

# Schlussbericht gemäß Nr. 8.2 NKBF 98 zum Forschungsvorhaben

## Hochtemperatur-Wasserelektrolyse: Identifizierung, Interpretation und Reduzierung der Zellegradation (HORIZONT)

**FKZ: 03ET2014B**

**Zuwendungsempfänger: Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1)**

M. Al Daroukh, F. Tietz  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren  
52425 Jülich

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

# I. Kurze Darstellung

## 1. Aufgabenstellung

Das IEK-1 hatte im Rahmen des Vorhabens mehrere Aufgaben:

- Herstellung der Referenzzellen für die Elektrolysetests
- Herstellung von Modellzellen für spezielle Degradationstests
- Weiterentwicklung der Referenzzellen zu elektrolyse-optimierten Zellen
- Bereitstellung von Zellen für Stacktests
- Mikrostrukturelle Analysen und Erfassung der werkstofflichen Gefügeveränderungen
- Identifikation der Alterungsprozesse während der Hochtemperatur-Elektrolyse und Verständnis dieser Prozesse zur effektiven Verbesserung der Langzeitstabilität

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurden

Das Projekt HORIZONT wurde im Rahmen des 6. Energieforschungsprogramms der Bundesregierung gefördert. Ein Baustein des Forschungsprogramms für die Weiterentwicklung von Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien ist das „Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff und Brennstoffzellen“, das von den Bundesministerien für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS), Wirtschaft und Technologie (BMWi), Bildung und Forschung (BMBF) sowie Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) gemeinsam formuliert wurde.

Die Fördermaßnahmen des BMWi im Bereich der nicht-nuklearen Energieforschung wurden unter dem Namen "Technologieprogramm Klimaschutz und Energieeffizienz" neu gebündelt. Die Hochtemperatur-Elektrolyse ist hierbei unter dem Förderschwerpunkt „Brennstoffzellen und Wasserstoff“ einzuordnen und kann mit ihrem sehr hohen Wirkungsgrad bei der Wasserstoffproduktion einen wesentlichen Beitrag zur Energieeffizienz und CO<sub>2</sub>-Reduktion leisten, insbesondere bei Verwendung wetterabhängiger Energieträger und/oder der Nutzung von verfügbarer, ungenutzter Abwärme.

## 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt beinhaltete neben einem organisatorischen vier weitere technische Arbeitspakete zur Herstellung, elektrochemischen Messung, mikrostrukturellen Charakterisierung und Modellierung von Elektrolysezellen und -stacks. Das IEK-1 lieferte die Zellen an die Projektpartner und bekam sie nach erfolgten Tests zur Nachuntersuchung zurück, um Änderungen in den einzelnen Zellkomponenten zu identifizieren. Verzögerungen in diesem arbeitsteiligen Ablauf ergaben sich nicht. Allerdings konnten aufgrund der langen Testdauern und begrenzten Messkapazität nur eine geringere Zahl von Zellvarianten und Elektrolyse-Betriebsparameter untersucht werden als im Laufe des Projektes definiert wurden.

## 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE) von Wasser basierend auf der Hochtemperatur-Brennstoffzellentechnologie wurde erstmals in den 1980er Jahren demonstriert („Hot Elly“

von Dornier).<sup>1</sup> Die HTE erlaubt erheblich niedrigere Zellspannungen und damit wesentlich höhere Wirkungsgrade der Energieumwandlung verglichen mit der alkalischen Elektrolyse oder der Elektrolyse mit PEM-Brennstoffzellen. Allerdings besaßen die damals existierenden SOFCs wesentlich schlechtere elektrochemische Leistungen und der Leidensdruck aufgrund der niedrigen Ölpreise war vor 30-40 Jahren gering, so dass die Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern uneinholbar günstig war. Erst 2003/2004 begannen wieder mehrere Forschungsprojekte zur HTE aufgrund der Fortschritte in der Entwicklung der planaren SOFC-Technologie und durch die inzwischen wieder gestiegenen Ölpreise und der langfristigen Verknappung von fossilen Energieträgern. Mit der steigenden Nutzung von wetterabhängigen Energien geriet auch der reversible SOFC/SOEC-Betrieb zur Energiespeicherung zunehmend ins Blickfeld (SOEC: Solid Oxide Electrolyser Cell).

Für das Vorhaben konnte auf die eigenen SOFC-Varianten des Forschungszentrums Jülich zurückgegriffen werden. Zu Beginn des Projekts lagen jedoch keine gesicherten Kenntnisse über die Langzeitstabilität der Jülicher SOFCs vor, wenn sie im Elektrolysemodus betrieben wurden. Lediglich ein erster, während der Antragsphase begonnener Zelltest in Zusammenarbeit mit EIFER, gab erste Anhaltspunkte zur Eignung als SOEC. Da der Versuch 9000 h andauerte, erschien es sinnvoll die Ergebnisse in das Projekt zu integrieren und als Ausgangspunkt für die geplanten weiteren Langzeitmessungen zu nutzen.

Zu Beginn des Projektes betrug die Degradationsrate von Elektrolysezellen etwas 3-6 %/1000 h, was für einen kommerziellen Langzeitbetrieb eines Elektrolyseurs wesentlich zu hoch ist. Zudem wurden Zelltests nur zwischen 1000 und 2000 h durchgeführt, was einerseits für Aussagen zu einem zuverlässigen Langzeitbetrieb und andererseits auch für Auswertungen von Werkstoffuntersuchungen zu kurz ist. Die Ursachen der Degradation wurden in der Wissenschaft kontrovers diskutiert und es gab keinen einheitlich akzeptierten Wissensstand. Grund dafür waren unterschiedliche Degradationsphänomene abhängig von Zelltyp, -hersteller und Testbedingungen.

---

<sup>1</sup> a) W. Dönitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, R. Streicher, Int. J. Hydrogen Energy, 1980, 5, 55.; b) W. Dönitz et al., Int. J. Hydrogen Energy, 1988, 13, 283.; c) W. Dönitz and E. Erdle, Int. J. Hydrogen Energy, 1985, 10, 291.; d) E. Erdle, W. Dönitz, R. Schamm, A. Koch, Int. J. Hydrogen Energy, 1992, 17, 817.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses

Das Ziel des Vorhabens war die Identifikation der Prozesse, die die Alterung der Leistung einer oxidkeramischen Zelle während der Hochtemperatur-Elektrolyse verursachen sowie das Verständnis dieser Prozesse zur effektiven Verbesserung der Langzeitstabilität. Daraus sollte eine neue Zellengeneration, die für den Elektrolysebetrieb optimiert ist, entwickelt werden und in Stacks demonstriert werden. Hierbei sollte diese Zellengeneration eine niedrige Alterungsrate von  $< 1\%/1000$  h aufweisen. Aus den definierten Anforderungen wurden folgende detaillierten Ziele abgeleitet:

1. Identifizierung und Verstehen der Phänomene, die für die Zelldegradation unter HTE-Bedingungen verantwortlich sind.
2. Ausarbeitung optimierter SOECs.
3. Optimierte Zelle  $> 3000$  h, Leistungsdegradation  $< 0.3$  % pro 1000 h, Leistungsdegradation des Stacks  $< 0.5$  % pro 1000 h
4. Weniger als 10 % Leistungs-Degradation durch  $\geq 100$  elektrische und  $\geq 10$  thermische (Aus-Einschalt) -Zyklen auf Zellen
5. Proof of Concept Referenz-Leistungsstack mit ca.  $3 \text{ kW}_{\text{el}}$  (Stacktest im Elektrolysemodus)

Die Arbeiten des IEK-1 fokussierten sich auf die ersten 3 Ziele, mit starkem Schwergewicht auf der Identifizierung der Degradationsphänomene. Daher werden im Folgenden zunächst die Ergebnisse der Nachuntersuchungen betriebener Zellen zusammengefasst und anschließend die Bemühungen zur Herstellung elektrolyse-optimierter Zellen.

#### 1a) Mikrostrukturelle Analysen

Für das Projekt wurden 11 einzelnen Zellen nach unterschiedlichen Betriebsdauer und -bedingungen sowie eine Referenzzelle (Zelle 0, s. unten) mikrostrukturell untersucht. Außer Zelle 16 (s. Tabelle 1) wurden die Zellen mit einer LSCF ( $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ) Sauerstoffelektrode hergestellt, Zelle 16 enthält eine LSC ( $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ) Sauerstoffelektrode. Die Zellen 11, 12, 13, 14, 15 und 18 enthalten eine Diffusionsbarriereschicht aus  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (CGO), die über Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellt wurden, die anderen Zellen haben siebgedruckte CGO-Schichten.

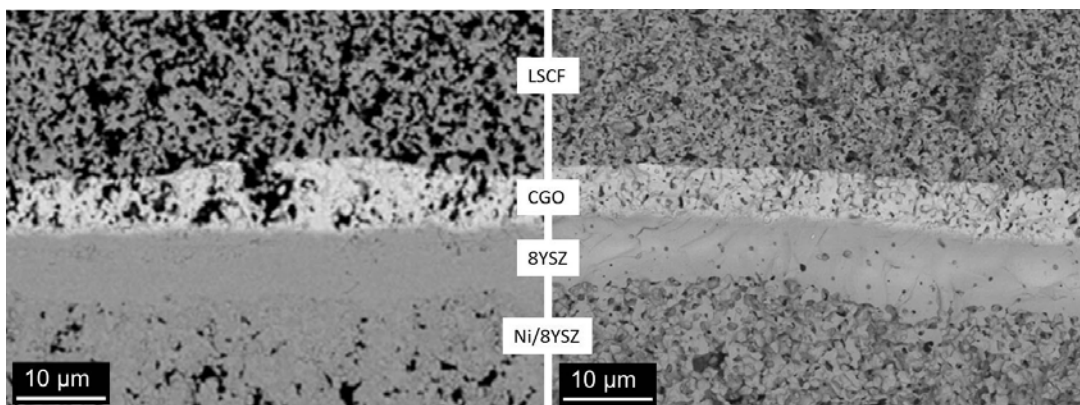
#### Zelle 0 (Ausgangszustand)

Zelle 0 wurde im Ausgangszustand (gesintert, nicht betrieben) detailliert untersucht, um Vergleichsdaten zur Interpretation der mikrostrukturellen Änderungen der elektrolysebetriebenen Zellen zu erhalten und eine Einordnung der beobachteten Phänomene zu ermöglichen.

Die Ausgangszelle besteht aus denselben Komponenten und wurde mit den gleichen Herstellungsverfahren wie Zelle 8 hergestellt, damit entspricht ihre Struktur dem Ausgangszustand der Zelle 8.

**Tabelle 1: Untersuchte SOEC während der Projektlaufzeit**

Zellnr.	Stromdichte / $A\ cm^{-2}$	Dauer SOEC-Betrieb	Temp. / °C	absolute Feuchtigkeit	Dampfkonversion	$U_{0,cell}$ / mV	Degradation / mV/kh
8	-1	9000 h	775°	80 %	36 %	1060	<b>40</b> (26 < 5600h) (minimum: 19)
9	-1	1774 h	771°	80 %	40.5 %	1070	<b>52</b>
10	-0.75	6100 h	778°	80 %	40.5 %	1017	<b>10</b> (300 -6100 h)
11	-1	1460 h	771°	80 %	40.5 %	1050 (extrapol.)	<b>27</b> (linear)
12	-0.75	1126 h	<b>810°</b>	80 %	40.5 %	958	<b>13</b>
13	-0.75	120 h	759°	80 %	40.5 %	990 mV	<b>&gt;200</b>
14	-0.75	1600 h	<b>712-715°</b>	80 %	40.5 %	1076	<b>56</b>
15	-0.75/-1.4	1300 h	<b>767/ 790°</b>	80 %	41 %		<b>90</b>
16	-0.75	2200	<b>766°</b>	80 %	41 %		<b>24</b>
17	-0.75	4500	<b>723°</b>	80 %	41 %		<b>100/ 1200 h</b> <b>7</b>
18	-1.2	4000	770°	80 %	41 %		<b>40</b>

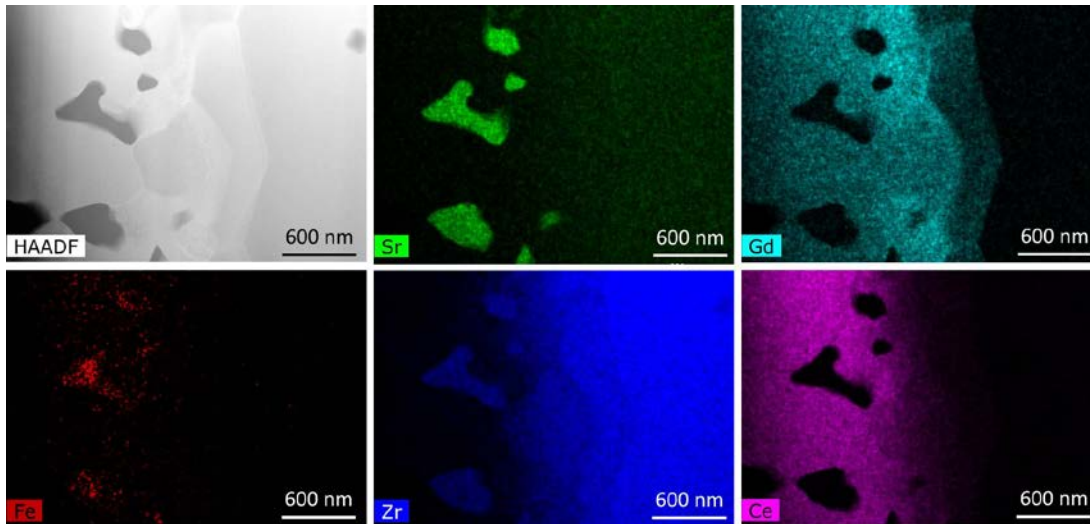


**Abb. 1: REM-Aufnahme der Mikrostruktur der Zelle 0 (links: Querschliff, rechts: Bruchfläche)**

Abb. 1 zeigt eine Übersicht der Zellkomponenten der Zelle 0. Die Bruchfläche der Elektrolytschicht ist intragranular, damit sind die einzelnen 8YSZ-Körner nicht so deutlich sichtbar (Abb. 1 rechts). Obwohl keine Poren an den Korngrenzen des Elektrolyten oder

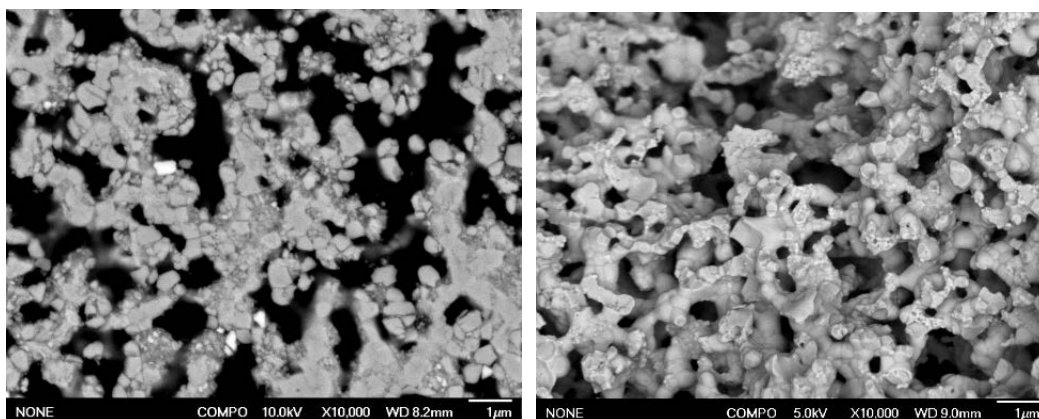
an der Grenze Elektrolyt/Diffusionsbarriere vorhanden sind, zeigt die CGO-Schicht Risse, die von Herstellung stammen und als Trocknungsrisse nach dem Siebrückprozess auftreten können.

Außerdem, bereits im Ausgangszustand zeigt sich zwischen 8YSZ- und CGO-Schicht deutlich sichtbar eine Diffusionszone, die neben der Interdiffusion von Zr in die CGO-Schicht auch die Bildung von  $\text{SrZrO}_3$  aufweist (s. Abb. 1 und 2). Die Tiefe der Zr-Diffusion in CGO als auch die Menge der  $\text{SrZrO}_3$ -Partikel sind vergleichbar mit denen, die in der Zelle 8 beobachtet wurden (s. unten). Der Ursprung dieser mikrostrukturellen Merkmale scheint damit in Zusammenhang mit dem Ausgangszustand der Zellen und nicht mit dem Elektrolysebetrieb zu stehen.



**Abb. 2: STEM HAADF-Aufnahme der Mikrostruktur im Übergangsbereich zwischen Diffusionsbarriere und Sauerstoffelektrode der Zelle 0 mit den entsprechenden Elementverteilungskarten.**

Die Untersuchungen der Sauerstoffelektrode der Zelle 0 weisen auf einen homogenen, einphasigen Perowskit hin. Die Körner der Sauerstoffelektrode scheinen einen schwachen Kontakt untereinander zu haben, was anhand der dunkleren Bereiche, die als Bruch- oder überpolierte Stellen im Querschnitt der Zelle (Abb. 3, links) erkennbar wird. Allerdings wurden keine Variationen in der Perowskitzusammensetzung in der Ausgangszelle festgestellt.



**Abb. 3: Sauerstoffelektrode der Zelle 0: Qerschliff (links) und Bruchfläche (rechts)**

Eine detaillierte Einsicht in die Struktur der Sauerstoffelektrode in Ausgangszustand wurde mithilfe der STEM/EDX-Analyse gewonnen. Abb. 4 zeigt die HAADF STEM-Aufnahme (und entsprechende Elementverteilungskarten) des Gefüges in der LSCF-Elektrode. Die hellen Partikel, die an den Korngrenzen der dunkleren, großenn LSCF-Körner sitzen, zeigen einen erhöhten Anteil von Co und La und gleichzeitig eine Sr- und Fe-Verarmung. Es wurden jedoch in Zelle 0 keine, nur Co-haltige Partikel nachgewiesen, die der Anwesenheit von Kobaltoxid entsprechen würden.

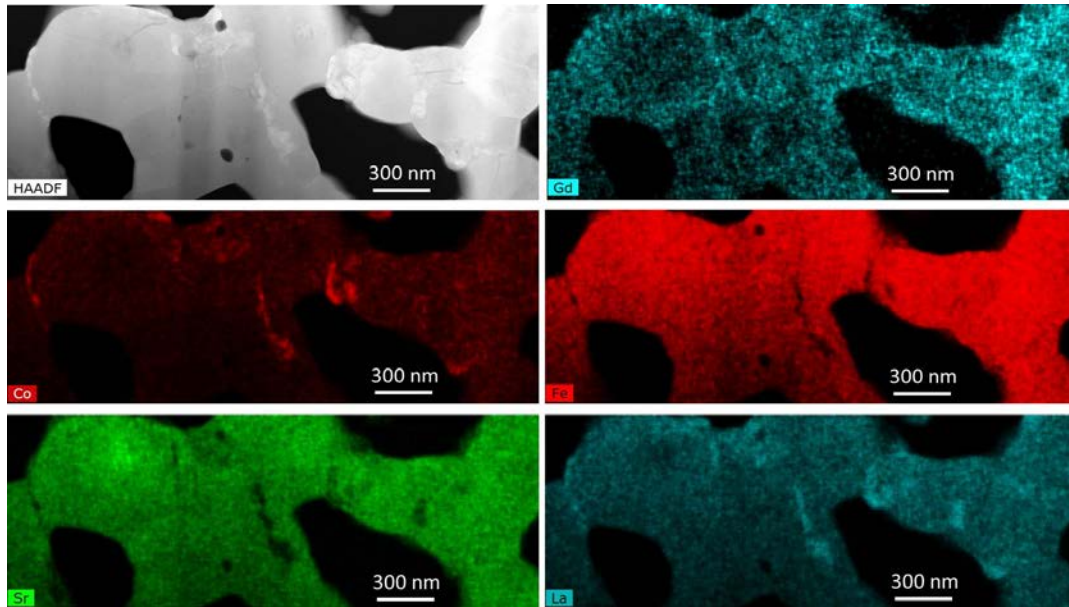


Abb. 4: STEM HAADF Aufnahme der LSCF-Sauerstoffelektrodenmikrostruktur in Zelle 0 mit den entsprechenden Elementverteilungskarten.

Zelle 8:

Die Zelle wurde bis 9300 Stunden bei 775 °C und  $-1 \text{ A/cm}^2$  im Elektrolysenmodus betrieben, das Experiment wurde anhand von Teststandproblemen beendet.

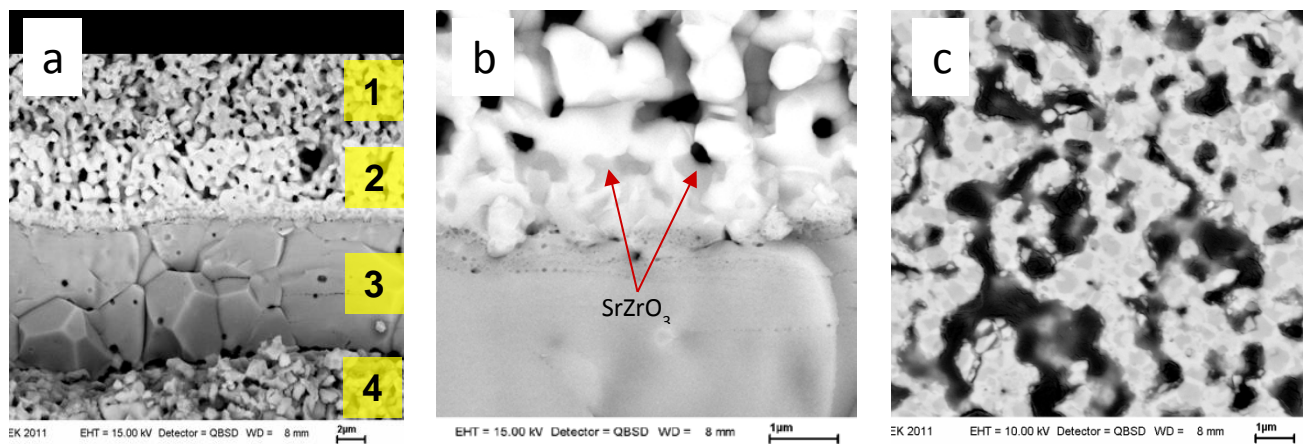


Abb. 5: Zelle 8: a) Bruchbild der Zellschichten, 1: Sauerstoffelektrode, 2: Diffusionsbarriere, 3: Elektrolyt, 4: Wasserstoffelektrode; b) Bruchbild der Grenzschicht Elektrolyt/Diffusionsbarriere, c) Querschliff der Sauerstoffelektrode.



Auffallend an dieser Zelle ist der intergranulare Verlauf der Bruchflächen im Elektrolyten entlang der Korngrenzen sowie die Bildung von Porenstrukturen an den Korngrenzen über die gesamte Dicke der Elektrolyten, was den elektrischen Widerstand erhöht, die mechanische Festigkeit erniedrigt und somit einen Beitrag zur Degradation der SOEC darstellen dürfte. Diese Poren tragen zur Erhöhung des elektrischen Widerstands bei und somit zur Erhöhung der Degradation in der Zelle. Ebenso sind im Elektrolyten über die gesamte Dicke schichtenförmige Porenstrukturen zu erkennen, insbesondere an der Grenzfläche zur CGO-Schicht (Abb. 5b). Dieser Befund ist die Konsequenz mehrerer "Unfälle" während des Betriebs, bei denen die Dampfversorgung unterbrochen war. An der Grenzschicht Elektrolyt/Diffusionsbarriere zeigt sich deutlich sichtbar eine Diffusionszone, die neben der Interdiffusion von Zr in die CGO-Schicht auch die Bildung von  $\text{SrZrO}_3$  aufweist (Abb. 5b).

Die LSCF-Sauerstoffelektrode zersetzte sich leicht, was an den unterschiedlichen Graustufen des Gefüges in Abb. 5c deutlich wird und was anhand von Röntgenuntersuchungen bestätigt wurde. Die Inhomogenitäten des Materials führen ebenfalls zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und tragen somit zur Degradation bei.

Auch die Wasserstoffelektrode und das Elektrodensubstrat weisen leichte Veränderungen auf, die insbesondere die Nickelpartikel betreffen. Während an der gasströmenden, elektrochemisch inaktiven Seite des Substrats die Ni-Partikel rund und glatt erscheinen, sind sie innerhalb der Wasserstoffelektrode stark aufgeraut und mit einer Nano-Porosität behaftet. Insgesamt scheint die Wasserstoffelektrode jedoch keinen großen Einfluß auf das Degradationsverhalten der Zelle zu haben, jedoch erschien die Grenzfläche Elektrolyt/Wasserstoffelektrode nicht mehr so stoffbündig wie nach der Herstellung der Zellen.

Um die zugrundeliegenden Prozesse der Degradation in Zelle 8 nach 9300 Stunden Betrieb im Elektrolysemodus besser zu verstehen, wurden detaillierte TEM-Untersuchungen des Elektrolyten, des Übergangsbereiches zwischen Elektrolyt und Diffusionsbarriere und der Sauerstoffelektrode durchgeführt. Hierfür wurden mit Hilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (Focused Ion Beam; FIB) dünne TEM-Lamellen hergestellt.

Abb. 6. zeigt eine Rückstreu-Transmissionselektronenmikroskopische (STEM) Übersichtsaufnahme der FIB-Lamellen FL1 und FL2 in Sekundär-Elektronen (SE)-Kontrast, die aus dem Übergangsbereich zwischen Elektrolyte und Diffusionsbarriere hergestellt wurden. Der Bereich der horizontalen Poren ist an der Grenze zwischen grobkörnigem 8YSZ-Elektrolyt und feinkörniger CGO-Diffusionsbarriere zu erkennen. Auch die Poren, die an den Korngrenzen innerhalb des Elektrolyten entstehen, sind in der Lamelle FL1 sichtbar (mit deutlich erkennbarer Mehrheit dieser Defekte an den Korngrenzen mit horizontalen Ausrichtung zur 8YSZ/CGO Grenze – und damit senkrecht zur Richtung des Ionenflusses in Betrieb). Die bunten Vierecke (grün, gelb, blau und orange) deuten Bereiche der Lamellen an, deren detaillierte Mikrostrukturanalyse im weiteren beschrieben ist (Abb. 7 bis 12).

Abb. 7 zeigt eine TEM-Heldfeldkontrastaufnahme (TEM HF) des grünen Vierecks in Abb. 6. Die mit verschiedenen Farben nummerierten Punkte, die auf der TEM HF Aufnahme oben angedeutet sind, zeigen die Bereiche der Lamelle in denen EDX-Spektren gemessen wurden. Ergebnisse der quantitativen Analysen dieser Spektren sind auf dem Diagramm (Abb. 7, unten) zusammengestellt. Die Ordinate gibt die fortlaufenden Nummern der gemessenen Spektren und die Abszisse die Werte der ermittelten Gehalte der Elemente (in Atom-%) an. Rote Punkte kennzeichnen die Körner des 8YSZ-Elektrolyten, gelbe und orange Körner die CGO-Diffusionsbarriere und blaue Punkte eine Fremdphase, deren Struktur mittels Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction Pattern, SAEDP; Abb. 8) als  $\text{SrZrO}_3$  bestimmt wurde. Der Bereich der Struktur mit horizontalen Poren ist in Abb. 7 mithilfe einer rosa gefärbten Form angedeutet. Diese Defekte befinden sich genau



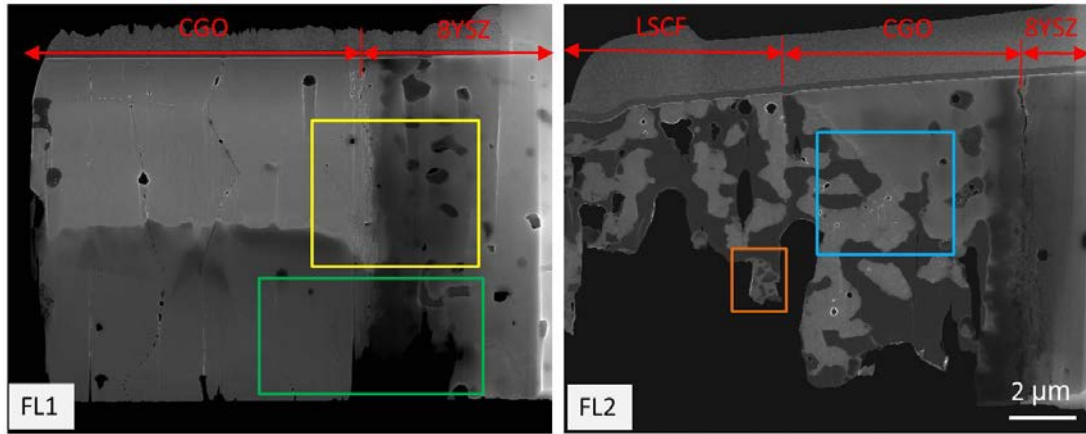


Abb. 6: STEM SE Aufnahmen der FIB Lamellen (FL1) und (FL2), die innerhalb des Überganges Elektrolyt/Diffusionsbarriere der SOEC-nach 9000 h Betrieb ausgeschnitten wurden. Die bunten Vierecke deuten Bereiche der Lamellen an, die detaillierter analysiert wurden und in Abbildungen 5 bis 10 dargestellt sind.

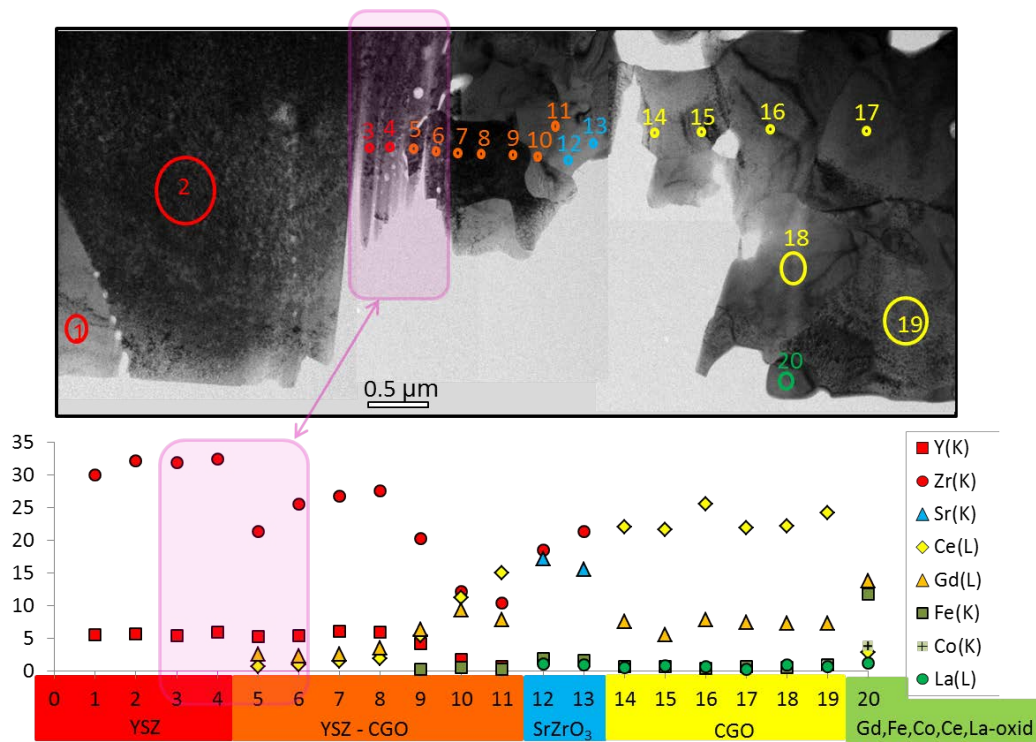


Abb. 7: Oben: TEM HF Aufnahme der Mikrostruktur im Übergangsbereich zwischen Elektrolyt und Diffusionsbarriere der Zelle 8 mit angedeuteten Bereichen der durchgeführten EDX und SAEDP Analyse. Unten: Diagramm mit den Werten der chemischen Zusammensetzung (Atom-%), die in den oben angedeuteten Punkten mittels EDX gemessen wurden.

an der Grenze des grobkörnigen Elektrolyten und der feinkörnigen Diffusionsbarriere. Aus dem Diagramm in Abb. 7 ist zu erkennen, dass die Zusammensetzung des Elektrolyten im porösen Bereich zunächst unverändert im Vergleich zum Elektrolytinneren bleibt (vgl. Punkte 1 und 2 mit 3 und 4). Innerhalb des rosa markierten Bereichs ändert sich jedoch die Zr-Konzentration erheblich um ca. 10 at.-%. Diese Abreicherung deutet eindeutig auf einen Materialtransport Richtung CGO-Schicht hin. Im Bereich der feinkörnigen Struktur der Diffusionsbarriere ist die ursprüngliche CGO-Zusammensetzung durch Anreicherung mit Y und Zr deutlich verändert. Diese Änderung ist besonders ausgeprägt innerhalb der Körner,

die sich zwischen Elektrolyt und der Fremdphase  $\text{SrZrO}_3$  befinden (Punkte 5 bis 10), deren Zusammensetzung zuerst sehr erhöhte Y- und Zr- Gehalte mit geringen Anteilen von Ce und Gd aufweisen (Punkte 5 bis 8) um sich im weiteren Verlauf nahe des  $\text{SrZrO}_3$ -Korns der ursprünglichen CGO-Zusammensetzung zu nähern (Punkt 10). Die Triebkraft für die Zr-Migration aus Elektrolyt Richtung Sauerstoff-Elektrode ist einerseits die Entstehung von  $\text{SrZrO}_3$  innerhalb der Poren der Diffusionsbarriere, aber andererseits auch der Materialtransport aufgrund des chemischen  $\text{O}_2$ -Potenzialgradienten an der 8YSZ/CGO-Grenzfläche, der für einen weiteren Nachschub von Zr-Ionen während des Elektrolysebetriebs sorgen kann.



**Abb. 8: SAED Aufnahme der (012) Zone von kubischem  $\text{SrZrO}_3$ , aufgenommen innerhalb des mit Punkten 12 und 13 in Abb. 7 angedeuteten Korns.**

Eine detaillierte STEM/EDX Analyse des in Abb. 6 mit gelbem Viereck angedeuteten Bereiches der Lamelle 1 bringt weitere Befunde über die Struktur in der Übergangzone Elektrolyt/Diffusionsbarriere der Zelle 8. Abb. 9 stellt die Großwinkel-annulare Dunkelfeld (HAADF) STEM-Aufnahme des erwähnten Bereiches mit den entsprechenden Elementverteilungen von Ce, Gd, Zr, Y, Fe, Co und Sr zusammen.

Die meisten dunkelgrauen Körner, die in der HAADF-Aufnahme zu sehen sind, entsprechen den Bereichen von unerwünschter  $\text{SrZrO}_3$ -Bildung (s. Signalverteilung von Sr- und Zr). Zusätzlich sind jedoch auch Bereiche einer Co-, Fe- und O-reichen Phase anwesend. Der Gehalt von Co und Fe innerhalb dieser Partikeln ändert sich abhängig von der Lage des Partikels innerhalb der Zelle. Je weiter von der LSCF-Seite der Zelle entfernt (d. h. näher am Elektrolyten), verringert sich der gemessene Fe-Gehalt von einem Co:Fe-Verhältnis von ungefähr 1:2 im obersten Bereich der Diffusionsbarriere bis 10:1 für die an der Grenze zwischen Diffusionsbarriere und Elektrolyt liegenden Co-/Fe-Oxidkörner. Dies deutet auf eine betriebsbedingte, bevorzugte Co-Diffusion in Richtung des Elektrolyten hin. Die Grenze für die Migration von Fe und Co ist jedoch anscheinend von dem Bereich der horizontalen Poren festgelegt.

Um die in REM-Untersuchungen beobachteten Änderungen des LSCF Sauerstoffelektrode (Abb. 5c) zu klären, wurde eine detaillierte EDX Analyse dieser Zellkomponente mittels hochauflösender (HR) STEM-Untersuchungen durchgeführt. Abb. 10 zeigt die HAADF STEM-Aufnahme des in Abb. 6 mit blauem Viereck angedeuteten Bereiches (um  $90^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht im Vergleich mit dem Sicht in Abb. 6) mit den entsprechenden Karten der Elementverteilung. Der gezeigte Strukturausschnitt beinhaltet sowohl Körner von CGO-Diffusionsbarriere (grobkörnigere Struktur in der oberen, linken Bildhälfte) als auch die

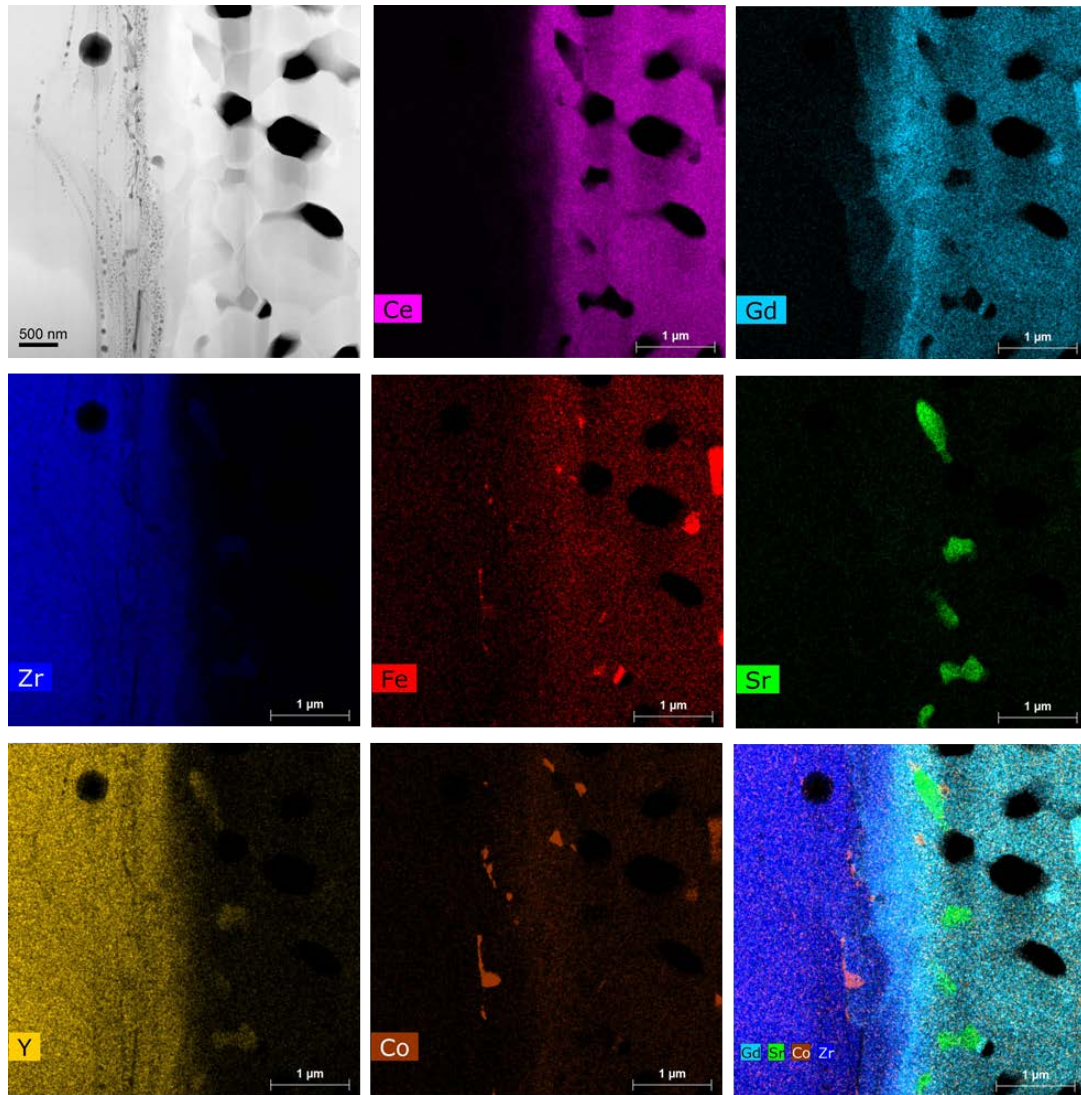


Abb. 9: STEM HAADF Aufnahme der Mikrostruktur im Übergangsbereich zwischen Elektrolyt und Diffusionsbarriere der Zelle 8 (gelbes Viereck in Abb. 6) mit den entsprechenden Elementverteilungen.

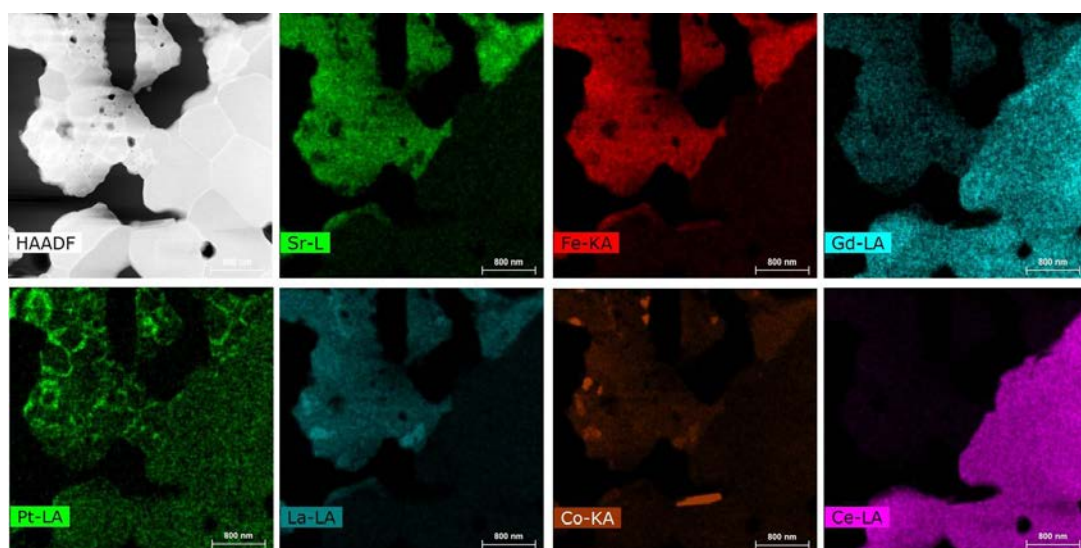
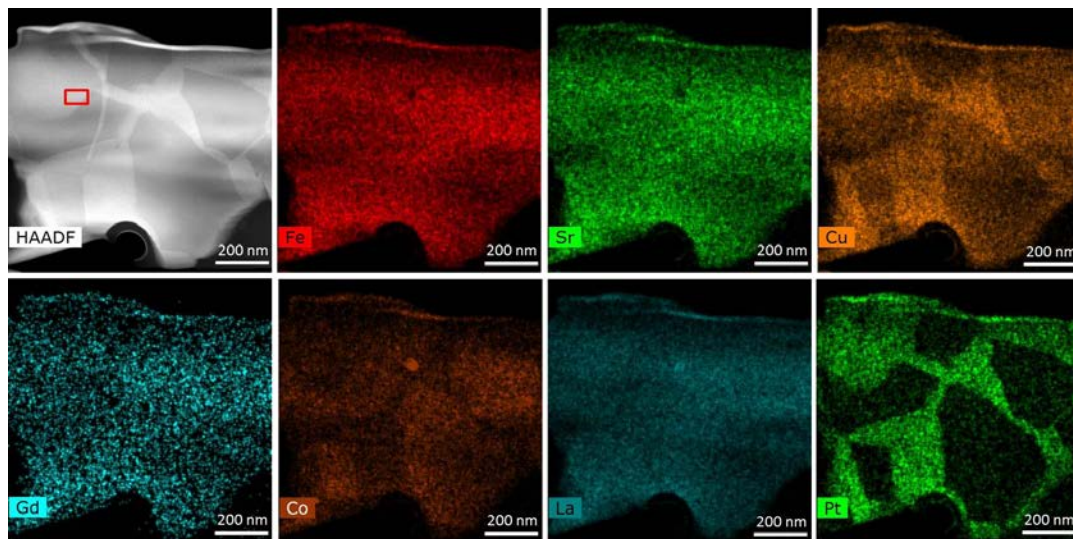


Abb. 10: STEM HAADF Aufnahme der Mikrostruktur im Übergangsbereich zwischen Diffusionsbarriere und Sauerstoffelektrode der Zelle 8, der in Abb. 6 mit blauem Viereck angedeutet wurde, mit den entsprechenden Elementverteilungen.

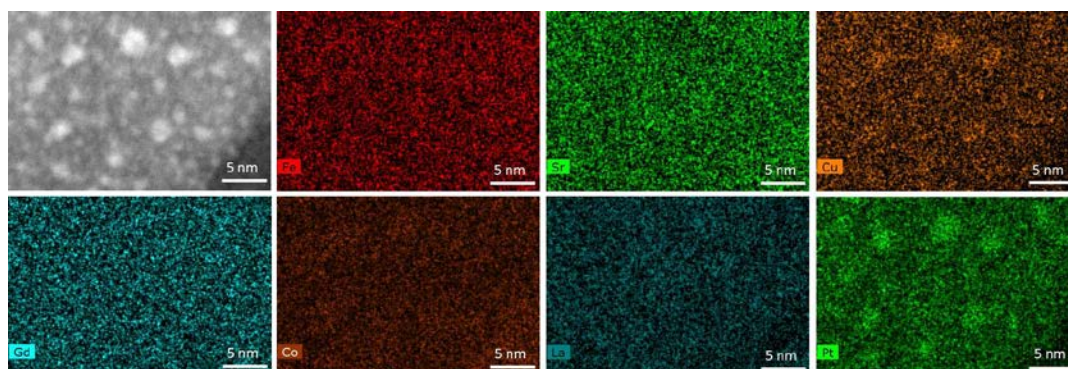


Körner von LSCF (feinere Körner, Struktur in der unteren, rechten Bildhälfte). Die unterschiedlichen Graustufen des Gefüges sind auch in HAADF des LSCF deutlich erkennbar, was auf die Inhomogenität des Materials hinweist. Im Fall des HAADF-Kontrastes entsprechen die heller erscheinenden Korngrenzbereiche der Sauerstoffelektrode den Bereichen des helleren Kontrastes der REM-Aufnahme in Abb. 5c, die auf eine Anreicherung der schwereren Elemente hindeuten.

Die detaillierte Analyse der beobachteten Inhomogenität hat eine Anreicherung der LSCF Korngrenzen mit Pt erwiesen (siehe Pt-Karte in Abb. 10). Höchstwahrscheinlich stammt das Pt aus den Stromkollektoren, die im Elektrolysebetrieb benutzt wurden. Eine entsprechende Pt-Anreicherung des LSCF in Zelle 0 (Ausgangszustand) wurde nicht gefunden. Die Pt-Anreicherung induziert möglicherweise die Inhomogenitäten der Sauerstoffelektrode. Abb. 11 zeigt eine HAADF-STEM-Aufnahme und die entsprechenden Karten der Elementverteilung des Bereiches der Sauerstoffelektrode, die in Abb. 6 mit orangem Viereck angedeutet ist (um 90° im Uhrzeigersinn gedreht im Vergleich mit der Sicht in Abb. 6), in dem die Pt-Anreicherung mithilfe höherer Auflösung besser identifiziert werden. Pt segregiert an den LSCF-Korngrenzen und akkumuliert dort in Form von Nanopartikeln, die in Abb.12 mittels hochauflösenden HRSTEM/EDX Aufnahmen gezeigt sind.



**Abb. 11:** STEM HAADF Aufnahme der Mikrostruktur der Sauerstoffelektrode der Zelle 8 mit den entsprechenden Karten der Elementverteilung (Bereich des orangenen Vierecks in Abb. 6).

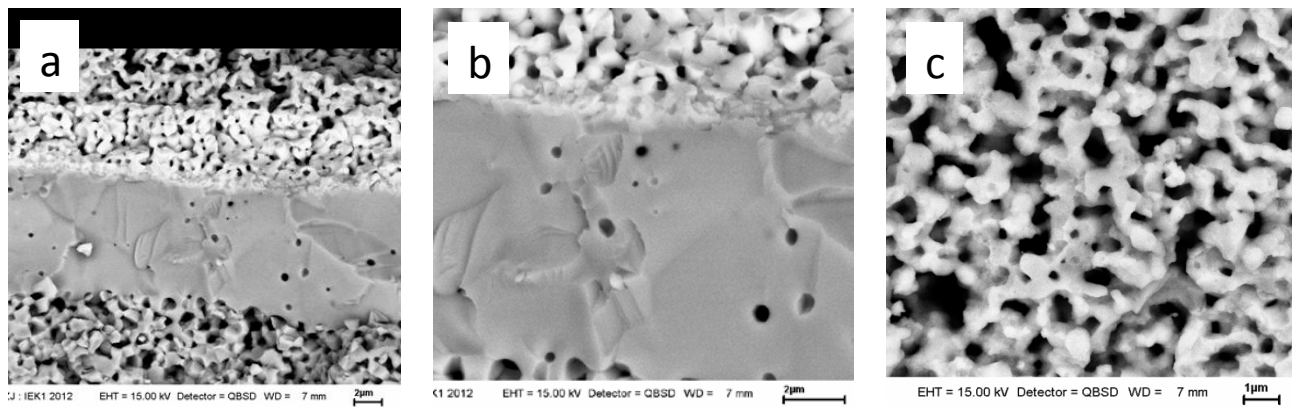


**Abb. 12:** STEM HAADF-Aufnahme der Mikrostruktur der Sauerstoffelektrode der Zelle 8 mit den entsprechenden Karten der Elementverteilung (Bereich des roten Vierecks in Abb. 6).

Außer der Pt-Anreicherung an den LSCF- Korngrenzen wurden auch an mehreren Stellen der Sauerstoffelektrode Co-reiche Partikel gefunden (s. Co-Karte in Abb. 10), die der in Röntgenbeugungsuntersuchungen erwiesenen Anwesenheit von Kobaltoxids entsprechen können. An mehreren Stellen sind aber auch Strukturen beobachtet worden, die gleichzeitig eine Co- und La-Anreicherung zusammen mit Fe- und Sr-Verarmung aufweisen, die der tatsächlichen Entmischung, bzw. Variation der chemischen Zusammensetzung des LSCF entsprechen.

#### Zelle 9:

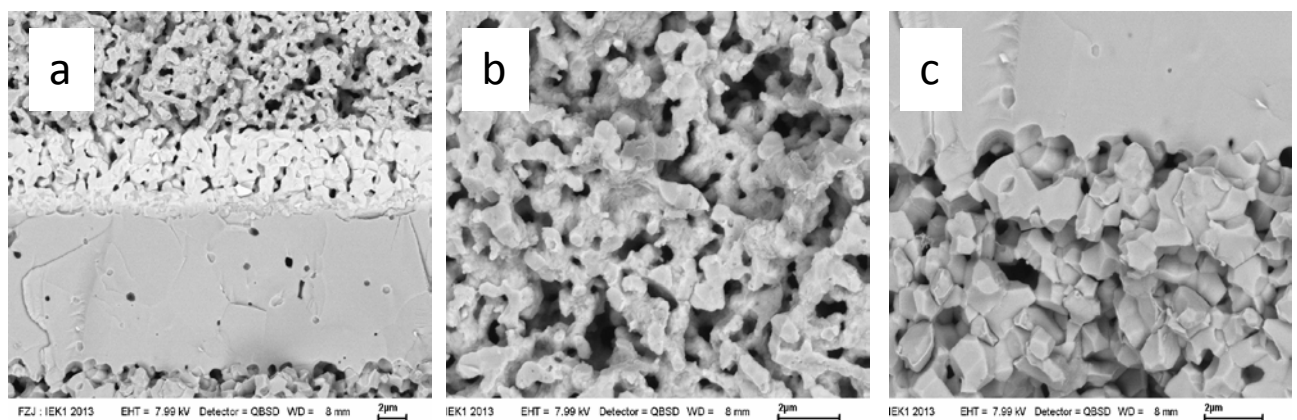
Die Zelle wurde bis 1770 Stunden bei 771 °C und  $-1 \text{ A/cm}^2$  im Elektrolysemodus betrieben. Außer der Bildung von Zirkonaten in der Grenzschicht Elektrolyt/Diffusionsbarriere wurden die oben beobachteten Veränderungen an dieser Zelle bei 1770 Stunden ohne Unfälle nicht beobachtet.



**Abb. 13: Zelle 9, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild der Grenzschicht Elektrolyt/Diffusionsbarriere, c) Querschliff der Sauerstoffelektrode**

#### Zelle 10:

Die Zelle 10 wurde genauso wie die Zellen 8 und 9 hergestellt. Es wurde besonders bei dieser Zelle darauf geachtet, den Betrieb ohne Unfälle zu realisieren. Sie wurde auch mit niedrigerer Stromdichte ( $-0,75 \text{ A/cm}^2$ ) betrieben, um die Potenzialdifferenz zwischen beiden Elektroden zu reduzieren.



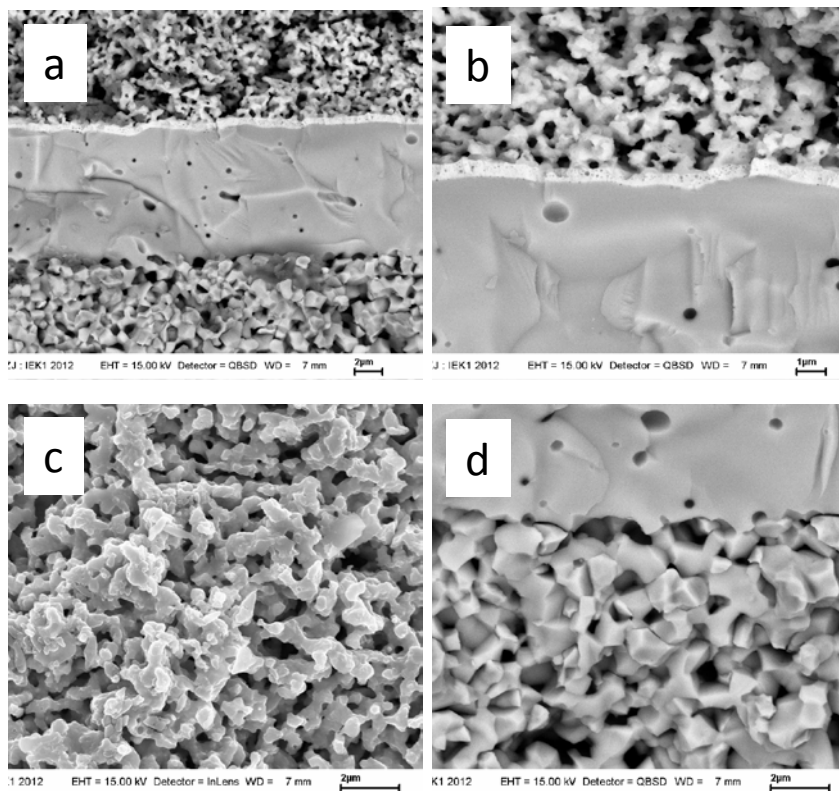
**Abb. 14: Zelle 10, a) Bruchbild der Elektrolyt-, CGO- und O<sub>2</sub>-Elektrodenschicht, b) Bruchbild der Sauerstoffelektrode, c) Bruchbild der Grenzschicht Elektrolyt/H<sub>2</sub>-Elektrode**

Die Zelle wurde 6100 Stunden im Elektrolysemodus ohne Zwischenfälle betrieben. Sie weist die niedrigste Degradation der im gesamten Projekt untersuchten Zellen auf. Mit 10 mV/1000 h bedeutet dies eine Degradationsrate von 1 %/1000 h. *Mit diesem Ergebnis wurde das Projektziel für den Langzeitbetrieb (>3000 h) ohne Probleme erreicht, das Projektziel für die Degradation (< 1%/1000 h) nur knapp nicht erreicht.*

Außer der Bildung von Zirkonaten in der Grenzschicht Elektrolyt/O<sub>2</sub>-Elektrode wurden an der Zelle keine mikrostrukturellen Veränderungen beobachtet. Aus den REM-Abbildungen ist die Stabilität der Mikrostruktur zu sehen.

#### Zelle 11:

Um die Bildung von SrZrO<sub>3</sub> zu vermeiden, wurde diese Zelle statt mit einer siebgedruckten CGO-Schicht mit einer dünnen CGO-Schicht durch Kathodenstrahlverdampfung (physical vapour deposition, PVD) versehen. Solche PVD-Schichten sind aufgrund ihrer höheren Dichte eine bessere Diffusionsbarriere als die porösen Siebdruckschichten.



**Abb. 15: Zelle 11, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild der Sauerstoffelektrode/CGO- und Elektrolytschicht (die CGO-Schicht ist der helle weiße Saum oberhalb des Elektrolyten), c) Bruchbild der Sauerstoffelektrode, d) Grenzschicht Elektrolyt/H<sub>2</sub>-Elektrode**

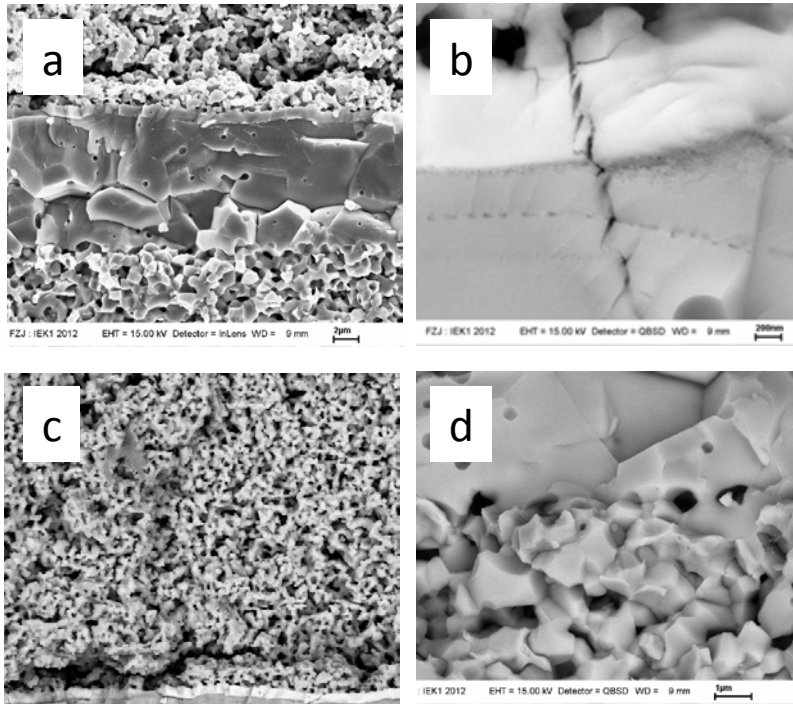
Die Zelle wurde mit niedriger Stromdichte (-1 A/cm<sup>2</sup>) betrieben. Nach 1460 Stunden Betrieb betrug die Spannungsdegradation 27 mV/1000 Stunden. Die Nachuntersuchung bestätigte, dass die Bildung von SrZrO<sub>3</sub> reduziert wurde. Die Stabilität der Mikrostruktur ist hier auch vorhanden.

### Zelle 12:

An dieser Zelle wurde die Stromdichte von  $-0,75 \text{ A/cm}^2$  angewendet, die Betriebstemperatur jedoch auf  $810 \text{ °C}$  erhöht.

Durch die hohe Temperatur wurde die Zellmessung nach 1126 Stunden Betriebsdauer mit einer Spannungsdegradation von  $13 \text{ mV/1000 Stunden}$  abgebrochen.

Die Mikrostruktur der Elektrolyten ist durch die Bildung von Poren entlang der gesamten CGO-PVD-Schicht beschädigt, auch wenn weiterhin die Bildung von  $\text{SrZrO}_3$  unterdrückt wurde.

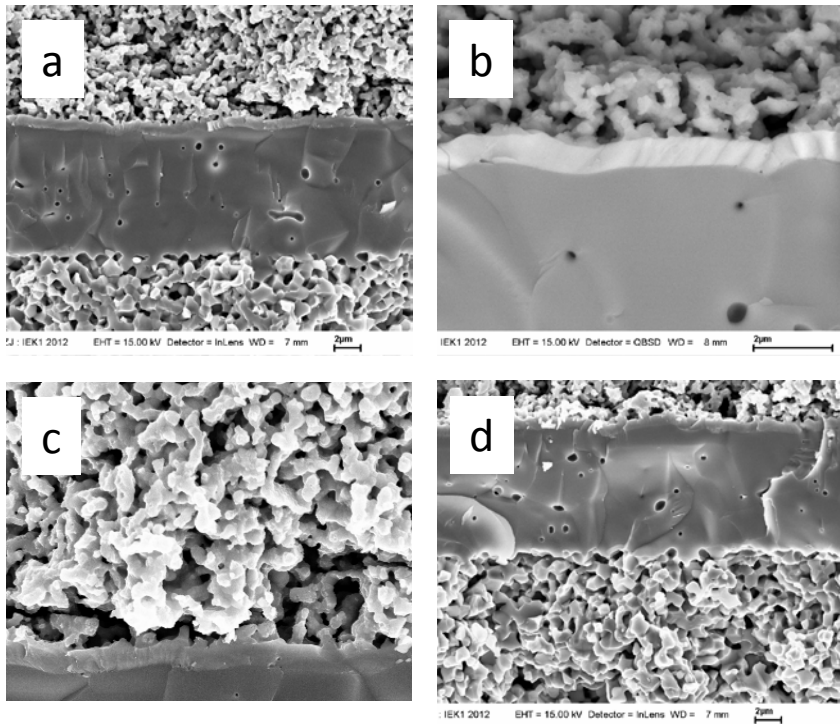


**Abb. 16: Zelle 12, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild der Grenzschicht von CGO/ Elektrolytschicht, c) Bruchbild der Sauerstoffelektrode, d) Grenzschicht Elektrolyt/ $\text{H}_2$ -Elektrode**

### Zelle 13:

Nach 120 Stunden Betrieb bei  $759 \text{ °C}$  und  $-0,75 \text{ A/cm}^2$  wurde der Test mit einer Spannungsdegradation höher als  $200 \text{ mV/1000 h}$  abgebrochen. Sichtbare Änderungen an den Zellkomponenten konnten nach dieser kurzen Testdauer nicht beobachtet werden. Der Grund für die starke Degradation bleibt daher unklar.

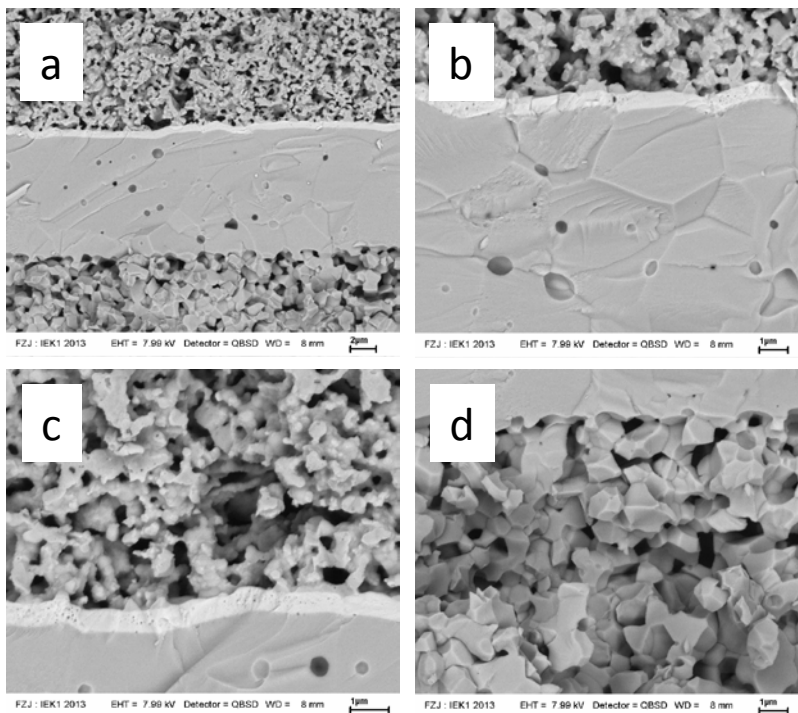




**Abb. 17: Zelle 13, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild O<sub>2</sub>-Elektrode/CGO/Elektrolytschicht, c) Bruchbild der Sauerstoffelektrode, d) Bruchbild der Elektrolyt/H<sub>2</sub>-Elektrode**

Zelle 14:

Bei dieser Zelle wurde die Stromdichte von  $-0,75 \text{ A/cm}^2$  angewendet, die Betriebstemperatur auf  $715 \text{ °C}$  abgesenkt.

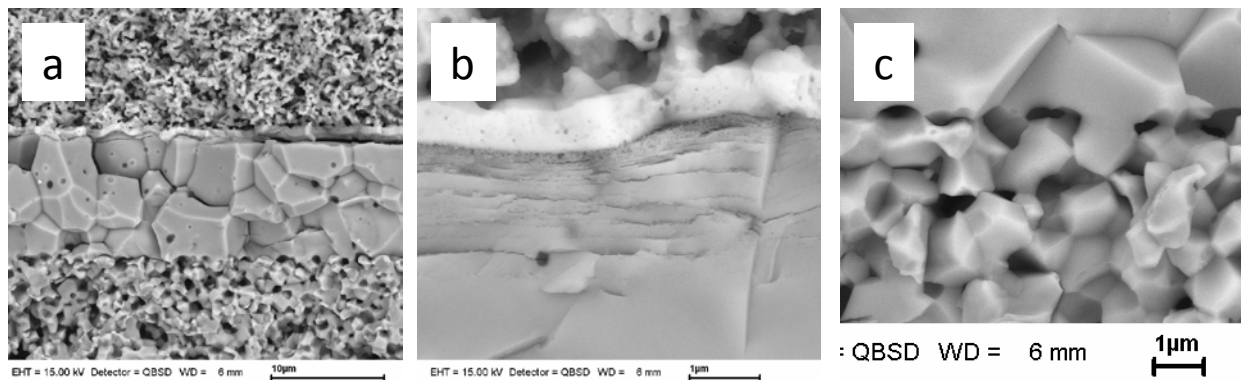


**Abb. 18: Zelle 14, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild O<sub>2</sub>-Elektrode/CGO/Elektrolytschicht, c) Bruchbild der Sauerstoffelektrode, d) Bruchbild der Elektrolyt/H<sub>2</sub>-Elektrode**

Der Betrieb wurde nach 1600 Stunden mit einer Spannungsdegradation höher als 55 mV/1000 h abgebrochen. Auch hier wurde durch die CGO-PVD-Beschichtung die Bildung von  $\text{SrZrO}_3$  unterdrückt. Die Identifizierung eines Schädigungsmechanismus war auch hier nicht möglich.

#### Zelle 15:

Die Zelle wurde insgesamt 1300 Stunden betrieben, davon 350 Stunden bei  $-0,75 \text{ A/cm}^2$  und  $767 \text{ °C}$  Betriebstemperatur und 800 Stunden bei  $-1,4 \text{ A/cm}^2$  und  $790 \text{ °C}$  Betriebstemperatur. Der Betrieb wurde wegen Fehler beim Dampferzeuger und trockenem Wasserdampf auf der Kathodenseite mit mehr als 90 mV/1000 h Spannungsdegradation abgebrochen.

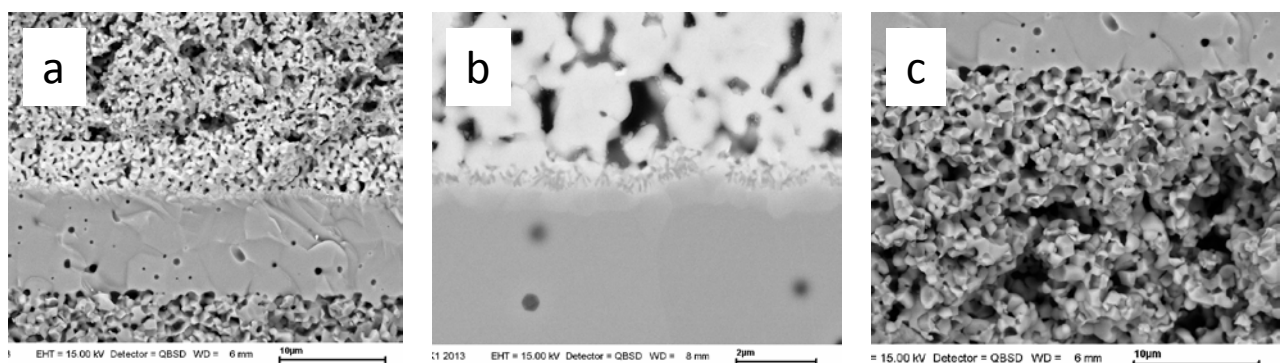


**Abb. 19: Zelle 15, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild der Sauerstoffelektrode/CGO/Elektrolyt, c) Bruchbild der Grenzschicht Elektrolyt/ $\text{H}_2$ -Elektrode**

Die Zelle zeigt entlang des Elektrolyten Poren- und Rissbildung sowie intergranulare Bruchflächen entlang der Korngrenzen im Elektrolyt. Eine solche sehr geschädigte Mikrostruktur ist auf die starke Reduktion durch den trockenen Sauerstoff zurückzuführen.

#### Zelle 16:

Hier wurde wieder eine Zelle mit siebgedruckter CGO-Schicht verwendet, die Sauerstoffelektrode besteht jedoch aus LSC.



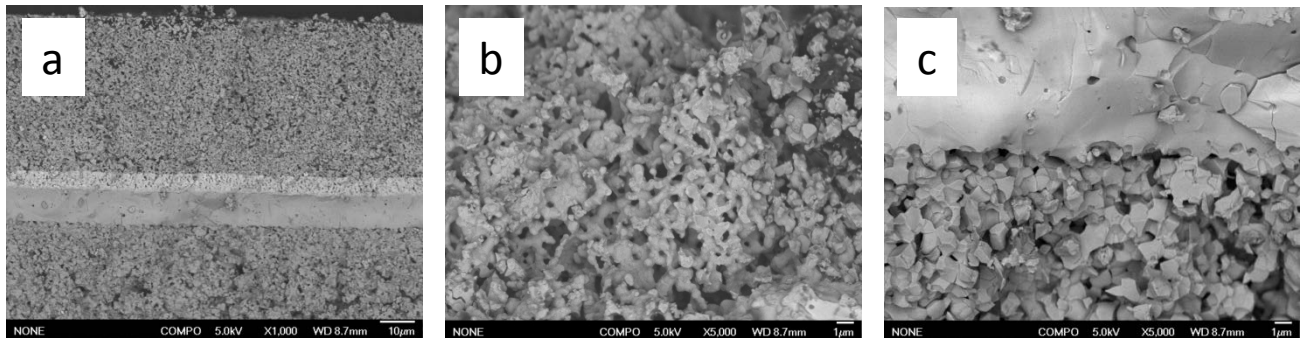
**Abb. 20: Zelle 16, a) Bruchbild der Zellschichten, B) Bruchbild der Grenzschicht CGO/Elektrolyt, C) Bruchbild der Grenzschicht Elektrolyt/ $\text{H}_2$ -Elektrode**

Die Bildung von  $\text{SrZrO}_3$  ist wieder zu beobachten, die Mikrostruktur der anderen Zellkomponenten unauffällig. Der Betrieb wurde nach 2200 Stunden bei  $766 \text{ °C}$  mit 24

mV/1000 h Spannungsdegradation abgebrochen. Die Verwendung von LSC hat offenbar keinen wesentlichen Einfluss auf die Degradationsrate.

#### Zelle 17:

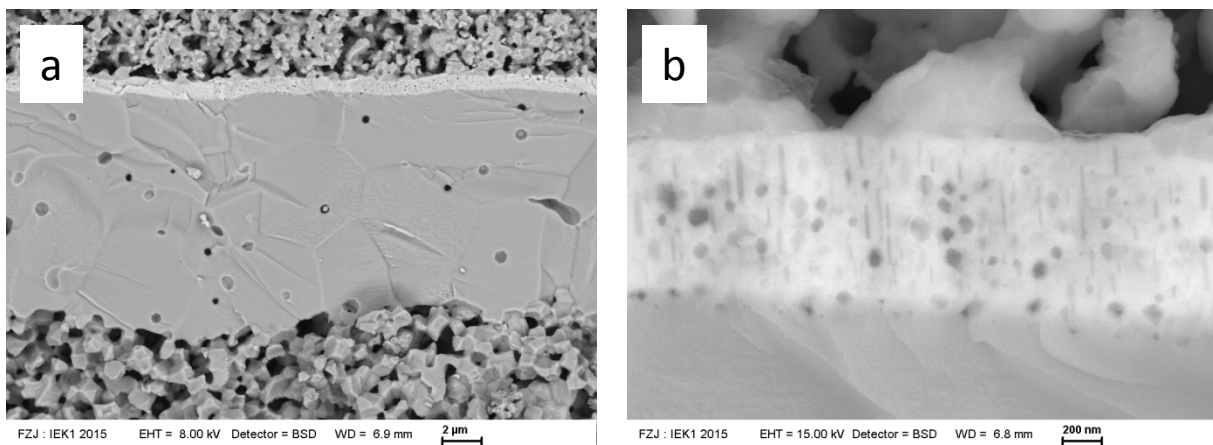
Die Zelle wurde bei 723 °C und  $-0,75 \text{ A/cm}^2$  für 4500 Stunden betrieben, war danach mehreren Betriebsstörungen ausgesetzt. Die Störungen haben die mikrostrukturellen Eigenschaften so stark beeinträchtigt, dass keine Aussagen zu den eigentlichen Alterungsphänomenen gemacht werden können.



**Abb. 21: Zelle 17, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild der Sauerstoffelektrode, c) Bruchbild der Grenzschicht Elektrolyt/H<sub>2</sub>-Elektrode**

#### Zelle 18:

Die Zelle wurde bei  $-1,2 \text{ A/cm}^2$  und 770 °C 4000 Stunden betrieben. Die beobachtete Porenbildung in der CGO-Schicht ist typisch für die Versinterung von PVD-Schichten. Die Zelle zeigt ansonsten keine auffälligen Änderungen in den Zellkomponenten.



**Abb. 22: Zelle 18, a) Bruchbild der Zellschichten, b) Bruchbild der Sauerstoffelektrode /CGO/ Elektrolyt**

## 1b) Identifikation der Alterungsprozesse im Überblick und Verständnis dieser Prozesse zur effektiven Verbesserung der Langzeitstabilität

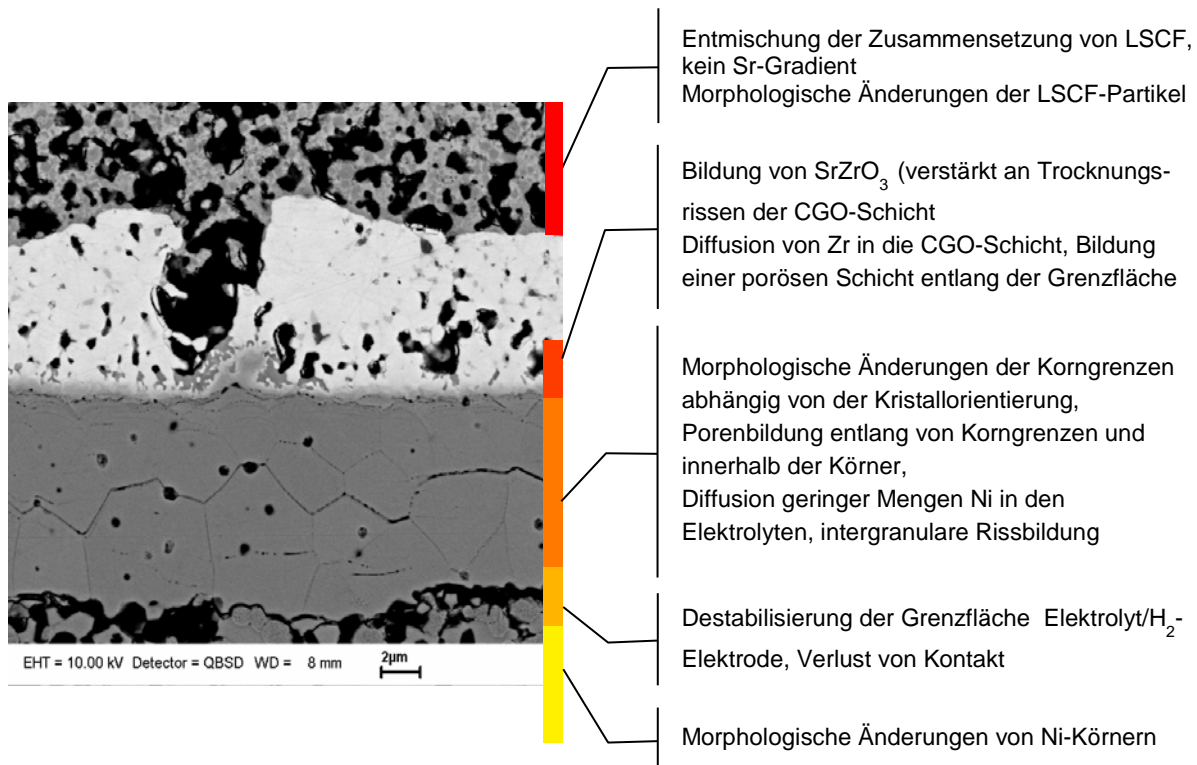
In diesem Kapitel werden die beobachteten Degradationsprozesse zusammengefasst und nach ihrer Kritikalität bewertet.

Die verschiedenen Prozesse betreffen alle Komponenten einer SOEC und sind in Abbildung 23 zusammengefasst.

Die Prozesse in der Lufterlektrode ändern zwar die Leitfähigkeit und die elektrokatalytische Aktivität des LSCF, sind jedoch für die Lebensdauer und Alterungsrate eher von untergeordneter Bedeutung.

Die Diffusionsprozesse an der Grenzfläche CGO/8YSZ sind sehr langsame Prozesse und für die Alterungsraten nur dann von Bedeutung, wenn die  $\text{SrZrO}_3$ -Bildung eine flächenmäßige Ausdehnung erreicht, die den Ionenfluss stark behindert. Bei den durchgeführten Langzeitexperimenten reichten die Versuchszeiten nicht aus, um eine verstärkte  $\text{SrZrO}_3$ -Bildung hervorzurufen.

Die Porenbildung im 8YSZ-Elektrolyten und die morphologischen Änderungen sind nur dann zu beobachten, wenn es betriebsbedingt zum Ausfall der Dampfversorgung kommt und der Elektrolyt einer Zersetzungsspannung des Elektrolyten ausgesetzt wird. Solche Betriebsstörungen sind in jedem Fall zu vermeiden, denn die Schädigungen des Elektrolyten sind irreversibel und erhöhen signifikant nicht nur die Alterungsrate. Die mechanische Festigkeit nimmt stark ab und die induzierte Porenbildung kann ggf. eine Gasundichtigkeit und infolge dessen zum völligen Versagen des SOEC-Stacks führen.



**Abb. 23: Zusammenfassung der beobachteten Veränderungen von Zellkomponenten**

Der subtilste und wahrscheinlich aber schwerwiegendste Prozess ist die Abreicherung von Nickel an der brenngasseitigen Grenzfläche zum Elektrolyten. Durch den erhöhten Dampfgehalt bildet sich flüchtiges Nickelhydroxid, das an anderen Stellen der Zellen wieder kondensiert. Dieser schleichende Prozess destabilisiert die Grenzfläche, führt formal zu

einer dicker werdenden Elektrolytschicht und schließlich zu weiter fortschreitendem Kontaktverlust.

Auch wenn im Rahmen dieses Projektes durch die begrenzte Versuchsdauern keine eindeutigen Alterungsraten diesem Sublimationsprozess zuzuordnen sind, sind bei langen Betriebsdauern wesentliche Schädigungen und Leistungsabnahmen der Zellen zu erwarten.

### 1c) Weiterentwicklung der Referenzzellen zu elektrolyse-optimierten Zellen

Um nicht nur die Schädigungsmechanismen zu identifizieren, sondern auch Einfluss auf die Alterung zu nehmen, wurden verschieden Zellvarianten hergestellt, um deren Elektrolysebetrieb mit denen der Referenzzellen zu vergleichen. Zum einen wurden andere Luftelektroden eingesetzt (siehe oben, Zelle 16), zum anderen andere Brenngaselektroden hergestellt. Ziel dieser Arbeiten war die Modifikation der Ni/YSZ-Elektrode, um die Abreicherung von Ni während langer Betriebsdauern zu verhindern und die Grenzfläche zum Elektrolyten zu stabilisieren. Zu diesem Zweck wurden mehrere Zellen mit unterschiedlichem Platingehalt hergestellt (Abb. 24). Alle Kathoden wurden mittels Siebdruck beschichtet und bei 1000 °C für 5 Stunden gesintert.

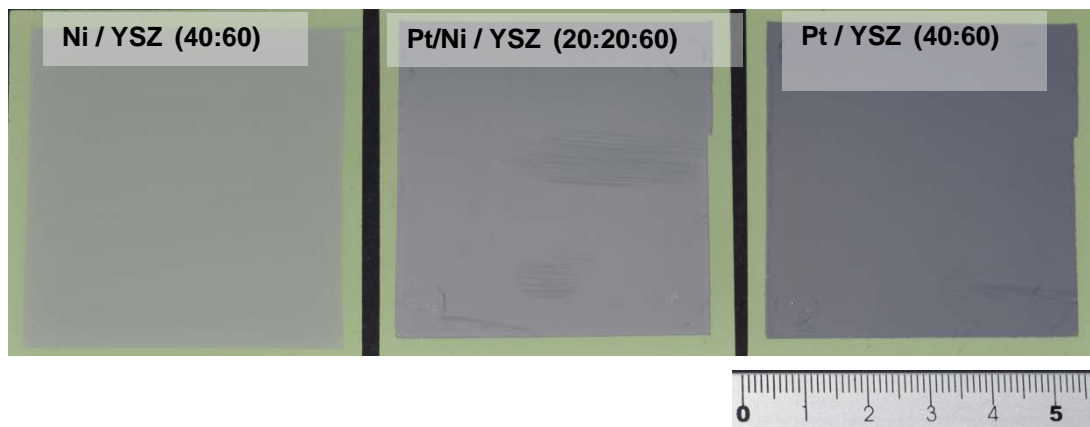


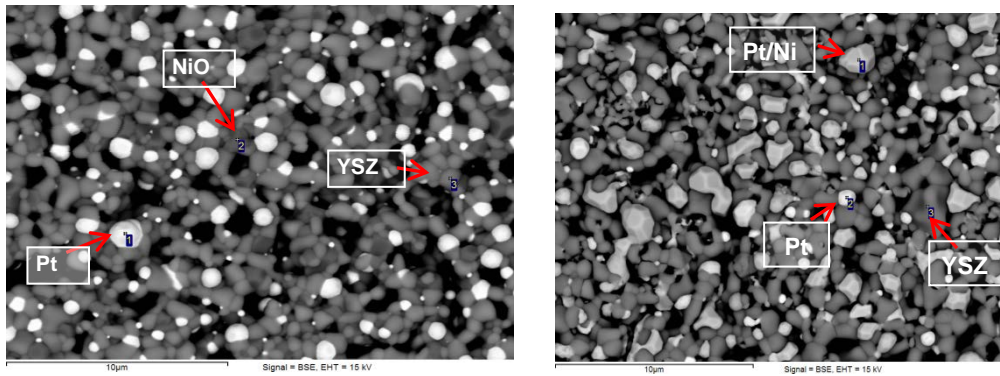
Abb. 24 : Die drei Arten der Kathoden auf Ni/YSZ-Substraten.

Bei weiteren Untersuchungen an dem Material Pt/Ni/YSZ (20:20:60) wurde die Phasenbildung vor und nach der Reduktion mit H<sub>2</sub> bei 900 °C verglichen. Während im oxidierten Zustand in der Kathode NiO und Pt separat vorliegen, hat sich nach der Reduktion eine NiPt-Legierung gebildet. Eine mögliche Bildung von Pt-Hydrid konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Mikrostruktur wurde anhand von REM-Aufnahmen vor und nach der Reduktion untersucht. Vor der Reduktion sind Platinpartikel mit NiO innerhalb den Poren in der YSZ separat verteilt, die Pt-Partikelgrößen betragen 10 nm bis 1 µm. Nach der Reduktion bildet sich eine Legierung aus Pt und Ni (Abb. 25 rechts), was eine Röntgenbeugungsuntersuchung bestätigte. In geringem Maß sind auch noch einzelne Pt-Partikel (weiße Partikel) zu erkennen.

Die Arbeiten zu den Pt/Ni/YSZ-Elektroden konnten längere Zeit nicht fortgesetzt werden, da keine elektrochemischen Ergebnisse vorlagen und damit nicht klar wurde, in welche Richtung zu optimieren ist. Erst gegen Ende des Projektes zeigten Einzelzellenmessungen eine wesentlich schlechtere Leistung, sodass diese Form des Pt-Einsatzes nicht sinnvoll ist.





**Abb. 25: REM-Aufnahmen von Pt/Ni/YSZ (20:20:60) Kathoden vor (links) und nach Reduktion (rechts)**

#### 1d) Herstellung von Modellzellen für spezielle Degradationstests

Für die geplanten SOEC-Modellexperimente an der RWTH wurden mehrere Modellzellen definiert, um den Einfluss verschiedener Zellkomponenten auf die Degradation während des Elektrolysebetriebs besser separieren zu können:

- 1.) Eine elektrolytgestützte Zelle mit einem YSZ-Einkristallelektrolyten, versehen mit dünner Pt-Kathode (Brenngasseite) und einer CGO-Schicht mit dünner LSCF-Anode (Luftseite)
- 2.) Eine elektrodengestützte Zelle mit einer dicken Ni/YSZ-Kathode als Substrat, darauf eine dünne YSZ-Elektrolytschicht und einer Pt-Schicht als Anode
- 3.) Eine elektrodengestützte Zelle mit einer dicken LSCF-Anode als Substrat, darauf eine CGO-Schicht und eine dünne YSZ-Elektrolytschicht. Optional kann eine Pt-Schicht oder eine dünne Ni/YSZ-Schicht als Kathode verwendet werden.

Für 1.) wurde von der RWTH ein ca. 1 mm dicker 8YSZ-Einkristall (Durchmesser 25 mm) zur Verfügung gestellt, der mit der CGO-Schicht und LSCF-Anode mit Hilfe der Siebdrucktechnik beschichtet wurde. Für 2.) wurde eine konventionelle Halbzelle aus Ni/8YSZ-Substrat und -Kathode sowie einer 10 µm dicken 8YSZ-Elektrolytschicht hergestellt. Die dritte Modellzelle erforderte einen wesentlich höheren Arbeitsaufwand, da die Herstellung der Schichten eine Neuentwicklung für SOEC-Zellen darstellt und sowohl Rezepturen für den Folienguss als auch die Abstimmung der Sintereigenschaften der Pulver erarbeitet werden musste. Für eine einzelne Modellzelle wäre der Aufwand zu hoch. Die Herstellung solcher Zellen eröffnet jedoch die Möglichkeit, neue Kathoden auf einfache Weise zu testen, sodass der hohe Arbeitsaufwand für zukünftige SOEC-Entwicklungen sehr nützlich werden kann.

Die Herstellung der Verbundstruktur aus LSCF-Substrat, CGO-Schicht und YSZ-Elektrolytschicht sollte über sequentielles Foliengießen erfolgen. Alle Schichten werden hierbei als Grünfolie übereinander gegossen. Entbinderung und Sinterung erfolgt anschließend in einem Schritt. Dabei ist es notwendig, die Sintereigenschaften der verwendeten Pulver genau aufeinander abzustimmen, damit der Verbund während des Sinterns nicht reißt oder stark verformt.

Erste Foliengießversuche der Einzelkomponenten ergaben ein sehr unterschiedliches Sinterverhalten der hergestellten Folien nach Temperaturbehandlung bei 1200°C. Alle verwendeten Pulver mussten daher in ihrem Sinterverhalten aufeinander abgestimmt werden. In diesem speziellen Fall wurde 8YSZ bei 970 °C, LSCF bei 1120 °C und CGO bei 925 °C kalziniert, um einen ähnlichen Sinterschrumpf von ca. 10% einzustellen (Abb.

26). Diese Schritte sind unumgänglich für das Co-Firing, um bei der nachfolgenden Wärmebehandlung eine Delaminierung der einzelnen Schichten zu vermeiden.

Alle Schichten der SOFC – außer der Brenngaselektrode – wurden mittels sequenziellen Folienguss hergestellt, mit der folgenden Reihenfolge:

- eine ca. 10  $\mu\text{m}$  8YSZ Elektrolyt-Schicht
- eine 5-10  $\mu\text{m}$  Interdiffusionsbarriere-Schicht aus CGO
- eine ca. 500  $\mu\text{m}$  LSCF-Schicht

Für jede Keramik wurde eine eigenständige Schlicker-Rezeptur entwickelt. Für das geeignete Fließverhalten der einzelnen Schlicker ist ein bestimmtes Verhältnis von Lösungsmittel / Dispergiermittel / Keramikpulver / Bindemittel / Weichmacher einzuhalten. Zur Herstellung eines homogenen Schlickers ist eine Teilchengröße des Rohpulvers von ca. 1  $\mu\text{m}$  optimal. Diese wird durch 24-72 h Mahlen der Keramik in Ethanol mittels Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid-Kugeln auf einer Rollenbank erreicht.

Zahlreiche Sinterversuche bei Temperaturen von 1150, 1175 und 1200°C mit Haltezeiten von bis zu zehn Stunden wurden durchgeführt. Das Sintern bei einer Temperatur von 1200 °C ist optimal, um die gewünschte Dichte von Elektrolyt und Interdiffusionsbarriere zu erhalten. Die nachfolgenden REM-Bilder (Abb. 27) zeigen endgesinterte Proben bei den Temperaturen von 1150, 1175 und 1200°C mit einer Haltezeit von jeweils drei Stunden. Während des Sinterns beginnen die Proben sich jedoch zu verbiegen, wodurch Spannungsrisse am Rand der Proben entstehen. Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Bestimmung der optimalen Verweilzeit einer thermooptischen Messanlage bestimmt.

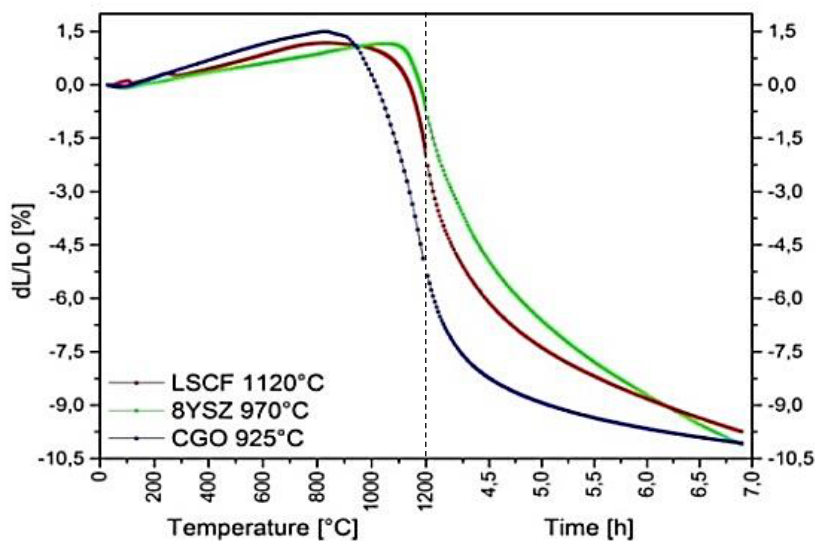
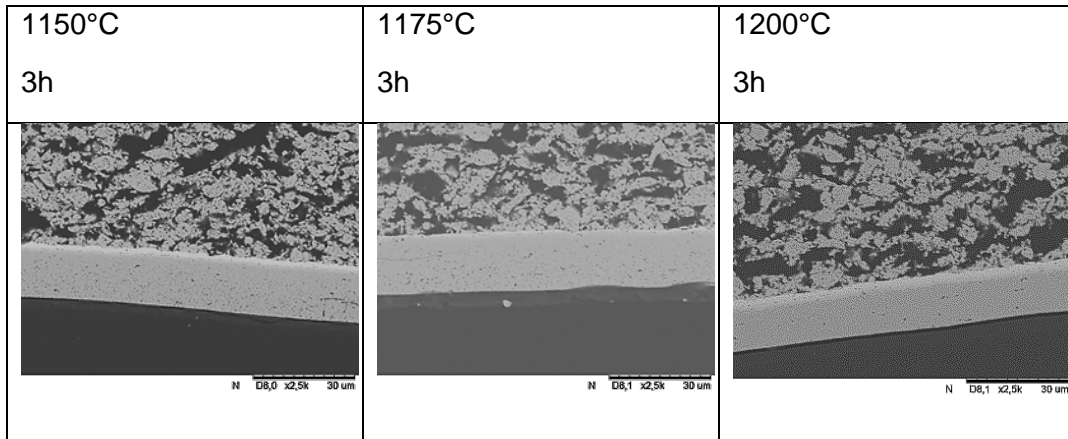


Abb. 26: Sinterkurven von 8YSZ, CGO und LSCF

Der sequentielle Folienguss nach Anpassung der Verdichtungs- und Sintereigenschaften war erfolgreich. Eine Sintertemperatur von 1200 °C ist zur Verdichtung des Elektrolyten optimal. Bei einer Sinterzeit von 8-10 Stunden geht die beim Aufheizen entstandene Krümmung der Proben deutlich zurück. Allerdings konnten bis zum Ende des Projektes keine völlig krümmungsfreien Proben für den Projektpartner RWTH Aachen zur Verfügung gestellt werden.





**Abb. 27: REM-Aufnahmen von Verbunden 8YSZ/CGO/LSCF bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert. Während bei 1150 °C noch deutlich Poren in der 8YSZ-Schicht zu erkennen sind, sintern diese im weiteren Temperaturverlauf bis 1200 °C noch weiter zusammen.**

### **1e) Herstellung und Betrieb eines Elektrolyse-Stacks, Nachuntersuchung einer Zelle nach Stackbetrieb**

Um einen Vergleich der Alterungsraten zwischen Einzelzellenmessungen und Stackbetrieb bei Verwendung der gleichen Zellen anstellen zu können, wurde ein vierlagiger SOEC-Stack (No. F1004-47) im Jülicher F10-Design hergestellt und getestet.

Der Stack wurde zunächst mit dem Standardprüfverfahren für SOFC-Stacks in Betrieb genommen und elektrochemisch charakterisiert. Nach dem Abkühlen wurde er aus dem Prüfstand entnommen und später in einem anderen Prüfstand für den Elektrolysetest eingebaut. Eine Änderung der Dichtigkeit und der Stackleistung aufgrund des thermischen Zykluses wurde nicht beobachtet. Die Stackleistung in Brennstoffzellen- und Elektrolysemodus mit einem Gasgemisch aus  $\text{H}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  vor dem stationären Elektrolysebetrieb ist in Abbildung 28 gezeigt. Der Ofen wurde so eingestellt, dass am Beginn der U-j Messungen die Stacktemperatur 760 °C betrug.

Die berechneten durchschnittlichen flächenspezifischen Widerstände (ASR) bei  $\pm 0,5 \text{ Acm}^{-2}$  betragen 193 bzw. 212  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  für Brennstoffzellen- und Elektrolysemodus. Zu beachten ist, dass die Stacktemperatur während der U-j Messungen nicht konstant war, da die Ofentemperatur konstant gehalten wurde. Im Elektrolysebetrieb verringerte sich die Stacktemperatur, da die Zellspannung niedriger war als die thermisch neutrale Spannung. Daher war der beobachtete Unterschied der ASRs hauptsächlich aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Modi zurückzuführen.

Der komplette Zeitverlauf im zweiten Prüfstand ist in Abbildung 29 gezeigt. Die wichtigsten Testprozeduren sind in Tabelle 2 dargestellt. Vor dem Elektrolysebetrieb wurde der Zellstapel zunächst für mehr als 300 Stunden (Nr. 1 in der Tabelle) unter Standard-Brennstoffzellenbedingungen betrieben ohne eine Verschlechterung der Spannung zu zeigen. Dann wurde der Stack unter definierten Elektrolysebedingungen betrieben (d. h. 91%  $\text{H}_2\text{O}$ , 42% Umsatz,  $-0,7 \text{ Acm}^{-2}$ ; Nr. 2 in Tabelle 2). Weil die untere Zelle (Zelle 1) unter diesen Bedingungen eine starke Degradation zeigte, wurde die Menge an  $\text{H}_2$  um 50% erhöht (Nr. 3 in Tabelle 2) unter der Annahme, dass die hohe Alterungsrate ein Ergebnis des hohen Wasserdampfgehalts war. Durch die erneute Reduzierung der  $\text{H}_2$ -Konzentration auf 9% zeigten alle Zellen eine starke Degradation (Nr. 4 in Tabelle 2).

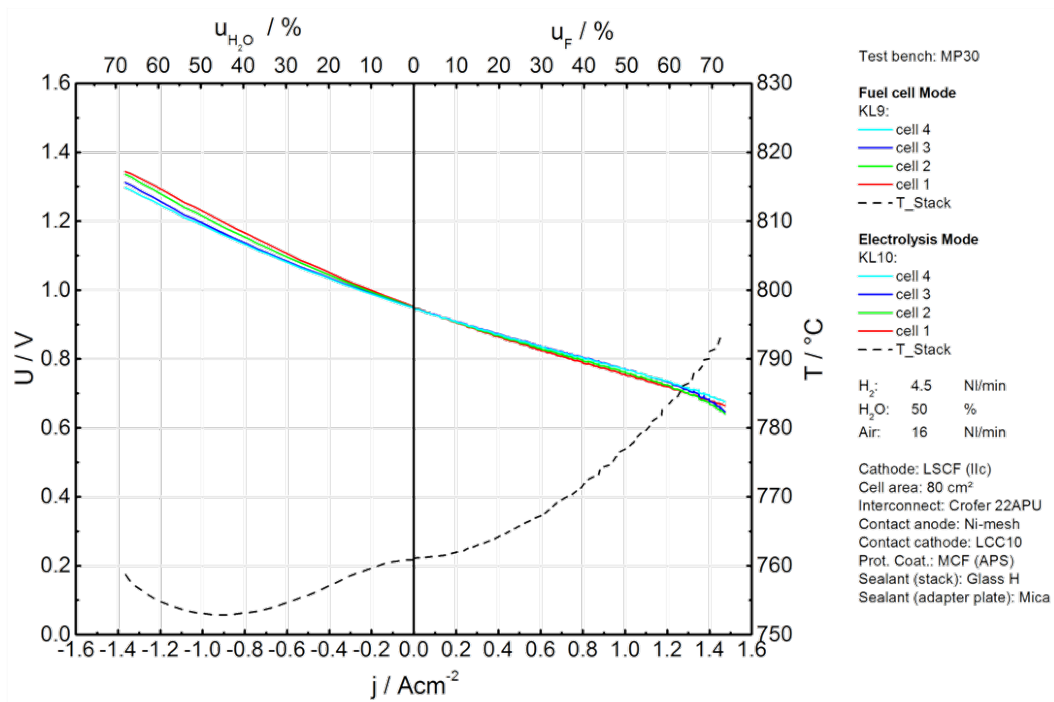


Abb. 28: Kennlinien der einzelnen Zellen des Stacks vor dem stationären Elektrolysebetrieb bei einer Stacktemperatur von  $760 \text{ }^\circ\text{C}$  (Temperatur zu Beginn der U-j Messung) mit einer Gasmischung aus  $\text{H}_2\text{:H}_2\text{O}=1\text{:}1$ .

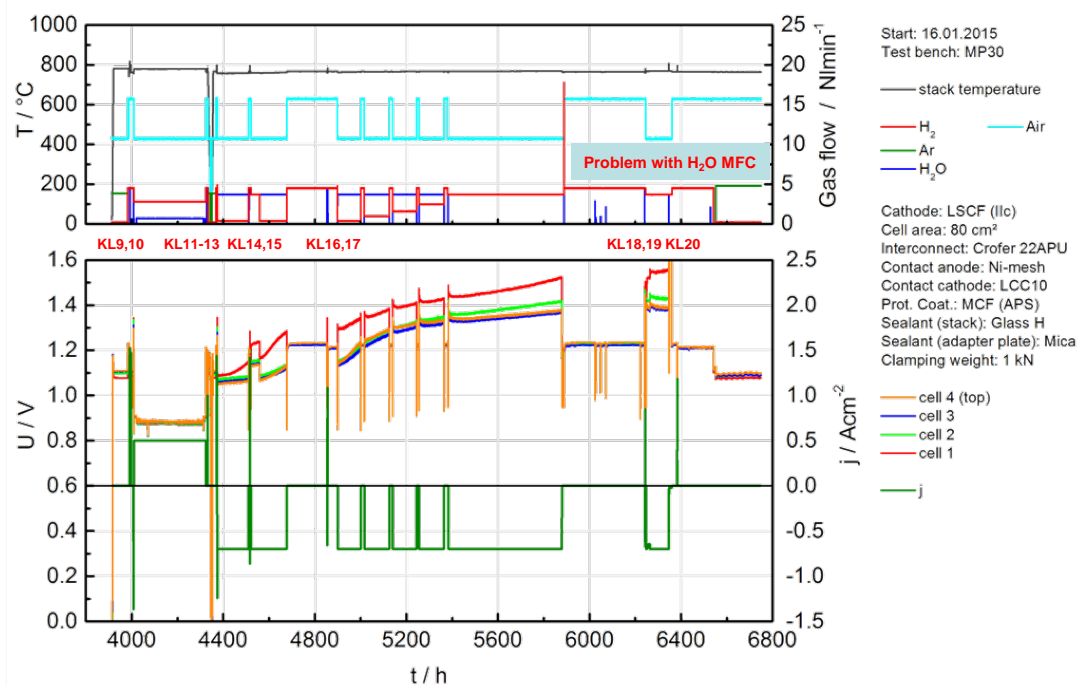
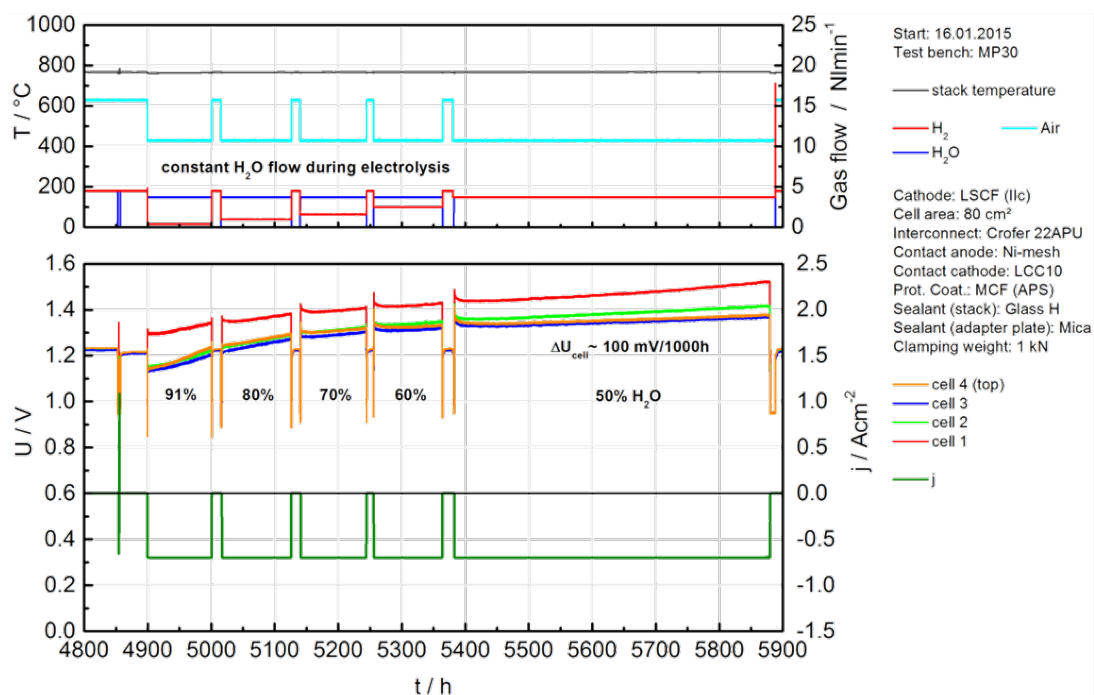


Abb. 29: Zeitverlauf des Elektrolysestacks

**Tabelle 2: Testbedingungen des Elektrolysestacks ( $T_{\text{stack}} \sim 760 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

Nr.	Zeit	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	j	Brenngas-nutzung	Modus
1	4010~4324 h	80%	20%	0.5 Acm <sup>-2</sup>	40%	Brennstoffzelle
2	4370~4516 h	9%	91%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
3	4517~4555 h	50%	50%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
4	4555~4678 h	9%	91%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
5	4900~5000 h	9%	91%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
6	5016~5125 h	20%	80%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
7	5141~5244 h	30%	70%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
8	5256~5364 h	40%	60%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse
9	5383~5880 h	50%	50%	-0.7 Acm <sup>-2</sup>	42%	Elektrolyse



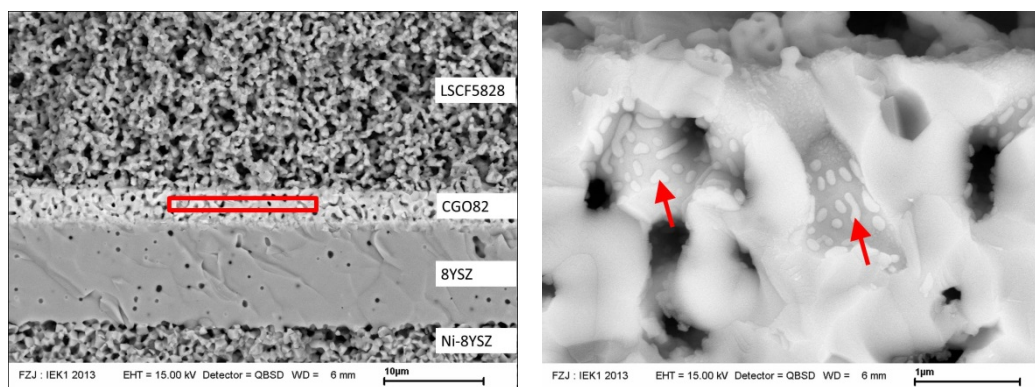
**Abb. 30: Elektrolysebetrieb bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>-Konzentrationen (bei konstanten H<sub>2</sub>O-Gehalt und Stromdichte)**

Um den möglichen Einfluss der H<sub>2</sub>-Konzentration (oder H<sub>2</sub>O) auf die Alterungsgeschwindigkeit zu klären, wurde die H<sub>2</sub>-Konzentration schrittweise erhöht bei gleichzeitiger Beibehaltung der Menge an H<sub>2</sub>O und der Brenngasnutzung. Der vergrößerte Zeitverlauf ist in Abbildung 30 gezeigt. Der Stack wurde zunächst jeweils für etwa 100 Stunden (Nr. 5-8 in Tabelle 2) gehalten. Mit zunehmender H<sub>2</sub>-Konzentration verringerte sich die Alterungsgeschwindigkeit. Bei einem H<sub>2</sub>-Anteil von 50 % wurde der Stapel für 500 h gehalten (Nr. 8 in Tabelle 2). Die mittlere Spannungsdegradation betrug  $\sim 100 \text{ mV}/1000 \text{ h}$  (d. h.  $\sim 7,5 \text{ } \%/1000 \text{ h}$ ). Eine derart hohe Alterungsrate ist nicht typisch für Stacks mit Zellen ähnlichen Bauart und ähnlichen Betriebsbedingungen. Die genauen Gründe der hohen Alterungsrate müssen durch weitere Untersuchungen und Post-Test- Analysen noch ermittelt werden.

## Nachuntersuchung einer kommerziellen Zelle nach Elektrolysebetrieb eines EK-Stacks

Die Zelle bestand, genauso wie die Jülicher Zellen, aus LSCF-Sauerstoff-elektrode, 8YSZ-Elektrolyte, CGO-Schutzschicht zwischen LSCF und Elektrolyt und Ni/8YSZ als Wasserstoffelektrode. Die Zelle wurde bei 750 °C und  $-0.5 \text{ A cm}^{-2}$  für 2400 Stunden im Elektrolysemodus betrieben, zeigte aber sehr hohe Degradationsraten während des Elektrolysebetriebes.

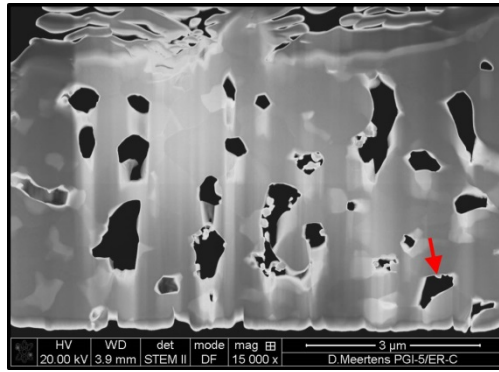
Abb. 31 zeigt die REM BSE-Aufnahmen der Bruchoberfläche der Zelle. Es wurden keine Änderungen in der Mikrostruktur der Sauerstoffelektrode, des Elektrolyten oder der Wasserstoffelektrode beobachtet. Jedoch wurden Ausscheidungen in Submikrometergröße auf den Porenoberflächen der CGO-Diffusionsbarriere gefunden, die in Abb. 31 (rechts) mit roten Pfeilen angedeutet sind. Hierfür wurden dünne TEM-Lamellen aus dem Bereich der Diffusionsbarriere (mit rotem Viereck in Abbildung 31 links angedeutet), hergestellt.



**Abb. 31: REM BSE-Aufnahme der Bruchfläche der kommerziellen Zelle (links) und entsprechende Nahaufnahme im Bereich der CGO-Diffusionsbarriere (rechts). Das rote Rechteck (links) repräsentiert den Bereich, in dem eine FIB-Lamelle für die TEM-Analyse ausgeschnitten wurde. Rote Pfeile (rechts) deuteten auf die Fremdphasenpartikel, die auf den Porenoberflächen der Diffusionsbarriere beobachtet wurden.**

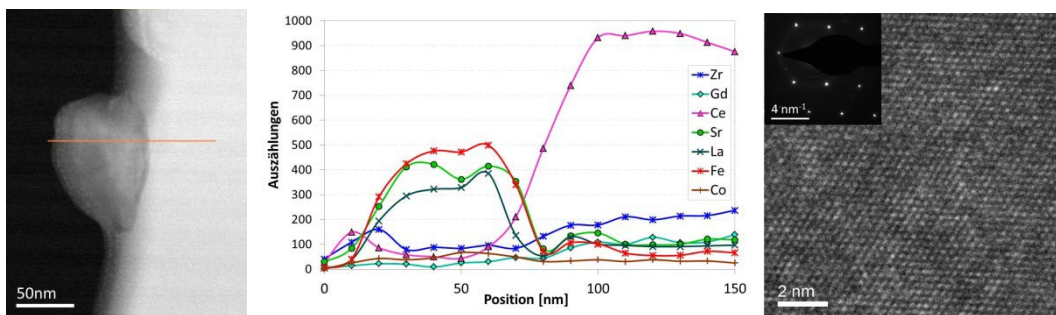
Abb. 32 zeigt eine Dunkelfeld (Dark Field; DF) STEM-Übersichtsaufnahme der hergestellten FIB-Lamelle, in der die Ausscheidungen der Fremdphase an den Porenoberflächen der CGO-Diffusionsbarriere zu erkennen sind. Die EDX-Analyse der chemischen Zusammensetzung von mehreren Partikeln deutet auf LSCF-Verunreinigungen hin. Der rote Pfeil in Abbildung 32 zeigt auf ein Partikel, dessen detaillierte Analyse im weiteren beschrieben wird.

Abb. 33 zeigt die detaillierten Ergebnisse der Analyse des Partikels zusammen mit der EDX-Analyse (Abb. 33, Mitte), die entlang der orangenen Linie (in Abb. 33, links) durchgeführt wurden. Das Diagramm stellt die Änderungen im gemessenen EDX-Signal von den Elementen La, Sr, Ce, Gd, Fe und Co als Funktion der Position zusammen. Es ist zu erkennen, dass sich das Partikel als eine Anreicherung von La, Sr und Fe erweist, wobei das Material, an dem sich das Partikel gebildet hat, hauptsächlich Ce und Zr enthielt. Eine quantitative Analyse der EDX-Messungen zeigte, dass die Zusammensetzung des untersuchten Partikels einer LSCF-Ausscheidung entspricht (gemessenes Verhältnis La:Sr:Co:Fe = 10:8:3:16:6, in Atom-%).



**Abb. 32: DF STEM Übersichtsaufnahme der FIB Lamelle, die innerhalb der Diffusionsbarriere der kommerziellen Zelle ausgeschnitten wurde. Roter Pfeil deutet einen Bereich der Lamelle an, auf einen Fremdphasenpartikel, deren detaillierte Analyse in Abb. 3 dargestellt ist.**

Zusätzlich ist in Abb. 33 eine hochauflösende TEM (High Resolution TEM; HRTEM) Aufnahme (rechts) zusammen mit einer entsprechenden Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction Pattern, SAEDP; oben rechts) des Partikels beigefügt, die einer (001) Zone der hexagonalen Struktur mit Gitter Parameter  $a = 0.54 \text{ nm}$  zugeordnet werden konnte. Dies entspricht der Kristallstruktur des LSCF, was einen weiteren Hinweis auf eine aus der LSCF-Anode stammende Verunreinigung darstellt.



**Abb. 33: HAADF STEM-Aufnahme eines Partikels, das mit dem roten Pfeil in Abb. 32 gekennzeichnet ist (links). Orange Linie symbolisiert die Strecke, in der EDX-Analysen gemessen wurden (Diagramm in der Mitte). HRTEM Aufnahme (rechts) und entsprechende SAEDP (Einsatz oben links) der (001) Zone einer hexagonalen Struktur mit Gitterparameter  $a = 0.54 \text{ nm}$ , aufgenommen innerhalb des untersuchten Partikels.**