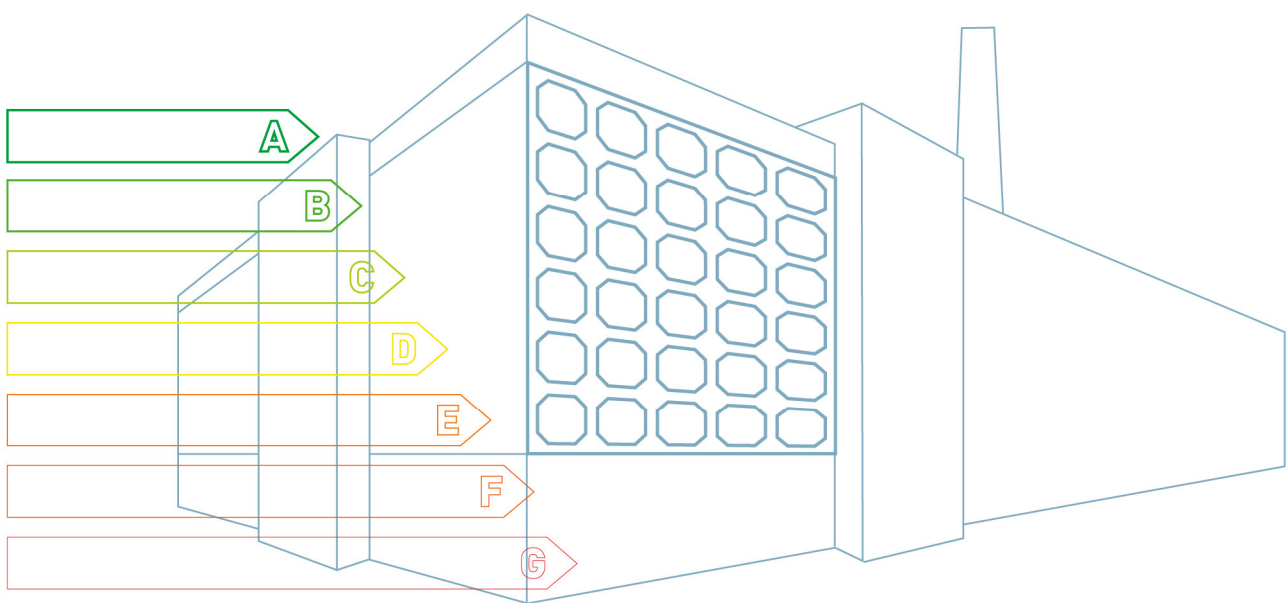




Ausdehnung der Lebensdauer von SOFC Elektrolyten, Kathoden, Zellen und Stacks



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, consisting of several fluid, overlapping strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

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

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	6
2.1	Ziele, Schwerpunkte und verwendete Methoden	6
2.2	Aufbau des Projektes	7
3	Inhaltliche Darstellung	7
3.1	Langzeitstabilität von SOFC Elektrolyten	7
3.1.1	Präparation und Charakterisierung	7
3.1.2	Langzeitstabilität unter realen SOFC-Betriebsbedingungen	8
3.1.3	Analyse der langzeitdegradierten Elektrolyte	8
3.2	Langzeitstabilität von SOFC Kathoden	8
3.2.1	Präparation und Charakterisierung	8
3.2.2	Langzeitstabilität unter realen SOFC-Betriebsbedingungen	10
3.2.3	Analyse der langzeitdegradierten Kathoden	11
3.3	Schädigungsmodelle – Zuverlässigkeitsanalyse	12
3.3.1	Schädigungsmodelle für Zuverlässigkeitsanalyse	12
3.3.2	Anwendung festgelegter Testprozeduren auf relevante Kathodenmaterialien	12
3.3.3	Validierung der Schädigungsmodelle	13
3.4	Modellierung thermomechanischer Schädigung in SOFC Zellen und Stacks	13
3.4.1	Experimentelle Ermittlung von Materialparametern	13
3.4.2	Modellierung und Simulation der thermomechanischen Schädigung	16
3.4.3	Validierung des Simulationsmodells	16
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	17
4.1	Langzeitstabilität von SOFC Elektrolyten	17
4.1.1	Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Bulk und Korngrenzen	17
4.1.2	Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit unter realen SOFC-Betriebsbedingungen	19
4.1.3	Analyse der langzeitdegradierten Elektrolyte	20
4.2	Langzeitstabilität von SOFC Kathoden	21
4.2.1	Charakterisierung der Sauerstoffaustauschkinetik	21
4.2.2	Langzeitstabilität der Sauerstoffaustauschkinetik unter realen SOFC-Betriebsbedingungen	23
4.2.3	Analyse der langzeitdegradierten Kathoden	25
4.3	Schädigungsmodelle – Zuverlässigkeitsanalyse	27
4.3.1	Schädigungsmodelle für Zuverlässigkeitsanalyse	27
4.3.2	Anwendung festgelegter Testprozeduren auf relevante Kathodenmaterialien	28
4.3.3	Validierung der Schädigungsmodelle	29
4.4	Modellierung thermomechanischer Schädigung in SOFC Zellen und Stacks	30
4.4.1	Experimentelle Ermittlung von Materialparametern	30
4.4.2	Modellierung und Simulation der thermomechanischen Schädigung	32

4.4.3	Validierung des Simulationsmodells	35
5	Ausblick und Empfehlungen.....	39
6	Literaturverzeichnis	40
7	Anhang	41
8	Kontaktdaten.....	42

2 Einleitung

Festoxidbrennstoffzellen (solid oxide fuel cells, SOFCs) bestehen aus einer porösen Kathode zur Reduktion des Sauerstoffs der Luft und einer porösen Anode zur Oxidation des gasförmigen Brennstoffs (z.B. H_2 , CO oder CH_4). Beide Elektrodenbereiche sind durch einen gasdichten Festelektrolyten (keramischer Sauerstoffionenleiter) voneinander getrennt. Die chemische Energie des Brennstoffs wird direkt mit hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie durch die elektrochemischen Elektrodenreaktionen umgewandelt [1]. SOFCs können nicht nur mit Wasserstoff sondern auch effizient mit anderen Brennstoffen, wie z.B. Methan und Biogas, betrieben werden. Durch diesen flexiblen Einsatz besteht die Möglichkeit der Nutzung erneuerbarer Energieträger (z.B. aus Fermentation oder Vergasung von Biomasse). Das vorliegende Projekt ist somit prioritär dem Ausschreibungsschwerpunkt „erneuerbare Energieträger“ des Programms „Neue Energien 2020“ des Klima- und Energiefonds zuzuordnen.

2.1 Ziele, Schwerpunkte und verwendete Methoden

Die Degradation der Einzelkomponenten bzw. des gesamten Stacks stellt einen wesentlichen, limitierenden Faktor für die weltweite Markteinführung dieser Umwandlungstechnologie dar. Eine signifikante Verringerung der Degradationsrate ist für die Erhöhung der Lebensdauer von SOFCs von essentieller Bedeutung. Hierfür müssen in erster Linie die zugrundeliegenden Mechanismen aufgeklärt werden. Die quantitative Beschreibung der Degradationsphänomene ist bislang unzureichend. Derzeit sind Aussagen über wesentliche Triebkräfte oder gar Vorhersagen und Extrapolationen bis hin zur Lebensdauerprognose nur eingeschränkt möglich. Primäres Ziel des vorliegenden Projektes ist somit die Ausdehnung der Lebensdauer der wichtigen SOFC-Komponenten: Festelektrolyt und Kathode. Eine weitere Zielsetzung stellt die systematische Analyse und Simulation thermomechanischer Schädigungen in Brennstoffzellen-Stacks dar. Darüber hinaus ist die Entwicklung von neuen Elektrolyt- bzw. Kathodenmaterialien mit verbesserten Eigenschaften, wie z.B. ionische Leitfähigkeit und Kinetik der Sauerstoffeinbaureaktion, sowie einer höheren Langzeitstabilität ein weiteres wichtiges Ziel. Die Degradationsmechanismen konnten sowohl an „State-of-the-Art“-Materialien, wie z.B. Scandium-stabilisiertem Zirkonoxid (kodotiert mit Ce) und Perowskiten ($La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$), als auch an neuen Materialien untersucht werden. Dabei wurde die Degradation der ionischen Leitfähigkeiten von Bulk und Korngrenzen der Elektrolyte sowohl in oxidierenden als auch in reduzierenden Atmosphären mittels Impedanzspektroskopie studiert. Zur Untersuchung der Kinetik der Sauerstoffeinbaureaktion von Kathoden wurden Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente und elektrochemische Impedanzspektroskopie in verschiedenen Atmosphären (Variation des Sauerstoffpartialdruckes, Feuchtigkeit) und in Anwesenheit/Abwesenheit von Si- und Cr-Quellen durchgeführt. Die Aufklärung der Degradationsmechanismen wird durch spektroskopische und mikroskopische Prä- und Posttest-Analysen (REM, HRTEM, STEM/EELS, Raman, XPS) unterstützt. Ein weiteres wichtiges Ziel ist die systematische Analyse und Simulation thermomechanischer Schädigungen im Brennstoffzellen-Stack

zur Optimierung der Stack-Geometrie und der Betriebsbedingungen. Dabei konnten durch Kopplung von Finite Elemente Analyse (FEA), Numerischer Strömungsmechanik (CFD) und elektrochemischer Simulation Modelle entwickelt werden. Schließlich wurden die Simulationsergebnisse durch Anwendung geeigneter Testprozeduren experimentell validiert.

2.2 Aufbau des Projektes

Zur Umsetzung dieser Aufgabenstellungen bzw. Zielsetzungen ist das gegenständliche Projekt inhaltlich in 12 Arbeitspakete strukturiert. Je drei Arbeitspakete befassen sich mit der Entwicklung und Charakterisierung von neuen Elektrolyt- bzw. Kathodenmaterialien, der Untersuchung der Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit von Elektrolyten und Sauerstoffaustauschkinetik von Kathoden sowie der Analyse der degradierten Elektrolyte und Kathoden zur Aufklärung der Degradationsphänomene auf Materialebene. Drei weitere Arbeitspakete beinhalten die Entwicklung von Schädigungsmodellen zur Zuverlässigkeitsanalyse auf Material-, Zellen- und Stack-Ebene sowie die Modellvalidierung durch gezielte Anwendung entsprechender experimenteller Testprozeduren. Die numerische Modellierung und Simulation der thermomechanischen Schädigung von Zellen und Stacks umfasst weitere drei Arbeitspakete, welche die experimentelle Bestimmung relevanter Materialparameter, die Entwicklung gekoppelter Modelle sowie deren experimentelle Validierung beinhalten.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Langzeitstabilität von SOFC Elektrolyten

3.1.1 Präparation und Charakterisierung

Im Rahmen dieses Projektes wurden neue Elektrolytmaterialien entwickelt, welche sich durch verbesserte elektrische Eigenschaften auszeichnen sollen. Zunächst wurde das „State-of-the-Art“ Material 1Ce10ScSZ (Zirkonoxid, dotiert mit 10 mol-% Sc_2O_3 und 1.0 mol-% CeO_2) untersucht. Dazu wurden scheibchenförmige Proben (Durchmesser: ca. 8 mm, Dicke: ca. 1 mm) bei 1500°C dicht gesintert (90 – 95% theor. Dichte). Die Kristallstruktur wurde mittels Röntgenbeugungsmessungen (XRD) charakterisiert. Die Mikrostruktur der gesinterten Pellets (poliert und bei ca. 1300°C thermisch geätzt) wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmt. Die elektrischen Eigenschaften von Bulk und Korngrenzen wurden durch Impedanzspektroskopie (Frequenzbereich: 3 MHz – 100 mHz; Effektivspannung: 10 – 20 mV) als Funktion der Temperatur (300 – 700°C) und des Sauerstoffpartialdrucks [$1 > p(\text{O}_2) / \text{bar} > 10^{-24}$] untersucht. Die Herstellung der Elektroden für die Impedanzmessungen erfolgte durch Einbrennen von Pt-Paste bei ca. 1000°C.

Als neue Elektrolytmaterialien auf Zirkonoxid-Basis wurden folgende Zusammensetzungen hergestellt: 2Yb8ScSZ (Zirkonoxid, dotiert mit 8.0 mol-% Sc_2O_3 und 2.0 mol-% Yb_2O_3) und 3Yb8ScSZ (Zirkonoxid, dotiert mit 8.0 mol-% Sc_2O_3 und 3.0 mol-% Yb_2O_3). Die Substitution von Ce durch Yb bzw. die Reduktion der Sc-Konzentration stellen wesentliche neue Entwicklungsschritte dar, welche sowohl die Erhöhung

der Stabilität (vor allem unter reduzierenden Bedingungen) als auch eine Senkung der Kosten (Verringerung des Sc-Anteils) zum Ziel haben. Die Pulverherstellung erfolgte nach der Glycin-Nitrat-Methode. Das erhaltene Pulver wird bei ca. 400°C kalziniert und anschließend in der Planetenmühle gemahlen. Die Phasenreinheit des Pulvers wurde durch XRD untersucht. Die Herstellung der Pellets erfolgte, wie oben beschrieben, analog zum „State-of-the-Art“-Material. Die Zusammensetzung wurde durch REM/EDX bzw. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Die Mikrostruktur wurde im REM charakterisiert und die elektrischen Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie gemessen.

3.1.2 Langzeitstabilität unter realen SOFC-Betriebsbedingungen

Die Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit von Elektrolytmaterialien wurde bei 700°C in verschiedenen Atmosphären über einen Zeitraum von jeweils 1000 h mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Dabei wurden das „State-of-the-Art“ Material 1Ce10ScSZ und die neuen Materialien 2Yb8ScSZ und 3Yb8ScSZ untersucht. Dicht gesinterte scheibchenförmige Proben wurden sowohl in oxidierender [reiner Sauerstoff, $p(\text{O}_2) = 1.0$ bar] als auch in reduzierender Atmosphäre [1% H_2/Ar , $p(\text{O}_2) \approx 10^{-24}$ bar, 700°C] gemessen. Ein möglicher Einfluss von Wasserdampf unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen auf die Degradation der ionischen Leitfähigkeit wurde in separaten Experimenten untersucht. Dabei kamen bei ca. 20°C mit Wasserdampf gesättigte Gasmischungen zum Einsatz: 100% O_2 [$p(\text{O}_2) = 1.0$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 30$ mbar] und 1% H_2/Ar [$p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 30$ mbar, 700°C].

3.1.3 Analyse der langzeitdegradierten Elektrolyte

Als Beitrag zur Aufklärung des Degradationsmechanismus der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytmaterialien wurden Prä- bzw. Posttest-Analysen durchgeführt. Dabei kamen Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Raman – Spektroskopie und analytische Transmissionselektronenmikroskopie (STEM / EDX, STEM / EELS, SAED und HR-STEM) zum Einsatz. Da der Degradationsmechanismus von Festelektrolyten auf ZrO_2 -Basis noch weitgehend unbekannt ist, haben sich die Analysen hauptsächlich auf das „State-of-the-Art“ Material 1Ce10ScSZ konzentriert. Die Untersuchungen mittels analytischer Elektronenmikroskopie und Raman – Spektroskopie wurde am Zentrum für Elektronenmikroskopie der TU – Graz (Subauftragnehmer im Projekt) durchgeführt. Es wurden Proben analysiert, welche in verschiedenen Atmosphären (oxidierend bzw. reduzierend sowie trocken bzw. mit Wasserdampf gesättigt) bei 700°C hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität über einen Zeitraum von jeweils 1000 h untersucht wurden.

3.2 Langzeitstabilität von SOFC Kathoden

3.2.1 Präparation und Charakterisierung

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität wurden dichte Proben ausgewählter Kathodenmaterialien präpariert und hinsichtlich Sauerstoffaustauschkinetik charakterisiert. Weiters wurden Siebdruckpasten von Kathodenmaterialien hergestellt und die daraus erhaltenen porösen Kathoden anhand des flächenspezifischen Widerstandes (ASR) charakterisiert. Dünne Schichten von Kathodenmaterialien wurden mittels Spin Coating – Technik erhalten und ebenfalls hinsichtlich ihres ASRs untersucht.

Für die Präparation von einphasigen, dichten Tabletten von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64) wurde das Pulver zunächst mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM/EDX) bzw. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) charakterisiert und die Korngrößenverteilung bestimmt. Durch uniaxiales Pressen wurden Pellets erhalten, welche bei 1200°C für 10 h gesintert wurden. Die Dichte der Proben betrug $>98,5\%$ der theoretischen Dichte. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO)-Tabletten wurden durch isostatisches Pressen bei 200 MPa hergestellt und für 10 h bei 1350°C gesintert. Wurde nach erstmaligem Sintern die notwendige Dichte nicht erreicht, erfolgte ein weiterer Sinterschritt. Dadurch konnten Proben mit $>95\%$ der theoretischen Dichte präpariert werden. Aus den LSC64- und LNO-Tabletten wurden rechteckige Proben geschnitten und anschließend beidseitig geschliffen und poliert (Fläche ca. $(5,0-6,5) \times (5,0-6,5) \text{ mm}^2$, Dicke ca. $0,4-0,5 \text{ mm}$).

Nach Kontaktieren mittels Golddrähten bzw. -paste wurden die Proben in einen Quarzglasreaktor eingebaut. Die Versuchsanordnung erlaubte sowohl Messungen der elektronischen Leitfähigkeit in van der Pauw Geometrie [2] als auch Sauerstoffaustauschexperimente durchzuführen. Details zum Setup der dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmethode bzw. zur Auswertung mittels verschiedener kinetischer Modelle können den folgenden Publikationen entnommen werden [3-5].

Die Präparation von porösen Kathoden erfolgte mittels Siebdrucktechnik. Hierfür wurde zunächst eine Paste des Materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) von Fraunhofer IKTS zur Verfügung gestellt. Als Substrate dienten Festelektrolytplättchen aus Gd_2O_3 -dotiertem CeO_2 (GDC). Die LSCF-Elektroden der symmetrischen Zellen wurden bei 1150°C für 2 h eingebrannt. Die Charakterisierung mittels XRD bestätigte, dass eine einphasige Perowskit-Struktur erhalten wurde. Anhand von REM-EDX-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Kathoden eine poröse Mikrostruktur aufweisen und dass die erwarteten Elemente La-Sr-Co-Fe-O ohne signifikante Verunreinigungen vorliegen. Weitere Siebdruckpasten wurden aus Pulvern der Kathodenmaterialien LSC64, LNO und $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF64) an der MUL selbst hergestellt. Mit den erhaltenen Pasten wurden symmetrische Zellen mit LNO- und LNF64-Elektroden auf GDC-Substraten hergestellt.

Alternativ zu den Siebdruckkathoden wurden Dünnschichtkathoden mittels Spin Coating präpariert. Die Dünnschichten von LSC64 und LNF64 (Schichtdicke ca. 150 nm) wurden mittels Sol-Gel-Synthese hergestellt [6,7]. Die Proben wurden bei 700°C eingebrannt und mittels REM-EDX und XRD charakterisiert. Es konnte festgestellt werden, dass die dünnen Proben Reflexe der Perowskit-Struktur zeigen und dass die erwarteten Elemente an der Oberfläche relativ homogen verteilt sind. Symmetrische Zellen mit Nanoschichten von LSC64 wurden auf GDC hergestellt.

Für die EIS-Charakterisierung der symmetrischen Zellen mit Spin Coating- bzw. Siebdruckkathoden wurde ein Alpha A-Impedance Analyzer (Novocontrol) verwendet. Die Messungen wurden an Luft oder in O_2 -Ar-Prüfgasatmosphären bei $500-700^\circ\text{C}$ im Frequenzbereich von 3 MHz–100 mHz mit einer Effektivspannung von 20 mV durchgeführt.

3.2.2 Langzeitstabilität unter realen SOFC-Betriebsbedingungen

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität ausgewählter Kathodenmaterialien gegenüber Cr- und Si-Vergiftung in trockener und feuchter Atmosphäre bei 700°C wurde die dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmethode mit folgendem Testprogramm verwendet (Tab. 1):

Tab. 1: Testprogramm für dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmethode.

Schritt	Testbedingungen
1	300 h mit Si-Quelle, ohne Cr-Quelle, trockenes Gas
2	1000 h mit Si- und Cr-Quelle, trockenes Gas
3	1000 h mit Si- und Cr-Quelle, 30 % relative Feuchte
4	1000 h mit Si- und Cr-Quelle, 60 % relative Feuchte

Die Probenpräparation von einphasigen, dichten Pellets von LSC64 und LNO sowie von Siebdruckpasten von LSCF und LNO ist im Abschnitt 3.2.1 geschildert. Für die Herstellung von weiteren LNF64- bzw. LNF64-GDC-Kompositpasten wurde eine größere Pulvermenge von LNF64 bezogen (EMPA Dübendorf, Schweiz). GDC-Pulver wurde von Treibacher Industrie AG zur Verfügung gestellt. Es wurden zwei Kompositpasten mit einem Mischungsverhältnis von 50:50 m-% bzw. 70:30 m-% verwendet (Angaben bezogen auf LNF64:GDC).

Symmetrische Zellen wurden mittels Siebdruck von Pasten der Kathodenmaterialien LSCF, LNF64 und LNO auf dichten GDC Elektrolytsubstraten hergestellt. Zur messtechnischen Erfassung einzelner Elektroden wurde ein Pt-Draht als Referenzelektrode am Außenmantel des Elektrolytsubstrats angebracht. Der ASR dieser Zellen wurde mittels EIS mit einem Alpha A-Analyzer (Novocontrol) in Kombination mit einer POT/GAL 15V-10A Electrochemical Test Station (Novocontrol) bestimmt. Es wurden Impedanzspektren bei einem dc-Bias von 0, 3 und 20 mA in einem Frequenzbereich von jeweils 100 mHz bis 1 MHz gemessen. Für die Auswertung der Impedanzspektren wurde die Software ZView® (Scribner Associates) verwendet. Weiters wurden Strom-Spannungskennlinien bei einem von 0 bis 100 mA (entsprechend 0 bis 40 mA/cm²) linear ansteigenden Strom gemessen. Um die Silizium-Vergiftung von SOFC Kathoden an Luft oder in trockener O₂-Ar Atmosphäre zu untersuchen wurden 10 nm dicke Si-Schichten auf die Elektroden aufgesputtert. Alternativ wurde die Si-Vergiftung über den Gasphasentransport von Si(OH)₄ in feuchter Atmosphäre untersucht.

Für den Langzeitstabilitätstest einer LNO Kathode unter elektronischer Last wurden Impedanzspektren im stromlosen Zustand und Strom-Spannungskennlinien einer symmetrischen LNO-Zelle bei 800°C in einer Atmosphäre mit 20% O₂ (Rest Ar) aufgenommen. Impedanzspektren wurden im Galvanostat-Modus mit einer Amplitude von 10 mA (effektiv) aufgenommen und mit Hilfe der Software WinFIT (Novocontrol) ausgewertet. Strom-Spannungskennlinien der symmetrischen LNO-Zelle wurden bei Stromdichten von bis zu 410 mA/cm² aufgenommen. Zwischen den Messungen wurde die Zelle durchgehend mit einer Stromdichte von 410 mA/cm² belastet, um den SOFC-Dauerbetrieb realitätsnah darstellen zu können.

Tests zur Langzeitstabilität von symmetrischen Zellen mit Nanoschichten von LSC64 (Dickenbereich ca. 150 nm) wurden mittels EIS in O₂-Ar-Prüfgasatmosphären bei 500-700°C im Frequenzbereich von 3 MHz–100 mHz mit einer Effektivspannung von 20 mV durchgeführt. Für die Auswertung der Spektren wurde das Gerischer-Modell [8] verwendet.

3.2.3 Analyse der langzeitdegradierten Kathoden

Es wurden elektronenmikroskopische und spektroskopische Prä- und Post-Test Analysen von dichten und porösen Kathoden durchgeführt, um Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung und –morphologie der Kathoden, welche mit der Degradation in Zusammenhang stehen, nachzuweisen. Der Schwerpunkt lag hierbei auf den Auswirkungen von definierten Schädigungsarten, insbesondere der Si- und Cr-Vergiftung, auf verschiedene Kathodenmaterialien, sowie auf den Auswirkungen der Betriebsbedingungen (OCV bzw. Stromfluss) hinsichtlich Ausmaß und Art der Schädigung. Die Proben wurden mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX, REM-WDX), Transmissionselektronenmikroskopie (STEM-EELS und STEM-EDX), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) analysiert.

Für Untersuchungen zu Degradationsmechanismen von LSC64 und LNO wurden dichte Bulk-Proben aus Langzeitexperimenten zur Cr- und Si-Vergiftung bei 700 und 800°C herangezogen. Darüber hinaus wurden poröse Kathodenschichten von LSCF, LNF64(-GDC) und LNO ohne bzw. mit Si- oder Cr-Kontamination hinsichtlich ihrer Oberflächenmikrostruktur und -zusammensetzung im frischen und degradierten Zustand analysiert.

Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung wurden mittels XPS mit einem Perkin Elmer PHI 5600 ESCA System erstellt. Zur Anregung wurde Mg K α Strahlung (1253.6 eV) verwendet. Der Röntgenstrahl wurde auf einen Durchmesser von 400 μ m fokussiert. Für das Tiefenprofil wurde Material auf einer Fläche von ca. 1,2 x 1,5 mm² mit einem 10 kV Ar⁺-Ionenstrahl abgetragen. Die Sputterrate wurde unter der Annahme abgeschätzt, dass pro Ar⁺-Ion zwei Target-Atome abgetragen werden.

Weiters wurde die Oberfläche mittels REM-EDX analysiert. Hierfür wurde ein Zeiss Ultra 55 Rasterelektronenmikroskop mit EDAX Phoenix Detektor verwendet. Hochauflösende Aufnahmen wurden mittels Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuelektronenmodus (BSE) bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV erhalten. Die EDX-Analyse erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von 12 kV. Für den Nachweis von Si-Verunreinigungen wurde wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX; EDAX TEX Detektor) verwendet.

Analysen mit hoher lateraler Auflösung wurden mittels TEM durchgeführt. Lamellen aus oberflächennahen Bereichen wurden durch Focused Ion Beam (FIB) Technologie mit einem Nova 200 Instrument (FEI) präpariert. Für die Analysen wurde ein Titan³ 60-300 Transmissionselektronenmikroskop (FEI) verwendet. Es wurden Z-Kontrast Aufnahmen mit STEM-HAADF sowie Elementverteilungsbilder mittels EDXS und EELS erstellt.

Die Oberflächenmorphologie von frischen und degradierten Proben wurde mittels AFM mit einem Asylum Research MFP-3D analysiert. Die Messung erfolgte im Tapping-Mode. Es wurde ein Cantilever mit tetraederförmiger Spitze mit einem Öffnungswinkel von 35° und einem nominellen Spitzenradius von 7 nm verwendet.

3.3 Schädigungsmodelle – Zuverlässigkeitsanalyse

3.3.1 Schädigungsmodelle für Zuverlässigkeitsanalyse

Im Rahmen der AVL Load Matrix Methodik zur Zuverlässigkeitsvalidierung wurde im ersten Schritt eine Systemanalyse durchgeführt. Diese hatte zum Ziel, einen Überblick über mögliche Gefahren- und Schädigungsquellen zu erlangen und eine Prioritätsliste für die angestrebte Anwendung zu generieren. Im Rahmen eines Workshops an der MUL wurden die Fehlermodi in einer sog. Fehler – Parameter Datei nach Kritikalität und Priorität eingeteilt.

Dabei wurden 36 Bauteil – Schadart Kombinationen identifiziert und diskutiert, wobei davon 8 Schadensarten mit Priorität 1 bewertet und somit als relevant für das Projekt eingestuft wurden: Kathode: Si & Cr Vergiftung, Delamination, Rissbildung; Elektrolyt: Rissbildung, Delamination, reduzierte Ionenleitfähigkeit und Entmischung durch Phaseninstabilität. Nachträglich wurde zudem beschlossen, die Schwefelvergiftung in das Programm mit aufzunehmen, jedoch keine Versuche zu diesem Thema durchzuführen, da schon ausreichend Daten aus dem Vorgängerprojekt RELIVE CAT vorhanden waren.

Das aus dem Projekt RELIVE CAT stammende Kathodenschädigungsmodell wurde nun entsprechend diesen Vorgaben weiterentwickelt, wobei sich herausstellte, dass es nicht sinnvoll ist, die Vergiftungserscheinungen separat zu betrachten. Stattdessen wurde das Modell zu einem kombinierten Kathodenschädigungsmodell weiterentwickelt, wobei der grundlegende Modellansatz des Schichtwachstums (Inselwachstum) beibehalten wurde. Eine Literaturstudie ergab, dass die Thematik der Elektrolytdegradation nicht konkret genug definiert war, weshalb auf die Extrapolation von Literaturwerten zurückgegriffen werden musste.

In weiterer Folge wurde eine konkrete Testprozedur erarbeitet, welche an ausgewählten Kathodenmaterialien umgesetzt wurde. Die dabei generierten Messdaten dienten dann zur Validierung des entwickelten Kathodenschädigungsmodells.

3.3.2 Anwendung festgelegter Testprozeduren auf relevante Kathodenmaterialien

Die in Zusammenarbeit von MUL und AVL entwickelten Testprozeduren wurden auf ausgewählte Kathodenmaterialien angewendet. Die von MUL erhaltenen experimentellen Daten wurden der AVL für die Validierung der Modelle zur Langzeitstabilität von Kathoden zur Verfügung gestellt.

Details zur Präparation und Charakterisierung von einphasigen, dichten Proben von LSC64 sind dem Abschnitt 3.2.1 zu entnehmen. Die Proben wurden in einer Messanordnung nach van der Pauw [2] untersucht. LNO-Tabletten mit einer Dichte von >95% der theoretischen Dichte wurden durch isostatisches Pressen bei 200 MPa hergestellt und zwei Mal bei 1350°C für 10 h gesintert. Aus der

Tablette wurde eine quaderförmige Probe geschnitten, die anschließend geschliffen und an den vier Seitenflächen poliert wurde. Die Dimensionen der Probe betrugen nach dem Schneiden und Polieren ca. $6 \times 6 \times 10 \text{ mm}^3$. Die Leitfähigkeit wurde in einer linearen 4-Punkt-Messung untersucht. Die LSC64- und LNO-Proben wurden mittels Golddrähten bzw. -paste kontaktiert und in einen Quarzglasreaktor eingebaut. Die Bestimmung der kinetischen Parameter, k_{chem} und D_{chem} , erfolgte mittels in-situ dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen.

Die ausgewählten Kathodenmaterialien wurden im Rahmen des Testprogramms bei 800°C und $0,10 \leq p\text{O}_2/\text{bar} \leq 0,15$ für ca. 3500 h untersucht. Für die in-situ Langzeitexperimente wurde der Feuchtegehalt der Atmosphäre, welcher sich in früheren Untersuchungen als kritischer Faktor für die Degradation erwiesen hatte, systematisch variiert (0-60 % relative Feuchte bezogen auf 25°C). Um den Einfluss der Chromvergiftung auf die Sauerstoffaustauschkinetik beurteilen zu können, wurden Experimente sowohl ohne als auch mit Cr-Quelle durchgeführt. Der verwendete Quarzreaktor diente als Si-Quelle.

3.3.3 Validierung der Schädigungsmodelle

Die in 3.3.2 gewonnenen Messdaten wurden nun zur Validierung des in 3.3.1 beschriebenen Kathodenschädigungsmodells herangezogen. Dabei zeigte sich, dass die Modellvorhersage aufgrund eines unerwarteten Effekts dem Trend der realen Messdaten nur grob folgte. Diese Abweichung konnte schließlich in Abstimmung mit der MUL der zunehmenden thermodynamischen Stabilität des Kathodenmaterials LSC64 bei steigender Temperatur zugeschrieben werden. Dieser Effekt war zum Zeitpunkt der Modellentwicklung noch unbekannt, erst in der jüngsten Zeit sind darauf in der Literatur Hinweise zu finden.

In Absprache mit der MUL wurde eine mögliche Lösung erarbeitet, diesen Effekt zu berücksichtigen, nämlich durch Erweiterung des Modells um einen sog. „relativen thermodynamischen Stabilitätsfaktor“. Aufgrund der begrenzten Zeit und der Tatsache, dass dieser Effekt auch in der Literatur noch kaum quantitativ untersucht wurde, ist ein alternatives Vorgehen gewählt worden, nämlich die temperaturabhängige Variation ausgewählter Kalibrierparameter. Bereits mit diesem Ansatz konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Modellvorhersage mit den Messwerten aus 3.3.2 erzielt werden.

Es zeigte sich allerdings, dass wohl für beide Ansätze zusätzliche experimentelle Daten bei bisher nicht untersuchten Temperaturen notwendig wären, um ein weiterentwickeltes, diesen Effekt berücksichtigendes, Modell validieren zu können.

3.4 Modellierung thermomechanischer Schädigung in SOFC Zellen und Stacks

3.4.1 Experimentelle Ermittlung von Materialparametern

Im ersten Schritt wurden die Materialparameter bestimmt, die für die Simulationsaktivitäten notwendig waren. Im zweiten Schritt wurde eine Literaturrecherche von AVL und IKTS durchgeführt um

festzustellen, welche Parameter schon hinlänglich bekannt sind. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde festgestellt, welche Materialdaten noch im Rahmen dieses Projektes erhoben werden mussten. Darauf aufbauend haben die Projektpartner AVL, IKTS, IWT und MUL sowie der Subauftragnehmer MCL einen Probenplan erarbeitet. Der gewählte Versuchsablauf am IWT für die thermisch-zyklische Belastung war eine Kombination aus thermischer Auslagerung und Zyklisierung. Die Proben wurden in Anlehnung an den realen Aufheizvorgang mit 5,1 K/min erwärmt, für 72 Stunden auf 850°C gehalten und anschließend wieder abgekühlt. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt, wobei einzelne Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus dem Versuch entnommen wurden, siehe Abb. 1. Dadurch konnte eine etwaige Änderung der Materialkenngrößen in Abhängigkeit von der thermisch-zyklischen Belastung ermittelt werden.

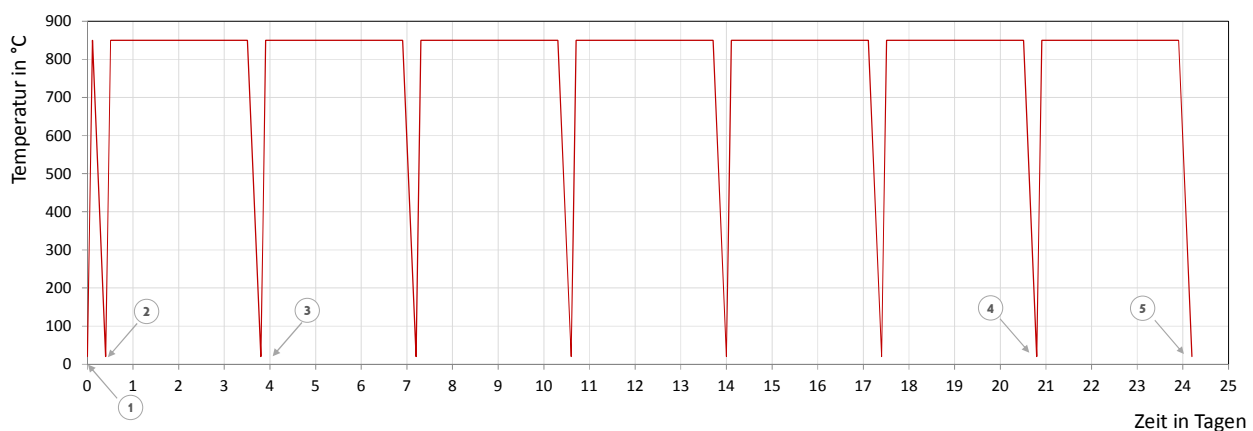


Abb. 1: Testprogramm des thermisch-zyklischen Belastungstests mit den Entnahmezeitpunkten B1 bis B5 für Elektrolyt, Kathode und Glaslot.

Die Messung der temperaturabhängigen thermo-elastischen Eigenschaften wurde an den thermisch zyklisierten Proben nach dem Schema in Tab. 2: durchgeführt. E-Modul E und Schubmodul G wurden zunächst bei Raumtemperatur mithilfe der Impuls-Anregungsmethode (IET) [9] bestimmt. Dazu wird die Probe zu Schwingungen angeregt und aus der Frequenz dieser Schwingungen auf die elastischen Eigenschaften geschlossen. Nur wenn sich die Ergebnisse der Batches 1 und 5 unterschieden, wurden auch die anderen Batches vermessen. Anschließend wurde der Temperaturgang von E und G unter den angegebenen Atmosphären bestimmt. Die Querkontraktionszahl ν wurde jeweils aus den Größen E und G gemäß

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$

berechnet. Diese Berechnung erfolgte unter der Annahme, dass die Querkontraktionszahl nicht temperaturabhängig ist, unter Verwendung von geeigneten Fit-Funktionen für E und G . Zusätzlich wurden am Elektrolyt und am Anodenwerkstoff noch Messungen in statischer Biegung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde der E-Modul aus der gemessenen Durchbiegung ermittelt. Die Messungen wurden an streifenförmigen Proben mit einer Länge von ca. 40 mm und unterschiedlichen Querschnitten (ca. 0,2 mm × 8 mm für den Elektrolyt, 3 mm × 4 mm für das Glaslot und 1 mm × 6 mm für die Anode) durchgeführt. Das Kathodenmaterial wurde als 50 µm dicke Schicht beidseitig oben und unten auf die Elektrolytproben wie auch im Herstellprozess für SOFC-Zellen

aufgebracht. Die Proben mit der Bezeichnung „Kathode 1“ sind somit symmetrische 3-Schicht-Verbunde. Aus der Kenntnis der Eigenschaften des Elektrolyten und der Verbundprobe ist anhand der klassischen Laminattheorie (CLT) [10] die Ermittlung der Eigenschaften des Kathodenmaterials möglich. Die Proben „Kathode 2“ sind gepresste, gesinterte Tabletten (Durchmesser ca. 12 mm, Dicke ca. 2 mm) mit derselben Porosität wie die Schichten der Proben Kathode 1.

Die Wärmekapazität wurde im Temperaturbereich von RT bis 800°C mithilfe einer DSC 404 F1 Pegasus (Netzsch) in Platin-Tiegeln gemessen. Dabei ist zu beachten, dass die Ergebnisse erst ab ca. 50°C zuverlässig sind. Für das Glaslot wurden daher zusätzliche Tieftemperaturuntersuchungen von -100°C bis 600°C mit einer DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) durchgeführt. Als Probenmaterial standen scheibenförmig Proben mit einem Durchmesser von ca. 5 mm und ca. 1 mm Dicke zur Verfügung. Aus der Wärmekapazität c_p , der Temperaturleitfähigkeit a und der Dichte ρ (bestimmt als geometrische Dichte aus Probenabmessungen und -gewicht) wurde die Wärmeleitfähigkeit λ nach

$$\lambda(T) = a(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho$$

berechnet.

Tab. 2: Überblick über die durchgeführten Messungen der temperaturabhängigen thermomechanischen Eigenschaften.

Probe	Messungen	Atmosphäre Messungen HT	Methoden
Elektrolyt (L)	Elastische Eigenschaften (T): E, G, ν	0,7 bar Ar	IET, Biegung
Elektrolyt (NH)	Elastische Eigenschaften (T): E, G, ν	0,7 bar Ar	IET, Biegung
Kathode 1*	Elastische Eigenschaften (T): E, G, ν	0,7 bar Ar	IET, Biegung
Kathode 2	Wärmekapazität c_p (T)	Ar., 20K/min	DSC 404
	Temperaturleitfähigkeit TLF (T)	dyn. Ar, 5K/min, 0,5h -1h isotherm je T-Stufe	Laser-Flash
	Phasenanalyse XRD	Luft	Bruker D8 Discover
Anode	Elastische Eigenschaften (T): E, G, ν	0,7 bar Ar	IET, Biegung
	Temperaturleitfähigkeit TLF (T)	dyn. Ar, 5K/min, 0,5h -1h isotherm je T-Stufe	Laser-Flash
	Wärmekapazität c_p (T)	Ar., 20K/min	DSC 404
	Phasenanalyse XRD	Luft	Bruker D8 Discover
Glaslot	Elastische Eigenschaften (T): E, G, ν	0,7 bar Ar	IET
	Temperaturleitfähigkeit TLF (RT)	dyn. Ar, 5K/min, 0,5h -1h isotherm je T-Stufe	Laser-Flash
	Wärmekapazität c_p (T)	Ar, 20K/min	DSC 404, DSC 204

Um verschiedene Phänomene, die in den Temperaturgängen der Eigenschaften beobachtet wurden aufzuklären, wurden an einzelnen Proben zusätzliche Untersuchungen (Thermogravimetrie, Röntgenographische Phasenanalyse) durchgeführt.

3.4.2 Modellierung und Simulation der thermomechanischen Schädigung

Im Zuge des AP 9 sollte die thermomechanische Schädigung der Zellen und des Stacks simuliert werden. Anfangs wurden hierbei nur Effekte des Aufheiz- und Abkühlzyklus betrachtet, im weiteren Verlauf des AP wurden dann sukzessive sekundäre Einflüsse implementiert um ein realitätsgetreues Multi-Physics-Model zu erhalten.

Zu Beginn des Projektes wurde ein CFD-Temperaturfeld mithilfe der Messergebnisse eines Aufheiz- und Abkühlzyklus erstellt. Dieses Temperaturfeld wurde dann auf ein FEA-Model übertragen und auf Basis des thermischen Zyklus wurden Spannungen in der Geometrie berechnet. Der resultierende Temperaturverlauf ist in Abb. 2 dargestellt und setzt sich aus drei Bereichen zusammen: Aufheizphase, Betriebs- (stationäre) Phase und Abkühlphase.

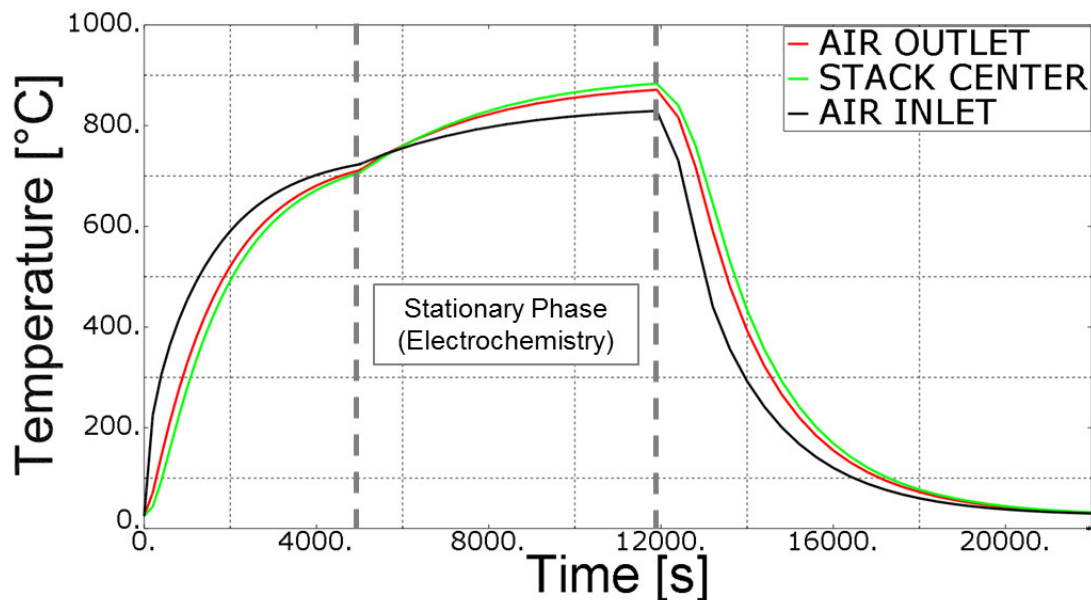


Abb. 2: Temperaturverlauf der SOFC-Simulation.

In weiterer Folge wurde ein Parameter basierend auf Scher-Spannungen entwickelt, welcher die Zellschädigung quantitativ beschreiben soll. Gegen Ende des AP wurden sekundäre Einflüsse implementiert, wie z.B. verschiedene Kontaktdefinitionen im Modell, Randbedingungen der Simulationen sowie mechanisches Kriechen. Außerdem wurden noch der Einfluss verschiedener Aufheiz-Methoden und der Einfluss größerer Stacks auf die Zellschädigung untersucht.

3.4.3 Validierung des Simulationsmodells

Um die Simulationsergebnisse aus AP 9 validieren zu können, wurde AP 13 gezielt auf spezifische Validierung und Feedback mittels Prüfstand-Messungen ausgerichtet. Die Messungen sollten

Informationen über die zwei wichtigsten Punkte für die FEA-Validierung liefern. Mit der FEA-Simulation können Prognosen über die wahrscheinlichsten Schädigungen am Stack erstellt werden. Details und Validierung dieser Vorhersagen waren von höchster Priorität für den Prüfstand-Aufbau.

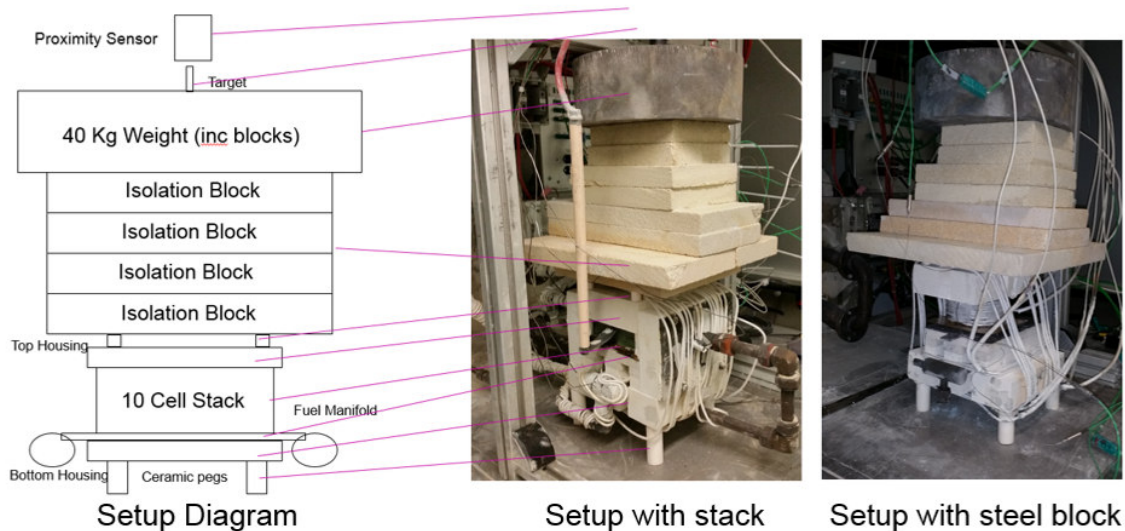


Abb. 3: ELTSECCS 10 Zellen-Stack Prüfstand, (AVL).

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 3 dargestellt. Links sind die wichtigsten Komponenten schematisch aufgelistet, das mittlere und rechte Bild zeigen die tatsächlichen Aufbauten mit dem Stack bzw. einem Stahlblock. Der Näherungssensor und das dazugehörige Target befinden sich auf dem (Stahl-)Gewicht, welches zur Kompression des Stacks und der Dichtungen verwendet wird. Die Luft wird auf der im Bild verdeckten Seite eingeströmt und verlässt den Stack über das U-Rohr. Die Luft-Einlass-Seite ist hierbei auf der zweiten, verdeckten Seite im Bild „Setup with stack“ (senkrecht zum U-Rohr). Das Gehäuse ist zudem noch mit Heizleitungen umwickelt um ein schnelles Aufheizen zu erleichtern und eine präzise Kontrolle der Gehäuse-Temperatur zu gewährleisten. In einer zweiten Messung wurde der Stack durch einen Stahlblock mit bekannter Temperaturexpansion ersetzt. Dieser wurde wie das Gehäuse mit Heizleitungen umwickelt und erhitzt. Der zweite Aufbau soll dazu dienen, die Ausdehnung des Stacks allein (ohne der Ausdehnung der umgebenden Komponenten) bestimmen zu können.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Langzeitstabilität von SOFC Elektrolyten

4.1.1 Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Bulk und Korngrenzen

Die ionische Leitfähigkeit von Bulk und Korngrenzen der Elektrolytmaterialien auf ZrO_2 – Basis kann durch Anpassung entsprechender Ersatzschaltbilder an die experimentell ermittelten Impedanzspektren bestimmt werden. Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit des „State-of-the-

Art“ Materials 1Ce10ScSZ und der neuen Materialentwicklungen 2Yb8ScSZ und 3Yb8ScSZ in Arrhenius-Darstellung.

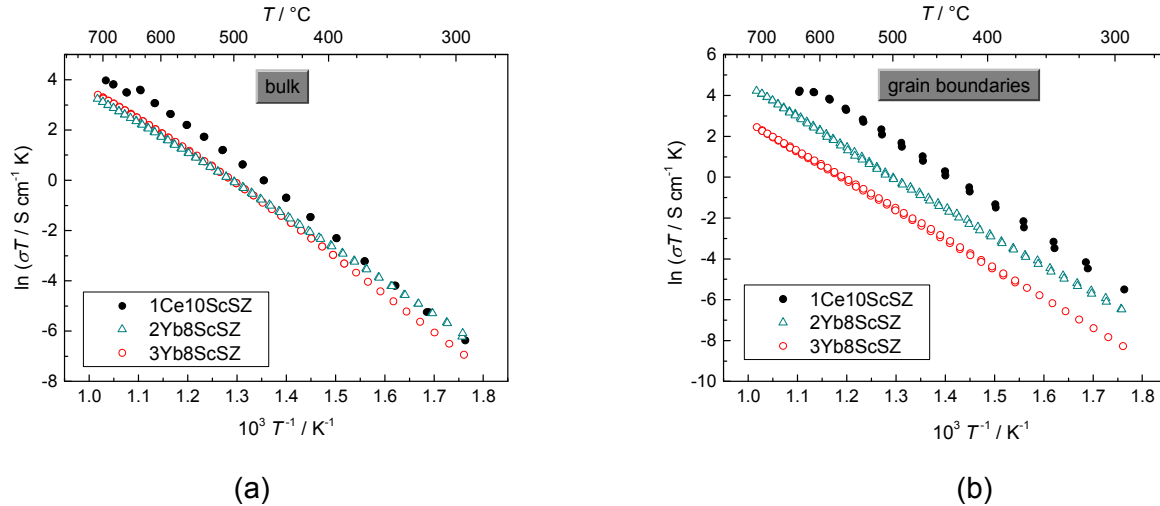


Abb. 4: Arrhenius-Plot der ionischen Leitfähigkeit von 1Ce10ScSZ, 2Yb8ScSZ und 3Yb8ScSZ in Luft. (a) Bulk; (b) Korngrenzen.

Die Aktivierungsenergie für den Ionentransport im Bulk des „State-of-the-Art“ Materials 1Ce10ScSZ beträgt zwischen 300 und 550°C etwa 1.3 eV und im Intervall $550 < T / ^\circ\text{C} < 700$ ca. 1.0 eV. Die Korngrenzenbereiche weisen eine Aktivierungsenergie von ca. 1.2 – 1.3 eV auf. Die Aktivierungsenergien für den Bulk von 3Yb8ScSZ sind mit jenen von 1Ce10ScSZ vergleichbar. Für 2Yb8ScSZ wurde eine Aktivierungsenergie für den Bulk von 1.0 – 1.1 eV gefunden. Die Aktivierungsenergien für die Korngrenzen der neuen Materialien stimmen gut mit jener des „State-of-the-Art“ Materials überein. Die Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von 1Ce10ScSZ und 3Yb8ScSZ bei 700°C ist in Abb. 5 dargestellt.

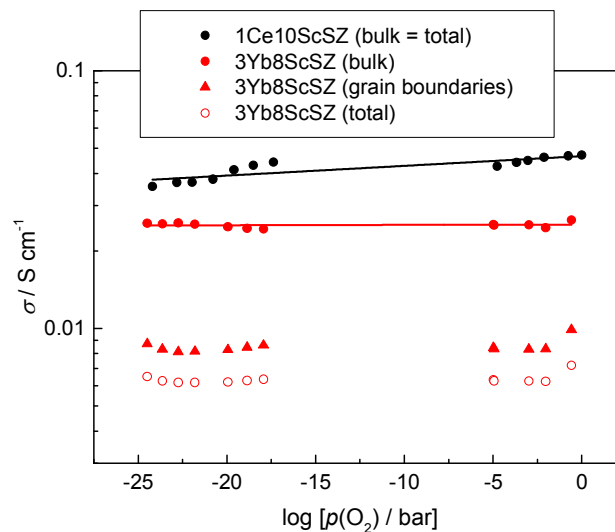


Abb. 5: Ionische Leitfähigkeit von 1Ce10ScSZ und 3Yb8ScSZ als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bei 700°C.

Während 1Ce10ScSZ bei 700°C zwar eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit als die neue Materialentwicklung 3Yb8ScSZ zeigt, nimmt die Leitfähigkeit des „State-of-the-Art“ Materials signifikant mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck ab. Wenn das redox-aktive Ce (Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} unter reduzierenden Bedingungen) durch das redox-inaktive Element Yb ersetzt wird, ist die ionische Leitfähigkeit praktisch unabhängig von $p(\text{O}_2)$. Bezüglich der Bulkleitfähigkeit stellen die neuen Elektrolytmaterialien eine interessante Alternative zum „State-of-the-Art“ Material dar. Allerdings ist auf Grund des relativ hohen Korngrenzenwiderstandes (siehe Abb. 4b und 3) noch Entwicklungspotential gegeben.

4.1.2 Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit unter realen SOFC-Betriebsbedingungen

Der zeitliche Verlauf der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytmaterialien in oxidierenden bzw. reduzierenden Atmosphären (sowohl trocken als auch mit Wasserdampf gesättigt) ist in Abb. 6 dargestellt. Während bei 700°C der Korngrenzenwiderstand von 1Ce10ScSZ praktisch vernachlässigbar ist, konnten mittels Impedanzspektroskopie sowohl Bulk als auch Korngrenzleitfähigkeiten der neuen Materialien gemessen werden. In Abb. 6 sind ausschließlich die Bulkleitfähigkeiten verschiedener Elektrolytmaterialien miteinander verglichen.

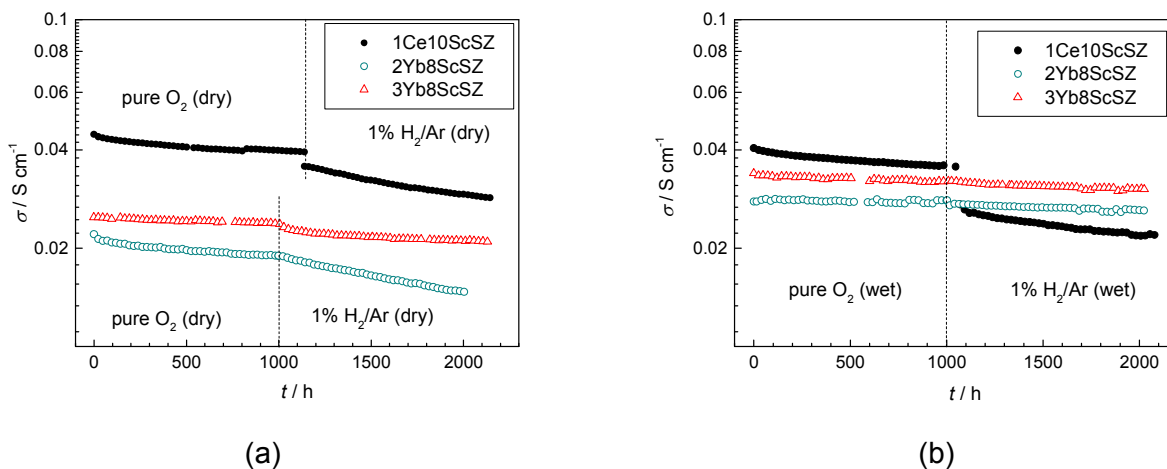


Abb. 6: Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit des Bulks von 1Ce10ScSZ, 2Yb8ScSZ und 3Yb8ScSZ in verschiedenen Atmosphären bei 700°C. (a) trockener reiner Sauerstoff [$p(\text{O}_2) = 1.0$ bar] bzw. trockene Gasmischung 1% H_2/Ar [$p(\text{O}_2) \approx 10^{-24}$ bar, 700°C]; (b) feuchter Sauerstoff [$p(\text{O}_2) = 1.0$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 30$ mbar] bzw. feuchte Gasmischung 1% H_2/Ar [$p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ bar, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 30$ mbar, 700°C].

Grundsätzlich ist der Einfluss des Wasserdampfes auf die Degradationsgeschwindigkeit von Elektrolytmaterialien auf ZrO_2 -Basis sehr gering, siehe Abb. 6. Durch die Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} nimmt die ionische Leitfähigkeit von 1Ce10ScSZ beim Umschalten von oxidierenden auf reduzierende Bedingungen sprunghaft ab, siehe Abb. 5 und 4. Die $p(\text{O}_2)$ – Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Ce-dotierten Materialien ist vermutlich auf die Bildung von Assoziaten bzw. Cluster zwischen Ce^{3+} und Sauerstoffleerstellen zurückzuführen [11]. Dieses Verhalten ist bei Yb-dotierten Materialien nicht zu beobachten (Abb. 5 und 4). Die Degradationsgeschwindigkeiten der untersuchten Elektrolytmaterialien sind in Tab. 2 aufgelistet.

Tab. 3: Degradationsraten für 1Ce10ScSZ, 2Yb8ScSZ und 3Yb8ScSZ in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären bei 700°C nach jeweils 1000 h. Die ASR – Werte gelten für eine Schichtdicke von 10 µm (1Ce10ScSZ: $ASR_0 = 0.022 \Omega \text{ cm}^2$; 2Yb8ScSZ: $ASR_0 = 0.046 \Omega \text{ cm}^2$; 3Yb8ScSZ: $ASR_0 = 0.040 \Omega \text{ cm}^2$).

	100% O ₂ (dry)	1% H ₂ /Ar (dry)	100% O ₂ (wet)	1% H ₂ /Ar (wet)	100% O ₂ (dry)	1% H ₂ /Ar (dry)	100% O ₂ (wet)	1% H ₂ /Ar (wet)
	$\frac{ d\sigma /\sigma}{dt} (\% \text{ kh}^{-1})$				d ASR / d t (mΩ cm ² kh ⁻¹)			
1Ce10ScSZ	6 - 7	16	7	13	2	6	2	6
2Yb8ScSZ	7	22	4	4	4	15	2	1.4
(bulk)								
3Yb8ScSZ	7	7	1	2	3	5	0.3	3
(bulk)								

Die neuen Materialentwicklungen zeigen zwar signifikant geringere ionische Leitfähigkeiten als das „State-of-the-Art“ Material 1Ce10ScSZ, die Langzeitstabilität konnte jedoch durch die Substitution von Ce mit Yb insbesondere unter reduzierenden Bedingungen deutlich verbessert werden.

4.1.3 Analyse der langzeitdegradierten Elektrolyte

Die Kristallstruktur von 1Ce10ScSZ wurde an Pulverproben durch XRD charakterisiert. Es konnte nur die kubische Phase gefunden werden, wobei der Gitterparameter mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt wurde ($a = 5.09286 \text{ Å}$). Die Mikrostruktur von 1Ce10ScSZ wurde im REM charakterisiert, wobei die mittlere Korngröße ca. 5 – 10 µm beträgt. Die Ergebnisse zur Raman-Spektroskopie an Proben, welche in unterschiedlichen Atmosphären degradiert wurden, sind in Abb. 7 dargestellt.

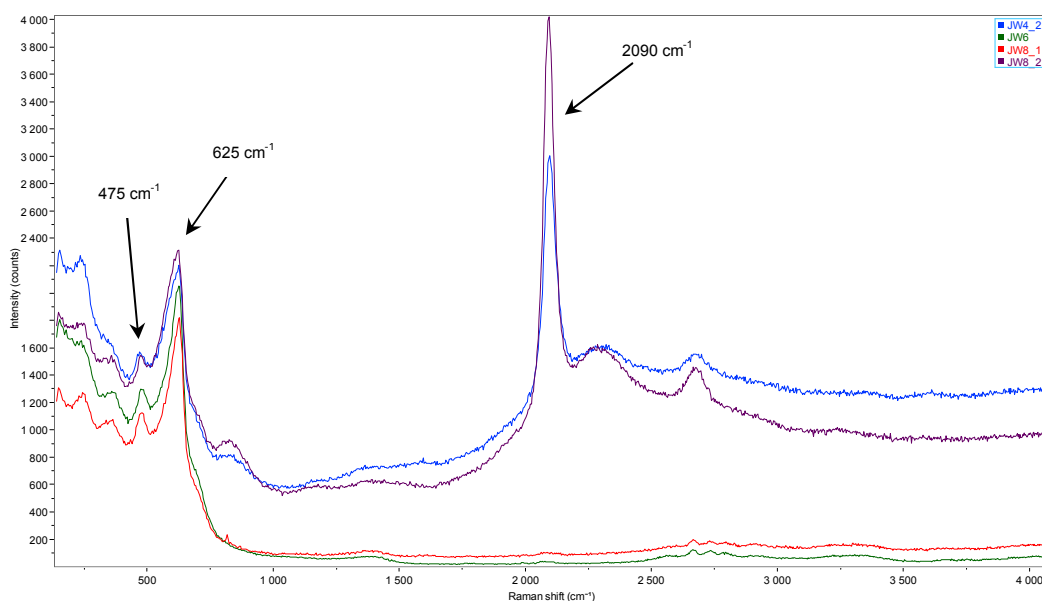


Abb. 7: Raman-Spektren von degradierten Proben von 1Ce10ScSZ (jeweils 1000 h bei 700°C) und einer frisch hergestellten Probe (JW6). JW4_2: in reinem Sauerstoff und 1% H₂/Ar (trocken); JW8_1: reiner Sauerstoff [feucht, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 30$ mbar]; JW8_2: 1% H₂/Ar [feucht, $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 30$ mbar]. Anregung bei 473 nm (Laser: 25 mW Ausgangsleistung).

Die elektronische Raman-Bande bei 2090 cm⁻¹ kann in den reduzierten Proben Ce³⁺ zugeordnet werden [12]. Die Bande bei 625 cm⁻¹ entspricht der kubischen Phase von ZrO₂. Die Banden bei kleineren Wellenzahlen (z.B. 475 cm⁻¹) stammen wahrscheinlich von tetragonalen Schwingungsmoden. Diese Banden entsprechen möglicherweise einer metastabilen tetragonalen Phase, t'', welche im XRD praktisch nicht gefunden werden kann [13,14]. Die Untersuchungen an degradierten Proben von 1Ce10ScSZ im TEM (SAED bzw. HR-STEM) belegen ebenfalls die Anwesenheit einer tetragonalen Phase. Mittels HR-STEM konnten nanokristalline Ausscheidungen einer tetragonalen Phase in der kubischen Matrix von ZrO₂ eindeutig nachgewiesen werden, siehe Abb. 8a. Ein EDX line scan ergab allerdings keinen signifikanten Unterschied in der Sc-Konzentration zwischen kubischer Matrix und nanokristalliner tetragonaler Phase (Abb. 8b).

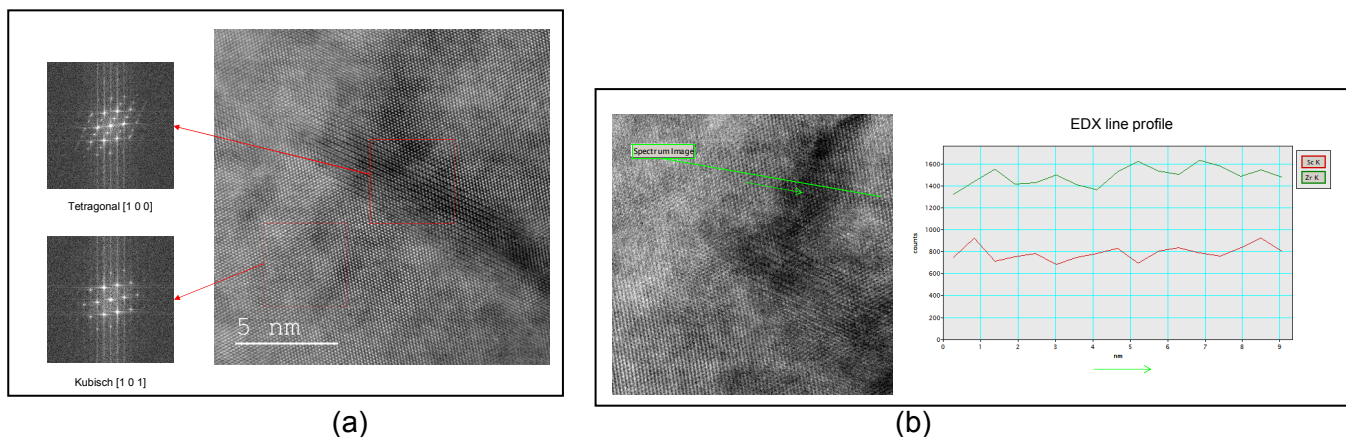


Abb. 8: (a) Hochaufgelöstes Bild (HR-STEM, Detektor: FEI HAADF) von 1Ce10ScSZ (degradierte Probe), inkl. Elektronen-Beugungsbildern von Matrix und tetragonaler Ausscheidung. (b) EDX line scan an einer tetragonalen Ausscheidung in 1Ce10ScSZ (degradierte Probe); Zr: grüne Linie; Sc: rote Linie.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen liefern somit den Hinweis, dass sich in degradierten Proben von 1Ce10ScSZ nanokristalline tetragonale Ausscheidungen bilden. Diese tetragonale Phase ist wahrscheinlich metastabil (t' oder t''), da sich die Dotierelement-Konzentration praktisch nicht von der kubischen Matrix unterscheidet. Ein analoges Ergebnis wurde für 8YSZ erhalten [15,16]. Die Degradation von 1Ce10ScSZ ist möglicherweise auf die thermodynamische Instabilität der kubischen Phase unterhalb von 840°C zurückzuführen [17].

4.2 Langzeitstabilität von SOFC Kathoden

4.2.1 Charakterisierung der Sauerstoffaustauschkinetik

Im Rahmen dieses Projektes wurden Kurzzeitexperimente zu den Sauerstoffaustauschigenschaften von LSC64 und LNO bei 700°C und $0,10 \leq p\text{O}_2/\text{bar} \leq 0,15$ durchgeführt (Abb. 9). Die erhaltenen

Messwerte dienten als Benchmark für die durchzuführenden Langzeittests in trockener bzw. feuchter Atmosphäre, unter Einbeziehung der Chrom- bzw. Silizium-Vergiftung. Die frischen Proben von LSC64 bzw. LNO zeigten eine rasche Sauerstoffaustauschkinetik. Bei 700°C wurde für LSC64 ein chemischer Sauerstoffaustauschkoeffizient (k_{chem}) von $1,0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ und ein chemischer Diffusionskoeffizient (D_{chem}) von $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gemessen. Für das Sr-freie Material LNO wurde ein k_{chem} von $4,5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ erhalten. Die elektronische Leitfähigkeit der Proben wurde bei 700°C und $p\text{O}_2=0,10 \text{ bar}$ mit 1830 S cm^{-1} (LSC64) bzw. 82 S cm^{-1} (LNO) bestimmt.

Weiters wurde der ASR von porösen LSCF-, LNO- und LNF64(-GDC)- Kathoden und Nanoschichten von LSC64 mittels EIS als Funktion der Temperatur bzw. des Sauerstoffpartialdruckes bestimmt (Abb. 10). Die Temperaturabhängigkeit von Siebdruckschichten des SOFC-Kathodenmaterials LSCF wurde unter OCV-Bedingungen an Luft untersucht. Bei 700°C wurde ein minimaler ASR von $0,3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ gemessen.

Es wurden erstmals auch symmetrische Zellen mit Referenzelektroden für die Charakterisierung unter Stromfluss mittels EIS hergestellt. Die neuen Materialien LNO und LNF64 wurden mit dieser Methode untersucht (siehe Beispiele für I-U-Kennlinien und Impedanzspektren in Abb. 11).

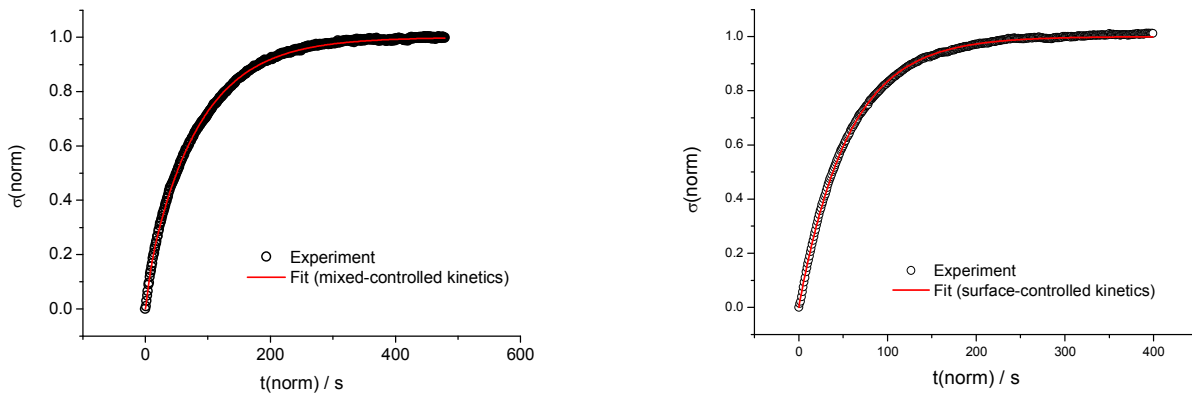


Abb. 9: Beispiele für dc-Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente von LSC64 (links) und LNO (rechts) bei 700°C; durch Anpassung des Modells für die gemischt- bzw. oberflächenkontrollierte Kinetik können die Parameter k_{chem} (und D_{chem}) bestimmt werden.

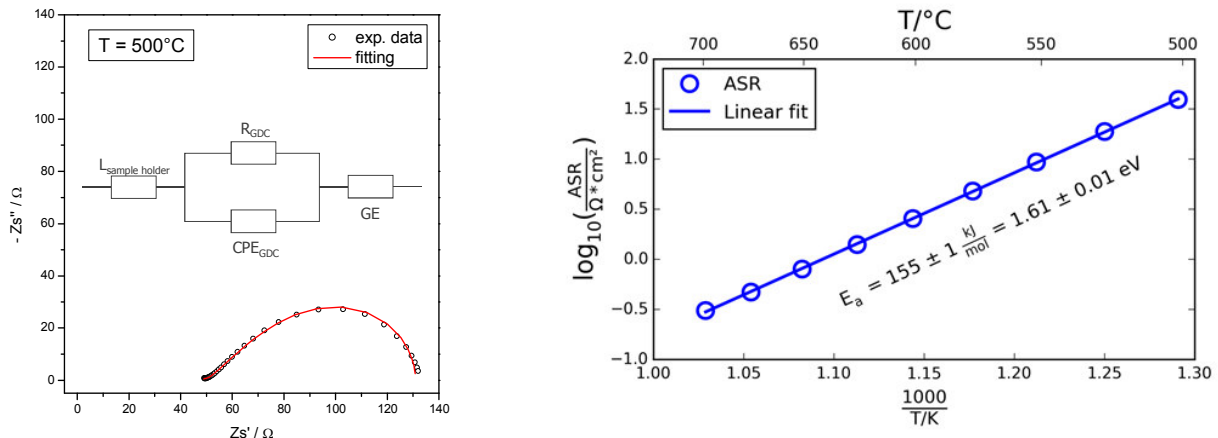


Abb. 10: (links) Beispiel für ein Impedanzspektrum einer symmetrischen Zelle von LSC64 (Dicke 150 nm) auf GDC mit Ersatzschaltbild und Fit unter Verwendung des Gerischer-Modells [8]; (rechts) ASR von LSCF (Dicke 30 µm) als Funktion der Temperatur an Luft.

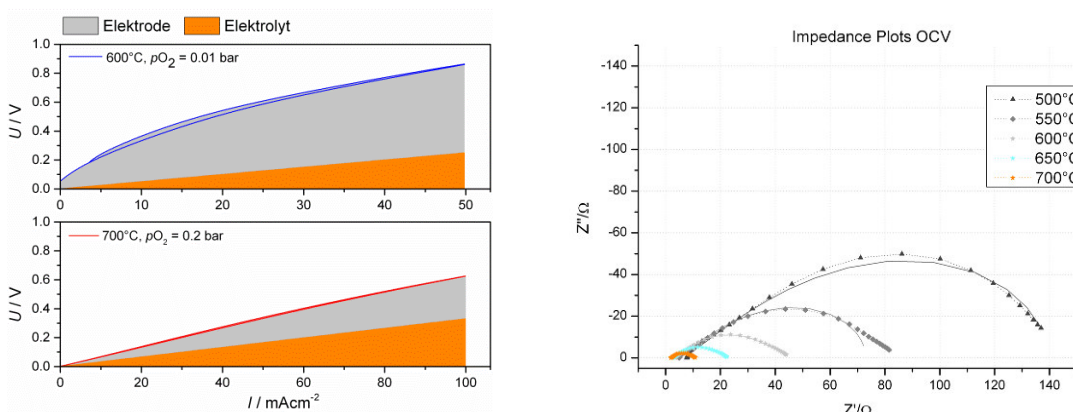


Abb. 11: (links) I-U-Kennlinien einer symmetrischen LNO-Zelle; (rechts) Impedanzspektren einer symmetrischen LNF64-Zelle.

4.2.2 Langzeitstabilität der Sauerstoffaustauschkinetik unter realen SOFC-Betriebsbedingungen

Umfangreiche Daten zur Langzeitstabilität von Nanoschichten, sowie makroskopischen porösen Kathoden und dichten Proben konnten in trockener und feuchter Atmosphäre im Zeitbereich von mehreren 1000 h erhalten werden. Erste Tests zur Langzeitstabilität von Nanoschichten des Kathodenmaterials LSC64 wurden mittels EIS über 2000 h bei 600°C durchgeführt. Der Einfluss der Si-Vergiftung auf die Langzeitstabilität wurde über die Befeuchtung der Atmosphäre untersucht (Abb. 12, links). Nach einer kurzzeitigen Aktivierung wurde die Degradation durch das feuchte Trägergas (verstärkter Si-Transport) beschleunigt. Die Langzeitstabilität von LSCF gegen Si-Vergiftung wurde über einen Zeitraum von 2000 h bei 700°C verfolgt (Abb. 12, rechts). Es zeigte sich, dass der ASR im Fall von LSCF durch Si-Vergiftung um ca. den Faktor 6 zunimmt.

Die Langzeitdegradation des neuen Kathodenmaterials LNF64 wurde an Luft bei 700°C für 1000 h untersucht. Der ASR lag von Beginn an auf einem relativ hohen Niveau (ca. 30 $\Omega \text{ cm}^2$). Über einen Zeitraum von 1000 h stieg der ASR jedoch nur geringfügig an. Nach dem Aufputtern von jeweils 10 nm Si auf die LNF64-Elektroden blieb der ASR zunächst für weitere 500 h unverändert, was auf eine gute Langzeitstabilität schließen lässt. Anschließend wurde ein deutlicher Anstieg des ASR beobachtet. Da die post-test Analyse der Elektrode eine stellenweise Delamination zeigte, war der Anstieg des ASR vermutlich sowohl auf die Si-Vergiftung als auch auf die teilweise Ablösung der Elektrode zurückzuführen. Um den ASR zu verringern, wurden LNF64-GDC-Komposit- und Mehrschichtkathoden hergestellt, welche im Kurzzeitbereich vielversprechende Eigenschaften zeigten. Aus Zeitgründen konnte die Langzeitstabilität dieser Kathoden jedoch nicht mehr untersucht werden.

Die Langzeitstabilität von LNO wurde unter Stromlast (410 A/cm²) bei 800°C an einer symmetrischen LNO-GDC-LNO Zelle für ca. 500 h mittels EIS untersucht. Um das Verhalten unter kathodischer Polarisation beurteilen zu können, wurden zusätzlich Strom-Spannungskennlinien der Kathode aufgenommen. Die fortschreitende Degradation der Kathode zeigte sich deutlich in den größer werdenden Halbkreisen der Impedanzspektren und war auch im zunehmend steileren Verlauf der I-U-Kennlinien zu erkennen. Weiters war eine deutliche Spannungshysterese zwischen den beiden Teilkurven für zunehmende und abnehmende Stromstärken sichtbar. Der ASR der Kathode lag bei Beginn des Experiments bei ca. 0.45 $\Omega \text{ cm}^2$ und stieg im Verlauf der ersten 72 h auf ca. 0.8 $\Omega \text{ cm}^2$ an. Danach erfolgte ein etwas langsamerer, linearer Anstieg auf 2.5 $\Omega \text{ cm}^2$ nach ca. 500 h. Aufgrund des ungewöhnlichen Verlaufes der IU-Kennlinie wurde die Zelle nach 504 h ausgebaut und untersucht, wobei eine starke Delamination der Kathode festgestellt wurde. Die genaue Ursache für das Ablösen der LNO Schicht vom Elektrolyten ist noch unklar und erfordert weitere Untersuchungen.

Langzeitmessungen hinsichtlich Si-/Cr-Vergiftung wurden an dichten Proben von LSC64 und LNO mittels dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmethode über 3500 h in trockenen und feuchten Atmosphären durchgeführt (Abb. 13). Im Fall von LSC64 blieben bei 700°C in trockener O₂-Ar-Atmosphäre mit Cr-/Si-Quelle sowohl k_{chem} als auch D_{chem} über 1300 h konstant. Es zeigte sich allerdings eine signifikante Degradation des Materials sobald der Gasstrom befeuchtet wurde. Die Abnahme von k_{chem} und D_{chem} betrug bei 30-60% relativer Feuchte über 2000 h jeweils ca. 2 Größenordnungen. Im Gegensatz dazu konnte bei LNO bereits in trockener Atmosphäre nach Einbringen der Cr-Quelle eine leichte Degradation beobachtet werden. Sobald dem Testgas Feuchtigkeit zugesetzt wurde, trat bei LNO eine Abnahme von k_{chem} um ca. 2 Größenordnungen auf. Die Erhöhung des relativen Feuchtegehalts von 30% auf 60% bewirkte keine weitere Erhöhung der Degradationsrate.

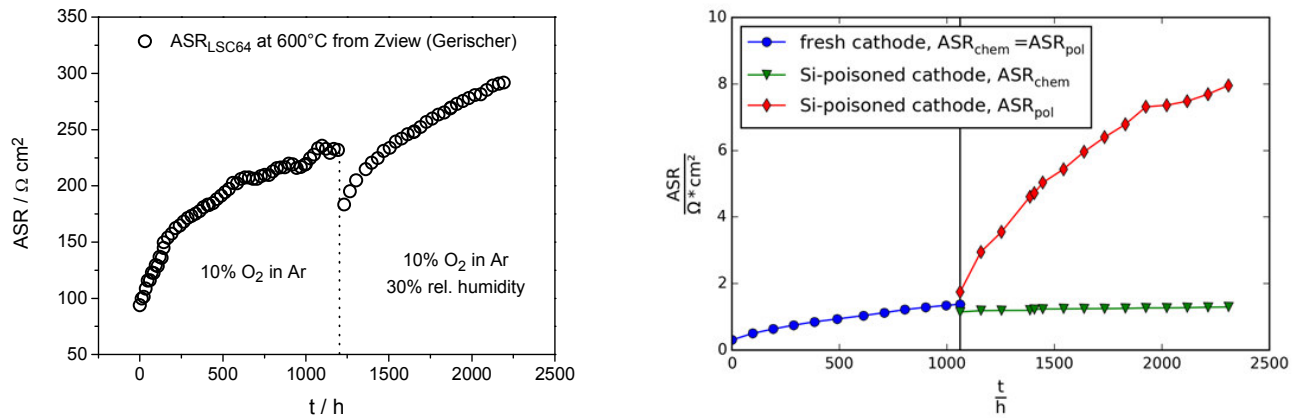


Abb. 12: (links) Langzeitmessungen des ASR von LSC64-Dünnschichten (ca. 150 nm) in trockener und feuchter Atmosphäre bei 600°C; (rechts) Langzeitmessungen des ASR von LSCF (ca. 30 µm) ohne bzw. mit Si-Kontamination bei 700°C.

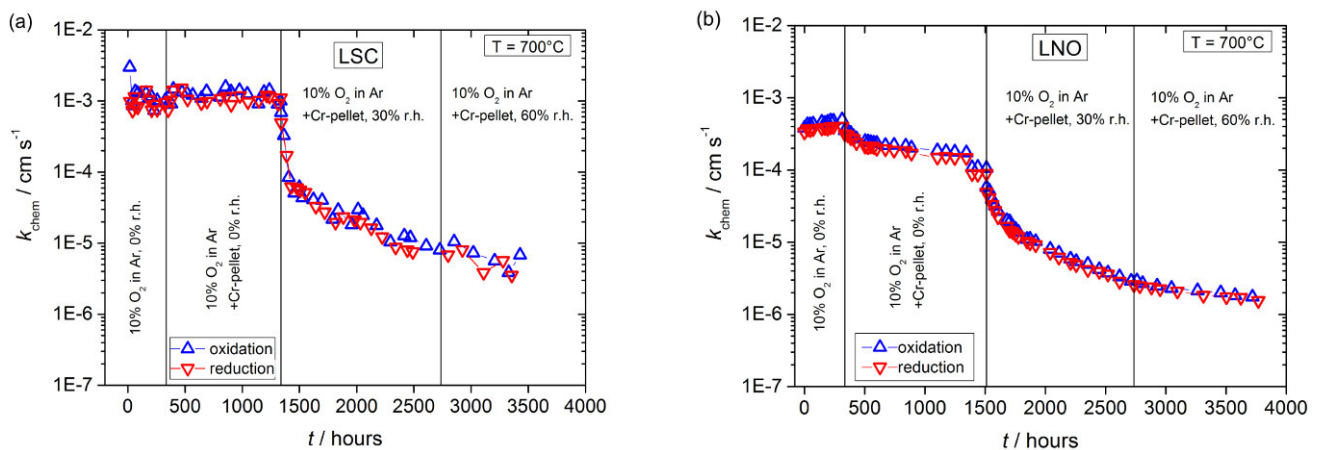


Abb. 13: Langzeitmessungen des chemischen Oberflächenaustauschkoeffizienten (k_{chem}) von LSC64 und LNO bei 700°C in trockenen und feuchten Atmosphären ohne bzw. mit Cr-/Si-Quelle.

4.2.3 Analyse der langzeitdegradierten Kathoden

Zur Aufklärung der Schädigungsmechanismen wurden umfangreiche Prä- und Post-Test Analysen an langzeitdegradierten dichten und porösen Kathoden durchgeführt. Im Fall der dichten LSC64- und LNO-Proben, welche hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität gegen Cr-/Si-Vergiftung getestet wurden, zeigte die Oberfläche der ursprünglich glatt polierten Proben im Laufe des Degradationsexperiments (ca. 3000-4000 h bei 700-800°C) eine messbare Zunahme der Oberflächenrauheit (Abb. 14). Der Effekt ist bei Behandlung in feuchten Atmosphären (verstärkter Cr- und Si-Transport) besonders ausgeprägt. Mittels XPS-Tiefenprofilanalysen (Abb. 15) und TEM-Querschnittsanalysen konnten signifikante Mengen von Cr bzw. Si in den oberflächennahen Bereichen festgestellt werden. Die pyramidenförmigen Kristallite auf den LSC64-Proben konnten mittels REM-EDX, TEM und AFM übereinstimmend als SrCrO_4 identifiziert werden. Bei den wesentlich kleineren Kristalliten auf den LNO-Proben dürfte es sich um La-Chromate bzw. -Silikate handeln.

Hochauflösende REM-Analysen einer porösen, Si-kontaminierten LSCF-Kathode zeigten eine Veränderung der Oberflächenmorphologie im Sub- μm -Bereich. TEM-Querschnittsanalysen ergaben, dass es sich bei den nanokristallinen Strukturen, welche auf dem ansonsten unveränderten Mikrogefüge nachgewiesen werden konnten, um eine ca. 20 nm dicke Schicht aus La-Sr-Silikat und Co-Fe-Oxid handelt (Abb. 16).

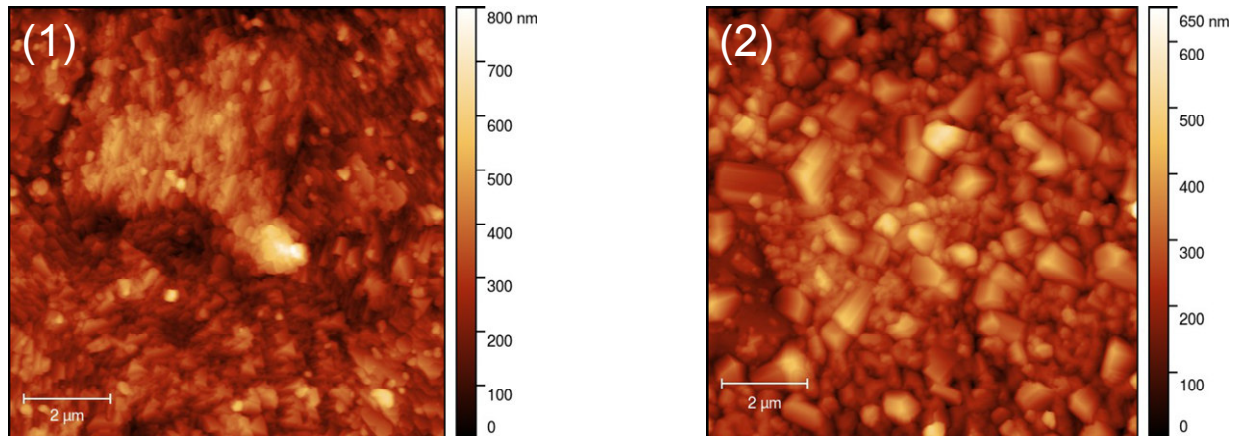


Abb. 14: AFM-Aufnahmen von LNO-Proben in unterschiedlichen Stadien der Degradation durch Cr-/Si-Vergiftung; (links) nach 1000 h in trockener Atmosphäre bei 800°C, (rechts) nach 1000 h mit 30% rel. Feuchtigkeit.

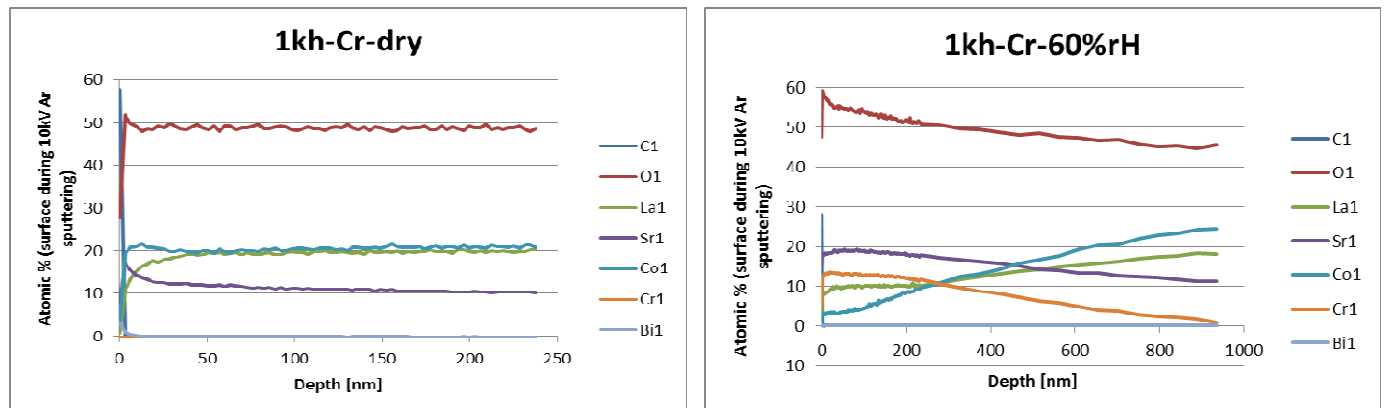


Abb. 15: XPS-Tiefenprofile von LSC64-Proben in unterschiedlichen Stadien der Degradation durch Cr-/Si-Vergiftung; (links) nach 1000 h in trockener Atmosphäre bei 800°C, (rechts) nach 1000 h mit 60% rel. Feuchtigkeit.

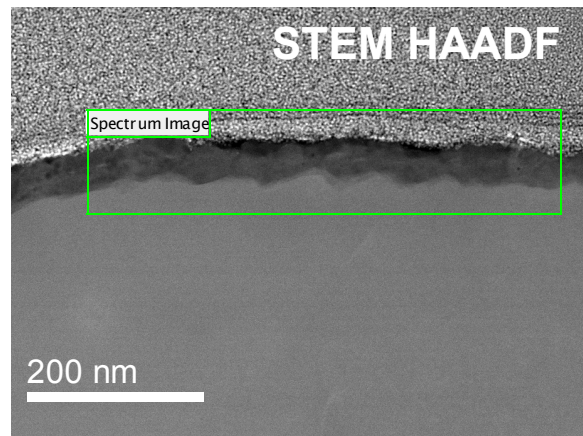
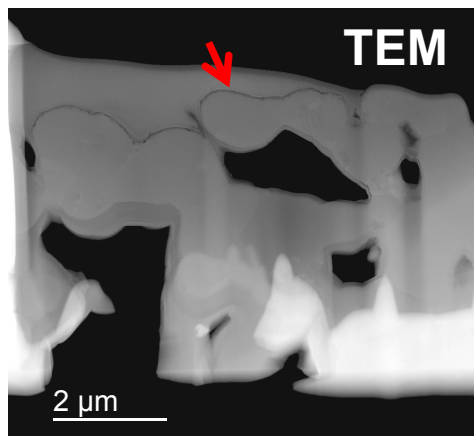


Abb. 16: TEM-Querschnittsanalyse einer Si-vergifteten porösen LSCF-Kathode; eine ca. 20 nm dicke Si-reiche Oberflächenschicht konnte nachgewiesen werden.

4.3 Schädigungsmodelle – Zuverlässigkeitsanalyse

4.3.1 Schädigungsmodelle für Zuverlässigkeitsanalyse

Um einen Überblick über mögliche Gefahren- und Schädigungsquellen zu erlangen und eine Prioritätsliste für die angestrebte Anwendung zu generieren, wurde eine Systemanalyse im Rahmen der AVL Load Matrix Methodik durchgeführt. Dabei wurden die folgenden Schadensarten am höchsten priorisiert (siehe Tab. 4) und entsprechend den Möglichkeiten der Projektpartner als relevant für das Projekt eingestuft:

Tab. 4: AVL Load Matrix Methodik – FP Sheet.

Subsystem / component	Failure mode	Failure Location	Cause of failure	Effect on system level	Criticality	Priority	Explanation of priority
cell							
cathode							
cathode (all materials)	Cr-poisoning	interface of cathode/ electrolyte, cathode/IC	blocking of TPB-sites, formation of secondary phases (e.g. SrCrO ₄)	increase of ASR, performance loss	3	1	major project target
cathode (all materials)	Si-poisoning	cathode	introduction of Si(OH) ₄ from glass sealings and steel parts	Si- agglomeration on the surface, blocking of active sites,	3	1	major project target
cathode (all materials)	S-poisoning	cathode	SO ₂ in the cathode gas, H ₂ S diffusion through the sealing	formation of secondary phases (e.g. SrSO ₄), reduction of oxygen exchange --> performance loss	3	1	relevant, but no extra measurements in ELTSECCS
electrolyte							
electrolyte (all materials)	decrease of ionic conductivity	electrolyte	thermal load, impurities, gas phase composition (O ₂ , H ₂ O)	decrease of conductivity, performance loss	3	1	relevant for project (gas phase composition)
electrolyte (all materials)	phase instability, demixing	electrolyte	thermal load, contaminants (e.g. Ni, Mn, Si)	performance loss, fracture	3	1	relevant for project (gas phase composition)

Dabei wurde die Schwefelvergiftung erst nachträglich in das Programm aufgenommen, jedoch beschlossen, keine Versuche zu diesem Thema durchzuführen, da schon ausreichend Daten aus dem Vorgängerprojekt RELIVE CAT vorhanden waren.

Die Zwischenergebnisse der Modellerstellung legten nahe, dass eine separate Behandlung der einzelnen Schädigungen nicht zulässig ist und daher diese in ein kombiniertes Kathoden-Schädigungsmodell zusammenzuführen sind. Basierend auf den Zwischenergebnissen wurde in weiterer Folge ein Testprogramm zur Validierung der Modelle für die Langzeitstabilität der Kathoden erarbeitet.

Im Fall der Elektrolytdegradation musste auf Literaturwerte und Extrapolation dieser zurückgegriffen werden, da die Fehlermodi der Elektrolytdegradation zu allgemein definiert waren.

4.3.2 Anwendung festgelegter Testprozeduren auf relevante Kathodenmaterialien

Zur Validierung der Modelle für die Langzeitstabilität der Kathoden wurde ein Testprogramm in Zusammenarbeit von MUL und AVL entwickelt, an der MUL implementiert und auf die ausgewählten Materialien LSC64 und LNO angewendet (Abb. 17 und 18). In trockener O₂-Ar-Atmosphäre mit Cr-/Si-Quelle bei 800°C zeigten sowohl der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient (k_{chem}) als auch der chemische Diffusionskoeffizient für Sauerstoff (D_{chem}) über ca. 1300-1500 h keine bzw. nur eine sehr geringe Degradation. Sobald jedoch der Gasstrom befeuchtet wurde (30-60 % relative Feuchte bezogen auf 25°C), kam es bei LSC64 zu einer Abnahme von k_{chem} und D_{chem} um jeweils ca. einen Faktor 3-5 über einen Zeitraum von 2000 h. Im Fall von LNO war die Degradation in feuchter Atmosphäre stärker (Abnahme von k_{chem} um ca. einen Faktor 23). Umfangreiche Analysen der degradierten Proben zeigen die Bildung von inaktiven Phasen (Chromate, Silikate) als Ursache der beobachteten Degradation (siehe auch Abschnitt 4.2.3).

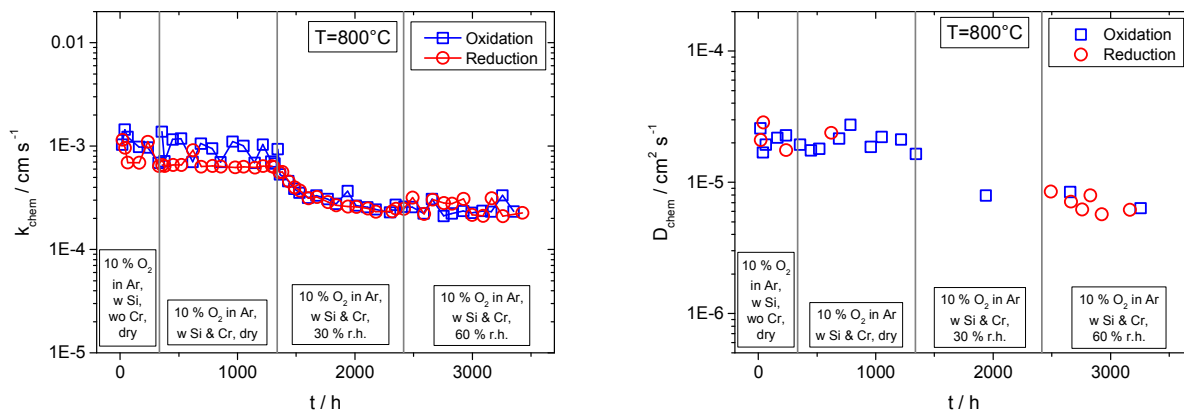


Abb. 17: Langzeitstabilität von LSC64 gegen Cr-/Si-Vergiftung bei 800°C; der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient k_{chem} (links) sowie der chemische Diffusionskoeffizient von Sauerstoff D_{chem} (rechts) wurden in trockener und feuchter Atmosphäre (30 bzw. 60 % relative Feuchte) in

Abwesenheit bzw. Anwesenheit einer Cr-Quelle gemessen; der Quarzreaktor diente während des gesamten Experimentes als Si-Quelle.

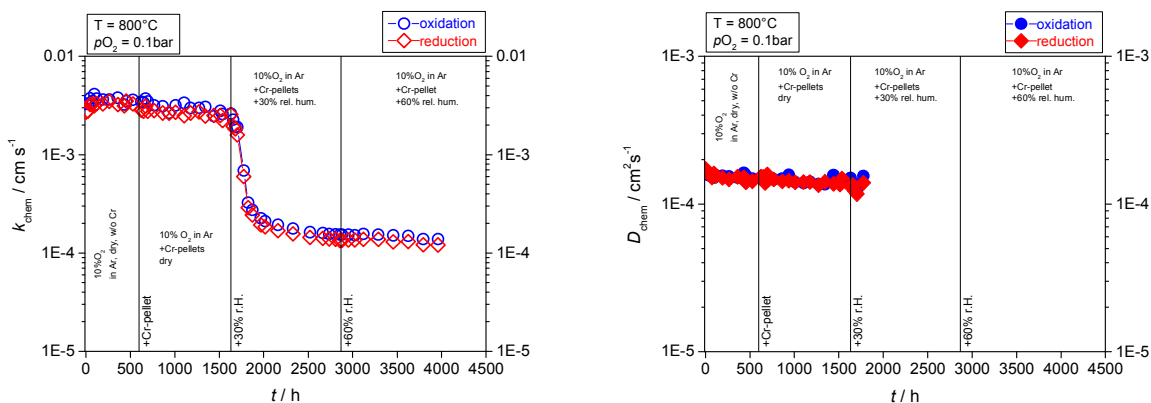


Abb. 18: Langzeitstabilität von LNO gegen Cr-/Si-Vergiftung bei 800°C; der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient k_{chem} (links) sowie der chemische Diffusionskoeffizient von Sauerstoff D_{chem} (rechts) wurden in trockener und feuchter Atmosphäre (30 bzw. 60 % relative Feuchte) in Abwesenheit bzw. Anwesenheit einer Cr-Quelle gemessen; der Quarzreaktor diente während des gesamten Experimentes als Si-Quelle.

4.3.3 Validierung der Schädigungsmodelle

Mit den von der MUL zur Verfügung gestellten Daten wurde das Kathodenschädigungsmodell erfolgreich validiert (siehe Abb. 19). Eine anfängliche Abweichung der Modellvorhersage von den Messdaten konnte in Abstimmung mit der MUL einem zum Zeitpunkt der Modellentwicklung unbekannten Effekt zugeschrieben werden. Dieser Effekt äußerte sich darin, dass das Kathodenmaterial LSC64 bei zunehmender Temperatur (z.B. 700°C zu 800°C) eine größere thermodynamische Stabilität aufweist. Da dieser Effekt in der Literatur erst in jüngster Zeit behandelt und quantitativ noch nicht genauer untersucht wurde, war es in der begrenzten Zeit nicht mehr möglich, diesen Effekt im Modell exakt abzubilden. Stattdessen wurde ein anderer Ansatz gewählt, nämlich die temperaturabhängige Variation ausgewählter Kalibrierparameter. Bereits mit diesem Ansatz konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Modellvorhersage mit den Messwerten erzielt werden. Für eine spätere Weiterentwicklung des Modells wurde mit der MUL bereits ein alternativer Ansatz erarbeitet, nämlich das Modell um einen sog. „relativen thermodynamischen Stabilitätsfaktor“ zu erweitern, womit dieser Effekt wohl besser abgebildet werden könnte. Jedoch sind für beide Ansätze zusätzliche experimentelle Daten bei bisher nicht untersuchten Temperaturen (z.B.: 650°C, 750°C) notwendig, um ein weiterentwickeltes Modell validieren zu können.

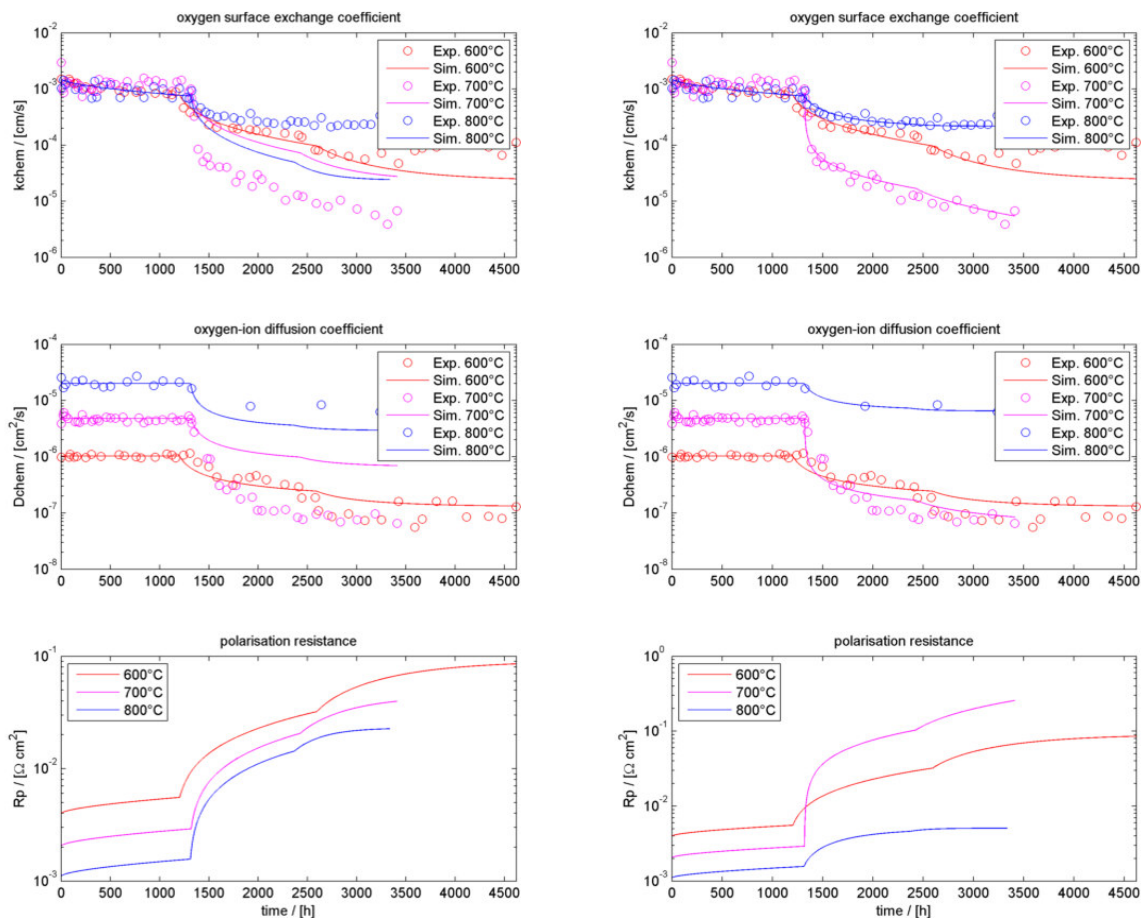


Abb. 19: Vergleich Messdaten und Modellvorhersage bei 600°C, 700°C und 800°C für den chemischen Oberflächenaustauschkoeffizient und chemischen Sauerstoffdiffusionskoeffizient. Links ohne und rechts mit Berücksichtigung der temperaturabhängigen thermodynamischen Stabilität des Kathodenmaterials (temperaturabhängige Variation ausgewählter Kalibrierparameter).

Mithilfe des kalibrierten und validierten Modells konnte in einer Simulation die Auswirkung eines realen Zyklus im Vergleich zu einem Laborzyklus auf die Leistungsfähigkeit einer Zelle/Stack gezeigt werden. Entsprechend den ungünstigeren Umgebungsbedingungen im Fall des realen Zyklus zeigte sich im Vergleichszeitraum eine deutlich schnellere Degradation der Leistungsfähigkeit der Zelle/Stack.

4.4 Modellierung thermomechanischer Schädigung in SOFC Zellen und Stacks

4.4.1 Experimentelle Ermittlung von Materialparametern

Mit Ausnahme des Elektrolyten zeigen alle Werkstoffe einen kontinuierlich abfallenden Verlauf von E-Modul und Schubmodul mit der Temperatur, vergl. Abb. 20(a) zum Temperaturgang des E-Moduls des Anodenmaterials. Generell waren die Unterschiede zwischen den Batches sehr klein und im Rahmen der Messgenauigkeit nicht eindeutig aufzulösen. Beim Glaslot ist oberhalb von 600°C ein verstärktes Absinken von E und G merkbar. Der Elektrolytwerkstoff zeigt in allen untersuchten Zuständen zwischen ca. 300°C und 700°C ein Minimum, das auch mit besonders schwachen Messsignalen verbunden ist, siehe Abb. 20(b). In diesem Temperaturbereich kommt es lt. Literatur [18] zu einem inneren Dämpfungseffekt.

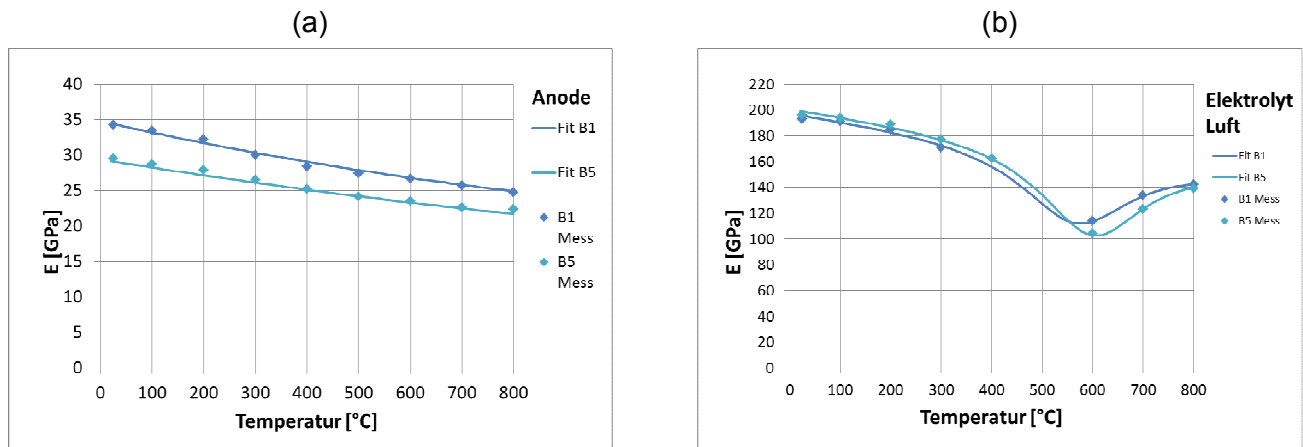


Abb. 20: Temperaturgang des E-Moduls von Anode (a) und Elektrolyt (wärmebehandelt an Luft) (b). Im Elektrolytwerkstoff kommt es zwischen 300°C und 700°C zu einem inneren Dämpfungseffekt.

Der stark nichtlineare Temperaturverlauf wurde auch an den 3-Schicht Verbundproben Kathode-Elektrolyt-Kathode beobachtet. Mithilfe der Laminattheorie konnten jedoch diese Messungen nicht ausgewertet werden. Unter Umständen ist durch die starken Unterschiede in der Porosität von Elektrolyt und Kathode die Voraussetzung einer „starken“ Grenzfläche zwischen den Schichten nicht gegeben und die zugrundeliegende Idee zur Auswertung nicht anwendbar. Es könnte auch zur Ausbildung einer Diffusionsschicht mit vollkommen unbekannten Eigenschaften an der Grenze zwischen Elektrolyt und Kathode gekommen sein.

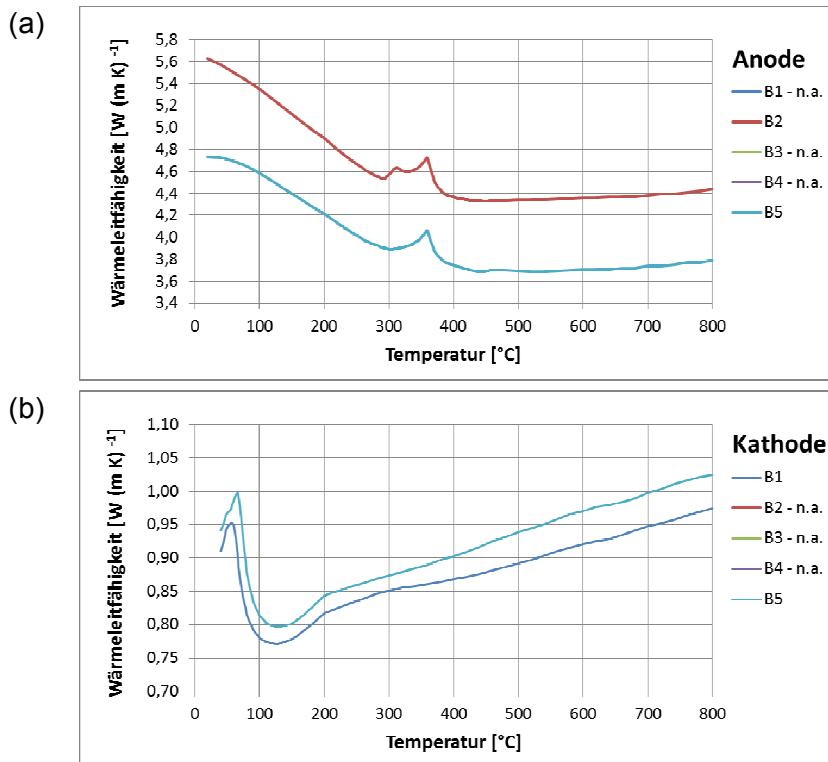
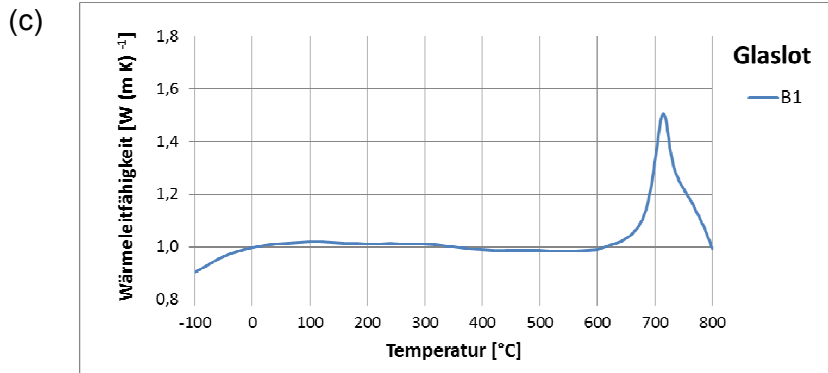


Abb. 21: Wärmeleitfähigkeit von (a) Anode mit dem charakteristischen „ λ -Peak“, welcher der Curie-Temperatur des enthaltenen Ni entspricht, (b) Kathode mit einem Peak der auf einen magnetischen Übergang hindeutet und (c) Glaslot mit dem Peak, der Kristallisationsprozessen im Glas zuzuordnen ist.



Die Wärmeleitfähigkeit für die drei untersuchten Werkstoffe ist in Abb. 21 dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Anode wird im Wesentlichen vom Temperaturgang der Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Beim Erreichen der Curie-Temperatur des Ni zwischen 300°C und 400°C kommt es zum Übergang vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand [19], Abb. 21(a), was einen endothermen Peak in den c_p -Daten ergibt. Der Doppelpeak für den frisch reduzierten Zustand B2 zeigt, dass in diesem Zustand die Reduktion des NiO zu Ni nicht vollständig ist, was durch die röntgenographische Phasenanalyse bestätigt wurde. Das Kathodenmaterial zeigt bei etwa 70°C einen ausgeprägten Peak, der ebenfalls auf einen magnetischen Phasenübergang [20] zurückzuführen ist, Abb. 21(b). Eine Wasserabgabe in diesem Temperaturbereich konnte durch thermogravimetrische Messungen ausgeschlossen werden. Das Glaslot zeigt eine nahezu temperaturunabhängige Wärmeleitfähigkeit bis 600°C. Der starke Anstieg bis 700°C ist auf die Bildung von kristallinen Phasen zurückzuführen.

4.4.2 Modellierung und Simulation der thermomechanischen Schädigung

In diesem Abschnitt soll näher auf die Modellierung und die FEA-Simulationsmethoden eingegangen werden. Wie eingangs erwähnt, wurde das CFD-Feld an Messungen eines thermischen Zyklus angepasst. Ebenso wurden elektrochemische Prozesse während der Betriebsphase simuliert und anschließend in den Temperaturzyklus inkludiert. Folgende thermochemische Phänomene wurden inkludiert:

- Elektrochemische Reaktion:
 - irreversible Wärme aufgrund der Aktivierungsüberspannung
 - reversible Wärme aufgrund der Entropieänderung (Peltier-Wärme)
- Chemische Reaktion: Reaktionsenthalpie
- Elektrischer und ionischer Widerstand: Ohm'sche Wärme
- Gasströmung:
 - in das System eingebrachte und dem System entzogene Enthalpie
 - viskose Reibungswärme an den Wänden

Aus Rechenzeit- und Datenmengengründen wurde anfangs nur ein 3-Zellenmodell simuliert um die einzelnen Effekte besser untersuchen zu können. Zum Abschluss des Projektes wurde ebenso ein 5-Zellen-Modell erstellt und der Einfluss dessen untersucht.

Die Zellschädigung wurde anhand eines Schadensparameters, der sich aus den Scher-Spannungen der Zellen zusammensetzt, quantitativ berechnet und beschrieben. Abb.22 zeigt schematisch die akkumulierte Schädigung der mittleren Zelle an der Anoden-Elektrolyt- und Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche. Man kann erkennen, dass an der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche die Schädigung im Bereich der Luftein- und Luftauslassseite am größten ist, während an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche die Schädigung an der Brennstoff-Auslassseite am größten ist.

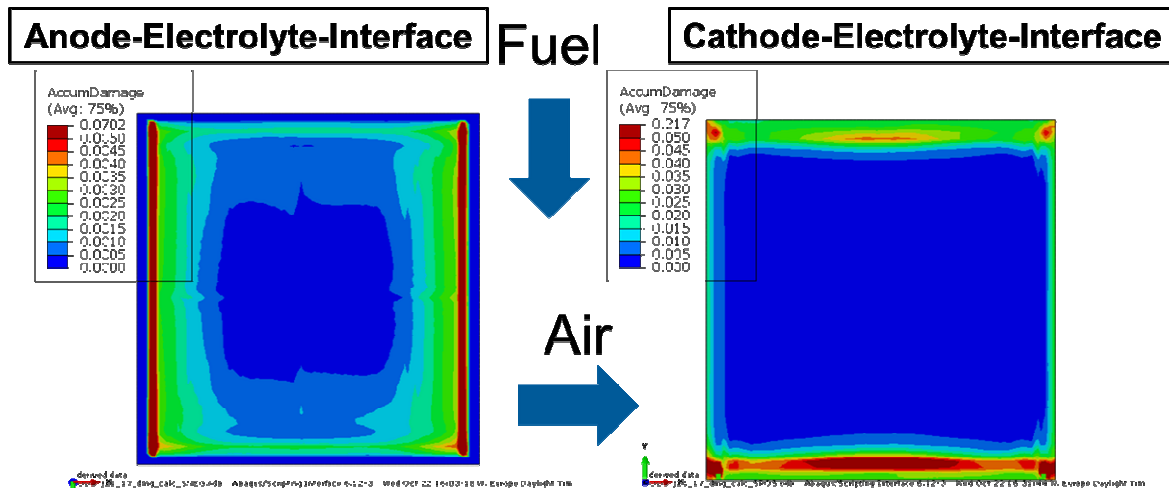


Abb. 22: Akkumulierte Schädigung der mittleren Zelle eines 3-Zellen-Modells.

Abb.23 zeigt den Verlauf der Schadensakkumulation über die Zyklusdauer. Links sind die Positionen der vier Knoten markiert. Man erkennt, dass die Schädigung jeweils am Anfang der Aufheiz-, Betriebs- und Abkühlphase am meisten zuwächst. Über die Laufzeit des Aufheizzyklus tritt hier generell die größte Schädigung auf.

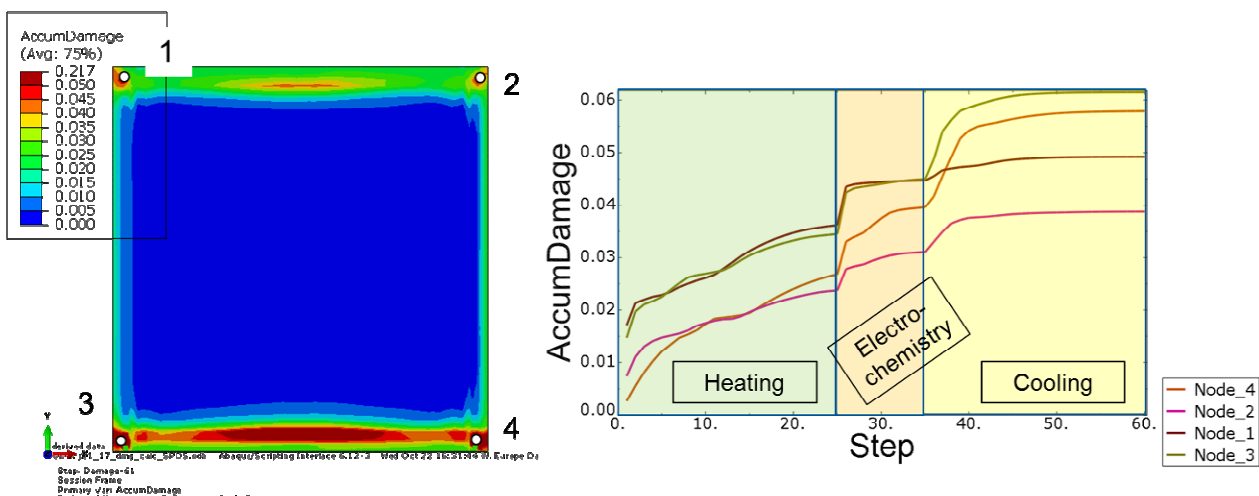


Abb.23: Schadensakkumulation während des ganzen thermischen Zyklus.

Im Zuge der Untersuchung der sekundären Einflüsse wurden zum einen Kontaktdefinitionen im Modell, verschiedene Aufheizmethoden und mechanisches Kriechen untersucht. Als ersten Punkt wird hier auf die Kontaktdefinitionen näher eingegangen. Anfangs wurden (aus Rechenzeitgründen) alle Kontakte mit der „Tie“-Lösung des FEA-Programms gelöst. Dies ist aber nur für geklebte oder verschweißte Kontakte (wie z.B. verschmolzenes Glas) realistisch. Metallkontakte müssen realitätsgetreu unter anderem unter Reibungseinfluss abgebildet werden. Abb. 24 zeigt den Einfluss der Kontaktdefinitionen auf die Zellschädigung. Die „Tie“-Lösung ist offenbar zu konservativ und induziert hohe Spannungen bereits ganz am Anfang des Zyklus. In weiterer Folge musste also mit Reibungskontakten gerechnet werden.

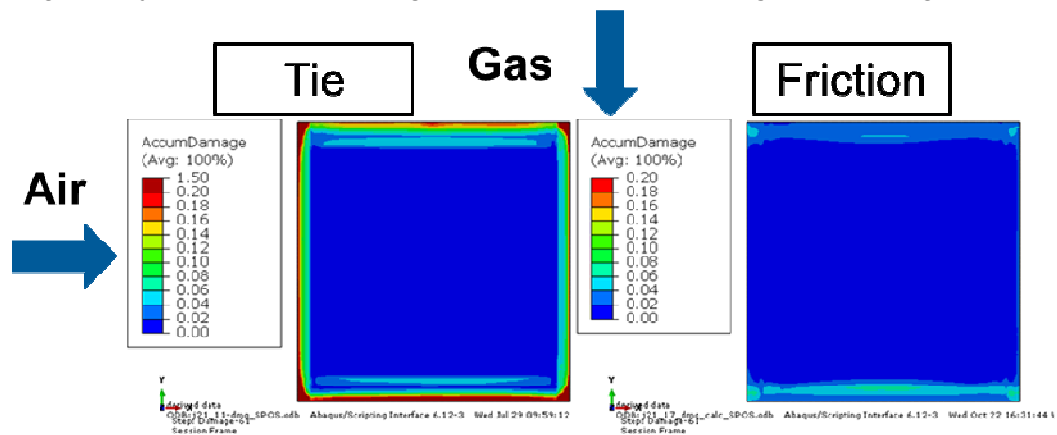


Abb. 24: Einfluss verschiedener Kontaktdefinitionen auf die Zellschädigungen an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht der mittleren Zelle.

Im nächsten Schritt wurden mechanisches Kriechen und dessen Implementierung in die FEA-Simulation untersucht. Da momentan nur Materialdaten für sekundäres Kriechen vorliegen, konnten weder primäres noch tertiäres Kriechen untersucht werden. Zudem liegen nur Kriech-Daten für den Interkonnektor und den Elektrolyten vor. Abb. 25 zeigt den Einfluss des Kriechens auf die Zellschädigung. Das Kriechen des Elektrolyten hat keinen großen Einfluss auf die Zellschädigung und kann vernachlässigt werden; das Interkonnektor-Kriechen hingegen kann nicht vernachlässigt werden. Letzteres hat sogar einen positiven Effekt auf die resultierende Zell-Schädigung.

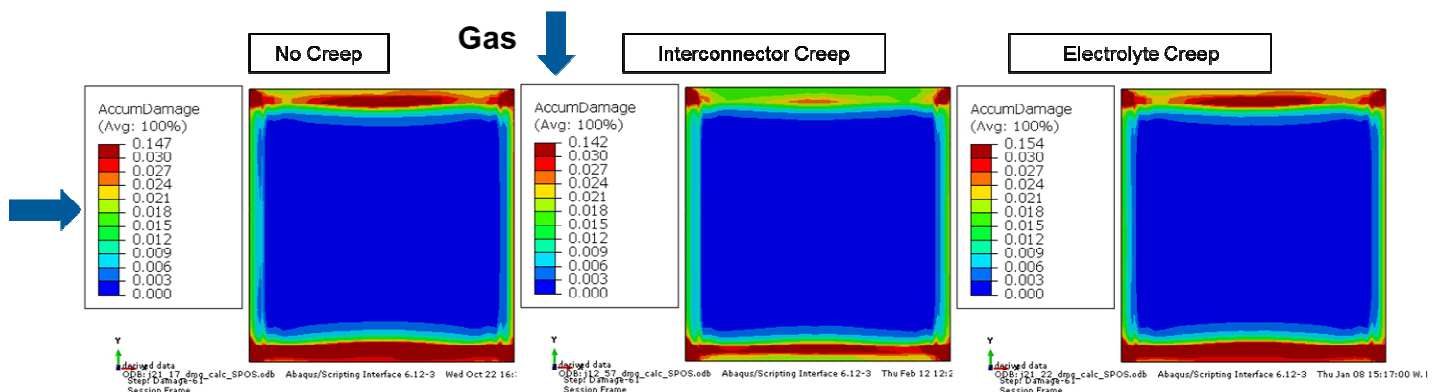


Abb. 25: Einfluss mechanisches Kriechen auf die Schädigung der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche, mittlere Zelle

Der nächste Schritt bestand in der Erweiterung auf ein 5-Zellen-Modell. Wie beim 3-Zellen-Modell war auch hier die mittlere Zelle die am meisten geschädigte. Die Zeitpunkte der größten Schadensakkumulierung waren wie beim 3-Zellen-Modell am Anfang der Aufheiz-, stationären und Abkühlphase.

In einem letzten Schritt wurde der Einfluss verschiedener Aufheizmethoden auf die Zellschädigung untersucht. Im ersten Modell wurde nur die einströmende Luft auf 750°C erhitzt, das einströmende Gas hatte Raumtemperatur („Single Heating“). Beim zweiten Modell wurden sowohl Luft als auch Gas auf 750°C erhitzt („Dual Heating“). Abb. 26 zeigt sich das gleichzeitige Aufheizen nicht signifikant auf die Zellschädigung auswirkt.

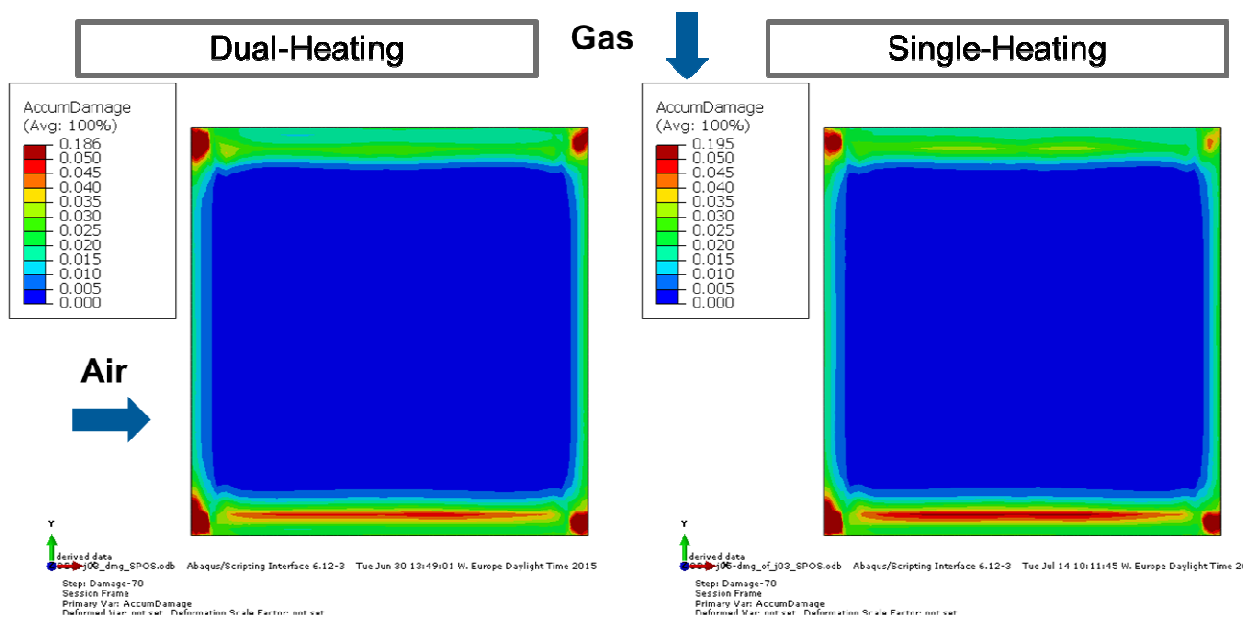


Abb. 26: Zellschädigung der mittleren Zelle an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche bei zwei verschiedenen Aufheizmethoden.

Um die Simulation zu validieren, waren Prüfstandergebnisse angedacht; vor allem Post-Mortem-Analysen um die prognostizierten Zell-Schädigungen zu untersuchen und zu validieren.

Zusammenfassend konnte AVL viel im Bereich Brennstoffzellen-Modellierung lernen. Vor allem im Bereich der thermischen Randbedingungen und Temperaturfeld-Erstellung, FEA-Modell-Aufbau und Randbedingungen und Implementierung sekundärer Einflüsse konnte ein großer Fortschritt gemacht werden. Für zukünftige Projekte kann der Prozess signifikant beschleunigt werden und (nach Validierung unserer Ergebnisse) eine Schadensanalyse von Brennstoffzellen durchgeführt werden.

4.4.3 Validierung des Simulationsmodells

Die Ergebnisse der Prüfstandmessungen sollen in diesem Abschnitt näher ermittelt werden. Zunächst muss angemerkt werden, dass die höchstmögliche Aufheizrate des Prüfstandes die der Simulation signifikant unterschreitet. Dies hat zwei Gründe: Zum einen wurde das simulierte Temperaturfeld ganz am Anfang des Projektes erstellt, als noch nicht bekannt war, dass die mittlere Flussrate auf 75 Liter/Minute beschränkt sein würde. Zudem riet der Stack-Hersteller zu einem maximalen Temperatur-

Gradienten im Stack von 100°C, um den Stack vor Schädigung zu schützen. Um dies zu erreichen wären viel höhere Flussraten nötig gewesen. Obwohl der Prüfstand grundsätzlich höhere Flussraten ermöglicht hätte, wurde die tatsächliche Flussrate durch Leckagen in der Stack-Dichtung begrenzt.

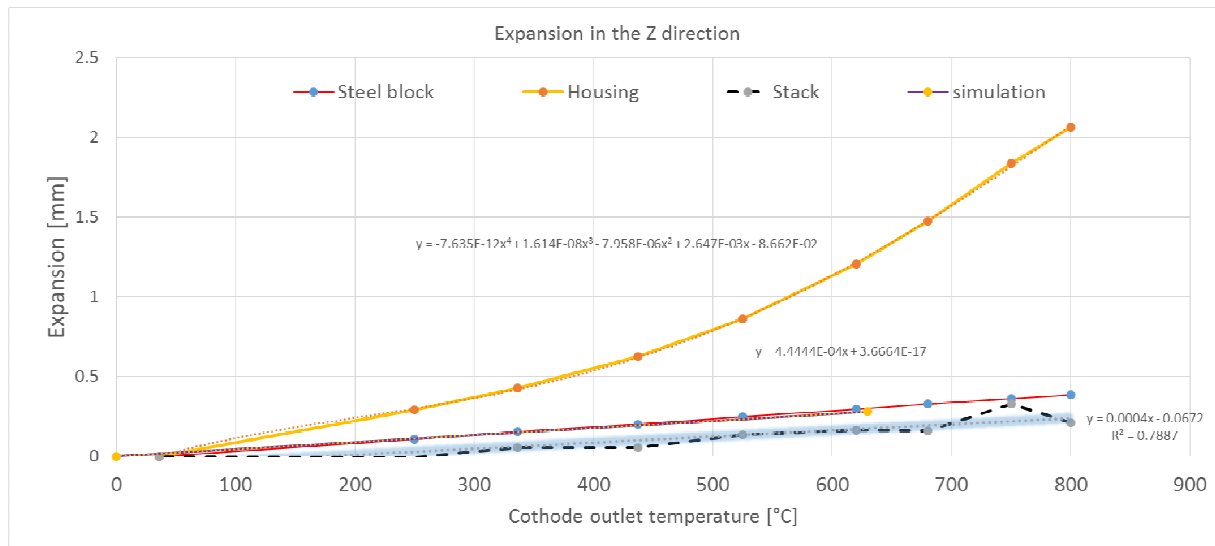


Abb. 27: Ausdehnung der Prüfstand-Aufbauten als Funktion der Temperatur.

Bei einer zweiten Messung wurde der Brennstoffzellen-Stack durch einen Stahl-Block mit bekannter Temperatur-Ausdehnung ersetzt. Der Block wurde mithilfe von Heizbändern künstlich erhitzt, um ein Temperaturprofil des Gehäuses vergleichbar des Aufbaus mit dem Stack zu erhalten. Es ist leicht erkennbar, dass die Nicht-Linearität der Näherungssensor-Messungen vom Gehäuse und nicht vom Stack herrührt. Die strichlierte, schwarze Linie in Abb. 27 markiert die Ausdehnung des Stacks, wobei die blaue Linie hier eine interpolierte Trendlinie darstellt. Die berechnete Ausdehnung des Stahlblocks ist in der Abbildung mit einer roten Linie dargestellt. Die violette Linie markiert die prognostizierte Ausdehnung des Stack-Herstellers.

Jedem Messpunkt ging eine Einstellzeit von ~1 Stunde voraus um die Stabilität des Näherungssensors zu gewährleisten. Im Hoch-Temperaturbereich wurde dann die Stabilität des Näherungssensors herangezogen um einen geeigneten Zeitpunkt für eine Messung zu ermitteln. Es wurde dann die Temperatur bei der stabilen Lage gemessen. Zwei kritische Anmerkungen müssen bei diesen Messungen noch berücksichtigt werden: Erstens impliziert der R^2 -Wert von 0.88 eine hohe Streuung in den Messungen. Außerdem ist die erwartete Ausdehnung kleiner als die simulierte Ausdehnung.

Während der Betriebsphase wurde die Ausdehnung als Funktion der Temperatur und des Stroms gemessen. Die Messwerte bei einer Einlasstemperatur von 790°C bzw. 700°C sind in Abb. 28 und Abb. 29 abgebildet. Bei diesen Messungen und Prognosen ist ersichtlich, dass die Ausdehnung im Vergleich zu den Simulations-Ergebnissen scheinbar überschätzt wird. In beiden Fällen ist ersichtlich, dass ab einer gewissen Stromstärke die Ausdehnung rapide ansteigt und danach wieder zu einem (fast linearem) Anstieg vergleichbar dem vor diesem hohen Anstieg zurückkehrt. Anscheinend steigt auch die Temperatur im Bereich dieses Merkmals als Funktion der Luft-Einlass-Temperatur.

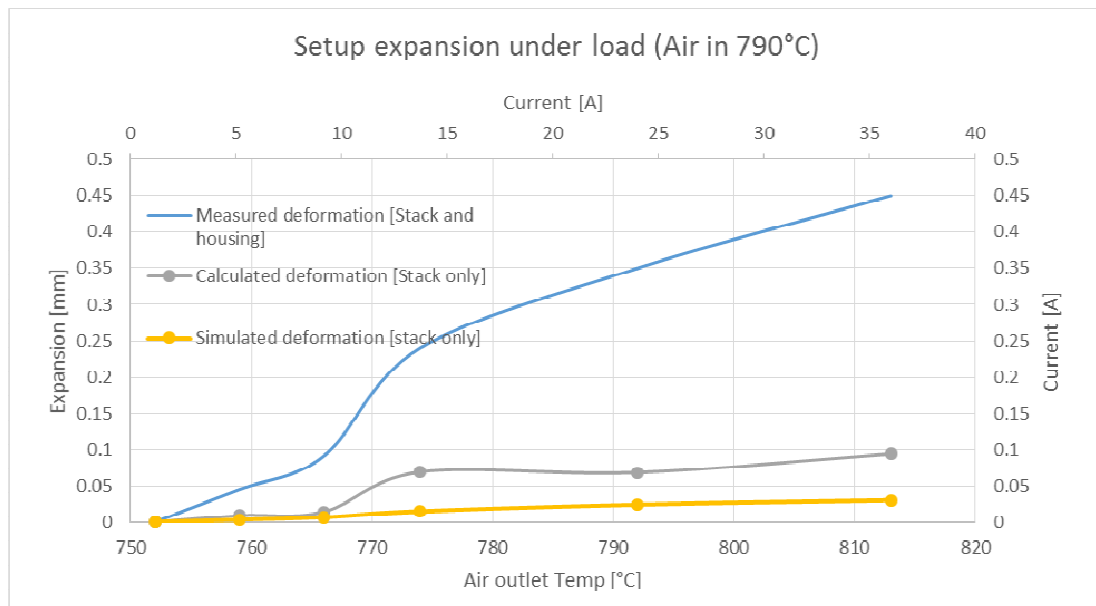


Abb. 28: Erwartete Stack-Ausdehnung als Funktion der Temperatur und Stromstärke bei einer Luft-Einlass-Temperatur von 790°C.

Die simulierten und gemessenen Ausdehnungen weichen hier signifikant voneinander ab. Die simulierten Ergebnisse sind um den Faktor 2-3 kleiner als die gemessenen bzw. prognostizierten Ausdehnungen. Zudem scheint auch die Ausdehnung des Gehäuses in der Betriebsphase sehr hoch zu sein. Der scharfe Anstieg der Ausdehnung bei Erreichen einer Schwell-Stromstärke würde auf einen starken Wärmefluss hindeuten, welcher sowohl den Stack als auch das Gehäuse betrifft. Es wäre interessant gewesen zu überprüfen ob dieser plötzliche Temperatur-Anstieg mit der Gas-Flussrate in Verbindung steht (und wenn ja, in welchem Ausmass). Außerdem wäre eine detaillierte Simulation der plötzlichen, hohen Ausdehnung in der Betriebsphase interessant gewesen.

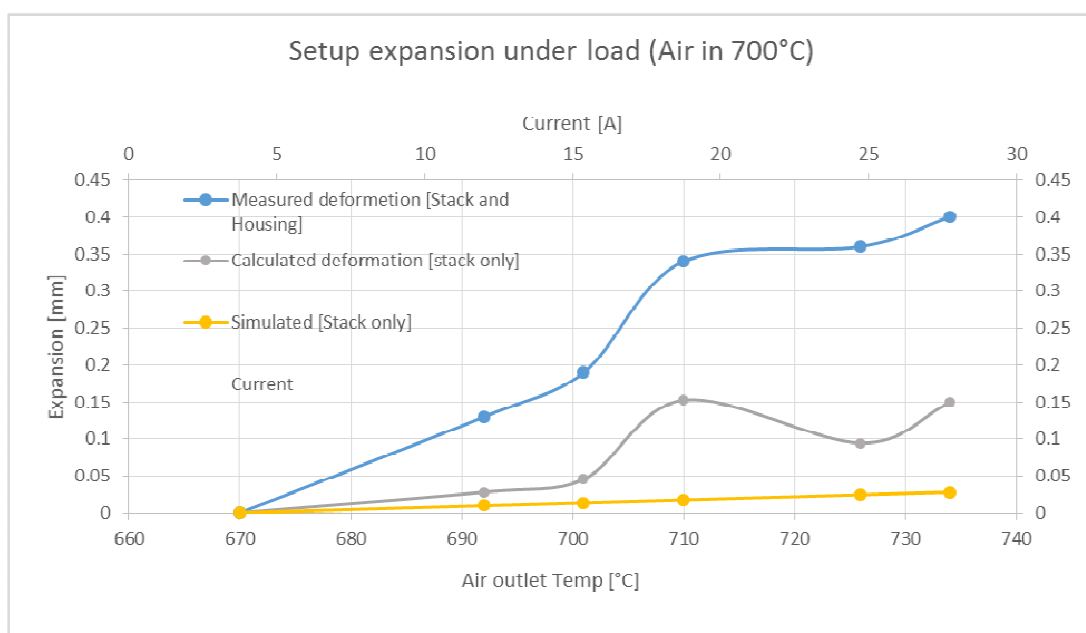


Abb. 29: Erwartete Stack-Ausdehnung als Funktion der Temperatur und Stromstärke bei einer Luft-Einlass-Temperatur von 700°C.

Obwohl die Messungen leider nicht so erfolgreich waren wie gehofft, konnten die Messungen den Simulationen etwas Rückhalt verleihen und AVL konnte viele Erfahrungen und Know-How im Bereich Prüfstand-Aufbauten für Brennstoffzellen sammeln. Dies bedeutet signifikanten Fortschritt und Verbesserung wenn wieder FEA-Simulations-Validierungen oder Ausdehnungs-Messungen vom Prüfstand gefordert werden.

5 Ausblick und Empfehlungen

Im Rahmen dieses Projektes wurde die ionische Leitfähigkeit von neuen Yb-dotierten Elektrolytmaterialien, welche kein Ce enthalten, charakterisiert. Die ionische Leitfähigkeit dieser neuen Materialien ist zwar etwas geringer als die Leitfähigkeit des „State-of-the-Art“ Materials, die Langzeitstabilität in reduzierenden Atmosphären konnte jedoch deutlich verbessert werden. Die neuen Materialien stellen somit eine interessante Alternative für den Einsatz in stationären SOFC-Systemen mit langer Lebensdauer dar. Eine weiterführende Entwicklung neuer Elektrolytmaterialien auf ZrO_2 – Basis, Yb-dotiert (mit deutlich verringertem Korngrenzenwiderstand), könnte somit für kommerzielle Pulverhersteller von Interesse sein.

Die Schädigungsmechanismen der Chrom- und Siliziumvergiftung, welche verstärkt an feuchter Luft auftreten, stellen besonders kritische Faktoren für die Langzeitstabilität von SOFC-Kathoden und damit von -Zellen und -Systemen dar. Weiterführende Untersuchungen dieser Schädigungsarten sind von großem Interesse für die Grundlagenforschung, wie auch für die angewandte Forschung.

Strontium-freie Kathodenmaterialien wie LNO und LNF64 sind interessante Alternativen zu den state-of-the-art SOFC-Kathoden (LSCF, LSC). Es besteht beim „Processing“ dieser neuen Materialien allerdings noch Entwicklungs- und Optimierungsbedarf, um den ASR der Elektroden auf ein konkurrenzfähiges Niveau zu senken und um die Haftung der Kathode auf dem Elektrolyten zu verbessern.

Das entwickelte Kathodenvergiftungsmodell bildet eine aussichtsreiche Basis und zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Modellvorhersage und Messwerten. Für die Weiterentwicklung und Optimierung des Modells sowie zur besseren Beschreibung der Degradation des Kathodenmaterials LNO sind weitere Messdaten notwendig. Empfehlenswert wäre die Einbindung der Kathodenschädigung in ein gesamtheitliches Validierungsprogramm für stationäre und mobile Anwendungen. Interessant wäre ebenso die Auswirkung der Kathodendegradation auf die Degradation des Gesamtsystems zu untersuchen, sowie weitere Vergiftungsquellen und schädliche Bedingungen wie beispielsweise Salzwasser, Wassergehalt, Vereisung und Auftauen zu behandeln. Es bietet sich besonders in Hinblick auf die Vorhersagen zur Langzeitstabilität realer SOFC – Anwendungen an, das Modell zusätzlich dahingehend weiterzuentwickeln, dass eine orts aufgelöste Vorhersage der Vergiftungserscheinungen in einer Zelle bzw. Stack möglich ist. Damit ließen sich ungleichmäßig verteilte Vergiftungserscheinungen und ihre direkten Auswirkungen wie ungleichmäßig verteilte Stromdichte und Folgeauswirkungen (lokale Temperaturunterschiede, thermomechanische Verformungen/Belastungen, Kriechverhalten, Alterung der Materialien) beschreiben. Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Vernetzung des Kathodenvergiftungsmodells mit AVLs THDA (Total Harmonic Distortion Analysis) Diagnose – Tool für Brennstoffzellen – Stacks, um Vergiftungsprozesse an der Kathode im laufenden Betrieb vorzeitig zu erkennen. Damit wäre es möglich (automatisiert) die Betriebsparameter/Betriebsstrategie dahingehend zu ändern, dass die Degradation vermindert bzw. die Lebensdauer erhöht wird.

6 Literaturverzeichnis

- [1] *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*, S.C. Singhal, K. Kendall (Eds.), Elsevier Advanced Technology, The Boulevard, Langford lane, Kidlington, Oxford OX5, UK, 2004.
- [2] L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
- [3] J. A. Lane, J. A. Kilner, Solid State Ionics 136-137 (2000) 997.
- [4] W. Preis, M. Holzinger, W. Sitte, Monatsh. Chem. 132 (2001) 499.
- [5] W. Preis, E. Bucher, W. Sitte, Solid State Ionics 175 (2004) 393.
- [6] M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, G. Vicario, P. Fornasiero, M. Graziani, Solid State Ionics 177 (2006) 2957.
- [7] J. Januschewsky, M. Stöger-Pollach, F. Kubel, G. Friedbacher, J. Fleig, Z. Phys. Chem. 226 (2012) 889.
- [8] S. B. Adler, J. A. Lane, B. C. H. Steele, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3554.
- [9] EN 843-2: "Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio", 2006.
- [10] R.M. Jones, Mechanics of Composite Materials – 2. edition, Taylor & Francis, Philadelphia, 1999.
- [11] W. Preis, J. Waldhäusl, A. Egger, W. Sitte, E. de Carvalho, J. T. S. Irvine, Solid State Ionics 192 (2011) 148.
- [12] T. Otake, H. Yugami, H. Naito, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki, Solid State Ionics 135 (2000) 663.
- [13] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 17.
- [14] F. Tietz, W. Fischer, T. Hauber, G. Mariotto, Solid State Ionics 100 (1997) 289.
- [15] B. Butz, R. Schneider, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, Acta mater. 57 (2009) 5480.
- [16] B. Butz, P. Kruse, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Solid State Ionics 177 (2006) 3275.
- [17] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Y. Xiong, T. Otake, H. Yugami, T. Kawada, J. Mizusaki, J. Phase Equilib. 22 (2001) 331.
- [18] Lukich, S.: Vibrational and Mechanical properties of 10mol% Sc_2O_3 -1mol% CeO_2 - ZrO_2 Electrolyte Ceramics for Solid Oxide Fuel Cells, Thesis, University of Central Florida, 2009.
- [19] Radovic, M. Lara-Cruzio, E., Trejo, R.M., Wang, H., Porter, W.D., Thermophysical Properties of YSZ and Ni-YSZ as a function of Temperature and Porosity, CESP 27 (2007) 79-85.
- [20] Rao, C. N. R., Mahesh, R.: Giant magnetoresistance in manganese oxides, Current Opinion in Solid State & Materials Science 2 (1997) 32-39.

7 Anhang

Die Ergebnisse dieses Projektes haben zu folgenden Publikationen bzw. Präsentationen geführt:

Publikationen:

- N. Schrödl, E. Bucher, A. Egger, P. Kreiml, C. Teichert, T. Höschen, W. Sitte, Solid State Ionics 276 (2015) 62-71.
- M. Perz, E. Bucher, W. Sitte, T. Griesser, Solid State Ionics 273 (2015) 30-34.
- M. Perz, E. Bucher, C. Gspan, J. Waldhäusl, F. Hofer, and W. Sitte, Long-term degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ IT-SOFC cathodes due to silicon poisoning, Solid State Ionics (2015) submitted.
- N. Schrödl, E. Bucher, C. Gspan, A. Egger, C. Ganzer, C. Teichert, F. Hofer, and W. Sitte, Phase decomposition in the chromium and silicon poisoned IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, Solid State Ionics (2015) submitted.

Präsentationen:

- E. Bucher, N. Schrödl, C. Gspan, A. Egger, C. Ganzer, C. Teichert, F. Hofer, W. Sitte, "Phase Decomposition and Secondary Phase Formation in the Chromium and Silicon Poisoned IT-SOFC Cathode Materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ", Eingeladener Vortrag, 20th International Conference on Solid State Ionics, Keystone / USA, 16.06.2015
- M. Perz, E. Bucher, C. Gspan, J. Waldhäusl, F. Hofer, W. Sitte, "Long-term Degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ IT-SOFC Cathodes due to Silicon Poisoning", Poster, 20th International Conference on Solid State Ionics, Keystone / USA, 16.06.2015
- M. Perz, E. Bucher, W. Sitte, „A new water-based sol-gel synthesis route for nanolayers of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ “, Poster, 4. GÖCH-Symposium 2014 "Physikalische Chemie in Österreich", Montanuniversität Leoben, 28.-29.04.2014
- J. Waldhäusl, W. Preis, W. Sitte, „Long-term stability of the ionic conductivity of the solid electrolyte ZrO_2 co-doped with 10% Sc_2O_3 and 1% CeO_2 “, Poster, 4. GÖCH-Symposium 2014 "Physikalische Chemie in Österreich", Montanuniversität Leoben, 28.-29.04.2014
- M. Perz, E. Bucher, W. Sitte, „New water-based sol-gel synthesis routes for $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ -nanolayers“, Poster, EMRS Spring Meeting 2014, Lille / Frankreich, 28.05.2014
- N. Schrödl, E. Bucher, A. Egger, P. Kreiml, C. Teichert, W. Sitte, „Long-term stability of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ against chromium poisoning“, Vortrag, EMRS Spring Meeting 2014, Lille / Frankreich, 29.05.2014
- W. Preis, „Modelling of impedance spectra of porous SOFC cathodes: effect of grain boundaries“, Poster, EMRS Spring Meeting 2014, Lille / Frankreich, 26.05.2014

- E. Bucher, J. Waldhäusl, M. Perz, W. Sitte, C. Gspan, F. Hofer, „Silicon poisoning of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ IT-SOFC cathodes”, Poster, 11th European SOFC and SOE Forum 2014, Luzern / Schweiz, 01.-04.07.2014
- E. Bucher, N. Schrödl, A. Egger, P. Kreiml, C. Teichert, W. Sitte, „In-situ und post-test Untersuchungen zur Chromvergiftung von Festelektrolytbrennstoffzellenkathoden“, Vortrag, 60. Metallkunde-Kolloquium, Lech / Arlberg, 23.04.2014
- M. Kratzer, L. Kormos, P. Kreiml, E. Bucher, W. Sitte, C. Teichert, „Atomic force microscopy based electrical and morphological investigations of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ electrode surfaces”, Vortrag, 14. Internationale Metallographie-Konferenz, Montanuniversität Leoben, 17.09.2014
- N. Schrödl, E. Bucher, A. Egger, W. Sitte, „Long-term stability of IT-SOFC cathode materials $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ against chromium and silicon poisoning”, Poster, CISM Summer School: Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Technology, Udine / Italien, 14.07.2014
- W. Preis, „Thermodynamic modelling of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ”, Vortrag, Department Workshop des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung (Abteilung Maier), Göttingen / Deutschland, 13.05.2014
- E. Bucher, N. Schrödl, A. Egger, P. Kreiml, C. Teichert, W. Sitte, C. Gspan, F. Hofer, „Investigations on chromium poisoning of SOFC cathodes by in-situ and post-test techniques”, Vortrag, Department Workshop des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung (Abteilung Maier), Göttingen / Deutschland, 13.05.2014

8 Kontaktdaten

Ao.Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Preis (01.03.2012 – 28.02.2015)

Univ.-Prof. Dr. Werner Sitte (01.03.2015 – 31.08.2015)

Montanuniversität Leoben - Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Franz-Josef-Straße 18

A-8700 Leoben

wolfgang.preis@unileoben.ac.at, werner.sitte@unileoben.ac.at

<http://physchem.unileoben.ac.at/>

Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen:

AVL List GmbH

TU-Graz – Institut für Wärmetechnik

Fraunhofer IKTS, Dresden/Hermsdorf

IMPRESSUM

Verfasser

Montanuniversität Leoben - Lehrstuhl für
Physikalische Chemie
Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben
E-Mail: wolfgang.preis@unileoben.ac.at,
werner.sitte@unileoben.ac.at
Web: physchem.unileoben.ac.at

Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen

AVL List GmbH
TU-Graz – Institut für Wärmetechnik
Fraunhofer IKTS, Dresden/Hermsdorf

AutorInnen

Wolfgang Preis, Edith Bucher, Werner Sitte,
Andreas Egger, Martin Perz, Nina Schrödl,
Jörg Waldhäusl, Tanja Lube, Mihails
Kusnezoff, Vincent Lawlor, Matthias Werl

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