

Masterarbeit

Sauerstoffaustauscheigenschaften von Strontium-substituiertem Lanthan-Kobaltoxid als SOFC- Kathode

erstellt für

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Vorgelegt von:

Nicos Tsioutsios
m0535155

Betreuer/Gutachter:

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Werner Sitte
Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.-Ing. Markus Lehner

Leoben, 27.05.2014

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. W. Sitte für die umfassende Betreuung und Unterstützung bedanken und dafür, dass er mir die Chance gegeben hat, meine Diplomarbeit auf dem Lehrstuhl für physikalische Chemie zu schreiben. Weiters möchte ich mich auch für die wachen Nächte entschuldigen, welche in der Endphase der Arbeit leider zustande kamen.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie für die freundliche Aufnahme, das angenehme Arbeitsklima und die Hilfe die ich erhalten habe.

Besonders danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. A. Egger für seine aufopfernde Unterstützung in Punkten wie Aufbau des Messversuches, Durchführung und Auswertung. Seine helfende Hand bei den Tücken des Schreibens einer wissenschaftlichen Arbeit war unschätzbar.

Frau Dipl.-Ing. assoz. Prof. Dr. mont. E. Bucher danke ich für die Weitergabe ihres Wissens, um mein Verständnis über die Perowskite-Strukturen und deren immense Vorteile zu festigen.

Herrn Dipl.-Ing. J. Hofer und Frau Dipl.-Ing N. Schrödl danke ich für die Informationen bei Theorie und bei der Auswertung der Daten.

Bei Herrn Dipl.-Ing P. Gsaxner bedanke ich mich für die Bereitstellung und Wartung der Software.

Herrn Große-Eschedor danke ich für die Gastransporte der nicht eben leichten Gasflaschen, welche von mir benötigt wurden.

Ich möchte mich auch bei meiner Familie und allen meinen Freunden bedanken, welche mich unterstützen und mich durch Höhen und Tiefen des Studiums begleiteten.

Kurzfassung

Sauerstoffaustauscheigenschaften von Strontium-substituiertem Lanthan-Kobaltoxid als SOFC-Kathode

Durch die weltweite Energiekrise und zunehmende Rohstoffverknappung wird intensiv an der Entwicklung neuer Technologien und Materialien für die nachhaltige Produktion elektrischer Energie geforscht. Brennstoffzellen können hierzu einen entscheidenden Beitrag leisten, da sie einen hohen Wirkungsgrad besitzen und beim Betrieb mit Wasserstoff keine schädlichen Stoffe emittieren. In dieser Arbeit wird ein Kathodenmaterial für die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) hinsichtlich Sauerstoffaustauscheigenschaften mittels von der Pauw- und Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen untersucht. Die Messungen wurden zwischen 600°C und 750°C durchgeführt um die Eignung des Materials für den Einsatz bei reduzierten Betriebstemperaturen zu untersuchen. Als vielversprechendes Kathodenmaterial wurde die Elektrokeramik $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ ausgewählt. Die Verbindung kristallisiert in der Perowskit-Struktur und ist ein ionisch-elektronischer Mischleiter mit einer ausgeprägten elektronischen Leitfähigkeit sowie einem hohen Oberflächenaustauschkoeffizienten für Sauerstoff. Diese für die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit einer SOFC-Kathode wichtigen Kenngrößen werden in dieser Arbeit unter SOFC-Betriebsbedingungen bestimmt. Die Ergebnisse der gemessenen Parameter sowie deren Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck werden dargestellt, und mit Werten aus der Literatur verglichen und interpretiert.

Abstract

Oxygen exchange properties of strontium-substituted lanthanum-cobalt oxide for application as SOFC-cathode

To meet the global energy crises arising from the ongoing depletion of fossil fuels new methods and materials for energy production have to be developed. In this context fuel cells may play an important role due to their high efficiency and low emissions. The main focus of this study is to characterise a cobalt-based electroceramics which is considered as a promising material for the application as cathode in solid oxide fuel cells (SOFC). Current research efforts are directed to reduce the operating temperatures of SOFCs to the intermediate temperature regime of 600-800°C. Within this work the mixed conducting material structure $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-d}$ is studied which shows perovskite-structure and a pronounced electronic conductivity and high surface exchange coefficients for oxygen. Such material parameters are important to assess the performance of a potential SOFC-cathode material and have been determined by the van der Pauw method and the conductivity relaxation technique. Investigations were carried out at temperatures and oxygen partial pressures relevant for the application as SOFC-cathode material. Experimental results are presented and discussed in this work and a comparison with the literature including interpretation is provided.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|--------------|
| 1 EINLEITUNG | 4 |
| 1.1 Problemstellung und Zielsetzung | 5 |
| 1.2 Gliederung der Arbeit..... | 6 |
| 2 GRUNDLAGEN | 7 |
| 2.1 Allgemeines | 7 |
| 2.1.1 Bauarten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC) | 8 |
| 2.1.2 Funktionsweise der SOFC-Komponenten | 10 |
| 2.1.2.1 Kathode | 10 |
| 2.1.2.3 Elektrolyt..... | 14 |
| 2.1.2.4 Anode | 14 |
| 2.1.2.5 Eigenschaften des Interkonnektors | 15 |
| 2.1.2.6 Gemeinsame Eigenschaften der SOFC-Komponenten | 16 |
| 2.1.3 Defektchemie von LSC55 | 16 |
| 2.2 Leitfähigkeitsrelaxation | 18 |
| 2.2.1 Messprinzip..... | 18 |
| 2.2.2 Auswertung..... | 19 |
| 2.2.2.1 Chemischer Diffusionskoeffizient D_{chem} | 19 |
| 2.2.2.2 Oberflächenaustauschkoeffizient k_{chem} | 19 |
| 2.2.3 Zusammenführung der Parameter Oberflächenaustausch- und Diffusionskoeffizient..... | 20 |
| 2.2.4 Auswerteverfahren..... | 21 |
| 2.2.5 Grafische Darstellung der Ergebnisse..... | 22 |
| 2.3 Van der Pauw-Messung..... | 24 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.3.1 | Messprinzip..... | 24 |
| 2.3.2 | Auswertung..... | 25 |
| 2.3.2.1 | Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit | 25 |
| 3 | EXPERIMENTELLES | 27 |
| 3.1 | Probenherstellung..... | 27 |
| 3.1.1 | Pechini-Prozess..... | 27 |
| 3.1.2 | Herstellung des LSC55 | 28 |
| 3.2 | Vorbereitung der Probe..... | 29 |
| 3.2.1 | Einbau der Probe..... | 29 |
| 3.3 | Messaufbau der Versuchsserien..... | 30 |
| 3.3.1 | Verwendete Apparate und Geräte..... | 30 |
| 3.3.1.1 | Source Meter KEITHLEY 2400..... | 30 |
| 3.3.1.2 | Nanovoltmeter KEITHLEY 2182..... | 31 |
| 3.3.1.3 | Temperaturregler Eurotherm 2604 | 31 |
| 3.3.1.4 | Probenhalterung | 32 |
| 3.3.1.5 | Quarzglasraktor | 33 |
| 3.3.1.6 | Ofen..... | 35 |
| 3.4 | Durchführung der Versuche..... | 36 |
| 3.5 | Auswertung der Messungen an LSC55 | 37 |
| 3.5.1 | Auswertung einer van der Pauw-Messung..... | 37 |
| 3.5.2 | Auswertung einer Leitfähigkeitsrelaxationsmessung | 39 |
| 3.5.2.1 | Oxidation Versuchsserie 2 bei 750°C, a=15% O ₂ und b=20% O ₂ | 39 |
| 3.5.2.2 | Reduktion Versuchsserie 2 bei 750°C, a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ | 42 |
| 4 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION FÜR LSC55 | 45 |
| 4.1 | Messung Versuchsserie 1 bei 600-750°C a=10vol% O ₂ und b=15vol% O ₂ .. | 45 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.1.1 | Ergebnisse van der Pauw-Messung..... | 45 |
| 4.1.2 | Ergebnisse Leitfähigkeitsrelaxation | 46 |
| 4.1.3 | Diskussion und Ergebnisse..... | 48 |
| 4.1.3.1 | Van der Pauw-Messung Versuchsserie 1..... | 48 |
| 4.1.3.2 | Leitfähigkeitsrelaxationsmessung Versuchsserie 1 | 49 |
| 4.2 | Messung Versuchsserie 1.1 bei 600-750°C, a=10vol% O ₂ und b=15vol% O ₂ 50 | |
| 4.2.1 | Ergebnisse van der Pauw-Messung..... | 50 |
| 4.2.2 | Ergebnisse Leitfähigkeitsrelaxation | 51 |
| 4.2.3 | Vergleichende Darstellungen | 52 |
| 4.3 | Messung Versuchsserie 2 bei 600-750°C a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ .. | 55 |
| 4.3.1 | Ergebnisse der van der Pauw-Messung..... | 55 |
| 4.3.2 | Ergebnisse Leitfähigkeitsrelaxation | 56 |
| 4.3.3 | Erkenntnisse | 58 |
| 4.4 | Ergebnisse der Aktivierungsenergien der Versuchsserien..... | 60 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG | 61 |
| 6 | VERZEICHNISSE | I |
| 6.1 | Literatur..... | I |
| 6.2 | Abkürzungsverzeichnis | III |
| 6.3 | Tabellen | IV |
| 6.4 | Abbildungen | V |

1 Einleitung

In Zeiten der Energiekrise gibt es zunehmend Bestrebungen neben der Effizienzerhöhung bei der Energiegewinnung durch Verbrennung fossiler Brennstoffe wie z.B. Kohle, Öl und Gas, auch in neue emissionsarme Technologien zu investieren. Dazu ist es notwendig diese neue Technologien zu entwickeln bzw. zu verbessern.

Der weltweite Energieverbrauch wird derzeit nach wie vor hauptsächlich mit fossilen Energieträgern gedeckt. Damit einhergehend nimmt die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre kontinuierlich zu. Allein im Zeitraum von 1960 bis 2014 war eine Steigerung des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre von ca. 300 ppm auf 400 ppm zu beobachten. Dies führt dazu, dass seit Beginn der industriellen Revolution die globale mittlere Temperatur bis zum Jahr 2000 um mehr als 0,6°C angestiegen ist. Ohne Gegenmaßnahmen wird noch in diesem Jahrhundert eine Temperaturerhöhung von bis zu 5,8°C prognostiziert [1].

In Österreich stieg der Energieverbrauch seit 1990 um 39%, wobei mehr als 70% der Energie mittels fossilen Energieträgern bereitgestellt werden [2]. Eine genaue Aufteilung des Energieeinsatzes in Österreich ist der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 1: Energieeinsatz in Österreich 2010 bezogen auf den Bruttoinlandsverbrauch [2].

| Energieeinsatz in Österreich 2010 | |
|--|------|
| Aufteilung des Bruttoinlandsverbrauchs | |
| Erdöl | ~38% |
| Gas | ~24% |
| Kohle | ~10% |
| Erneuerbare Energien | ~26% |
| Brennbarer Abfall | ~2% |
| Import | >1% |

Angesichts dieser Steigerungen ist es umso wichtiger, die Einführung neuer nachhaltiger Methoden zur Energiegewinnung zu unterstützen.

Eine dieser neuen Technologien ist die Brennstoffzelle. Diese wandelt chemische Energie mit hoher Effizienz in elektrische Energie um, ohne durch Zwischenschritte den Wirkungsgrad weiter zu senken, wie z.B. bei der Umwandlung von thermischer Energie in mechanische und anschließend in elektrische Energie. Insbesondere ist die Brennstoffzelle in ihrer Effizienz nicht durch den Carnot'schen-Wirkungsgrad begrenzt, wie das bei der Wärmekraftmaschine der Fall ist. Es gibt verschiedene Arten von Brennstoffzellen, die anhand ihrer Einsatztemperatur in Nieder- und Hochtemperaturbrennstoffzellen eingeteilt werden. Niedertemperaturbrennstoffzellen wie z.B. die alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell – (AFC)) oder die Polymerelektrolytbrennstoffzelle (Polymer Electrolyte Fuel Cell – (PEM)) werden hauptsächlich für mobile Anwendungen verwendet. Dem gegenüber werden Hochtemperaturbrennstoffzellen wie die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell – (MCFC)) und die Festoxidbrennstoffzelle (Solid Oxid Fuel Cell – (SOFC)) vorwiegend in stationären Anwendungen eingesetzt. Vorteile der hohen

Betriebstemperaturen von SOFCs von etwa 800-1000°C liegen in der möglichen internen Reformierung bei Verwendung von kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen, sowie in der hohen Aktivität der Elektroden, wodurch der Einsatz von Edelmetallen als Katalysatoren vermieden werden kann. Da die hohen Temperaturen jedoch auch Nachteile mit sich bringen, wird gegenwärtig intensiv an einer Erniedrigung der SOFC-Betriebstemperaturen von anfangs 800-1000°C auf 700-800°C geforscht. Neue Versuchsanlagen werden bereits bei Arbeitstemperaturen von maximal 750°C betrieben, doch eine weitere Reduktion auf zumindest 650°C ist wünschenswert. Da dies einen großen Einfluss auf die Stabilität und Aktivität der verwendeten Komponenten sowie auf die Verträglichkeit der Komponenten untereinander hat, ist die Entwicklung bzw. Untersuchung neuer Materialien dringend erforderlich [3], [4].

In dieser Arbeit wird ein vielversprechendes SOFC-Kathodenmaterial hinsichtlich einiger für den Betrieb wichtiger Parameter bei reduzierten Temperaturen untersucht. Es werden dazu zwei verschiedene Messverfahren eingesetzt um Aussagen über die Eignung des Materials als SOFC-Kathode zu erhalten.

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Wie bereits angesprochen, ist ein Schwerpunkt der gegenwärtigen Forschungsaktivitäten an Festoxidbrennstoffzellen die Absenkung der Betriebstemperatur. Dies ermöglicht den Einsatz von Strukturbauteilen statt der bisherigen keramischen Interkonnektoren und würde eine Vielzahl weiterer Vorteile mit sich bringen, wie z.B. reduzierte thermische Belastung der Stackkomponenten -insbesondere der Dichtungen. Ein entscheidender Nachteil der Temperaturerniedrigung liegt jedoch in der Verlangsamung der Kinetik von thermisch aktivierten Elektrodenprozessen und in der geringeren ionischen Leitfähigkeit des Festelektrolyten. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zunahme des Innenwiderstands der Zelle zu einem großen Teil durch die SOFC-Kathode verursacht wird. Das in dieser Masterarbeit untersuchte SOFC-Kathodenmaterial ist ein Lanthan

kobaltat, welches aufgrund seiner hohen Aktivität für die Sauerstoffreduktion auch bei reduzierten Temperaturen eingesetzt werden kann. Die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsverfahren wurden bei Temperaturen zwischen 600 und 750°C durchgeführt. Es wurden die elektrische Leitfähigkeit sowie der Oberflächenaustauschkoeffizient von Sauerstoff bestimmt.

Ziel war es, die Leistungsfähigkeit des untersuchten Materials für die Verwendung als SOFC-Kathodenmaterial auch bei reduzierten Temperaturen nachzuweisen. Die erhaltenen Messwerte wurden mit Daten aus der Literatur verglichen.

1.2 Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst der Aufbau und die Komponenten einer Festoxidbrennstoffzelle beschrieben. Weiters wird auf die einzelnen Komponenten eingegangen und die Struktur und Eigenschaften des in dieser Arbeit untersuchten SOFC-Kathodenmaterials behandelt. Im Anschluss daran werden die verwendeten Messverfahren sowie die für die Auswertung notwendigen Formeln und Diagramme angeführt.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem experimentellen Teil der Arbeit. Hier wird zunächst auf die Probenherstellung und die Probenvorbereitung eingegangen. Zuerst werden die verwendeten Apparaturen und Messgeräte beschrieben. Im Anschluss daran erfolgt die Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Auswerteverfahren der gemessenen Daten.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der einzelnen Messungen tabellarisch und in Form von Diagrammen dargestellt. Die aus den Messergebnissen gezogenen Schlussfolgerungen und die gewonnenen Erkenntnisse werden beschrieben und mögliche Fehlerquellen diskutiert.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit Aussagen hinsichtlich der Eignung des verwendeten Materials wird in Kapitel 5 gegeben.

Das Kapitel 6 umfasst die Auflistung der verwendeten Abkürzungen sowie ein Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen in dieser Arbeit.

Den Schluss bildet das Literaturverzeichnis.

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

In einer Brennstoffzelle wird durch Oxidation einer leicht oxidierbaren Substanz (z.B. Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Methanol) mit einem Oxidationsmittel (Luft oder reiner Sauerstoff) elektrischer Strom erzeugt. Die Reaktionskomponenten werden kontinuierlich und getrennt den entsprechenden Elektroden, zwischen denen sich ein Elektrolyt befindet, zugeführt [5].

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Brennstoffzelle [6]. Der Elektrolyt, eine elektronisch isolierende, aber ionisch leitende Membran, trennt die Zelle in zwei Kammern. Eine dieser Kammern ist die Elektronensenke für eine externe elektrische Last und somit die Kathode. Der Reaktionsstoff an der Kathode ist meist Sauerstoff [5].

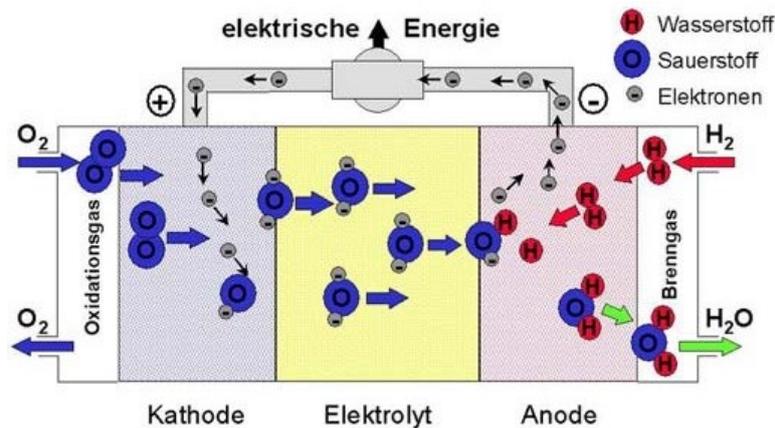
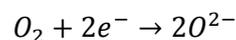
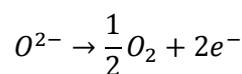


Abbildung 1: Funktionsweise einer Brennstoffzelle [6].

Molekularer Sauerstoff (O₂) wird an der Kathode bzw. an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt durch Elektronenaufnahme zum Sauerstoffion O²⁻ reduziert, wie in Abbildung 1 gezeigt [5].



Parameter, welche die Reaktion beschleunigen, sind hohe Temperaturen sowie katalytisch aktive Kathodenmaterialien. Der Elektrolyt ermöglicht den Transport der Sauerstoffionen von der Kathodenkammer zur Anodenkammer. Hier werden dem Sauerstoff die Elektronen wieder entzogen [5].



Über eine Verbindung der Elektronenquelle mit der Senke, schließt sich der elektrische Stromkreis und elektrischer Strom kann fließen. Die benötigte Triebkraft für diesen Prozess kommt durch die Differenz des chemischen Potentials des Sauerstoffs bzw. des Sauerstoffpartialdrucks zwischen der Kathode (hoher Partialdruck) und der Anode (niedriger Partialdruck) zustande [5].

Bei einer Festoxidbrennstoffzelle laufen die Zellreaktionen bei erhöhten Temperaturen ab. Während die Reaktionstemperaturen bis vor ein paar Jahren zwischen 900-1000°C lagen, war man bemüht, aus Kosten- und werkstofflichen Gründen die Temperatur zu senken. Mittlerweile sind Temperaturen von 800°C üblich. Es wird darauf hingearbeitet, zukünftige SOFC mit einer Temperatur von weniger als 800°C zu betreiben. Da die heutzutage verwendeten Werkstoffe bei diesen Temperaturen geringere ionische Leitfähigkeit bzw. geringere katalytische Aktivitäten besitzen, wird gegenwärtig intensiv an der Entwicklung und Charakterisierung neuer Materialien geforscht [5].

2.1.1 Bauarten einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC)

Beim Bau einer SOFC haben sich zwei unterschiedliche Konstruktionsweisen etabliert: das tubuläre und das planare Design. Diese zwei unterschiedlichen Konstruktionsweisen haben diverse Vor- und Nachteile bei der Anwendung, wie im folgenden diskutiert wird.

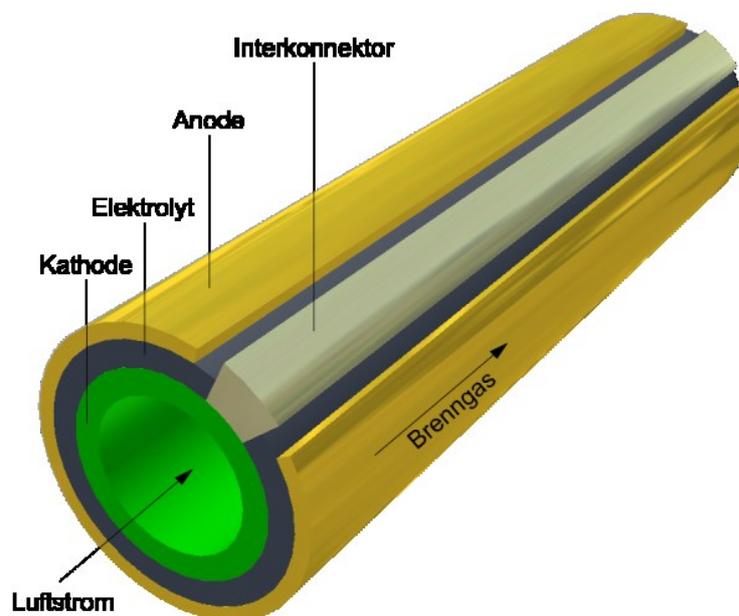


Abbildung 2: Aufbau einer tubularen SOFC [7].

Die in Abbildung 2 dargestellte Konstruktionsweise zeigt das tubuläre Design. Hier besteht die Zelle aus einem Rohr, welches z.B. durch Extrusion relativ kostengünstig hergestellt werden kann. Eine der Komponenten (Anode, Kathode oder Elektrolyt) wird als Träger ausgelegt, während die anderen Komponenten als dünne Schicht auf der Außen- oder Innenseite des Rohres aufgebracht werden. Bei einem Zusammenschluss mehrerer solcher Zellen, auch Stack genannt, wird ein Teil der Oberfläche für die elektrische Kontaktierung benutzt. Unter Verwendung dieser Technik können große Packungsdichten erzielt werden. Weiters kann der Bereich der Gasabdichtung gegenüber der Zelle bei niedrigeren Temperaturen gehalten werden. Dies reduziert die Kosten für Dichtungen, da diese nicht mehr den hohen Betriebstemperaturen widerstehen müssen. Weiters stellt sich hier eine unterschiedliche Stromdichte zwischen Innen- und Außenraum der Röhre ein. Bei kleineren Röhren (engl. "micro-tubular cells") muss dieser Unterschied bei der Auslegung der Rohrdicken stärker berücksichtigt werden [5].

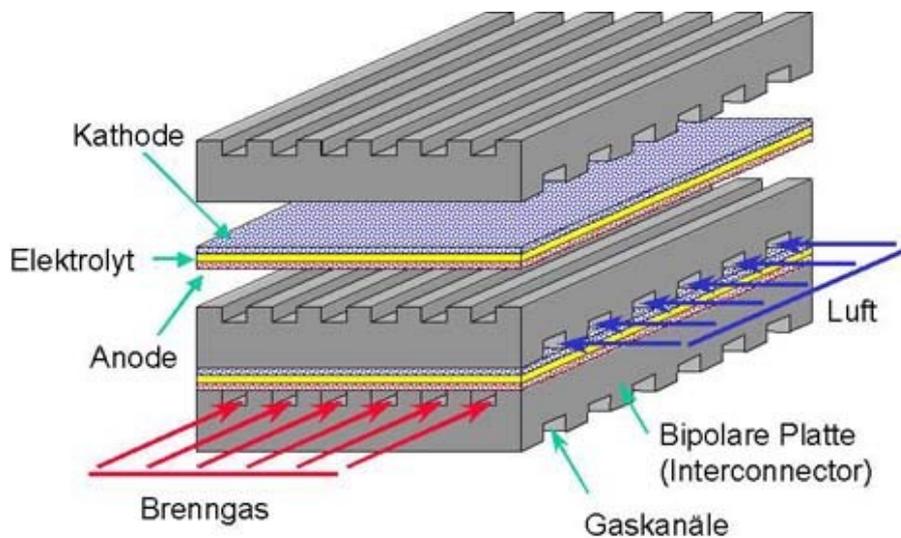


Abbildung 3: Aufbau einer planaren SOFC [6].

Die in Abbildung 3 dargestellte planare Bauform zeichnet sich dahingehend aus, dass der Aufbau einem Sandwichsystem entspricht, in welchem Anode, Elektrolyt und Kathode deckungsgleich übereinander angeordnet sind. Zur Abdichtung wird hier nur ein kleiner Rand der Zelle benötigt. Da bei dieser Bauform alle Teile der Zelle die gleiche Temperatur haben, müssen die Dichtungsmaterialien dieser Betriebstemperatur standhalten [5].

2.1.2 Funktionsweise der SOFC-Komponenten

In diesem Kapitel wird kurz auf die Funktionsweise und Eigenschaften der SOFC-Komponenten eingegangen.

2.1.2.1 Kathode

Die SOFC-Kathode nimmt den molekularen Sauerstoff aus der Gasphase auf und katalysiert die Sauerstoffreduktionsreaktion. Die dabei benötigten Elektronen werden dem Verbraucher entzogen. Die Hauptanforderungen an die Kathode sind in der untenstehenden Auflistung dargestellt:

- Um die Umwandlung des adsorbierten Sauerstoffs zu Sauerstoffionen zu beschleunigen, muss das Material eine ausreichend hohe katalytische Aktivität für die Reduktionsreaktion besitzen. Dies stellt eine Grundvoraussetzung für den Einsatz als SOFC-Kathode dar und ist insbesondere für den Betrieb bei reduzierten Temperaturen wichtig, da die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen thermisch aktiviert sind [5].
 - In einer gemischtleitenden Kathode setzt sich der Massentransport des Sauerstoffs von der Gasphase in den Elektrolyt aus folgenden Teilschritten zusammen. Der durch Gasdiffusion in die Poren der Kathode eindringende Sauerstoff wird an der Kathodenoberfläche zu Oxidionen (O^{2-}) reduziert und in die Oberflächenschicht der Kathode eingebaut. Von dort wandern die Sauerstoffionen durch Festkörperdiffusion in Richtung des Elektrolyten, wo schließlich an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt der Ladungstransfer stattfindet, siehe Abbildung 4 [8].
 - Da zur Reduktion des Sauerstoffes an der Kathode Elektronen benötigt werden, muss die Kathode gut elektronisch leitend sein. Darüber hinaus ist ein geringer Kontaktwiderstand zwischen Kathode und Interkonnektor erforderlich [5].
 - Für den Fall eines vorwiegend elektronisch leitenden Kathodenmaterials findet die Elektrodenreaktion an der Grenzfläche zwischen Kathode, Elektrolyt und der Gasphase statt. Dieser Bereich wird auch als „Drei-Phasen-Grenze“ bezeichnet. Sauerstoff gelangt hier durch die Gasphase bzw. durch Oberflächendiffusion entlang der Kathodenoberfläche zur Dreiphasengrenze. Dieser Kathodentyp hat eine geringere Leistungsfähigkeit als gemischtleitende Kathoden (siehe unten) und wird daher meist als Komposit mit dem Elektrolytmaterial bei relativ hohen Temperaturen eingesetzt, siehe Abbildung 4 [5].
-

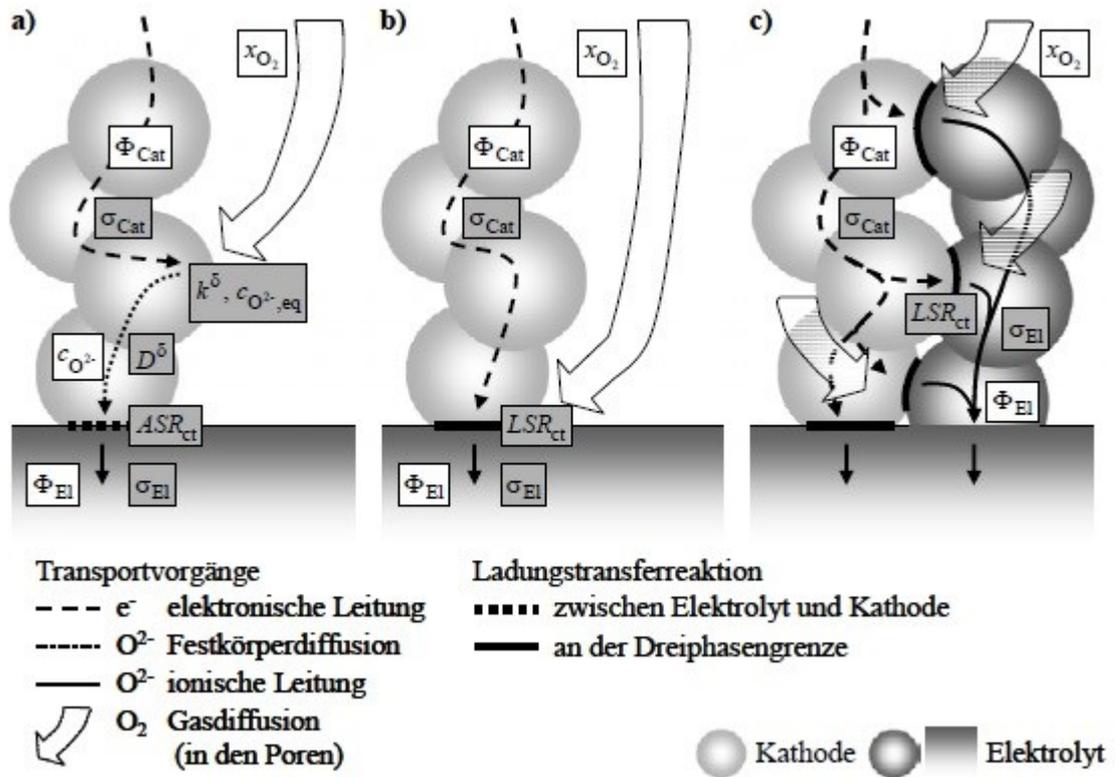


Abbildung 4: Sauerstofftransport bei verschiedenen Kathodentypen. Beschreibung des Sauerstofftransport in a) gemischtleitenden, b) elektronenleitenden, und c) in Komposit-Kathoden [8].

Der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff sollte hoch sein, damit die oben erwähnte Umwandlung entsprechend rasch erfolgt. Die auftretenden Diffusionsarten sind zum einen die Volumendiffusion und zum anderen die Oberflächendiffusion. Bei der Volumendiffusion kann die gesamte Kathodenfläche für den Austausch von ionischem Sauerstoff zur Verfügung stehen. Wenn diese Diffusionsart vorliegt, wird dies mit MIEC (engl. "mixed electronic and ionic conductor") bezeichnet [5].

Das in dieser Arbeit untersuchte Material für den Einsatz als SOFC- Kathode ist Strontium-dotiertes Lanthankobaltat ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$) (LSC) genannt. Die Verbindung kristallisiert in der Perowskit-Stuktur und besitzt folgende Eigenschaften:

- Große Sauerstoff-Nichtstöchiometrie
- Hohe katalytische Aktivität
- Hohe Sauerstoffionendiffusivität
- Hohe elektrische Leitfähigkeit
- Geringe Kationen-Nichtstöchiometrie

2.1.2.1.1 Überblick über die Perowskitstruktur

Benannt wurde diese Verbindungsklasse nach dem Mineral Kalziumtitanat (CaTiO_3), welches die chemische Formel ABX_3 besitzt. Werkstoffe mit dieser Kristallstruktur werden meist fälschlicherweise als Perowskit bezeichnet. Die richtige Bezeichnung wäre hier Werkstoffe mit Perowskit-Struktur. Das untersuchte LSC55 ist ein Werkstoff mit Perowskit-Struktur.

In Abbildung 5 ist die Perowskitstruktur dargestellt. An den Eckpunkten des Würfels liegen die B-Atome, auf den Kantenmitten sitzen die X-Atome und im Zentrum des Würfels befindet sich das A-Atom [9].

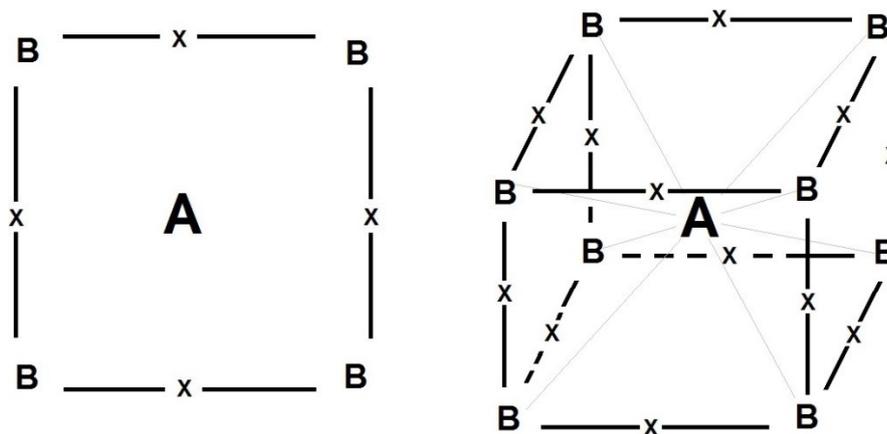


Abbildung 5: Grafische Darstellung der Perowskit-Struktur [9].

Bei einer gedachten Verbindung benachbarter X-Atome entsteht ein Oktaeder, in dessen Mitte ein B-Atom sitzt (BX_6 -Oktaeder). In der Mitte zwischen acht solchen Oktaedern liegt ein A-Atom. Betrachtet man die nächste Umgebung des A-Atoms mit X-Atomen, so ergibt sich als Koordinationspolyeder ein „Vierzehnflächner“. Diese Struktur ähnelt einem Würfel mit abgeschnittenen Eckpunkten. In der Abbildung 6 sind die oben erwähnten geometrischen Körper dargestellt [10].

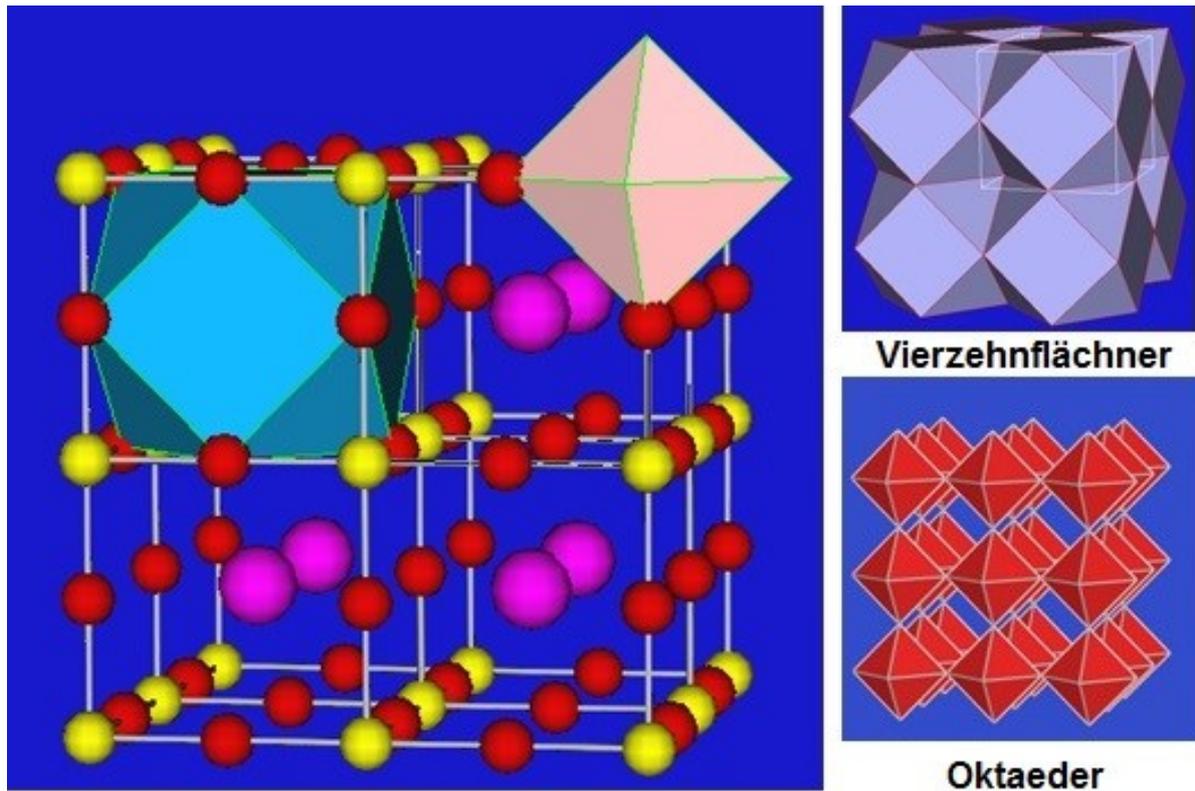


Abbildung 6: Aufbau eines Perowskites mit Darstellung der diversen bestehenden Geometrien [11].

Diese Darstellungen helfen bei der Erklärung der Sauerstoff-Nichtstöchiometrie. Das Verhalten des Sauerstoffs in einer gemischtleitenden Kathode, also die Aufnahme, der Transport sowie die Abgabe des Sauerstoffs, ist für die Funktionsweise der Kathode von Bedeutung. Auf die Nichtstöchiometrie wird im Kapitel „2.1.3 Defektchemie von LSC55“ r eingegangen.

2.1.2.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt stellt eine Barriere für Elektronen dar, während die Sauerstoffionen nicht am Durchtritt gehindert werden. Bei einem teilweisen Fluss der Elektronen durch den Elektrolyt würde ein interner Kurzschluss entstehen und somit auch weniger Strom über den Verbraucher fließen. Durch Dotierung der eingesetzten Elektrolytmaterialien mit Ionen geringerer Ladung (z.B. Zirkoniumoxid (ZrO_2) mit Yttriumoxid (Y_2O_3)) kann die Konzentration der Sauerstoffleerstellen erhöht werden. Durch die Sauerstoffleerstellen wird bei höheren Temperaturen die Leitung der Sauerstoffionen ermöglicht. Die ionische Leitfähigkeit steigt anfangs mit zunehmender Konzentration des Dotierelements bzw. der Sauerstoffleerstellen, durchläuft bei höheren Konzentrationen aber ein Maximum [5].

2.1.2.4 Anode

Die Anode einer SOFC muss im Grunde ähnliche Anforderungen wie die Kathode erfüllen. Diese sind [5]:

- An der Anode werden die Sauerstoffionen, welche durch den Elektrolyt von der Kathode kommen, zu atomarem Sauerstoff reduziert.
- Weiters müssen die entzogenen Elektronen zum Interkonnektor weitergeleitet werden, weswegen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit vorhanden sein muss.
- Der Werkstoff muss eine hohe Beständigkeit gegenüber reduzierenden Bedingungen besitzen, welche in der Brennstoffatmosphäre herrschen.
- Der verwendete Werkstoff sollte als Katalysator für die Oxidation des Brennstoffs wirken.

Das zurzeit gebräuchlichste Anodenmaterial ist Nickel, welches die oben genannten Anforderungen weitestgehend erfüllt. Zur Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit und der strukturellen Stabilität wird die Anode als Nickel-Elektrolyt-Komposit ausgeführt. Probleme bei der Verwendung einer Nickelanode sind zum einen, dass es durch Verunreinigung mit Schwefel aus dem Brenngas zu einer Einschränkung der nutzbaren Oberfläche kommt. Zum anderen stellt die nachträgliche Umwandlung des Nickels im Betrieb ein Problem dar. Nickel wird als Nickeloxid aufgebracht und erst später beim erstmaligen Hochfahren reduziert. Bei der Reduktion des Nickeloxides kommt es zu einem Schrumpfen des Materials. Es kann aber durch unbeabsichtigte Reoxidation zu einer Wiederherstellung des Nickeloxids und damit zu einer Volumensvergrößerung kommen. Dadurch können Risse entstehen, was zum Versagen der Zelle führen kann [5].

2.1.2.5 Eigenschaften des Interkonnektors

Der Interkonnektor verbindet (engl. "connect") die Einzelzellen miteinander. Da eine Zelle nur eine geringe Spannung erzeugen kann, werden mehrere solcher Zellen in Serie geschaltet und ergebend damit einen sogenannten "Stack". Für die Fertigung eines solchen Stacks ist es wichtig, dass die verschiedenen Teile einer Zelle gegeneinander und nach außen hin abgedichtet sind, wie in Abbildung 3 gezeigt. Die Anforderungen sind in den unten stehenden Punkten genauer beschrieben [5]:

- Um elektrische Verluste im Stack zu minimieren, muss eine hohe elektrische Leitfähigkeit zwischen den Zellen gewährleistet werden.
- Der Kathodenraum muss vom Anodenraum gasdicht abgegrenzt sein. Weiters müssen diese Räume der Zelle auch gegen die Umgebungsluft abgedichtet werden.
- Das Interkonnektormaterial muss beständig gegen Reduktion (Anodenseite) und Oxidation (Kathodenseite) sein.
- Der Werkstoff muss weiters die Betriebsbedingungen, hier vor allem die hohe Temperatur von über 600°C, ohne Beeinträchtigung der Stabilität aushalten.

Die bevorzugten Werkstoffe sind hier hochlegierte Chromstähle, da diese eine schützende Chromoxidschicht ausbilden. Der Nachteil dieser Schutzschicht ist, dass durch diese der elektrische Widerstand steigt. Je dünner diese Schicht ausgebildet ist, desto geringer ist dieser Widerstand. Bei der Verwendung von Chromstählen kann es aber, vor allem bei Feuchtigkeit im Gasstrom, zur Verdampfung des Chroms kommen, welches sich dann an der Kathode niederschlägt und dort elektrisch isolierende Phasen bildet. Durch diese sogenannte Chromvergiftung kann die Leistungsfähigkeit stark sinken [5]. Zur Verringerung der Chromvergiftung wird zunächst eine Schutzschicht am Interkonnektor aufgebracht.

2.1.2.6 Gemeinsame Eigenschaften der SOFC-Komponenten

Bei der SOFC ist es wichtig, vorher zu ermitteln, ob die Werkstoffe, welche eingesetzt werden sollen, miteinander kompatibel sind. Es dürfen keine chemischen Reaktionen zwischen den einzelnen Bauteilen stattfinden und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sollten nicht zu weit auseinanderliegen. Denkbar mögliche Schädigungen des Stacks können z.B. durch Ausbildung elektrisch isolierender Zwischenschichten oder die Entstehung von Rissen auf Grund von thermischen Spannungen entstehen [5].

2.1.3 Defektchemie von LSC55

Die Defektchemie beschäftigt sich mit Gitterfehlern, also jenen Fehlern, die das ideale Raumgitter eines festen Stoffs stören. Solche Fehler können durch den Einbau von „Fremd-Atomen“ oder durch das Fehlen von „Eigen-Atomen“ entstehen.

Der Begriff Sauerstoff-Nichtstöchiometrie bezieht sich auf das Abweichen des Sauerstoffgehalts von der idealen Zusammensetzung. Dieser kann z.B. aus dem Kristallgitter ausgebaut werden wodurch das entstehende Material weniger Sauerstoff enthält. Das in dieser Masterarbeit untersuchte Material ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, LSC) besitzt diese Eigenschaft, was in der genauen Bezeichnung des Materials durch Verwendung des δ in der chemischen Formel verdeutlicht wird [9].

Die hohe Sauerstoff-Nichtstöchiometrie kommt durch die Strontium-Substituierung sowie die leichte Reduzierbarkeit des Kobalts zustande. Durch die Besetzung von zwei Lanthanplätzen durch zwei Strontiumatome kommt eine Sauerstoffleerstelle im Perowskitgitter zustande. Die Perowskit-Struktur bleibt trotz der hohen Sauerstoff-Unterstöchiometrie bestehen. Durch die hohe Konzentration an Sauerstoffleerstellen kann es jedoch zu einer leichten Verzerrung des Kristallgitters kommen. Im Falle von LSC64 entsteht dadurch eine rhomboedrische Struktur, welche in Abbildung 7 dargestellt ist [9].

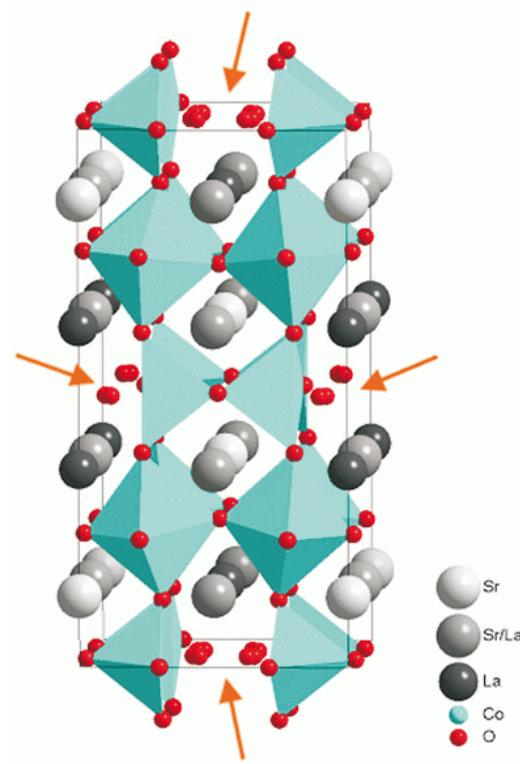


Abbildung 7: Perowskit-Struktur bei Nichtstöchiometrie [12].

Die Nichtstöchiometrie ist eine Funktion von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck. Bei Änderung der Temperatur oder Senkung des Sauerstoffpartialdrucks vergrößert sich die Nichtstöchiometrie und es entstehen zusätzliche Sauerstoffleerstellen. Die bei Ausbau des Sauerstoffs im Material zurückbleibenden Elektronen füllen die Elektronenlöcher im Valenzband teilweise auf, wodurch die elektronische Leitfähigkeit des Materials vermindert wird. Dies ist Basis der Leitfähigkeitsrelaxationsmethode zur Bestimmung der Sauerstoffaustauschigenschaften, wie im folgenden Kapitel dargestellt wird [9].

2.2 Leitfähigkeitsrelaxation

In diesem Kapitel werden die theoretischen und mathematischen Erkenntnisse behandelt, welche für die Durchführung der Versuche notwendig sind.

Bei der Leitfähigkeitsrelaxationsmessung wird der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei einer sprunghaften Änderung des Sauerstoffpartialdrucks in der umgebenden Gasphase gemessen. Wenn die Leitfähigkeit eines Stoffes bei Änderung des Sauerstoffgehaltes variiert, kann mittels Leitfähigkeitsrelaxation bestimmt werden, wie schnell Sauerstoff in das Material eingebaut bzw. wieder ausgebaut wird.

Durch Anwendung der in diesem Kapitel beschriebenen Auswertung können daraus der chemische Diffusionskoeffizient bzw. der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient von Sauerstoff bestimmt werden. Speziell der Oberflächenaustauschkoeffizient kann für Vergleiche mit anderen in der Literatur angeführten Materialien herangezogen werden.

2.2.1 Messprinzip

Die Probe, verfügt über vier Kontakte. An zwei benachbarten Kontakten wird ein Strom angelegt und zwischen den anderen beiden Kontakten die Spannung gemessen. Zwischen den zwei anderen Kontakten wird die entstandene Spannung gemessen. Damit kann die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden. Bei der Leitfähigkeitsrelaxation wird dieselbe Anordnung verwendet, es erfolgt hier jedoch eine sprunghafte Änderung des Sauerstoffpartialdrucks der die Probe umgebenden Gasatmosphäre. Die Kontaktierung, die Schritte der Probenvorbereitung und eine Skizze der Probe sind den Kapiteln 3.1 und 3.2 zu entnehmen.

2.2.2 Auswertung

In diesem Kapitel werden zunächst die gemessenen Parameter erläutert, die mathematische Behandlung erfolgt im Anschluss. Des Weiteren werden die für die Auswertung notwendigen Beziehungen angeführt.

2.2.2.1 Chemischer Diffusionskoeffizient D_{chem}

Unter chemischer Diffusion wird der Transport von Teilchen als Folge eines Aktivierungsgradienten verstanden. Das Wandern der Teilchen, in diesem Fall des Sauerstoffs, ist dann beendet, wenn die Aktivitätsunterschiede ausgeglichen wurden und daher keine Triebkraft mehr besteht.

Beschrieben wird die Diffusion durch den chemischen Diffusionskoeffizienten, welcher unter Zuhilfenahme der Teilchenstromdichte und der Diffusionsrichtung durch das erste und zweite Fick'sche Gesetz beschrieben wird [13].

Zweites Fick'sches Gesetz für den Fall eindimensionaler Diffusion [9-13]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{chem} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

| | | |
|------------|-----|---|
| D_{chem} | ... | chemischer Diffusionskoeffizient [$m^2 s^{-1}$] |
| c | ... | Konzentration der Teilchen (hier Konzentration der Sauerstoffatome) |
| x, t | ... | Position, Zeit |

2.2.2.2 Oberflächenaustauschkoeffizient k_{chem}

Der Oberflächenaustausch beschäftigt sich im Gegensatz zur Diffusion nicht mit dem Transport im Inneren eines Systems, sondern mit dem Übergang von einer Phase in eine andere. In den hier beschriebenen Versuchen ist die eine Phase der Probenkörper, wohingegen die andere Phase der umströmende Sauerstoff ist.

2.2.3 Zusammenführung der Parameter Oberflächenaustausch- und Diffusionskoeffizient

Bei der Annahme, dass der Oberflächenaustausch einer Reaktion erster Ordnung entspricht und das Material eine dünne Platte mit Dicke L ist, kann für den Gültigkeitsbereich $x=0$ bis $x=L$ die folgende vereinfachte Formel verwendet werden [14]:

$$D_{chem} \frac{\partial c}{\partial x} = \pm k_{chem} (c - c_s) \quad (2)$$

c_s ... Konzentration der Sauerstoffatome am Ende des Versuchs
 k_{chem} ... Oberflächenaustauschkoeffizient [cm s^{-1}]

Unter Zuhilfenahme der Dicke der Probe kann bestimmt werden, ob vorwiegend Oberflächenaustausch (k_{chem}) oder Diffusion (D_{chem}) stattfindet [14], [15]:

$$L_c = \frac{D_{chem}}{k_{chem}} \quad (3)$$

L_c ... charakteristische Dicke

Wenn die Dicke der Probe L nun viel kleiner ist als L_c , so überwiegt der Oberflächenaustausch und es kann somit nur k_{chem} durch den Versuch bestimmt werden. Bei $L \gg L_c$ kontrolliert die Diffusion vorwiegend den Austausch des Sauerstoffs und es kann nur D_{chem} ermittelt werden.

Da bei den Versuchen in dieser Masterarbeit die Dicke des Pellets im Vergleich zur Dicke L_c sehr gering ist, kann im Vorhinein erkannt werden, dass der ausschlaggebende Parameter hier der Oberflächenaustauschkoeffizient sein wird.

2.2.4 Auswerteverfahren

Zu einer einheitlichen Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung während des Relaxationsversuchs ist eine Normierung mit den Werten der spezifischen Leitfähigkeit σ_e bei $t=0$ und $t=\infty$ vorteilhaft [13], [14], [16]:

$$\sigma_n = \frac{\sigma_e(t) - \sigma_e(0)}{\sigma_e(\infty) - \sigma_e(0)} \quad (4)$$

$\sigma_e(0)$... Leitfähigkeit [S cm^{-1}] am Anfang der Messung

$\sigma_e(\infty)$... Leitfähigkeit [S cm^{-1}] am Ende der Messung

Die Leitfähigkeit selbst wird mit Formel (5) berechnet. K ist dabei der Geometriefaktor der Probe, welcher aber nicht bekannt sein muss, da er bei Einsetzen in Formel (4) herausfällt.

$$\sigma_e = \frac{I}{U} \quad K \quad (5)$$

I ... Strom [A]

U ... Spannung [V]

Im Falle einer zweistufigen Oberflächenaustausch-kontrollierten Relaxation ergibt sich für die Änderung der normierten Leitfähigkeit [14]:

$$\sigma_n = 1 - e^{-\frac{2 k_{chem}}{L} t} \quad (6)$$

Die Auswertung erfolgt durch Anpassen der Modellfunktion (6) an die experimentellen Daten.

σ_n ... normierte spezifische elektrische Leitfähigkeit []

L ... Dicke der Probenplatte [cm]

t ... Zeit [s]

Für eine qualitative Beurteilung der erhaltenen Ergebnisse ist es üblich, die benötigte Aktivierungsenergie ebenfalls auszuweisen. Diese erfolgt mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bestimmt:

$$k_{chem} = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

| | | |
|-------|-----|--|
| k_0 | ... | prä-exponentieller Faktor |
| E_a | ... | Aktivierungsenergie [J mol^{-1}] |
| R | ... | universelle Gaskonstante [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] |
| T | ... | absolute Temperatur [K] |

Durch Umformung und Vereinfachung der Arrhenius-Gleichung auf eine Geradengleichung und der Ermittlung der Steigung der Messdaten, kann der prä-exponentielle Faktor vernachlässigt werden. Die Ergebnisse der Aktivierungsenergien werden in Kapitel „4.4 Ergebnisse der Aktivierungsenergien der Versuchsserien“ tabellarisch dargestellt.

2.2.5 Grafische Darstellung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird das Idealverhalten dem Realverhalten gegenübergestellt, was anhand von Diagrammen veranschaulicht wird.

Bei unendlich schnellem Sauerstoffaustausch wird an der Probe ein sofortiger Anstieg der Spannung gemessen werden. Da der Sauerstofftransport durch die Oberflächenaustausch- und Diffusionsvorgänge zeitlich verzögert stattfindet, entspricht der Anstieg nicht einer idealen Sprungfunktion. Die zum neuen Gleichgewichtszustand benötigte Zeit, ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion. Die Reaktion kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. In den nachfolgenden Diagrammen ist zunächst die Sprungantwort, dann eine Antwort bei einer tieferen Temperatur (600°C) und im Anschluss eine bei einer erhöhten Temperatur (750°C) abgebildet.

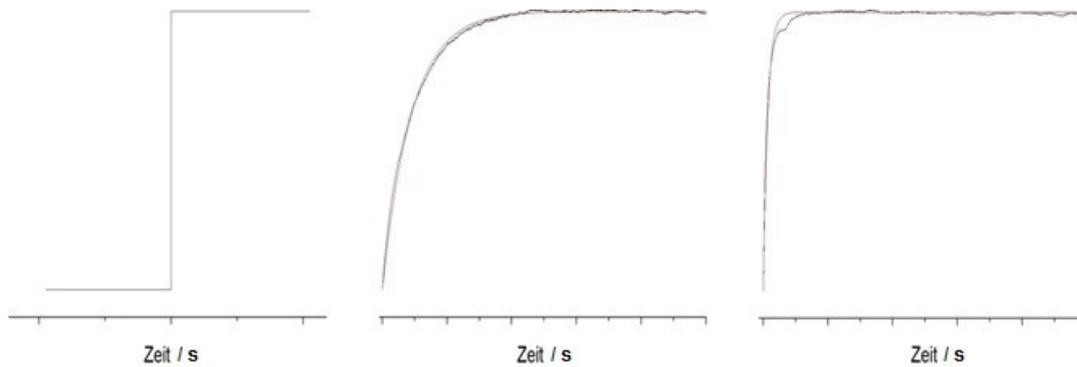


Abbildung 8: Darstellung der Leitfähigkeitskurven für unendlich schnellen Sauerstoffaustausch (Bild links); Darstellung mit exponentiellem Anstieg z.B. bei 600°C (Bild Mitte); Darstellung annähernd idealer Anstieg z.B. bei 750°C (Bild rechts).

Aus den oben gezeigten Diagrammen ist leicht zu erkennen, dass die Leitfähigkeitsrelaxation bei höheren Temperaturen schneller abgeschlossen ist. Dies entspricht natürlich auch einem größeren Oberflächenaustauschkoefizienten.

In Kapitel 4 wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktion durch mehrere Diagramme, welche experimentelle Daten enthalten, dargestellt.

2.3 Van der Pauw-Messung

In diesem Kapitel werden die nötigen Grundlagen für die van der Pauw-Messung erklärt. Es werden weiters alle Formeln und Berechnungen erläutert, welche für den Erhalt der Daten notwendig sind.

2.3.1 Messprinzip

Die van der Pauw-Methode wird verwendet, um die Leitfähigkeit von dünnen Proben zu messen [17]. Der Vorteil dieser Messung liegt darin, dass die Form der Probe, sowie die Position der Kontakte am Probenrand nahezu beliebig gewählt werden können. Es müssen jedoch folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Dicke des Materials muss über den gesamten Querschnitt konstant sein
- Die Dicke muss im Vergleich zu Breite und Länge klein sein

Die zulässigen Probenformen reichen von dünnen elektrisch leitenden Schichten auf einer elektrisch isolierenden Unterlage bis hin zu dünnen Plättchen. Die in dieser Masterarbeit gemessene Probenform war die eines dünnen quadratischen Plättchens, welches über vier Kontaktierungen an den Ecken verfügt (siehe Kapitel „3.1.2 Herstellung des LSC55“).

Die experimentelle Durchführung besteht aus zwei Teilschritten:

- Im ersten Schritt wird ein konstanter Strom an zwei benachbarte Kontakte A und B angelegt. Zwischen den zwei anderen Kontakten (C und D) wird die Spannung gemessen.
- Im zweiten Schritt wird nun ein konstanter Strom an die Kontakte B und C angelegt und in den Punkten D und A die Spannung gemessen.

Aus den beiden Messungen lässt sich nun für jeden Schritt ein Ohm'scher Widerstand berechnen. Der Widerstand aus dem ersten Schritt wird mit R_1 und jener aus dem zweiten mit R_2 bezeichnet [18].

2.3.2 Auswertung

In diesem Kapitel werden, wie auch schon in Kapitel 2.2.2, die relevanten Parameter für die Auswertung erläutert und im Anschluss daran die für die Auswertung erforderliche Formel angegeben.

2.3.2.1 Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Nachdem die Dicke des Plättchens und die Ohm'schen Widerstände bestimmt wurden, kann mit Formel (8) die spezifische Leitfähigkeit σ bestimmt werden [18].

Die spezifische Leitfähigkeit σ lässt sich aus den in Kapitel „2.3.1 Messprinzip“ beschriebenen Widerständen R_1 und R_2 durch die nachfolgende Formel mittels numerischer Iterationsverfahren berechnen, [14], [17], [18], [19].

$$e^{(-\pi R_1 \sigma L)} + e^{(-\pi R_2 \sigma L)} = 1 \quad (8)$$

| | |
|----------------|---|
| R_1, R_2 ... | spezifische Widerstände beschrieben in Kapitel „2.3.1 Messprinzip“ [Ω] |
| σ ... | elektrische Leitfähigkeit [$S\ cm^{-1}$] |
| L ... | Dicke der Probe [cm] |

Abbildung 9 zeigt einen typischen Verlauf der Widerstände als Funktion der Zeit während einer van der Pauw-Messung.

Bei der Messung wird zwischen zwei Kontakten Strom angelegt und bei den verbliebenen zwei Kontakten die Spannung gemessen. Für die Auswertung des Widerstands R_1 müssen die Werte der Stufenantwort gemittelt werden. Dasselbe gilt für die Messung des zweiten Schritts, auch hier müssen die Ergebnisse der erhaltenen Widerstände gemittelt werden, um R_2 zu erhalten. Durch die Mittelung werden Offsets, z.B. durch Thermospannungen korrigiert.

In dieser Arbeit wurden van der Pauw-Messungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit immer doppelt ausgeführt. Mit den erhaltenen Werten der Widerstände (R_1 und R_2) wird mithilfe von Gleichung (8) die Leitfähigkeit bestimmt und ihrerseits gemittelt.

In der nachfolgenden Abbildung sind zwei hintereinandergeschaltete van der Pauw-Messungen dargestellt. Zur Verdeutlichung sind die beiden Einzelmessungen farblich gekennzeichnet.

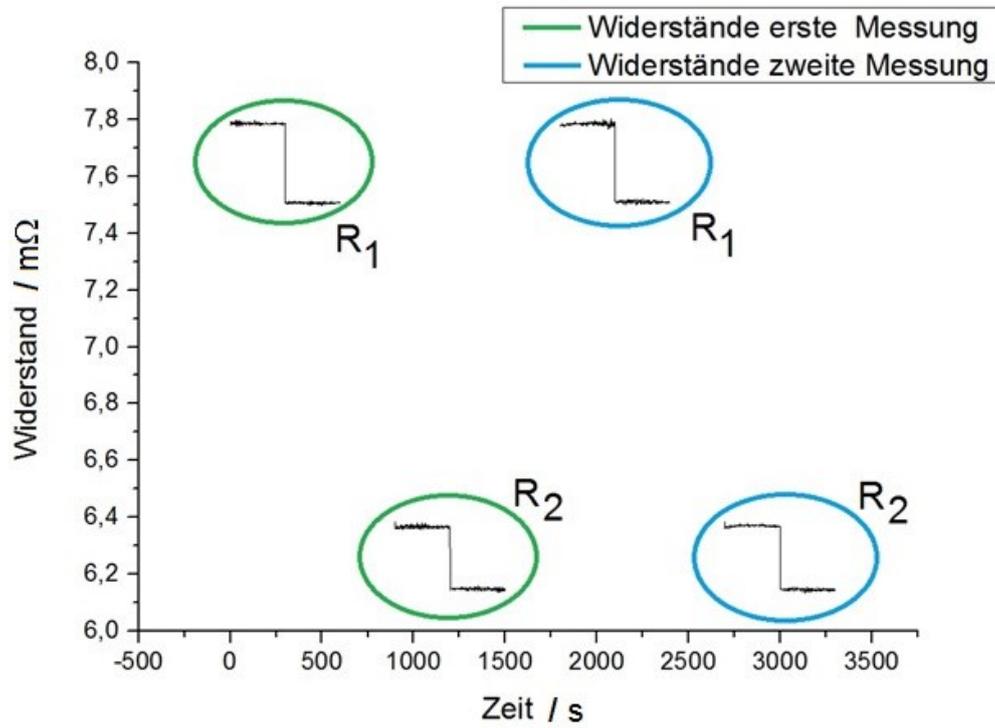


Abbildung 9: Van der Pauw-Messung mit farblicher Trennung der Widerstände einer Messung.

3 Experimentelles

Der nachfolgende Teil der Masterarbeit erläutert die verwendeten Apparate und Geräte, die Probenherstellung, den Aufbau und die Vorbereitung der Probe, die Durchführung sowie die Auswertung der Versuche an LSC55.

3.1 Probenherstellung

In diesem Kapitel wird auf die einzelnen Verfahrensschritte eingegangen, welche durchgeführt werden müssen, um von den Ausgangsmaterialien zu einer fertigen Probe zu gelangen.

Die Probensynthese wird nach einem modifizierten Pechini-Prozess durchgeführt. Im nächsten Kapitel wird zunächst der Pechini-Prozess erklärt, danach wird auf die Herstellung des LSC55 eingegangen.

3.1.1 Pechini-Prozess

Der Pechini-Prozess wird für die Herstellung von oxidischen Materialien im Labormaßstab verwendet. Es werden Nitrate oder Alkoholate verwendet, welche in eine Lösung aus Zitronensäure und Ethylenglykol eingebracht werden. Zitronensäurekomplexe gleichen unterschiedliche chemische Eigenschaften der eingebrachten Ionen aus, was zu einer besseren Verteilung der Ionen führt und Segregationen in nachfolgenden Verfahrensschritten verhindert. Ab einer Temperatur von über 100°C kommt es zu einer Polykondensation der Zitronensäure mit dem Ethylenglykol. Es entsteht ein Polyester, welcher eine gelartige Konsistenz aufweist, was einen Anstieg der Viskosität zur Folge hat. Bei einer Temperaturerhöhung auf 400°C wird das Polymer pyrolisiert und teilweise oxidiert. Durch diesen Schritt werden die Metallionen immobilisiert, sodass bei einer weiteren Temperaturerhöhung die Homogenität und Dispersion erhalten bleibt. Bei Temperaturen um ca. 900 °C werden organische Reste als CO₂ abgespalten, sodass die anorganischen Bestandteile des Ansatzes als fein verteilte Pulvermischung vorliegen. Diese Pulvermischung wird durch Kalzinieren bei höherer Temperatur in die Zielverbindung umgesetzt [20-23].

3.1.2 Herstellung des LSC55

Im folgenden werden die einzelnen Syntheseschritte im Detail beschrieben [21]:

- Zunächst wird eine Lösung aus Lanthanum-Nitrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), Strontium-Nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) und Kobalt(II)-Nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) hergestellt.
- Anschließend wird Zitronensäure in Ethylenglykol im molaren Verhältnis 10:1 gelöst.
- Die Lösung wird bis zur Ausbildung eines Gels auf 140°C gehalten.
- Der Ansatz wird zwei Tage bei einer Temperatur von 180°C ausgelagert.
- Es werden weitere Halteschritte bei Temperaturen von 400°C und 700°C durchgeführt.
- Das Material wird bei Raumtemperatur mittels einer Kugelmühle fein zermahlen.
- Die Probe wird uniaxial oder isostatisch gepresst und bei einer Temperatur von 1100°C gesintert. Die erhaltene Korngröße liegt zwischen $0,5$ und $1\mu\text{m}$.
- Aus dem gesinterten Pellet wird ein Quadrat mit einer Kantenlänge von 5mm und einer Dicke von $229\mu\text{m}$ herausgeschnitten und poliert.
- An den Ecken des Pellets werden Golddrähte mittels Goldpaste kontaktiert.

An der Probe mit Vier-Punkt-Kontaktierung werden van der Pauw- und Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen durchgeführt.

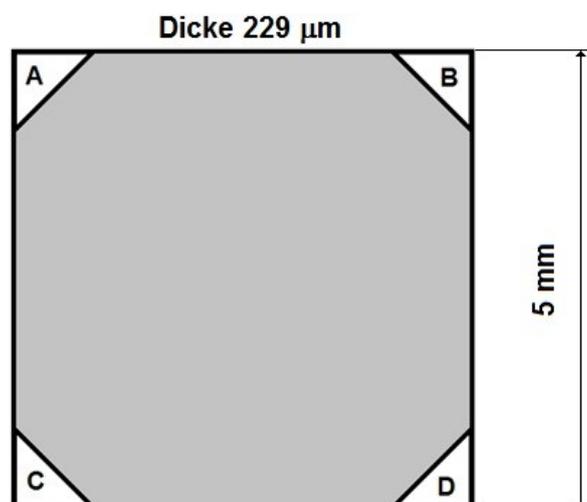


Abbildung 10: Darstellung der hergestellten Probe mit Vier-Punkt-Kontaktierung [18].

3.2 Vorbereitung der Probe

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Tätigkeiten der Messvorbereitung.

3.2.1 Einbau der Probe

Der Einbau der Probe in die Apparatur besteht aus mehreren Schritten:

- Montieren der Probe am Probenhalter
- Einführen des Probenhalters in den Quarzreaktor
- Einbau des Quarzreaktors in den horizontalen Rohrfen
- Anbringung der Gasversorgung, sowie der elektrischen Verbindungen.

In Abbildung 11 ist der schematische Einbau der Probe ins Quarzrohr dargestellt.

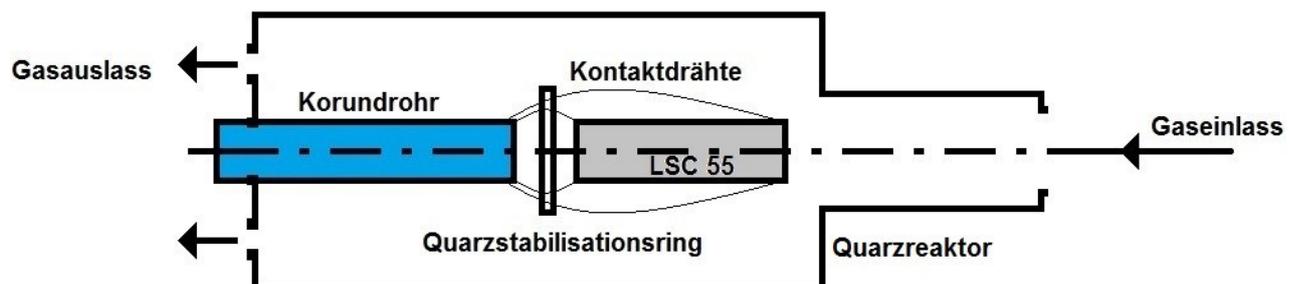


Abbildung 11: Skizze des Innenaufbaus und Verschaltung des Quarzreaktors.

Wie aus Abbildung 11 zu erkennen ist, durchströmt das Versuchsgas kontinuierlich den Reaktor. Der herrschende Druck im Quarzreaktor ist gleich dem Umgebungsdruck und wird mit einem für Labortätigkeiten speziell angefertigten Glaskolben mit integrierter Sperrflüssigkeit („Übergucker“) gegen Eindringen von Umgebungsluft gesichert.

Da der eingestellte Druck innerhalb des Quarzreaktors genau 1bar entspricht, können die Prozentangaben der Versuche eins zu eins in Druckangaben überführt werden.

3.3 Messaufbau der Versuchsserien

Der Messaufbau sowie die verwendeten Geräte werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.3.1 Verwendete Apparate und Geräte

Die Ergebnisse der Versuche werden mit verschiedenen Geräten, Apparaten und entsprechender Software erhalten, welche vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Montanuniversität Leoben zu Verfügung gestellt wurden. Zunächst wird der nötige Messstrom mittels KEITHLEY 2400 Source Meter an die Probe angelegt. Der entstehende Spannungsunterschied wird mit einem KEITHLEY 2182 Nanovoltmeter gemessen. Die für die Messversuche notwendige Temperatur wird über einen geregelten Ofen erreicht. Die Messswerte werden mittels spezieller Software aufgezeichnet.

3.3.1.1 Source Meter KEITHLEY 2400

Dieses Messgerät kann als Stromquelle bzw. Stromsenke von bis zu 1A betrieben werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Stromstärken von 400mA gearbeitet. In Abbildung 12 ist die Vorderansicht des Gerätes abgebildet.



Abbildung 12: KEITHLEY 2400 Source Meter.

3.3.1.2 Nanovoltmeter KEITHLEY 2182

Mit Hilfe dieses Gerätes ist es möglich, kleinste Spannungsunterschiede im Nanovoltbereich zu messen. In Abbildung 13 ist die Vorderansicht des Geräts dargestellt.



Abbildung 13: KEITHLEY 2182 Nanovoltmeter.

3.3.1.3 Temperaturregler Eurotherm 2604

Der Rohrofen wird über einen Eurothermregler 2604 mit Strom versorgt und auf konstanter Temperatur gehalten. Der Regler ist in Abbildung 14 dargestellt.



Abbildung 14: Eurothermregler 2604.

3.3.1.4 Probenhalterung

Die Probenpräparation wurde bereits in Kapitel „3.1.2 Herstellung des LSC55“ besprochen. Für die Messung werden die an der Probe befestigten dünnen Goldkontaktdrähte ($\varnothing=0,3\text{mm}$) mit etwas dickeren ($\varnothing=0,5\text{mm}$) verdrillt. Dies erhöht die Stabilität der Probe nach dem Einbau in den Ofen, da die dicken Golddrähte auch bei den Messtemperaturen stabil bleiben und es damit zu keinem unkontrollierten Absinken der Probe kommen kann. Die mechanische Stabilität wird weiters erhöht, indem ein Quarzring zusätzlich an den dickeren Goldkontaktdrähten befestigt wird. Diese Bauweise garantiert, dass die im Quarzrohr installierte Probe mittig im Gasstrom liegt. Auch die Lage der Probe kann dadurch so eingestellt werden, dass das Pellet genau waagrecht zum Gasstrom liegt. Durch diesen genauen Einbau können Messfehler durch z.B. Verwirbelungen oder durch unterschiedliches Anströmen verhindert werden.

In Abbildung 15 ist die Probe mit Golddrähten im Quarzstabilisationsring abgebildet.

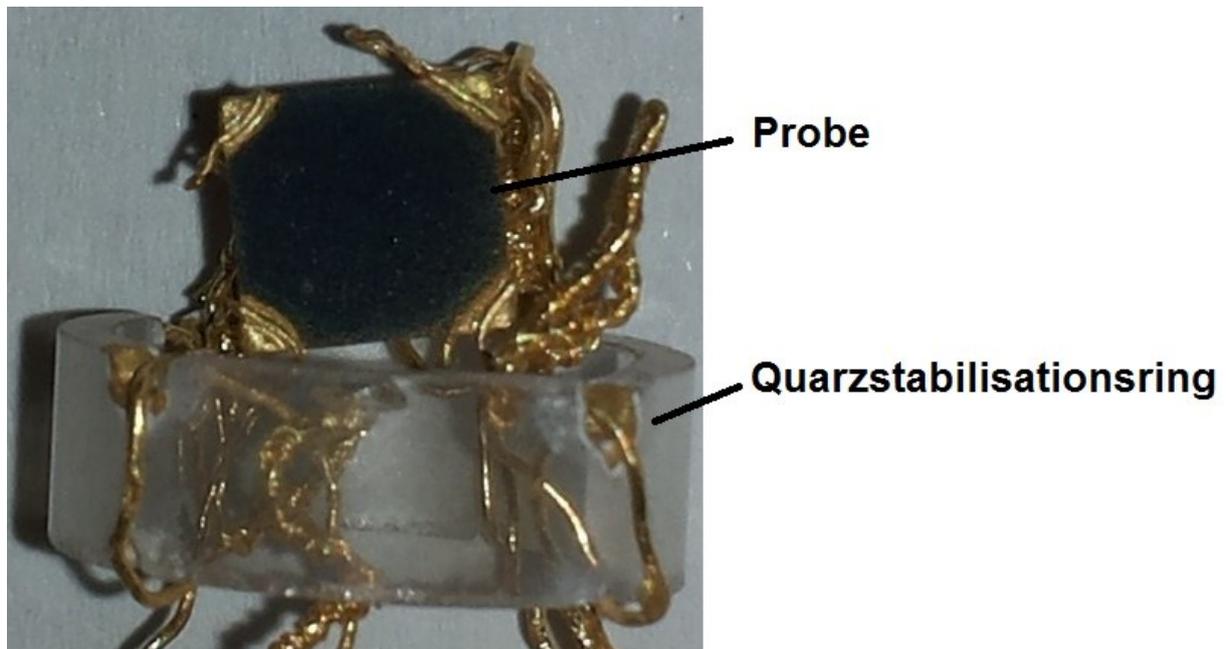


Abbildung 15: Vermessene LSC55-Probe mit Golddrähten und Quarzstabilisationsring.

3.3.1.5 Quarzglasreaktor

Als Reaktor wird ein Quarzrohr verwendet. Im Inneren des Quarzrohrs verläuft koaxial ein Korundrohr, durch welches die elektrischen Zuleitungen durchgeführt werden. Weiters ist ein Thermoelement an diesem Korundrohr angebracht.

Abbildung 16 zeigt die Korundrohrhalterung mit Gold-Zuleitung und dem S-Typ Thermoelement.

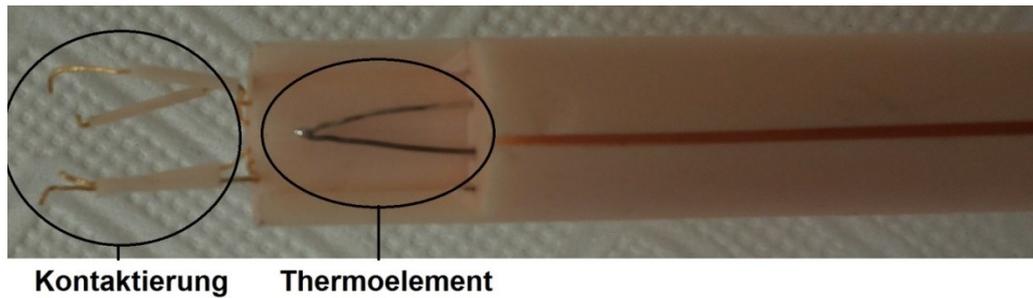


Abbildung 16: Korundrohr mit Kontaktierungen und Thermoelement.

Abbildung 17 zeigt die Halterung nach dem Montieren der Probe. Erkennbar sind das LSC55-Plättchen, der Quarzstabilisationsring, die Kontaktierung und das Thermoelement.

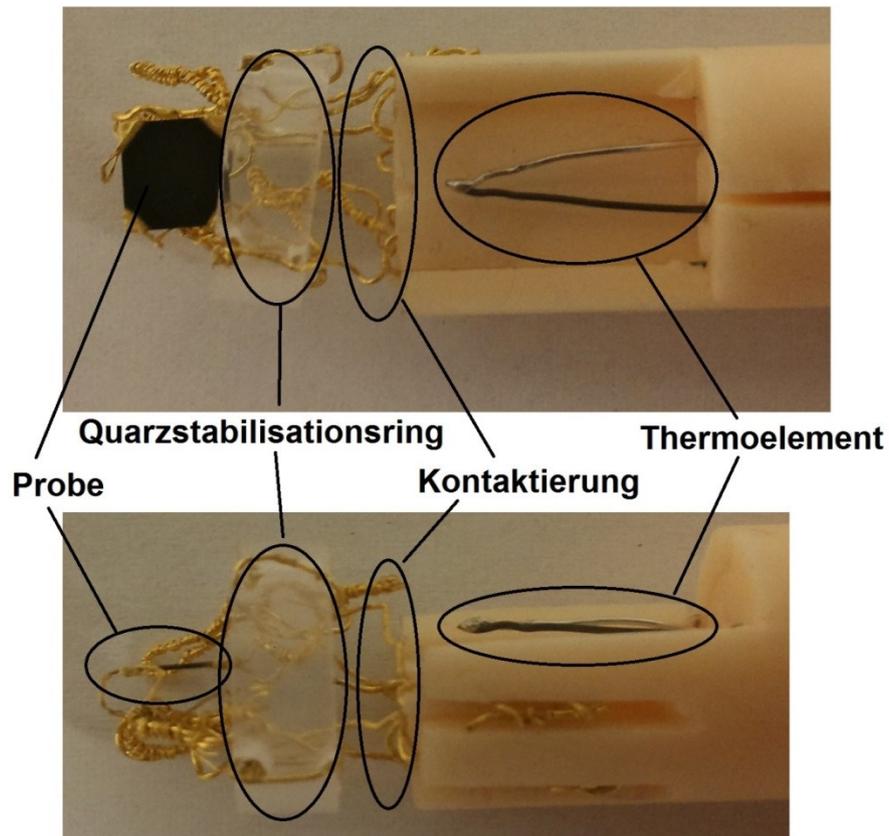


Abbildung 17: Auf- und Seitenansicht der eingebauten Probe am Vorderteil der Korundrohrhalterung.

Abbildung 18 zeigt den komplett zusammengebauten Quarzreaktor. Durch Trübungen im Quarzrohr sind die in Abbildung 17 gezeigten Bestandteile schwer zu erkennen.

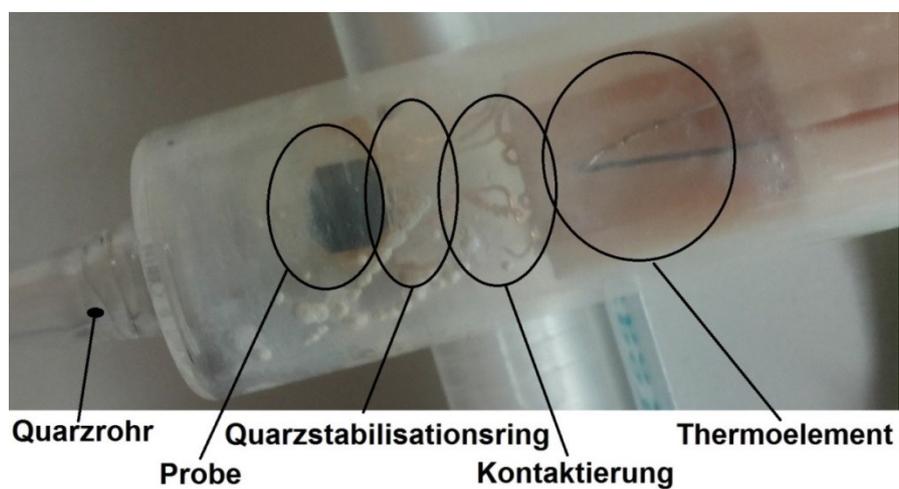


Abbildung 18: Quarzrohr mit Probe, Probenhalterung, Kontaktierung und Thermoelement.

3.3.1.6 Ofen

Der verwendete Ofen ist ein horizontaler Rohrofen der Firma Reetz. Dieser ist zur verbesserten Temperaturstabilisierung mit einer Wärmedämmschicht aus Keramikwolle umgeben

In Abbildung 19 ist der Ofen mit Wärmedämmung von allen Seiten samt eingebautem Quarzglasreaktor dargestellt.



Abbildung 19: Ofen mit installiertem Quarzreaktor.

3.4 Durchführung der Versuche

Die Abfolge der Versuchsschritte ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Bei der roten Linie handelt es sich um die schematische Darstellung den Leitfähigkeitsverlauf der Probe nach einer sprunghaften Änderung des Sauerstoffpartialdrucks.

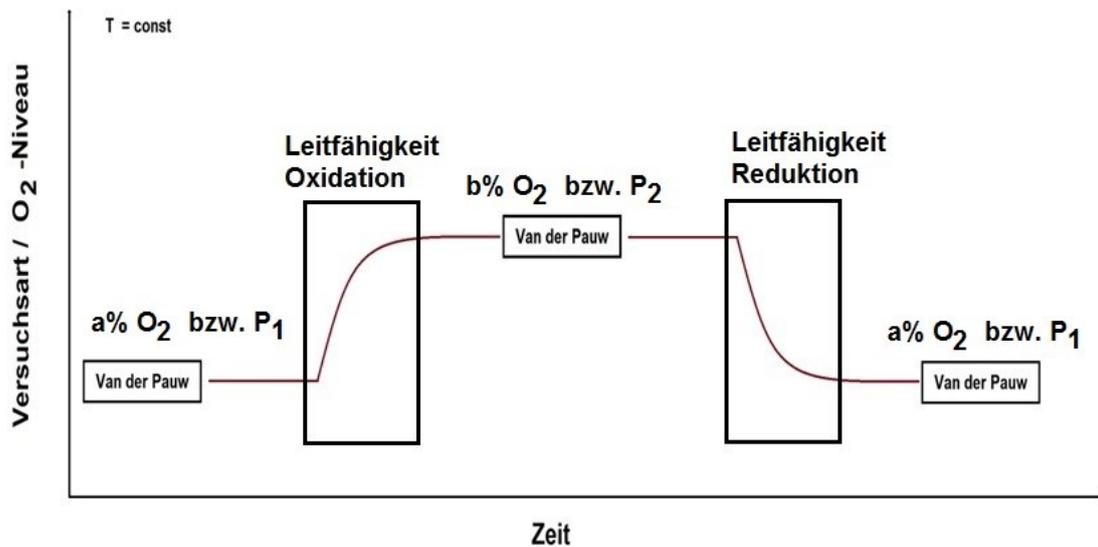


Abbildung 20: Wiedergabe der Versuchsschritte

Es wurden zwei Messserien bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken bei konstantem Gesamtdruck von 1bar durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden Gasgemische bestehend aus $a=10\text{vol}\%$ O₂ und $b=15\text{vol}\%$ O₂ verwendet, die restlichen 85-90% bestehen aus Argon.

Für die Versuchsserie 2 wurden Sauerstoffgehalte von $a=15\text{vol}\%$ O₂ und $b=20\text{vol}\%$ O₂ gewählt. In beiden Versuchsserien wurden Temperaturen von 600°C, 650°C, 700°C, 725°C und 750°C gewählt und bei jeder Temperatur jeweils drei van der Pauw- und zwei Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen durchgeführt.

In Kapitel „3.2.1 Einbau der Probe“ wurde schon darauf hingewiesen, dass der Sauerstoffanteil in Prozent bei einem Gesamtdruck von 1bar dem Partialdruck (p_{O_2}) entspricht. Die Versuchsserie 1 wird somit bei $p_1=0,1\text{bar}$ und bei $p_2=0,15\text{bar}$ und die Versuchsserie 2 bei $p_1=0,15\text{bar}$ und $p_2=0,2\text{bar}$ betrieben.

Die Durchführung der Versuche läuft wie folgt ab:

- Anfahren der gewünschten Ofentemperatur.
- Es wird gewartet, bis sich die Probe auf die neue Temperatur einstellt. Die Haltezeit ist von der erreichten Temperatur aber auch von der Probe selbst abhängig. Im Anschluss wird die erste van der Pauw-Messung durchgeführt.
- Nach Abschluss der ersten van der Pauw-Messung wird eine Leitfähigkeitsrelaxationsmessung ausgeführt. Der gemessene Sauerstoffgehalt im anströmenden Gas wird im Zuge dieser Messung von der kleineren auf die größere Konzentration eingestellt. Durch die Erhöhung des Sauerstoffgehalts findet eine Oxidation (Sauerstoffaufnahme) des Materials statt.
- Eine weitere van der Pauw-Messung wird nach Ende der ersten Leitfähigkeitsrelaxationsmessung durchgeführt.
- Nach Abschluss der van der Pauw-Messung, wird die zweite Leitfähigkeitsrelaxationsmessung ausgeführt. Diese Messung beginnt beim höheren Sauerstoffgehalt und wird zu Beginn der Relaxationsmessung sprunghaft auf einen niedrigeren Gehalt eingestellt. Es erfolgt eine Reduktion (Sauerstoffabgabe) des Materials.
- Im Anschluss daran wird die dritte van der Pauw-Messung durchgeführt.

3.5 Auswertung der Messungen an LSC55

Die Ergebnisse der van der Pauw- und der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen werden im folgenden dargestellt. Weiters wird die Aufbereitung der Daten, welche zum Erhalt der Endresultate nötig sind, erläutert.

3.5.1 Auswertung einer van der Pauw-Messung

Als Beispiel wird die Auswertung einer van der Pauw-Messung der Versuchsserie 2 mit $a=15\text{vol}\% \text{ O}_2$ und $b=20\text{vol}\% \text{ O}_2$ bei 750°C gezeigt. Die Rohdaten wurden in der Datenanalyse-Software Origin geladen und in Widerstände R_1 und R_2 als Funktion der Zeit umgerechnet.

Die ausgewerteten Mittelwerte der Widerstände R_1 und R_2 beider Messungen sind in der unten stehenden Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 2: Gemittelte Widerstände R_1 und R_2 der van der Pauw-Messung der zweiten Versuchsserie mit 15-20% O_2 bei 750°C.

| Dicke [cm] | Erste Messung | | Zweite Messung | |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $2,29 \cdot 10^{-2}$ | R1 [Ω] | R2 [Ω] | R1 [Ω] | R2 [Ω] |
| | 0,0076471 | 0,0062587 | 0,0076471 | 0,0062587 |

Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit σ erfolgt nach Gleichung (8).

Die aus jeweils zwei Messungen erhaltenen Leitfähigkeitswerte wurden gemittelt. In der nachstehenden Tabelle sind alle für die Berechnung notwendigen Werte enthalten. Leitfähigkeitswerte, sowie der für die grafische Darstellung herangezogene Mittelwert, sind ebenfalls enthalten.

Tabelle 3: Messwerte und Lösungen der van der Pauw-Messung der zweiten Versuchsserie mit 15vol% O_2 bei 750°C.

| Dicke [cm] | Erste Messung | | Zweite Messung | |
|---------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $2,29 \cdot 10^{-2}$ | R1 [m Ω] | R2 [m Ω] | R1 [m Ω] | R2 [m Ω] |
| | 7,6471 | 6,2587 | 7,6471 | 6,2587 |
| Leitfähigkeit der Einzelmessung | 1390,61 | | 1390,42 | |
| Gemittelte Leitfähigkeit | 1390,515 [S cm ⁻¹] | | | |

3.5.2 Auswertung einer Leitfähigkeitsrelaxationsmessung

Für die hier exemplarisch durchgeführte Auswertung der Leitfähigkeitsrelaxationsmessung wurden Daten aus derselben Versuchsserie bei der gleichen Temperatur wie in Kapitel „3.5.1 Auswertung einer van der Pauw-Messung“ herangezogen.

Wie in Kapitel „3.4 Durchführung der Versuche“ bereits beschrieben wurde, wird im Zuge eines Temperaturlaufs für jede Temperatur eine Oxidation und eine Reduktion der Probe durchgeführt. Bei der Oxidation wird der Sauerstoffgehalt von $a=15\text{vol}\% \text{ O}_2$ auf $b=20\text{vol}\% \text{ O}_2$ erhöht. Durch die damit verbundene Erhöhung der Leitfähigkeit sinkt die gemessene Spannung zwischen den Probenkontakten. Im Falle der Reduktion, also der Senkung des Sauerstoffgehalts von $b=20\% \text{ O}_2$ auf $a=15\% \text{ O}_2$, steigt die Spannung an.

In diesem Kapitel werden eine Oxidations- und eine Reduktionsmessung im Detail behandelt.

3.5.2.1 Oxidation Versuchsserie 2 bei 750°C , $a=15\% \text{ O}_2$ und $b=20\% \text{ O}_2$

Zur grafischen Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Leitfähigkeitsrelaxation wird die gemessene Probenspannung als Funktion der Zeit aufgetragen. Wie oben erwähnt, sinkt die Spannung bei einer Oxidation der Probe. Nach Abschluss der Relaxation sollte die Endspannung konstant sein. Ein leichtes kontinuierliches Steigen oder Fallen der Spannung vor bzw. nach der eigentlichen Messung kann z.B. eine Temperaturänderung verursacht werden und wird bei Bedarf durch einen Korrekturterm eliminiert.

In Abbildung 21 ist der zeitliche Verlauf der Messspannung während einer Oxidation gezeigt. Wichtig für die Relaxationsmessung ist ein konstantes Spannungssignal vor der eigentlichen Messung, was auf das Erreichen des Gleichgewichtszustands der Probe hinweist. Ebenso sollte die Messdauer groß genug gewählt werden, um den gesamten Relaxationsvorgang zu erfassen. Für die verwendete LSC55-Probe liegt die Messdauer im untersuchten Temperaturbereich etwa zwischen 0 und 3000 Sekunden.

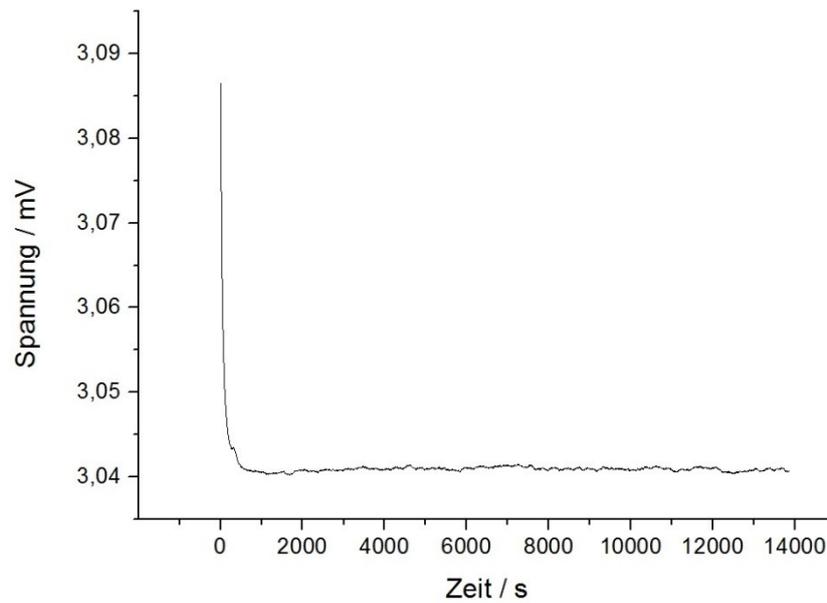


Abbildung 21: Leitwert der Oxidationsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂.

Nach der Bestimmung des relevanten Datenbereichs wird die gemessene Spannung durch die Gleichungen (4) und (5) in eine normierte Leitfähigkeit umgewandelt. Dazu müssen die Leitwerte zu Beginn der Messung und nach Abschluss der Relaxation aus den entsprechenden Diagrammen (hier Abbildung 21) entnommen werden.

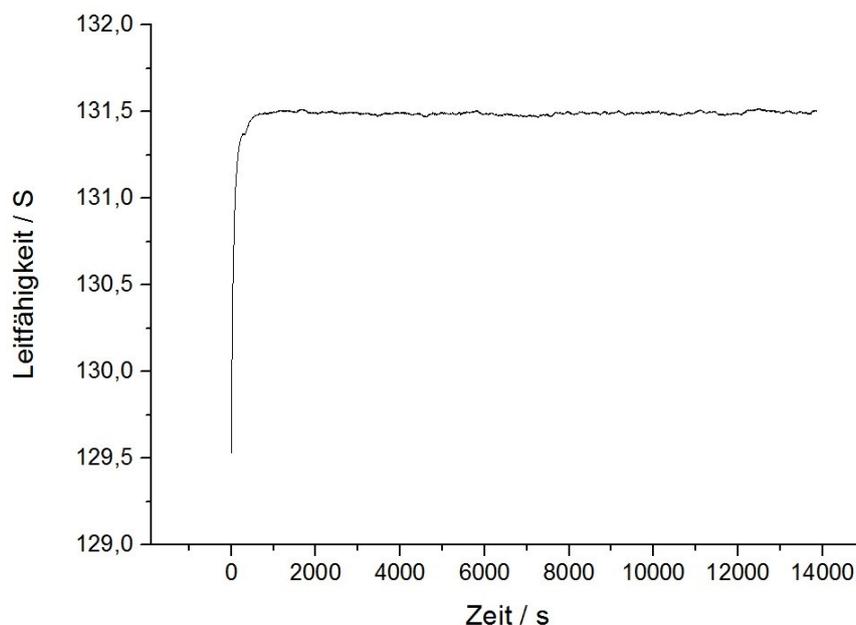


Abbildung 22: Leitwert der Oxidationsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂.

Anschließend wird durch Anpassen der Modellfunktion (Gleichung (6)) an die normierten Leitfähigkeitsdaten mittels nichtlinearer Regression der chemische Oberflächenaustauschkoeffizient k_{chem} erhalten.

In Abbildung 23 ist der Verlauf der normierten elektronischen Leitfähigkeit zusammen mit der gefitteten Kurve dargestellt.

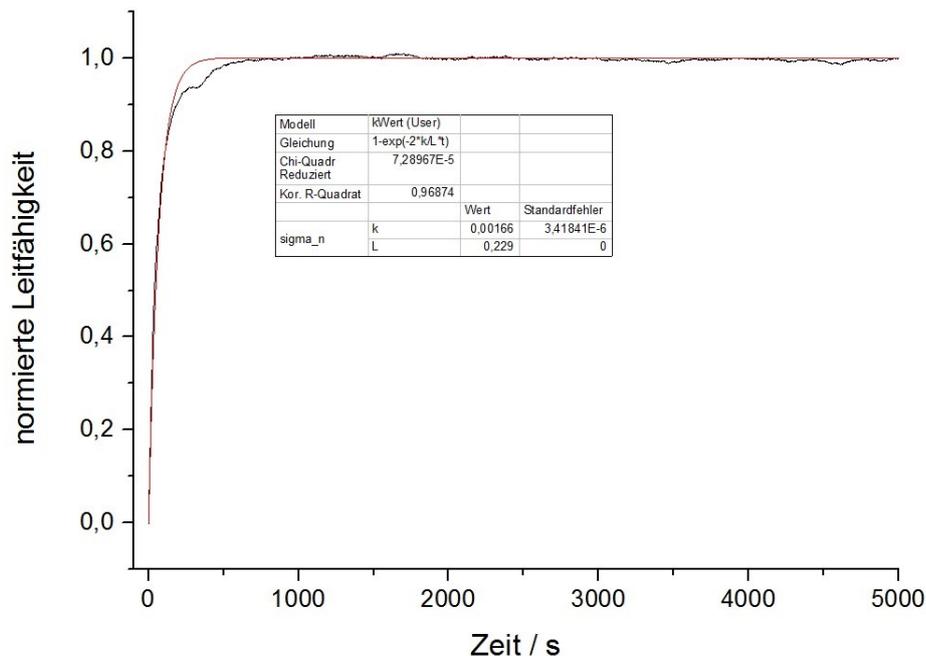


Abbildung 23: Messdaten (schwarz) und Regression (rot) zur Ermittlung des Oberflächenaustauschkoeffizienten. Daten wurden aus einer Oxidationsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂ erhalten.

Die Oberflächenaustauschkoeffizienten werden für alle Temperaturen gemeinsam in einem Diagramm dargestellt und aus dem Verlauf Rückschlüsse auf Aktivierungsenergien sowie auf eine etwaige Degradation oder Aktivierung der Probe gezogen. Dies wird in den Kapiteln 4.1.3, 4.2.3 und 4.3.3 für jede Versuchsserie eigens diskutiert.

3.5.2.2 Reduktion Versuchsserie 2 bei 750°C, a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂

In diesem Kapitel wird die Auswertung des Leitfähigkeitsverlaufs für eine Reduktionsmessung erläutert. Wie in Kapitel „3.5.2.1 Oxidation Versuchsserie 2 bei 750°C, a=15% O₂ und b=20% O₂“ werden die Daten der Versuchsserie 2 bei einer Temperatur von 750°C mit einem Sauerstoffgehalt von a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂ verwendet.

Da der Auswertungsvorgang bereits im vorigen Kapitel beschrieben wurde, wird das Hauptaugenmerk in diesem Kapitel auf die Diagramme gelegt.

Es wurde schon in Kapitel „3.5.2 Auswertung einer Leitfähigkeitsrelaxationsmessung“ erwähnt, dass bei der Reduktion des Sauerstoffgehalts die Leitfähigkeit der Probe sinkt und bei konstantem Strom die Spannung daher steigen muss. Dies ist am Spannungsverlauf der Abbildung 24 gut erkennbar.

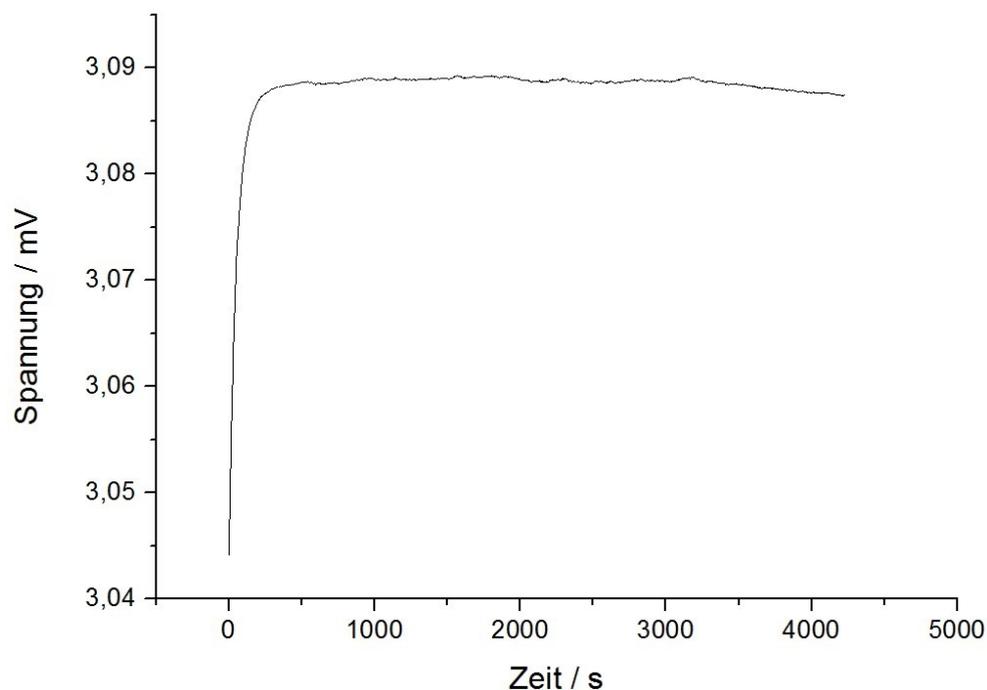


Abbildung 24: Spannungsverlauf der Reduktionsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂.

Wie bei der Oxidationsmessung wird der Leitwert mittels Gleichung (5) berechnet und grafisch dargestellt. Dies ist in Abbildung 25 zu sehen.

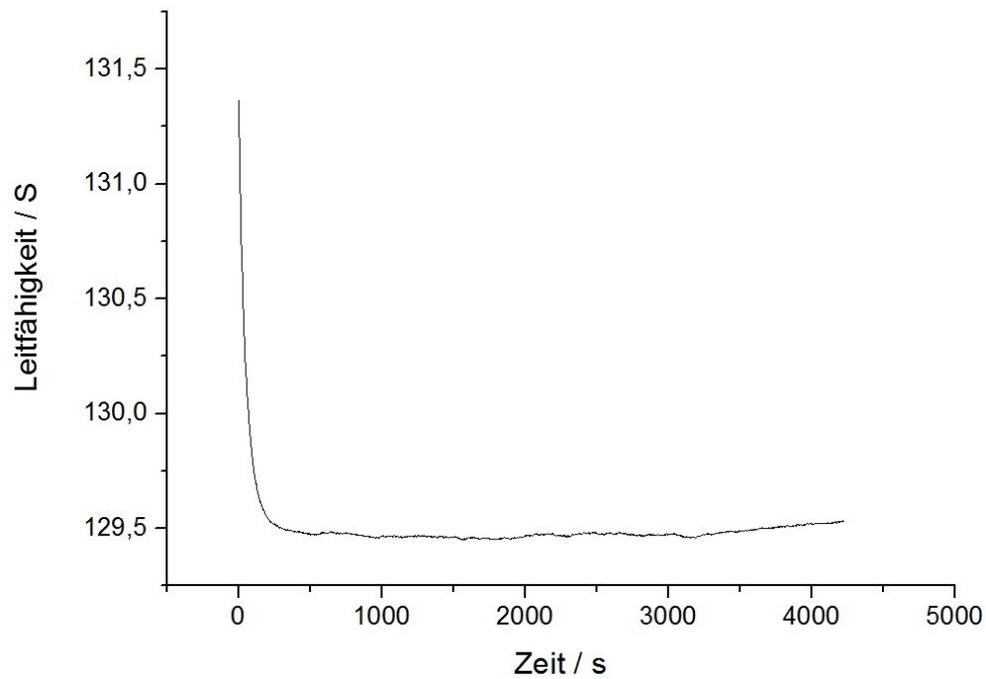


Abbildung 25: Leitwert der Reduktionsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit $a=15\text{vol}\%$ O_2 und $b=20\text{vol}\%$ O_2 .

Im Unterschied zu der Darstellung der Abbildung 21 ist zu erkennen, dass der Leitwert (und entsprechend die Leitfähigkeit) bei einer Verringerung des Sauerstoffgehalts abnimmt. Die Diskussion dazu findet sich in Kapitel „4.1.3 Diskussion und Ergebnisse“. Nach der Normierung entsprechend Gleichung (4) wird der Oberflächenaustauschkoeffizient, wie weiter oben diskutiert, durch nichtlineare Regression bestimmt. Dies ist in Abbildung 26 zu sehen.

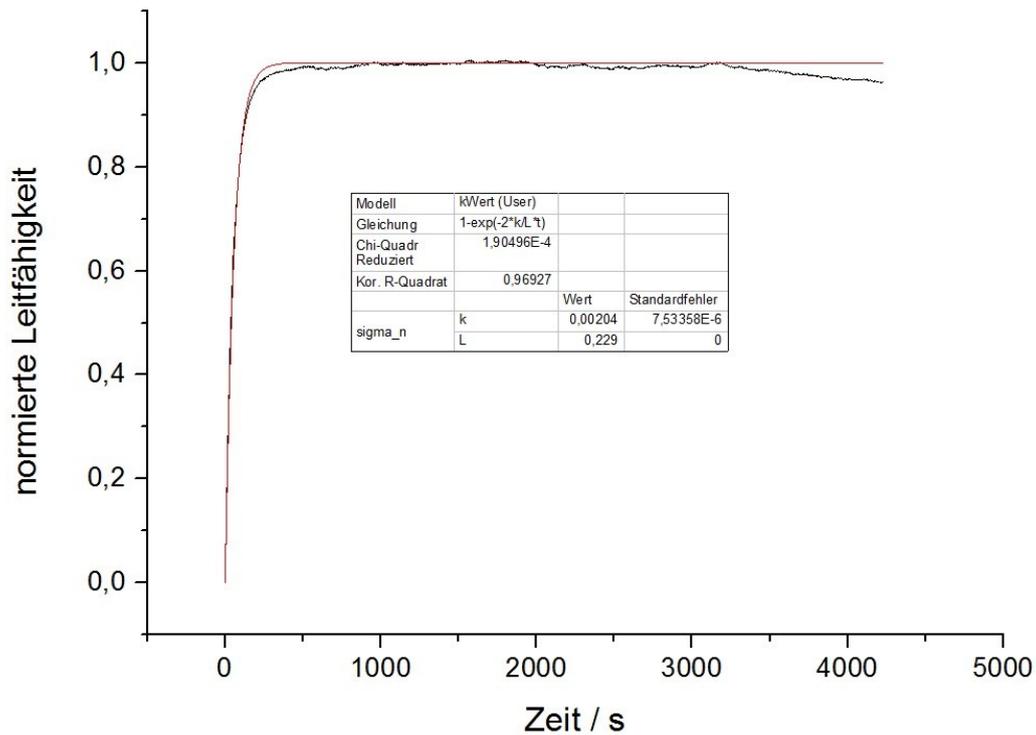


Abbildung 26: Messdaten (schwarz) und Regression (rot) zur Ermittlung des Oberflächenaustauschkoeffizienten. Daten wurden aus einer Reduktionsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂ erhalten.

Die Oberflächenaustauschkoeffizienten liegen bei 750°C in der Größenordnung von 10^{-3} [cm s⁻¹]. Dieser relativ hoher Wert zeigt, dass bei dieser Temperatur der Austausch des Sauerstoffs zwischen Gasphase und der Probe sehr schnell abläuft. Weitere Erklärungen dazu sind in den nachfolgenden Kapiteln zu finden.

4 Ergebnisse und Diskussion für LSC55

Die Ergebnisse der Versuchsserie werden hier in tabellarischer Form und als Diagramme dargestellt. Für die van der Pauw-Messungen werden für jede Temperatur die Ergebnisse der drei Einzelmessungen (entsprechend den Sauerstoffpartialdrücken a bzw. P_1 , b bzw. P_2 und c bzw. P_3) separat angegeben. Für die Leitfähigkeitsrelaxation werden die Ergebnisse der Oxidations- und Reduktionsmessungen getrennt angeführt.

4.1 Messung Versuchsserie 1 bei 600-750°C $a=10\text{vol}\% \text{ O}_2$ und $b=15\text{vol}\% \text{ O}_2$

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuchsserie 1 zunächst in tabellarischer Form angegeben.

4.1.1 Ergebnisse van der Pauw-Messung

Bei der Auswertung der van der Pauw-Messung wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tabelle 4: Ergebnisse der van der Pauw-Messung von Versuchsserie 1.

| Temperaturen [°C] | Elektrische Leitfähigkeit [S cm ⁻¹] | | |
|----------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | 1. Messung 10vol% O ₂ | 2. Messung 15vol% O ₂ | 3. Messung 10vol% O ₂ |
| 750 | 1357,5 | 1388,5 | 1357,9 |
| 725 | ---- | ---- | ---- |
| 700 | ---- | 1516,3 | 1485,6 |
| 675 | 1602,4 | 1582,8 | 1555,0 |
| 650 | ---- | ---- | ---- |
| 625 | 1732,3 | 1728,4 | 1695,8 |
| 600 | 1776,7 | 1802,5 | 1776,3 |

Bei der ersten Messung bei 700°C wurde durch einen Software-Hardware-Fehler nur die Hälfte der Daten aufgezeichnet. Durch den Fehler nur teilweise aufgenommene Daten wurden nicht für die Auswertung herangezogen.

Zur grafischen Veranschaulichung sind die Ergebnisse der van der Pauw-Messung in Abbildung 27 gezeigt. Die Resultate der für jede Temperatur ausgeführten drei Einzelmessungen sind in Abbildung 27 getrennt dargestellt.

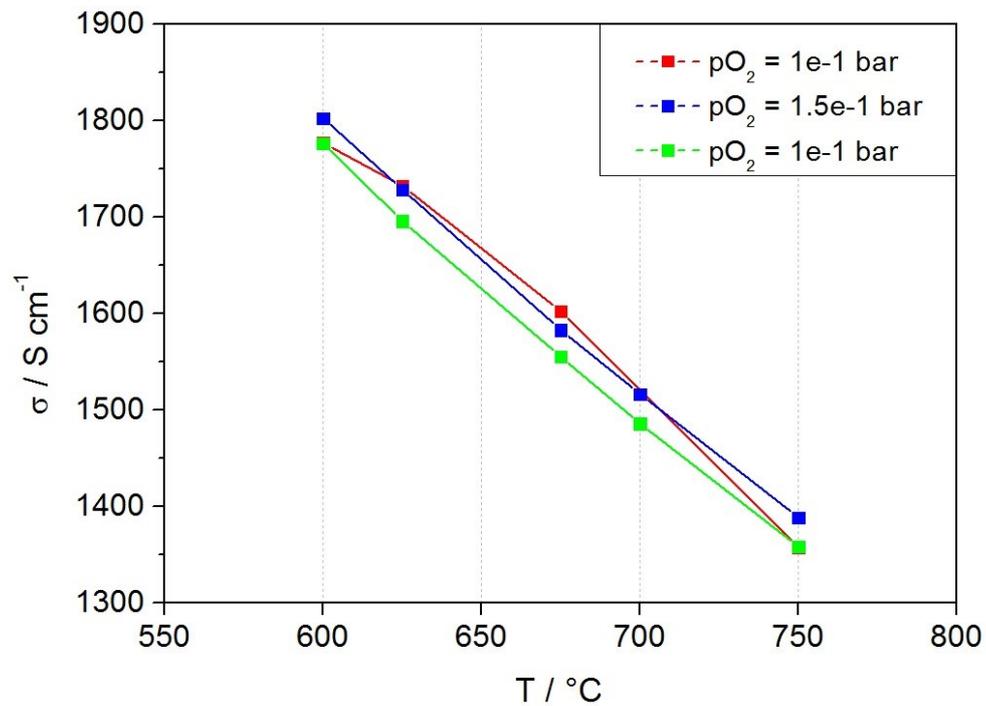


Abbildung 27: Temperatur und pO_2 -Abhängigkeit mittels van der Pauw-Messung bestimmten Leitfähigkeiten von LSC55 bei Versuchsserie 1.

4.1.2 Ergebnisse Leitfähigkeitsrelaxation

Tabelle 5 zeigt Werte für den Oberflächenaustauschkoeffizienten, welche in dieser Versuchsserie bestimmt wurden.

Tabelle 5: Oberflächenaustauschkoeffizient der Versuchsserie 1.

| Temperatur [°C] | k_{chem} [cm s ⁻¹] | |
|--------------------|-------------------------------------|-----------|
| | Oxidation | Reduktion |
| 750 | 1,51E-04 | 1,20E-03 |
| 725 | ---- | ---- |
| 700 | 4,50E-05 | 5,11E-05 |
| 675 | 2,66E-05 | 3,00E-05 |
| 650 | ---- | ---- |
| 625 | 1,84E-05 | 1,54E-05 |
| 600 | 1,30E-05 | 9,83E-06 |

Die Daten aus Tabelle 5 sind in Abbildung 28 in Arrhenius-Darstellung wiedergegeben.

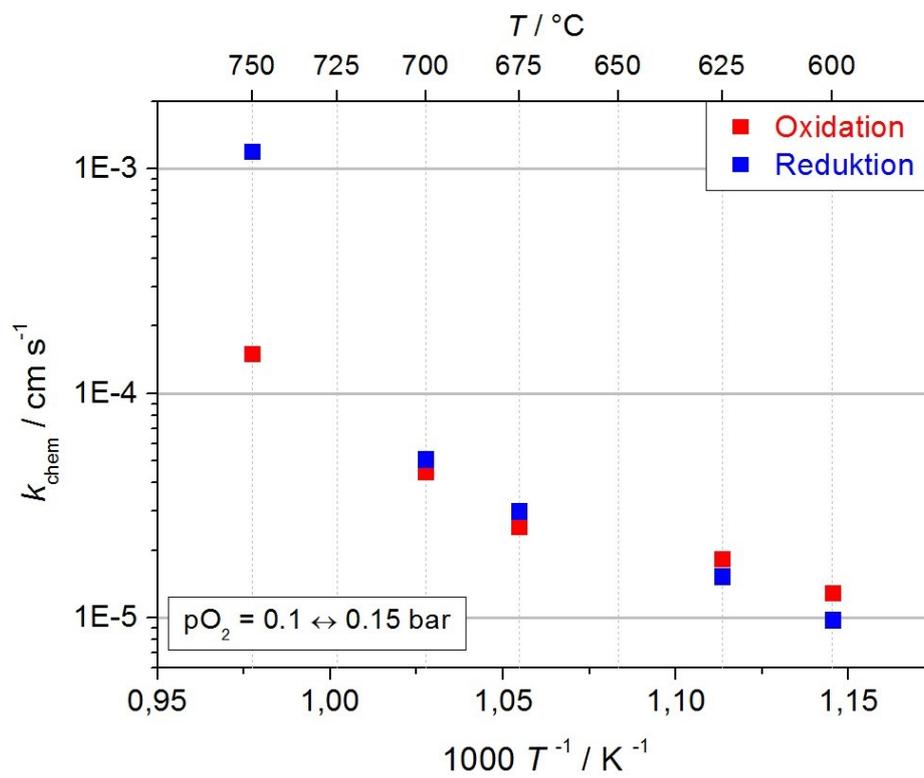


Abbildung 28: Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 bei Versuchsserie 1.

4.1.3 Diskussion und Ergebnisse

4.1.3.1 Van der Pauw-Messung Versuchsserie 1

Aus einem Vergleich der Ergebnisse dieser Masterarbeit mit Literaturwerten für eine Probe gleicher Zusammensetzung [21], aber unterschiedlicher pO_2 , ist zu erkennen, dass die Werte der elektrischen Leitfähigkeit gut mit den Literaturwerten übereinstimmen (Abbildung 29).

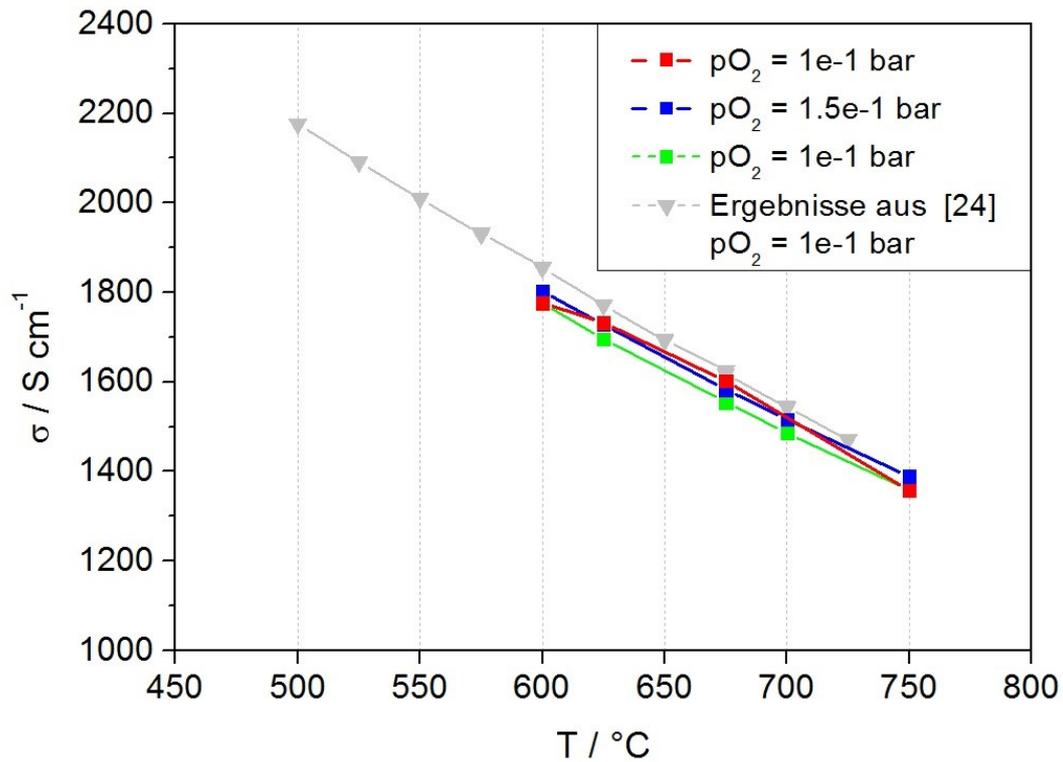


Abbildung 29: Elektrische Leitfähigkeit von LSC55 als Funktion der Temperatur: Versuchsserie 1 mit Werten aus der Literatur [21].

4.1.3.2 Leitfähigkeitsrelaxationsmessung Versuchsserie 1

In Abbildung 30 ist sehr gut ersichtlich, dass eine Regenerierung der Probe stattgefunden hat, welche erst bei einer Temperatur von über 725°C begann. Weiters ist bei einem Vergleich ebenfalls ersichtlich, dass erst die Werte der letzten Reduktion der Versuchsserie 1 zu vergleichbaren Werten des Oberflächenaustauschkoeffizienten führten. Der Versuch besitzt eine große Abweichung zu den Werten aus [21].

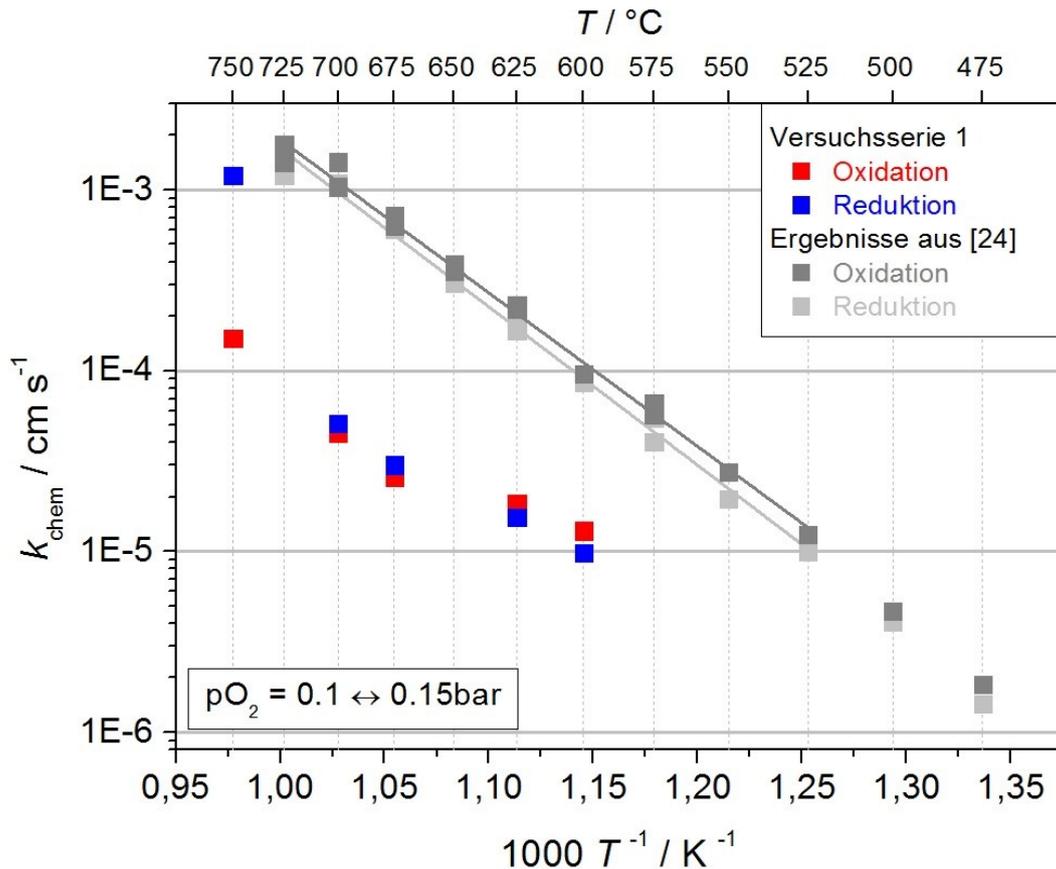


Abbildung 30: Vergleich der Leitfähigkeit von LSC55 der ersten Versuchsserie mit den Werten aus der Literatur [21].

Aufgrund der Diskrepanz der Daten wurde beschlossen, die Versuchsserie 1 zu wiederholen. Die Wiederholung der Versuchsserie 1 wurde mit der Bezeichnung Versuchsserie 1.1 versehen.

Die Erklärung der möglichen Vorgänge, welche zu diesen Abweichungen und deren Reduktion bei Temperaturerhöhung beigetragen haben, erfolgt in Kapitel „5 Zusammenfassung.“

4.2 Messung Versuchsserie 1.1 bei 600-750°C, a=10vol% O₂ und b=15vol% O₂

Hier werden die Daten und die Diagramme angeführt, welche bei der Wiederholung der Versuchsserie 1 erhalten wurden.

4.2.1 Ergebnisse van der Pauw-Messung

Es werden wie in Kapitel 4.1.1 zunächst die Daten und anschließend die Diagramme dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der van der Pauw-Messung von Versuchsserie 1.1.

| Temperaturen [°C] | Elektrische Leitfähigkeit [S cm ⁻¹] | | |
|----------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | 1. Messung 10vol% O ₂ | 2. Messung 15vol% O ₂ | 3. Messung 10vol% O ₂ |
| 750 | 1358,0 | 1389,7 | 1359,4 |
| 725 | 1424,6 | 1455,8 | 1423,4 |
| 700 | 1497,1 | 1527,6 | 1495,9 |
| 675 | 1571,4 | 1599,5 | 1570,9 |
| 650 | 1633,0 | 1661,6 | 1632,7 |
| 625 | 1718,1 | 1744,8 | 1716,0 |
| 600 | 1797,5 | 1820,6 | 1794,8 |

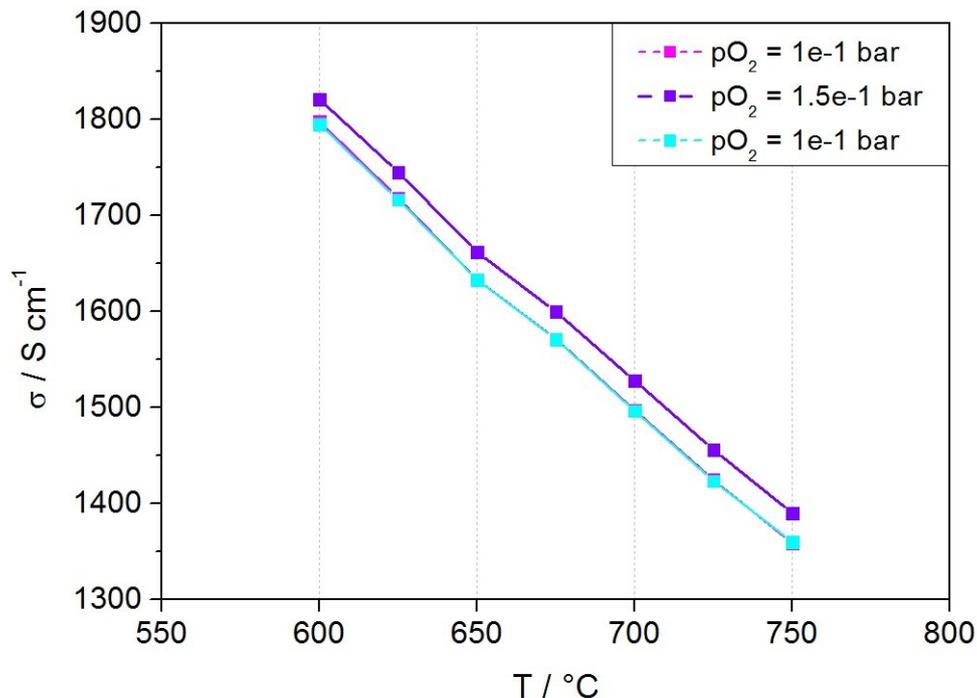


Abbildung 31: Elektrische Leitfähigkeit von LSC55 als Funktion der Temperatur aus Versuchsserie 1.1.

4.2.2 Ergebnisse Leitfähigkeitsrelaxation

Hier folgen die Ergebnisse der Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen der Versuchsserie 1.1 zunächst in tabellarischer Form und anschließend in Arrhenius-Darstellung.

Tabelle 7: Oberflächenaustauschkoeffizient der Versuchsserie 1.1.

| Temperatur [°C] | k_{chem} [cm s ⁻¹] | |
|--------------------|-------------------------------------|-----------|
| | Oxidation | Reduktion |
| 750 | 2,57E-03 | 1,92E-03 |
| 725 | 2,12E-03 | 1,67E-03 |
| 700 | 1,59E-03 | 1,26E-03 |
| 675 | 1,20E-03 | 9,42E-04 |
| 650 | 8,85E-04 | 5,70E-04 |
| 625 | 5,92E-04 | 3,77E-04 |
| 600 | 3,32E-04 | 2,60E-04 |

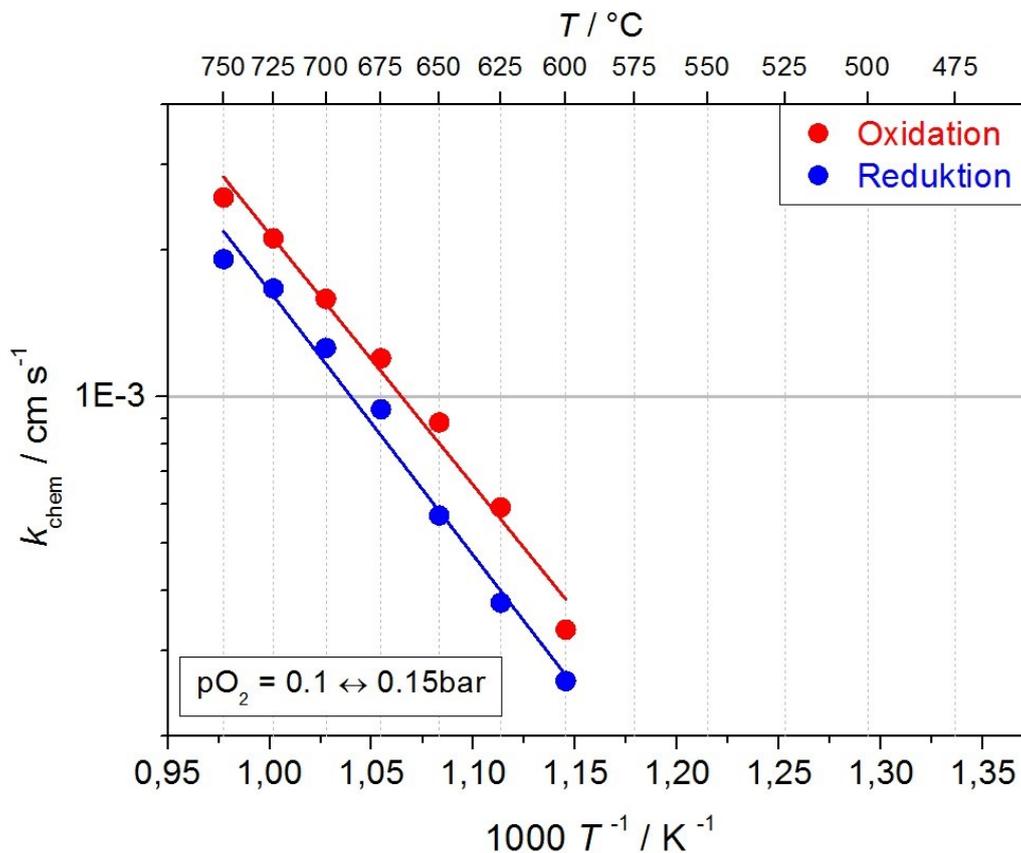


Abbildung 32: Oberflächenaustauschkoeffizient von LSC55 der Versuchsserie 1.1.

4.2.3 Vergleichende Darstellungen

In Abbildung 33 sind die Daten der Versuchsserien 1 und 1.1 sowie Literaturdaten aus [21] gemeinsam abgebildet. Die gute Übereinstimmung der Daten ist offensichtlich. Details dazu wurden weiter oben bereits behandelt. Die hohe elektronische Leitfähigkeit von Sr-dotiertem Lanthankobaltat ist eine generelle Eigenschaft dieser Verbindungsklassen und wird durch den hohen Co-Gehalt verursacht.

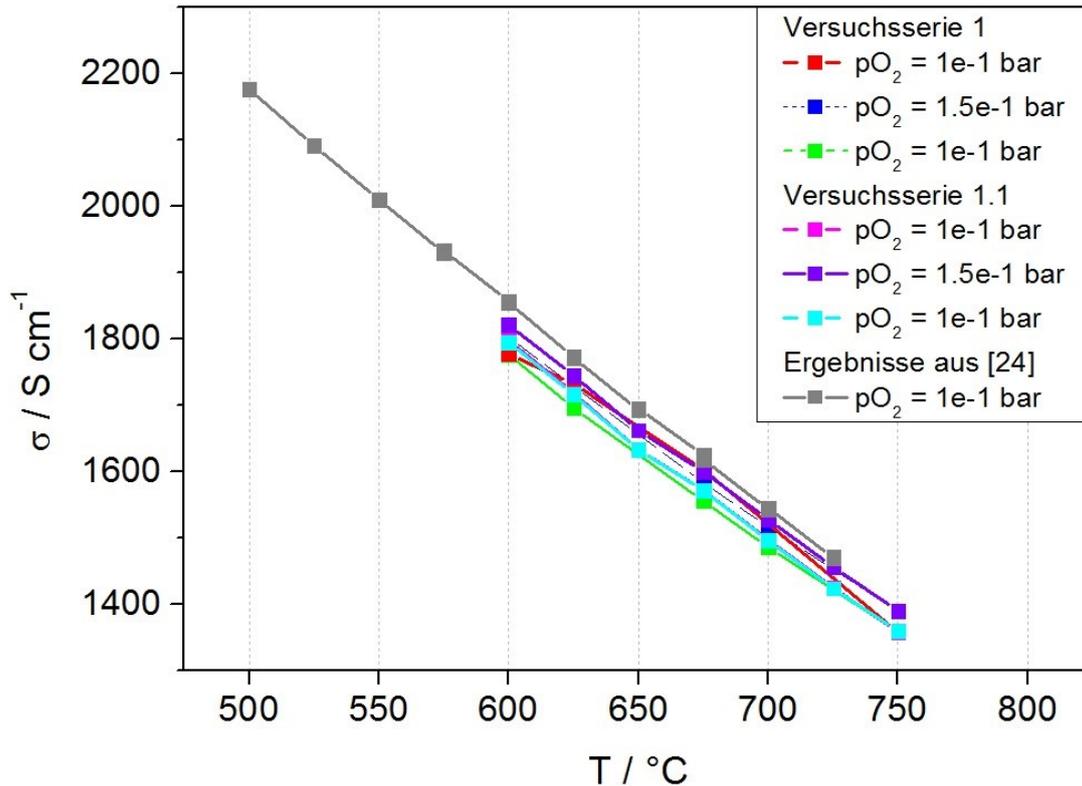


Abbildung 33: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von LSC55 aus den Versuchsserien 1 und 1.1 mit Literaturdaten aus [21].

Ein Vergleich der aus Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen erhaltenen Werte für k_{chem} zeigt, dass im Verlauf der Versuchsserie 1 eine starke Aktivierung des Oberflächenaustauschs stattgefunden hat. Dies ist anhand der thermischen Hysterese in Abbildung 33 gut zu erkennen, wo bei der höchsten Messtemperatur von 750°C der 1. Messreihe eine starke Zunahme von k_{chem} von beinahe einer Größenordnung zu beobachten ist. Anhand der Ergebnisse der unmittelbar daran anschließenden Versuchsserie 1.1 ist die Irreversibilität der Oberflächenaktivierung zu ersehen (Abbildung 33 Kreissymbole). Die genaue Ursache dieses Effekts ist unklar, für den Einsatz in einer Brennstoffzelle wäre daher ein Betrieb bei mindestens 750°C oder eine einmaliges Aufheizen auf diese Temperatur notwendig.

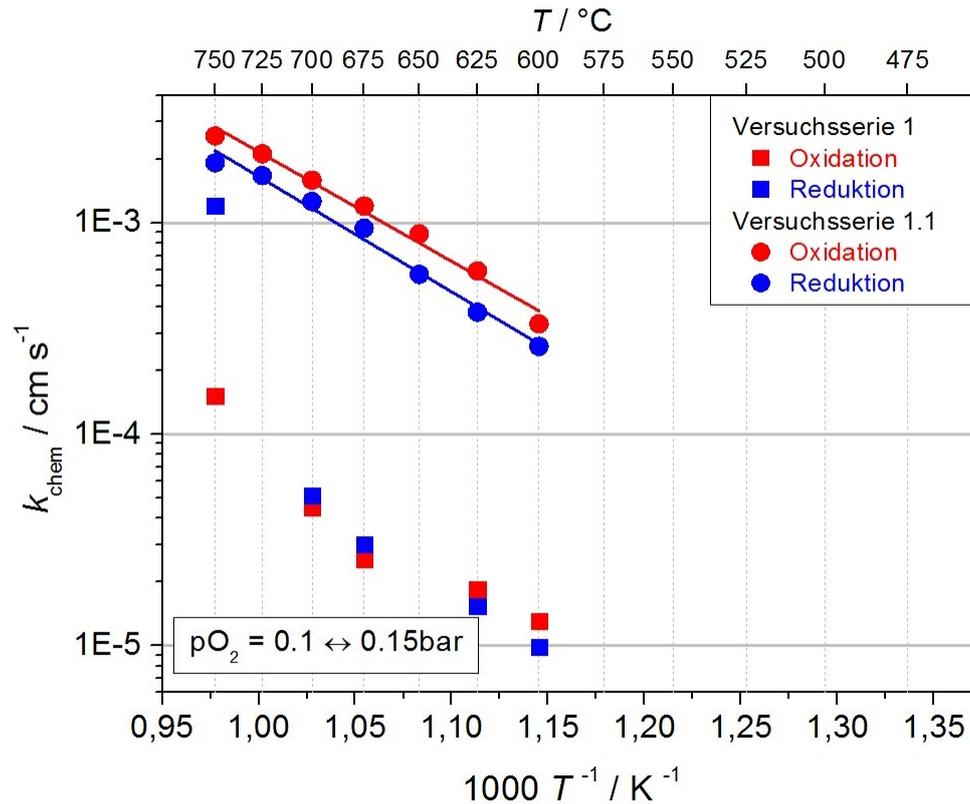


Abbildung 34: Vergleich der Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 von Versuchsserie 1 mit Versuchsserie 1.1.

Die nachfolgende Abbildung 34 gibt einen Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Werte von k_{chem} mit Daten aus [21].

Bei 725°C ist eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten zu erkennen, aufgrund der Unterschiede in den Aktivierungsenergien wird die Übereinstimmung nach niedrigeren Temperaturen hin zunehmend schlechter. Eine Erklärung zu diesem Verhalten wird in Kapitel 5 gegeben.

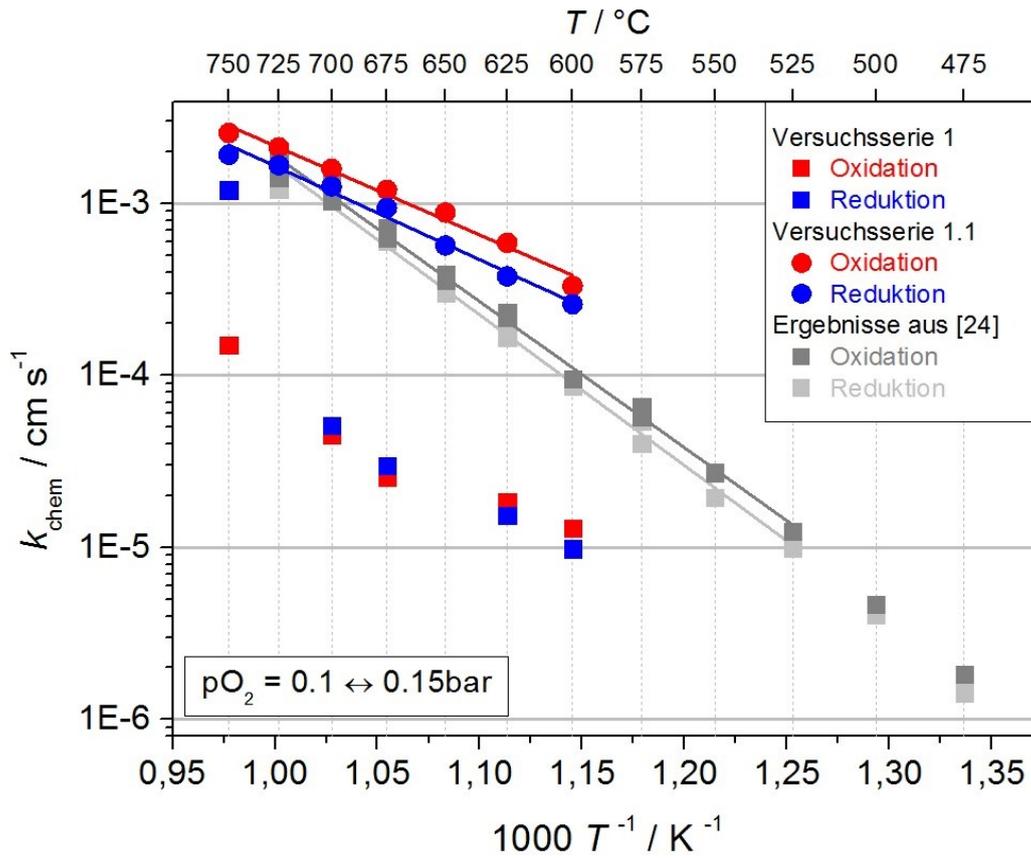


Abbildung 35: Vergleich von k_{chem} von LSC55 der Versuchsserien 1 und Versuchsserie 1.1 und mit Werten aus der Literatur [21].

4.3 Messung Versuchsserie 2 bei 600-750°C a=15vol% O₂ und b=20vol% O₂

Bei dieser Versuchsserie wurden die Messungen bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,15 und 0,2 bar durchgeführt. Die gewählten Messtemperaturen entsprechen jenen der Messreihen 1 und 1.1.

4.3.1 Ergebnisse der van der Pauw-Messung

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur bzw. des Sauerstoffpartialdrucks sind hier tabellarisch sowie als Diagramm angegeben.

Tabelle 8: Ergebnisse der van der Pauw-Messung aus Versuchsserie 2.

| Temperaturen [°C] | Elektrische Leitfähigkeit [S cm ⁻¹] | | |
|----------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | 1. Messung 15vol% O ₂ | 2. Messung 20vol% O ₂ | 3. Messung 15vol% O ₂ |
| 750 | 1390,5 | 1413,6 | 1390,5 |
| 725 | 1455,7 | 1482,4 | 1455,8 |
| 700 | 1523,6 | 1546,6 | 1528,0 |
| 675 | 1597,5 | 1616,6 | 1595,1 |
| 650 | 1659,3 | 1681,0 | 1653,1 |
| 625 | 1753,2 | 1763,1 | 1741,7 |
| 600 | 1820,8 | 1840,3 | 1820,3 |

Die grafische Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 36 gezeigt.

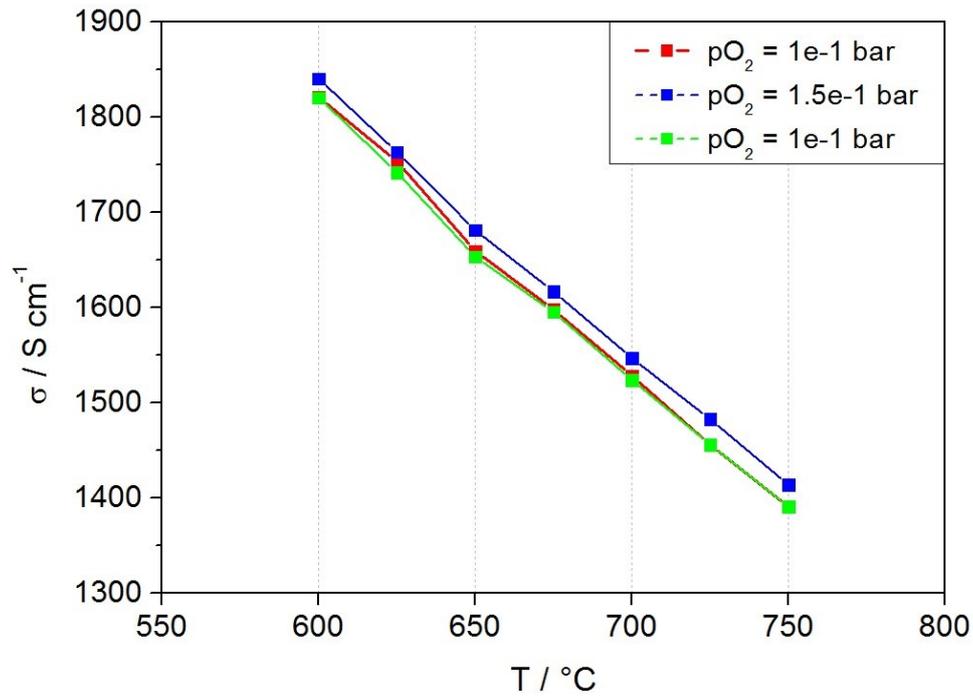


Abbildung 36: Elektrische Leitfähigkeit von LSC55 als Funktion der Temperatur aus Versuchsserie 2.

4.3.2 Ergebnisse Leitfähigkeitsrelaxation

Die Ergebnisse zu k_{chem} sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Oberflächenaustauschkoeffizient der Versuchsserie 2.

| Temperatur [°C] | k_{chem} [cm s ⁻¹] | |
|--------------------|-------------------------------------|-----------|
| | Oxidation | Reduktion |
| 750 | 1,66E-03 | 2,04E-03 |
| 725 | 1,71E-03 | 1,45E-03 |
| 700 | 1,35E-03 | 1,02E-03 |
| 675 | 9,40E-04 | 7,12E-04 |
| 650 | 7,24E-04 | 5,33E-04 |
| 625 | 4,57E-04 | 3,43E-04 |
| 600 | 2,53E-04 | 2,03E-04 |

In Abbildung 37 folgt die grafische Darstellung des Oberflächenaustauschkoeffizienten.

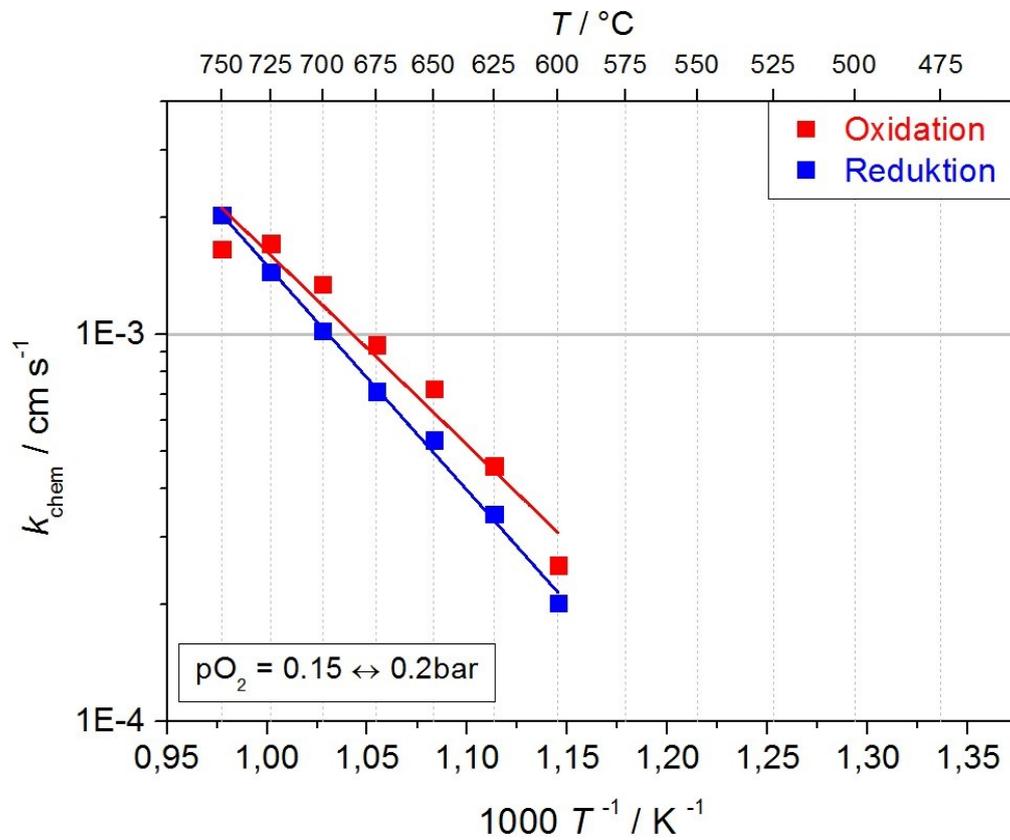


Abbildung 37: Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 der Versuchsserie 2.

4.3.3 Erkenntnisse

Ein Vergleich der van der Pauw-Messungen aus der Versuchsserie 2 mit der Versuchsserie 1.1 und 1 mit den Literaturwerten aus dem Paper [21], ist in der nachfolgenden Abbildung 38 dargestellt.

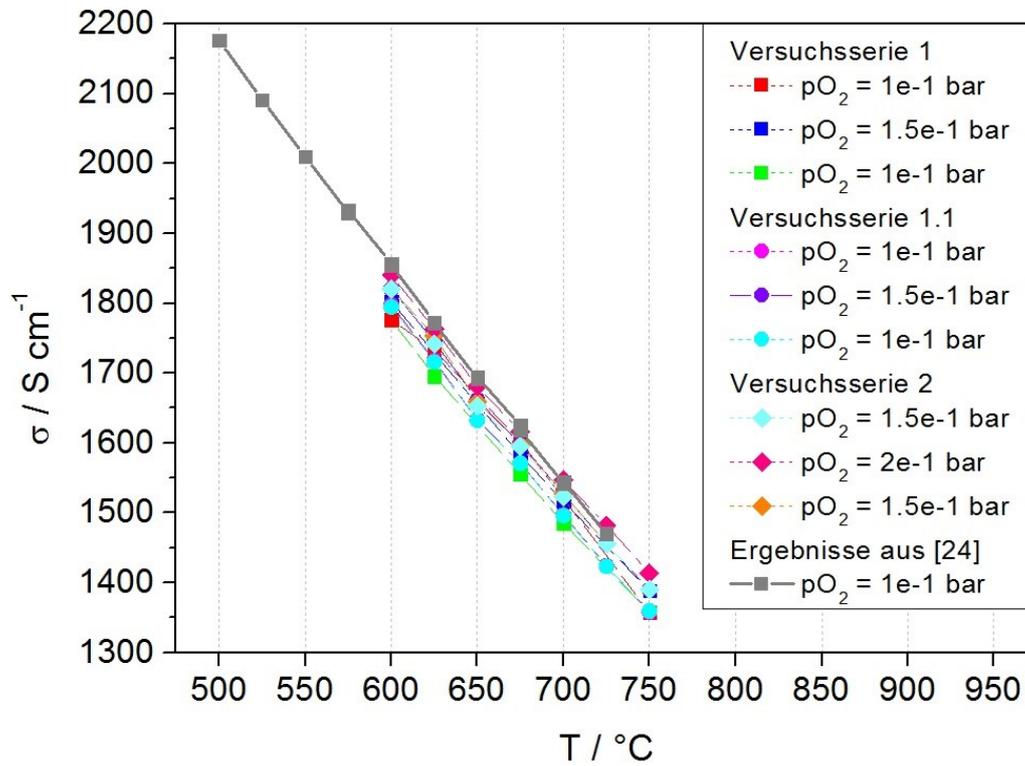


Abbildung 38: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von LSC55 mit Versuchsserien 1., 1.1 und 2 mit den Werten aus dem Paper [21].

Aus Abbildung 39 ist ersichtlich, dass die Aktivierungsenergien der Versuchsserie 1.1 und der Versuchsserie 2. ähnlich sind.

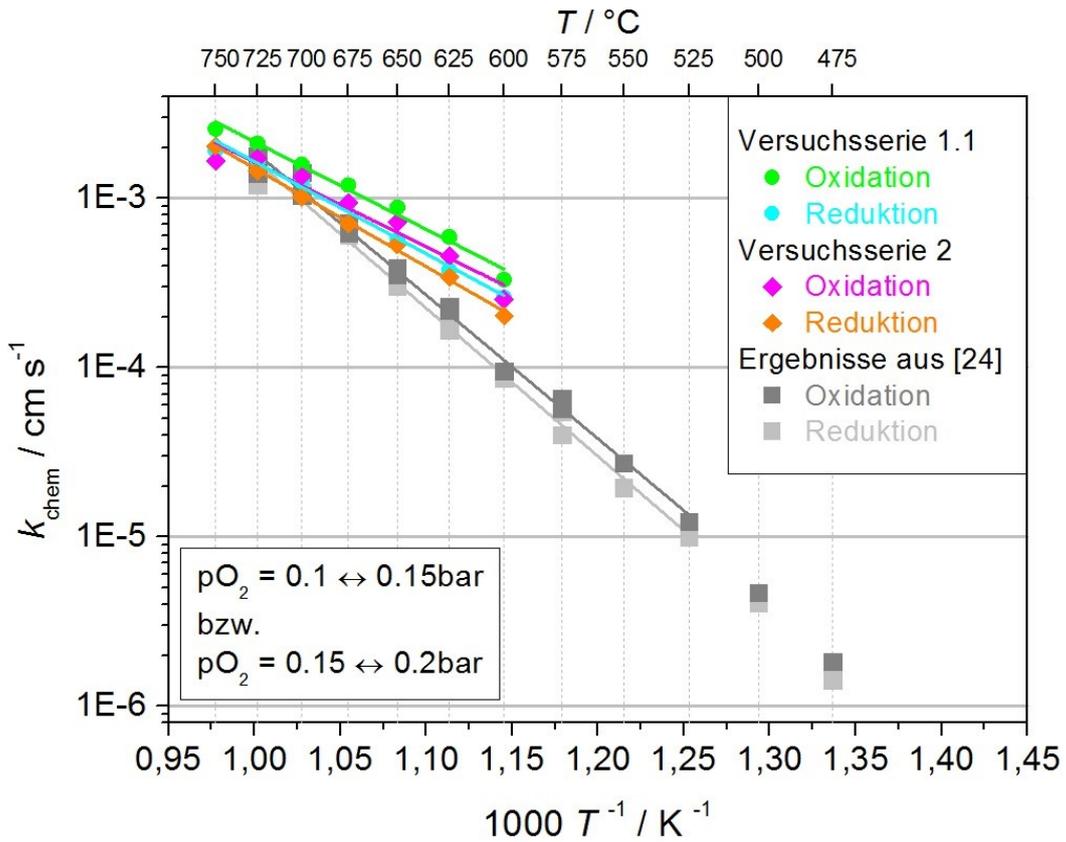


Abbildung 39: Vergleich des Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 der Versuchsserie 1.1 mit Versuchsserie 2.

Es ist zu anhand der nach Kapitel „Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.“
 REF _Ref388603904 \h Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.“
 erläuterten Abhängigkeit der Aktivierungsenergien mit der Steigung der Geraden zu
 erkennen, dass die Versuchsserien 1.1 und 2 eine im Vergleich mit den Literaturwerten [21]
 geringere Aktivierungsenergien besitzen.

4.4 Ergebnisse der Aktivierungsenergien der Versuchsserien

Hier werden die Aktivierungsenergien in tabellarischer Form dargestellt und auf Grundlage dieser Ergebnisse kann die Einsatzmöglichkeit der verwendeten Probe für die Verwendung als SOFC-Kathodenmaterial abgeschätzt werden. Die Berechnung der Aktivierungsenergie wurde in Kapitel „Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. Fehler! rweisquelle konnte nicht gefunden werden.“ beschrieben.

Da die Berechnung der Aktivierungsenergie eine konstante Steigung der Ergebnisse voraussetzt und dies bei der Versuchsserie 1 nicht der Fall war, wurde für diese Messreihe die Aktivierungsenergie nicht ermittelt.

Tabelle 10: Aktivierungsenergien der Versuchsserien 1 und 2 im Vergleich mit den Werten aus [21].

| | Aktivierungsenergie [kJ mol^{-1}] | |
|---------------------|--|------------------|
| | E_a -Oxidation | E_a -Reduktion |
| Ergebnisse aus [24] | 163,3 | 168,2 |
| Versuchsserie 1.1 | 99,5 | 104,6 |
| Versuchsserie 2 | 95,9 | 111,6 |

Die Ergebnisse zeigen, dass die untersuchte Probe durch ihre, im Vergleich mit der Literatur, geringere Aktivierungsenergie und der hohen Austauschkoefizienten für Sauerstoff sehr gut geeignet ist, um als Kathode in einer SOFC eingesetzt zu werden. Auch die im Vergleich sehr guten Werte für die elektronische Leitfähigkeit unterstützen diese Empfehlung.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Elektrokeramik $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC55) hinsichtlich ihrer Eignung als Kathodenmaterial für die Festoxidbrennstoffzelle untersucht. Dies erfolgte durch Bestimmung zweier für die Leistungsfähigkeit der Kathode wichtiger Materialparameter, der elektronischen Leitfähigkeit und des Oberflächenaustauschkoeffizienten von Sauerstoff. Die dafür angewandten Messtechniken, die von der Pauw-Methode und die Leitfähigkeitsrelaxationsmethode, sind insofern aufeinander abgestimmt, als dass die Messungen an ein und derselben Probe ohne Umbau der Apparatur möglich sind. Die Messparameter (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) wurden so gewählt, dass die Ergebnisse für Festoxidbrennstoffzellen, welche bei reduzierten Temperaturen betrieben werden, relevant sind.

Die Ergebnisse der von der Pauw-Messungen zeigen, dass die untersuchte Probe eine hohe elektronische Leitfähigkeit besitzt. Dies kann auf den erhöhten Kobaltgehalt des Materials zurückgeführt werden und ist für die Verwendung als SOFC-Kathode von Vorteil. Ein ungünstiger Nebenaspekt des hohen Kobaltgehalts ist eine erhöhte thermische Ausdehnung im Vergleich zu den angrenzenden SOFC-Komponenten wie Interkonnektoren oder Elektrolytschichten.

Leitfähigkeitsrelaxationsmessungen ergaben äußerst hohe Werte für den Austauschkoefizienten von Sauerstoff zusammen mit einer relativ niedrigen Aktivierungsenergie. Auf Basis der erhaltenen Daten ist das untersuchte Material als sehr vielversprechend für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen anzusehen.

Alle Messergebnisse wurden mit Daten aus der Literatur verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Aktivierungsenergie des Oberflächenaustauschkoeffizienten für Sauerstoff in dieser Arbeit war etwas niedriger als die in der Literatur angegebenen Werte.

Im Zuge der ersten Messreihe wurde beobachtet, dass es bei höheren Temperaturen zu einer deutlichen Aktivierung der Austauschigenschaften der Probe für Sauerstoff kam. Die genauen Gründe dieser Aktivierung und der vorhergehenden Degradation sind unklar. Mögliche Erklärungen für das beobachtete Phänomen wären eine reversible Veränderung des Bulks oder der Probenoberfläche.

Bei einer Veränderung des Bulks könnte es z.B. durch Phasenumwandlungen der Perowskit-Struktur zu einer Verlangsamung der Sauerstoff-Austauschkinetik durch die Probenoberfläche gekommen sein. Veränderungen an der Oberfläche durch z.B. chemische Reaktionen mit Komponenten der Gasphase könnten ebenfalls zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion führen.

Zur Vermeidung dieser unerwünschten Veränderungen wird anhand der Ergebnisse dieser Arbeit eine Temperaturerhöhung auf über 725°C vorgeschlagen. Aufgrund der beobachteten Irreversibilität des Aktivierungsprozesses ist davon auszugehen, dass ein kurzzeitiges Aufheizen des Materials vor der Messung bzw. Inbetriebnahme der Zelle ausreichend ist. Für

die genauere Bestimmung des Degradationsmechanismus wären umfangreiche Untersuchungen einschließlich oberflächensensitiver Analysen notwendig.

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] T. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. Midgley, "Climate Change 2013 The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," IPCC, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
 - [2] Umweltbundesamt, *Energieeinsatz in Österreich*. Available: http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/energie/energie_austria/ (2014, May. 05).
 - [3] C. Endler-Schuck, "Alterungsverhalten mischleitender LSCF Kathoden für Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen (SOFCs)," Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik (Universität Karlsruhe), Karlsruhe, 2010.
 - [4] N. Tsioutsios, "Klimarelevante Emissionen aus dem öffentlichen Nahverkehr und Vorstellung diverser Transportsysteme," Bakkalaureatsarbeit, Institut Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, Leoben, 2013.
 - [5] J. Wackerl, "Untersuchungen zum Einsatz neuer Werkstoffe für SOFC Anwendungen," Technische Hochschule Aachen, Wangen im Allgäu, Baden-Württemberg, 2007.
 - [6] KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft, *Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC: Entwicklung und Charakterisierung von Werkstoffen und Verbundstrukturen für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC*. Available: http://www.iwe.kit.edu/mitarbeiter_softc.php (2014, Feb. 24).
 - [7] Siemens AG, *tubuläre Brennstoffzelle*. Available: <http://www.powergeneration.siemens.com/> (2006, Jun. 28).
 - [8] B. Rürger, "Mikrostrukturmodellierung von Elektroden für die Festelektrolytbrennstoffzelle," Dissertation, Elektrotechnik und Informationstechnik, Deutschland, 2009.
 - [9] E. Bucher, "Sauerstoff-Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Sr-Dotiertem LaCoO_3 ," Masterarbeit, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Graz, Graz, 1999/2000.
 - [10] Universität Freiburg, *Perowskit-Struktur (CaTiO₃-Typ, E21-Typ): Strukturtypen-Datenbank: Sonstige*. Available: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Strukturtypen/sonstige_perowskit.html (01.04.2014).
 - [11] *Strukturtypen-Datenbank: Perowskit-Struktur*. Available: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/Strukturtypen/sonstige_perowskit.html (2014, Apr. 01).
 - [12] C. Gspan, W. Grogger, and F. Hofer, *Nanostruktur von nichtstöchiometrischen Perowskiten – Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie*. Available: http://lamp.tu-graz.ac.at/~nanoanal/de/sub_loesungen.php?cms_id=L51.
 - [13] C.-R. Song and H.-I. Yoo, "Chemical diffusivity of BaTiO_{3-d} : I. Experimental determination," vol. 120, pp. 141–153, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273899000120>, 1999.
-

-
- [14] A. Egger, "Rare earth nickelates as cathodes for solid oxide fuel cells," Dissertation, Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Leoben, 2013.
- [15] M. Otter, H. Bouwmeester, B. Boukamp, and H. Verweij, "Reactor Flush Time Correction in Relaxation Experiments," *Electrochemical Society*, no. 148, pp. J1-J6, 2001.
- [16] Y. Li, K. Gerdes, H. Diamond, and X. Liu, "An improved method to increase the predictive accuracy of the ECR technique," *Solid State Ionics*, pp. 104–110, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273811004760>, 2011.
- [17] J. van der Pauw, "A Method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports*, no. 13, pp. 1–9, 1958.
- [18] M. Perz, "Perowskit-Nanoschichten als Modellelektroden für die Festoxid-Brennstoffzelle," Masterarbeit, Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Leoben, 2013.
- [19] W. Preis and W. Sitte, "Electrochemical cell for composition dependent measurements of electronic and ionic conductivities of mixed conductors and application to silver telluride," *Solid State Ionics*, vol. 76, pp. 5–14, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273894002460>, 1995.
- [20] M. P. Pechini, *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. Google Patents. Available: <http://www.google.com/patents/US3330697>.
- [21] A. Egger, E. Bucher, M. Yang, and W. Sitte, "Comparison of oxygen exchange kinetics of the IT-SOFC cathode materials $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics 18 he 18th International Conference on Solid State Ionics Warsaw, Poland, July 3 -8, 2011*, vol. 225, no. 0, pp. 55–60, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273812001294>, 2012.
-

6.2 Abkürzungsverzeichnis

Allgemein:

| | |
|-------|--------------------------------------|
| ppm | Parts per million |
| AFC | Alkaline Fuel Cell |
| PEM | Polymer Electrolyte Fuel Cell |
| MCFC | Molten Carbonate Fuel Cell |
| SOFC | Solid Oxid Fuel Cell |
| engl. | Auf englisch |
| MIEC | Mixed electronic and ionic conductor |
| LSC | Strontium-dotiertes Lanthan-Kobaltat |
| vol% | Volumensprozent |
| Ø | Durchmesser |
| °C | Grad Celsius |

Für Berechnungen:

| | |
|--------------------|--|
| D_{chem} | Chemischer Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] |
| c | Konzentration |
| x, t | Position und Zeit [m bzw. s] |
| c_s | Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs am Ende des Versuchs |
| k_{chem} | Oberflächenaustauschkoeffizient [cm s^{-1}] |
| L_c | Charakteristische Dicke |
| L | Dicke der Probenplatte [cm] |
| σ_e | Leitfähigkeit [S cm^{-1}] |
| $\sigma_e(0)$ | spezifische Leitfähigkeit zu Beginn der Messung [S cm^{-1}] |
| $\sigma_e(\infty)$ | spezifische Leitfähigkeit am Ende der Messung [S cm^{-1}] |
| σ_n | spezifische Normierte elektrische Leitfähigkeit [] |
| t | Zeit [s] |
| R_1, R_2 | Widerstände bei der van der Pauw-Messung |
| σ | Elektrische Leitfähigkeit [S cm^{-1}] |
| k_0 | Prä-exponentieller Faktor |
| E_a | Aktivierungsenergie [J mol^{-1}] |
| R | Gaskonstante [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] |
| T | Temperatur [K] |

Chemische Formeln:

| | |
|--------------|-------------------|
| O_2 | Sauerstoff |
| CO_2 | Kohlenstoffdioxid |
| ZrO_2 | Zirkoniumoxid |
| Y_2O_3 | Yttriumoxid |
| $CaTiO_3$ | Kalziumtitanat |
| La | Lanthan |
| Sr | Strontium |
| $La(NO_3)_3$ | Lanthanunnitrat |
| $Sr(NO_3)_2$ | Strontiumnitrat |
| $Co(NO_3)_2$ | Kobaltnitrat |

6.3 Tabellen

| | |
|---|--|
| Tabelle 1: Energieeinsatz in Österreich 2010 bezogen auf den Bruttoinlandsverbrauch [2]... 4 | |
| Tabelle 2: Gemittelte Widerstände R_1 und R_2 der van der Pauw-Messung der zweiten Versuchsserie mit 15-20% O_2 bei $750^\circ C$38 | |
| Tabelle 3: Messwerte und Lösungen der van der Pauw-Messung der zweiten Versuchsserie mit 15vol% O_2 bei $750^\circ C$38 | |
| Tabelle 4: Ergebnisse der van der Pauw-Messung von Versuchsserie 1.....45 | |
| Tabelle 5: Oberflächenaustauschkoeffizient der Versuchsserie 1.....46 | |
| Tabelle 6: Ergebnisse der van der Pauw-Messung von Versuchsserie 1.1.....50 | |
| Tabelle 7: Oberflächenaustauschkoeffizient der Versuchsserie 1.1.....51 | |
| Tabelle 8: Ergebnisse der van der Pauw-Messung aus Versuchsserie 2.....55 | |
| Tabelle 9: Oberflächenaustauschkoeffizient der Versuchsserie 2.....56 | |
| Tabelle 10: Aktivierungsenergien der Versuchsserien 1 und 2 im Vergleich mit den Werten aus [24].60 | |

6.4 Abbildungen

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Funktionsweise einer Brennstoffzelle [6]..... | 7 |
| Abbildung 2: Aufbau einer tubularen SOFC [7]..... | 8 |
| Abbildung 3: Aufbau einer planaren SOFC [6]..... | 9 |
| Abbildung 4: Sauerstofftransport bei verschiedenen Kathodentypen. Beschreibung des Sauerstofftransport in a) gemischtleitenden, b) elektronenleitenden, und c) in Komposit-Kathoden [8]..... | 11 |
| Abbildung 5: Grafische Darstellung der Perowskit-Struktur [9]..... | 12 |
| Abbildung 6: Aufbau eines Perowskites mit Darstellung der diversen bestehenden Geometrien [11]. | 13 |
| Abbildung 7: Perowskit-Struktur bei Nichtstöchiometrie [12]..... | 17 |
| Abbildung 8: Darstellung der Leitfähigkeitskurven für unendlich schnellen Sauerstoffaustausch (Bild links); Darstellung mit exponentiellem Anstieg z.B. bei 600°C (Bild Mitte); Darstellung annähernd idealer Anstieg z.B. bei 750°C (Bild rechts)..... | 23 |
| Abbildung 9: Van der Pauw-Messung mit farblicher Trennung der Widerstände einer Messung. | 26 |
| Abbildung 10: Darstellung der hergestellten Probe mit Vier-Punkt-Kontaktierung [18]..... | 28 |
| Abbildung 11: Skizze des Innenaufbaus und Verschaltung des Quarzreaktors. | 29 |
| Abbildung 12: KEITHLEY 2400 Source Meter. | 30 |
| Abbildung 13: KEITHLEY 2182 Nanovoltmeter. | 31 |
| Abbildung 14: Eurothermregler 2604. | 31 |
| Abbildung 15: Vermessene LSC55-Probe mit Golddrähten und Quarzstabilisationsring..... | 32 |
| Abbildung 16: Korundrohr mit Kontaktierungen und Thermoelement..... | 33 |
| Abbildung 17: Auf-und Seitenansicht der eingebauten Probe am Vorderteil der Korundrohrhalterung. | 34 |
| Abbildung 18: Quarzrohr mit Probe, Probenhalterung, Kontaktierung und Thermoelement. | 34 |
| Abbildung 19: Ofen mit installiertem Quarzreaktor..... | 35 |
| Abbildung 20: Wiedergabe der Versuchsschritte | 36 |
| Abbildung 21: Leitwert der Oxidationsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ | 40 |
| Abbildung 22: Leitwert der Oxidationsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ | 40 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 23: Messdaten (schwarz) und Regression (rot) zur Ermittlung des Oberflächenaustauschkoeffizienten. Daten wurden aus einer Oxidationsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ erhalten..... | 41 |
| Abbildung 24: Spannungsverlauf der Reduktionsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ | 42 |
| Abbildung 25: Leitwert der Reduktionsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ | 43 |
| Abbildung 26: Messdaten (schwarz) und Regression (rot) zur Ermittlung des Oberflächenaustauschkoeffizienten. Daten wurden aus einer Reduktionsmessung der Versuchsserie 2 bei 750°C mit a=15vol% O ₂ und b=20vol% O ₂ erhalten..... | 44 |
| Abbildung 27: Temperatur und pO ₂ -Abhängigkeit mittels van der Pauw-Messung bestimmten Leitfähigkeiten von LSC55 bei Versuchsserie 1..... | 46 |
| Abbildung 28: Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 bei Versuchsserie 1..... | 47 |
| Abbildung 29: Elektrische Leitfähigkeit von LSC55 als Funktion der Temperatur: Versuchsserie 1 mit Werten aus der Literatur [24]..... | 48 |
| Abbildung 30: Vergleich der Leitfähigkeit von LSC55 der ersten Versuchsserie mit den Werten aus der Literatur [24]..... | 49 |
| Abbildung 31: Elektrische Leitfähigkeit von LSC55 als Funktion der Temperatur aus Versuchsserie 1.1..... | 50 |
| Abbildung 32: Oberflächenaustauschkoeffizient von LSC55 der Versuchsserie 1.1. | 51 |
| Abbildung 33: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von LSC55 aus den Versuchsserien 1 und 1.1 mit Literaturdaten aus [24]..... | 52 |
| Abbildung 34: Vergleich der Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 von Versuchsserie 1 mit Versuchsserie 1.1..... | 53 |
| Abbildung 35: Vergleich von k_{chem} von LSC55 der Versuchsserien 1 und Versuchsserie 1.1 und mit Werten aus der Literatur [24]. | 54 |
| Abbildung 36: Elektrische Leitfähigkeit von LSC55 als Funktion der Temperatur aus Versuchsserie 2. | 56 |
| Abbildung 37: Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 der Versuchsserie 2. | 57 |
| Abbildung 38: Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von LSC55 mit Versuchsserien 1., 1.1 und 2 mit den Werten aus dem Paper [24]. | 58 |
| Abbildung 39: Vergleich des Oberflächenaustauschkoeffizienten von LSC55 der Versuchsserie 1.1 mit Versuchsserie 2..... | 59 |
