

Schlussbericht

zum BMBF-Vorhaben:

**„Verbundvorhaben P2X: Erforschung, Validierung und Implementierung von
‘Power-to-X’ Konzepten“**

**Teilvorhaben: „Entwicklung eines verkokungsresistenten Ni-Katalysators
für die co-Elektrolyse von Wasserdampf und Kohlendioxid
zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der SOEC“**

der Forschungsstelle
DECHEMA-Forschungsinstitut
(BMBF-Vorhaben Nr. 03SFK2U0)

Laufzeit des Vorhabens:
01.09.2016 – 30.11.2019

Projektträger Jülich (PtJ) - Geschäftsbereich Energie Grundlagenforschung
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich
Ansprechpartner: Dr. Dirk-Oliver Schmidt
Sonja Salewski

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb der BMBF-Ausschreibung: "Kopernikus-Projekte, P2X: Erneuerbare Energie umwandeln und speichern" gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

1	Kurze Darstellung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
1.4	Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand.....	3
1.5	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	8
1.6	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste.....	8
1.7	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
2	Eingehende Darstellung	9
2.1	Verwendung der Zuwendung und der erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Zielen	9
2.1.1	AP 1.3 – Katalytischen Aktivität von NiX für die H ₂ O/CO ₂ Reduktion.....	9
2.1.2	AP 2.2 - Herstellung und Charakterisierung NiX-basierter Syngaselektroden28	
2.1.3	AP 3.3 - Herstellung & Charakterisierung planarer, elektrolytgestützter MEA38	
2.2	Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises	48
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	48
2.4	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	48
2.5	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	49
2.6	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	49
2.6.1	Tagungsbeiträge	49
2.6.2	Publikation in wissenschaftlichen Zeitschriften	50
2.6.3	Weitere Präsentationen.....	51
3	Literaturverzeichnis	52

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Deutschland nimmt mit der 'Energiewende' eine politische und gesellschaftliche Vorreiterrolle in den globalen Anstrengungen zur „Dekarbonisierung“ der Energiesysteme ein. Um die damit verbundenen Chancen zu nutzen und Risiken zu minimieren, bedarf es der Entwicklung wirtschaftlicher Nutzungs- und Speicherkonzepte für Strom aus fluktuierenden erneuerbaren Energiequellen. Im Kopernikus-Projekt „Power-to-X“, kurz P2X, werden Technologien entwickelt und bewertet, die Strom aus erneuerbaren Quellen in stoffliche Energiespeicher, Energieträger und energieintensive Chemieprodukte umwandeln. Damit kann diese Energie in Form von maßgeschneiderten Kraftstoffen für Kraftfahrzeuge oder in verbesserten Kunststoffen und Chemieprodukten mit hoher Wertschöpfung genutzt werden und so der Einsatz von fossilen Rohstoffen deutlich reduziert werden. Die optimierten Produkte mit hohem ökonomischem Potenzial können zudem den dringend benötigten Ausbau der erneuerbaren Energien befördern.

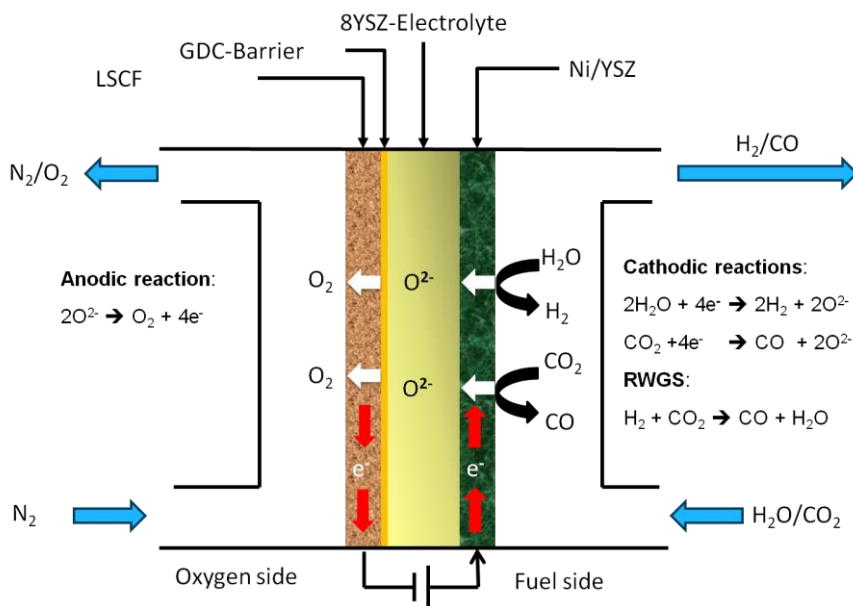


Abbildung 1: Funktionsprinzip der Hochtemperatur co-Elektrolyse in einem Festoxid-Elektrolyseur

Das erste P2X-Konsortium bestand aus 18 Forschungseinrichtungen, 27 Industrieunternehmen sowie drei zivilgesellschaftlichen Organisationen, die auf 5 verschiedenen Forschungsclustern verteilt waren. Die erste Projektphase wurde auf drei Jahre festgelegt. Das DFI nahm am Forschungscluster A3 (FC-A3) teil. Das Ziel des FC-A3: "Hochtemperatur zur Synthesegaserzeugung" im Rahmen des P2X-Projekts war die Umwandlung von Kohlendioxid und Wasserdampf mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen zu Synthesegas (Power-to-Syngas), einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, in einem einstufigen Prozess (siehe Abbildung 1). Der große Vorteil der Hochtemperatur co-Elektrolyse besteht darin, maßgeschneiderte Synthesegaszusammensetzungen für die nachfolgende stoffliche Verwertung ohne nachgelagerte Prozessschritte bereit zu stellen. Darüber hinaus hat die Hochtemperatur-Elektrolyse einen vergleichsweise niedrigen Energiebedarf. Für den Fall, dass der Wärmebedarf durch Abwärme vor- oder nachgeschalteter Prozesse gedeckt werden

kann, steigt die elektrochemische Effizienz des co-Elektrolyseprozesses sogar auf Werte nahezu 100 %.

Die Aufgaben des DFI waren in drei Arbeitspaketen verteilt. Im Arbeitspaket 1.3 wurde die reine katalytische Aktivität von Ni_3Sn_2 und LSCrM für die „reverse“ Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) und deren Neigung zur Kohlenstoffbildung in unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ Molverhältnissen im Glassrohr- bzw. Hochdruck-Metallrohrreaktor bei 700 und 800°C evaluiert. Als Referenzmaterial diente ein kommerzielles Nickel-Pulvermaterial. Im Arbeitspaket 2.2 wurden Pasten aus den zuvor charakterisierten Katalysator-Materialien für die SOEC Kathode optimiert. Im Arbeitspaket 3.3 wurden anschließend planare elektrolytgestützte Membran/Elektrodeneinheiten (MEE) hergestellt und auf ihre elektrochemische Aktivität in der HT-Elektrolysezelle hin untersucht.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In diesem Vorhaben wurden komplementäre Möglichkeiten der beteiligten Institutionen bezüglich Materialsynthese, Materialcharakterisierung sowie Technologie und Zellen- und Stackbau optimal genutzt, um ein bestmögliches Forschungsergebnis zu realisieren. Koordinator des FC-A3-Projekts war Herr Dr. de Haart vom IEK-9 des Forschungszentrums Jülich. Ebenfalls am Projekt beteiligt waren die Arbeitsgruppen um Herrn Prof. Blum vom IEK-3, Herrn Menzler vom IEK-1, Herrn Dr. Kungl vom IEK-9 und Herrn Prof. Quadackers vom IEK-3 des Forschungszentrums Jülich. Sie besitzen langjährige Erfahrung im Bereich Bau und Test von Komponenten für die Hochtemperatur-Brennstoffzellen/Elektrolyse. Vom DLR in Stuttgart waren Herr Prof. Friedrich, Dr. Costa, Herr Dr. Ansar, Herr Dr. Schiller und Herr Marc Riedel für Stacktests u.a. auch bei hohen Drücken (bis 8 bar) zuständig. Herr Dr. Jahnke vom DLR modellierte die Abläufe in der Einzelzelle. Die Modellierung der Anodenseite der Zelle wurde von Herrn Prof. Elsässer und Herrn Dr. Mutter vom Fraunhofer IWM untersucht. Herr Dr. Gebauer und Frau Dr. Forler von der Fa. Heraeus waren für die Pastenherstellung zuständig. Als weitere Industriepartner waren Herr Dr. Surrey, Herr Becker und Herr Blumenritt von der sunfire GmbH und Herr Dr. Peschel und Herr Dr. Södel von der Linde AG für die wirtschaftliche Betrachtung der Arbeiten des Clusters zuständig. Die sozioökonomische Akzeptanz des Clusters wurde von Wuppertal Institut, vertreten durch Herrn Dr. Merten, untersucht. Frau Dr. Zapp und Frau Dr. Schreiber vom PTJ waren im Projekt für die Erstellung der Road-Map des Clusters A3 zuständig. Die Forschungsschwerpunkte des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI) – vertreten durch Herrn Bogolowski und Dr. Drillet - lagen auf der Herstellung und Charakterisierung von alternativen Kathodenmaterialien für die HT co-Elektrolyse zu reinem Nickel, das eine gewisse Unstabilität ausweist und unter ungünstigen Bedingungen die unerwünschte Kohlenstoffbildung fördert.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde am 01.09.2016 begonnen und nach einer kostenneutralen Verlängerung von drei Monaten am 31.11.2019 abgeschlossen. Die Planung und Durchführung des Forschungsvorhabens orientierte sich dabei an den im Projektantrag aufgeführten Arbeitspaketen und dem dort festgelegten Zeitplan. Es ergaben sich bis auf die ausgabenneutrale Verlängerung von 3 Monaten keine Änderungen hinsichtlich der ursprünglichen Projektplanung. Alle im Projektantrag für das DFI definierten Meilensteine konnten erreicht werden.

Am Beginn des Projekts konzentrierte sich die Arbeit vor allem auf die Herstellung und Untersuchung einer intermetallischen NiSn-Phase mit der Zusammensetzung Ni_3Sn_2 (NiSn). Das Material konnte als feines Pulver auch in größeren Mengen (80 g) in einem Schleuderguss Induktionsofen thermisch hergestellt werden. Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität und Stabilität des Materials wurde ein Versuchsstand mit einem Glasrohrreaktor aufgebaut. Die Gaszusammensetzung am Reaktorauslass wurde über einen Gaschromatographen ermittelt. Hierdurch konnte der Einfluss der H_2/CO_2 -Gaszusammensetzung am Einlass, der Temperatur und der Zugabe von Wasser in Form von Wasserdampf auf die katalytische Aktivität und die Stabilität des NiSn-Kathodenpulvermaterials für die RWGS Reaktion untersucht und mit der von reinem Nickel verglichen werden. Aufgrund vielversprechender erschienener Veröffentlichungen über manche Perowskite während dem Projektzeitraum wurde das $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ (LSCrM) hergestellt und getestet. Da Ceroxid eine gewisse Aktivität für die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) bekannter Weise aufweist, wurde unsere Studie um das mit 20% Gadolinium-dotierte Ceroxid (GDC_{20}) erweitert. Des Weiteren wurde der Einfluss des Betriebsdruckes (bis zu 10 bar) und der Temperatur (700 & 800°C) auf die Rußbildung an den jeweiligen Katalysatoren im Metallrohrreaktor untersucht.

Für die Kathodenherstellung wurde jeweils 50 g eines feineres Ni_3Sn_2 - (siehe 2.1.1.1) und $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ -Pulver hergestellt und an den Projektpartner Heraeus für die Herstellung von Pasten übersandt. Parallel zur Herstellung der Siebdruckpasten bei Heraeus wurden terpeneol-basierte Kathoden-Pasten 60 Gew.% $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/8\text{YSZ}$ (Tosoh, TZ-8Y) und LSCrM/GDC₂₀ (Kerafol) für die Brenngasseite am DFI hergestellt. Mit Hilfe der NiSn/8YSZ-Paste bzw. der LSCrM/GDC-Pasten konnten Kathoden für die elektrolytgestützten Zellen ($\varnothing = 20$ mm) über der Siebdruck-Technik hergestellt werden. Im Anschluss an die Pastenherstellung wurden die ersten ESC-Zellen $\text{Ni}_3\text{Sn}_2-8\text{YSZ}/3\text{YSZ}/\text{GDC}_{20}\text{-LSCF}$ bzw. LSCrM-GDC₂₀//3YSZ//GDC₂₀-LSCF mit den neuen Kathodenmaterialien Ni_3Sn_2 und LSCrM hergestellt. Die Zellen wurden anschließend nach Umbau des SOEC-Teststands hinsichtlich ihrer Leistung für die $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-Elektrolyse elektrochemisch charakterisiert. Die Performance der Zellen war allerdings noch zu gering. Dies wurde vor allem auf Abplatzungen an der Kathodenseite zurückgeführt. Daraufhin wurden zur Steigerung der Zellenleistung die Beschichtung und die Sinterparameter optimiert. Zu Projektende konnten mit den NiSn- bzw. LSCrM-Zellen im co-Elektrolyse Betrieb bei 850°C allerdings nur eine Stromdichte von 30 bzw. 50 mA cm^{-2} bei einer Zellspannung von 1350 mV erzielt werden.

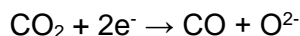
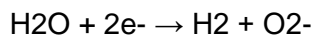
1.4 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) und Festoxidelektrolyseure (SOEC) sind komplementäre elektrochemische Systeme, die typischerweise in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C betrieben werden und chemische Energieträger wie H_2 oder Kohlenwasserstoffe durch Oxidation sehr effizient in elektrische Energie umwandeln oder durch Nutzung elektrischer Energie Wasser zu Wasserstoff reduzieren können. Die Hochtemperatur $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ist eines der energetisch effizientesten Verfahren, um klimaschädliches CO_2 mit Ökostrom in chemisch wertvolles Synthesegas (Gemisch aus H_2 und CO) umzuwandeln, insbesondere wenn Prozessdampf verfügbar ist. Dieses Synthesegas kann weiter in wertvollere Produkte wie z. Methan, Alkohole, Kohlenwasserstoffe (z.B. E-Kraftstoffe) oder Chemikalien umgewandelt werden. Das SOEC-System basiert im Wesentlichen auf den vorhandenen SOFC-Technologien, sodass die Materialien für SOFCs direkt auf SOEC angewendet werden können. In reversiblen Festoxidzellensystemen (RSOC) wird häufig für beide Systeme der glei-

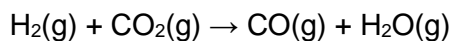
che Zellaufbau verwendet.^{1,2} Lebensdauern von mehr als 40 kh bei einer moderaten Degradationsrate von 0,4%/kh für wasserstoffbetriebene SOFC und >20 kh bei Degradationsraten von 0,7%/kh für SOEC im Wasserdampfbetrieb wurden von Blum *et al.* berichtet.³ Bei Festoxidzellen werden im Allgemeinen höhere Degradationsraten > 5%/kh beobachtet.⁴ Die kritischen Komponenten von SOFC und SOEC umfassen Anode, Elektrolyt und Kathode. Für einen Stapel einzelner Zellen sind jedoch auch die Abdichtung der einzelnen Zellen und die Stabilität der Interkonnektormaterialien wie den Bipolarplatten von wesentlicher Bedeutung.

Abhängig vom verwendeten Katalysator kann Bildung des Synthesegases bei der Hochtemperatur durch (i) elektrochemische Reduktion von sowohl H₂O als auch CO₂ an einem heterogenen Katalysator, z.B. Nickel, oder (ii) durch eine elektrochemische H₂O-Reduktion, gefolgt von einer homogenen/heterogenen RWGS-Reaktion gemäß (1) erfolgen. Die Oxidionen werden dabei von der Kathode durch den Elektrolyten zur Anode transportiert, wo sie zu Sauerstoff oxidiert werden (siehe auch Abbildung 1).

Elektrochemisch: (1)

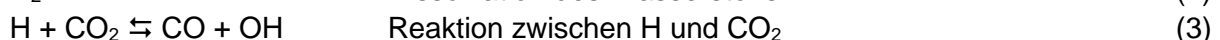


RWGS:



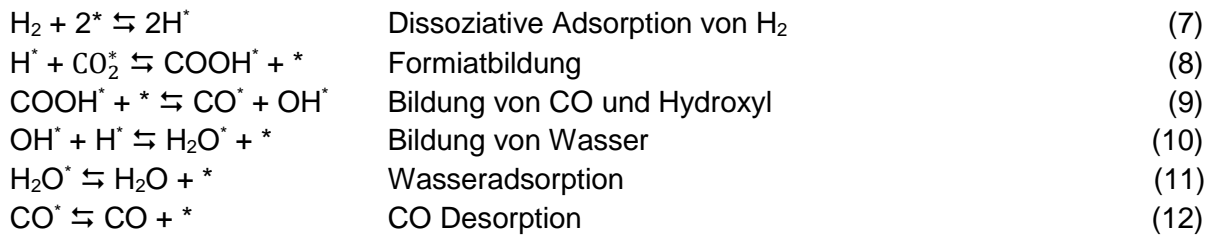
Während des Betriebs mit Ni-Cermet als Kathodenmaterial wird angenommen, dass die Umwandlung von CO₂ in CO hauptsächlich durch die RWGS-Reaktion und in geringerem Maße über die elektrochemische CO₂-Reduktion erfolgt.⁵⁻⁷

Synthesegas wird in der chemischen Industrie häufig als Ausgangsmaterial verwendet, beispielsweise im CAMERE-Verfahren zur Synthese von Methanol oder im Fischer-Tropsch-Reaktor zur Herstellung langkettiger Kohlenwasserstoffe. Die RWGS-Reaktion ist eine endotherme Reaktion, die bei Temperaturen über 720°C bevorzugt abläuft, während die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) bei Temperaturen unter diesem Wert stattfindet. Die Reaktionsschritte der homogenen RWGS-Reaktion werden in der Literatur als eine Gasphasenketttenreaktion über das Bradford'sche Modell beschrieben, wobei sich M auf ein beliebiges Gasphasenmolekül bezieht:⁸



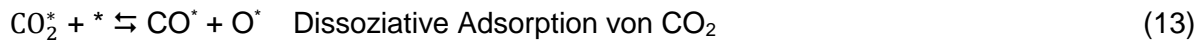
Der Mechanismus der heterogenen RWGS-Reaktion ist allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt. In der Literatur werden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen diskutiert. Für die Reaktion an Pt schlugen Pekridis *et al.*⁹ vor, dass die CO-Produktion durch Bildung von einem Formiatadsorbats auf der Katalysatoroberfläche gemäß Reaktion (6-12) erfolgt. Dieser Mechanismus wurde auch durch spektroskopische Untersuchungen zur RWGS an CuO/ZnO/Al₂O₃ Katalysatoren von Sun *et al.*¹⁰ unterstützt, bei der mittels FT-IR die Bildung einer mono- (C_{ads}) und bidentat (C_{ads} und O_{ads}) Formiat Spezies nachgewiesen wurde, die weiter zu CO zerfällt:





* freier Adsorptionsplatz

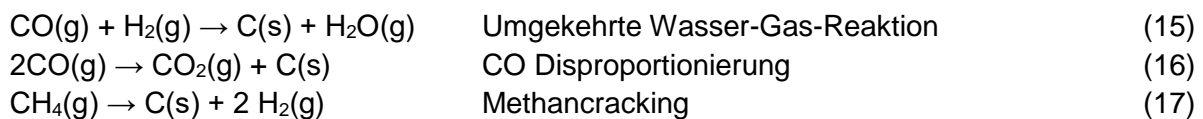
Fujita *et al.*¹¹ untersuchten die RWGS-Reaktionsprodukte an Cu/ZnO mittels FT-IR und fanden, dass in einem ersten Schritt zuerst die Katalysatoroberfläche durch eine Sauerstoffspezies aus der CO_2 -Dissoziation oxidiert wird, und erst danach in einem zweiten Schritt durch die Reduktion von Cu(I) zu metallischem Cu in der Gegenwart von H_2 eine Hydroxyl-Spezies gebildet wird. Die Intermediate in (8) und (9) werden in ihrem Mechanismus durch CO-, O- und OH-Adsorbate ersetzt:



Studien zur heterogenen RWGS konzentrierten sich hauptsächlich auf die Katalysatormaterialien Pt¹², Cu¹³ und Ni¹⁴. Für HT Anwendungen sind jedoch nur Nichtedelmetalle wie Cu und Ni von Interesse. Ein weiterer interessanter Kandidat für die Anwendung als Katalysator für die RWGS-Reaktion ist aufgrund seiner gut einstellbaren ionischen und elektronischen Leitfähigkeit das CeO_2 , insbesondere bei hoher Temperatur und niedrigem Sauerstoffpartialdruck.¹⁵ Interessanterweise können durch die Zugabe bestimmter Dotierungsmaterialien wie Gadolinium beide Leitfähigkeiten erhöht werden. Für $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ werden in¹⁶ eine elektronische Leitfähigkeit von $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ in Luft und eine elektronische Leitfähigkeit von $1,44 \text{ S cm}^{-1}$ bei $p(O_2) = 10^{-15} \text{ bar}$ angegeben, was es als Kathoden-, Anoden- und Elektrolytmaterial in der SOFC interessant macht. In der SOEC wird es auch als Sperrschicht an der Anodenseite der Zelle verwendet, um eine Diffusion von Sr und damit die Bildung von $SrZrO_2$ an der Phasengrenze Elektrolyt/Anode zu verhindern. Wang *et al.*¹⁴ entwickelten einen Ni-/ CeO_2 -Katalysator mit hoher Aktivität, Selektivität und Stabilität für die RWGS-Reaktion. Liu *et al.* zeigten eine größere CO_2 -Umwandlung gegenüber einem Ni/ CeO_2 -Katalysator, der durch ein polymerunterstütztes Co-Fällungsverfahren hergestellt wurde.¹⁷ Ergebnisse von Kovacevic *et al.* zeigen den Einfluss der Morphologie des CeO_2 -Katalysators auf die katalytische Aktivität für die RWGS-Reaktion. CeO_2 -Nanopartikel mit kubischer Morphologie war am aktivsten. Die höhere Aktivität wurde auf eine niedrigere Koordinationszahl an den (100)-Facetten auf den CeO_2 -Würfeln zurückgeführt. Nanopartikel mit Stabgeometrie besaßen dagegen mehr (111)-Facetten.¹⁸

Das am häufigsten verwendete Material für SOFC-Anoden und SOEC-Kathoden sind Ni-Cermets, die aus Ni-Metall und Sauerstoffionenleitern wie Yttrium- oder Scandium-dotiertem Zirkonoxid oder Gadolinium-dotiertem Ceroxid bestehen. Sie besitzen eine hohe katalytische Aktivität für die Wasserstoffoxidation und Wasserreduktion sowie eine hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit, zeigen jedoch meist eine schlechte Mikrostrukturstabilität gegenüber der Redoxzyklisierung¹⁹ und sind aufgrund der Bildung von Kohlenstoffablagerung mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen²⁰⁻²³ und der geringen Toleranz gegenüber Verunreinigungen wie Schwefelverbindungen anfällig gegenüber Degradation²⁴⁻²⁶²⁷. Im Elektrolyse- und -Betrieb mit Ni-Anoden wurden in Langzeitexperimenten zusätzlich ein Perkolationsverlust und die Agglomeration von Ni-Partikeln beobachtet.²⁸ In der Literatur wird hierzu vermutet,

dass das Vorhandensein einer hohen Dampfkonzentration und damit der Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks in der SOEC zur Bildung flüchtiger Nickelhydroxidverbindungen führen kann, was die Agglomeration von Ni verursacht.^{29 30} Die resultierende Ni-Verarmung, der unidirektionale Transport von Ni weg von der Grenzfläche zwischen Brennstoffelektrode und Elektrolyt, kann zu einer Erhöhung der Transportwiderstände und des Porenanteils führen und ist eine der Hauptquellen der SOEC-Degradation. Hoerlein *et al.* haben gezeigt, dass dies hauptsächlich durch die Stromdichte bestimmt wird aber ein komplexes Zusammenspiel zwischen verschiedenen Betriebsparametern Stromdichte, Anodenüberpotential, Feuchtigkeit und Temperatur besteht.³¹ Unter den oxidierenden SOEC-Kathodenbedingungen muss Ni reduziert gehalten werden. Daher muss mit dem Kathodengas der Zelle immer auch eine gewisse Menge an Wasserstoff zugeführt werden um den Sauerstoffpartialdruck in der Kathode niedrig zu erhalten. Dies verringert allerdings auch die Zelleffizienz. Die SOEC-Effizienz wird auch durch die Methanproduktion bei niedriger Temperatur und hohem Druck während der beeinflusst.^{32 33} Bei hohen Stromdichten unter transportbegrenzenden Bedingungen ist eine Kohlenstoffablagerung nach (15) bei direkter CO₂- und H₂O/CO₂- möglich^{34 35 36 37 38}, insbesondere im Temperaturbereich von 500-700°C wird an Ni die Disproportionierung von CO zu Kohlenstoff und Kohlendioxid (Boudouard Reaction, (16)) und bei hohen Temperaturen das Methan cracking (17) beobachtet:³⁹



Eine Möglichkeit, die Kohlenstoffabscheidung an den Ni-Cermets zu verhindern ist die Legierung des Ni-Katalysatormaterials mit anderen Metallen wie Sn oder Cu. In einer früheren Arbeit konnte unser Arbeitsgruppe die intermetallische Ni₃Sn₂-Phase erfolgreich als Anodenmaterial in der Direktmethan-Festoxidbrennstoffzellen (DMSOFC) testen, ein System das typischerweise sehr anfällig für Verkokungsreaktion ist.⁴⁰ Interessanterweise zeigte dieses Material eine ausgezeichnete Stabilität gegen Kohlenstoffbildung über mehr als 650 Stunden bei 850°C, was durch die Besetzung von Kohlenstoffkeimbildungsstellen durch Sn-Atome in der Nähe von Ni-Atomen erklärt wurde.⁴¹ Dies macht die NiSn-Legierung auch als mögliches Kathodenmaterial für die Elektrolyse interessant. Unter typischen HT SOEC-Operationsbedingungen sind aber üblicherweise ausreichende Mengen an CO₂ und H₂O im Reaktionsgas präsent, so dass die Reaktion (15) weniger kritisch ist. Wird die SOEC dagegen bei höheren Drücken betrieben, werden die Boudouard Reaktion (16) und die Reduktion von CO (15) beschleunigt.

In der Vergangenheit gab beträchtliche Aktivitäten bei der Entwicklung alternativer SOEC-Anoden und SOFC-Kathodenmaterialien auf Basis von (La,Sr)CrO₃- und (Sr,La)TiO₃-Perowskite mit der Zusammensetzung ABO₃. Obwohl bei Ihrer Verwendung viele der oben für Ni als Katalysatormaterial angesprochenen Probleme vermeiden können, ist ihre Leitfähigkeit im Allgemeinen viel geringer als die typischer Elektroden auf Ni-Basis. Sie kann jedoch durch Substitution eines Kations an der B-Stelle verbessert werden, was zu erheblichen Sauerstoffleerstellenkonzentrationen und einer Verbesserung der Sauerstoffionenleitfähigkeit führt. Dabei entstehen gemischten ionisch und elektronisch leitenden (MIEC) Oxide. Eines dieser Oxide ist La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O₃ (LSCrM). Es ist redoxstabil und besitzt bei einem Sauerstoffpartialdruck über 10⁻¹⁰ atm eine elektrische Leitfähigkeit von 38 S/cm bzw. 3 S/cm in feuchtem H₂ bei 900°C.⁴² LSCrM-YSZ wurde als Wasserstoffelektrode für die SOEC eingesetzt, wobei eine Stromdichte von etwa 250 mA/cm² bei 1,3 V mit diesem Material im

Betrieb mit 60% H₂O/40% H₂ bei 850°C erreicht werden konnte.⁴³ Yue *et al.* untersuchten die Leistung einer LSCrM/GDC-Kathode bei der Hochtemperaturdampfelektrolyse und der Dampf/Kohlendioxid-. Bei der wurde bei 900°C eine Stromdichte von 0,1 A/cm² bei einer Spannung von 1,3 V erreicht.⁴⁴ Um die elektronische Leitfähigkeit von LSCrM zu verbessern, haben Xing *et al.* Cu durch Imprägnierung in die LSCrM-Schicht eingeführt. Die Zelle mit Cu-infiltrierter LSCrM-Kathode zeigte im Vergleich zu dieser LSCrM-Kathode ohne Cu-Infiltration einen niedrigeren Ohm'schen- und Elektrodenpolarisationswiderstand. Stromdichten von 0,83, 1,3 und 2 A/cm² konnten bei 750, 800 bzw. 850°C bei einer Spannung von 1,3 V mit 50%H₂O/25%H₂/25%CO₂-Gaszufuhr erreicht werden.⁴⁵ Zhang *et al.* infiltrierten Ce_{0,9}Mn_{0,1}O₂ (CMO)-Nanopartikel in die LSCrM-Kathode, um die Aktivität für die CO₂-Reduktion zu erhöhen.^{46,47} La_xSr_{1-x}TiO₃ (LST) ist ein weiteres alternatives Kathodenmaterial für die . Es wird berichtet, dass es in reinem H₂ bis zu 1400°C stabil ist und daher auch als Anodenmaterial in der SOFC untersucht wurde.⁴⁸⁻⁵⁰⁵¹ Xie *et al.* verwendeten die La_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃/CGO-Kathode zur Umsetzung von H₂O/CO₂ zu Methan. Die zeigte jedoch einen großen Polarisationswiderstand bei 650°C.^{52,53} Auch andere Perowskite wie Sr₁Fe_{0,75}Mo_{0,25}O₃ und Sr-dotiertes LaVO₃ wurden als mögliche SOEC-Kathoden untersucht.^{49,50,54}⁵¹ Interessanterweise wurden in den letzten Jahren auch neuartige Konzepte von SOFC und SOEC mit Perowskiten entwickelt: symmetrische Zellen, bei denen das gleiche Elektrodenmaterial als Anode und Kathode verwendet wird.⁵⁵⁻⁶⁰ Eine weitere neu Materialfamilie, die in letzter Zeit großes Interesse gefunden hat, sind Anodenoberflächen, die durch Redox-Exsolution hergestellt wurden.⁶¹⁻⁶⁹ Zu ihren Vorteilen gehören eine verbesserte Redoxstabilität, eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und die Kontrolle der Größe, Verteilung und Verankerung von Metallnanopartikeln an der Oberfläche der Oxidmatrix, da die im Substrat eingebetteten gelösten Nanopartikel von Natur aus eine starke Wechselwirkung mit dem Substrat besitzen.^{67,70}

Für die Sauerstoffelektrode sind sowohl in SOFC als auch in SOEC ist ein klassisches Materialien Lanthan-Manganoxid, das mit Strontium (LSM) und Strontium und Eisen-dotiertem Lanthan-Kobaltoxid (LSCF) dotiert wird. [26, 40, 41]. Im Vergleich zur LSM-Elektrode weist die LSCF-Elektrode unter den SOEC-Betriebsbedingungen eine höhere Struktur- und Leistungsstabilität auf.⁷¹⁷² Um die Bildung von SrZrO₃ an der Grenzfläche Luftpolektrode/ YSZ-Elektrolyt zu verhindern, wird bei der Verwendung von Elektroden auf Cobaltitbasis wie LSCF üblicherweise eine Sperrschicht aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid als Zwischenschicht verwendet.⁷³ Auch andere gemischte ionenelektronenleitende Elektroden, z. B. Lanthan-Strontium-Ferrit (LSF) und Lanthan-Strontium-Kupfer-Ferrit (LSCuF) wurden in der Vergangenheit als Anodenmaterialien untersucht.⁷⁴ Ein besonderes Problem im Zusammenhang mit der Langzeitstabilität von SOEC ist die beschleunigte Degradation der Anoden aufgrund struktureller Änderungen an der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und Schicht, an der Sauerstoff entwickelt wird. Insbesondere bei hohen Strömen wurde Poren-/Rissbildung und Anodendelaminierung beobachtet.⁷⁵⁻⁷⁷ Die Delaminierung wurde hierbei auf den Aufbau eines internen Sauerstoffpartialdrucks innerhalb des Elektrolyten nahe der Sauerstoffelektrode zurückgeführt.^{78,79} Unter den SOEC-Betriebsbedingungen können die Sauerstoffelektroden durch flüchtige Bor- und Siliziumspezies aus Glasloten^{80,81} und Schwefeldioxid aus der Luft^{24,82}, das als Trägergas verwendet wird, angegriffen werden.

Typische Materialien für die Interkonnektoren in SOFC- und SOEC-Zellstapeln sind Legierungen auf Fe-Cr-Basis. Daher ist insbesondere bei der SOFC die Bildung flüchtiger Chromspezies mit vielen gängigen Materialien für die Sauerstoffelektrode ein Problem, dass die Langzeitstabilität des Stacks erhebliches beeinflussen kann wenn keine geeigneten Schutz-

maßnahmen getroffen werden. Cr kann die B-Stellen der Perowskite unter Bildung von SrCrO_4 - oder $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ -Phasen und Cr_2O_3 besetzen und das aktive Zentrum für die Sauerstoffreduktion an den Dreiphasengrenzen blockieren, was zu einer Erhöhung des Polarisationswiderstands führt.^{83-87 88,89 90} Es wurden viele Anstrengungen unternommen, um die Cr-Abdampfung von der Verbindungsoberfläche zu verringern, einschließlich der Verwendung von Legierungen und elektrisch leitender Beschichtungen.⁹¹⁻⁹³ Die Langzeitstabilität von Beschichtungen und Legierungen bleibt jedoch aufgrund der Interdiffusion von Legierungsbestandteilen, der Porositätsbildung an der Grenzfläche zwischen Metall und Beschichtung sowie der Bildung von Mikrorissen die zu Leckagen führen ein Problem. Poröse keramische Chrom-Getter wurden getestet, um im Luftstrom vorhandene gasförmige Chromspezies einzufangen, und sind derzeit Gegenstand von Langzeitstudien.^{94,95}

1.5 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Im Verlauf des Projektes wurden für die Durchführung, soweit bekannt, keine bekannten Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte benutzt.

1.6 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Für die Antragsstellung wurden Publikationen zum Thema Hochtemperatur Brennstoffzellen und Elektrolyseure in einschlägigen Fachpublikationen sowie über Suchdienste wie „Science Direct“ (<https://www.sciencedirect.com>) oder „google scholar“ (<https://scholar.google.de>) gezielt durchsucht.

1.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Bei der Entwicklung der Kathodenpaste und der Zellherstellung fanden vor allem mit Herrn Dr. Costa vom DLR, sowie Herrn Prof. Blum und Herrn Dr. Menzler von IEK2 FZ-Jülich eine rege Diskussion und Zusammenarbeit statt. An dieser Stelle möchten wir uns noch einmal ganz herzlich für Ihre Hilfestellung bedanken. Im Bereich der Katalysator- und Pastenherstellung haben wir wertvolle Anregungen von Frau Dr. Forler und Herrn Dr. Gebauer von der Fa. Heraeus erhalten. Diese stellten einige Pasten für die Zellherstellung an alle beteiligten Partner zur Verfügung. Ein intensiver wissenschaftlicher Austausch bezüglich der Eigenschaften metallischer Interkonnektorwerkstoffe und der Möglichkeit neuer, verbesserter verkokungs-resistenter Katalysatormaterialien wurde mit Herrn Prof. Quadackers, Frau Dr. Zurek und Herrn Dr. Naumenko von IEK-2 FZ-Jülich gepflegt. Einige der am DFI hergestellten NiSn-Drähte wurden in Auslagerungsversuchen am IEK-2 erfolgreich getestet. Während der Projekttreffen und gegenseitigen Laborbesuchen kam es zu einem regen Wissensaustausch aller beteiligten Partner. Begleitet wurden diese Treffen stets durch konstruktive Anregungen seitens Herrn Dr. Peschel von der Linde AG. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität des GDC_{20} wurde auf Anregung von Herrn Dr. Jahnke vom DLR durchgeführt.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und der erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Zielen

Die Zuwendungen wurden entsprechend der im Projektantrag definierten Ziele eingesetzt. Über die Projektmittel wurden ein wissenschaftlicher Mitarbeiter für 36 MM, ein weiterer für 1 MM und drei Masteranden als studentische Hilfskräfte jeweils für 6 Monate beschäftigt.

Anstelle der im Antrag ursprünglich geplanten Anschaffung eines HT Elektrolyse Set-up samt Impedanzspektrometer der Firma Fiaxell wurde nach Mittelumwidmung der am Institut bereits vorhandenen SOFC Messstand um eine beheizte Probostat Basiseinheit der Fa. No-rECS sowie ein Impedanzspektrometer Vertex der Firma Ivium aufgerüstet. Weiterhin wurde zur Bestimmung des Wassergehaltes im Gas am Auslass des Reaktors ein Feuchtesensor der Fa. Vaisala angeschafft. Im Laufe des Projektes wurde berechnet, dass die Bildung von Kohlenstoff eher bei höheren Drücken (> 5 bar) einsetzt. Da der am DFI vorhandene Glasreaktor nur für den Betrieb bei Umgebungsdruck zugelassen ist, wurde über die umgewidmeten Investitionsmittel zusätzlich ein Druckrohr der Fa. Schmidt & Clemens aus einer speziellen verkokungsresistenten Legierung ET 45 Micro-Alloy angeschafft. Eine Übersicht der wichtigsten getätigten Ausgaben ist in Kapitel 2.2 zusammengefasst. Diese Geräte werden für anstehende BMBF-Projekte zur Verfügung stehen.

2.1.1 AP 1.3 – Katalytischen Aktivität von NiX für die H₂O/CO₂ Reduktion

Hierbei wurde die katalytische Aktivität und Stabilität einer Ni₃Sn₂ (NiSn) intermetallischen Phase für die RWGS untersucht und mit der von Ni verglichen. Neben dem NiSn Material wurde das La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5} (LSCrM) Perowskitmaterial als neues mögliches Katalysatormaterial getestet. Im Laufe des Projektes stellte sich die Frage, ob das GDC₂₀ Material, das typischerweise als Sperrschicht bzw. Sauerstoffionenleiter fungiert, eine gewisse Aktivität für de RWGS besitzt. Daher wurde es ebenfalls untersucht.

2.1.1.1 *Verwendete Katalysatormaterialien*

Die in den Reaktorversuchen und zur Pastenherstellung verwendeten Materialien Ni₃Sn₂ und La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} wurden am DFI hergestellt. Das kommerziell erworbene GDC₂₀ (99.9%, Kerafol) und Ni-Pulver (T123, 99.9%, Vale Inco.) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Das für die Reaktorversuche verwendete Ni₃Sn₂ Katalysatormaterial wurde über ein thermisches Verfahren in einem Schleudergussofen hergestellt. Zur Herstellung von 100 g Material wurden stöchiometrische Mengen von Ni- und Sn-Pellets (42,6 g, 3 eq Ni und 57,4 g, 2 eq Sn, 99.9%, MaTeck) für 5 min unter Vakuum geschmolzen und anschließend in eine Kokille geschleudert (siehe Abbildung 2). Der erhaltene Gusskörper wurde zuerst grob mechanisch zerkleinert und anschließend zweimal für 8 h in einer Kugelmühle (Retsch PM100) mit Zirkonoxid-Kugeln (20 mm Ø) gemahlen. Das Pulver wurde anschließend durch die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen (XRD, D8 Advance, Cu-K α , Bruker), Rasterelektronenmikroskopie bzw. energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM/EDX, XL40, EDAX CDU Leap

detector, Phillips) und die Bestimmung der BET-Oberfläche durch Stickstoff-Adsorption (Autosorb IQ3 station, Quantachrome) physicochemisch Charakterisiert. Eine Zusammenfassung der Materialeigenschaften des NiSn-Pulvers findet sich in Tabelle 2-A (siehe auch 2.1.1.7). Um ein feineres Pulver für die Herstellung einer Kathodenpaste bei der Fa. Hereaus (siehe 2.1.2.2) zu erhalten, wurde das Pulver zusätzlich durch sukzessives Mahlen in der Kugelmühle mit ZrO₂-Kugeln mit Durchmessern von 20 bis 1 mm und Sieben bis auf Partikelgrößen im Bereich 1-5 µm weiter zerkleinert.

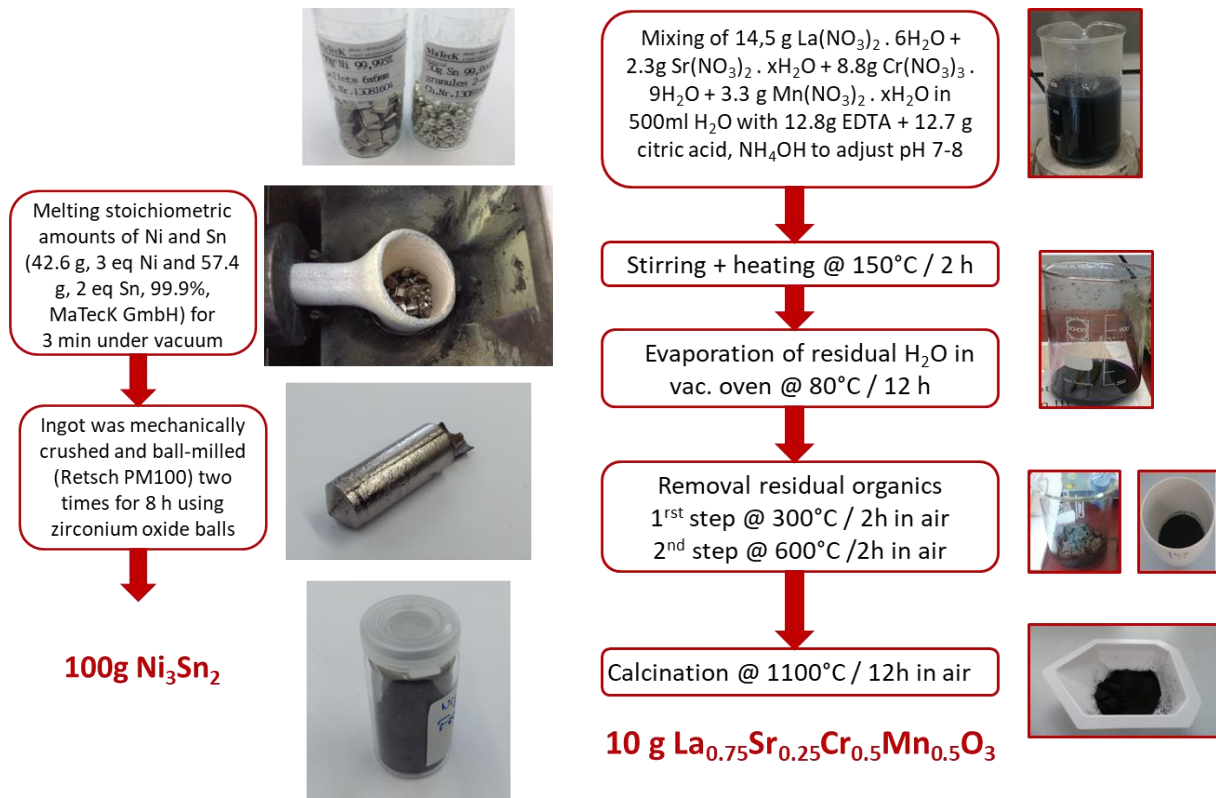


Abbildung 2: Herstellung des NiSn- und LSCrM-Pulvers.

Das Perowskitpulver La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} wurde über eine Sol-Gel-Route hergestellt. Hierzu wurden Zitronensäure (C₆H₈O₇·H₂O, Sigma-Aldrich) und EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈, Sigma-Aldrich) als Netzbildner bzw. Komplexierungsmittel in deionisiertem Wasser (PURELAB® Ultra, Elga LabWater) gelöst und anschließend unter Rühren stöchiometrische Mengen der Metallnitratre Lanthannitrat (La(NO₃)₃·6H₂O, 14.3 g, 33.0 mmol, 0.75 eq), Strontiumnitrat (Sr(NO₃)₂, 2.36 g, 11.2 mmol, 0.25 eq), Chromiumnitrat (Cr(NO₃)₃·9H₂O, 8.84 g, 22.1 mmol, 0.50 eq) und Mangannitrat (Mn(NO₃)₂, 4.25 g, 23.8 mmol, 0.50 eq) (99.99%, alle AlfaAesar) in die Lösung gegeben. Durch die Zugabe von Ammoniumhydroxid wurde der pH-Wert der Lösung auf 7 eingestellt, bevor die Lösung anschließend eingeengt wurde. Nach Verdampfen des Wassers wurde ein homogenes Gel erhalten, das anschließend bei 350°C für 3h im Ofen zersetzt wurde. Das resultierende Pulver wurde im Mörser gemahlen und noch einmal bei 600°C für 2 h an Luft verbrannt. Zum Abschluss wurde das Pulver in synthetischer Luft (99.995%, basi Schöberl) bei 1100°C für 16 h kalziniert. Zusätzlich zur physicochemischen Charakterisierung per XRD, SEM/EDX und BET wurde die Zusammensetzung des Perowskit-Pulvers auch über Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, ICAP, Thermo Fischer) analysiert. Abgesehen von geringen Abweichungen der stöchi-

ometrischen Faktoren wurden ähnliche Zusammensetzungen des Pulvers wie bei den EDX-Untersuchungen bestimmt.

Tabelle 2-A: Zusammensetzung, Kristallstruktur, Partikelgröße und BET-Oberfläche der verwendeten LSCrM, NiSn, GDC₂₀ und Ni-Pulver.

Katalysator	Zusammensetzung	Kristallstruktur ^c	Partikelgröße (µm) ^d	BET-Oberfläche (m ² g ⁻¹)
LSCrM	La _{0.76} Sr _{0.24} Cr _{0.57} Mn _{0.43} O ₃ ^a La _{0.79} Sr _{0.21} Cr _{0.58} Mn _{0.42} O ₃ ^b	Trigonal	0.5 – 1	2.4
NiSn	Ni ₃ Sn ₂ ^b	Orthorhombisch	10 – 15	0.6
GDC₂₀	Gd _{0.23} Ce _{0.77} O ₂ ^b	Kubisch	0.15 – 0.55	15.3
Ni	Ni	Kubisch	2 – 6	0.4

^a Aus ICP-MS Messungen

^b Aus EDX Messungen (siehe Abbildung 12)

^c Aus XRD Messungen (siehe Abbildung 10)

^d Aus SEM Messungen (siehe Abbildung 11)

2.1.1.2 Herstellung von NiSn-Materialien für Tests am IEK2/FZJ

Für Kontaktierungstests am FZJ/IEK-2 (Prof. Quadackers) wurden ebenfalls dünne Scheiben des NiSn Materials aus den Gusskörpern hergestellt.

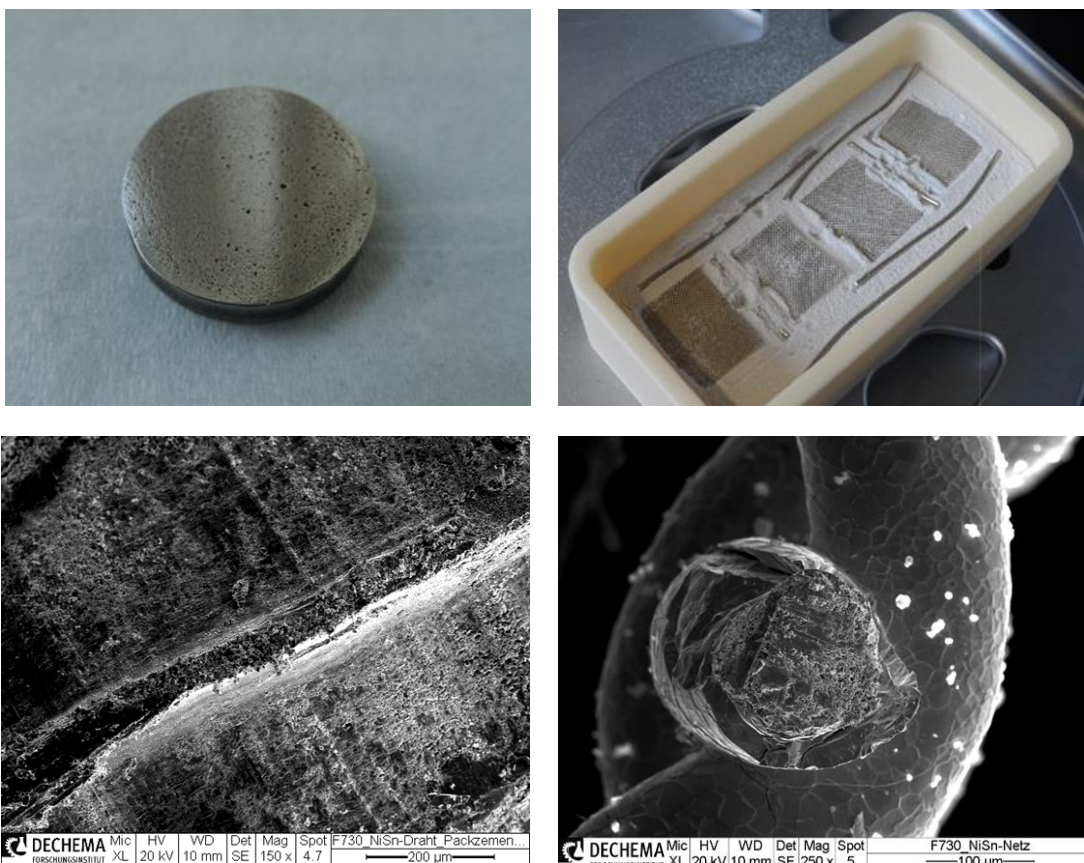


Abbildung 3: Fotografie (links oben) der geschnittenen und polierten Ni₃Sn₂ Probe und (oben rechts) der per Pulver-Packzementierung mit Sn legierten Ni-Netze und -Drähte. Die Abbildungen zeigen SEM-Aufnahmen eines NiSn-Drahts (links unten) bzw. eines NiSn-Netzes.

Zusätzlich wurden über eine Diffusionsbehandlung (*Packzementierung*) Ni-Netze bzw. -Drähte (99,95%, MaTek GmbH) mit Zinn legiert (s. Abbildung 2). Hierzu wurden die Netze und Drähte in einem Bett aus 93 Gew.% Al_2O_3 als Füllmaterial mit 1 Gew.% NH_4Cl als Aktivator und 6 Gew.% Sn-Pulver als Diffusionselement bei 650°C für 6 h in einer 5% H_2/Ar Atmosphäre behandelt. Fotografien bzw. REM-Aufnahmen der Drähte bzw. Netze sind in Abbildung 3 gezeigt. Die EDX-Analyse ergab eine Oberflächenzusammensetzung von $\text{Ni}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}$. Die so an der Oberfläche mit Sn modifizierten Ni-Materialien wurden anschließend am IEK2 in stark aufkohlender Atmosphäre auf ihre Aktivität für die Kohlenstoffbildung hin untersucht. Bei den ersten Versuchen am IEK-2 wurde eine ausgeprägte Rissbildung in den Ni-Drähten beobachtet, die auf Lufteinschlüsse im unbehandelten Material zurückgeführt wurde. Daraufhin wurden neue Ni-Drähte von FZ Jülich erhalten, am DFI mit Zinn legiert und zur Versuchswiederholung an das IEK 2 verschickt.

2.1.1.3 Aufbau des Teststands zur Charakterisierung der Katalysatormaterialien

Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der verschiedenen Kathodenmaterialien bei Normaldruck wurde ein Messstand mit Glasrohrreaktor, Gasmischeinheit, Befeuchtereinheit, Feuchtesensor, Abscheider und Gaschromatographen (GC) für die Gasanalytik aufgebaut. Das stark vereinfachte Konzept des Aufbaus ist im Fließschema in Abbildung 4 dargestellt. Die Gaskomposition ($x(\text{H}_2)$ und $x(\text{CO}_2)$) aus Wasserstoff (5.0, Soboth) und Kohlendioxid (4.5, Soboth) am Reaktoreinlass wurde über zwei Massendurchflussregler (5850, Brooks) eingestellt. Die Gesamtgasflussrate wurde bei den Experimenten konstant bei 100 ml min^{-1} gehalten. Zusätzlich konnte dem Gas über eine Mikrodosierpumpe (ISMATEC Reglo) und eine selbst gebaute Befeuchtereinheit am Reaktoreinlass Wasserdampf zugeführt werden. Die gepumpte Wassermenge wurde über einer Waage unter dem Vorratsgefäß für das Wasser registriert. Der Reaktor bestand aus einem Quarzglas-Rohr ($\varnothing = 5 \text{ cm}$, $L_{\text{hot-zone}} = 30 \text{ cm}$, $V_{\text{hot-zone}} = 590 \text{ cm}^3$), das in die Mitte eines horizontalen 3-Zonen-Ofens positioniert wurde (Länge der heißen Zone 300 mm) mit einer theoretischen Verweilzeit von 1,46 (Gasgeschwindigkeit 358 ml min^{-1}) und 1,33 min (392 ml min^{-1}) bei 700 bzw. 800°C Ofentemperatur. Um Wärmeverluste zu verhindern, wurde der Ein- bzw. Auslass des Reaktorrohrs mit durchbohrten $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Stopfen (Promatron-23 HD) abgedichtet. Die Pulverproben wurden in einem Aluminiumoxid-Schiffchen in den Ofen eingebracht (Verhältnis Volumen der heißen Ofenzone zum Volumen des Schiffchens = 15:1, kein Festbettreaktor, siehe Abbildung 5). Aufgrund der unterschiedlichen Dichten bzw. Schütthöhen (1,5 – 3 ml) der Pulver ergeben sich unterschiedliche Raumgeschwindigkeiten von z. B. 1000 h^{-1} für LSCrM und 2000 h^{-1} für den Ni-Katalysator. Die Verrohrung am Reaktorauslass und der Feuchtesensor (HMT 330, Vaisala) wurden elektrisch auf 120°C geheizt, um ein Kondensieren des Wasserdampfes im Gas zu verhindern. Dieses wurde nach der Analyse des Wassergehalts ($y(\text{H}_2\text{O})$) über den Feuchtesensor über einen Rückflusskühler/Kondensator bei 5°C abgetrennt. Am Kondensorauslass wurde die Produktzusammensetzung ($y(\text{H}_2)$, $y(\text{CO}_2)$, $y(\text{CO})$, $y(\text{CH}_4)$) des getrockneten Gases über einen Gaschromatographen (GC8340, Fisons) mit zwei Trennsäulen analysiert; einer mit Methanizer und Flammenionisationsdetektor und einer mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Der Druck innerhalb der GC-Probenschleife wurde über die Einstellung des Differenzdrucks zwischen zwei Druckreglern (5800E, Brooks) auf 25 mbar konstant gehalten um immer die gleiche Probenmenge auf die Säulen aufzugeben. Das GC wurde täglich durch die Aufnahme eines Gaschromatogramms einer Gasmischung definierter Gaszusammensetzung (Air Liquide) kalibriert.

Für die Auslagerungsversuche der Materialien bei 3 und 10 bar wurde das Quarzglas-Rohr durch ein Druckrohrrohr aus einer verkokungsresistenten ET45 Ni-Cr Legierung (3.8 cm innerer Durchmesser, heiße Zone 340 cm³, 58 bzw. 52 s Verweilzeit bei 700 bzw. 800°C) ersetzt. Allerdings konnte der Feuchtesensor bei diesem Aufbau leider nicht verwendet werden. Stattdessen wurde zur Kontrolle des Vordrucks im Druckrohr ein Druckregler (5866, Brooks) hinter den Ausgang des Reaktorrohrs angebaut. Da die Analytik des Wassergehalts am Auslass des Reaktors nicht möglich war, wurden mehrere Proben zugleich in Aluminiumoxid-Tiegeln ausgelagert (siehe Abbildung 5).

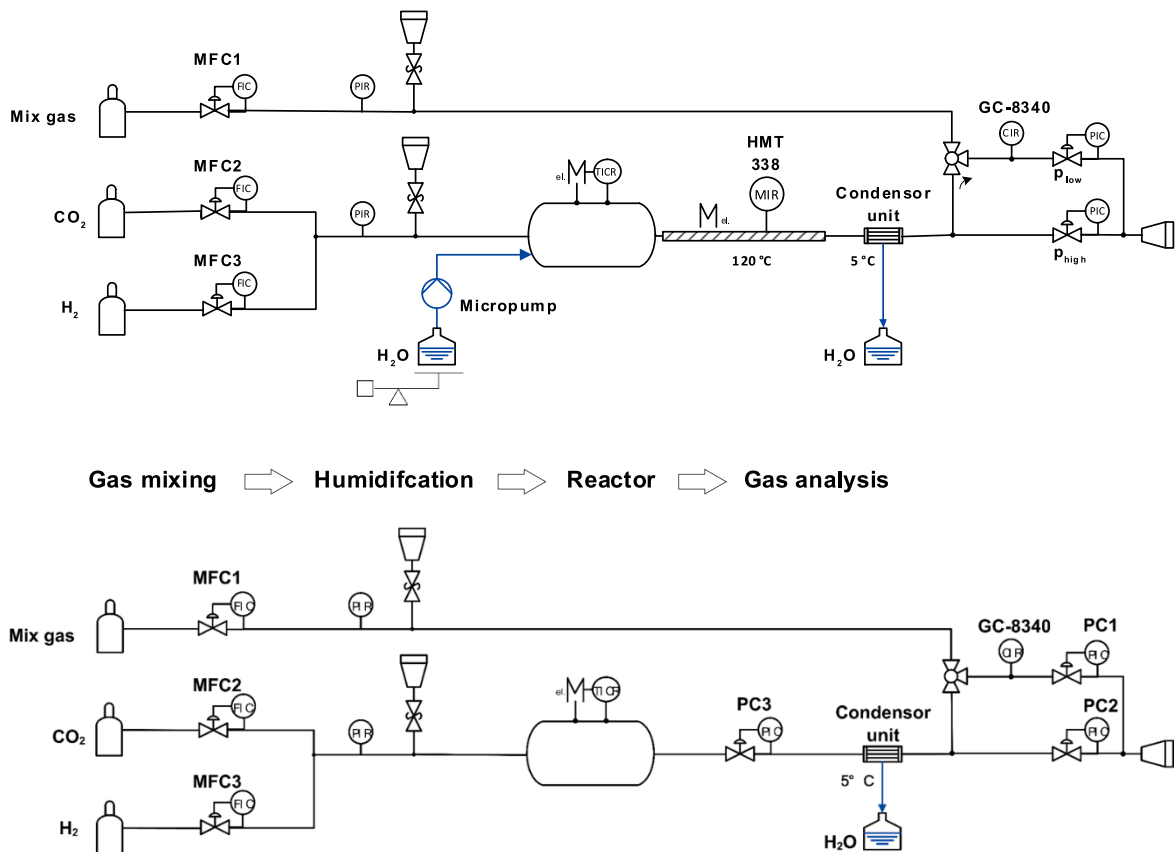


Abbildung 4: Fließschema des Reaktoraufbaus mit Glasrohr (oben) zur Untersuchung der katalytischen Aktivität bei Normaldruck und Druckrohr der Fa. Schmidt & Clemens (unten) für die Auslagerung der Materialien bei 10 bar.

Die Regelung, Überwachung bzw. Aufzeichnung der Gasströme, Temperaturen und Drücke sowie die Aufzeichnung der Gaschromatogramme erfolgte über einen PC mit Fieldpoint Modulen bzw. eine DAQ-Karte der Fa. National Instruments. Hierfür wurde ein Programm unter Labview entwickelt. Zur Überwachung der Anlage wurde zusätzlich eine Gaswarnanlage zur Raumluftüberwachung aufgebaut und an die Fieldpoint Module gekoppelt. Im Falle des Ausretrens von Wasserstoff oder Kohlenmonoxid konnte so die Anlage, z.B. im Dauerbetrieb über Nacht, automatisiert abgeschaltet bzw. auf den Betrieb mit Argon umgeschaltet werden.

2.1.1.4 Versuchsdurchführung

Da nicht nur die katalytische Aktivität der Materialien von Interesse war, sondern auch ihre Affinität zur Versinterung, wurden die Versuche nicht in einem Festbett-Aufbau durchgeführt! Für die Aktivitätsuntersuchungen unter verschiedenen H₂:CO₂-Atmosphären bei 1 bar wur-

den jeweils 4 g des entsprechenden Pulvermaterials in einem Aluminiumoxid-Schiffchen in der Mitte des Glasrohrreaktors platziert und mit einer Heizrate von 3 K min^{-1} unter 10% H_2/Ar auf 700 bzw. 800°C aufgeheizt, bevor reiner Wasserstoff, verschiedene $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Gasmischungen und am Ende schließlich reines Kohlendioxid in den Reaktor eingelassen wurden. Erst nach einer Wartezeit von 2 h bei der entsprechenden Gaszusammensetzung wurden Gaschromatogramme aufgezeichnet.

In ähnlicher Weise wurden auch die Auslagerungsversuche unter erhöhtem Druck durchgeführt. Nach dem aufheizen der Proben unter 10% H_2/Ar auf die gewünschte Temperatur - die anders als bei den Aktivitätsuntersuchungen Zusammen in Aluminiumoxid-Tiegeln ausgelagert wurden - wurde nach umschalten auf die gewünschte Gaszusammensetzung über den Druckregler am Gasauslass der Druck im Reaktor Schrittweise erhöht.

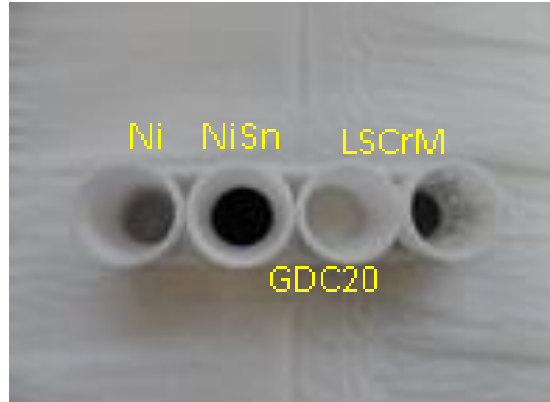
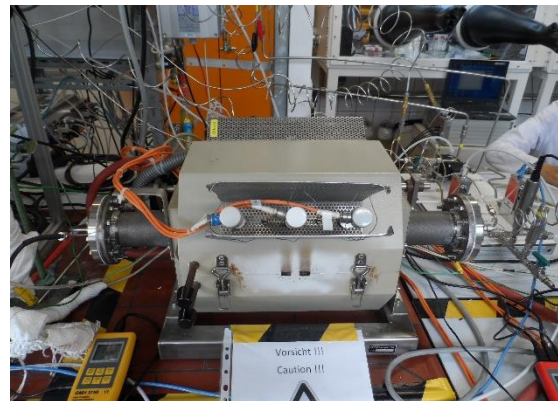
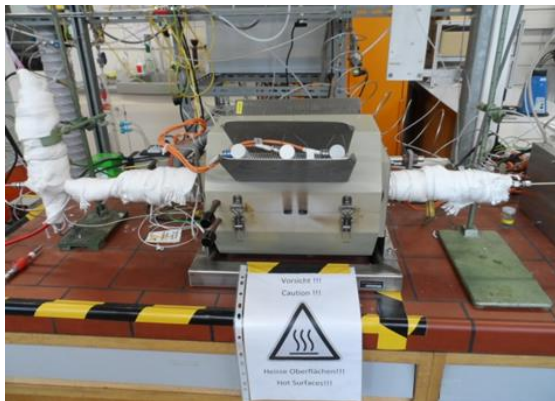


Abbildung 5: Fotografien der Reaktoraufbauten und Proben des (links) Glasrohrreaktors für Aktivitätsuntersuchungen bei Normaldruck und (rechts) des Druckreaktors für Auslagerungsversuche bei 3 bzw. 10 bar.

Vor Versuchsbeginn wurden alle Tiegel bis zur gleichen Höhe befüllt. Dies führte allerdings dazu, dass verschiedene Stoffmengen ausgelagert wurden. Die Auslagerungsversuche bei 10 bar wurden dabei für 300 h bei drei verschiedenen $x(\text{H}_2)$ und $x(\text{CO}_2)$ Gaszusammensetzungen bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe auch 2.1.1.8):

- (i) $x(\text{H}_2) = 0,9; x(\text{CO}_2) = 0,1 @ 800 \text{ }^\circ\text{C}$
- (ii) $x(\text{H}_2) = x(\text{CO}_2) = 0,5 @ 700 \text{ }^\circ\text{C}$
- (iii) $x(\text{H}_2) = 0,1; x(\text{CO}_2) = 0,9 @ 700 \text{ }^\circ\text{C}$

Zusätzlich wurde ein Auslagerungsversuch für 100 h unter stark aufkohlender Atmosphäre in einer Gasmischung aus $x(\text{H}_2) = 0,7; x(\text{CO}_2) = 0,1; x(\text{CO}) = 0,1$ und $x(\text{CH}_4) = 0,1$ durchgeführt. Nach Beendigung der Aktivitäts- bzw. Auslagerungstests wurden die Proben jeweils unter reduzierender Atmosphäre in 10% H_2/Ar bei 1 bar auf Raumtemperatur abgekühlt.

2.1.1.5 Blindexperimente

Zu Beginn der Reaktortests wurden sowohl im Glasrohrreaktor als auch im Druckreaktor Blindversuche ohne Katalysatorpulver, nur mit dem Aluminiumoxid-Schiffchen bzw. den – Tiegeln durchgeführt. Bei einer $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Gaszusammensetzung von 0.5:0.5 und einer Temperatur von 700 bzw. 800°C konnte am Ausgang des Glasrohrreaktor mit Hilfe des Gaschromatographen ein molarer CO-Anteil $y(\text{CO})$ von 0,016 bzw. 0,035 bestimmt werden (siehe Abbildung 6).

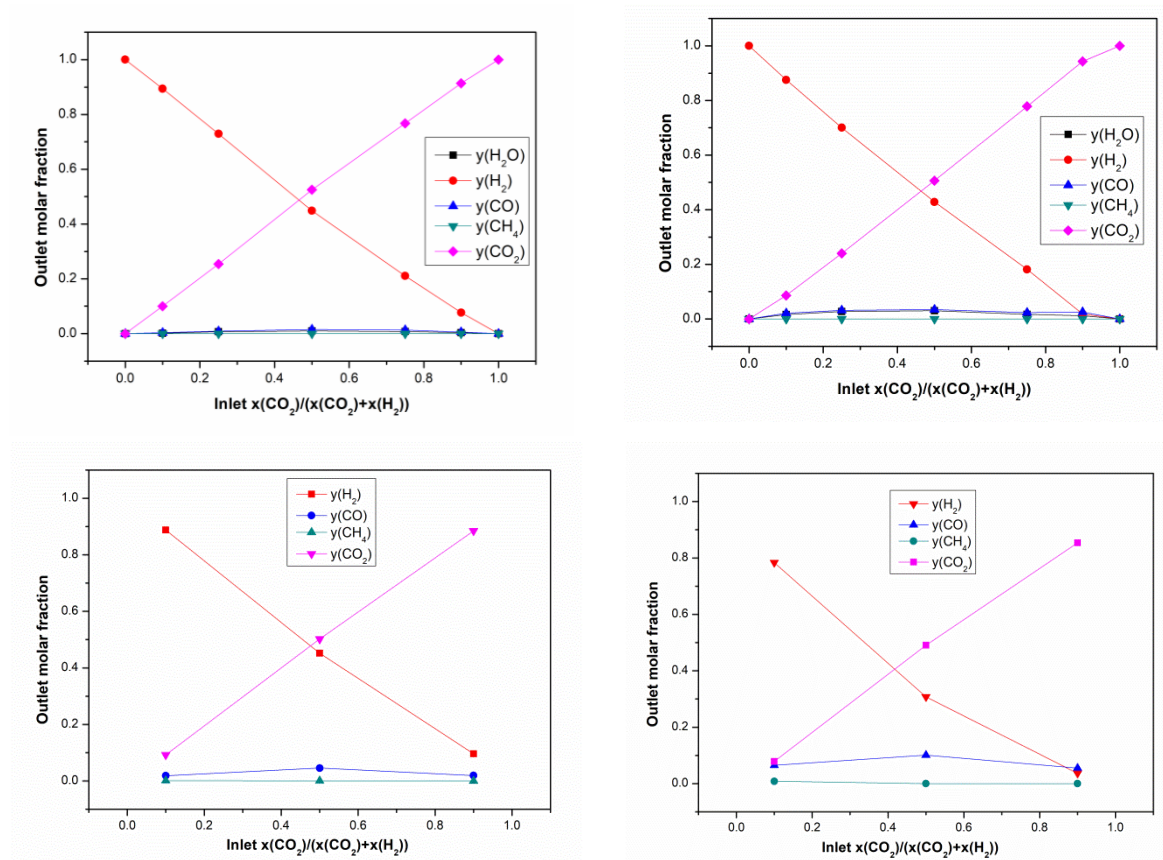


Abbildung 6: Ergebnisse der Blindversuche im (oben) Glasrohrreaktor und (unten) Druckreaktor bei (links) 700 bzw. (rechts) 800°C. Da der Wassergehalt der Gasphase am Reaktorausgang mit dem Feuchtigkeitsensor bei hohem Druck nicht messbar war, wurde angenommen, dass der Molenbruch von H_2O gleich dem von CO ist.

Dies entspricht einem CO₂-Umsatz ($([\text{CO}]_{\text{Auslass}}/[\text{CO}_2]_{\text{Einlass}}) \times 100$) von 3,2 bzw. 7,0%. Die Messergebnisse bei den verschiedenen H₂:CO₂-Gaszusammensetzung und den Temperaturen von 700 bzw. 800°C sind noch einmal in tabellarischer Form in Tabelle 2-B zusammengefasst. Bei den gleichen Temperaturen wurden im Gas am Reaktorauslass des Druckreaktors ein molarer CO-Anteil von 0,044 bzw. 0,101 (CO₂-Umsatz von 8,8 & 20,2%) detektiert. Dies ist sicher darauf zurück zu führen, dass Materials des Druckreaktors aus einer Nickel-Basis Legierung (46% Ni, 34.7% Cr, ...) besteht. Die Messergebnisse bei den drei verschiedenen H₂:CO₂-Gaszusammensetzung und den Temperaturen von 700 bzw. 800°C sind in Tabelle 2-C zusammengefasst.

Tabelle 2-B: Molare Produktzusammensetzung des Gases am Reaktorauslass bei verschiedenen H₂:CO₂-Feedgas Mischungen während des Blindtests im Glasrohrreaktor bei 700 & 800°C und 10 bar.

Temperatur / °C	H ₂ :CO ₂	y(H ₂ O)	y(CO)	y(CH ₄)
700	0,75:0,25	0,008	0,009	0
	0,5:0,5	0,010	0,016	0
	0,25:0,75	0,008	0,014	0
800	0,75:0,25	0,027	0,032	0
	0,5:0,5	0,030	0,035	0
	0,25:0,75	0,017	0,023	0

Dies macht den Druckreaktor ungeeignet für Experimente zur katalytischen Aktivität der Pulvermaterialien. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Bustamente *et al.* berichtet, die in Versuchen mit einem Glasreaktor bzw, einem Reaktor aus Inconel600 bei 900°C CO₂-Umsätze von 0,1% bzw. bis zu 40% beobachteten. ⁸

Tabelle 2-C: Molare Produktzusammensetzung des Gases am Reaktorauslass bei drei verschiedenen H₂:CO₂-Feedgas Mischungen während des Blindtests im Ni-Cr Druckreaktor bei 700 & 800°C und 10 bar.

Temperatur / °C	H ₂ :CO ₂	y(CO)	y(CH ₄)
700	0,9:0,1	0,018	0,001
	0,5:0,5	0,044	0,0004
	0,1:0,9	0,019	0
800	0,9:0,1	0,065	0,008
	0,5:0,5	0,101	0
	0,1:0,9	0,055	0

2.1.1.6 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Pulvermaterialien für die RWGS-Reaktion

Die Ergebnisse zu den Untersuchungen der katalytischen Aktivität der vier Pulvermaterialien LSCrM, Ni₃Sn₂, GDC₂₀ und Ni im Glasrohrreaktor für die RWGS-Reaktion als Funktion verschiedener H₂:CO₂-Feedgas Kompositionen $0 \leq x(\text{CO}_2) \leq 1$ für die Ni-basierten Katalysatoren bzw. $0,1 \leq x(\text{CO}_2) \leq 0,9$ für LSCrM und GDC₂₀ (um eine komplette Reduktion zu verhindern wurde nicht in reinem Wasserstoff gemessen) bei 700 und 800°C sind in Abbildung 7 dargestellt.

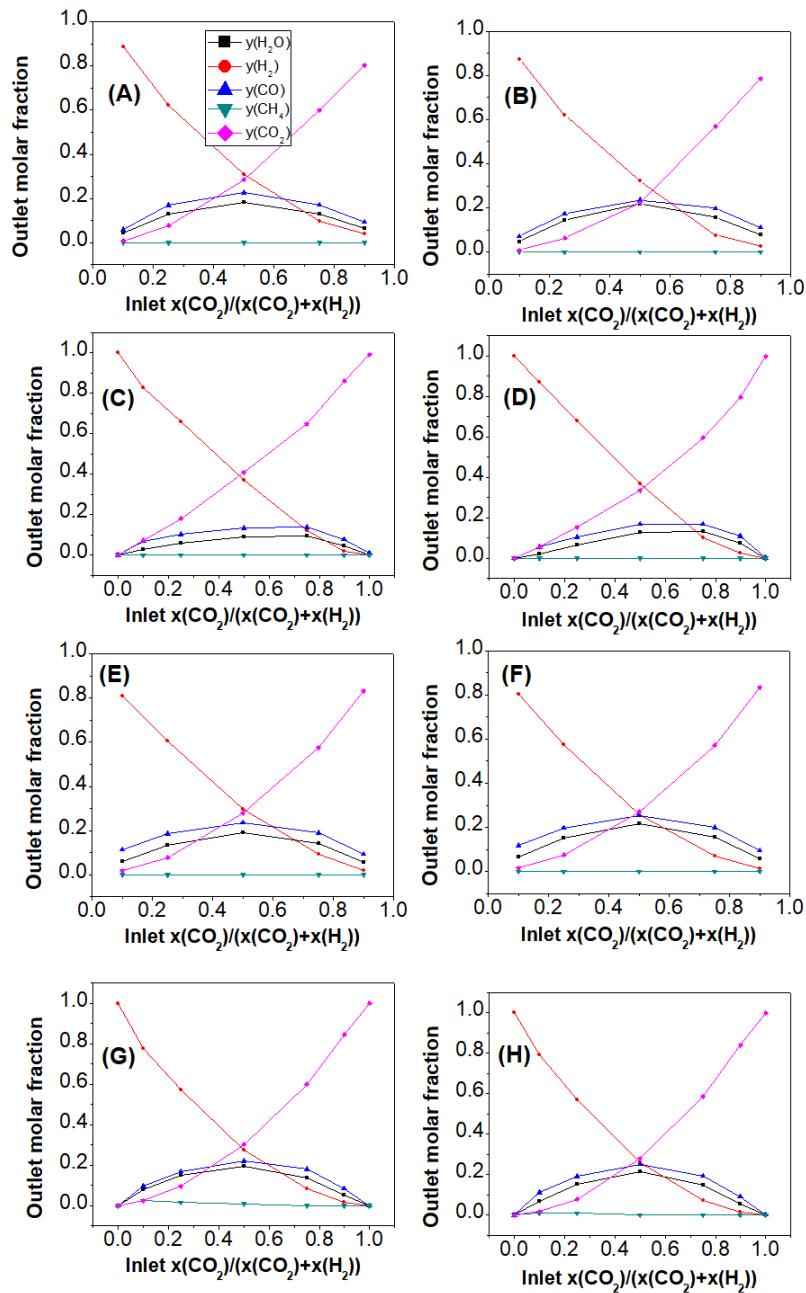


Abbildung 7: Einfluss der molaren $H_2:CO_2$ -Feedgaszusammensetzung auf die RWGS-Produktkonzentration mit (A, B) LSCrM, (C, D) Ni_3Sn_2 , (E, F) GDC_{20} und (G, H) Nickel als Katalysator bei 700°C (links) bzw. 800°C (rechts).

Da es sich bei der RWGS-Reaktion um eine endotherme Reaktion handelt, wurden bei der höheren Temperatur von 800°C geringfügig, aber wie erwartet höhere CO_2 -Umsatzraten zu Wasser bzw. Kohlenmonoxid erzielt als bei 700°C. Die höchsten CO -Produktbildungsraten von etwa 25% wurden für LSCrM, Ni und GDC_{20} bei beiden Temperaturen mit einem Einlassverhältnis von $H_2:CO_2=0,5:0,5$ erhalten. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die aktive Ni-Masse in Ni_3Sn_2 nur 1,7 g (42,6% der gesamten Legierungsmasse) betrug, was gut mit etwa dem halben Umsatzfaktor des bei reinem Nickel beobachteten Werts korreliert. Das Zinn in der NiSn-Legierung ist wahrscheinlich nicht aktiv für die RWGS-Reaktion. Es zeigte

sich, dass die Kombination von niedriger Temperatur (hier 700°C) und hoher Wasserstoffkonzentration die Methanproduktion begünstigte, insbesondere am Nickelmaterial. Bei der $H_2:CO_2=0,9:0,1$ & $0,75:0,1$ Gasmischung am Einlass wurden an Nickel 2,4% & 1,6% bei 700°C bzw. 0,9% & 0,8% bei 800°C gebildetes CH_4 nachgewiesen. Selbst bei einem Molverhältnis von $H_2:CO_2$ von $0,5:0,5$ wurden bei 700°C noch 0,8% Methan gebildet. Bei anderen Proben konnte keine Methanbildung festgestellt werden.

Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse sind die Molenbrüche der Produkte bei drei relevanten Gasmischungen in Abbildung 8 als Balkendiagramm dargestellt. Bei 800°C und einem Gasmisch von $H_2:CO_2=0,5:0,5$ wurden CO-Konzentrationen von 25,4% bei GDC_{20} , 23,6% bei $LSCrM$ und 25,1% bei Ni mittels des GC nachgewiesen. Für diese Messungen wurde ein absoluter Fehler von $\pm 1\%$ abgeschätzt.

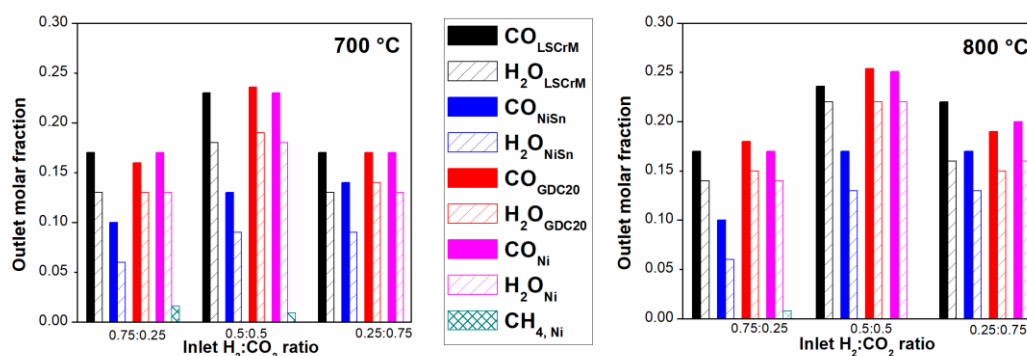


Abbildung 8: Grafische Zusammenfassung der molaren Anteile an H_2O , CO und CH_4 im Reaktionsprodukt am Reaktorausgang in Abhängigkeit von den zwei Temperaturen 700°C (links) und 800°C (rechts) für drei relevante $H_2:CO_2$ -Feedgas Zusammensetzungen am Reaktoreinlass.

Da die Kinetik der heterogenen Reaktion deutlich schneller ist als die der homogenen Reaktion in der Gasphase, nehmen wir an, dass der Beitrag der homogenen Reaktion, der in den Blindexperimenten bestimmt wurde, für die Versuche mit Katalysatormaterial vernachlässigbar ist. Berechnungen thermodynamischer Gleichgewichte mit dem Programm FactSage (siehe 2.1.1.8) liefern für eine Gaszusammensetzung von $H_2:CO_2=0,5:0,5$ bei 800°C einen maximalen molaren Wasseranteil von 24,5% als Reaktionsprodukt. Die gemessenen Wasseranteile, die am Reaktorauslass mit Hilfe des Feuchtesensors gemessen wurden, liegen mit 21,7, 21,6 und 21,3% für $LSCrM$, GDC_{20} und Ni signifikant darunter. Es ist daher anzunehmen, dass der Fehler bei der Ermittlung des Wasseranteils im Reaktionsgas im Bereich von 1 bis 3% liegt.

Interessanterweise besitzen sowohl GDC_{20} als auch $LSCrM$ eine größere Selektivität für die RWGS-Reaktion als Ni, da bei den Untersuchungen an diesen Materialien keine Methanbildung festgestellt werden konnte. Die exzellente CO-Bildungsrate an GDC_{20} könnte aber auch auf die um den Faktor 38 größere BET-Oberfläche im Vergleich zu der von Nickel zurückgeführt werden. Die CO_2 -Umsatzrate bei 800 °C für die $CO_2:H_2=0,5:0,5$ Gasmischung liegt bei allen Materialien im Bereich von 48-50%, mit Ausnahme der von NiSn, und damit im Bereich des über FactSage berechneten thermodynamischen Gleichgewichts von 49%. Daher ist anzunehmen, dass unser Reaktordesign eine gute Konvektion und Diffusion der Gase sowie

einen guten Zugang der Edukte an das Katalysatormaterial im Aluminiumoxid-Schiffchen erlaubt.

In einigen Experimenten wurde auch der Einfluss von Wasser im Gasfeed auf die Produktbildung untersucht. Beispiele für Untersuchungen an Nickel und LSCrM sind in Abbildung 9 gezeigt.

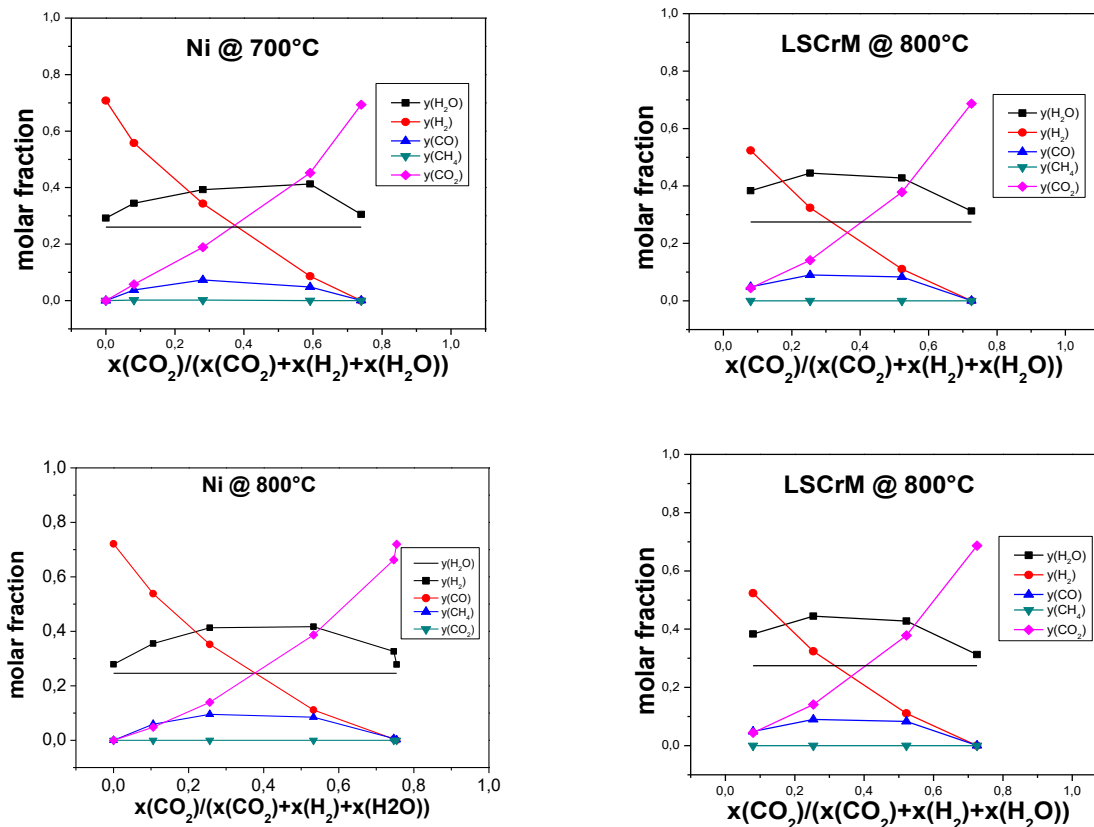


Abbildung 9: Einfluss des Wassergehalts im Gasfeed auf die RWGS-Produktkonzentrationen mit (links) Nickel und (rechts) LSCrM bei 700 und 800°C.

Wie nach dem Massenwirkungsgesetz für die Gleichgewichtsreaktion zu erwarten war, nahm die CO-Produktbildungsrate durch die Zugabe von Wasser in das Feedgas ab. Das Gleichgewicht wird auf die Eduktseite verschoben.

2.1.1.7 XRD & SEM/EDX Charakterisierung der Pulvermaterialien nach dem Test

Abbildung 10 vergleicht die Röntgendiffraktogramme der LSCrM, NiSn, GDC₂₀ und Ni-Pulverproben vor und nach den katalytischen Tests bzw. nach dem Herunterkühlen der Materialien unter reduktiver Atmosphäre. Während in den Röntgendiffraktogrammen von GDC₂₀ und Ni keine nennenswerten Änderungen zu beobachten sind, werden in den Diffraktogrammen von LSCrM und Ni₃Sn₂ das Verschwinden bzw. Auftauchen einiger Reflexe beobachtet. Interessanterweise verschwinden nach dem Aktivitätstest bei 700 und 800°C beim LSCrM die kleinen zusätzlichen Reflexe, die mit dem Vorhandensein von La₂O₃- und Cr₂O₃-Phasen assoziiert wurden, während beim NiSn die Bildung zusätzlicher NiO- und SnO₂-Phasen beobachtet werden.

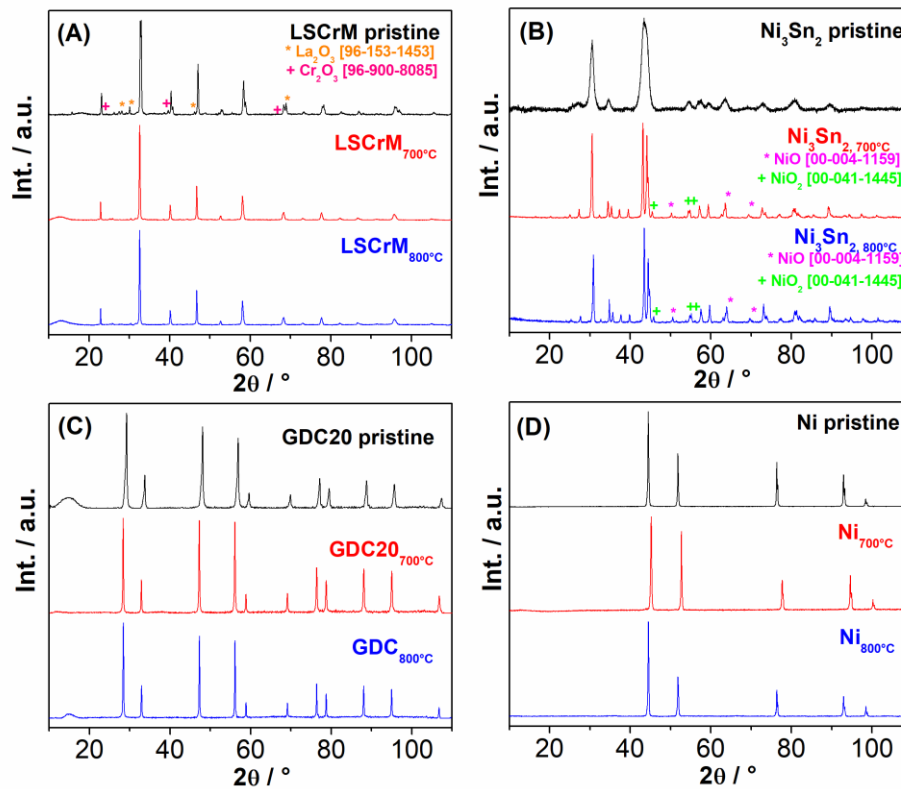


Abbildung 10: Röntgendiffraktogramme von (A) LSCrM, (B) Ni_3Sn_2 , (C) GDC₂₀ und (D) Ni vor und nach den katalytischen Aktivitätstests bei 700 und 800°C.

Die Morphologie und der Zusammensetzung der verschiedenen Katalysatoren nach dem Test wurden mittels SEM/EDX untersucht und mit dem ursprünglichen, nicht ausgelagerten Material verglichen (siehe Abbildung 11).

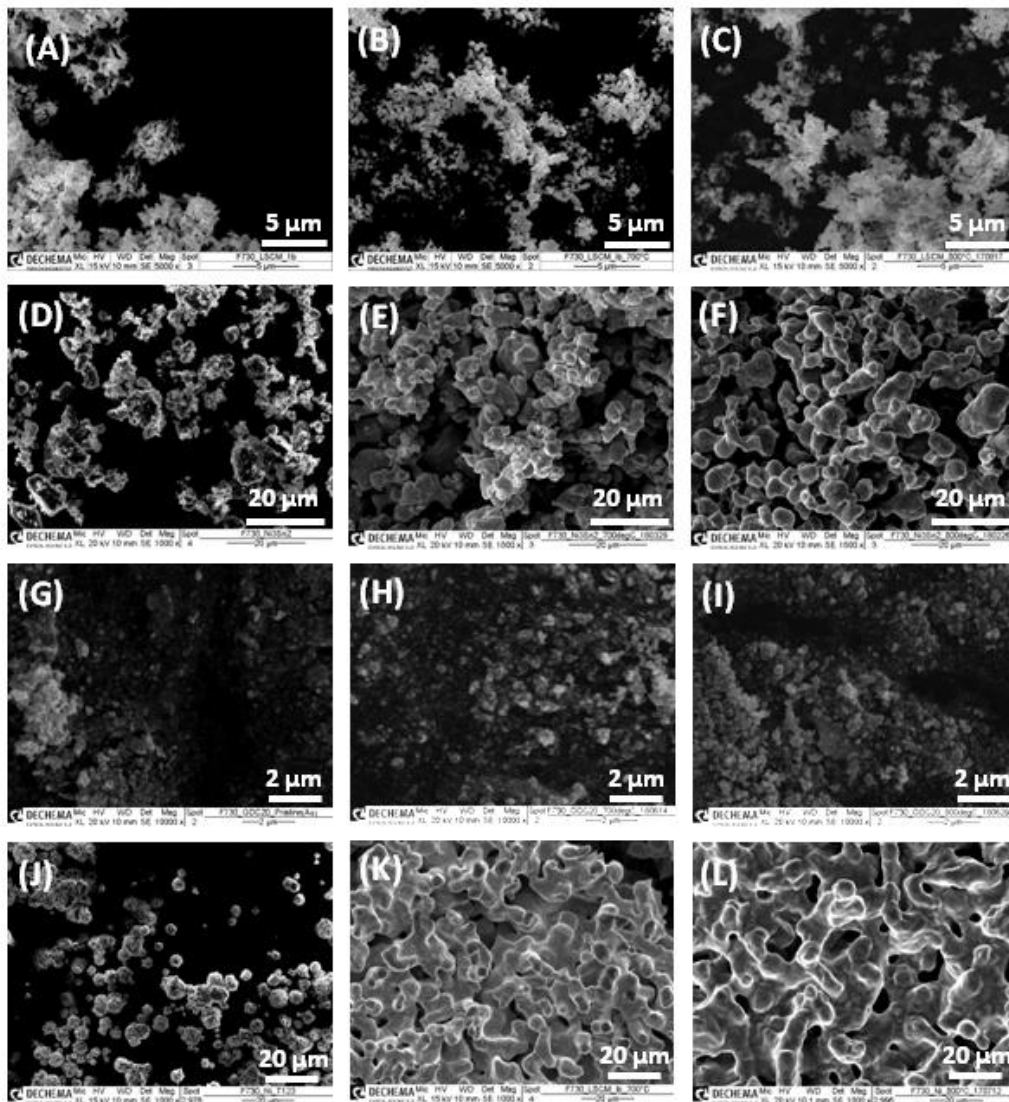


Abbildung 11: REM-Aufnahmen von (A-C) LSCrM, (D-F) Ni_3Sn_2 , (G-I) GDC_{20} und (J-L) Ni (links) vor und nach dem katalytischen Aktivitätstest bei (mitte) 700 und (rechts) 800°C.

In allen Proben wurden durch EDX keine Verunreinigungen festgestellt. Wie bei den XRD-Messungen kann auch in den SEM-Bildern bei den LSCrM- und GDC_{20} -Proben oder den EDX-Messungen (Abbildung 12) keine wesentliche Änderung der Partikelmorphologie und -Zusammensetzung nach dem Test beobachtet werden. Selbst nach dem Aktivitätstest bei 800°C blieben die durchschnittlichen Teilchengrößen unverändert im selben Bereich von 0,5 bis 2 µm bzw. 0,15 bis 0,55 µm, wie vor dem Test. Die zusätzlichen Au-L- und Au-M-Peaks im EDX-Spektrum der GDC_{20} -Probe resultieren aus dem Sputtern der Proben mit Gold, um die zu niedrige elektronische Leitfähigkeit des Oxidmaterials zu erhöhen. Die C-K-Signale sind dem kohlenstoffleitenden Klebeband geschuldet, mit dem die Pulver auf dem SEM-Träger befestigt wurden.

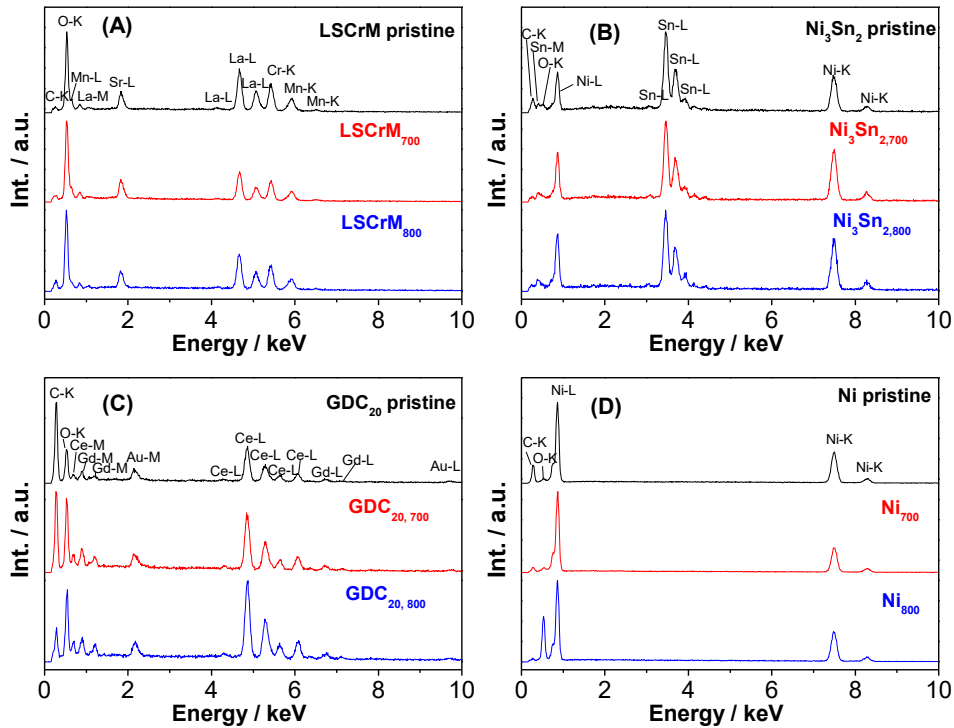


Abbildung 12: EDX-Spektren von (A) LSCrM, (B) Ni_3Sn_2 , (C) GDC_{20} und (D) Ni vor und nach dem katalytischen Aktivitätstest bei 700 bzw. 800°C.

Im Gegensatz zu den nahezu unveränderten LSCrM- und GDC_{20} -Pulvern ist in den SEM-Aufnahmen des Nickels nach den Aktivitätstests ein starkes Sintern der Ni-Partikel zu beobachten. Die Partikelgröße ändert sich von 2 - 6 auf 2 - 30 μm , insbesondere nach dem Test bei 800°C. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 10 bis 15 μm scheinen die Ni_3Sn_2 -Partikel eine geringere Sinteraktivität als das reine Ni-Pulver zu besitzen. Dies verdeutlicht auch die Fotografie der Proben in Abbildung 13.



Abbildung 13: Fotografien einiger (1. – 3. links) Ni- und (rechts) NiSn -Proben nach dem Aktivitätstest.

Während das LSCrM und das GDC_{20} immer noch pulverförmig waren, wurde insbesondere beim Nickel die Bildung eines soliden Festkörpers beobachtet. Es wurden bei beiden Materialien, sowohl beim Ni als auch beim NiSn , aber keine wesentliche Änderung der EDX-Spektren vor und nach den Aktivitätstests beobachtet. Die aus den EDX-Spektren berechnete chemische Zusammensetzung der verschiedenen Katalysatoren (siehe Tabelle 2-D) un-

terscheidet sich nur geringfügig von den stöchiometrischen Werten, liegt jedoch teilweise innerhalb der Fehlergrenzen der Untersuchungsmethode.

Tabelle 2-D: Zusammensetzung der Katalysatoren vor und nach dem katalytischen Aktivitätstest bei 700 und 800°C, berechnet aus den EDX-Spektren mit einem Integrationsfehler von $\pm 0,1$

Katalysator	LSCrM	NiSn	GDC ₂₀
Unbehandelt	La _{0.79} Sr _{0.21} Cr _{0.58} Mn _{0.42} O _{3-δ}	Ni _{2.96} Sn _{2.04}	Gd _{0.23} Ce _{0.77} O _{2-δ}
@700 °C	La _{0.76} Sr _{0.24} Cr _{0.62} Mn _{0.38} O _{3-δ}	Ni _{3.35} Sn _{1.65}	Gd _{0.23} Ce _{0.77} O _{2-δ}
@800 °C	La _{0.71} Sr _{0.29} Cr _{0.63} Mn _{0.37} O _{3-δ}	Ni _{2.93} Sn _{2.07}	Gd _{0.23} Ce _{0.77} O _{2-δ}

2.1.1.8 Thermodynamische Berechnungen zur Kohlenstoffbildung im System H:C:O bei verschiedenen Temperaturen und Drücken

Um aus thermodynamischen Überlegungen die Wahrscheinlichkeit einer Kohlenstoffablagerung an den Materialien zu vorherzusagen und damit geeignete Messpunkte für die Auslagerungsversuche bei erhöhtem Druck auszuwählen, wurden Berechnungen mit dem Phasendiagramm- und dem Equilib-Modul der thermochemischen FactSage-Software (Version 6.1) durchgeführt. Die Berechnungen von Phasendiagrammen in FactSage basieren auf einer thermodynamisch konsistenten Theorie der allgemeinen Phasenbildung aus Informationen einer thermodynamischen Datenbank. Das Gleichgewichts-Modul minimiert die Gibbs-Energie und berechnet die Konzentrationen chemischer Spezies, wenn bestimmte Elemente oder Verbindungen ganz oder teilweise reagieren, um einen chemischen Gleichgewichtszustand zu erreichen.⁹⁶

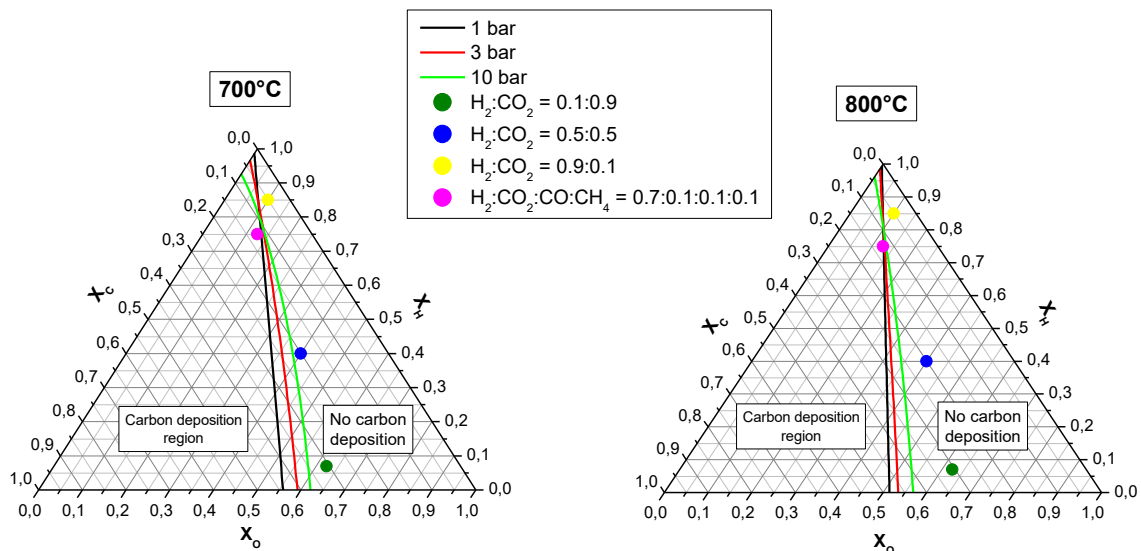


Abbildung 14: Ternäres C-H-O-Phasendiagramm bei 700°C (links) und 800°C (rechts) mit Begrenzungslinien für die Bildung von graphitischem Kohlenstoff bei drei verschiedenen Drücken. Die vier Punkte entsprechen der C-H-O-Zusammensetzung der drei verschiedenen $H_2:CO_2$ -Gemische und die Zusammensetzung eines Gemischs mit einer Kohlenstoffaktivität von 1, die bei den Auslagerungsversuchen verwendet wurden.

Ternäre Phasendiagramme für H, C und O wurden für drei Druck- und zwei Temperaturwerte (siehe Abbildung 14) für ein reales Gasverhaltens berechnet. Unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts führen Punkte im ternären Diagramm, an denen die Abscheidung und die Auflösung von festem graphitischem Kohlenstoff gleich schnell ablaufen,

zu einer Linie, welche die Bereiche in denen Kohlenstoffablagerung (Kohlenstoffaktivitätskoeffizient 1) auftritt und Bereiche in denen keine Kohlenstoffabscheidung stattfindet (Kohlenstoffaktivität < 1) voneinander abtrennt.⁹⁷ In beiden Diagrammen sind die Positionen von drei ausgewählten H₂:CO₂-Gasgemischen mit einem Verhältnis von 0,1:0,9; 0,5:0,5 und 0,9:0,1 als Punkte angegeben. Selbst bei 10 bar und 700°C wird durch die thermodynamischen Berechnungen keine Kohlenstoffablagerung für diese Gaszusammensetzungen vorhergesagt. Allerdings liegen alle Punkte sehr nahe an der Phasengrenze (Kohlenstoffaktivität nahe 1) für die Kohlenstoffabscheidung und wurden daher als Messpunkte ausgewählt. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass die Größe des Bereichs für die Kohlenstoffablagerung mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur zunimmt. Im oberen Dreieck, das durch C=0,25; H=0,75 und H=1 begrenzt ist, nimmt die Wahrscheinlichkeit der Kohlenstoffbildung jedoch mit zunehmendem Druck ab. Der Punkt mit dem methanhaltigen Gasgemisch mit der Zusammensetzung 70% H₂/10% CO/10% CO₂/10% CH₄ liegt bei 700°C im Bereich der Kohlenstoffabscheidung. Bei diesem Gas ist die Kohlenstoffaktivität bei den unterschiedlichen Drücken stets 1. An dieser Stelle muss Erwähnt werden, dass sich die vorliegenden Berechnungen nur auf die Bildung von grafitischen Kohlenstoff beziehen. Wenn alle Kohlenstoff-Allotrope enthalten sind (in unserer FactSage-Datenbankversion leider nicht), erweitert sich der Kohlenstoffablagerungsbereich, wie von Jaworski *et al.* gezeigt wurde.⁹⁸

2.1.1.9 Auslagerung der Pulvermaterialien bei erhöhtem Druck

2.1.1.9.1 Auslagerung der Katalysatoren unter kohlenstoffreicher Gasatmosphäre (70% H₂, 10% CO, 10% CH₄ und 10% CO₂) für 100 h bei 700°C und 3 bar

Nach der Auslagerung der Proben für 100 h in dem stark aufkohlenden Gasgemisch wurden die Proben fotografiert und gewogen. Im Vergleich zur Einwaage konnte bei der Ni-Probe eine 23%ige Gewichtszunahme festgestellt werden, während bei den anderen Proben keine signifikanten Gewichtsänderungen beobachtet wurden (siehe Tabelle 2-E). Auffällig war auch eine deutliche dunkle Verfärbung der Ni-Probe, wie im Vergleich mit den Proben aus den nachfolgenden Auslagerungsversuchen in Abbildung 16 ersichtlich. Das Vorhandensein von grafitischem Kohlenstoff in der Ni-Probe wurde durch Auftreten eines zusätzlichen XRD-Reflexes bei $2\theta = 26,4^\circ$, Raman-Peaks bei 1582 cm⁻¹ und 1348 cm⁻¹ und schwarze Domänen in den BSE-Aufnahmen der Ni-Probe bestätigt (siehe Abbildung 15).

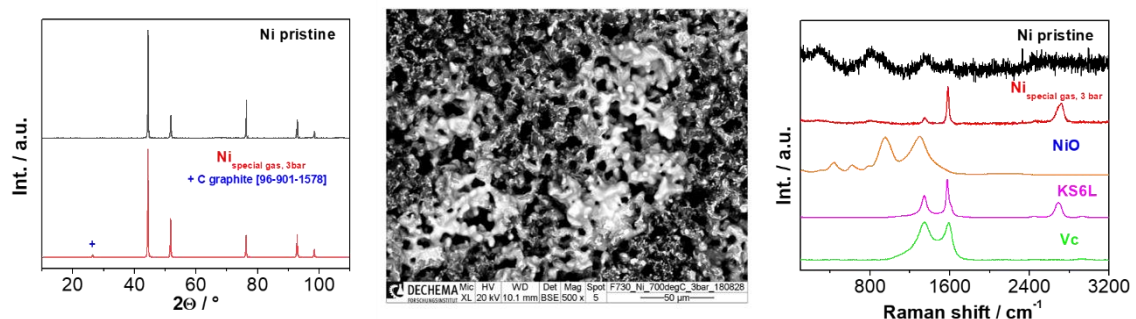


Abbildung 15: Röntgendiffraktogramme (links), BSE-Aufnahme (mitte) und Raman-Spektren (rechts) von Ni nach Langzeitstabilitätstest unter kohlenstoffreicher Atmosphäre bei 700°C und 3 bar. Zum Vergleich wurden auch die Raman-Spektren von amorphem Kohlenstoff Vulcan X72R (Vc), graphitischem Kohlenstoff KS6L und NiO hinzugefügt.

Bei LSCrM, Ni₃Sn₂ und GDC₂₀ wurden nach dem Stabilitätstest keine Spuren von graphitischem oder amorphem Kohlenstoff festgestellt.

2.1.1.9.2 Auslagerung der Katalysatorpulvers unter verschiedenen H₂:CO₂-Atmosphären und Temperaturen bei 10 bar

Die Auswahl der drei verschiedenen Gaszusammensetzungen von (i) 0,9:0,1=H₂:CO₂ bei 800°C, (ii) 0,5:0,5=H₂:CO₂ bei 700°C und (iii) 0,1: 0,9 H₂:CO₂ bei 700°C war motiviert durch ihre Nähe zur Kohlenstoffablagerungsgrenze, die durch die grünen Linien für 10 bar in Abbildung 14 dargestellt sind. Nach einer Testperiode von 300 h wurde keine signifikante Änderung der Masse der LSCrM-, Ni₃Sn₂-, GDC₂₀- und Ni-Probe festgestellt.

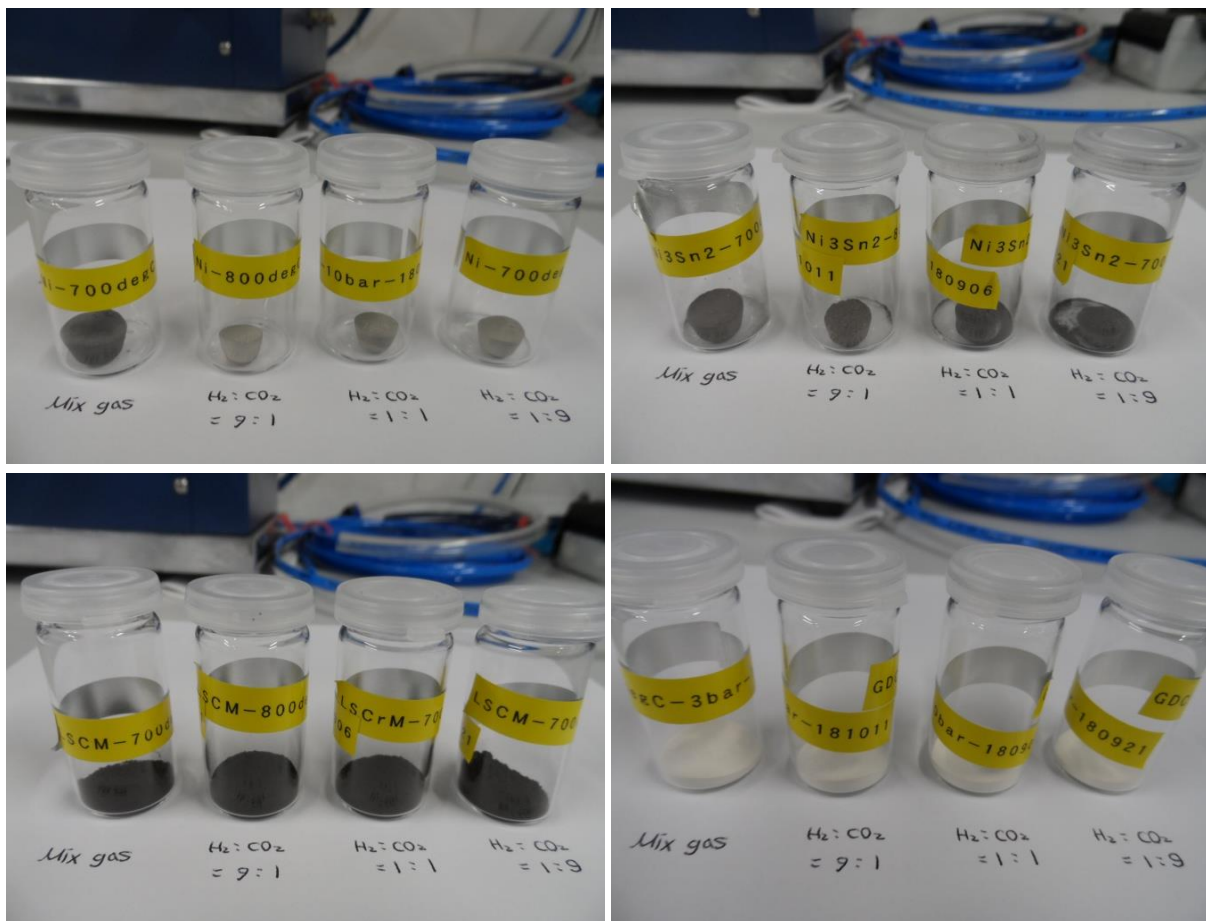


Abbildung 16: Fotografien der bei erhöhtem Druck ausgelagerten Ni- (oben links), Ni₃Sn₂- (oben rechts), LSCrM- (unten links) und GDC₂₀-Proben (unten rechts).

Die Expositionsbedingungen führten lediglich zu einer geringfügigen Änderung der Katalysatorzusammensetzung, wie in Tabelle 2-F aufgeführt. Wie aus Abbildung 16 ersichtlich, ist für die Ni- und Ni₃Sn₂-Probe eine starke Versinterung zu beobachten, insbesondere nach dem Versuch bei 800°C.

Tabelle 2-E: Masse der Proben ($\pm 0,01$ g) vor und nach Auslagerung im NiCr-Rohrreaktor unter verschiedenen Atmosphären und Massenänderung Δm in Gramm und Prozent.

Auslagerungstest	Katalysator	$m_{\text{Einwaage test}} / \text{g}$	$m_{\text{Auswaage}} / \text{g}$	$\Delta m / \text{g}$	$\Delta m / \%$
H₂:CO₂:CH₄:CO=0.7:0.1:0.1:0.1 700 °C, 3 bar	LSCrM	0.501	0.496	-0.005	-1.00
	Ni ₃ Sn ₂	2.703	2.692	-0.011	-0.41
	GDC ₂₀	1.676	1.662	-0.014	-0.84
	Ni	2.108	2.585	+0.477	+22.63
H₂:CO₂ = 0.9:0.1 800 °C, 10 bar	LSCrM	0.501	0.496	-0.005	-1.00
	Ni ₃ Sn ₂	1.825	1.813	-0.012	-0.66
	GDC ₂₀	1.938	1.919	-0.019	-0.98
	Ni	2.283	2.278	-0.005	-0.22
H₂:CO₂ = 0.5:0.5 700 °C, 10 bar	LSCrM	0.503	0.500	-0.003	-0.60
	Ni ₃ Sn ₂	1.843	1.810	-0.033	-1.79
	GDC ₂₀	1.918	1.897	-0.021	-1.09
	Ni	2.126	2.121	-0.005	-0.24
H₂:CO₂ = 0.1:0.9 700 °C, 10 bar	LSCrM	0.511	0.494	-0.017	-3.33
	Ni ₃ Sn ₂	1.655	1.597	-0.058	-3.50
	GDC ₂₀	1.796	1.783	-0.013	-0.72
	Ni	2.206	2.198	-0.008	-0.36

Die XRD-Spektren aller untersuchten Proben zeigten keine Veränderung der Kristallitstruktur oder Hinweise auf die Bildung von graphitischem Kohlenstoff. Auch bei der Raman-Analyse von LSCrM, GDC₂₀ und Ni konnte kein Kohlenstoff festgestellt werden. Abbildung 17 zeigt die Raman-Spektren von Ni₃Sn₂ und den anderen Proben nach den Expositionstests. Überraschenderweise wurden allerdings D-Band-Peaks bei 1610 cm⁻¹ und 1342⁻¹, die zu amorphem Kohlenstoff zugeordnet sind, an der Oberfläche von Ni₃Sn₂ nach der Auslagerung unter H₂:CO₂=0,5:0,5 und 0,1:0,9 Atmosphäre bei 700°C nachgewiesen. Diese Art von Kohlenstoff ist in der Röntgenbeugung nur schwer nachweisbar. Auch in den REM-Aufnahmen war kein Kohlenstoff sichtbar.

Tabelle 2-F: Zusammensetzung der Katalysatoren vor und nach Expositionstests bei 3 und 10 bar, berechnet aus EDX-Spektren mit einem Integrationsfehler von $\pm 0,1$.

Zusammensetzung	LSCrM	NiSn	GDC ₂₀
Pristine	La _{0.79} Sr _{0.21} Cr _{0.58} Mn _{0.42} O ₃	Ni _{2.96} Sn _{2.04}	Gd _{0.23} Ce _{0.77} O ₂
3 bar	La _{0.81} Sr _{0.19} Cr _{0.66} Mn _{0.34} O ₃	Ni _{3.34} Sn _{1.67}	Gd _{0.21} Ce _{0.79} O ₂
10 bar, (i)	La _{0.83} Sr _{0.17} Cr _{0.66} Mn _{0.34} O ₃	Ni _{3.28} Sn _{1.72}	Gd _{0.26} Ce _{0.74} O ₂
10 bar, (ii)	La _{0.80} Sr _{0.20} Cr _{0.67} Mn _{0.33} O ₃	Ni _{3.16} Sn _{1.84}	Gd _{0.21} Ce _{0.79} O ₂
10 bar, (iii)	La _{0.68} Sr _{0.32} Cr _{0.55} Mn _{0.45} O ₃	Ni _{3.18} Sn _{1.82}	Gd _{0.22} Ce _{0.78} O ₂

3 bar: Expositionstest bei 3 bar/700°C unter H₂:CO:CH₄:CO₂=0,7:0,1:0,1:0,1;

(i): Expositionstest bei 10 bar/800°C unter H₂:CO₂=0,9:0,1;

(ii): Expositionstest bei 10 bar/700°C unter H₂:CO₂=0,5:0,5;

(iii): Expositionstest bei 10 bar/700°C unter H₂:CO₂=0,1:0,9.

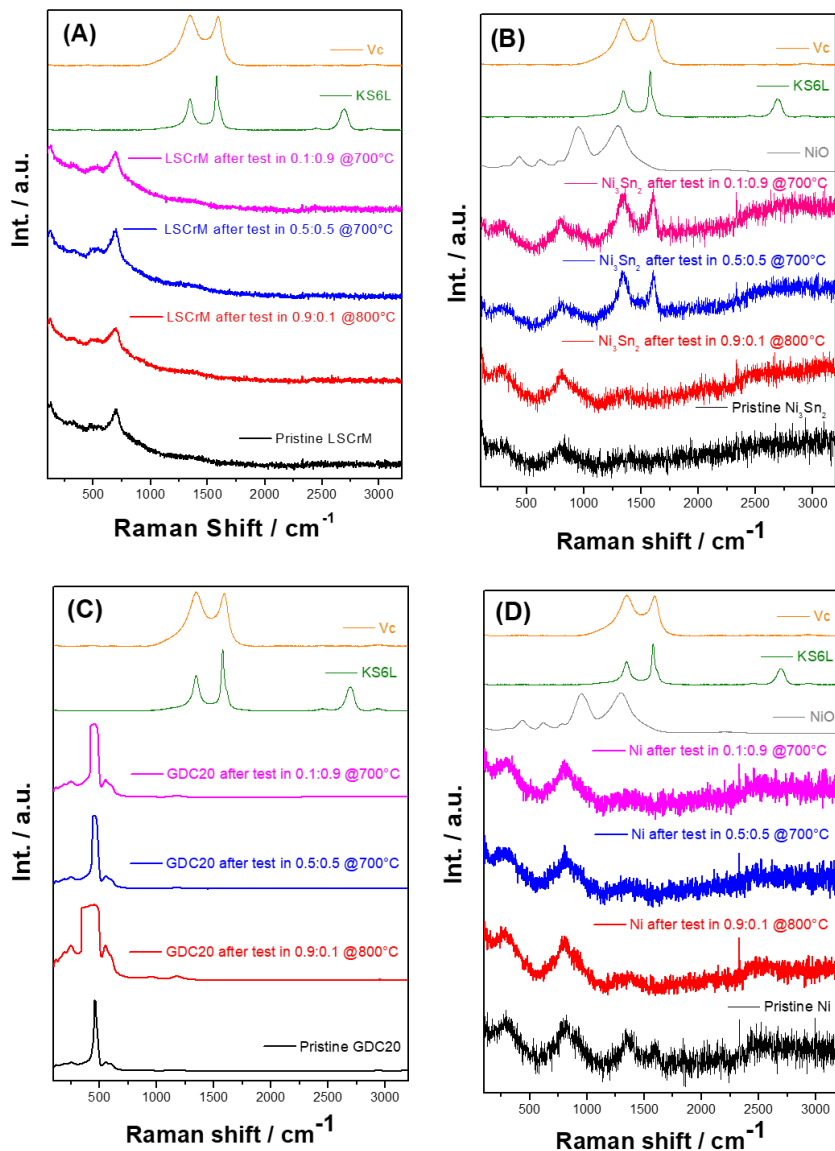


Abbildung 17: Raman-Spektren von (A) LSCrM, (B) Ni_3Sn_2 , (C) GDC_{20} und (D) Ni nach Expositionstest in verschiedenen $\text{H}_2:\text{CO}_2$ -Atmosphären von 0.1:0.9 @ 700°C (purpur), 0.5:0.5 @ 700°C (blau) und 0.9:0.1 @ 800°C (rot) bei 10 bar und unausgelagerten Proben (schwarz). Zum Vergleich werden ebenfalls die Spektren von graphitischem Kohlenstoff KS6L und amorphem Carbon Vulcan XC72R (Vc) als Referenz für die Kohlenstoffsignale dargestellt bzw. das Spektrum von NiO als Referenz für die Oxidation von Ni und Ni_3Sn_2 .

- ✓ Die Zielsetzung des Arbeitspakets, der Meilenstein 1: „Identifikation kritischer Reaktions- und Degradationsmechanismen als Funktion von Betriebsparametern und Material“ (Fälligkeit 03/2018) wurde erreicht. Im Zuge der Reaktorversuche wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:
- Höhere Sinteraktivität vom Ni-Pulver im Vergleich zu NiSn, LSCrM und GDC_{20}
 - Bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken neigte NiSn zur Phasentrennung in NiO und SnO_2 .
 - Das Ni-Pulver zeigte eine geringe Selektivität gegenüber der RWGS-Reaktion. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen (700°C) und hohen Wasserstoff-

Partialdrücken wurde Methan gebildet. An LSCrM und GDC₂₀ wurde dies nicht beobachtet.

- **Unter stark aufkohlender Atmosphäre (Kohlenstoffaktivität 1) bei 3 bar wird an Ni grafitischer Kohlenstoff gebildet, an den anderen Materialien jedoch nicht.**
- **Bei 10 bar und in H₂:CO₂-Atmosphären von 0,5:0,5 und 0,1:0,9 bei 700°C wird erstaunlicherweise nur an Ni₃Sn₂ die Bildung geringer Mengen von amorphem Kohlenstoff detektiert. Die Gründe hierfür sind zurzeit noch unklar.**
- **Bei keinem der Experimente konnte eine signifikante Änderung der Morphologie oder der Zusammensetzung der LSCrM- bzw. GDC₂₀-Partikel beobachtet werden.**

2.1.2 AP 2.2 - Herstellung und Charakterisierung NiX-basierter Syngaselektroden

Ziel am DFI war die Untersuchung und Entwicklung optimierter Materialien für die Brenngasseite (Kathode) der co-Elektrolyse Zelle. Für die Kathodenpaste wurden Ni₃Sn₂ (NiSn) und La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (LSCrM) Pulver hergestellt und an den Projektpartner Heraeus für die Herstellung von Pasten übersandt. Parallel zur Herstellung der Siebdruckpasten bei Heraeus wurden auch am DFI Pasten mit den beiden Katalysatormaterialien NiSn und LSCrM hergestellt. Mit Hilfe der NiSn/8YSZ-Paste bzw. der LSCrM-Paste konnten am DFI elektrolytgestützte Zellen (Ø = 20 mm) mit der Siebdruck-Technik hergestellt werden. Die Anode bestand aus einem LSCF-Perowskit. Zur Verhinderung der Sr-Diffusion wurde eine GDC₂₀ Sperrschicht auf den Elektrolyten aufgebracht. Als Elektrolyte waren ursprünglich in Absprache mit den Projektpartnern 6ScSZ-Elektrolyte der Fa. Kerafol vorgesehen. Diese verbogen sich allerdings bei höheren Sintertemperaturen und verfärbten sich unter reduzierten Bedingungen aufgrund der Ausscheidung von metallischem Scandium. Daher wurden stattdessen 3YSZ-Elektrolyte der Fa. Kerafol als Trägermaterial für die Zellherstellung verwendet.

2.1.2.1 Pasten für den Siebdruck der Kathoden und Anoden

Ziel des DFI in diesem Arbeitspaket ist die Herstellung von NiX- und Perowskit-basierten Syngaselektroden für die Brenngasseite (Kathode) der co-Elektrolyse Zelle die über den Meilenstein 2 definiert ist: „Zellen aus modifizierten Materialzusammensetzungen liegen vor. Beitrag zur Prozessintegration und Sektorkopplung“ (Fälligkeit 09/2018). Für die Kathodenpaste wurden ein feineres Ni₃Sn₂ (NiSn) und La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (LSCrM) Pulver (siehe auch 2.1.1.1) hergestellt und für die Herstellung von Pasten an den Projektpartner Heraeus übersandt. Mit Hilfe der NiSn/8YSZ- bzw. der LSCrM/8YSZ-Kathodenpaste und LSCF-Anodenpasten von Heraeus wurden am DFI elektrolytgestützte Zellen (Ø = 20 mm) mit der Siebdruck-Technik hergestellt. Zur Verhinderung der Sr-Diffusion sollte eine GDC₂₀ Sperrschicht auf die Anodenseite des Elektrolyten aufgebracht werden. Die 6ScSZ-Elektrolyte der Fa. Kerafol (Dicke von 90 µm, 20 mm Ø) verbogen sich bei höheren Sintertemperaturen und verfärbten sich unter reduzierten Bedingungen aufgrund der Ausscheidung von metallischem Scandium. Stattdessen wurden 3YSZ-Elektrolyte der Fa. CeramTec bzw. Fa. Kerafol mit einer Dicke von 140 bzw. 150 µm und 20 mm Ø als Trägermaterial für die Zellherstellung verwendet.

2.1.2.2 Pasten für den Siebdruck der Kathoden und Anoden

Am DFI wurden parallel terpineol-basierte Kathoden-Pasten P02 bzw. P03 mit 60 Gew.% $\text{Ni}_3\text{Sn}_2/8\text{YSZ}$ (Tosoh, TZ-8Y) und $\text{LSCrM}/\text{GDC}_{20}$ (Kerafol) für erste Versuche zur Kathodenbeschichtung hergestellt. Hierzu wurden zuerst eine ethanolische Suspension bestehend aus 12 g des Katalysatorpulvers Ni_3Sn_2 bzw. LSCrM und 8 g 8YSZ bzw. GDC_{20} für 4 h in der Kugelmühle (Retsch, PM 100) gemischt, im Trockenschrank bei 80°C getrocknet und anschließend im Mörser gemahlen. Jeweils 15 g dieser beiden Pulvermischungen wurden in der Kugelmühle anschließend für 4 h mit 10 g einer Basispaste BP1 aus 97 Gew.% Terpineol (Sigma-Aldrich) und 3 Gew.% Ethylcellulose (100 cps, Sigma-Aldrich) vermischt.

Tabelle 2-G: Verwendete Pasten

Kürzel	Zusammensetzung	Hersteller
BP1	Terpineol:Ethylcellulose(100 cps)=97:3	DFI
BP1	Terpineol:Ethylcellulose(300 cps)=97:3	DFI
P01	$\text{NiO}:8\text{YSZ}:\text{BP1}=36:24:40$	DFI
P02	$\text{Ni}_3\text{Sn}_2:8\text{YSZ}:\text{BP1}=36:24:40$	DFI
P03	$\text{LSCrM}:\text{GDC}_{20}:\text{BP1}=36:24:40$	DFI
P04	$\text{GDC}_{20}:\text{BP1}=15:85$	DFI
P05	$\text{LSCF}:\text{BP1}=60:40$	DFI
P06	BK-003; LSCF Paste	Heraeus
P07	BK-004; LSCF Paste	Heraeus
P08	BZA18-001/EB79; $\text{LSCrM}:8\text{YSZ}:\text{Vehikel}=48:32:20$	Heraeus
P09	BZA18-003/EB81; $\text{NiSn}:8\text{YSZ}:\text{Vehikel}=48:32:20$	Heraeus
P10	BZA18-006; $\text{NiO}/8\text{YSZ}$	Heraeus
P11	$\text{GDC}_{20}:\text{BP1}=50:50$	DFI
P12	$\text{GDC}_{20}:\text{BP1}=60:60$	DFI
P13	$\text{GDC}_{20}:\text{BP1}=40:60$	DFI
P14	$\text{GDC}_{20}:\text{BP2}=30:60$	DFI
P15	AMPERGY® $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.9}$, 62,5 Gew.%, Terpineol-Basis	Höganäs / H.C. Starck
P16	AMPERGY® LSCF	Höganäs / H.C. Starck
P17	AMPERGY® NiO	Höganäs / H.C. Starck
P18	$\text{Ni}_3\text{Sn}_2:8\text{YSZ}:\text{BP2}=36:24:40$	DFI
P19	$\text{LSCrM}:\text{GDC}_{20}:\text{BP2}=33:22:45$	DFI
P20	GDC_{20} , 60 Gew.%, Terpineol-Basis	DFI
P21	AMPERGY® $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, 62,5 Gew.%, Texanol-Basis	Höganäs / H.C. Starck
P22	AMPERGY® $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.9}$, 52,3 Gew.%, Terpineol-Basis	Höganäs / H.C. Starck
P23	GDC_{20} , 40 Gew.%, P21 verd. mit Texanol	DFI
P24	GDC_{10} , 40 Gew.%, P22 verd. mit BP2	DFI
P25	GDC_{20} , 40 Gew.%, P20 verd. mit BP2	DFI
P26	GDC_{10} , 40 Gew.%, P22 verd. mit Terpineol	DFI
P27	GDC_{10} , 30 Gew.%, P22 verd. mit Terpineol	DFI

In ähnlicher Weise wurden ebenfalls die für die Anodenherstellung benötigte LSCF-Paste mit 60 Gew.% LSCF (Kerafol) und verschiedene GDC₂₀-Pasten (P04, P11-P14) mit 15, 30, 40, 50 und 60 Gew.% Feststoffanteil für die Luftseite hergestellt. Fotografien der verwendeten Materialien sowie der Pasten finden sich in. Aufgrund von Problemen beim Siebdruck der GDC₂₀-Sperrschicht wurde im Verlauf des Projekts eine Reihe weiterer GDC₂₀-Pasten auf Basis von GDC-Pasten der Fa. Höganas/H.C. Starck (P21-27) hergestellt. Eine Auflistung der verwendeten Pasten ist in Tabelle 2-G gegeben.

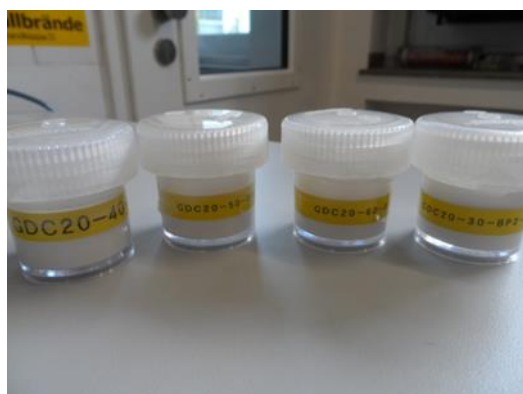


Abbildung 18: Fotografien der (oben links) verwendeten Ausgangsmaterialien für die Pastenherstellung sowie der hergestellten (oben rechts) Pasten P01-P05 und (unten links) Pasten P11-P14.

2.1.2.3 Zellherstellung mit am DFI hergestellten Pasten

Im Anschluss an die Pastenherstellung wurden die ersten Ni₃Sn₂-8YSZ//3YSZ//GDC₂₀-LSCF bzw. LSCrM-GDC₂₀//3YSZ//GDC₂₀-LSCF ESC-Zellen mit den neuen Kathodenmaterialien Ni₃Sn₂ und LSCrM hergestellt. Für den Siebdruck stand ein Gerät vom Typ E1 der Fa. EKRA zur Verfügung. Die Ausrichtung der Zellen auf das Bild der Siebe erfolgte über einen selbst gebauten beweglichen Saugtisch mit Beleuchtungseinheit zur Befestigung der Elektrolyte und Ausrichten auf das Sieb (siehe Abbildung 19).

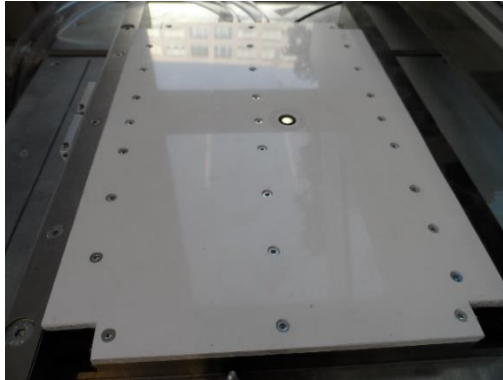


Abbildung 19: Fotografien des (von oben links nach unten rechts) Siebdrucker EKRA E1, Sieb mit Rakel des Siebdruckers, Saugtisch mit Beleuchtung und eines Elektrolyten auf dem Saugtisch.

Für den Siebdruck standen zuerst drei unterschiedliche Siebe mit Polyestergewebe S1-S4 und ein Edelstahlsieb S4 der Fa. Koenen zur Verfügung. Später wurden weitere Siebe angeschafft (s. Tabelle 2-A). Die Herstellung der Kathoden- bzw. Anodenfunktionsschicht der ersten Zellen wurde jeweils mit dem Sieb S3 mit einem theoretischen Farbauftrag von $88 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2}$ durchgeführt. Die GDC₂₀-Sperrschicht wurde für die ersten Zellen mit dem Sieb S1 gedruckt. Die Herstellung erfolgte in drei Schritten. Zuerst wurde über Siebdruck an einer Siebdruckmaschine mit einer Gummirakel (75 Shore) bei einem Rakeldruck von 2,5 bar und einem Rakelvorschub von 10 mm s^{-1} die Kathodenseite des Elektrolyten mit dem Bild eines Kreises mit einem Durchmesser von 1 cm ($0,785 \text{ cm}^2$) mit der Ni₃Sn₂/8YSZ-Paste bzw. LSCrM/GDC20-Paste bedruckt.

Tabelle 2-H: Verwendete Siebe und die theoretische Nassschichtdicke der Filme bzw. das Druckbild

Sieb	Bezeichnung	Theoretische Nassschichtdicke / μm	Druckbild
S1	POL 32/70	69	Kreis mit \varnothing 10 mm
S2	VA 40/25	19	Kreis mit \varnothing 10 mm
S3	POL 27/140	88	Kreis mit \varnothing 10 mm
S4	POL 21/140	122	Kreis mit \varnothing 10 mm
S5	VA 18/500	13	Kreis mit \varnothing 10, 12 und 15 mm
S6	VA 40/25	19	Kreis mit \varnothing 10, 12 und 15 mm
S7	POL 32/70	69	Kreis mit \varnothing 10, 12 und 15 mm
S8	POL 27/120	95	Kreis mit \varnothing 10, 12 und 15 mm
S9	POL 18/180	150	Kreis mit \varnothing 10, 12 und 15 mm

Beide Kathodenpasten ließen sich gut verdrucken und ergaben ein relativ ebenes, sauberes Druckbild. Nach einer Standzeit von 10 min wurde die Schicht bei 60°C über Nacht getrock-

net und anschließend für 3 h bei 1400°C (NiSn) bzw. 1280°C (LSCrM) an Luft gebrannt (Heizrate 3 K/min). Mit den gleichen Einstellungen und in ähnlicher Weise wurde danach mit dem Sieb S2 die GDC₂₀-Sperrschicht auf der Rückseite des Elektrolyten aufgebracht. Hierbei ergaben sich Probleme mit dem Druckbild. Der Feststoff in der GDC₂₀-Paste trennte sich nach dem bedrucken des Elektrolyten von der flüssigen Phase und der Pastenauftrag war sehr ungleichmäßig. Die Sperrschicht wurde bei 1280°C für 3 h gebrannt. Zum Abschluss wurde die LSCF Anodenschicht auf die GDC₂₀-Sperrschicht mit dem Sieb S3 aufgebracht und 3 h lang bei 1080°C gebrannt. Die LSCF-Schicht war auch hier nicht regelmäßig. Eine Zusammenfassende Beurteilung der Beschichtungsqualität findet sich in Tabelle 2-1.

Fotografien der Kathodenseiten sowie REM-Aufnahmen von Querschnitten der beiden „grünen“ Zellen sind Abbildung 20 dargestellt. Für die NiSn/8YSZ- bzw. LSCrM/GDC₂₀-Schicht wurde eine Dicke von 13-15 bzw. 20-25 µm gemessen. Auf den REM-Aufnahmen ist eine relativ große Porosität der LSCrM/GDC₂₀-Schicht im Vergleich zu der der NiSn/8YSZ-Schicht zu erkennen. Für die GDC₂₀-Schicht an der Anodenseite wurde eine mittlere Schichtdicke von 2 µm bestimmt. Die LSCF-Schicht hat eine sehr unregelmäßige Dicke von 21-35 µm.

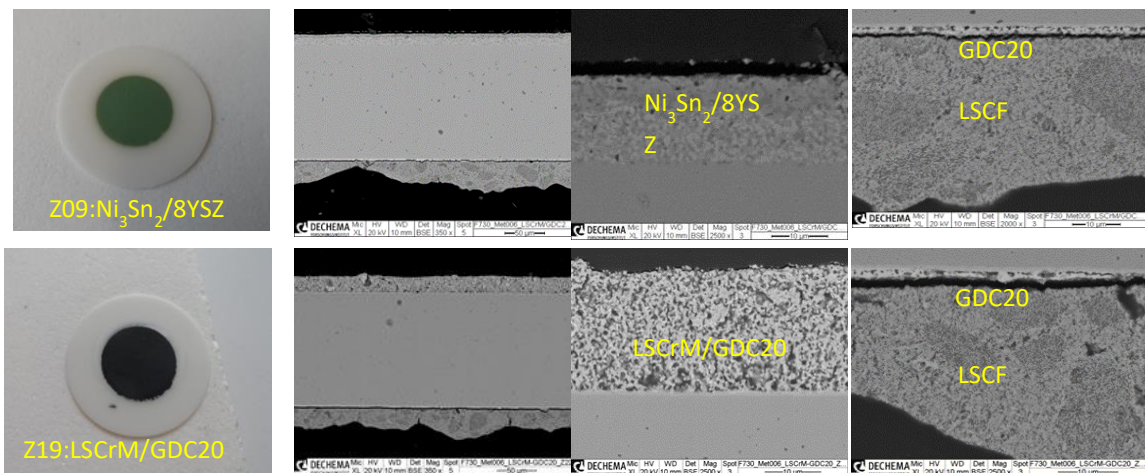


Abbildung 20: Fotografien und REM Aufnahmen der (oben) mit NiSn- und (unten) LSCrM-Kathode (P02 bzw. P03).

2.1.2.4 Versuche zur Optimierung des Druckbildes der GDC₂₀-Sperrschicht

Wie bereits oben erwähnt ergaben sich besonders bei der Herstellung der GDC₂₀-Sperrschicht an der Anode größere Probleme bei der Beschichtung bzw. mit dem Druckbild. Durch die systematische Erhöhung des Feststoffanteils in der GDC₂₀-Paste (P11-P13) mit dem Kerafol-Pulver, die Variation der Druckparameter wie Rakelgeschwindigkeit, Absprung und Druck bzw. durch die Verwendung einer länger-kettigen Ethylzellulose (300 cps, P14) wurde versucht, das Druckbild der GDC₂₀-Schicht zu verbessern. Wie die Fotografien der gebrannten GDC₂₀-Schichten in Abbildung 21 zeigen, gelang dies allerdings erst nicht.



Abbildung 21: (V.l.n.r.) Fotografien der GDC₂₀-Beschichtungsversuche mit dem Sieb S2 und GDC₂₀-Pasten mit Feststoffanteilen von 30 (BP2), 40, 50 und 60 Gew.% nach Sintern.

Daher wurden drei kommerzielle GDC-Pasten P15, P21 und P22 als Muster von der Fa. Höganäs / H.C. Starck erhalten. Erste Druckversuche mit dieser sehr hochviskosen Paste und dem Sieb S2 ergaben zwar einen gleichmäßigeren, wenn auch etwas rauen Auftrag (s. Abbildung 22).



Abbildung 22: Fotografie eines mit der Paste 15 beschichteten Elektrolyten nach dem Sintern.

Erst zum Ende des Projektes gelang es durch die Verdünnung der GDC-Pasten der Fa. Höganäs / H.C. Starck auf 30 bzw. 40 Gew.% mit Texanol bzw. Terpeneol den Siebdruck der GDC-Sperrschicht entscheidend zu verbessern. Beispiele für die gesinterten Sperrschichten sind in Abbildung 23 gezeigt. Durch die Verwendung eines neu angeschafften Siebes mit geringerer theoretischen Farbdicke (13 anstelle 19 μm) und unter Verwendung einer härteren Rakel mit 80 shore konnten außerdem dünnere Schichtdicken erzielt werden.

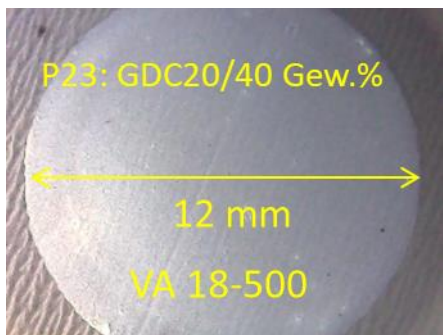


Abbildung 23: Fotografien der mit den beiden verdünnten GDC-Pasten P23 bzw. P27 gedruckten und bei 1280°C/3h gesinterten Sperrschichten.

2.1.2.5 Zellherstellung mit den Heraeus-Pasten

Von der Fa. Heraeus wurden zuerst Proben von jeweils 200 g zweier verschiedener LSCF-Anodenpasten (P06, P07) und später jeweils 15 g einer NiSn/8YSZ- und LSCrM/8YSZ-Paste (P08 bzw. P09) sowie 200 g einer NiO/YSZ-Paste (P10) erhalten (s. Tabelle 2-G). Die einzelnen Pasten unterschieden sich stark hinsichtlich ihrer Viskosität. Die NiO/8YSZ-Paste war

niederviskos, die LSCrM/8YSZ-Paste dagegen hochviskos. Beispiele für die Pasten sind in gezeigt. Für den Viskositätsgrad kann folgende Reihenfolge angegeben werden: NiO/8YSZ \ll LSCF1 $<$ LSCF2 $<$ Ni₃Sn₂/8YSZ $<$ LSCrM.



Abbildung 24: Fotografien zur Viskosität der NiO/8YSZ- und LSCrM/8YSZ-Pasten von Hereaus.

Die unverdünnten Pasten wurden zuerst hinsichtlich ihres Siebdruck- und Sinterverhaltens charakterisiert. Dazu wurde, nach Optimierung der Siebdruckparameter Rakeldruck p und Rakelgeschwindigkeit v , die Paste jeweils mit dem Sieb S4 mit einer Nassschichtdicke von 122 μm und mit dem Sieb S1 mit einer Nassschichtdicke von 69 μm auf 140 μm 3YSZ Elektrolyte (CeramTec) verdrückt. Versuche auf dünneren 3YSZ Elektrolyten schlugen leider fehl: Die Elektrolyte verbogen sich beim sintern. Die Filme wurden nach einer Standzeit von 10-15 min bei 60°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Die NiO- und NiSn-Kathodenschichten wurden einheitlich bei 1400°C für 3 h gesintert, die LSCrM-Schichten bei 1350°C für 3 h. Für die LSCF-Pasten wurden mit den Projektpartnern eine Sinter Temperatur von 1080°C und eine Sinterzeit von 3 h abgesprochen. Die jeweilige Kathodenschicht sollte eine Dicke von um die 25 μm und die Anodenschicht eine Dicke von um die 20 μm besitzen.

Abbildung 25 zeigt Fotografien und REM-Aufnahmen verschiedener gesintert Proben der einzelnen Pasten. Da die Paste mit NiO/8YSZ im Vergleich zu den anderen Pasten deutlich niedriger viskos ist, verlief das Druckbild nach dem beschichten. Es konnte mit dem Sieb S4 nur eine Schichtdicke von 20 μm erzielt werden. Die Schicht weist eine hohe Porosität auf. Die NiSn/8YSZ-Paste ließ sich gut verdrücken. Die Schichten sind mit ca. 30 μm Dicke nahe den Vorgaben, besitzen allerdings eine geringe Porosität. Die LSCrM/8YSZ-Paste ließ sich nur mit dem Sieb S1 zufriedenstellend verdrücken. Bei Druckversuchen mit dem Sieb S4 entstanden Löcher im Druckbild. Die Dicke und Porosität der Schicht sind hier allerdings fast optimal. Die beiden LSCF-Pasten ließen sich mit beiden Sieben gut verdrücken und zeigten ein sauberes Druckbild. Nach dem Trocknen der Pasten waren allerdings Risse auf der Oberfläche erkennbar. Die Schichtdicken und Porositäten sind allerdings schon sehr gut. Eine Zusammenfassung der Rakelbedingungen, der erzielten Schichtdicken und eine qualitative Beurteilung der Porosität findet sich in Tabelle 2-I.

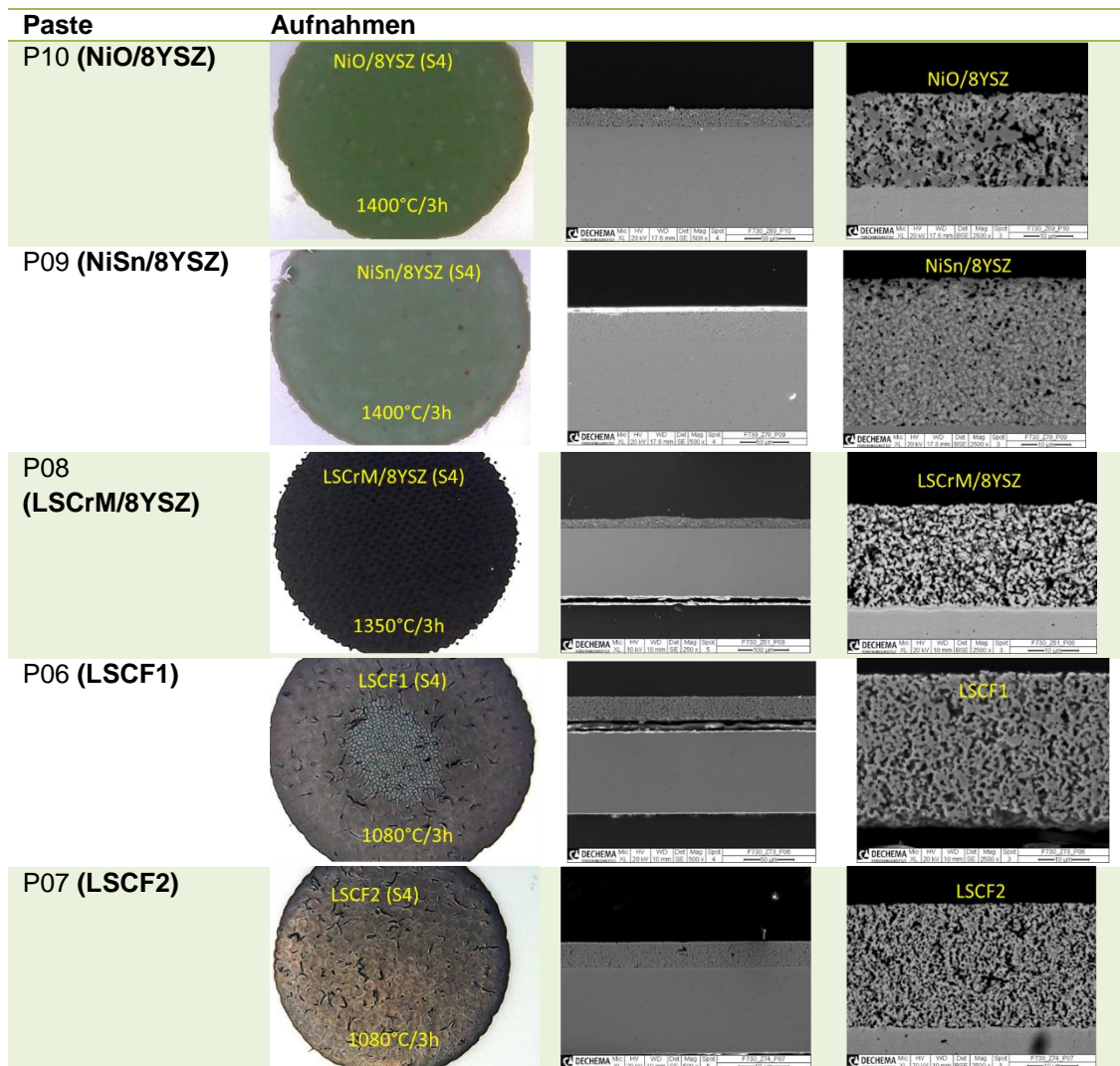


Abbildung 25: Fotografien und REM-Aufnahmen der gesinterten Proben.

Tabelle 2-I: Siebdruckbedingungen und Schichtdicken der gesinterten Proben mit den einzelnen Pasten

Paste	Sieb	v / mm s ⁻¹	p / bar	Dicke / µm	Porosität (REM-)	Bemerkungen zur Schichtstruktur
P02 (NiSn/8YSZ)	S3	10	2,5	13-15	Gering	Ebenes, gleichmäßiges Druckbild
P03 (LSCrM/GDC ₂₀)	S3	10	2,5	21-25	Hoch	Ebenes, gleichmäßiges Druckbild
P05 (LSCF)	S3	10	2,5	21-35	gering	Abdruck des Siebes sichtbar, buckelig
P10 (NiO/8YSZ)	S1	25	2,0	5-10	Hoch	Paste verläuft, ebenes Bild
	S4	25	2,0	18-20	Hoch	Paste verläuft, ebenes Bild
P09 (NiSn/8YSZ)	S1	100	2,5	6-8	Gering	Ebenes, gleichmäßiges Druckbild
	S4	100	2,5	28-30	Gering	Ebenes, gleichmäßiges Druckbild
P08 (LSCrM/8YSZ)	S1	100	2,5	20-27	Hoch	Gleichmäßig
	S4	100	2,5	Max. 65	-	Nicht druckbar
P06 (LSCF1)	S1	80	2,5	12-14	Hoch	Gleichmäßiger Film, Risse nach Trocknen
	S4	25	2,5	23-29	Hoch	Gleichmäßiger Film, Risse nach Trocknen
P07 (LSCF2)	S1	80	2,5	10-15	Hoch	Gleichmäßiger Film, Risse nach Trocknen
	S4	25	2,5	23-25	Hoch	Gleichmäßiger Film, Risse nach Trocknen

Da die Beschichtung mit den NiSn/8YSZ - bzw. LSCrM/ GDC₂₀-Pasten ein insgesamt besseres Druckbild lieferte und keine neuen NiSn/8YSZ- bzw. LSCrM/8YSZ-Pasten von der Fa. Heraeus bezogen werden konnten, wurde die weiteren Kathodenbeschichtungen mit DFI Pasten durchgeführt. Für die Anodenbeschichtung wurden lediglich die LSCF-Pasten der Fa. Heraeus verwendet, da diese ein deutlich besseres Druckbild zeigten als die am DFI hergestellte Paste.

2.1.2.6 Untersuchung der Oberflächenleitfähigkeit der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Kathoden

Um einen Anhaltspunkt für die weitere Optimierung der Sinterbedingungen der Kathodenschichten zu erhalten wurden zunächst 6ScSZ-Elektrolyte (Kerafol) mit der NiSn/8YSZ- bzw. LSCrM/GDC-DFI-Paste P18 bzw. P19 und der NiO/8YSZ-Heraeus-Paste P10 beschichtet (s. Tabelle 2-G) und bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 1250-1400°C für 1 h gesintert.

Nachdem die beschichteten 6ScSZ-Elektrolyte sich bei Sintertemperaturen höher als 1300°C verbogen hatten - insbesondere mit der NiO/8YSZ-Schicht – wurden die Versuche mit 3YSZ-Elektrolyten als Substrat durchgeführt. Die oxidierten NiSn- und Ni-Kathodenschichten wurden anschließend im Rohofen bei 800°C in H₂/Ar-Atmosphäre langsam, von zuerst 2% H₂/Ar für 1h bis auf 5 min 100% H₂, reduziert. Der Ofen wurde mit 10%H₂/Ar heruntergefah-

ren. Ein typisches Beispiel für die Änderungen an der Gaszusammensetzung während der Reduktion bei 800°C findet sich in Abbildung 26.

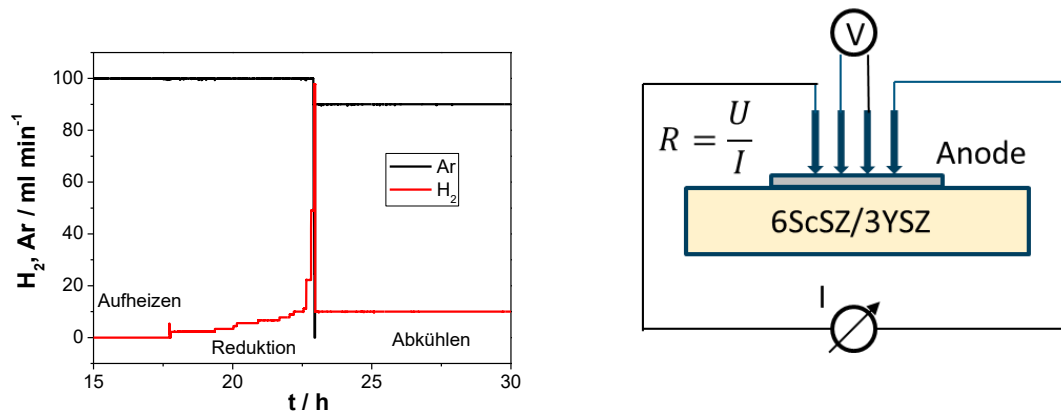


Abbildung 26: Ofenprogramm zur Reduktion der NiSn- und Ni-Kathoden (links) und schematische Darstellung des Aufbaus der 4-Punkt-Widerstandsmessung (rechts).

Zur Bestimmung der Oberflächenleitfähigkeit wurde eine 4-Punkt-Widerstandsmessung der Kathodenoberflächen bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine Messung bei erhöhter Temperatur war aufgrund eines fehlenden Meßaufbaus leider nicht möglich. Um den Einfluss der Sinterdauer auf den ASR zu untersuchen, wurden im Sinterbereich um die Minima des ASR bei 1 h Sinterdauer zusätzlich auch Kathodenschichten für 3 h gesintert. Die Messergebnisse sind in Tabelle 2-J zusammengefasst.

Tabelle 2-J: Einfluss der Sintertemperatur und –dauer auf den in-plane Widerstand unterschiedlicher Kathodenschichten auf 3YSZ Elektrolyten

Sintertemperatur/ °C	ASR NiSn-Kathode / Ω cm, Sinterzeit		ASR LSCrM-Kathode/ Ω cm, Sinterzeit		ASR Ni-Kathode / Ω cm, Sinterzeit	
	1h	3h	1h	3h	1h	3h
1250	1,4	-	1,1M	-	>10M	-
1275	1,1	0,95	-	-	>10M	-
1300	0,85	-	650k	-	>10M	-
1350	1,35-1,63	1,05 – 2,25	350k	100k - 320k	6,1	-
1400	-	20,5 – 100	-	-	9,3	0,25

Wie in der Tabelle zu erkennen, ist die Oberflächenleitfähigkeit der NiO/8YSZ-Schichte ab einer Sintertemperatur von 1350°C messbar. Der kleinste Widerstand von ca. 0,25 Ohm cm wurde nach einer 3-stündigen Sinterbehandlung bei 1400°C gemessen. Bei der NiSn-Anode wurde den kleinsten Widerstand im Bereich von 0,85-1,1 Ohm cm nach einem 1275-1300°C -Sinterstufe erhalten. Bei der LSCrM-Anode nimmt der Widerstand bei der 1 h Sinterdauer zwar beinahe linear mit der Sintertemperatur ab, allerdings betrug der kleinste Widerstand immer noch ca. 100 kOhm cm nach der 1350°C/3 h Behandlung. Höhere Temperaturen sind bei der Verwendung von GDC₂₀ in der Paste allerdings nicht ratsam, da dass GDC₂₀ mit dem Elektrolyten reagieren kann. In diesem Falle wäre die Verwendung von 8YSZ in der Paste ratsamer. Für dieses Material schien die Zugabe eines Leitadditivs entweder in Form eines Metallpulvers in der Paste oder in Form einer Infiltration der Oberfläche durch eine Metallnitrat-Lösung notwendig zu sein. Entsprechende Versuche konnten aus zeitlichen Gründen leider nicht mehr durchgeführt werden.

- ✓ Die Zielsetzung, die Herstellung der Zellen und damit das Erreichen des Meilensteins 2: „Zellen aus modifizierten Materialzusammensetzungen liegen vor“ wurde erreicht.
- Große Probleme bei der Zellherstellung machte ausgerechnet die Anodenseite. Erst zum Ende des Projektes gelang die gleichmäßige Beschichtung der GDC₂₀-Sperrschicht an der Anode, die eine Sr-Diffusion in den Elektrolyten verhindern soll.
- Eine weitere Optimierung der Sinterbedingungen der NiSn und LSCrM Kathodenschichten konnte im Projektzeitraum nicht vollständig abgeschlossen werden.
- Insbesondere beim Katalysatormaterial LSCrM schien die Zugabe eines Leitadditiv vonnöten zu sein, um die Oberflächenleitfähigkeit zu verbessern.

2.1.3 AP 3.3 - Herstellung & Charakterisierung planarer, elektrolytgestützter MEA

Ziel dieses Arbeitspakets ist die elektrochemische Charakterisierung der im AP 2.2. hergestellten Kathoden in der Probostat-Apparatur hinsichtlich ihrer Leistung für die H₂O/CO₂ co-Elektrolyse.

2.1.3.1 Aufbau des SOEC-Teststands

Für die Untersuchungen der im AP 2.2. hergestellten Zellen unter verschiedenen Gasatmosphären wurde am DFI der existierender SOFC-Teststand für den H₂O/CO₂ co-Elektrolyse-Betrieb angepasst (siehe Abbildung 27). Das Modul zur Gasmischung bzw. Befeuchtung versorgte dabei die beheizte Probostat-Basiseinheit mit Wasserdampf bzw. den gewünschten Gasen. Die Gaskomposition aus Wasserstoff (5.0, Soboth) und Kohlendioxid (4.5, Soboth) am Einlass zum CEM-Mikroverdampfer W-102A-130-K von Bronkhorst wurde über zwei Massendurchflussregler (EL-Flow, Bronkhorst) eingestellt. Da für den Mikroverdampfer ein gewisser Mindestgasstrom vonnöten ist, wurde dem Gasgemisch über einen weiteren Massendurchflussregler mit Argon (5.0, Air-Liquide) als Trägergas beigemischt. Für eine stabile Wasserdampferzeugung wurde im Mikroverderdampfer über einen Massedurchflussmesser MINI CORI-FLOW (Bronkhorst) Wasser zugefügt, dass dann im Gasstrom verdampft wurde. Die Gasmischung wurde über auf 120°C geheizte Gasschläuche in den Einlass der Probostat-Basiseinheit geleitet. Der Aufbau der Probostat- Basiseinheit ist in Abbildung 28 gezeigt.

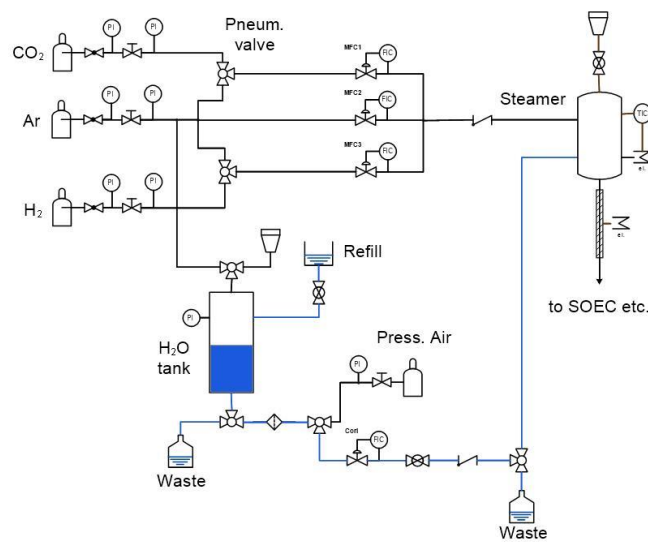
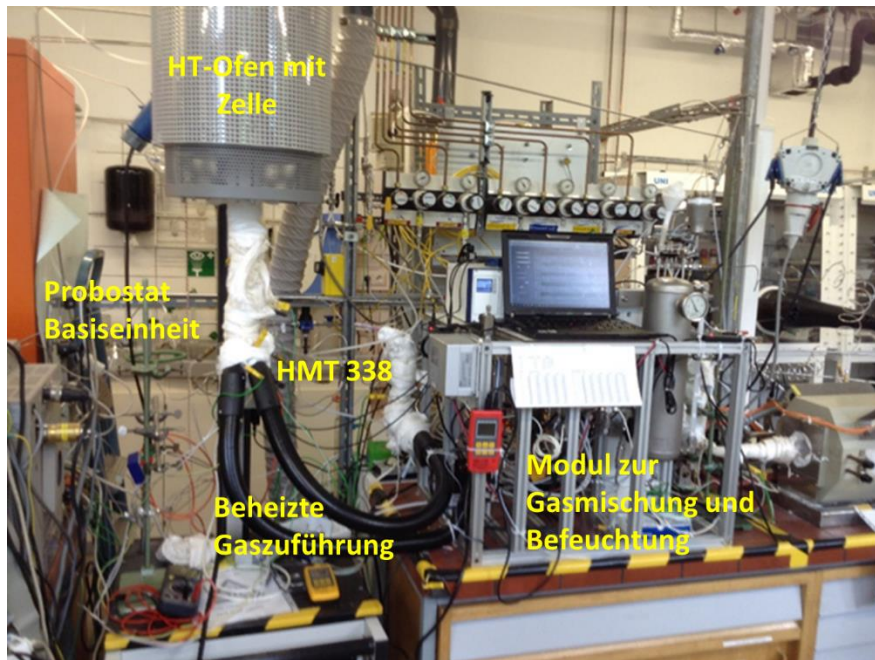


Abbildung 27: Fotografie des SOEC-Teststands (oben) und schematischer Aufbau des Moduls zur Gasmischung und Befeuchtung (unten).

Die Zelle befindet sich an der Spitze eines 50 cm langen inneren Al₂O₃-Rohrs, das den Gasraum der Luftseite bildet, und von einem zweiten Al₂O₃-Rohr, das den Brenngasraum bildet, umschlossen wird. Die Zelle wurde von oben über ein Au-Drahtnetz (Kathode, Brenngasseite) und von unten über ein Pt-Drahtnetz (Anode, Luftseite) elektrisch kontaktiert. Als Kontaktmaterial an der Kathodenseite wurde Gold ausgewählt, da Gold selbst nicht aktiv für die RWGS-Reaktion ist. Die Verwendung der Goldelektrode an der Kathodenseite der Zelle bereitete allerdings immer wieder Probleme beim Ausbau der Zellen. Durch das Erweichen des Goldes während der Versuche ließen sich diese meist nur schwer, manchmal auch nicht vollständig, von der Elektrodenoberfläche trennen. Ein Goldring unter der Zelle sorgt für die Abdichtung der beiden Gasräume. Über eine Aluminiumoxid-Platte wird die Zelle über zug-gefederte Aluminiumoxid-Stangen auf den Goldring angepresst.

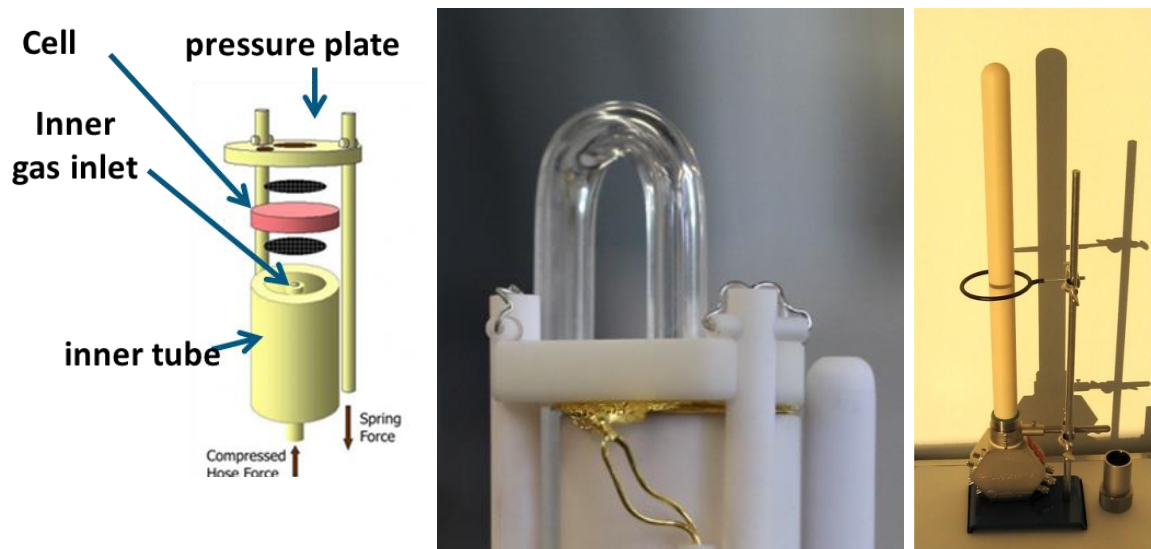


Abbildung 28: (Links) Schematische Darstellung der Probostat-Zelle. Fotografie (Mitte) des inneren Aluminiumoxidrohrs mit montierter Zelle und Andruckplatte sowie (rechts) der mit dem äußeren Aluminiumoxid-Rohr geschlossenen Zelle.

Der obere Teil des Keramik-Rohrs samt Membran-Elektrode-Einheit (MEE) wurde anschließend in den vertikalen Röhrenofen Novotherm HT1200 eingebracht. Das Gas am Auslass der Probostat-Basiseinheit wurde über auf 120°C geheizte Gasschläuche an einen beheizten Feuchtesensor HMT 338 (Vaisala) geleitet, über den der Feuchtegehalt des Gases analysiert wurde. Die Regelung, Überwachung bzw. Aufzeichnung der Prozessparameter wie Gasströme, der Drücke und des Feuchtegehalts des Kathodenabgases wurde über ein selbst geschriebenes Labview Programm realisiert. Die Aufnahme der U/i-Kennlinien und Impedanzspektren erfolgte mittels eines Vertex Potentiostaten (Ivium) und der Software IviumSoft 4.952.

Anfängliche Probleme mit einer ungleichmäßigen Wasserdampfversorgung der Messzelle im Elektrolyse-Betrieb konnten erst später durch zusätzliche Beheizung bzw. thermische Isolierung, des Flansches bis zum Ofeneinlass und am Übergang vom Mikroverdampfer zu den beheizten Probengasschläuchen hin, behoben werden (siehe Abbildung 29). Daher konnten die ersten Versuche zur Charakterisierung der Zellen lediglich mit einem Wassergehalt von 3% in der Gasphase durchgeführt werden.

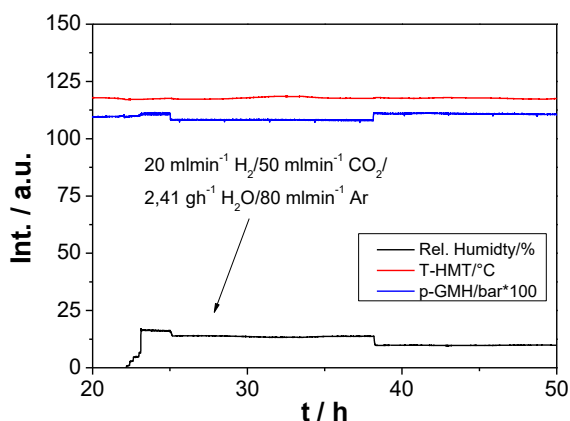


Abbildung 29: Aufzeichnung der relativen Feuchte des Kathodenausgases (schwarze Kurve), der Temperatur des HMT-Feuchtesensors (rote Kurve) und des Drucks vor der Zelle (blaue Kurve) während eines Experiments.

Durch einen Defekt am Thermostaten der Probostat-Basiseinheit konnten die Arbeiten mit dem Teststand erst mit mehr als 1-monatiger Verspätung nach Reparatur der Basiseinheit durch die Fa. NorECS weiter fortgeführt werden.

2.1.3.2 Versuchsdurchführung

Nach Einbau der Zelle in den Ofen wurde der Anoden- und Kathodenraum zuerst mit je 100 ml/min trockener Luft gespült und der Ofen mit einer Heizrate von 3 K/min auf 900°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur erweicht der Goldring und dichtet den Brenngasraum der Zelle vom Luftgasraum ab. Nach dem Aufheizvorgang wurde der Kathodengasraum für 30 min mit 100 ml Ar/min gespült. Die Reduktion der NiSn- und Ni-Kathoden wurde bei 850°C stufenweise bis zu 100 Vol.% H₂ und einem Gesamtvolumenstrom von 100 ml/min vorgenommen. Gleichzeitig wurde der Anodengasraum mit 150 ml/min synthetischer Luft gespült. Anhand des Zellpotentials bei offenem Stromkreis (*engl. OCV, open-circuit voltage*) und den Wassergehalt im Kathodenausgas konnte der Reduktionsvorgang verfolgt und eventuelle Leckage bei der Abdichtung der Zelle festgestellt werden. Ein typischer OCV-Verlauf hierfür ist in Abbildung 30 dargestellt.

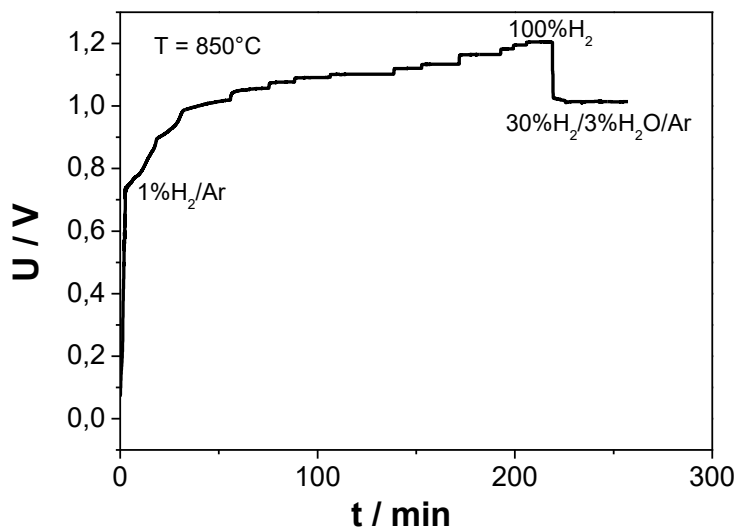


Abbildung 30: Typischer OCV-Verlauf während der Reduktion einer Ni₃Sn₂-Kathode.

Nach Beendigung der Reduktionsphase wurde die Befeuchtung der Kathode zugeschaltet, wobei das Zellpotential wegen der Verringerung des H₂-Partialdrucks absank. Die Zellen wurden anhand von U/i-Kennlinien und Impedanzspektren im SOFC-, SOEC- und co-Elektrolyse-Betrieb mit H₂/Ar, H₂/H₂O/Ar bzw. H₂/H₂O/CO₂/Ar bei 850 bzw. 900°C charakterisiert. Am Versuchsende wurde der Ofen mit einer Abkühlrate von 3K/min heruntergefahren und die Zelle unter 10% H₂/Ar abgekühlt.

2.1.3.3 Elektrochemische Charakterisierung der Vollzellen

Im Verlauf des Projektzeitraums konnten leider nicht all der am DFI hergestellten Zellen getestet werden. Eine Übersicht der Ergebnisse der Zelltests findet sich in Tabelle 2-K.

Tabelle 2-K: Zusammensetzung der getesteten Zelle und Stromdichte im co-Elektrolyse Betrieb.

Zelle	Kathode	Elektrolyt	Anode	$i_{\text{co-Elektrolyse}} / \text{mA cm}^{-2}$
Z01 ^a	NiO-YSZ/NiO-SDC/SDC	SDC-Hilonic	SDC/LSCF-GDC/LSCF	200 @ 1,3V
Z02	Ni-8YSZ	3YSZ	GDC ₂₀ /LSCF	- ^b
Z03	Ni-8YSZ	3YSZ	GDC ₂₀ /LSCF	- ^b
Z04	NiSn-8SZ	3YSZ	GDC ₂₀ /LSCF	- ^b
Z05	NiSn-8SZ	3YSZ	LSM-8YSZ//LSM	30 @ 1,3V
Z06	LSCrM-GDC ₂₀	3YSZ	GDC ₂₀ /LSCF	50 @ 1,3 V
Z07	LSCrM-GDC ₂₀	3YSZ	GDC ₂₀ /LSCF	15 @ 1,25 V

^a Kommerzielle Zelle

^b Nicht gemessen

2.1.3.3.1 Zellen mit Ni-Kathode

Zu Beginn der Zelltests wurde eine kommerzielle NiO-YSZ/NiO/SDC/SDC//SDC-Hilonic//SDC-LSCF/GDC-LSCF Zelle NextCell 2.0d (Z01) der Fa. NextCell getestet (siehe Abbildung 31).

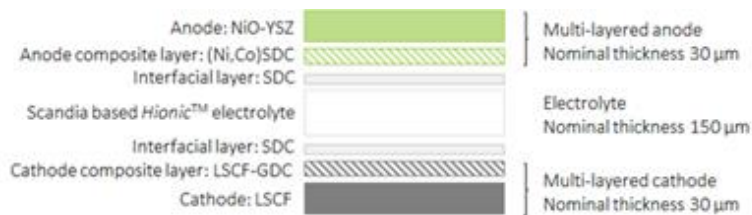


Abbildung 31: Aufbau der NextCell 2.0d Zelle.

Zu dieser Zeit konnte aufgrund von Problemen bei der Wasserdampfversorgung der Zelle nur mit einem Wassergehalt von 3% in der Gasphase gemessen werden. Die OCV der NextCell-Zelle im SOFC-Betrieb mit 33% H₂/Ar betrug 1080 mV bei 900°C. Im SOFC, SOEC-Betrieb mit 33% H₂/3% H₂O/Ar und co-Elektrolyse-Betrieb mit 33% H₂/3% H₂O/3% CO₂/Ar Stromdichten von 0,36 A/cm² @ 0,7 V bzw. 0,35 A/cm² @ 1,3 V und immerhin 0,2 A/cm² @ 1,3 V erreicht werden (siehe Abbildung 32).

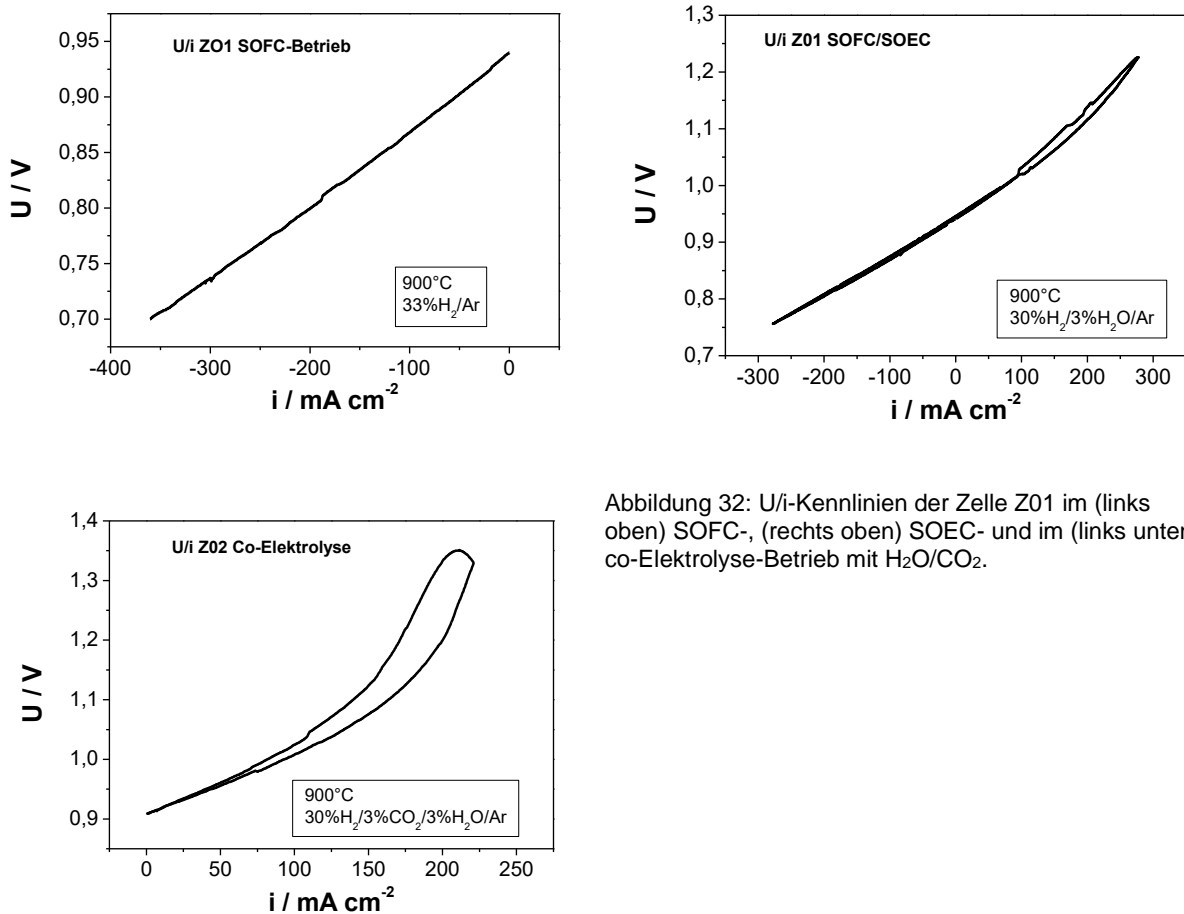


Abbildung 32: U/i-Kennlinien der Zelle Z01 im (links oben) SOFC-, (rechts oben) SOEC- und im (links unten) co-Elektrolyse-Betrieb mit $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

Impedanzmessungen der Zelle im SOFC-, SOEC- und co-Elektrolyse-Betrieb sind in Abbildung 33 dargestellt. Der Hochfrequenz-Widerstand der Zelle bei 10 kHz liegt in etwa bei 0,3 - 0,35 $\Omega \text{ cm}^2$.

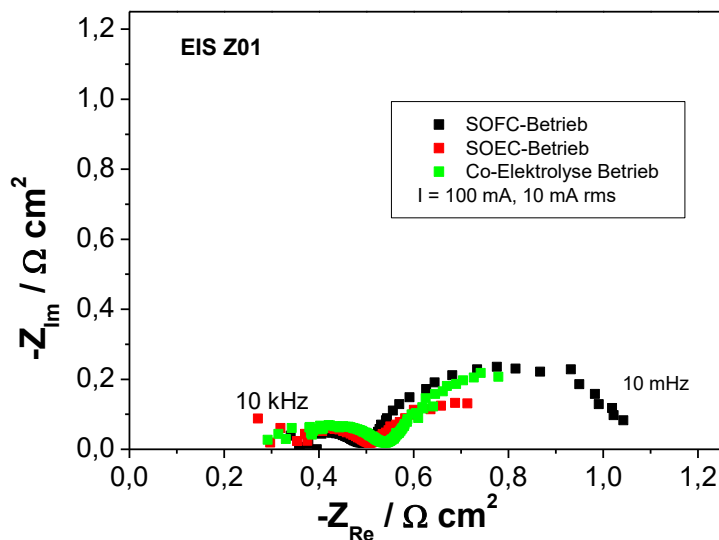


Abbildung 33: Impedanzmessungen an der Zelle Z01 im SOFC-, SOEC- und co-Elektrolyse-Betrieb bei 900°C mit $i_{\text{dc}} = 10 \text{ mA rms}$.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde auch zwei Ni-8SZ//3YSZ//GDC₂₀/LSCF Zellen mit am DFI hergestellten NiO-Kathoden allerdings nur im SOFC-Betrieb mit 95% H₂/Ar bei 850°C getestet. Beiden Z02 und Z03 Zellen mit P10 Paste beschichten und bei 1350 bzw. 1400°C gesinterten Kathoden zeigten im Vergleich zur kommerziellen Z01 Zelle eine deutliche geringere Performance. Es konnten bei 0,7 V lediglich Stromdichten von 57 bzw. 35 mA/cm² erzielt werden. Die hochfrequenten ohm'schen Widerstände mit 3 bzw. 4,6 Ω/cm² waren ca. um den Faktor 10 höher als der der kommerziellen Zelle. Dies konnte auch an einer suboptimalen Versinterung zwischen der GDC-Sperrschicht (P26) und LSCF-Schicht (P06) liegen. Nach dem Ausbau der Zelle wurde ein Ablättern der LSCF-Schicht beobachtet (siehe Fotografien der Anodenseite nach dem Ausbau in Abbildung 34).

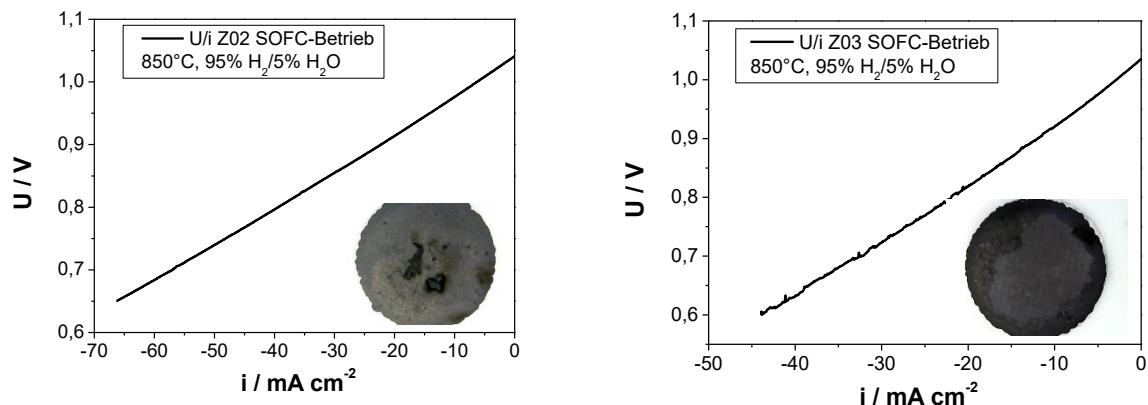


Abbildung 34: U/i-Kennlinien der Zelle Z02 (links) und Z03 im SOFC-Betrieb. Inset: Fotografien der Anodenseite nach dem Ausbau.

2.1.3.3.2 Zellen mit NiSn-Kathode

Die am DFI mit NiSn-Kathode (siehe 2.1.2.3, im Folgenden mit Z04 bezeichnet) und dem Schichtaufbau NiSn-8SZ//3YSZ//GDC₂₀/LSCF ersten hergestellten Zelle konnten im SOFC-Betrieb mit 33% H₂/Ar bei 850°C trotz einer OCV von 1190 mV nicht belastet werden. Bereits bei einer Stromdichte von 2,5 mA/cm² brach die Zellspannung zusammen. Nach dem Ausbau wurde auch hier wieder Abplatzungen der LSCF-Schicht an mehreren Stellen der Anodenseite beobachtet (siehe Abbildung 35). Als ASR wurde für die Kathode über eine 4-Punkt-Widerstandsmessung, wie unter 2.1.2.6 beschrieben, ein Wert von 5 Ω cm² bestimmt. Zum Vergleich: An der kommerziellen, reduzierten Ni-8YSZ-Kathode der Zelle Z01 wurde ein ASR von 0,2 Ω cm² gemessen.



Abbildung 35: Fotografie der Anodenseite der NiSn-Zelle Z04 nach Ausbau.

Die geringe Performance kann eventuell auf die zu geringe Porosität der NiSn/8YSZ-Kathode und eine schlechte Qualität der LSCF-GDC₂₀-Grenzschicht zurück geführt werden.

Um zu untersuchen, ob die schlechte Performance der Zelle auf die Beschichtung der Anodenseite zurück geführt werden kann, wurde auch eine ältere NiSn-Zelle Z05 mit LSM-Anode an der Luftseite (NiSn-8SZ//3YSZ//LSM-8YSZ//LSM) vermessen. Hier konnten im SOFC-Betrieb bei 850°C immerhin eine Stromdichte von 95 mA/cm² @ 0,7 V erzielt werden. Der ohm'sche Widerstand bei hohen Frequenzen betrug nur 1,2 Ohm cm². Die Zelle degradierte im Wasserstoffbetrieb allerdings ziemlich schnell (s. Abbildung 36).

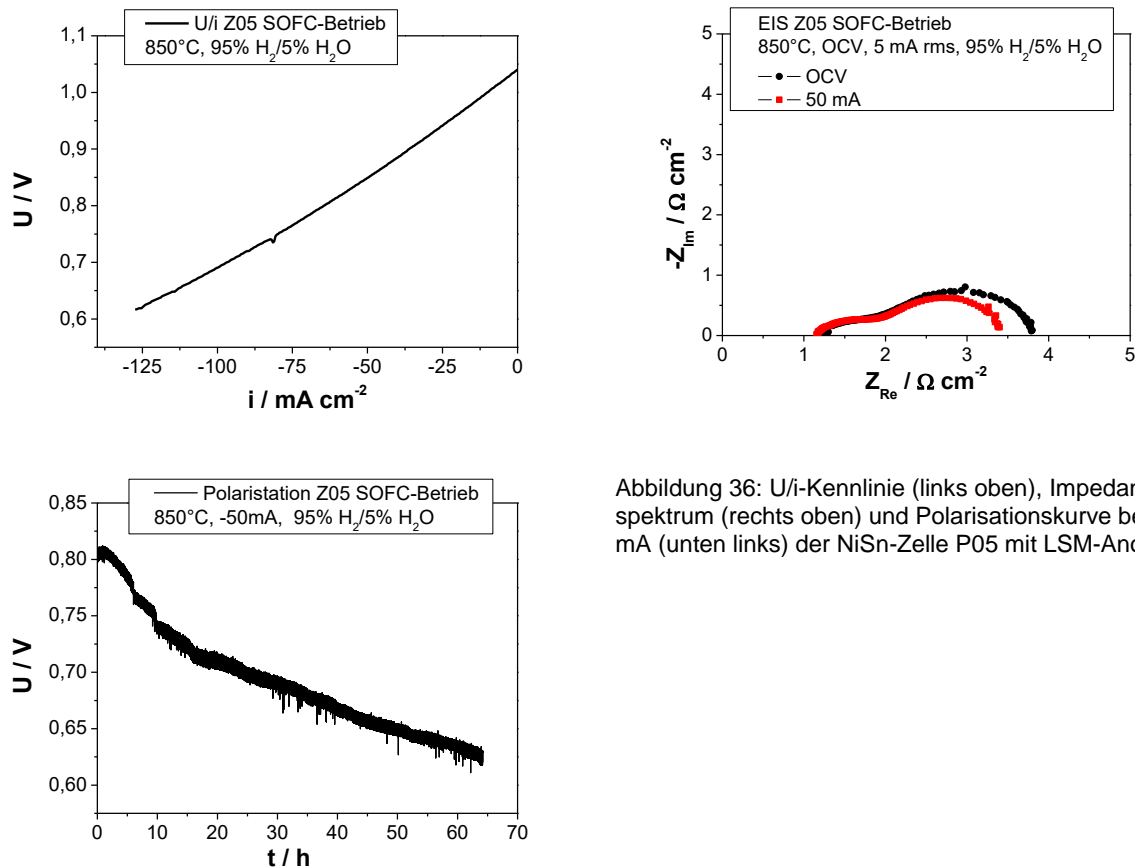


Abbildung 36: U/i-Kennlinie (links oben), Impedanzspektrum (rechts oben) und Polarisationkurve bei 50 mA (unten links) der NiSn-Zelle P05 mit LSM-Anode.

Im SOEC-Elektrolyse bzw. co-Elektrolyse-Betrieb konnten nur noch Stromdichten von 35 bzw. 30 mA/cm² erzielt werden. Grund hierfür war der Anstieg des ASR auf ca. 2,5 Ohm cm² (siehe Abbildung 37). Ob dies auch an die Oxidation des NiSn unter den SOEC- bzw. co-Elektrolysebedingungen lag, konnte leider nicht mehr abschließend geklärt werden.

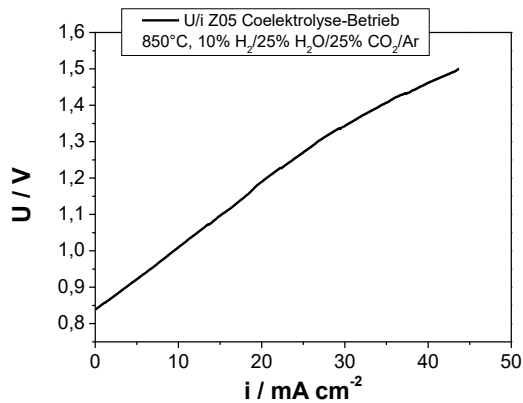
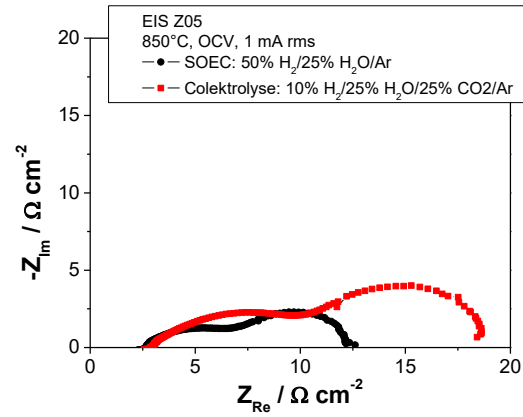
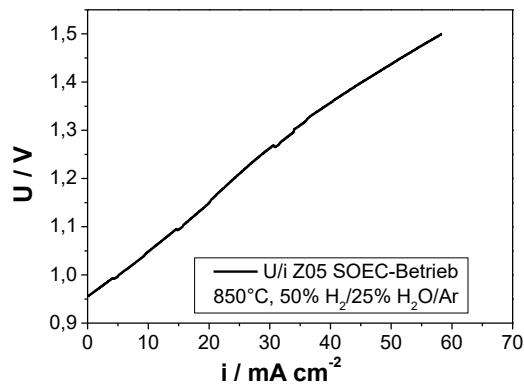


Abbildung 37: U/i-Kennlinien der Zelle Z05 im SOEC- (links oben) und co-Elektrolyse-Betrieb (links unten) sowie Impedanzspektrum der Zelle bei 850°C.

2.1.3.3.3 Zellen mit LSCrM-Kathode

Mit der LSCrM-GDC₂₀/3YSZ//GDC₂₀/LSCF Zelle Z06, deren Kathode mit der bei 1280°C/3 h gesinterten Paste P03 hergestellt wurde, konnte bei einer Zellspannung von 1,3 V in 10% H₂/20% CO₂/20% H₂O/Ar eine Stromdichte von 50 mA cm⁻² erzielt werden (siehe Abbildung 38).

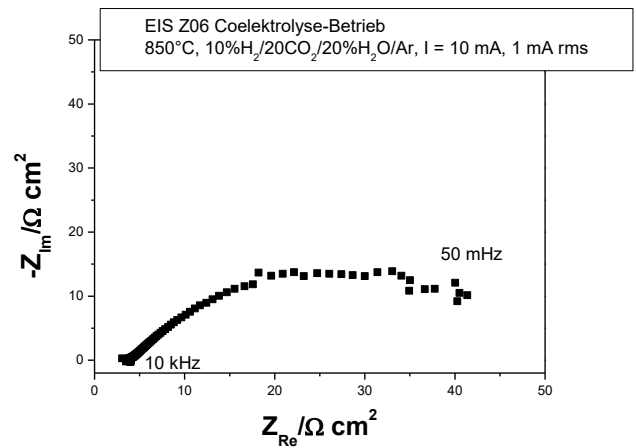
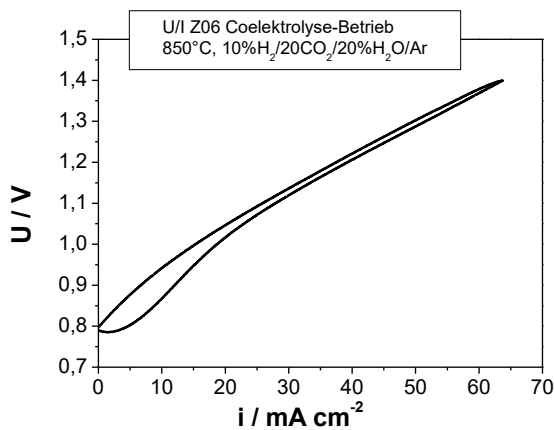


Abbildung 38: U/i-Kennlinie der Zelle Z06 im co-Elektrolyse-Betrieb (links) sowie Impedanzspektrum (rechts) der Zelle bei 850°C.

Mittels Impedanzspektroskopie wurde ein Widerstand von 4 Ohm cm^2 ermittelt (s. Abbildung 38). Yue *et al.* berichten von ähnlichen Werten mit einer LSCrM/GDC₂₀-Kathode: Bei 900°C wurde bei einer Zellspannung von $1,3 \text{ V}$ in $20\% \text{ H}_2\text{O}/5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ eine Stromdichte von ca. 100 mA cm^{-2} erreicht. Der Hochfrequenz Widerstand der Zelle betrug dabei $2,8 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.⁹⁹

Mit der LSCrM-Zelle Z07, bei der die Kathode bei $1275^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ gesintert wurde, konnte bei 1350 mV Zellspannung nur eine Stromdichte von ca. $15 \text{ mA/cm}^2 @ 1,25 \text{ V}$ erreicht werden (s. Abbildung 39).

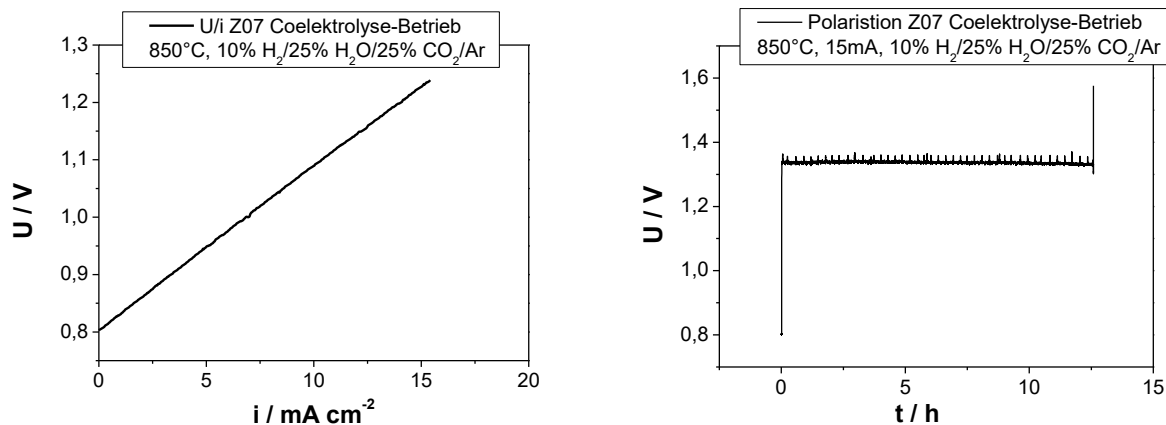


Abbildung 39: U/I-Kurve und Polarisationskurve bei 15 mA ($19,1 \text{ mA/cm}^2$) der LSCrM-Zelle Z07 im co-Elektrolyse Betrieb bei 850°C .

- ✓ Die Zielsetzung „Charakterisierung der im AP 2.2 hergestellten Zellen“ wurde erfüllt.
- Zu Projektende konnten mit den NiSn- bzw. LSCrM-Zellen im co-Elektrolyse Betrieb bei 850°C allerdings nur eine Stromdichte von 30 bzw. 50 mA/cm^2 bei einer Zellspannung von 1350 mV erzielt werden. Zur Optimierung der Sinterbedingungen und der Pastenzusammensetzung sind weitere Arbeiten vonnöten.
- Aufgrund der schlechten Zelleistungen konnte die Variabilität der Synthesegasherstellung nicht untersucht werden.
- Vor allem die Anodenseite bereitete Probleme bei den Zelltests. Hier wurden häufig Abplatzungen der LSCF-Schicht von der GDC-Sperrschicht beobachtet. Eine Optimierung der LSCF-Paste und der Sinterungsparameter der beiden Schichten ist erstrebenswert.

2.2 Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises

Die Inhalte der wichtigsten Positionen aus dem Zahlenmäßigen Nachweis sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 2-L: Ausgewählte Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Pos.	Ausgaben/Gegenstände
0843	Über diese Position wurden die folgenden Gegenstände angeschafft: <ul style="list-style-type: none">• Chemikalien, Laborgase, Labor- und Verbrauchsmittel• Reinstchemikalien für die NiSn- und LSCrM-Synthese• 3YSZ und 6ScSZ Elektrolytsubstrate von der Fa. Kerafol• Diverse Verschraubungen und Verbindungen für den Aufbau der Teststände• Anschaffung und Wartung von CO-Sensoren, etc.
0846	Die Mittel wurden für die Teilnahme an den halbjährlichen Projekttreffen sowie die Teilnahme und Präsentation der Forschungsergebnisse auf der nachfolgenden Tagung verwendet: 13th European SOFC & SOE Forum 2018, 03.-06. Juli, Lausanne (CH)
0850	Die folgenden Investitionen wurden getätigt: <ul style="list-style-type: none">• Beheizte Probostat Basiseinheit der Fa. NorECS• Impedanzspektrometer Vertex der Fa. Ivium• Druckrohr der Fa. Schmidt & Clemens• Feuchtesensor der Fa. Vaisala

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In diesem Forschungsprojekt wurden grundlegende Fragestellungen von zukünftigen Energiespeichern mit signifikant erhöhter Energiedichte mit einem hohen Anwendungspotential untersucht. Die zu erwartenden Ergebnisse orientierten sich an industriellen Ansprüchen und sollen in anwendungsnaher Form aufgearbeitet werden. Wie unter den obigen Punkten 2.1 und 2.2 detailliert dargestellt, wurden die Arbeiten und die finanziellen Mittel entsprechend der Arbeitspakete und an die Projektergebnisse ausgerichtet.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das DECHEMA-Forschungsinstitut hat in hohem Maße von dem Projekt P2X profitiert. Durch die enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern konnte das Know-how des DFI im Bereich der Herstellung von SOEC/SOFC-Vollzellen entschieden erweitert werden. Die Erfahrungen des Instituts bezüglich der Herstellung, Handhabung und Eigenschaften der Hochtemperaturzellen sollen in weiteren Projekten umgesetzt werden. Diese Erkenntnisse tragen erheblich zur Erweiterung der vorhandenen Expertise im Bereich Energiespeicher und –Wandler bei und sorgen dafür, dass das DFI als Partner für weitere Projekte attraktiv ist, einhergehend mit einer Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit und Verbundfähigkeit gegenüber anderen vergleichbaren Instituten. Es wurde außerdem zwei Artikel zum Thema RWGS in einem Tagungsband und in einer internationalen Zeitschriften publiziert (siehe unten).

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Publikationen zum Thema Hochtemperatur Brennstoffzellen und Elektrolyseure wurden ständig durch Recherche in einschlägigen Fachpublikationen sowie über Suchdienste wie ScienceDirect laufend verfolgt. Ein Teil der für das Projekt relevanten, neuen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Hochtemperatur Elektrolyse wurde bereits in Kapitel 1.4 vorgestellt. Im Projektzeitraum wurden im Bereich der SOEC Elektrolyse mehrere Artikel zum Thema Perowskite als Kathodenmaterialien veröffentlicht. Ihre Eigenschaften für die direkte elektrochemische CO₂ Reduktion⁹⁹⁻¹⁰¹, als auch für die CO₂/H₂O co-Elektrolyse^{102,103}, wurden untersucht. Dies unterstreicht die Wichtigkeit dieser neuen, Ni-freien, Katalysatormaterialien für die Hochtemperatur CO₂/H₂O Elektrolyse. Dragsbek Duhn *et al.*¹⁰⁴ modellierten die Diffusion von Gasen in einer SOEC Kathode und untersuchten hierbei die Kohlenstoffbildung. Ihre Ergebnisse zeigen, dass es insbesondere unter diffusionslimitierenden Bedingungen, z. B. bei hohen Stromdichten, und lokal hohen CO-Gehalten zur Kohlenstoffabscheidung kommen kann. Rao *et al.*¹⁰⁵ berichten über die Degradation von Zellen unter CO₂/H₂O co-Elektrolyse Bedingungen bei einem 1000h Test am DTU unter galvanostatischen (0,75A/cm²) und potentiostatischen (1,2 V) Bedingungen. In beiden Fällen wurde in den ersten 200h eine starke Degradation beobachtet, gefolgt von einer stabileren Performance der Zelle im weiteren Verlauf der Langzeitmessungen. Impedanzmessungen zeigten eine deutliche Zunahme der Widerstände an der Brenngaselektrode, was aufgrund der REM Aufnahmen der Zellen nach dem Ausbau auf eine Ni-Perkolations an der Phasengrenze Kathode/Elektrolyt zurückgeführt wurde. Ein Übersichtsartikel zum Thema Kathoden in der SOEC CO₂/H₂O co-Elektrolyse wurde von Zhang *et al.*¹⁰⁶ veröffentlicht. Zheng *et al.*¹⁰⁷ fassen in ihrem Übersichtsartikel Forschungsergebnisse zu Materialien und Technologien für die co-Elektrolyse zusammen. S. Likhittaphon *et al.* untersuchten den Einfluss von NiO, Co₂O₃ und ZnO auf das Sinterverhalten und die Aktivität von Bariumcerat-basierten SOE-Zellen. Die Zellen mit 1 Gew.% NiO zeigten die größte CO-Ausbeute bei Temperaturen unterhalb von 700 °C (62% CO₂ Konversion und 32% CO Ausbeute). Oberhalb von 700°C wurde eine Kohlenstoffabscheidung beobachtet¹⁰⁸. Zhou *et al.* untersuchten den Einfluss von Vanadium auf die direkte CO₂-Reduktion an ein LSF-Perowskit (La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}V_xO_{3-δ}, x=0, 0.05, 0.10, 0.15). Dabei konnte durch den Einbau des Vanadiums im LSFV_{0.05} die Stromdichte um 51.2% auf 0,6 A cm² bei 1,6 V/800°C im Vergleich zum reinen LSF gesteigert werden¹⁰⁹. Zhang *et al.* berichten über die direkte CO₂-Reduktion an einer LSCM-GDC/YSZ Verbundkathode. Bei einer Temperatur von 800°C und bei 1,6 V konnte eine Stromdichte von 300 mA cm⁻² erzielt werden⁴⁶. Guaharoy *et al.* führten DFT-Berechnungen zur direkten, trockenen Methanreformierung an NiSn-Oberflächen durch und verglichen die Ergebnisse mit experimentellen Befunden. Sn besetzt laut ihren Ergebnissen die C-Nukleationsstellen am Ni und verlangsamt hierdurch die Kohlenstoffabscheidung¹¹⁰.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

2.6.1 Tagungsbeiträge

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden auf den folgenden Konferenzen bzw. an den DE-CHEMA Tagen dem Fachpublikum bzw. der Öffentlichkeit präsentiert:

Tabelle 2-M: Erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse auf Tagungen

Konferenz/Tagung	Ort	Art	Datum	Titel
5. DFI-Stiftungstag	Frankfurt a.M.	Poster	07.12.2016	Alternative Nickel-based catalysts for the high-temperature H ₂ O/CO ₂ co-electrolysis
6. DFI-Stiftungstag	Frankfurt a.M.	Vortrag	06.12.2017	Problematik der Elektrodenstabilität in der SOFC/SOEC
1. P2X-Tag	Frankfurt a.M.	Poster	23.-24.01.2018	NiSn and LSCrM as catalysts for reverse water-gas shift reaction in CO ₂ /H ₂ O high temperature co-electrolysis
13 th European SOFC and SOE forum	Luzern (Schweiz)	Poster	03.-06.07.2018	Alternative catalysts for the high-temperature H ₂ O/CO ₂ co-electrolysis to syngas
1. DFI-Tag Lab2industry	Frankfurt a.M.	Poster	05.12.18	NiSn and LSCrM as catalysts for reverse water-gas shift reaction in CO ₂ /H ₂ O high temperature co-electrolysis
2. P2X-Tag	Frankfurt a.M.	Poster	15.01.19	NiSn and LSCrM as catalysts for reverse water-gas shift reaction in CO ₂ /H ₂ O high temperature co-electrolysis
ICE 2019, 2nd International Conference on Electrolysis	Loen (Norwegen)	Poster	09-13.06.2019	On activity and stability of NiSn, LaSrCrMnO ₃ and GdCeO ₂ towards rWGS and carburization for H ₂ O/CO ₂ co-electrolysis to syngas
Praxisforum Power-to-X	Frankfurt a.M.	Poster	08.-09.10.2019	Material synthesis, cell fabrication and characterization for H ₂ O/CO ₂ high temperature co-electrolysis
2. DFI-Tag Lab2Industry	Frankfurt a.M.	Vortrag, Poster	05.12.2019	Katalysatoren für die Hochtemperatur von CO ₂ und H ₂ O zu Synthesegas & NiSn and LSCrM as catalysts for reverse water-gas shift reaction in CO ₂ /H ₂ O high temperature co-electrolysis

2.6.2 Publikation in wissenschaftlichen Zeitschriften

Im Rahmen des P2X-Projekts wurden in Fachzeitschriften die folgenden Veröffentlichungen publiziert:

- N. Bogolowski, B. Sánchez Batalla, B. K. Shin, J.-F. Drillet
Alternative catalysts for the high-temperature H₂O/CO₂ co-electrolysis to syngas
Proceedings 13th European SOFC & SOE Forum, (2018), Luzern (Ch) 3/A0808, 38-47

- N. Bogolowski, B. Sánchez Batalla, B. K. Shin, J.-F. Drillet
Activity of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, Ni_3Sn_2 and Gd-doped CeO_2 towards reverse water-gas shift reaction and carburisation for high-temperature $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ co-electrolysis
RSC Advances, 10 (2020), 10285-10296

2.6.3 Weitere Präsentationen

Unter der Adresse <https://dechema-dfi.de/en/P2X.html> sind Links zu den jeweiligen Publikationen bzw. zum Abschlussbericht zu finden.

3 Literaturverzeichnis

1. Laguna-Bercero, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **2012**, *203*, 4-16.
2. Chen, K.; Jiang, S. P. Review Materials Degradation of Solid Oxide Electrolysis Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163* (11), F3070-F3083.
3. Blum, L.; Fang, Q.; de Haart, L. G. J.; Malzbender, J.; Margaritis, N.; Menzler, N. H.; Peters, R. SOC Development at Forschungszentrum Jülich. *ECS Transactions* **2017**, *78* (1), 1791-1804.
4. Wang, Y.; Liu, T.; Lei, L.; Chen, F. High temperature solid oxide H₂O/CO₂ co-electrolysis for syngas production. *Fuel Processing Technology* **2017**, *161*, 248-258.
5. Diethelm, S.; Van Herle, J.; Montinaro, D.; Bucheli, O. Electrolysis and Co-Electrolysis Performance of SOE Short Stacks. *Fuel Cells* **2013**, *13* (4), 631-637.
6. Stoots, C.; O'Brien, J.; Hartvigsen, J. Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34* (9), 4208-4215.
7. Yoon, S. E.; Ahn, J. Y.; Kim, B. K.; Park, J. S. Improvements in co-electrolysis performance and long-term stability of solid oxide electrolysis cells based on ceramic composite cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40* (39), 13558-13565.
8. Bustamante, F.; Enick, R. M.; Cugini, A. V.; Killmeyer, R. P.; Howard, B. H.; Rothenberger, K. S.; Ciocco, M. V.; Morreale, B. D.; Chattopadhyay, S.; Shi, S. High-temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction. *AIChE J.* **2004**, *50* (5), 1028-1041.
9. Pekridis, G.; Kalimeri, K.; Kaklidis, N.; Vakouftsi, E.; Lliopoulou, E. F.; Athanasiou, C.; Marnellos, G. E. Study of the reverse water gas shift (RWGS) reaction over Pt in a solid oxide fuel cell (SOFC) operating under open and closed-circuit conditions. *Catalysis Today* **2007**, *127* (1), 337-346.
10. Sun, Q.; Liu, C. W.; Pan, W.; Zhu, Q. M.; Deng, J. F. In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General* **1998**, *171* (2), 301-308.
11. Fujita, S. I.; Usui, M.; Takezawa, N. Mechanism of the reverse water gas shift reaction over Cu/ZnO catalyst. *Journal of Catalysis* **1992**, *134* (1), 220-225.
12. Kim, S. S.; Lee, H. H.; Hong, S. C. A study on the effect of support's reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *423-424*, 100-107.
13. Zhao, K.; Bkour, Q.; Hou, X.; Kang, S. W.; Park, J. C.; Norton, M. G.; Yang, J. I.; Ha, S. Reverse water gas shift reaction over CuFe/Al₂O₃ catalyst in solid oxide electrolysis cell. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *336*, 20-27.

14. WANG, L.; LIU, H.; LIU, Y.; CHEN, Y.; YANG, S. Effect of precipitants on Ni-CeO₂ catalysts prepared by a co-precipitation method for the reverse water-gas shift reaction. *Journal of Rare Earths* **2013**, 31 (10), 969-974.
15. Mogensen, M.; Lindegaard, T.; Hansen, U. R.; Mogensen, G. Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1994**.
16. Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **2000**, 129 (1), 63-94.
17. Liu, H.; Zhao, C.; Wang, L. Mesoporous Ni-CeO₂ catalyst with enhanced selectivity and stability for reverse water-gas shift reaction. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2016**, 49 (2), 161-165.
18. Kovacevic, M.; Mojet, B.; van Ommen, J.; Lefferts, L. Effects of morphology of cerium oxide catalysts for reverse water gas shift reaction. *Catalysis Letters* **2016**, 146 (4), 770-777.
19. Iwanschitz, B.; Sfeir, J.; Mai, A.; Schütze, M. Degradation of SOFC Anodes upon Redox Cycling: A Comparison Between Ni/YSZ and Ni/CGO. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157 (2), B269-B278.
20. Chen, T.; Wang, W. G.; Miao, H.; Li, T.; Xu, C. Evaluation of carbon deposition behavior on the nickel/yttrium-stabilized zirconia anode-supported fuel cell fueled with simulated syngas. *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (5), 2461-2468.
21. Kuhn, J.; Kesler, O. Carbon deposition thresholds on nickel-based solid oxide fuel cell anodes I. Fuel utilization. *Journal of Power Sources* **2015**, 277, 443-454.
22. zate-Restrepo, V.; Hill, J. M. Carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to CO/H₂ feeds. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (5), 1344-1351.
23. Stoeckl, B.; Suboti-ç, V.; Preininger, M.; Schroettner, H.; Hochenauer, C. SOFC operation with carbon oxides: Experimental analysis of performance and degradation. *Electrochimica Acta* **2018**, 275, 256-264.
24. Wang, C. C.; Chen, K.; Jiang, T.; Yang, Y.; Song, Y.; Meng, H.; Jiang, S. P.; Lin, B. Sulphur poisoning of solid oxide electrolysis cell anodes. *Electrochimica Acta* **2018**, 269, 188-195.
25. Kushi, T. Effects of sulfur poisoning on degradation phenomena in oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells and solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42 (15), 9396-9405.
26. Riegraf, M.; Zekri, A.; Knipper, M.; Costa, R. +.; Schiller, G. +.; Friedrich, K. A. Sulfur poisoning of Ni/Gadolinium-doped ceria anodes: A long-term study outlining stable solid oxide fuel cell operation. *Journal of Power Sources* **2018**, 380, 26-36.
27. Sasaki, K.; Adachi, S.; Haga, K.; Uchikawa, M.; Yamamoto, J.; Iyoshi, A.; Chou, J. T.; Shiratori, Y.; Itoh, K. Fuel Impurity Tolerance of Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Transactions* **2007**, 7 (1), 1675-1683.
28. Mogensen, M. B.; Hauch, A.; Sun, X.; Chen, M.; Tao, Y.; Ebbesen, S. D.; Hansen, K. V.; Hendriksen, P. V. Relation Between Ni Particle Shape Change and Ni Migration in Ni/YSZ Electrodes: a Hypothesis. *Fuel Cells* **2017**, 17 (4), 434-441.

29. El Gabaly, F.; McCarty, K. F.; Bluhm, H.; McDaniel, A. H. Oxidation stages of Ni electrodes in solid oxide fuel cell environments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (21), 8334-8341.
30. Mogensen, M. B.; Hauch, A.; Sun, X.; Chen, M.; Tao, Y.; Ebbesen, S. D.; Hansen, K. V.; Hendriksen, P. V. Relation Between Ni Particle Shape Change and Ni Migration in Ni/SZ Electrodes: a Hypothesis. *Fuel Cells* **2017**, *17* (4), 434-441.
31. Hoerlein, M. P.; Riegraf, M.; Costa, R. +.; Schiller, G. +.; Friedrich, K. A. A parameter study of solid oxide electrolysis cell degradation: Microstructural changes of the fuel electrode. *Electrochimica Acta* **2018**, *276*, 162-175.
32. Li, W.; Wang, H.; Shi, Y.; Cai, N. Performance and methane production characteristics of H₂O/CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (25), 11104-11109.
33. Bernadet, L.; Laurencin, J.; Roux, G.; Montinaro, D.; Mauvy, F.; Reytier, M. Effects of Pressure on High Temperature Steam and Carbon Dioxide Co-electrolysis. *Electrochimica Acta* **2017**, *253*, 114-127.
34. Skafte, T. L. y.; Blennow, P.; Hjelm, J.; Graves, C. Carbon deposition and sulfur poisoning during CO₂ electrolysis in nickel-based solid oxide cell electrodes. *Journal of Power Sources* **2018**, *373*, 54-60.
35. Navasa, M.; Frandsen, H. L.; Skafte, T. L. y.; Sund+@n, B.; Graves, C. Localized carbon deposition in solid oxide electrolysis cells studied by multiphysics modeling. *Journal of Power Sources* **2018**, *394*, 102-113.
36. Tao, Y.; Ebbesen, S. D.; Zhang, W.; Mogensen, M. B. Carbon Nanotube Growth on Nanozirconia under Strong Cathodic Polarization in Steam and Carbon Dioxide. *ChemCatChem* **2014**, *6* (5), 1220-1224.
37. Tao, Y.; Ebbesen, S. D.; Mogensen, M. B. Carbon Deposition in Solid Oxide Cells during Co-Electrolysis of H₂O and CO₂. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161* (3), F337-F343.
38. Duboviks, V.; Maher, R. C.; Kishimoto, M.; Cohen, L. F.; Brandon, N. P.; Offer, G. J. A Raman spectroscopic study of the carbon deposition mechanism on Ni/CGO electrodes during CO/CO₂ electrolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (26), 13063-13068.
39. Wang, W.; Su, C.; Wu, Y.; Ran, R.; Shao, Z. Progress in Solid Oxide Fuel Cells with Nickel-Based Anodes Operating on Methane and Related Fuels. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (10), 8104-8151.
40. Bogolowski, N.; Iwanschitz, B.; Drillet, J. F. Development of a Coking-Resistant NiSn Anode for the Direct Methane SOFC. *Fuel Cells* **2015**, *15* (5), 711-717.
41. Guharoy, U.; Le Saché, E.; Cai, Q.; Reina, T. R.; Gu, S. Understanding the role of Ni-Sn interaction to design highly effective CO₂ conversion catalysts for dry reforming of methane. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *27*, 1-10.
42. Tao, S.; Irvine, J. T. S. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nature Materials* **2003**, *2*, 320.

43. Jin, C.; Yang, C.; Zhao, F.; Cui, D.; Chen, F. La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ as hydrogen electrode for solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36 (5), 3340-3346.
44. Yue, X.; Irvine, J. T. S. (La,Sr)(Cr,Mn)O₃/GDC cathode for high temperature steam electrolysis and steam-carbon dioxide co-electrolysis. *Solid State Ionics* **2012**, 225, 131-135.
45. Xing, R.; Wang, Y.; Zhu, Y.; Liu, S.; Jin, C. Co-electrolysis of steam and CO₂ in a solid oxide electrolysis cell with La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}-Cu ceramic composite electrode. *Journal of Power Sources* **2015**, 274, 260-264.
46. Zhang, X.; Song, Y.; Guan, F.; Zhou, Y.; Lv, H.; Liu, Q.; Wang, G.; Bao, X. (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_{3-δ}Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} scaffolded composite cathode for high temperature CO₂ electroreduction in solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources* **2018**, 400, 104-113.
47. Zhang, X.; Song, Y.; Guan, F.; Zhou, Y.; Lv, H.; Wang, G.; Bao, X. Enhancing electrocatalytic CO₂ reduction in solid oxide electrolysis cell with Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_{2-δ} nanoparticles-modified LSCM-GDC cathode. *Journal of Catalysis* **2018**, 359, 8-16.
48. Chen, M.; Liu, Y. L.; Bentzen, J. J.; Zhang, W.; Sun, X.; Hauch, A.; Tao, Y.; Bowen, J. R.; Hendriksen, P. V. Microstructural Degradation of Ni/YSZ Electrodes in Solid Oxide Electrolysis Cells under High Current. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, 160 (8), F883-F891.
49. Yoon, S. E.; Song, S. H.; Choi, J.; Ahn, J. Y.; Kim, B. K.; Park, J. S. Coelectrolysis of steam and CO₂ in a solid oxide electrolysis cell with ceramic composite electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (11), 5497-5504.
50. Liu, Q.; Yang, C.; Dong, X.; Chen, F. Perovskite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35 (19), 10039-10044.
51. Zhou, Y.; Zhou, Z.; Song, Y.; Zhang, X.; Guan, F.; Lv, H.; Liu, Q.; Miao, S.; Wang, G.; Bao, X. Enhancing CO₂ electrolysis performance with vanadium-doped perovskite cathode in solid oxide electrolysis cell. *Nano Energy* **2018**, 50, 43-51.
52. Chen, M.; Liu, Y. L.; Bentzen, J. J.; Zhang, W.; Sun, X.; Hauch, A.; Tao, Y.; Bowen, J. R.; Hendriksen, P. V. Microstructural Degradation of Ni/YSZ Electrodes in Solid Oxide Electrolysis Cells under High Current. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, 160 (8), F883-F891.
53. Xie, K.; Zhang, Y.; Meng, G.; Irvine, J. T. S. Direct synthesis of methane from CO₂/H₂O in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (6), 2218-2222.
54. Chen, M.; Liu, Y. L.; Bentzen, J. J.; Zhang, W.; Sun, X.; Hauch, A.; Tao, Y.; Bowen, J. R.; Hendriksen, P. V. Microstructural Degradation of Ni/YSZ Electrodes in Solid Oxide Electrolysis Cells under High Current. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, 160 (8), F883-F891.
55. Wang, Y.; Liu, T.; Fang, S.; Chen, F. Syngas production on a symmetrical solid oxide H₂O/CO₂ co-electrolysis cell with Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ}/Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} electrodes. *Journal of Power Sources* **2016**, 305, 240-248.

56. Liu, Q.; Yang, C.; Dong, X.; Chen, F. Perovskite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (19), 10039-10044.
57. Tian, Y.; Zheng, H.; Zhang, L.; Chi, B.; Pu, J.; Li, J. Direct Electrolysis of CO₂ in Symmetrical Solid Oxide Electrolysis Cell Based on La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165* (2), F17-F23.
58. Cao, Z.; Wei, B.; Miao, J.; Wang, Z.; Lü, Z.; Li, W.; Zhang, Y.; Huang, X.; Zhu, X.; Feng, Q.; Sui, Y. Efficient electrolysis of CO₂ in symmetrical solid oxide electrolysis cell with highly active La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Ti_{0.3}O₃ electrode material. *Electrochemistry Communications* **2016**, *69*, 80-83.
59. Liu, Q.; Yang, C.; Dong, X.; Chen, F. Perovskite Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (19), 10039-10044.
60. Pu, T.; Tan, W.; Shi, H.; Na, Y.; Lu, J.; Zhu, B. Steam/CO₂ electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte. *Electrochimica Acta* **2016**, *190*, 193-198.
61. Gao, Y.; Chen, D.; Saccoccio, M.; Lu, Z.; Ciucci, F. From material design to mechanism study: Nanoscale Ni exsolution on a highly active A-site deficient anode material for solid oxide fuel cells. *Nano Energy* **2016**, *27*, 499-508.
62. Jardiel, T.; Caldes, M. T.; Moser, F.; Hamon, J.; Gauthier, G.; Joubert, O. New SOFC electrode materials: The Ni-substituted LSCM-based compounds (La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5-x}Ni_x)O_{3-δ} and (La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5-x}Ni_xMn_{0.5})O_{3-δ}. *Solid State Ionics* **2010**, *181* (19), 894-901.
63. Li, Y.; Xie, K.; Chen, S.; Li, H.; Zhang, Y.; Wu, Y. Efficient Carbon Dioxide Electrolysis Based on Perovskite Cathode Enhanced with Nickel Nanocatalyst. *Electrochimica Acta* **2015**, *153*, 325-333.
64. Nenning, A.; Fleig, J. +. Electrochemical XPS investigation of metal exsolution on SOFC electrodes: Controlling the electrode oxygen partial pressure in ultra-high-vacuum. *Surface Science* **2019**, *680*, 43-51.
65. Shen, X.; Chen, T.; Bishop, S. R.; Perry, N. H.; Tuller, H. L.; Sasaki, K. Redox cycling induced Ni exsolution in Gd_{0.1}Ce_{0.8}Ni_{0.1}O₂ - (Sr_{0.9}La_{0.1})_{0.9}Ti_{0.9}Ni_{0.1}O₃ composite solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources* **2017**, *370*, 122-130.
66. Wang, Y.; Lei, X.; Zhang, Y.; Chen, F.; Liu, T. In-situ growth of metallic nanoparticles on perovskite parent as a hydrogen electrode for solid oxide cells. *Journal of Power Sources* **2018**, *405*, 114-123.
67. Wang, Z.; Yin, Y. M.; Yu, Y.; Song, Y.; Ma, Z. F.; Yin, J. Roles of FeNi nanoparticles and SrLaFeO₄ substrate in the performance and reliability of a composite anode prepared through in-situ exsolution for intermediate temperature solid oxide fuel cells (I). *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, *43* (22), 10440-10447.
68. Xu, S.; Dong, D.; Wang, Y.; Doherty, W.; Xie, K.; Wu, Y. Perovskite chromates cathode with resolved and anchored nickel nano-particles for direct high-temperature steam electrolysis. *Journal of Power Sources* **2014**, *246*, 346-355.

69. Zhu, T.; Troiani, H. E.; Mogni, L. V.; Han, M.; Barnett, S. A. Ni-Substituted Sr(Ti,Fe)O₃ SOFC Anodes: Achieving High Performance via Metal Alloy Nanoparticle Exsolution. *Joule* **2018**, 2 (3), 478-496.
70. Cassidy, M.; Neagu, D.; Savaniu, C.; Boldrin, P. Chapter 10 - New Materials for Improved Durability and Robustness in Solid Oxide Fuel Cell. In *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*, Brandon, N. P., Ruiz-Trejo, E., Boldrin, P., Eds.; Academic Press: 2017; pp 193-216.
71. Schefold, J.; Brisse, A.; Tietz, F. Nine Thousand Hours of Operation of a Solid Oxide Cell in Steam Electrolysis Mode. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, 159 (2), A137-A144.
72. Elangovan, S.; Hartvigsen, J.; Larsen, D.; Bay, I.; Zhao, F. Materials for Solid Oxide Electrolysis Cells. *ECS Transactions* **2011**, 35 (1), 2875-2882.
73. Kim, S. J.; Choi, G. M. Stability of LSCF electrode with GDC interlayer in YSZ-based solid oxide electrolysis cell. *Solid State Ionics* **2014**, 262, 303-306.
74. Laguna-Bercero, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources* **2012**, 203, 4-16.
75. Moteguy, P.; Brisse, A. A review and comprehensive analysis of degradation mechanisms of solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38 (36), 15887-15902.
76. Hjalmarsson, P.; Sun, X.; Liu, Y. L.; Chen, M. Durability of high performance Ni Γ Çôyttria stabilized zirconia supported solid oxide electrolysis cells at high current density. *Journal of Power Sources* **2014**, 262, 316-322.
77. Knibbe, R.; Traulsen, M. L.; Hauch, A.; Ebbesen, S. D.; Mogensen, M. Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, 157 (8), B1209-B1217.
78. Virkar, A. V. Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35 (18), 9527-9543.
79. Jacobsen, T.; Mogensen, M. The Course of Oxygen Partial Pressure and Electric Potentials across an Oxide Electrolyte Cell. *ECS Transactions* **2008**, 13 (26), 259-273.
80. Fang, L.; Liu, H.; Zhao, D.; Yang, H.; Tang, D.; Zhang, T. Reducing the reaction between boron-containing sealing glass-ceramics and lanthanum-containing cathode: Effect of Bi₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society* **2014**, 34 (16), 4463-4468.
81. Zhao, D.; Fang, L.; Tang, D.; Zhang, T. Controlling the reaction between boron-containing sealing glass and a lanthanum-containing cathode by adding Nb₂O₅. *Journal of Power Sources* **2016**, 325, 549-554.
82. Xiong, Y.; Yamaji, K.; Horita, T.; Yokokawa, H.; Akikusa, J.; Eto, H.; Inagaki, T. Sulfur Poisoning of SOFC Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156 (5), B588-B592.
83. Chen, K.; Bo, W.; Hyodo, J.; Ishihara, T.; Jiang, S. P. Chromium Deposition and Poisoning of LSCF and LSM Oxygen Electrodes of Solid Oxide Electrolysis Cells. *ECS Transactions* **2015**, 68 (1), 793-799.

84. Hilpert, K.; Das, D.; Miller, M.; Peck, D. H.; Weiß, R. Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (11), 3642-3647.
85. Jiang, S. P.; Chen, X. Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells – A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39* (1), 505-531.
86. Shimura, K.; Chen, K.; Jiang, S. P.; Nishino, H.; Brito, M. E.; Uchida, H. Effect of Chromium Poisoning on Performances of Lscf-SDC Composite Oxygen Electrodes Under Reversible Operation of Solid Oxide Cells. *Meeting Abstracts* **2016**, *MA2016-02* (39), 2932.
87. Wang, R.; Würth, M.; Pal, U. B.; Gopalan, S.; Basu, S. N. Roles of humidity and cathodic current in chromium poisoning of Sr-doped LaMnO₃-based cathodes in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* **2017**, *360*, 87-97.
88. Schuler, J. A.; Wullemin, Z.; Hessler-Wyser, A. +.; Comminges, C. m.; Steiner, N. Y.; Van herle, J. Cr-poisoning in (La,Sr)(Co,Fe)O₃ cathodes after 10,000h SOFC stack testing. *Journal of Power Sources* **2012**, *211*, 177-183.
89. Schuler, J. A.; Yokokawa, H.; Calderone, C. F.; Jeangros, Q.; Wullemin, Z.; Hessler-Wyser, A.; Van herle, J. Combined Cr and S poisoning in solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* **2012**, *201*, 112-120.
90. Schefold, J.; Brisse, A.; Tietz, F. Nine Thousand Hours of Operation of a Solid Oxide Cell in Steam Electrolysis Mode. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *159* (2), A137-A144.
91. Aphale, A. N.; Ravi Narayan, L.; Hu, B.; Pandey, A.; Singh, P. Surface Pretreatment of Alumina Forming Alloy and Its Implication on Cr Evaporation. *ECS Transactions* **2018**, *85* (2), 57-63.
92. Talic, B.; Molin, S.; Wiik, K.; Hendriksen, P. V.; Lein, H. L. Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources* **2017**, *372*, 145-156.
93. Talic, B.; Falk-Windisch, H.; Venkatachalam, V.; Hendriksen, P. V.; Wiik, K.; Lein, H. L. Effect of coating density on oxidation resistance and Cr vaporization from solid oxide fuel cell interconnects. *Journal of Power Sources* **2017**, *354*, 57-67.
94. Uddin, M. A.; Aphale, A.; Hu, B.; Heo, S. J.; Pasaogullari, U.; Singh, P. Electrochemical Validation of In-Cell Chromium Getters to Mitigate Chromium Poisoning in SOFC Stack. *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164* (13), F1342-F1347.
95. Uddin, M. A.; Banas, C. J.; Liang, C.; Pasaogullari, U.; Recknagle, K. P.; Koepfel, B. J.; Stevenson, J. W.; Singh, P. Design and Optimization of Chromium Getter for SOFC Systems through Computational Modeling. *ECS Transactions* **2017**, *78* (1), 1063-1072.
96. Bale, C. W.; Chartrand, P.; Degterov, S. A.; Eriksson, G.; Hack, K.; Ben Mahfoud, R.; Melancon, J.; Pelton, A. D.; Petersen, S. FactSage thermochemical software and databases. *Calphad* **2002**, *26* (2), 189-228.
97. Sartipizadeh, H.; Vincent, T. L.; Kee, R. J. Economic control of methane reforming. 2015; pp 5641-5646.

98. Jaworski, Z. Z. B.; Pianko-Oprych, P. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous C-H-O mixtures: updating for nanotubes. *Reviews in Chemical Engineering* **2017**, 33 (3), 217-235.
99. Li, Y.; Chen, X.; Yang, Y.; Jiang, Y.; Xia, C. Mixed-Conductor $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as Robust Fuel Electrode for Pure CO_2 Reduction in Solid Oxide Electrolysis Cell. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, 5 (12), 11403-11412.
100. Yue, X.; Irvine, J. T. S. Modification of LSCM-GDC cathodes to enhance performance for high temperature CO_2 electrolysis using solid oxide electrolysis cells (SOECs). *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 (15), 7081-7090.
101. Zhu, C.; Hou, L.; Li, S.; Gan, L.; Xie, K. Efficient carbon dioxide electrolysis with metal nanoparticles loaded $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$ cathodes. *Journal of Power Sources* **2017**, 363, 177-184.
102. Hu, B.; Aphale, A. N.; Liang, C.; Heo, S. J.; Uddin, M. A.; Singh, P. Carbon Tolerant Double Site Doped Perovskite Cathodes for High-Temperature Electrolysis Cells. *ECS Transactions* **2017**, 78 (1), 3257-3265.
103. Papazisi, K. M.; Tsiplakides, D.; Balomenou, S. High Temperature Co-Electrolysis of CO_2 and Water on Doped Lanthanum Chromites. *ECS Transactions* **2017**, 78 (1), 3197-3204.
104. Dragsbæk Duhn, J.; Degn Jensen, A.; Wedel, S.; Wix, C. Modeling of Gas Diffusion in Ni/YSZ Electrodes in CO_2 and Co-electrolysis. *Fuel Cells* **2017**, 17 (4), 442-456.
105. Rao, M.; Sun, X.; Hagen, A. Long Term Testing of Solid Oxide Electrolysis Cells under Co-Electrolysis Conditions. *ECS Transactions* **2017**, 80 (9), 57-69.
106. Zhang, X.; Song, Y.; Wang, G.; Bao, X. Co-electrolysis of CO_2 and H_2O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, 26 (5), 839-853.
107. Zheng, Y.; Wang, J.; Yu, B.; Zhang, W.; Chen, J.; Qiao, J.; Zhang, J. A review of high temperature co-electrolysis of H_2O and CO_2 to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology. *Chemical Society Reviews* **2017**, 46 (5), 1427-1463.
108. Likhittaphon, S.; Pukkrueapun, T.; Seeharaj, P.; Wetwathana Hartley, U.; Laosiripojana, N.; Kim-Lohsoontorn, P. Effect of sintering additives on barium cerate based solid oxide electrolysis cell for syngas production from carbon dioxide and steam. *Fuel Processing Technology* **2018**, 173, 119-125.
109. Zhou, Y.; Zhou, Z.; Song, Y.; Zhang, X.; Guan, F.; Lv, H.; Liu, Q.; Miao, S.; Wang, G.; Bao, X. Enhancing CO_2 electrolysis performance with vanadium-doped perovskite cathode in solid oxide electrolysis cell. *Nano Energy* **2018**, 50, 43-51.
110. Guharoy, U.; Le Saché, E.; Cai, Q.; Reina, T. R.; Gu, S. Understanding the role of Ni-Sn interaction to design highly effective CO_2 conversion catalysts for dry reforming of methane. *Journal of CO_2 Utilization* **2018**, 27, 1-10.