und thermodynamische Modellierung wurden seitens der MUL durchgeführt und die Ergebnisse an die Partner weitergeleitet. Seitens FZJ wurde das neue Kathodenmaterial La₂NiO₄ in Form von porösen Kathoden in Zellen integriert und getestet. Frische und degradierte Zellen wurden anschließend der MUL für die Prä- und Post-test-Analytik zur Verfügung gestellt.

1.5 Aufbau der Arbeit

Die Arbeiten im Rahmen des Projektes gliederten sich laut des unten abgebildeten Arbeits- und Zeitplanes in die Arbeitspakete AP1-AP11. In Abschnitt 2 werden die wichtigsten Ergebnisse und Meilensteine jedes Arbeitspaketes angeführt.

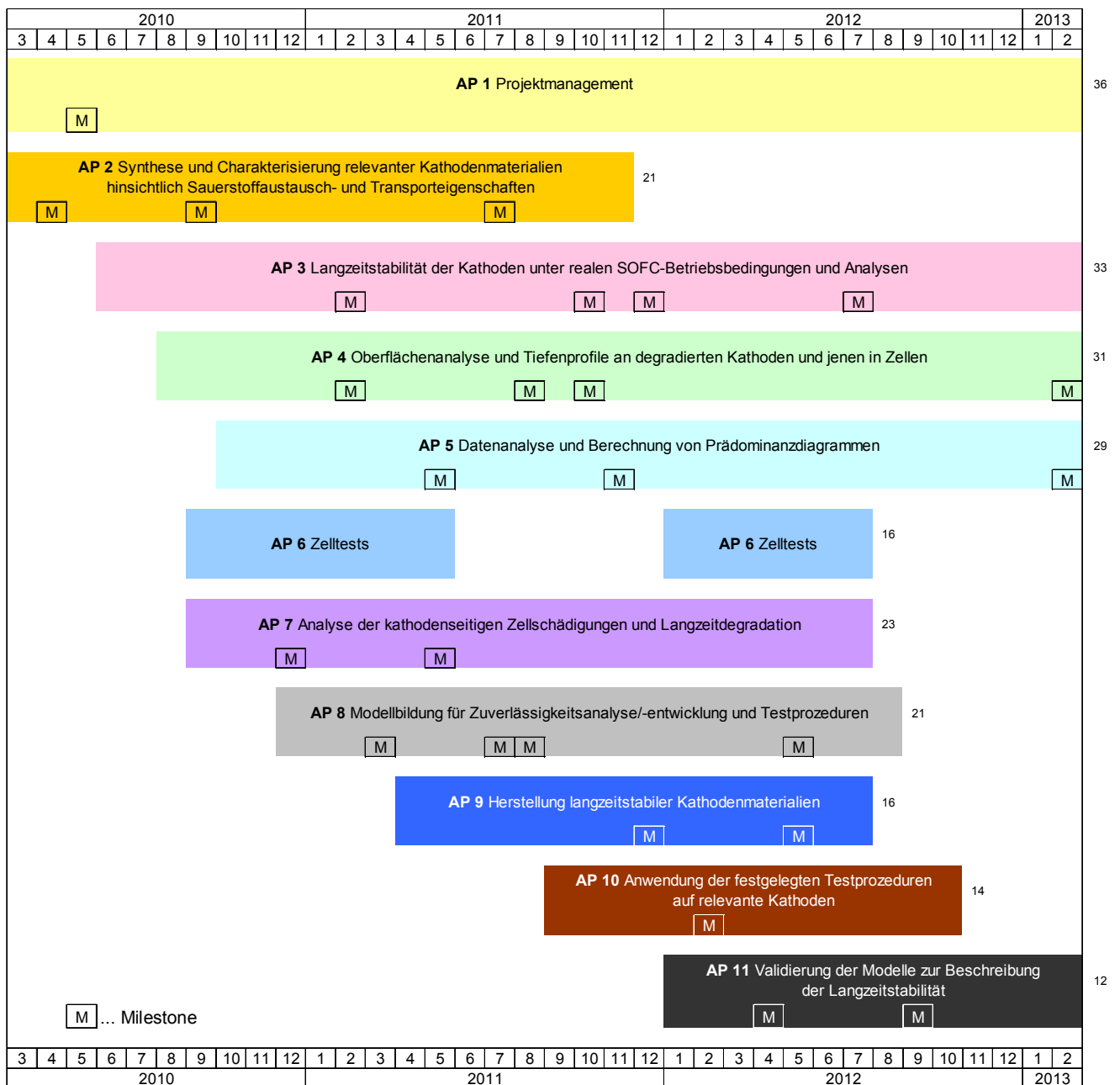


Abb. 1.5-1 Arbeits- und Zeitplan des Projektes RELIVE-CAT.

2. Inhaltliche Darstellung

AP 1 Projektmanagement (MUL/AVL) Laufzeit 03/10-02/13

Von Seiten der Gesamtprojektleitung (MUL) wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern AVL und FZJ die Projektmeetings inhaltlich vorbereitet. Die laufende inhaltliche wie zeitliche Projektkoordination wurde von MUL mit den Partnern umgesetzt. Weiters wurden die beiden Zwischenberichte sowie der Endbericht vorbereitet. Die Gesamtprojektleitung wurde durch Beiträge von Seiten AVL unterstützt.

AP 2 Synthese und Charakterisierung relevanter Kathodenmaterialien hinsichtlich Sauerstoffaustausch- und Transporteigenschaften (MUL) Laufzeit 03/10-11/11

Der Schwerpunkt von AP 2 lag neben der Synthese vor allem auf der Charakterisierung der Sauerstoffaustausch- und Transporteigenschaften von ausgewählten Kathodenmaterialien aus den Systemen $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ und $(\text{La},\text{Nd},\text{Pr})_2\text{NiO}_4$ im Kurzzeitbereich. Die Charakterisierung wurde mittels der Methoden Thermogravimetrie inkl. Differentialthermoanalyse und Massenspektrometrie, Differentialkalorimetrie, Dilatometrie, Röntgendiffraktometrie sowie Leitfähigkeits- und Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen unter Referenzbedingungen (O_2 -Ar-Atmosphäre) sowie unter simulierten Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen (O_2 - H_2O , O_2 - CO_2 bzw. O_2 - SO_2 in Ar) als Funktion von $p\text{O}_2$ und Temperatur durchgeführt. Umfangreiche Daten zu den Perowskiten $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64 bzw. LSC55) und $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) konnten gewonnen werden. Sämtliche untersuchten Perowskite sind für die Anwendung in SOFC-Kathoden prinzipiell gut geeignet. Die Aktivität für den Sauerstoffaustausch nimmt in der Reihe $\text{LSC55} > \text{LSC64} > \text{LSCF}$ ab. Obwohl LSC55 eine etwas höhere Sauerstoffnichtstöchiometrie und eine etwas raschere Sauerstoffaustauschkinetik als LSC64 besitzt, verringert sich durch den höheren Sr-Anteil die elektronische Leitfähigkeit sowie die thermodynamische Stabilität. Unter Berücksichtigung der oben genannten Ergebnisse wurden für die weitere Untersuchung der Langzeitstabilität im Rahmen von AP3 die Kathodenmaterialien LSC64 und LSCF ausgewählt. Seitens der Nickelat-Kathoden wurde die Synthese und Charakterisierung verschiedener Zusammensetzungen des Systems La-Nd-Pr-Ni-O durchgeführt. Die Zusammensetzung La_2NiO_4 wurde als besonders vielversprechend ausgewählt. Die Arbeiten im Rahmen von AP 2 wurden mit dem Bericht zur Synthese/Charakterisierung relevanter Kathodenmaterialien (Deliverable D2.1) abgeschlossen. Die Ergebnisse wurden den Projektpartnern AVL und FZJ zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M2.1 April 2010: Abschluss Literaturstudie

M2.2 Sept. 2010: Synthese/Charakterisierung La-Pr-Sr-Co-Fe-O

M2.3 Juli 2011: Synthese/Charakterisierung Nd-Pr-Ni-O

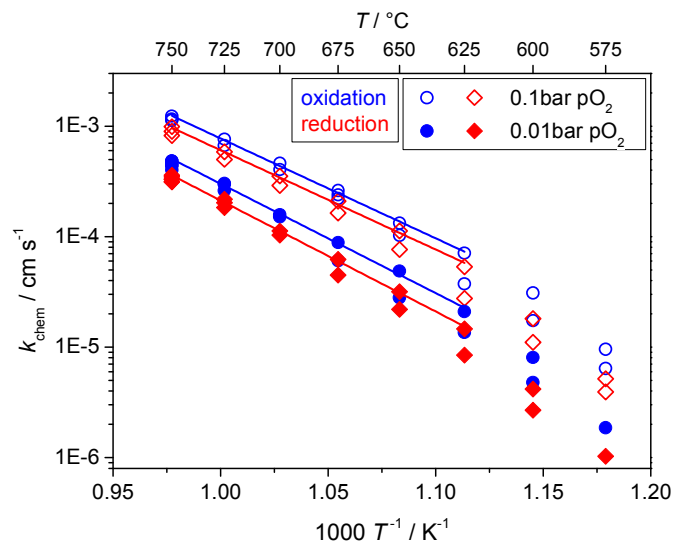


Abb. AP2-1: Chemischer Sauerstoffaustauschkoeffizient des Sr-freien Kathodenmaterials La_2NiO_4 bei $p\text{O}_2=0.1$ und 0.01 bar als Funktion der Temperatur.

AP 3 Langzeitstabilität unter realen SOFC-Betriebsbedingungen und Analysen (MUL) Laufzeit 06/10-02/13

Die Untersuchungen im Bereich der Langzeitstabilität von vielversprechenden Kathodenmaterialien unter realen SOFC-Betriebsbedingungen nahmen einen zentralen Stellenwert im Projekt ein. Besonderes Augenmerk wurde auf die Stabilität der Sauerstoffaustauschkinetik gegenüber realen SOFC-Betriebsbedingungen im Bereich von 1000 h pro Prüfparameterset gelegt. Die Langzeitstabilität der untersuchten Perowskite und Nickelate gegenüber CO_2 -haltigen Atmosphären ist im Bereich von 1000 h gegeben. Als stark negative Einflussfaktoren auf die Sauerstoffaustauschaktivität von Sr-haltigen Perowskit-Kathoden (LSC und LSCF) im Langzeitbereich wurden feuchte und SO_2 -haltige Atmosphären identifiziert. Um einen tieferen Einblick in die vorliegenden Degradationsmechanismen zu gewinnen wurden im Rahmen von AP 4 detaillierte Analysen der Kathodenoberflächen im frischen und degradierten Zustand durchgeführt und Elementtiefenprofile erstellt.

Bei den Nickelaten zeigte das neu entwickelte Sr-freie Kathodenmaterial La_2NiO_4 eine hervorragende Stabilität bezüglich des Oberflächenaustauschs von Sauerstoff in trockener Atmosphäre. Über einen Zeitraum von 1000 h konnte keine signifikante Degradation festgestellt werden. Nach Befeuchtung des Gasstromes mit 30 % relativer Feuchte nahm k_{chem} allerdings um etwa ein Drittel ab. Da dies anhand der Analysen in AP 4 auf eine Si-Vergiftung zurückzuführen war, könnte diese Degradation jedoch durch Trocknung des Kathodengases vermieden werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde somit La_2NiO_4 für die Zelltests im Rahmen von AP 6 definiert. Die Ergebnisse von AP 3 wurden von MUL den Partnern AVL und FZJ im Rahmen der Deliverables D3.1 und D3.2 zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M3.1 Feb. 2011: Charakterisierung der Langzeitstabilität von LSC bzw. LSCF unter SOFC-Betriebsbedingungen.

M3.2 Okt. 2011: Charakterisierung der Langzeitstabilität von Nd-Pr-Ni-O unter SOFC-Betriebsbedingungen

M3.3 Dez. 2011: Definition Kathodenmaterial für Zelltest (mit AP 5, 7 und 8)

M3.4 Juli 2012: Charakterisierung der Langzeitstabilität von einem neu entwickelten Kathodenmaterial (mit AP 8-10)

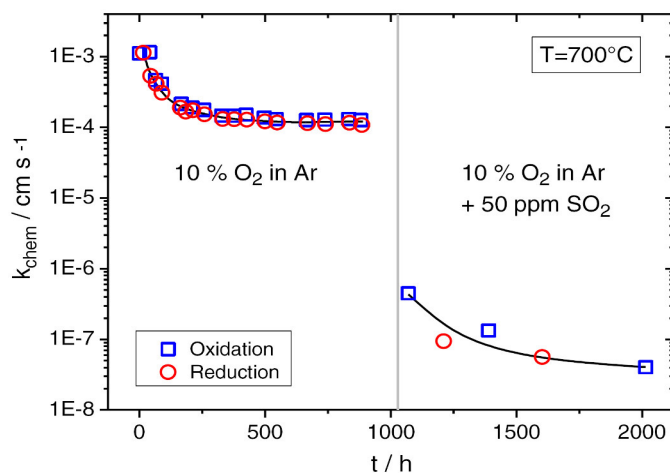


Abb. AP3-1: Langzeitstabilität des chemischen Sauerstoffaustauschkoeffizienten von LSC64 bei $p_{O_2}=0.1$ bar als Funktion der Zeit in Atmosphären mit unterschiedlichem SO_2 -Gehalt.

AP 4 Oberflächenanalyse und Tiefenprofile an degradierten Kathoden und Zellen (MUL) Laufzeit 08/10-02/13

Es wurden umfangreiche Prä- und Post-Test Analysen an den Kathodenmaterialien LSC, LSCF, Nd_2NiO_4 und La_2NiO_4 (in Form dichter Modellkathoden) durchgeführt. Auch die von FZJ zur Verfügung gestellten Zellen mit porösen Kathoden wurden untersucht. Für die Analysen kamen die Methoden SEM-EDX, XPS sowie STEM-EELS/STEM-EDX zum Einsatz. Dies ermöglichte es, die Ursachen für die in AP 3 beobachtete Degradation aufzuzeigen. Im Rahmen der Deliverables D4.1 und D4.2 wurden die Daten und Erkenntnisse der MUL samt umfangreichem Bildmaterial den Partnern (AVL/FZJ) zur Verfügung gestellt.

Die XPS- und REM-Analysen an dichten Modellkathoden unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den in-situ Langzeituntersuchungen zur Sauerstoffaustauschkinetik von LSCF, LSC und Nd- bzw. La-Nickelat bei 600-700°C zeigen, dass in einem frühen Stadium der Degradation Veränderungen der Elementverteilung und der Morphologie an der Kathodenoberfläche stattfinden. In stark degradierten Kathoden kommt es zur Bildung von Zweitphasen bzw. zur Zersetzung der Perowskit- bzw. K_2NiF_4 -Phase. Die Degradation ist besonders signifikant unter dem Einfluss von feuchten und SO_2 -haltigen Atmosphären in Übereinstimmung mit thermodynamischen Daten (siehe AP 5). Die TEM-Analysen der Zellen von FZJ mit porösen LSCF- und LSC-Kathoden zeigen Unterschiede in der

Zusammensetzung der einzelnen Körner (Sr-reiche und La-reiche Phasen sowie binäres Co-Oxid). Die TEM-Analysen der Zellen von FZJ mit porösen La_2NiO_4 -Kathoden lassen eine Anreicherung der Oberfläche mit Lanthan und eine entsprechende Abnahme des Nickelgehalts an der unmittelbaren Oberfläche erkennen. Erstmals wurden auch XPS-Elementtiefenprofile von porösen LSCF und La_2NiO_4 Kathoden gemessen und die Analyse der Daten in AP 5 durchgeführt.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M1 Feb. 2011: Element-Tiefenprofile von LSC und LSCF

M4.2 Aug. 2011: Elementverteilung in Kathoden nach Zelltest

M4.3 Okt. 2011: Element-Tiefenprofile von Nd-Pr-Ni-O

M4.4 Feb. 2013: Element-Tiefenprofil der neu entwickelten Kathode nach Zelltest

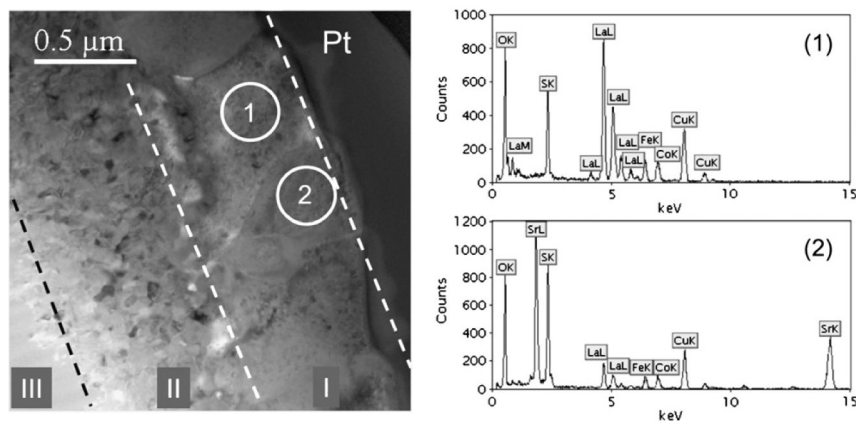


Abb. AP4-1: TEM-EDX Analysen von LSC64 nach Auslagerung für 1000 h bei 700°C in einer Atmosphäre mit 50 ppm SO_2 ; Degradation der Probenoberfläche durch Bildung von La-Sulfat (1) und Sr-Sulfat (2).

AP 5 Datenanalyse und Berechnung von Prädominanzdiagrammen (MUL) Laufzeit 10/10-02/13

Die im Rahmen des Projektes gesammelten Daten zur Degradation der Sauerstoffaustausch-eigenschaften der Kathodenmaterialien LSC, LSCF, Nd_2NiO_4 und La_2NiO_4 wurden unter Berücksichtigung der Daten aus den XPS-Oberflächenuntersuchungen und Elementtiefenprofilen sowie der elektronenmikroskopischen Untersuchungen (AP 4) hinsichtlich der Degradations-mechanismen analysiert. Unterstützend wurden auf Basis vorhandener thermodynamischer Daten Berechnungen von Prädominanzdiagrammen (thermodynamische Modellierung) mittels des Softwarepakets FactSage© für die relevanten Phasen in Kontakt mit realen Atmosphären durchgeführt, wobei auch der neu hinzugekommene Schadensmechanismus der Schwefelvergiftung berücksichtigt wurde (Bildung von Sulfaten, Phasenzersetzung). In Übereinstimmung mit den experimentellen Erkenntnissen aus AP 3 und AP 4 konnte durch thermodynamische Berechnungen bestätigt werden, dass CO_2 -haltige Atmosphären unkritisch für die Langzeitstabilität der untersuchten Perowskit- und Nickelatkathoden sind.

Als kritischer Faktor für die Degradation konnten hingegen vor allem H_2O -haltige (feuchte) Atmosphären, insbesondere bei den Sr-hältigen Perowskit-Kathoden (LSC und LSCF), identifiziert

werden. Anhand der durchgeführten Modellierung für Perowskit- und Nickelatkathoden kann weiters eine Degradation von z.B. LSC oder La_2NiO_4 in Atmosphären mit selbst sehr geringem $p\text{SO}_2$ bei den typischen Betriebstemperaturen (600-900°C) als sehr wahrscheinlich vorhergesagt werden. Das Stabilitätsfeld der Sulfatphasen nimmt dabei gegenüber der Perowskit- bzw. K_2NiF_4 -Phase mit abnehmender Temperatur zu. Dies ist besonders kritisch für den geplanten Einsatz dieser hochaktiven Kathoden bei reduzierten Betriebstemperaturen von 600-700°C. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur würde sich hingegen im Falle der Schwefelvergiftung positiv auf die Lebensdauer der Kathode auswirken. Die gewonnenen Daten wurden von MUL den Partnern AVL und FZJ in Form der Deliverables D5.1 und D5.2 zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M5.1 Mai 2011: Analyse der Daten von La-Sr-Co-Fe-O, Prädominanzdiagramme

M5.2 Nov. 2011: Analyse der Daten von Nd-Pr-Ni-O, Prädominanzdiagramme

M5.3 Feb. 2013: Analyse der Daten von Langzeittest einer neuen Kathode sowie jener des Zelltests

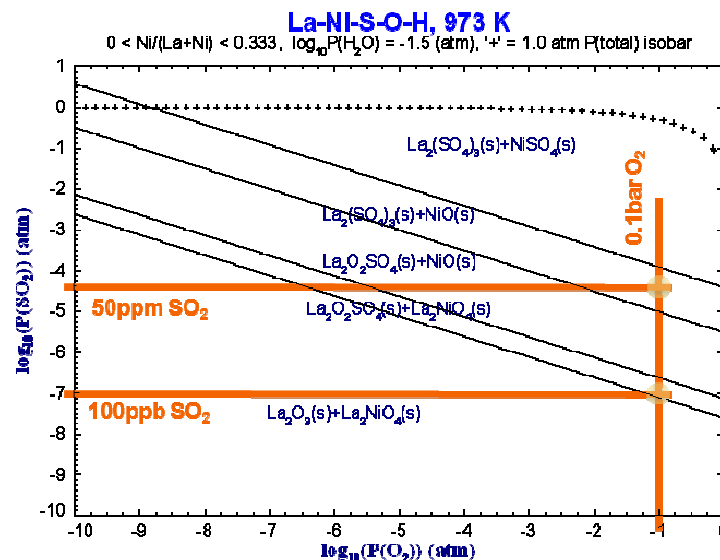


Abb. AP5-1: Prädominanzdiagramm des Systems La-Ni-S-O-H bei 700°C für $p\text{H}_2\text{O}=10^{-1.5}$ bar; $p\text{O}_2$ bzw. $p\text{SO}_2$ unter Umgebungs- bzw. Testbedingungen sind markiert.

AP 6 Zelltests (FZJ) Laufzeit 09/10-05/11 und 01/12-07/12

Am FZJ wurden ausgewählte Kathodenmaterialien (LSCF, LSC und La_2NiO_4) in-situ als Bestandteile von SOFC-Zellen unter realen Betriebsbedingungen für ca. 1000 h getestet. Von Seiten des FZJ wurden den Projektpartnern verschiedene Fragmente von frischen und degradierten Zellen samt Daten aus den elektrochemischen Zelltests (Betriebsbedingungen, Degradationsraten etc.) für die weitere Analyse im Rahmen von AP 4 und AP 7 zur Verfügung gestellt. Der erste Block von AP 6 wurde mit Monat 05/11 abgeschlossen. Weiters wurde wie geplant im 2. Berichtszeitraum der zweite Block von AP 6 gestartet. Wie von Seiten der Projektpartner MUL und AVL spezifiziert, wurden diese Untersuchungen an dem vielversprechenden Kathodenmaterial La_2NiO_4 unter Einbeziehung des kritischen Faktors einer feuchten Atmosphäre durchgeführt. La_2NiO_4 wurde am FZJ in einer größeren

Menge hergestellt und in Zellen integriert. Elektrochemische Zelltests an Einzelzellen mit porösen La_2NiO_4 -Kathoden zeigten die zentrale Bedeutung des Sinterschrittes für die Ausbildung einer leistungsfähigen Kathodenstruktur sowie für eine ausreichende Haftung der Kathodenschicht auf dem Elektrolyten. Der Deliverable D6.1 (Lieferung von Messergebnissen, Zellen oder Zellbruchstücken mit LSC und LSCF an MUL) wurde von FZJ erfüllt. D6.2 konnte nach Übereinkunft aller Partner entfallen, da die Zusammensetzung PSCF aufgrund unzureichender Stabilität im Projekt nicht untersucht wurde. D6.3 (Lieferung von Messergebnissen, Zellen oder Zellbruchstücken mit einem im Rahmen des Projektes festgelegten Kathodenmaterial an MUL) wurde erfüllt.

Meilensteine waren für AP6 laut Projektantrag nicht vorgesehen.

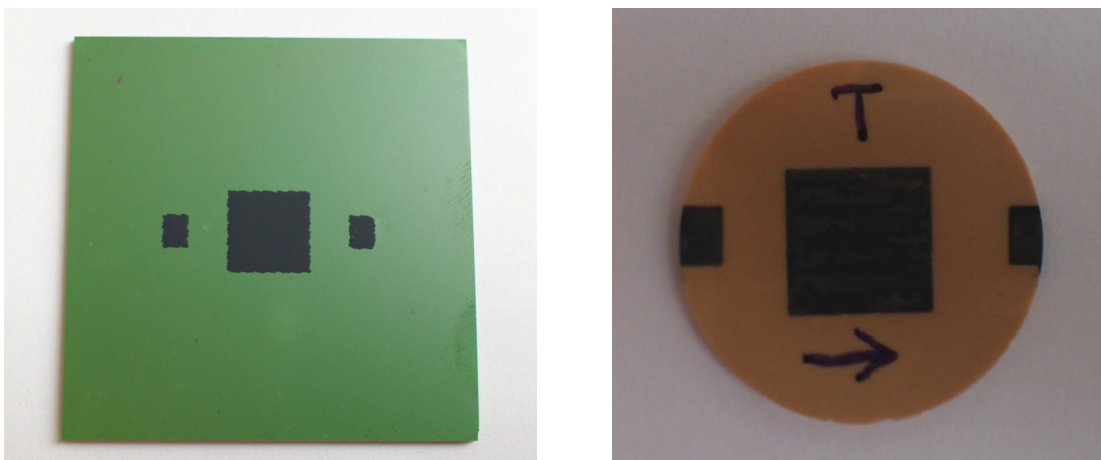


Abb. AP6-1: Verschiedene Zellen mit porösen La_2NiO_4 -Kathoden, welche für die elektrochemischen Zelltests bzw. für Prä- und Post-test Analysen verwendet wurden.

AP 7 Analyse der kathodenseitigen Zellschädigungen und Langzeitdegradation (AVL) Laufzeit 09/10-07/12

Im Rahmen von AP 7 wurden in Abstimmung von AVL mit den Partnern MUL und FZJ die Si-, Cr- und SO_2 -Vergiftung als wichtigste Mechanismen der Zellschädigung und -degradation untersucht.

Si-Vergiftung: Hauptsiliziumquelle in SOFC-Stacks sind in erster Linie die Glaslotdichtungen zwischen Zellen und Interkonnektoren. Der Transport des Siliziums in die Kathode kann über zwei Routen erfolgen – Oberflächendiffusion und Gastransport, wobei die letztere Variante den dominierenden Prozess darstellt. Es erfolgt eine Silikatbildung an der Kathodenoberfläche, wodurch aktive Plätze für den Sauerstoffaustausch blockiert werden.

Cr-Vergiftung: Als Hauptchromquellen in SOFC-Systemen fungieren die Interkonnektoren, aufgrund ihrer Nähe zur Kathode, und der Wärmetauscher, aufgrund der großen Oberfläche zur Gasphase. Chrom kann ebenfalls über die zwei o.g. Pfade in die Kathode gelangen: Oberflächendiffusion und Gasphasentransport. Auch hier wird dem letzteren Pfad mehr Bedeutung zugemessen. An der Kathodenoberfläche lagert sich Cr_2O_3 ab. Weitere Reaktionen mit dem Kathodenmaterial sind möglich (Bildung von SrCrO_4 , MnCr_2O_4 , Entmischungserscheinungen, Restrukturierung etc.).

SO₂-Vergiftung: Schwefel ist in der Umgebungsluft in Form von SO₂ im ppb-Bereich vorhanden. Unter Betriebsbedingungen von SOFCs (600-800°C) führen schon kleinste Mengen SO₂ in der Luft zu einer starken Verringerung des Oberflächenaustauschkoeffizienten.

D7.1 wurde in Form des Berichts zur Identifikation der Schädigungsmechanismen auf Basis der Bauteilanalyse von AVL an die Partner MUL und FZJ geliefert.

Die folgenden Meilensteine wurden erreicht:

M7.1: Literaturstudie

M7.2: Datenanalyse FZ-Jülich

AP 8 Modellbildung für Zuverlässigkeitsanalyse/-entwicklung und Festlegung der Testprozeduren (AVL) Laufzeit 12/10-08/12

Si-Vergiftung: Das grundlegende Modell der Si-Vergiftung berücksichtigt, dass sich als Folge der Si(OH)₄-Exposition über Inselwachstum eine Si-hältige Oberflächenschicht bildet, die eine Änderung des chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten und des chemischen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten bewirkt. Diese beiden Materialparameter können im Polarisationswiderstand der Kathode zusammengefasst werden, der als endgültiger Schädigungsparameter betrachtet wird. Die Reaktion der Kathode wurde für zwei repräsentative Materialien (La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ (LSC) und La₂NiO₄ (LNO)) anhand der Messungen an der MUL charakterisiert.

Cr-Vergiftung: Der grundlegende Modellprozess ist wiederum Schichtwachstum. Das Modell wurde daher in weitgehender Analogie zur Si-Vergiftung (s.o.) erstellt.

Verifikationstests: Da die Si- und Cr-Vergiftung sehr ähnliche Abläufe bzw. Mechanismen zeigen, können die entsprechenden Modelle über artgleiche Tests verifiziert werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Test mit reinem Kathodenmaterial
2. Test mit einer Zelle

In beiden Fällen sind Kontaminationsquellen mit definierten Abmessungen im Luftpfad vor dem Probenkörper zu platzieren. Bei Verwendung einer Zelle ist darauf zu achten, dass keine weiteren Kontaminationen auftreten. Daher wird empfohlen, synthetische Luft mit hohem Reinheitsgrad oder ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch im Kathodenpfad und reinen Wasserstoff im Anodenpfad zu verwenden. Kathodenseitige Standardbedingungen für die Tests wurden definiert.

Zur Verifikation wird eine Variation der relativen Luftfeuchte bei gleichzeitigem Monitoring der Probandenreaktion, sowie eine ausreichende Messzeit (~250 h) bei jeder Variation der Parameter empfohlen. Der Vergleich von definierten Messgrößen mit dem Modell erfolgt über einen Vergleich der gemessenen Probandenreaktion mit dem modellierten Verhalten der Proben.

Die Deliverables D8.1 und D8.2 wurden von AVL an die Partner MUL und FZJ geliefert.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M8.1: Erweiterung der Systemanalyse hinsichtlich der relevanten Schadensmoden

M8.2: Hypothese bez. Schädigungsparameter

M8.3: Messung dieser Parameter in definierten Betriebslastbedingungen

M8.4: Abschluss der kritischen Experimente

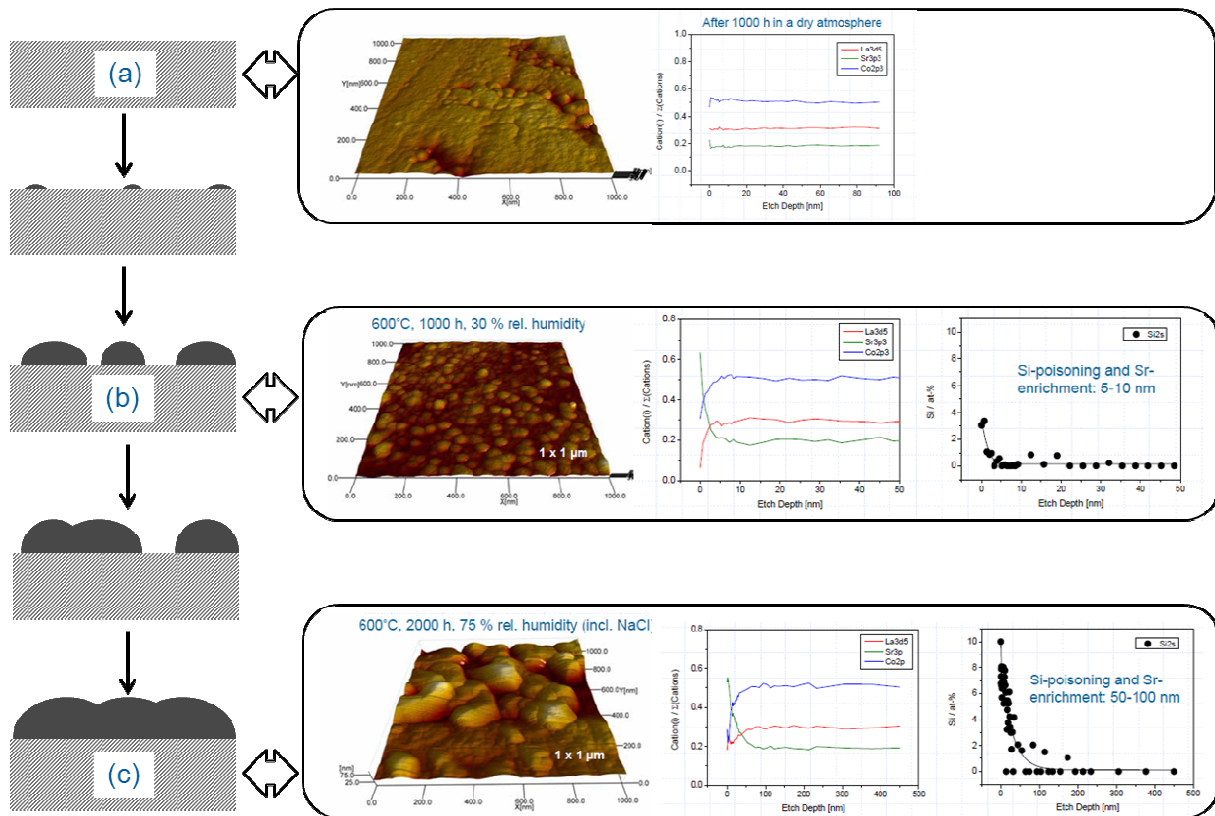


Abb. AP8- 1: Grundlegendes Modell der Si-Vergiftung – Schichtwachstum. Auf einer freien Oberfläche (a) bilden sich Inseln einer Si-haltigen Phase aus (b), die mit steigender $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Exposition wachsen und die Oberfläche bedecken (c).

AP 9 Herstellung langzeitstabiler Kathodenmaterialien (MUL) Laufzeit 04/11-07/12

Die Ergebnisse aus AP 2 bis AP 8 bildeten die Basis für die Identifizierung von vielversprechenden Zusammensetzungen für langzeitstabile SOFC-Kathoden, wobei die Kriterien einer raschen Sauerstoffaustauschkinetik bei gleichzeitig hoher Langzeitstabilität bzw. niedriger Degradationsrate in CO_2 - und H_2O -haltigen Atmosphären erfüllt sein sollten. In Abstimmung mit den Partnern wurde seitens der MUL die Zusammensetzung La_2NiO_4 ausgewählt. Ziel war es, dichte Probenkörper mit definierter Dicke/Geometrie für die Leitfähigkeits- bzw. Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente herzustellen. Den Ausgangspunkt bildete ein Rohpulver der Fa. Treibacher AG. Pulverdiffraktometrie bestätigte das Vorliegen der K_2NiF_4 -Struktur und die Abwesenheit von Fremdphasen. Die Dichte des Rohpulvers wurde mittels He-Pyknometrie zu $6,90 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Durch Mahlen wurde die Korngrößenverteilung des Pulvers homogenisiert und auf den gewünschten Korndurchmesser von

ca. 1 μm eingestellt. Für die Herstellung dichter Proben wurde anhand dilatometrischer Untersuchungen des Sinterverhaltens von Pulverpresslingen eine optimale Sintertemperatur von 1350°C ermittelt, so dass schließlich Sinterkörper mit 98 % der theoretischen Dichte erhalten werden konnten. Die polierten und thermisch geätzten Probenoberflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert.

Parallel zu den Arbeiten an der MUL wurde am FZJ eine größere Menge La_2NiO_4 -Pulver für die geplanten Zelltests hergestellt (siehe AP 6). An der MUL ist die Infrastruktur zur Präparation der erforderlichen großen Mengen an Pulver für die Herstellung der Pasten bzw. von Zellen mit porösen Kathoden nicht gegeben.

Im Rahmen des Deliverables D9.1 (Abschlussbericht zu AP 9) wurden die Arbeiten zusammengefasst und die Ergebnisse den Partnern AVL und FZJ zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M9.1 Dez. 2011: Herstellung eines neuen Kathodenmaterials für FZJ-Zelltest

M9.2 Mai 2012: Herstellung eines neuen Kathodenmaterials für Langzeittests

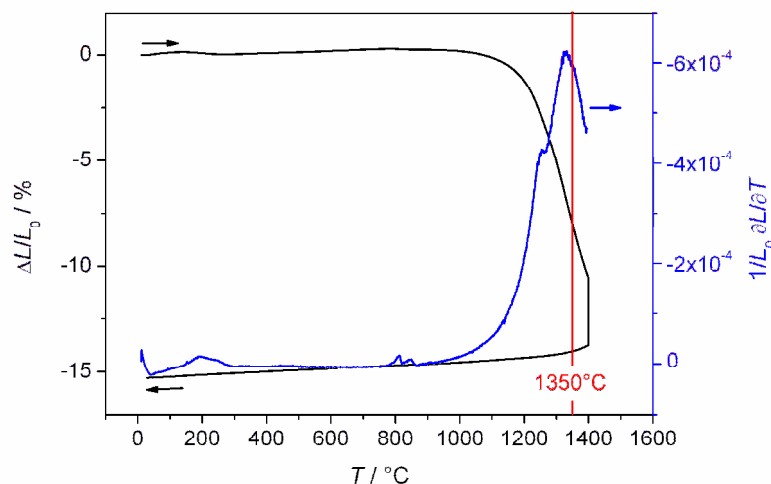


Abb. AP9-1: Dilatometrische Analyse des Sinterschwunds (schwarze Linie) und der Schrumpfrate (blaue Linie) von La_2NiO_4 als Funktion der Temperatur; es wurde eine optimale Sintertemperatur von 1350°C zur Herstellung dichter Proben gewählt.

AP 10 Anwendung der festgelegten Testprozeduren auf relevante Kathoden und Zellen (MUL/FZJ/AVL) Laufzeit 09/11-10/12

Die Anwendung der Testprozeduren auf relevante Kathoden seitens der MUL wurden in Form von Experimenten in Atmosphären mit definierten Feuchtegehalten der Prüfgase (z.B.: 0 %, 30 % und 75 % relativer Feuchte) für je 500 - 1000 h samt anschließender Analyse der Kathodenzusammensetzung mit XPS oder TEM umgesetzt (siehe auch AP 4). Die im Laufe der Untersuchungen von MUL erhaltenen experimentellen Daten wurden AVL als Feedback für die Validierung im Rahmen von AP 11 zur Verfügung gestellt. Für die Si-Vergiftung erfolgte ein Vergleich mit Materialversuchen. Dabei wurde das Modell an einzelnen Punkten der Tests an der MUL kalibriert und musste danach in der Lage sein, den vollständigen Versuchsverlauf nachbilden zu können. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung der berechneten Verläufe mit den Messdaten. Dies

demonstriert, dass der Modellansatz grundsätzlich richtig ist. Für eine vollständige Modellvalidierung wären aber noch weitere Messungen an Einzelzellen nötig, welche im Rahmen des Projektes nicht durchgeführt werden konnten.

Der Bericht über die Ergebnisse der Schädigungsmodell-Validierungen wurde von AVL in Form des Deliverables D10.1 an die Partner MUL und FZJ geliefert.

Der folgende Meilenstein wurde somit erreicht:

M10.1 Feb. 2012: Erfolgreiche Umsetzung der Prüf- und Testprozeduren

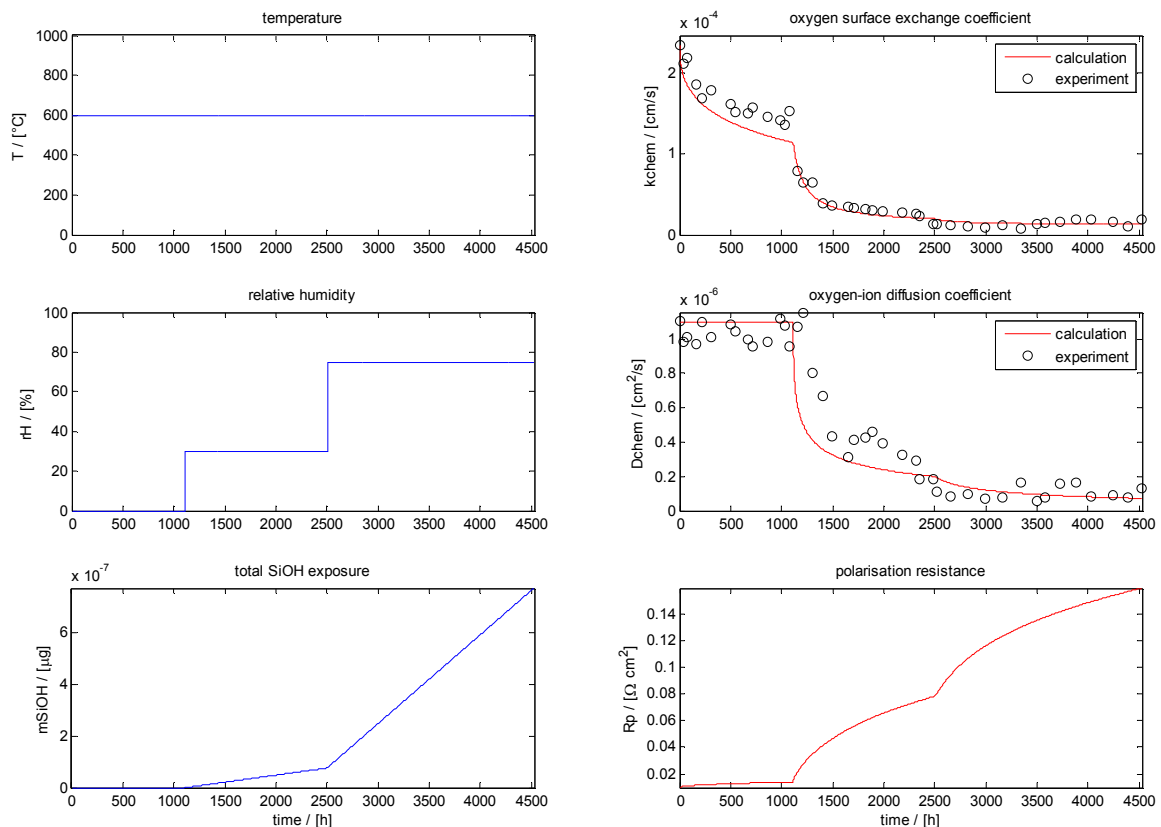


Abb. AP10-1: Versuch (Punkte) und Modellrechnung (Linien) für die Si-Vergiftung von LSC64 im Vergleich.

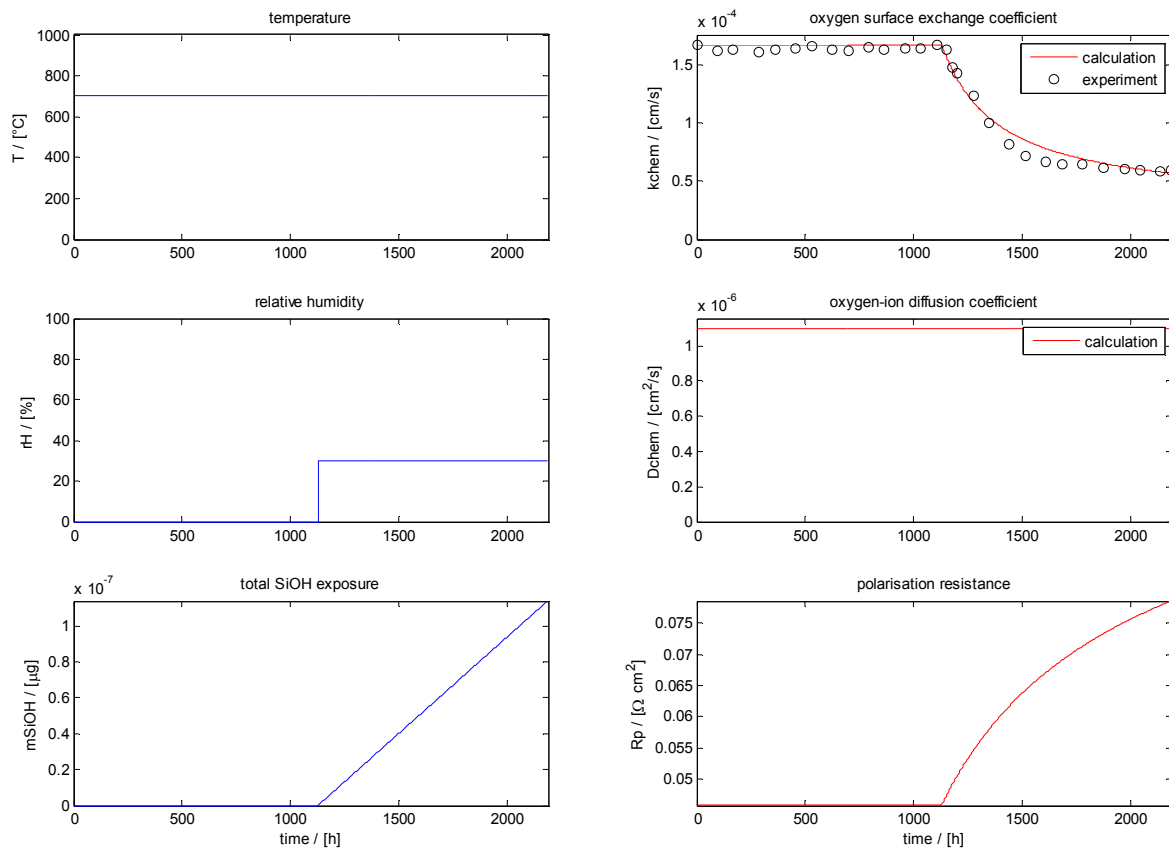


Abb. AP10-2: Versuch (Punkte) und Modellrechnung (Linien) für die Si-Vergiftung von La_2NiO_4 im Vergleich.

AP 11 Validierung der Modelle zur Beschreibung der Langzeitstabilität (MUL/FZJ/AVL) Laufzeit 01/12-02/13

Es wurde ein Validierungsprogramm für die Si- und Cr-Vergiftung für einen definierten Testzyklus erstellt. Der Test soll auf Stackebene in Kombination mit den wichtigsten Nebenaggregaten durchgeführt werden, die auch im realen System zum Einsatz kommen. Messparameter sind Strom und Spannung, aus denen der ASR-Wert errechnet werden kann. Zusätzlich sollten in regelmäßigen Abständen U/I-Kennlinien aufgenommen bzw. Impedanzspektroskopie durchgeführt werden, um den Kathodenpolarisationswiderstand zu bestimmen.

Für das Validierungsprogramm wurde folgende Vorgangsweise festgelegt:

Das Zuverlässigkeitsziel der Auxiliary Power Unit (APU) liegt bei 3750 h mit 97,1 % darstellbarer Zuverlässigkeit, also maximal 2,9 % an erlaubten Ausfällen im Referenzzyklus. Um zu evaluieren, welche Einflüsse die bisherigen Ergebnisse auf die darstellbare Zuverlässigkeit haben, wurden 4 Varianten eines Testprogramms auf Basis des 98 %-Tests mit je 12.000 h Gesamttestzeit erstellt:

- Bei der ersten Variante werden 12 Stacks jeweils einem Lastzyklus des 98 %-Tests unterworfen. Die nachweisbare Zuverlässigkeit für La_2NiO_4 liegt bei 31 %, für LSC64 unter 1 %, also weit entfernt von den Zielwerten.

- In der 2. Variante werden 6 Stacks je zwei aufeinanderfolgenden Lastzyklen im 98 %-Test unterworfen. Das verbessert das Ergebnis auf 15 % nachweisbarer Zuverlässigkeit für LSC64 und 85 % für La_2NiO_4 .
- In Variante 3 werden 4 Stacks je 3 aufeinanderfolgenden Zyklen im 98 %-Test ausgesetzt. Auch das führt wiederum zu einer Steigerung der nachweisbaren Zuverlässigkeit für LSC64 auf 61 % und für La_2NiO_4 auf 95 %.
- In der 4. Variante werden 3 Stacks je 4 Zyklen im 98 %-Test ausgesetzt. Dies liefert das beste Ergebnis mit 83 % darstellbarer Zuverlässigkeit für LSC64 und 97 % für La_2NiO_4 .

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, dass die Si-Vergiftung das Verhalten einer Langzeitdegradation zeigt, d.h. eine zeitliche Akkumulation der Schädigung im Gegensatz zu „early failures“, die durch eine Überbelastung einzelner Komponenten bei den ersten Belastungsfolgen entstehen, oder „random failures“, die durch rein statistische Abweichungen vom Sollwert bestimmt sind. Daher ist es effizienter, längere Tests mit weniger Proben durchzuführen als kurze Tests mit vielen Proben. Im Endeffekt entscheidet das Ausfallskriterium im Test durch seine relative Lage zum Schädigungsplateau darüber, ob bzw. wann ein Stack im Test ausfällt.

Der Bericht über die Ergebnisse der Schädigungsmodell-Validierungen wurde von AVL in Form der Deliverables D11.1 und D11.2 an die Partner MUL und FZJ geliefert.

Die folgenden Meilensteine wurden somit erreicht:

M11.1 April 2012: Implementierung der Raffungsfaktoren aus Ausfalls-Parameter-Blättern

M11.2 Sept. 2012: Load Matrix Auswertung, Validierungsanalyse

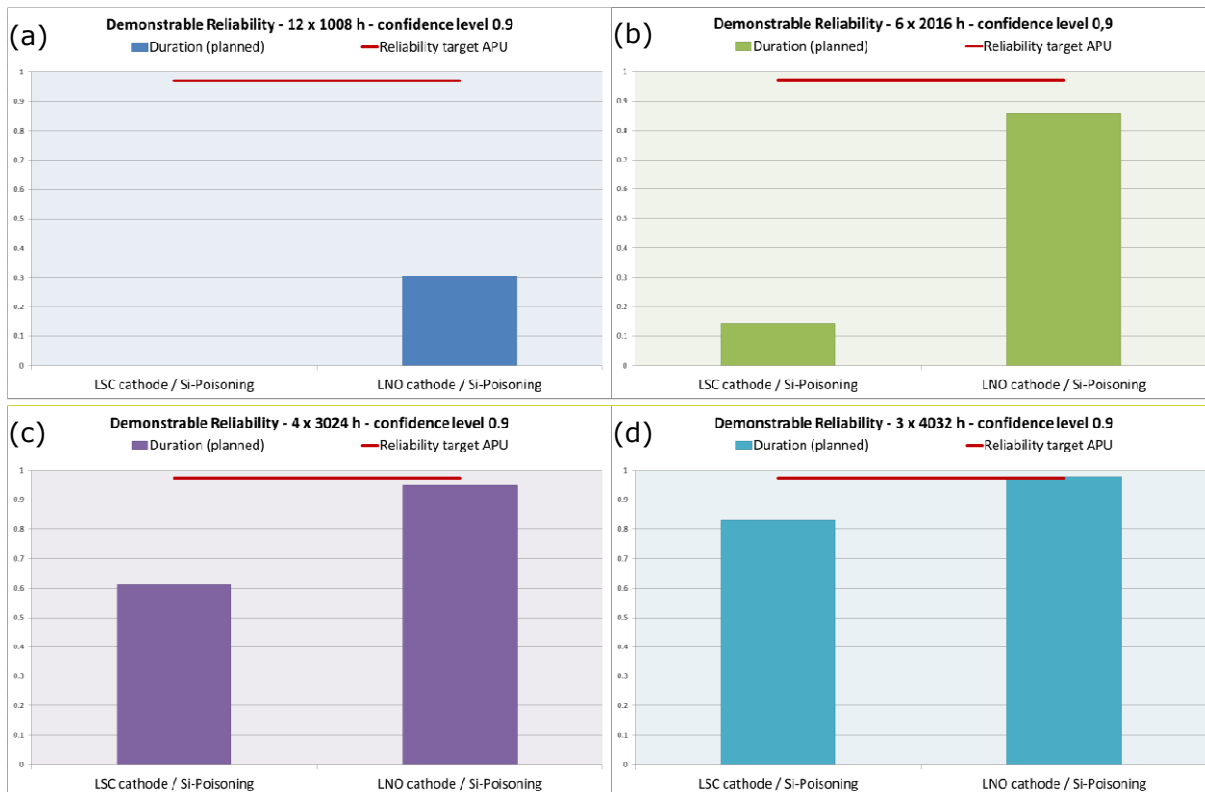


Abb. AP11-1: Darstellbare Zuverlässigkeit für 4 Testprogramme mit je 12.000 h Gesamttestzeit, aber unterschiedlichen Testlängen.

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

- Die im Rahmen des Projektes untersuchten Materialien $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (LSC), $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ (LSCF), Nd_2NiO_4 und La_2NiO_4 stellen in Bezug auf die Sauerstoffaustauschkinetik ausgezeichnete Intermediate Temperature-(IT)-SOFC Kathoden für die Anwendung im Temperaturbereich 600-800°C dar.
- Die Langzeitstabilität der Sauerstoffaustauschkinetik von LSC, LSCF, Nd_2NiO_4 und La_2NiO_4 in trockenen und CO_2 -haltigen Atmosphären ist gegeben. Die Kathodenmaterialien sind für die Anwendung an Luft (ca. 0.04 vol-% CO_2) im Temperaturbereich 600-800°C gut geeignet.
- Feuchte und SO_2 -haltige Atmosphären sind kritische Faktoren für die Langzeitstabilität von LSC, LSCF, Nd_2NiO_4 und La_2NiO_4 . Eine Trocknung bzw. Entschwefelung des Kathodengases könnte daher die Lebensdauer und Zuverlässigkeit von SOFC-Kathoden signifikant erhöhen.
- Die Erstellung von Prädominanzdiagrammen bzw. die thermodynamische Modellierung sind wichtige Instrumente zur Vorhersage der Langzeitstabilität von Kathoden unter realen Betriebsbedingungen und zur Identifikation von langzeitstabilen Kathodenmaterialien.
- Sr-freie Kathodenmaterialien wie La_2NiO_4 zeigen unter geeigneten Betriebsbedingungen eine deutlich höhere Langzeitstabilität im Vergleich zu Sr-haltigen Kathodenmaterialien wie LSC oder LSCF, da die wichtigsten Degradationsmechanismen häufig mit einer Sr-Anreicherung der Oberfläche und einer dadurch begünstigten Reaktion mit Verunreinigungen aus der Gasphase (Si, Cr und SO_2) einhergehen.

- Für die durch Si, Cr und SO₂ verursachten Schädigungsmechanismen können mittels Materialmessdaten einfach zu bedatende Modelle erstellt werden, welche den Schädigungsfortschritt sehr genau beschreiben.
- Mit Hilfe der Schädigungsmodelle können Testprogramme erstellt werden, welche genau an die jeweils geforderten Zuverlässigkeitsniveaus angepasst werden können.
- Durch die Allgemeingültigkeit der entwickelten Modelle ist die Übertragbarkeit auf andere Zelltypen gegeben, wodurch eine breite Anwendung der Ergebnisse sichergestellt ist.

4. Ausblick und Empfehlungen

- Weitere Untersuchungen zur Sauerstoffaustauschkinetik von (La,Sr)CoO₃ (LSC), (La,Sr)(Co,Fe)O₃ (LSCF) und La₂NiO₄ im Zeitbereich von 1000 h hinsichtlich Si- und Cr-Vergiftung in trockenen und feuchten Atmosphären unter Einbeziehung des Aspektes „Stromfluss durch die Kathode“
- Untersuchung der Sauerstoffaustauschkinetik von LSC, LSCF und La₂NiO₄ im Zeitbereich von 1000 h hinsichtlich Schwefelvergiftung in unter OCV-Bedingungen bzw. unter Stromfluss
- Identifikation von neuen thermodynamisch stabilen Kathodenmaterialien hinsichtlich SO₂-, Si- und Cr-Vergiftung anhand von Prädominanzdiagrammen
- Synthese und Charakterisierung der ausgewählten vielversprechenden Materialien im Kurzzeit- und Langzeitbereich unter Einbeziehung realer SOFC-Betriebsbedingungen
- Versuche zur Regeneration von SO₂-, Si- und Cr-vergifteten Kathodenoberflächen durch Auswahl geeigneter Betriebsbedingungen unter Einbeziehung der thermodynamischen Modellierung
- Bei Verfügbarkeit weiterer Daten aus Degradationsversuchen mit Si, Cr und SO₂ sollen die von AVL entworfenen Modelle erweitert bzw. verbessert und validiert werden.

5. Literaturverzeichnis

Folgende Publikationen in internationalen referierten Zeitschriften sind aus dem Projekt hervorgegangen:

- E. Bucher, C. Gspan, F. Hofer, W. Sitte, *Sulphur poisoning of the SOFC cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$* , Solid State Ionics 238 (2013) 15-23.
- E. Bucher, C. Gspan, F. Hofer, W. Sitte: *Post-test analysis of silicon poisoning and phase decomposition in the SOFC cathode material $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ by transmission electron microscopy*, Solid State Ionics 230 (2013) 7-11.
- A. Egger, E. Bucher, M. Yang, W. Sitte, *Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$* , Solid State Ionics 225 (2012) 55-60.
- E. Bucher, W. Sitte, F. Klauser, E. Bertel, *Impact of humid atmospheres on oxygen exchange properties, surface-near elemental composition, and surface morphology of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$* , Solid State Ionics 208 (2012) 43-51.
- E. Bucher, *Surface-related effects limiting the performance of solid oxide fuel cell cathodes*, BHM: Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 156 (2011) 11, 423-428.
- E. Bucher, W. Sitte, F. Klauser, E. Bertel, *Oxygen exchange kinetics of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ at 600°C in dry and humid atmospheres*, Solid State Ionics 191 (2011) 61-67.
- A. Egger, E. Bucher, W. Sitte, *Oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode material $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and comparison with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$* , Journal of the Electrochemical Society 158 (2011) 5, B573-B579.

6. Anhang

Es gibt keine Anhänge zum publizierbaren Endbericht.

IMPRESSUM

Verfasser

Projektleiter: Werner Sitte
Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für
Physikalische Chemie
Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben
Tel.: +43 3842 402 4800
Fax: +43 3842 402 4802
E-Mail: sitte@unileoben.ac.at
Web: <http://physchem.unileoben.ac.at/>

Projektpartner

AVL List GmbH
Ansprechperson: Peter Prenninger
Hans-List-Platz 1, 8020 Graz
Tel.: +43 316 787 Ext. 1484
Fax: +43 316 787 Ext. 657
E-Mail: peter.prenninger@avl.com
Web: <https://www.avl.com/home>

Forschungszentrum Jülich
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und
Herstellungsverfahren (IEK-1)
Ansprechperson: Dr. Frank Tietz
Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich
Tel.: +49 (0)2461 61-5007
Fax: +49 (0)2461 61-2455
E-Mail: f.tietz@fz-juelich.de
Web: <http://www.fz-juelich.de/>

AutorInnen

Werner Sitte (MUL)
Edith Bucher (MUL)
Andreas Egger (MUL)
Wolfgang Preis (MUL)
Peter Prenninger (AVL)
Gunther Weirum (AVL)
Frank Tietz (FZJ)

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige
Verantwortung für den Inhalt dieses
Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise
die Meinung des Klima- und Energiefonds
wider.

Weder der Klima- und Energiefonds noch
die Forschungsförderungsgesellschaft
(FFG) sind für die Weiternutzung der hier
enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH