



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2024

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21816 BG

Herstellung, Skalierung und Charakterisierung von Perowskit-Nanopartikeln für die Konstruktion neuartiger Elektroden zum Zweck der elektrolytischen Erzeugung chemischer Energieträger (H₂O-Pro)

Laufzeit:

01.04.2021 – 31.03.2024

Beteiligte Forschungsstelle(n):

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)
Forschungsabteilung Bereich Partikelprozesstechnik & Charakterisierung

UP Transfer GmbH an der Universität
Potsdam

Schlussbericht vom 28.11.2024

zu IGF-Vorhaben Nr. 21816 BG / 01IF21816N

Thema

Herstellung, Skalierung und Charakterisierung von Perowskit-Nanopartikeln für die Konstruktion neuartiger Elektroden zum Zweck der elektrolytischen Erzeugung chemischer Energieträger (H₂O-Pro)

Berichtszeitraum

01.04.2021 - 31.03.2024

Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V

Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik (IUTA e. V.), Duisburg

FE 2: UP Transfer GmbH an der Universität Potsdam



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projektes	2
2. Kurzdarstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse anhand der Arbeitspakete ...	3
3. Ausführliche Beschreibung der durchgeführten Arbeiten.....	4
3.1. Reaktoraufbau und Partikelsynthese.....	4
3.1.1. Präkursorherstellung.....	7
3.1.2. Materialsynthese.....	11
3.2. Dispersionsherstellung	15
3.3. Strukturanalyse und Katalytische Charakterisierung.....	17
3.3.1. Identifikation von aussichtsreichen Materialien (defect enegeneering)	19
3.3.2. Analyse von LSM und LSCF Materialien aus der Sprayflammsynthese und Evaluation der industriellen Alternativmaterialien aus dem Forschungsprojekt	23
3.3.3. Strukturanalyse an Materialien aus der Gasphase	24
3.4. Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der Materialien aus der Sprühflammsynthese.....	35
3.5. Experimente bei Industriepartnern für SOFC Anwendungen	38
4. Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse zu den im Antrag dargestellten Zielen	40
5. Verwendung der Zuwendung	45
6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	46
7. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für KMU mit besonderem Augenmerk auf den innovativen Beitrag und die industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	47
8. Einschätzung der Finanzierbarkeit einer anschließenden industriellen Umsetzung	48
9. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Publikationsverzeichnis.....	49
10. Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts	51

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung des Projektes

Perowskit Materialien (insbesondere LSCF und LSM) sind heute wichtige funktionale Materialien und finden Anwendung in einer Reihe von Prozessen im Kontext der Speicherung erneuerbarer Energie. Sie werden unter anderem als Katalysator-/Elektroden-Material in Festoxid-Brennstoffzellen und Elektrolyseuren eingesetzt (Solid Oxid Fuel Cells, SOFC und Solid Oxide Electrolyser Cell, SOEC).

Die Funktionalität der Materialien ergibt sich aus der Fähigkeit die Sauerstoff Redox-Reaktion zu katalysieren, O²-Ionen zu transportieren und elektrisch leitfähig zu sein. Diese Eigenschaften können durch Änderungen in Teilchengröße, Morphologie und Zusammensetzung moduliert werden. In diesem Projekt wurden einerseits für neuartige Materialien die Ansätze des „defect engineering“ durch Dotierung mit niedervalenten Lanthanoid Ionen (Ln³⁺) verfolgt⁶, andererseits für etablierte Materialien (LSM, LSCF) eine Kontrolle der Morphologie und Partikelgröße. Die gezielte Synthese von funktionellen Materialien setzt eine ausgezeichnete Kontrolle struktureller Eigenschaften und ein gutes Verständnis der zugrundeliegenden Faktoren in der Synthese voraus⁷. Dies gilt insbesondere in der technischen Synthese funktioneller Materialien für die industrielle Anwendung, wo Reproduzierbarkeit eine entscheidende Rolle für die Produktion spielt. Für unterschiedliche Anforderungen und Anwendungen im Zusammenhang mit der Optimierung von SOFC/SOEC ist die Entwicklung von Materialien und Synthesekonzepten von großem Interesse um das Marktpotenzial der Technologie weiter zu verbessern.

Es wurden Rezepte und Reaktorsteuerungen zur Herstellung von LSCF, LSM und abgeleiteten Perowskit Materialien iterativ erarbeitet, und in Hinsicht auf ihre strukturellen und katalytischen Eigenschaften im Hinblick auf SOFC und Elektrolyse evaluiert. Durch die Optimierung des Syntheseprozesses wurden geeignete verfahrenstechnische Parameter zur Herstellung reaktiver katalytischer Strukturen erarbeitet. Die resultierenden strukturellen und katalytischen Eigenschaften wurden detailliert untersucht und optimiert. Das Vorhaben hat **das Verständnis der Bildung hochspezifischer Perowskit Nanomaterialien in Sprühflammen im Technikumsmaßstab verbessert** und **neue Formulierungen für SOFC/SOEC Anwendungen evaluiert**, während die Iterationen in Koordination mit den KMU Partnern durchgeführt wurden um **spezifische Formulierungen** für die Projektpartner bereitzustellen.

2. Kurzdarstellung der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse anhand der Arbeitspakete

Die beantragten Arbeiten und Iterationen wurden weitgehend wie beantragt durchgeführt (Graphische Übersicht in Abbildung 1). In der folgenden tabellarischen Kurzdarstellung sind die Arbeiten aller Iterationen zusammengefasst.

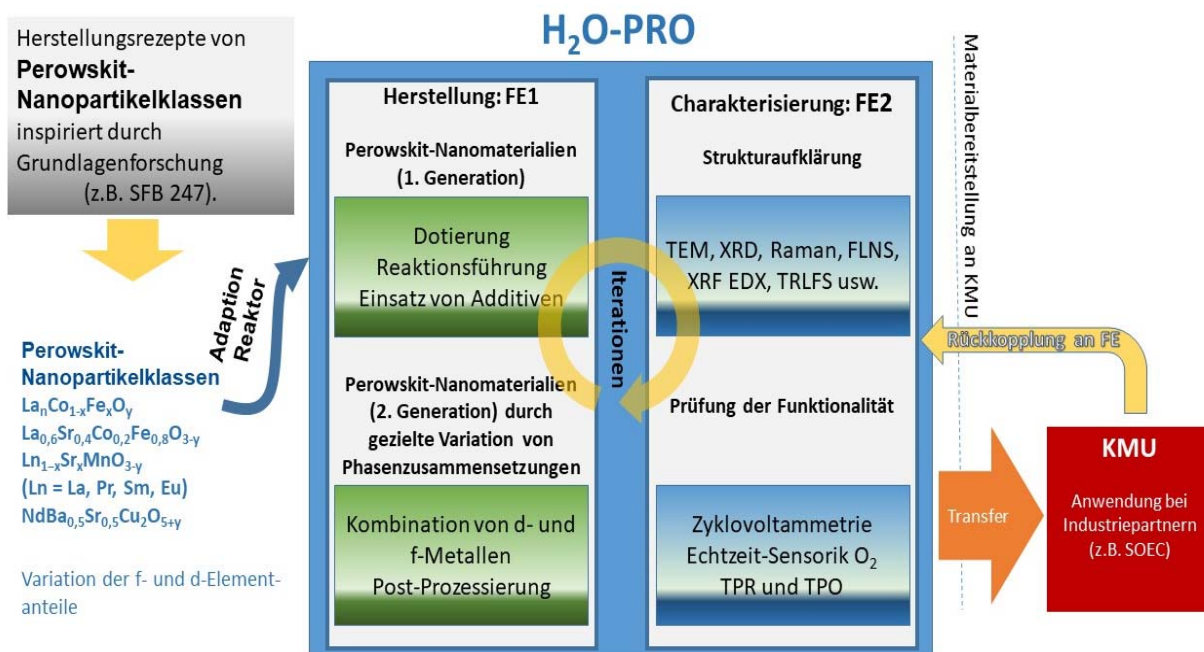


Abbildung 1: Schematischer Ablauf des Forschungsvorhabens laut Projektantrag.

Tabelle 1: Tabellarische Darstellung der Arbeitspakete.

Arbeitspaket 1: Partikelsynthese und –Prozessierung (1.Generation)
Arbeitspaket 2: Strukturanalyse
Arbeitspaket 3: Dispersionsherstellung
Arbeitspaket 4: Elektrokatalytischer Eigenschaften
Arbeitspaket 5: Sintern, Katalyse und optische Sensorik

3. Ausführliche Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

3.1. Reaktoraufbau und Partikelsynthese

An FE 1 wurde das Verbrennungssystem eines Flammenreaktors im Labormaßstab im Technikum des IUTA genutzt. Der Laborreaktor besitzt die Form eines Zylinders und schließt mit einem konischen Deckel. Im unteren Bereich des Reaktors ist ein Matrixbrenner eingebaut, der neben den Ausgangsmaterialien auch die Verbrennungsgase in das Reaktor System einleitet. Der Reaktor wurde so konzipiert, dass die Verbrennung unter Vermeidung der Ablagerung von Partikeln durch Thermophorese und Diffusion an den Wänden erfolgt und die Strömungsführung ebenfalls so angepasst, dass möglichst wenig Kontakt zwischen Partikel beladener Strömung und Reaktorwänden besteht.

Abbildung 2 zeigt den Brenner schematisch und im Betrieb. Bei der Sprayflammsynthese wird der Präkursor flüssig zugeführt, zu feinen Tröpfchen zerstäubt und in einer Flamme verbrannt. Bei diesem Brenner erfolgt die Zerstäubung des Präkursors mittels einer Zweistoffdüse, welche aus einer Kapillare (weiß) für den flüssigen Präkursor und einem umgebenen Ringspalt (blau) für das Dispersiongas besteht. Die Zweistoffdüse sitzt zentral in einer Sintermatrix (gelb), welche konzentrisch das vorgemischte Brenngas der Pilotflamme zur Entzündung des Sprays und das umhüllenden Schleiergas zuführt. Die Pilotflamme wird zu Beginn der Synthese mittels einer Zündelektrode gezündet, welche im Anschluss aus der Flamme geschwenkt wird, so dass die Flamme und Gasströmung während der Synthese nicht beeinflusst werden. Durch den verhältnismäßig großen Schleiergasvolumenstrom und den großen Durchmesser des Reaktors wird eine Ablagerung der Partikel und eine Erwärmung der Reaktorwände zuverlässig vermieden. Zu Beginn des Projektes konnte eine neue Zündeinrichtung eingebaut und erfolgreich in Betrieb genommen werden. Diese ermöglicht durch einen stärkeren Zündfunken die Zündung des Reaktors bei Betriebsbedingungen, das aufwendigere Anfahren mit zunächst kleinen Volumenströmen entfällt damit. Ein UV-sensitiver Flammwächter überwacht die Flamme im Reaktor und schaltet bei Erlöschen der Flamme alle Brenngase unverzüglich ab. Sobald die Pilotflamme brennt, kann durch Dosierung der (Präkursor-)Flüssigkeit und des Dispersionsgases die Sprayflamme gezündet werden. In der Regel wird der Prozess mit einem reinen organischen Lösemittel gestartet und auch beendet. Dies ermöglicht zu Beginn die Justage der Flamme und Erwärmung des Reaktorsystems auf Betriebstemperatur und ermöglicht am Ende der Synthese ein spülen des Leitungssystems zur Düse, so dass innerhalb der Leitungen kein Präkursor mehr

vorhanden ist. Oberhalb der Flamme kommt es im konischen Teil des Reaktors zu einer Mischung des heißen partikelbeladenen Gases mit dem kühleren Schleiergas und damit zur Abkühlung und Beendigung des Partikelwachstums. Ein im direkten Anschluss zusätzlich eingedüster Stickstoffvolumenstrom verstärkt diesen Effekt und kühlt die Abgastemperatur auf die dauerhaft zulässige Temperatur von ca. 200 °C. Höhere Abgastemperaturen sind auf Grund der verbauten Elastomerdichtungen im Rohrleitungssystem nicht über einen längeren Zeitraum möglich. Der abgekühlte partikelbeladene Gasstrom wird reaktornah durch einen Sintermetallfilter geleitet und die Partikel dort abgeschieden. Die maximale Partikelmasse ist durch die Druckdifferenz über den Produktfilter begrenzt und liegt je nach Material bei 15-20g. Der partikelfreie Gasstrom wird durch eine Vakuumpumpe abgepumpt und damit auch der Reaktordruck während der Synthese konstant gehalten. Dies ermöglicht zudem auch Synthesen bei Unterdruck bis zu 500 mbar abs, im Rahmen dieses Projektes wurden die Synthesen bei einem Druck von 1000 mbar abs. (atmosphärischen Bedingungen) durchgeführt. Die Volumenströme der für den Prozess benötigten Gase werden, wie bei Laboranlagen üblich, durch thermische Massendurchflussregler (MFC) geregelt, die Dosierung des flüssigen Präkursors kann bei diesem Reaktorsystem durch eine Spritzenpumpe oder aber durch Coriolis-MFC erfolgen. Auf Grund der höheren Prozessstabilität wurde entschieden, den Präkursor mittels Coriolis-MFC zu dosieren. Dies bietet zusätzlich den Vorteil, dass der reale Massenstrom des Präkursors bekannt ist, bedeutet jedoch höhere Anforderungen an den Präkursor, da Feststoffe (z.B. ungelöster Präkursor) zu Verstopfungen des MFCs führen können. Ein vorgeschalteter RohrleitungsfILTER mit einer Porengröße von 10µm schützt daher die Kapillare des MFC. Der flüssige Präkursor und das Spülmedium werden in zwei separaten Edelstahlbehältern reaktornah vorgehalten und mittels eines Druckpolsters (Stickstoff) dem Coriolis-MFC zugeführt. Der Präkursor wird am Tag der Synthese im Abzug eines Labores angemischt und dort in die verschlossenen Edelstahlbehälter gefüllt. Dadurch ist gewährleistet, dass im Synthesetechnikum der Präkursor in einem geschlossenen System gehandhabt werden kann und eine Freisetzung im Technikum zuverlässig vermieden wird. Im Anschluss an die Synthese wird die Rohrleitung mit dem Filterelement ausgebaut, die Demontage des Filters und anschließende Abreinigung der produzierten Partikel erfolgt in einem Abzug.

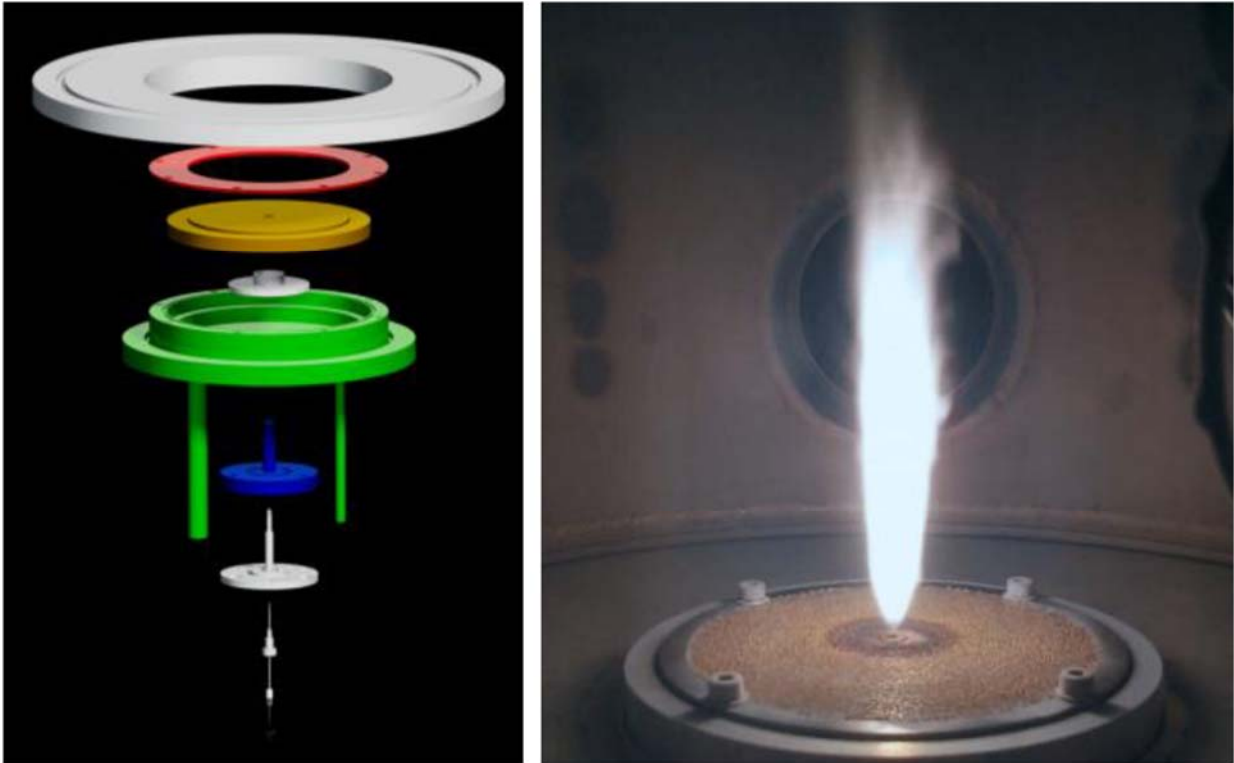


Abbildung 2: Konstruktion und Betrieb des modularen, für optische Diagnostik und Simulation optimierten Sprayflammen-Synthesebrenners.

Für den Betrieb des Reaktors für die Perowskitsynthese war die Integration in die Sicherheitsketten des IUTA Technikums notwendig. Diese wurde erfolgreich durchgeführt und eine anschließende Sicherheitsbetrachtung durchgeführt. Die intensive Betrachtung ergab, dass Cobalt-haltige Metallsalze nicht im Technikum eingesetzt werden können, da im Rahmen des Vorhabens die Sicherheitsausstattung nicht so aufgerüstet werden kann, dass bei einer Exposition von Cobalt haltigen (bis zu 20% Massenanteil) Nanopartikeln im 10g Bereich gesetzlich vorgeschriebene Grenzwerte (MAK) eingehalten werden. Weiterhin ist das Risiko zu hoch, dass Cobalt unkontrolliert im offen durchströmten Technikum angelagert wird, nicht entfernt werden kann und somit das Technikum des IUTA dauerhaft nicht mehr nutzbar ist ohne eine Gefährdung für die Mitarbeiter darzustellen. Eine detaillierte Sicherheitsbetrachtung der angedachten Ausgangsmaterialien wurde durchgeführt und mittels der Software GisChem ¹ dokumentiert.

¹ <https://www.gischem.de/>

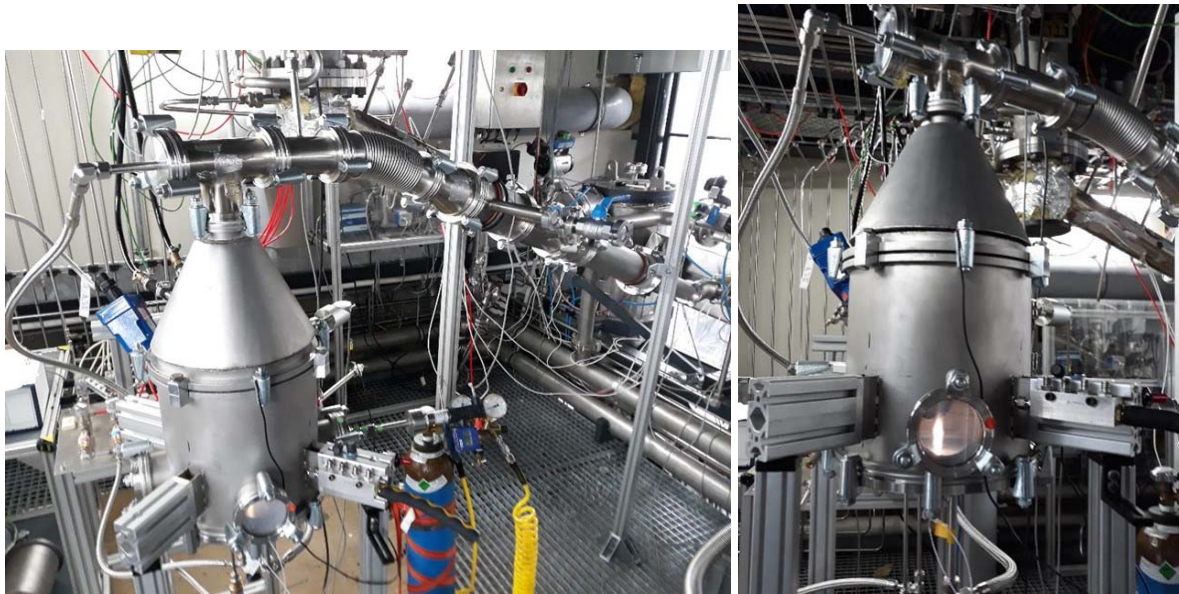


Abbildung 3: Verbrennungsreaktor im IUTA Technikum zur Herstellung von Nanopartikeln. links: Gesamtansicht des Reaktorsystems inklusive Abgasstrang und rechts: Detailansicht des Reaktors mit brennender Flamme.

3.1.1. Präkursorherstellung

Da ein sicherer Umgang mit Cobalt-haltigen Nanomaterialien bzw. Materialien, welche als CMR-Stoff eingestuft sind, mit dem derzeitigen Reaktorkonzept nicht möglich ist, wurde mit dem Projektpartner und den PA-Mitgliedern abgestimmt den Fokus auf die Herstellung von LSM-Materialien zu legen. Das Unternehmen Kerafol verwendet für ihre Produkte unter anderem LSM-Pulver und bat an die im Rahmen des Projektes hergestellten Materialien in der Produktion zu testen. Als kommerziell verfügbares Produkt (Quelle Sigma) gibt es die Materialien LSM-20 ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$) und LSM-35 ($\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$), in Veröffentlichungen finden sich aber auch andere mögliche Zusammensetzungen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den kommerziell eingesetzten Materialien und den Analysen der FE2 wurde die Synthese von nanoskaligen LSM-20 in unterstöchiometrischer Ausführung ($\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$) beschlossen.

Zur Herstellung der gewünschten Perowskit-Nanopartikel mittels Spray-Flammen-Synthese musste zunächst ein geeigneter flüssiger Präkursor entwickelt werden. Auf Grund von vorhanden Erfahrungen und der allgemeinen guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurden Nitrate als Präkursor favorisiert. Zudem sind Nitrate relativ preiswert, was sie als Ausgangsstoff für den industriellen Einsatz interessant macht. Zur Herstellung von Nanopartikeln auf Basis von Nitraten liegen umfangreiche Erfahrungen vor und es konnten in der Arbeitsgruppe bereits unter anderem erfolgreich Partikel aus Eisen-, Cer, Zirkon und Europiumnitraten mittels Spray-Flammensynthese hergestellt werden. Für die drei benötigten Elemente (Lanthan, Mangan und

Strontium) waren Nitratverbindungen kommerzielle verfügbar, daher wurden folgende Nitratsalze als Präkursor beschafft:

Tabelle 2 : Eingesetzte Präkursoren für die Gasphasensynthese von LSM.

Bezeichnung:	CAS-Nr.:	Bezugsquelle:
Mangan(II)-nitrat Tetrahydrat	20694-39-7	Sigma-Aldrich
Lanthan(III)-nitrat Hexahydrat	10277-43-7	Sigma-Aldrich
Strontiumnitrat	10042-76-9	Sigma-Aldrich

Zur Präkursorentwicklung wurden umfangreiche Lösungsversuche unternommen um ein geeignetes (organisches) Lösungsmittel und die maximal möglichen Präkursorkonzentration und damit auch die maximal möglichen Produktionsraten zu ermitteln.

Es wurden zunächst Versuche mit Ethanol (EtOH) als Basis durchgeführt. Ethanol ermöglicht in der Regel die Mischung mit bzw. Zugabe von 2-Ethylhexansäure (2EHA), wodurch sich eine homogenere Partikelgrößenverteilung durch Vermeidung/Verringerung der großen Partikel erzielen lässt (Literatur und eigene positive Erfahrung mit Eisennitrat und Cernitrat). Zudem führt die Beimischung von 2EHA durch den im Vergleich zu Ethanol höheren Brennwert zu einer Anhebung der Verbrennungstemperatur. Versucht wurde zunächst die Lösung der Nitratsalze in reinem Ethanol, jedoch ließ sich das Strontiumnitrat nicht lösen. Auch die Zugabe von Wasser zur Mischung und anschließendes Erhitzen führte zu keinem Erfolg.

Im nächsten Schritt wurden daher alle Nitratsalze nacheinander in Wasser gelöst. Dies geschah durch kurzes Schwenken nach Zugabe der Nitratsalze. Der Einsatz eines Rührers war nicht notwendig, da das Lösungsverhalten sehr gut war. Die Lösung war klar mit einer leichten Rosafärbung. Nach anschließender Zugabe von EtOH war die Lösung immer noch klar und die Färbung war verschwunden, so dass 2-EHA hinzudosiert wurde. Die Lösung wurde daraufhin milchig und es konnte der Ausfall von Feststoffen beobachtet werden. Die Zugabe von 2-EHA zu einem ethanolbasierten Präkursor wurde daher als gescheitert betrachtet. Die Lösungsversuche der Nitratsalze in Wasser und Ethanol wurden fortgesetzt und es wurde im nächsten Schritt der Fokus auf die Langzeitstabilität der Präkursoransätze gelegt. Dazu wurden wiederum die Salze zunächst in Wasser gelöst, jedoch auf die abschließende Beimischung von 2-EHA verzichtet. Die Lösung ist nach dem Anmischen zunächst klar und farblos, im Verlauf der ersten 6 Stunden bildeten sich aber bereits erste Kristalle und bei der abschließenden Begutachtung nach 24 Stunden

waren schon zahlreiche Kristalle erkennbar. Dieser Präkursor musste daher als nicht ausreichend stabil betrachtet werden. Weitere Lösungsversuche wurden durchgeführt, dafür wurde zunächst die Präkursorkonzentration durch die Zugabe von mehr EtOH verringert. Jedoch musste auch diesmal ein Ausfallen von Kristallen innerhalb von 24 Stunden beobachtet werden. Erst die schrittweise weitere Verringerung auf letztendlich eine Konzentration von 0,2 Molar durch Halbierung der eingewogenen Nitrate und einer Verdoppelung der Wassermenge führte zu einer Lösung, die zumindest über eine Zeitdauer von 24 Stunden stabil blieb.

Parallel wurden ebenfalls Versuche mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt: Alle Nitrate wurden nacheinander in VE-Wasser gelöst. Dies geschah wiederum durch kurzes Schwenken nach Zugabe der Nitrate, das Lösungsverhalten war auch hier sehr gut. Anschließend wurde das Methanol hinzugegeben. Die Lösung war immer noch klar und auch nach 24 Stunden waren keine Kristallbildung sichtbar. Nach einer Standzeit von 2 weiteren Tagen, hat sich am Boden ein brauner Niederschlag gebildet, welcher sich aber aufschütteln ließ. Auf Grund der vermuteten längeren Stabilität des methanolbasierten Ansatzes wurde diese Zusammensetzung für die ersten Synthesversuche ausgewählt, jedoch weiter parallel an der Präkursorentwicklung gearbeitet und die Eignung anderer Lösungsmittel getestet. In der Literatur gab es vielversprechende Hinweise auf den Einsatz von Dimethylformamid als Lösungsmittel für die im Projekt eingesetzten Nitrate. Damit ließen sich in der Veröffentlichung Präkursorkonzentrationen von bis zu 1 Mol/l bei einem geringeren Wasseranteil realisieren. Da bisher in der Arbeitsgruppe keine Erfahrungen mit DMF vorliegen, wurde zunächst die Gefährdungsbeurteilung durchgeführt und die entsprechende persönliche Schutzausrüstung angeschafft. Auf Grund einer zu erwartenden Reaktion der Nitrate mit dem DMF wurden die Lösungsversuche zusätzlich zum Abzug in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt. Abbildung 4 zeigt den entsprechenden Aufbau. Es wurden zunächst wieder die Nitrate in wenig Wasser gelöst und anschließend das DMF tropfenweise hinzudosiert. Bei der Dosierung konnte eine deutliche Wärmeentwicklung beobachtet werden und nach einigen Stunden hatte sich ein schwarzer Niederschlag gebildet. Auf Grund der beobachteten exothermen Reaktion, der damit zu erwartenden zeitaufwendigen Dosierung der Komponenten (tropfenweise über einen Zeitraum von Stunden) und des gebildeten festen Reaktionsproduktes oder ausgefallenen Nitrates, wurde der Versuch einen Präkursor auf Basis von DMF zu entwickeln als gescheitert betrachtet und es wurden keine weiteren Versuche unternommen.



Abbildung 4 Versuchsaufbau für Lösungsversuch mit DMF, und Niederschlag im Glaskolben.

Tabelle 3 Tabellarische Übersicht der durchgeführten Lösungsversuche zur Präkursorentwicklung

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stoff	Masse [g]									
Ethanol	47,35	51,36	51,47	75,05	74,99	74,96	71,08	-	-	-
Methanol	-	-	-	-	-	-	-	35,52	31,58	
2-EHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
DMF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41,79
H₂O-VE	5,05	5,01	4,99	5,041	4,99	4,99	10,01	4,99	10,25	~5
Sr-nitrat	0,427	0,425	0,422	0,416	0,213	0,213	0,212	0,216	0,219	1,08
Mn(II)-nitrat Tetrahydrat	-	2,515	2,512	2,513	1,268	1,268	1,247	1,273	1,271	6,275
La (III)-nitrat Hexahydrat	-	3,458	3,465	3,477	1,74	1,74	1,732	1,735	1,731	8,76

Zusammenfassend lässt sich berichten, dass erfolgreich Präkursoren auf Basis von Ethanol und Methanol hergestellt werden konnten. Die Zugabe von Wasser als Lösungsvermittler war jedoch in jedem Fall notwendig. Die Lösung in reinen organischen Lösungsmitteln war nicht möglich und

insbesondere bereitete die geringere Löslichkeit des Strontiumnitrates Schwierigkeiten. Die Beimischung von 2-EHA und das Ansetzen von Präkursoren mit DMF als Lösungsmittel ließen sich nicht umsetzen. Tabelle 3 zeigt die durchgeführten Lösungsversuche. Die Rezepturen aus den Versuchen 7 und 9 wurden für die weitere Materialsynthese verwendet

3.1.2. Materialsynthese

Die erfolgreich entwickelten Präkursorlösungen wurden zur Synthese von verschiedenen Materialien eingesetzt. Auf Grund der besseren Langzeitstabilität wurde zunächst ein Präkursor auf Basis von Methanol ausgewählt. Die Zusammensetzung der Elemente Lanthan, Strontium und Mangan beträgt im ausgewählten unterstöchiometrischen LSM-20 38,5/10,2/51,3 Atom% und der Präkursor wurde entsprechend dieser Elementzusammensetzung angesetzt. Dabei wurde eine Konzentration der Nitrate von 0,2 Molar in der Präkursorlösung verwendet, höhere Konzentrationen waren basierend auf den Lösungsversuchen nicht ausreichend stabil. Mit diesem Präkursor wurden Synthesen durchgeführt und es konnten erfolgreich Nanopartikel hergestellt werden. Die nominelle Produktionsrate betrug dabei 11,3 g/h und die Synthesedauer war nur durch die Menge des angesetzten Präkursors limitiert. Zwischenzeitliche Einbrüche der Präkursorförderrate, die sich durch Erhöhung des Behälterdruckes und Spülen des MFCs mit reinem Methanol beheben ließen, deuten jedoch auf feststoffhaltige Verunreinigungen (ausgefallene Nitrate oder Reaktionsprodukte im Präkursor) während der Synthese hin. Das synthetisierte Material wurde an FE1 charakterisiert und für weitere Analysen an FE2 ausgeliefert. Laut der durchgeführten Charakterisierung (siehe Abschnitt 3.2.b) weist das Material wie gewünscht eine Perowskit-Struktur auf, es liegt jedoch nicht phasenrein vor und die einzelnen Elemente scheinen nicht homogen in den Partikeln vorzuliegen. Daher wurde im nächsten Schritt versucht, die Verbrennungstemperatur anzuheben, um dadurch eine homogenere Elementverteilung in den gebildeten Partikeln zu erreichen. Ethanol weist im Vergleich zum Methanol einen um ~30% höheren Brennwert auf, so dass sich höhere Verbrennungstemperaturen erzielen lassen. Die zuvor durchgeführten Lösungsversuche zeigten zwar, dass es nach gewisser Zeit zur Bildung eines festen Niederschlages kommt und die Lösungen auf Basis von Methanol über einen längeren Zeitraum stabil sind. Versuch Nr. 7 schien jedoch für die Versuchsdauer noch ausreichend stabil zu sein. Daher wurden Präkursorlösungen analog zur Zusammensetzung von Versuch Nr.7 unmittelbar vor den Synthesen angemischt und damit anschließend Partikel synthetisiert. Die hergestellten Materialien wurden wiederum durch FE1 charakterisiert und an FE2 ausgeliefert. Es konnten ebenfalls erfolgreich Perowskit-Nanopartikel hergestellt werden, jedoch mussten die Synthese vorzeitig beendet werden, da es zur Verstopfung des Filters vor dem MFC des Präkursors kam und der Präkursor nicht mehr in

ausreichender Menge zur Düse gefördert werden konnte. Es konnten trotz dieser Schwierigkeiten jeweils 7g nach der Synthese aus dem Reaktorsystem gewonnen werden. Nach ersten vielversprechenden Ergebnissen wurden ~10g an das Unternehmen Kerafol für erste Tests des nanoskaligen Perowskit-Pulvers ausgeliefert. Für weitergehende Test wie Sinterexperimente des Unternehmens werden größere Mengen benötigt, so dass die Herstellung und Auslieferung von mindestens 50 g eines Materials beschlossen wurde. Die Herstellung dieser benötigten größeren Menge kann zum durch eine Vergrößerung der Produktionsrate (Präkursormassenstrom oder Konzentration in der Lösung) oder durch einen längeren Synthesezeitraum (Dauer oder Anzahl der Synthesen) erreicht werden. Eine Erhöhung der Konzentration der Nitrate war jedoch in den Ethanol- und Methanol-basierten Präkursoren aus Stabilitätsgründen nicht umsetzbar und der laut Literatur vielversprechende Ansatz eines Präkursors auf Basis von DMF konnte nicht realisiert werden. Die Erhöhung des Präkursormassenstrom während der Synthese schien zwar möglich, beeinflusst jedoch durch den höheren Energieeintrag und Präkursorkonzentration die Partikelmorphologie und hätte den Vergleich mit dem zuvor ausgelieferten Material erschwert. Zudem ist auch die maximale Partikelmenge, welche auf dem eingesetzten Filter abgeschieden werden kann, auf ~15 g begrenzt.

Durch den zweiten Lösungsweg (längerer Synthesezeitraum) lässt sich eine größere Partikelmasse herstellen, ohne die Partikelmorphologie zu verändern, jedoch war die Synthesezeit durch (gebildete) feste Bestandteile in der Präkursorlösung limitiert. Einzig durch eine größere Anzahl an Einzelsynthesen ließ sich eine längere Synthesezeit und damit auch größere Produktionsmenge umsetzen. Durch den erhöhten Arbeitsaufwand dieses Lösungsweges, da nach jeder Synthese das Reaktorsystem zur Gewinnung der Partikel geöffnet werden musste, waren Änderungen am Reaktoraufbau notwendig. Der reaktornahe Sintermetallfilter wurde daher ausgebaut und ein größerer Abscheider mit einem plissierten Kartuschenfilter und einer Filteroberfläche von ~2 m² verwendet. Mittels der verwendeten Filterkartusche lassen sich Partikelmassen von 200-300g aus dem Gasstrom abscheiden, bevor eine Abreinigung der Partikel vom Filter notwendig ist. Ein Öffnen des Reaktorsystems war dadurch erst nach erfolgter Produktion der Gesamtmenge notwendig, lediglich der Präkursor musste vor jeder Einzelsynthese neu hergestellt werden. Abbildung 5 zeigt die beiden Filter im Vergleich und den Einbauort am Reaktorsystem.

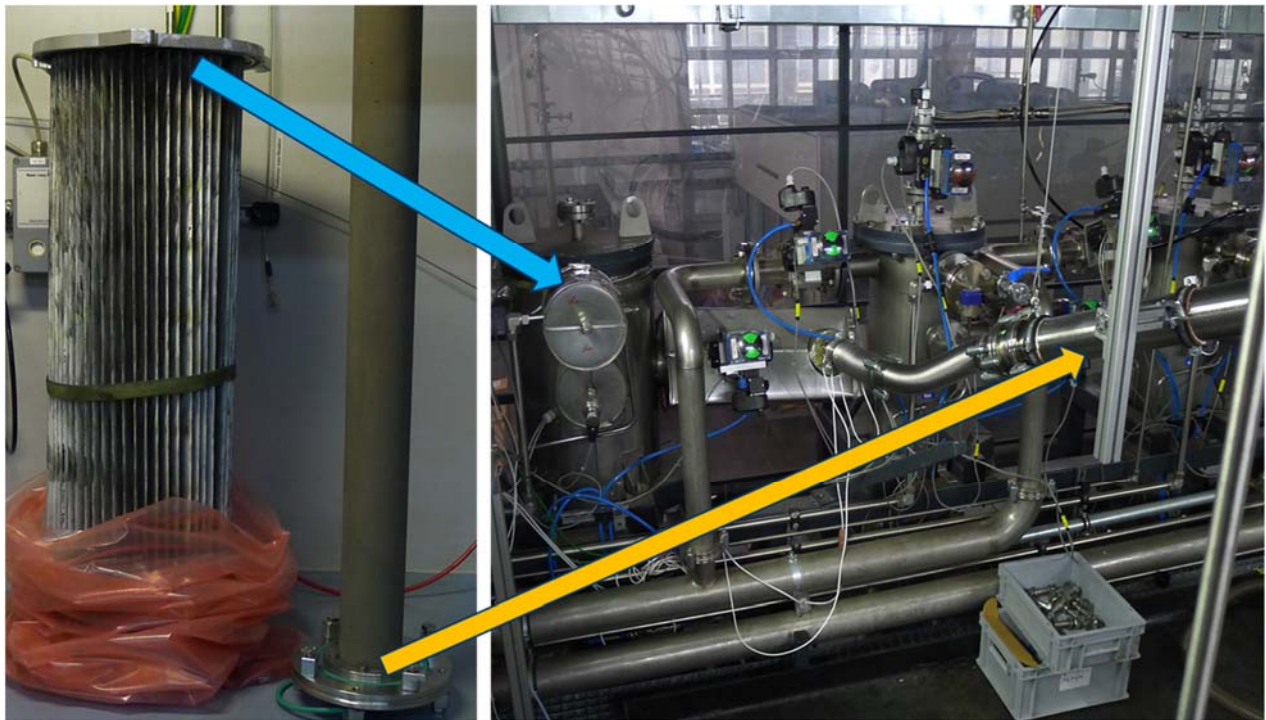


Abbildung 5: Vergleich der verwendeten Filter und deren Einbauort.

Nach den durchgeführten Umbaumaßnahmen wurde Ende 2023 mit der Herstellung der anvisierten mindestens 50 g begonnen. Feststoffe aus dem Präkursorbehälter führten jedoch bei der ersten Synthese zur Verstopfung des Filters des MFCs und zum Abbruch der Synthese nach bereits 10 Minuten. Eine anvisierte Produktionsdauer von mindestens 1,5 Stunden pro Synthese ließ sich daher nicht realisieren. Eine Untersuchung der Feststoffe auf dem Filter im Rasterelektronenmikroskop mittels EDX zeigte, dass es sich bei dem Feststoff mit hoher Wahrscheinlichkeit um Strontiumnitrat handelte. Ursächlich war also ein Ausfallen des Nitratsalzes aus der Lösung und nicht wie befürchtet eine Reaktion der Salze untereinander oder mit dem Lösemittel. Bei der Suche nach den Ursachen für die im Vergleich zu den vorangegangenen Synthesen schlechtere Löslichkeit konnten Temperaturunterschiede im Synthesetechnikum identifiziert werden. Die zuvor erfolgreichen Synthesen fanden im Sommer statt und die Temperaturunterschiede zwischen Sommer und Winter können innerhalb dieses Gebäudes mehr als 15 K betragen. Es wurde daher versucht, die Löslichkeit des Strontiumnitrates und die Stabilität des Präkursoransatzes über den Zeitraum der Synthese durch eine Erhöhung der Temperatur zu verbessern. Dazu wurden daher alle flüssigen Bestandteile des Präkursors (Wasser und Ethanol) vor dem zusammenmischen auf 50 °C erwärmt und dann die Nitrate in dem erwärmten VE-Wasser gelöst. Zusätzlich wurde der Präkursorbehälter während der Synthese in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 45 °C temperiert. Durch diese Maßnahmen konnten die Synthesen erfolgreich ohne Unterbrechung durchgeführt werden, die

Synthesedauer wurde nur durch das Volumen des Präkursors im Behälter begrenzt. Es wurde in 7 einzelnen Synthesen Material hergestellt und auf dem größeren Kartuschenfilter abgeschieden. Nach Beendigung dieser Versuchsreihe konnten ~70 g LSM-Pulver von diesem Filter gewonnen werden, davon wurden nach durchgeführter Charakterisierung ~60 g an das Unternehmen Kerafol ausgeliefert. Im weiteren Projektverlauf wurde weiterhin an der Optimierung des Materials gearbeitet. Ziel der Optimierung war eine Homogenisierung der Elementzusammensetzung und Verringerung der Anzahl an großen Einzelpartikeln, welche bei der Sprayflammsynthese typischerweise ebenfalls entstehen. Dazu wurde durch eine Beimischung von Methan zum Dispersionsgas versucht, die (lokalen) Temperaturen in der Flamme anzuheben und die Sprayflamme zu stabilisieren. Es wurde erfolgreich Material aus diesem Prozess hergestellt und durch FE1 und FE2 charakterisiert. Tabelle 4 zeigt die im Projektzeitraum erfolgreich durchgeführten Synthesen und ausgelieferten Materialien.

Tabelle 4 : Tabellarische Übersicht der hergestellten und ausgelieferten Materialien aus der Gasphase.

Synthese	Probe	Präkursor			BET m ² /g	Bemerkung
		Zusammensetzung	Lösemittel	Konz. [mol/l]		
G01	#186	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	Methanol	0,2	29,4	
G02	#275	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	Ethanol	0,2	25,7	
G03	#274	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	Ethanol	0,2	25,9	
G04-G10	#307	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	Ethanol	0,2	23,5	7 Einzelsynthesen
G11	#322	La _{0,75} Sr _{0,2} MnO _{3-x}	Ethanol	0,2		Zusätzlich CH ₄ im Dispersionsgas

3.2. Dispersionsherstellung

Zur Verwendung der hergestellten Partikel in Sinterprozessen sollte diese in stabile wässrige Dispersionen überführt werden. Dazu wurde eine Ultraschallsonotrode mit einer Leistung von 200W genutzt und die Dispersion anschließend mittels DLS charakterisiert. Untersucht wurde der Einfluss der Dauer der Ultraschallbehandlung auf die Partikelgrößenverteilung in der Dispersion. Abbildung 6 zeigt exemplarisch die Größenverteilung nach einer Behandlung von 60 und 180s. Es wurden Dispersionen mit einer Massenkonzentration von 0,1 m% an Perowskitpartikeln in wässriger Lösung hergestellt. Die Dispersionen waren zunächst nur in einem sauren Medium stabil, so dass vor der Zugabe der Partikel ein pH-Wertes von 3,3 eingestellt wurde. Nach Partikelzugabe und Ultraschallbehandlung stieg der pH-Wert auf 7,8 an. Der gemessene mittlere Agglomeratdurchmesser beträgt ca. 200 nm. Zur Beurteilung der Langzeitstabilität der Dispersionen wurden diese direkt nach der Ultraschallbehandlung und nach einer Standzeit von 24 Stunden charakterisiert. Abbildung 7 zeigt die Größenverteilung der Agglomerate in der Dispersion direkt nach Behandlung und nach 24 Stunden.

Es konnten erfolgreich Dispersionen aus den in der Gasphase synthetisierten Partikeln und einer wässrigen Lösung hergestellt werden. Da die Entwicklung von Pasten für die Sinterung der Partikel Betriebsgeheimnisse der Unternehmen Kerafol und Sunfire sind, wurde auf eine weitere Entwicklung der Dispersionen verzichtet und der Fokus auf die Optimierung der Partikel gelegt.

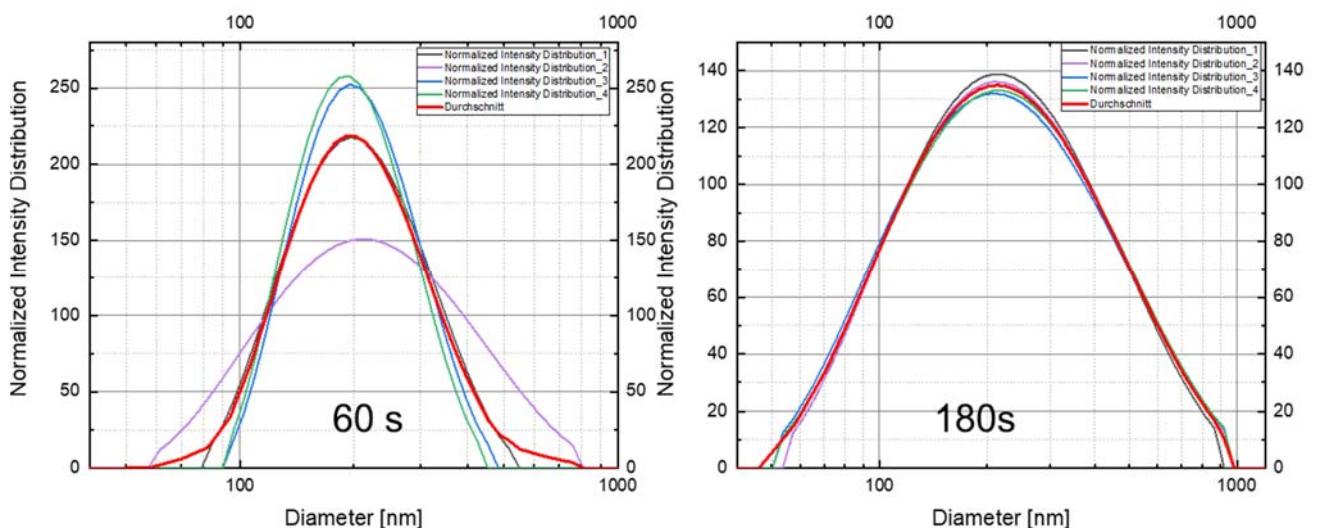


Abbildung 6: Partikelgrößenverteilung mittels DLS jeweils nach 60 s und 180 s Ultraschallbehandlung.

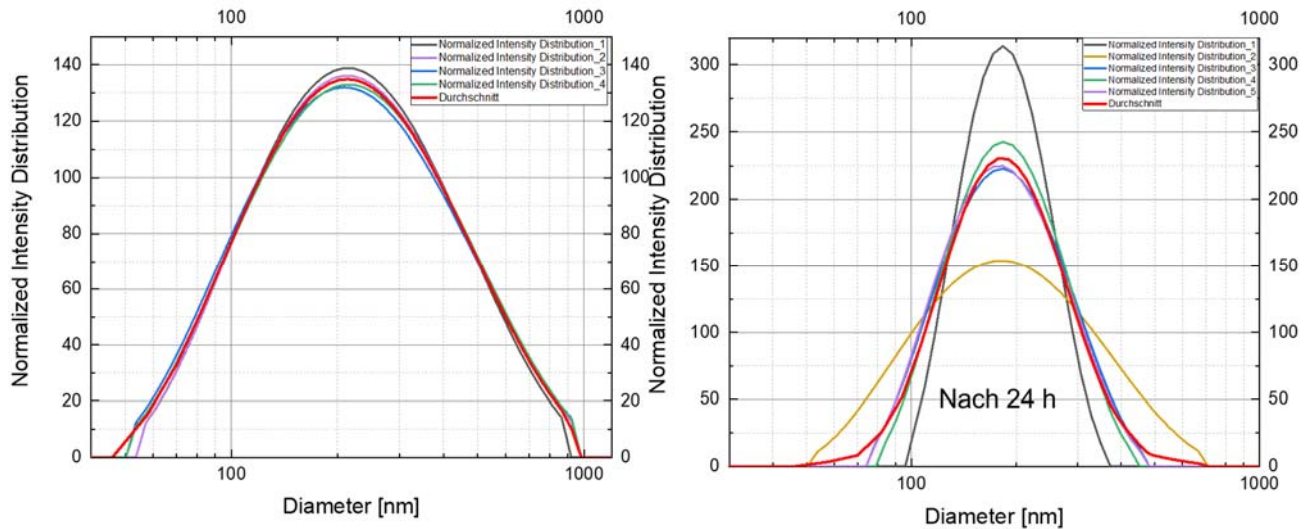


Abbildung 7: Partikelgrößenverteilung mittels DLS direkt nach Ultraschallbehandlung und nach einer Standzeit von 24 Stunden (rechts).

Der Vergleich der Dispersionen zwischen 60 Sekunden und 180 Sekunden Ultraschallbehandlung zeigt, dass insbesondere die Behandlung bei längeren Zeiten zu einer Homogenisierung der Dispersion führt. Allerdings wird auch deutlich, dass es dabei zu Verbreiterungen im oberen und unteren Partikelgrößenbereich kommt. Insbesondere im kleineren Partikelbereich lässt sich dies einfach durch die Zerschlagung von Agglomeraten im mittleren Partikel Größen Durchmesser von 200 nm erklären, die Verbreiterung der Kurve insbesondere hinzu größeren Agglomeraten, lässt sich durch die längere Energiezufuhr durch das Ultraschallsystem erklären, wobei es tendenziell einerseits zu Deagglomerateneffekten, wie eben im kleineren Größendurchmesserbereich beschrieben, sowie andererseits zur weiteren Agglomeratbildung kommen kann. Beide Prozesse sind hier parallel anzusetzen, so dass für weitere Experimente, eine Behandlungszeit zwischen 60 und 180 Sekunden zu empfehlen ist. Diese konnten aber im Rahmen dieses Vorhabens nicht mehr umgesetzt werden.

Abbildung 7 (Rechts) vergleicht die Entwicklung nach 24 Stunden mit der Messung direkt nach der 180 s Ultraschallbehandlung. Deutlich ist ein reversibler Prozess in der Partikelgrößenverteilung zu erkennen. Insbesondere die Verschmälerung der Verteilung wird deutlich. Im Falle der Partikel oberhalb von 300 bis 400 nm, lässt sich dieser Effekt durch Sedimentation größerer Partikel einfach erklären. Die Verringerung der Anzahlkonzentration im Bereich kleiner Partikeldurchmesser ist hingegen schwierig erklärbar. Zu vermuten ist, dass die durch die Dispersion getrennten Einzelpartikel, welche deutlich in den verbreiterten Dispersionsverteilungen sichtbar sind wiederum zu Agglomeraten zusammengeführt wurden, da es sich im Falle der Dispersion um kein sterisch stabilisiertes System handelt. Letztendlich lässt

sich folgern, dass insbesondere Partikel bzw. Agglomeraten im Bereich von etwa 200 nm stabil (auch nach längerer Standzeit) sind. Eine Prozessierung derartiger Dispersionen in weiteren Schritten, ist daher gut möglich.

3.3. Strukturanalyse und Katalytische Charakterisierung

Die strukturanalytische Charakterisierung der Materialien wurde vornehmlich durch Messung von TEM und XRD umgesetzt, ergänzt durch Raman und Lumineszenzspektroskopie von Ln³⁺ Struktursonden. Darüber hinaus wurden Messkampagnen an leistungsfähigen Elektronenmikroskopen durchgeführt um die Elementverteilungen im Detail zu untersuchen. TPR (Temperature Programmed Reduction) und CV (Cyclovoltametrie) wurden genutzt um die katalytische Aktivität der Materialien zu evaluieren.

Eine typische TPR Messung verfolgt die Bildung von Wasser in Korrelation mit der Temperatur, welche kontinuierlich mit einer definierten Heizrate bis auf 950 °C erhöht wird. Je niedriger die Temperatur bei der ein Wassersignal gemessen wird, desto reaktiver (mobiler) der Sauerstoff in dem zu untersuchenden Pulver. Abbildung 8 zeigt eine typische TPR Kurve mit zwei Peaks, welche unterschiedlichen Reduktionsreaktionen in dem Perowskit entsprechen. Insbesondere der Beginn der Reaktion (erster Peak) ist für die Evaluation der Materialien interessant.

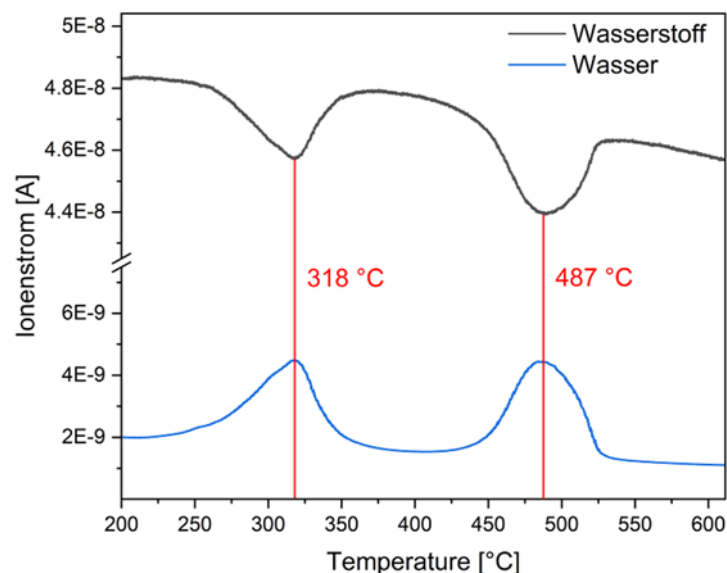


Abbildung 8: TPR Kurve für Probe Nr. 15 (LaCoO₃) mit typischen Peaks bei 318 °C (1. Peak) und 487 °C (2. Peak).

Peak Nummer 1 (318 °C) repräsentiert schwach gebundenen Sauerstoff der in einer reversiblen Reaktion abgegeben werden kann, das Signal bei 487 °C repräsentiert die irreversible Reduktion der Oxidmaterialien unter Zerstörung der Perowskitstruktur.

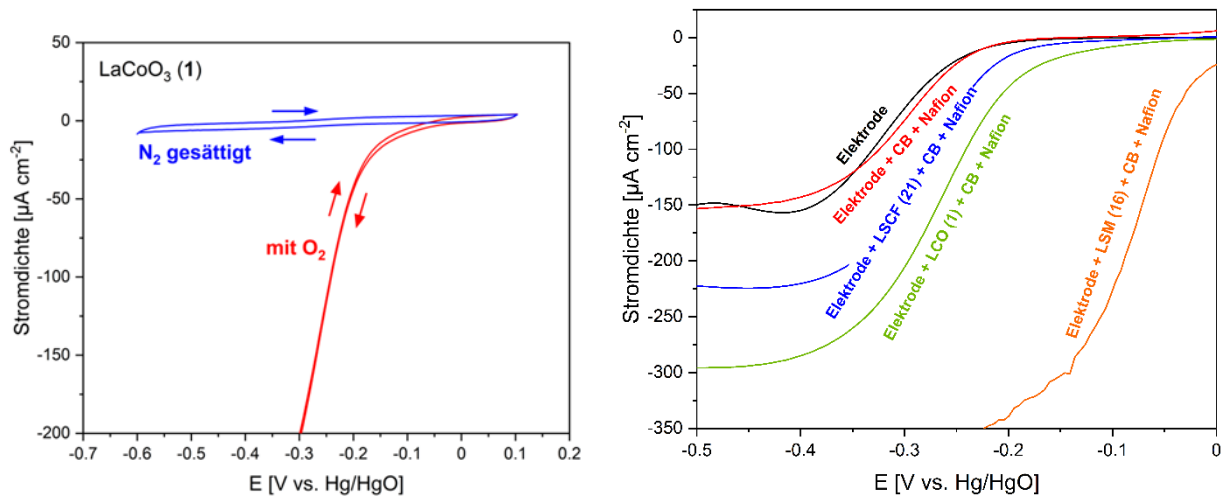


Abbildung 9: CV Kurven der ORR für Probe Nr. 1 (LaCoO_3) mit und ohne O_2 zum Nachweis der ORR (links), Einfluss verschiedener Elektrodenbeschichtungen (Nafion, Carbon Black (CB), und Perowskite auf die Katalyse der ORR (rechts).

Für die Evaluierung der katalytischen Aktivität der Materialien via CV wurde eine Glassy Carbon Rotating Disk Electrode (RDE) verwendet auf der die Perowskite immobilisiert wurden. Für SOFC ist die Katalyse der Reaktion von $\text{O}_2 + 4 e^-$ zu O^{2-} (Oxygen Reduction Reaction, ORR) entscheidend. Je besser die katalytischen Eigenschaften desto geringer die Überspannung der Reaktion (geringere Aktivierungsenergie). Abbildung 9 (links) zeigt die Strom-Spannung Kurve in An- und Abwesenheit von O_2 in der Lösung zum prinzipiellen Nachweis der ORR an einer LaCoO_3 beschichteten Elektrode. Die Reaktion kann in N_2 gesättigter Lösung und in Abwesenheit von Sauerstoff nicht ablaufen. In den CV Messungen bedeutet ein Reaktionsbeginn bei kleineren negativen Potentialen (näher an ± 0 V) eine geringere Überspannung und damit eine bessere katalytische Aktivität.

Zur Eliminierung des Beitrages der elektrischen Leitfähigkeit der verschiedenen Perowskit Pulver auf das Messergebnis wurde Carbon Black als Leitfähigkeitsvermittler zugegeben. Es wurden für jedes Perowskit Tinten aus Nafion, Carbon Black (CB) und Perowskit Pulvern wurde in einer definierten Menge ($X \mu\text{L}$) auf die Elektroden aufgetragen, getrocknet und somit immobilisiert. Abbildung 9 (rechts) zeigt die Messung einer polierten GC Elektrode, einer Elektrode mit Nafion und CB, sowie der Elektrode mit verschiedenen Perowskit-Beschichtungen im Vergleich.

Zuvor wurden folgende Faktoren unter der Prämisse bester Reproduzierbarkeit optimiert:

- Verhältnis von CB/Perowskit für optimales Perowskit-Signal (optimiert auf 1:5).
- pH Wert der Nafion Lösung für die Tinte nach Ionentausch (Na⁺ gegen H⁺), Menge an Nafion im Verhältnis zum Feststoffanteil (beste Reproduzierbarkeit mit neutraler pH 7 Nafion Lösung).
- Methodik und Menge zur Beschichtung der Elektroden (optimal 2 µL Tinte aufgetragen via „quasi-spin coating“ bei 600 rpm).
- Trocknen im Ofen vs. Luft (Ofen bei 60 °C), Reinigungs- und Polierschritte zur Präparation vor Neubeschichtung, sowie Messung der polierten CB Elektrode zwischen jeder Messung mit Perowskitbeschichtung.

3.3.1. Identifikation von aussichtsreichen Materialien (defect enegeneering)

In diesem Abschnitt gehen wir detailliert auf die Strukturanalytische und katalytische Untersuchung von Perowskit-Materialien welche mit Lanthanoiden (Ln³⁺) nach dem Prinzip des „defect engineering“ mit verschiedenen Lanthanoiden dotiert wurden. Die Nummerierung der Proben richtet sich nach der Reihenfolge der Synthese (siehe Tabelle 5). Folgende Materialklassen wurden bearbeitet: LaCoO₃ (sowie dotiert mit Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb) und LaNiO₃ (sowie dotiert mit Yb).

Zur Vermeidung aufwendiger Reaktorläufe für Materialien mit geringer Aussicht auf Industrieinsatz wurden die Materialien zunächst nasschemisch als Nanomaterialien hergestellt um deren katalytische Eigenschaften zu evaluieren. Zur Analyse der Struktur wurden darüber hinaus mikroskopische Aufnahmen (REM) sowie XRD Reflexe analysiert. Die Analyse der REM Bilder zeigt Agglomerate von Partikeln nach der Synthese. Die Partikelgrößen sind kleiner als 1 µm.

Tabelle 5 Tabellarische Übersicht der hergestellten und untersuchten Nickel und Cobalt Materialien.

Probe	Komposition	Probe	Komposition
Nr. 01	LaYb _{0,02} CoO ₃	Nr. 16	LaNiO ₃
Nr. 02	LaYb _{0,02} NiO ₃	Nr. 17	Yb _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃
Nr. 03	La _{1-x} Yb _x CoO ₃	Nr. 18	La _{0,98} Ce _{0,02} CoO ₃
Nr. 04	La _{1-x} Yb _x CoO ₃	Nr. 19	La _{0,98} Pr _{0,02} CoO ₃

Nr. 05	La _{1-x} Yb _x CoO ₃
Nr. 06	LaYb _{0.1} CoO ₃
Nr. 07	La _{0.9} Yb _{0.1} CoO ₃
Nr. 08	La _{0.98} Yb _{0.02} CoO ₃
Nr. 09	La _{0.98} Yb _{0.02} NiO ₃
Nr. 10	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃
Nr. 11	(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.98} Yb _{0.02} MnO ₃
Nr. 12	(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.9} Yb _{0.1} MnO ₃
Nr. 13	YbCoO ₃
Nr. 14	YbNiO ₃
Nr. 15	LaCoO ₃

Nr. 20	La _{0.98} Nd _{0.02} CoO ₃
Nr. 21	La _{0.98} Sm _{0.02} CoO ₃
Nr. 22	La _{0.98} Eu _{0.02} CoO ₃
Nr. 23	La _{0.98} Gd _{0.02} CoO ₃
Nr. 24	La _{0.98} Tb _{0.02} CoO ₃
Nr. 25	La _{0.98} Dy _{0.02} CoO ₃
Nr. 26	La _{0.98} Ho _{0.02} CoO ₃
Nr. 27	La _{0.98} Er _{0.02} CoO ₃
Nr. 28	La _{0.98} Tm _{0.02} CoO ₃
Nr. 29	La _{0.98} Lu _{0.02} CoO ₃

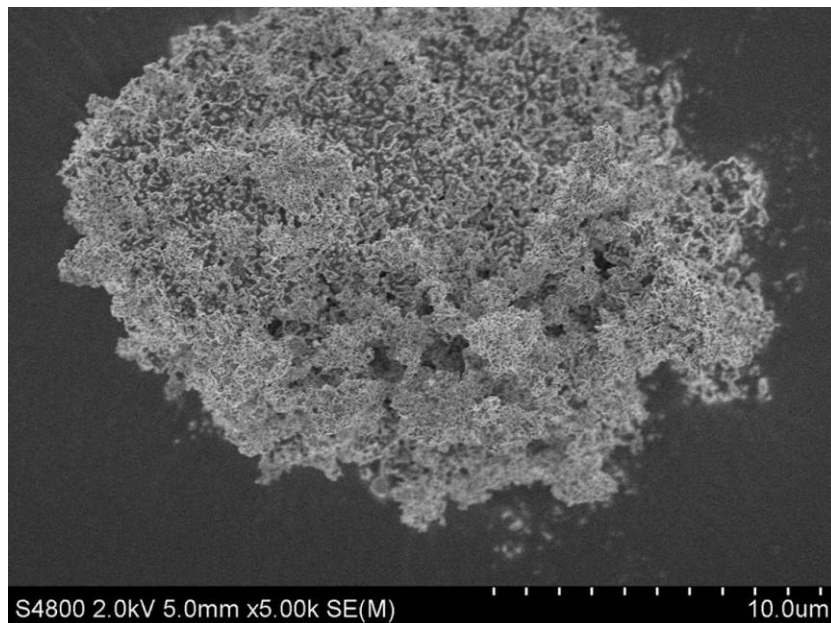


Abbildung 10: Exemplarische REM Aufnahme der Materialien hergestellt via „defect engineering“, hier Nr. 15 LaCoO₃.

Die Bildung von Perowskitphasen wurde standardmäßig via XRD nachgewiesen (siehe Abbildung 11). Insbesondere die Materialien mit Eu³⁺, Tm³⁺ und Ce^{3+/4+} lassen sich nahezu phasenrein herstellen, während bei Dotierung mit Yb³⁺ oder Pr³⁺ die unerwünschten Reflexe besonders

ausgeprägt sind. Weitere Arbeiten zur Vermeidung von Fremdphasen unter Variation des Dotierstoffgehaltes wurden mit Yb³⁺ durchgeführt.

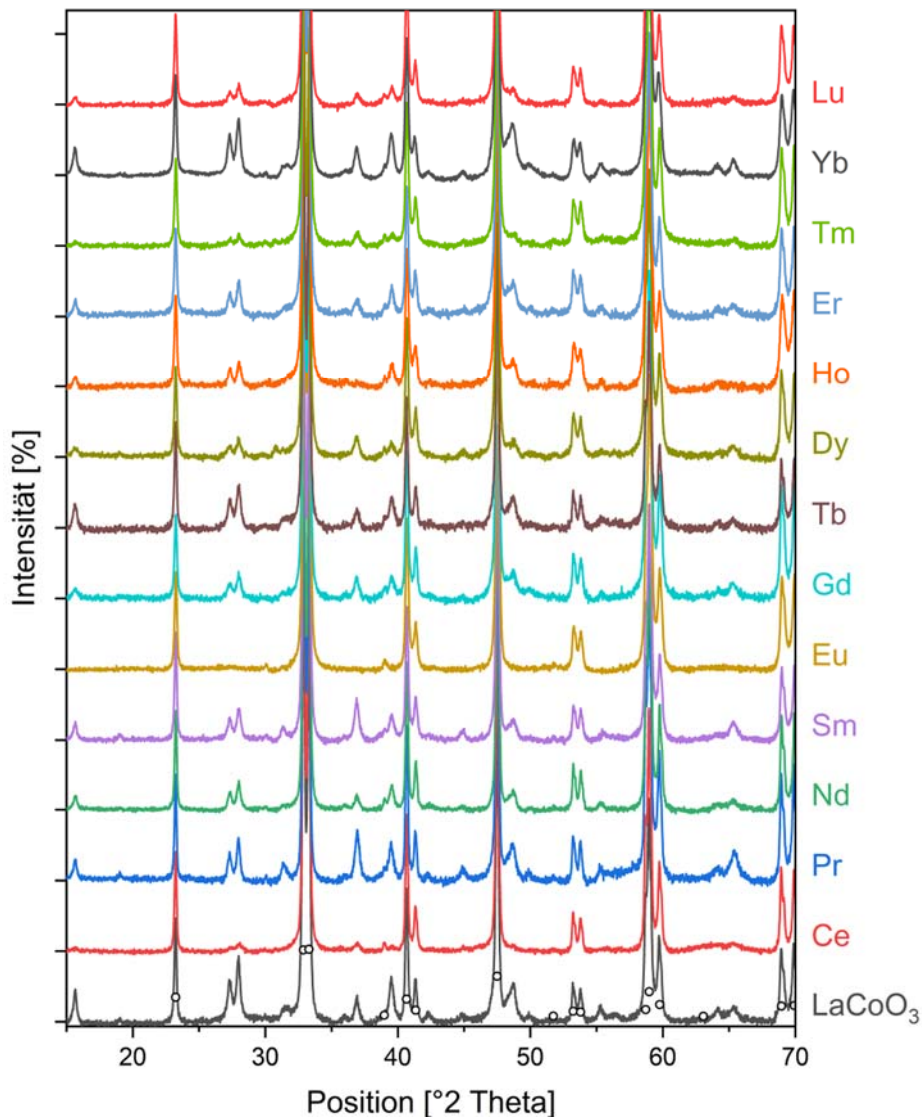


Abbildung 11: XRD Reflexe der Materialien hergestellt via „defect engineering“.

Zur Vermeidung der unerwünschten Reflexe wurden Synthesen mit unterschiedlichen Anteilen Yb³⁺ hergestellt um mögliche stabilere Zusammensetzungen und maximale Dotierungsgrade zu finden (siehe Abbildung 12). Eine Dotierung mit 0,5 % Yb ergab dabei die reinste Struktur, jedoch ohne Vorteile für die katalytischen Eigenschaften (s.u.).

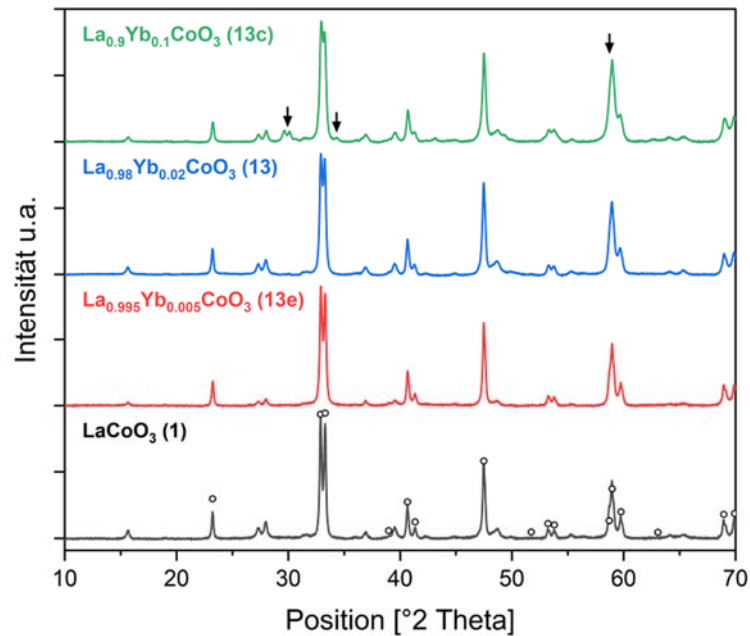


Abbildung 12: XRD Reflexe von LaCoO₃ und Yb³⁺-dotierter LaCoO₃ Materialien mit unterschiedlichen Dotierungsgraden. Ab 10% Dotierung (grüne Kurve, 13c) kristallisieren weitere Fremdphasen (schwarze Pfeile).

Im nächsten Schritt wurde die Reaktivität gegenüber Wasserstoff evaluiert um Informationen über die Sauerstoffmobilität und Stabilität der Materialien zu gewinnen. Abbildung 8 in der Einleitung dieses Kapitels (s.o.) zeigt eine exemplarische TPR Messung von LaCoO₃ mit zwei Reduktions-Peaks, Abbildung 9 (links) fasst diese Ergebnisse außerdem im Vergleich mit den gesammelten TPR Ergebnisse für Ln³⁺-dotierte LaCoO₃ Materialien in Abhängigkeit des Ionenradius der Lanthanoid Dotanten zusammen. Genauso wurde mit den Materialien mit unterschiedlichen Anteilen des Dotanten Yb³⁺ verfahren und die Ergebnisse sind in Abbildung 13 (rechts) zusammengefasst.

Keines der Materialien zeigte überragende Reaktivität so dass sich die aufwendige Entwicklung von Sinterpasten sowie eine Mögliche Kontamination der Sinterstraßen bei den Herstellern Sunfire und Kerafol lohnen würde. Auf Wunsch der KMU wurden daher der Fokus auf LSM Materialien für die Anwendung auf Seiten der KMU verlagert.

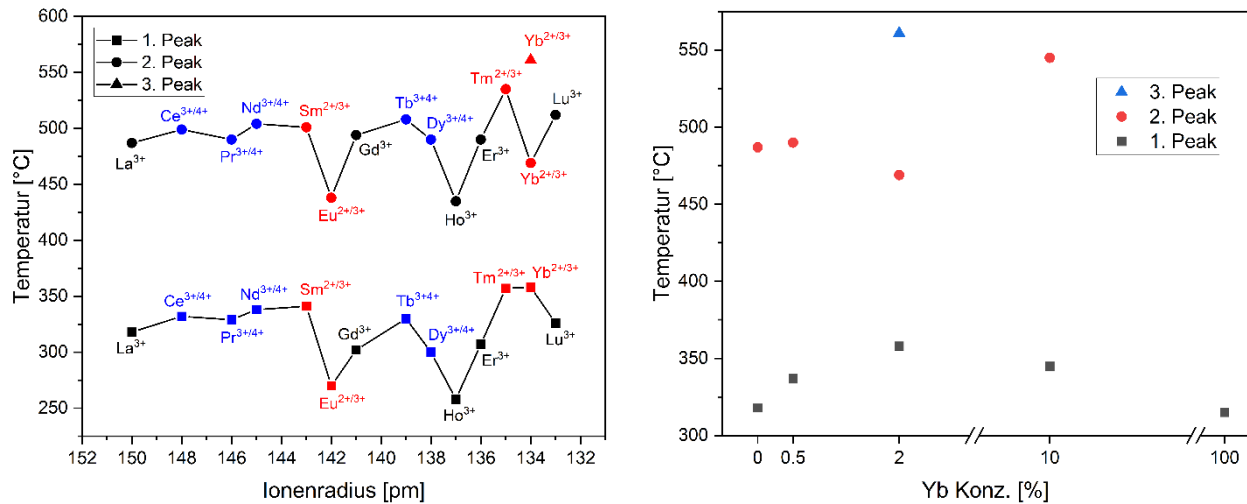


Abbildung 13 : TPR Ergebnisse für LaCoO₃ und Ln³⁺- dotiertes LaCoO₃ (links). TPR Ergebnisse von LaCoO₃ und Yb³⁺- dotierter LaCoO₃ Materialien mit unterschiedlichen Dotierungsgraden (rechts).

3.3.2. Analyse von LSM und LSCF Materialien aus der Sprayflammsynthese und Evaluation der industriellen Alternativmaterialien aus dem Forschungsprojekt

Dieser Teil beschäftigt sich mit den strukturanalytischen und katalytischen Untersuchungen von LSM und LSCF-Materialien, welche nach Kontrolle der Spezifikationen durch KMU Partner zu SOFC Elementen verarbeitet werden sollen. Dabei stellt die spezifische Morphologie im Herstellungsprozess von SOFC Elementen eine potentiell wichtige Variable für F&E Arbeiten dar, insbesondere da industriell lediglich Pulver mit Partikelgrößen im µm Maßstab für forschende KMU verfügbar sind.

Nach dem Schema zum Projektverlauf in Abbildung 1 stellt dieser Teil die Iteration zwischen Reaktorläufen bei dem IUTA (Herstellung von LSM) und den Strukturanalytischen und Katalytischen Untersuchungen dar. Zuletzt wurden außerdem 2 Chargen LSM (10 g und 60 g) an KMU Partner Kerafol geliefert, was den Austausch zwischen Forschungsinstituten und KMU im Schema zum Projektverlauf repräsentiert.

3.3.3. Strukturanalyse an Materialien aus der Gasphase

Die Ergebnisse der ersten Vergleiche zwischen Nanomaterialien des IUTA gegen verschiedene Referenzmaterialien sind im Folgenden dargestellt.

Synthese G01 Test der Herstellbarkeit von Perowskit-Nanopartikeln (Probe IUTA #186)

Die im Sprayflammenprozess hergestellten Materialien wurden charakterisiert. Dazu wurde von allen Materialien die spezifische Oberfläche mittels BET bestimmt und die Morphologie und Elementzusammensetzung im TEM durch EDX-Messung untersucht.

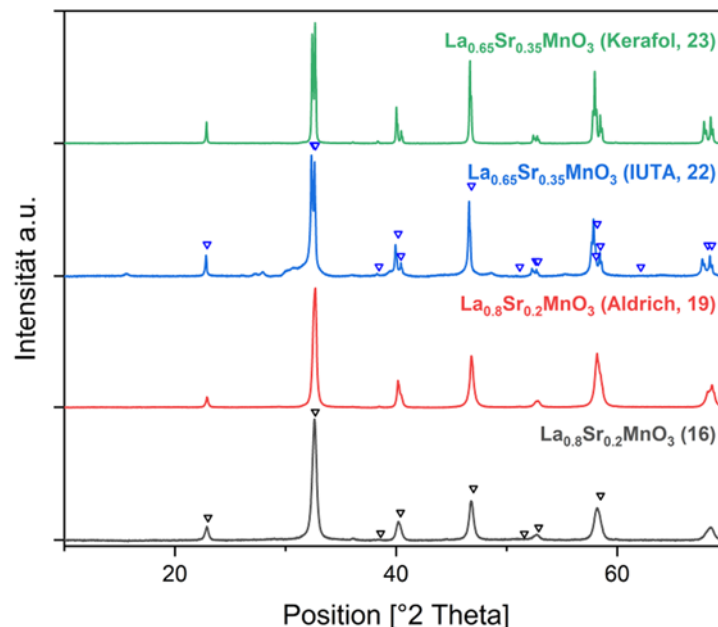


Abbildung 14 : XRD Reflexe von LSM Referenzmaterialien (Synthese 16, Aldrich, Kerafol) im Vergleich mit dem ersten Material aus der Sprühflammenherstellung im Projekt (186 IUTA, 22).

Die XRD Messungen zeigen überwiegend Perowskit Phase, jedoch auch zusätzliche Reflexe. Diese resultieren Möglicherweise aus einer inhomogenen Bildungsdynamik in der Flamme. Zur Evaluierung der Morphologie sind mikroskopische Messungen notwendig. In Abbildung 15 (oben) sind exemplarisch TEM-Bilder der Probe abgebildet. Man erkennt überwiegend kleine Partikel im Größenbereich von ungefähr 10 nm, jedoch auch wenige große Partikel mit einem Durchmesser von 500 nm - 1 μm (untere Reihe). Die Morphologie der Probe 186 lässt sich daher als Bi-Modale

Partikelgrößenverteilung mit einer dominanten Perowskit-Phase und weiteren Phasen unbestimmter Zusammensetzung beschreiben.

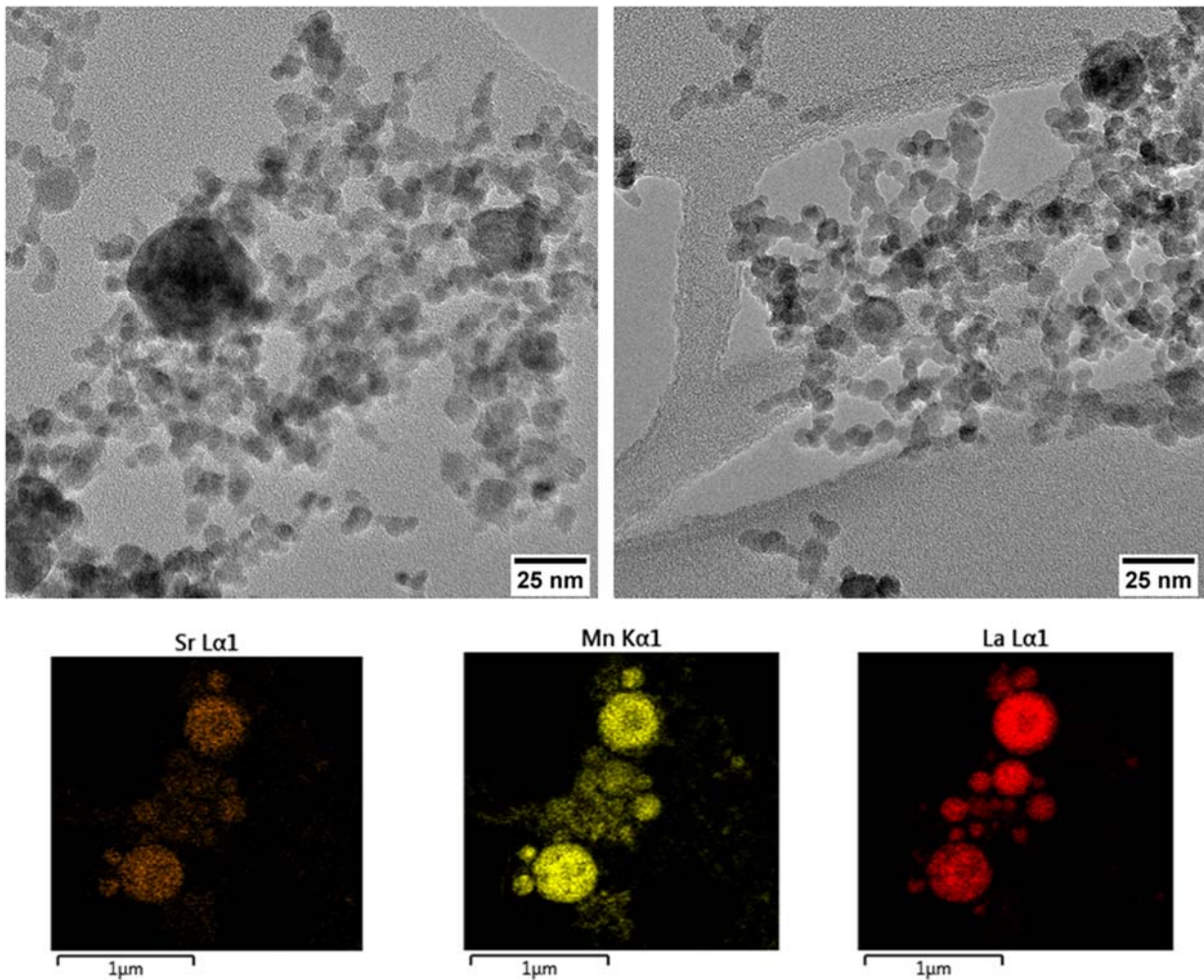


Abbildung 15: Verschiedene TEM (obere Reihe) und HAADF-EDX Messungen (untere Reihe) von LSM Material aus der Sprühflammenherstellung im Projekt (186, IUTA, 22). Die EDX Messungen zeigen die Elemente Sr in Braun, Mn in Gelb und La in Rot. Je intensiver die Farbe desto höher der Anteil des jeweiligen Elementes. Auffällig sind die bi-modale Partikelgrößenverteilung (oben und unten) sowie die inhomogene Elementarverteilung (untere Zeile).

TEM Messungen bestätigen die XRD Ergebnisse und zeigen inhomogene Elementverteilung, was das Auftreten weiterer Reflexe in XRD erklärt. Bei der Elementanalyse der größeren Partikel fällt eine inhomogene Verteilung der Elemente besonders auf, sichtbar durch die unterschiedliche Farbtintensität der EDX Bilder in Abbildung 15, untere Zeile.

Im TEM wurde zudem mittels EDX die Verteilung der über den Präkursor eingebrachten Elemente an einzelnen (größeren) Partikeln oder Bereichen mit vielen kleinen Partikeln untersucht. Die Elemente Mangan, Lanthan und Strontium konnten in allen Partikeln nachgewiesen werden. Man erkennt jedoch deutlich Unterschiede in der lokalen Verteilung der Elemente. Abbildung 16 zeigt eine detaillierte Analyse der Verteilung der einzelnen Elemente in Bereichen mit kleinen Partikeln und innerhalb großer Einzelpartikel.

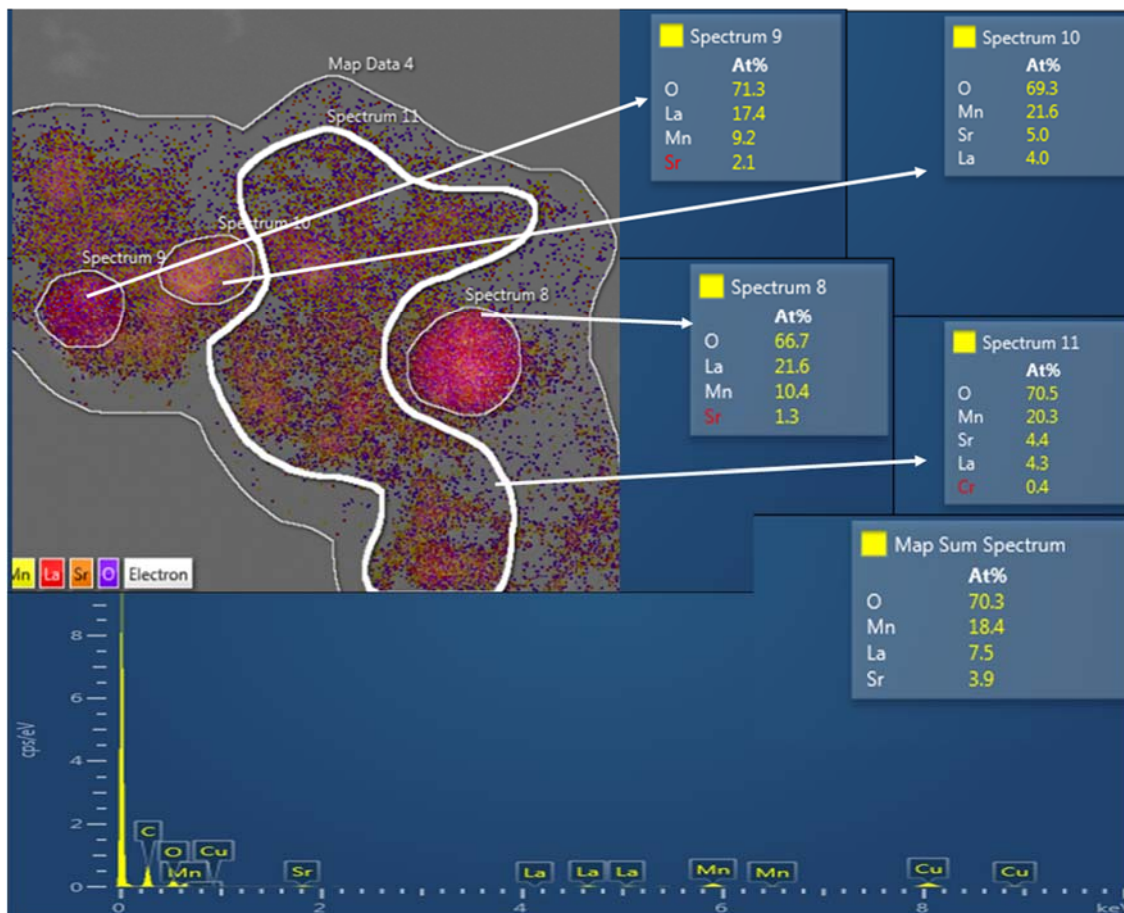


Abbildung 16: Verteilung der Elemente in Probe #186 in ausgewählten großen Partikeln (Spektrum 8&9) und Bereichen mit kleinen Partikeln (Spektrum 10&11).

Synthese G02 Einfluss des Energieeintrages über das Lösemittel (Probe IUTA #275, #297)

Um den Einfluss des Lösemittels und dessen Brennwert auf die hergestellten Partikel zu untersuchen, wurden Versuche mit Ethanol als Lösemittel im Präkursor durchgeführt und die hergestellten Partikel mittels TEM charakterisiert. Die Partikelgrößenverteilung wurde an Hand der aufgenommenen Bilder ebenfalls bestimmt, berücksichtigt wurden dabei jedoch nur Partikel mit einer Größe < 50 nm. Die Größenverteilung der Materialien unterschiedlicher Präkursoren

ist in Abbildung 17 gegenübergestellt. Für die Probe im linken Diagramm (#186) wurde Ethanol, für die Probe (#275) im rechten Diagramm wurde Methanol als Lösemittel für die Nitrate verwendet. Es zeigt sich, dass es im betrachteten Größenbereich einen Einfluss auf die Größenverteilung hat, ob Ethanol oder Methanol als Lösemittel im Präkursor verwendet wird. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der gemessenen spezifischen Oberfläche, die für die Probe #275 einen kleineren Wert (größere Partikel) aufweist.

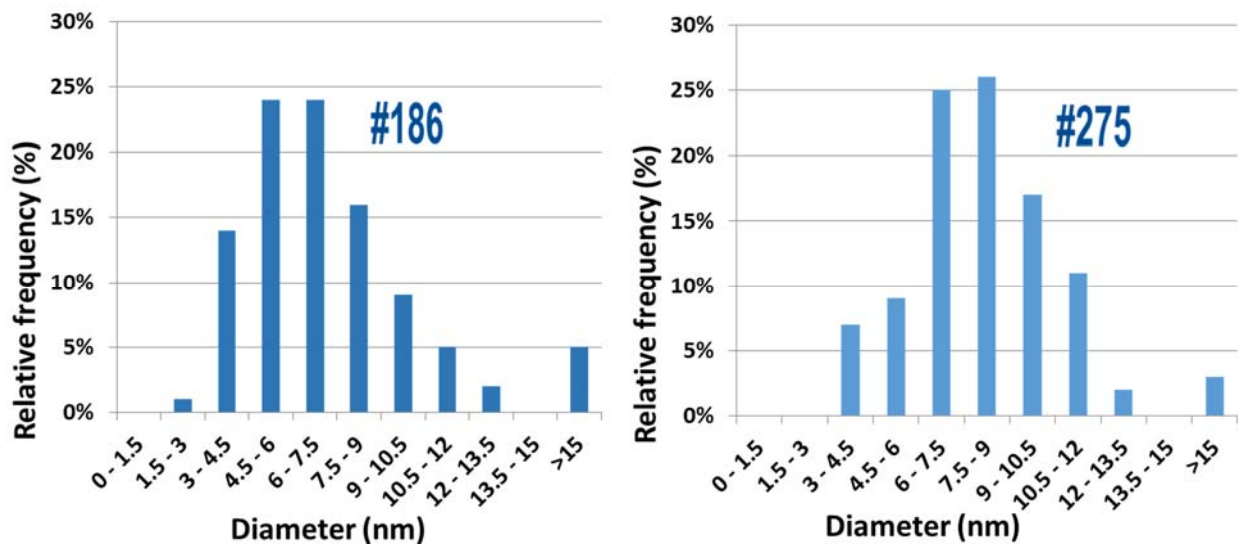


Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung (Nur Partikel < 50 nm) der Materialien #186 (Methanol) und #275 (Ethanol).

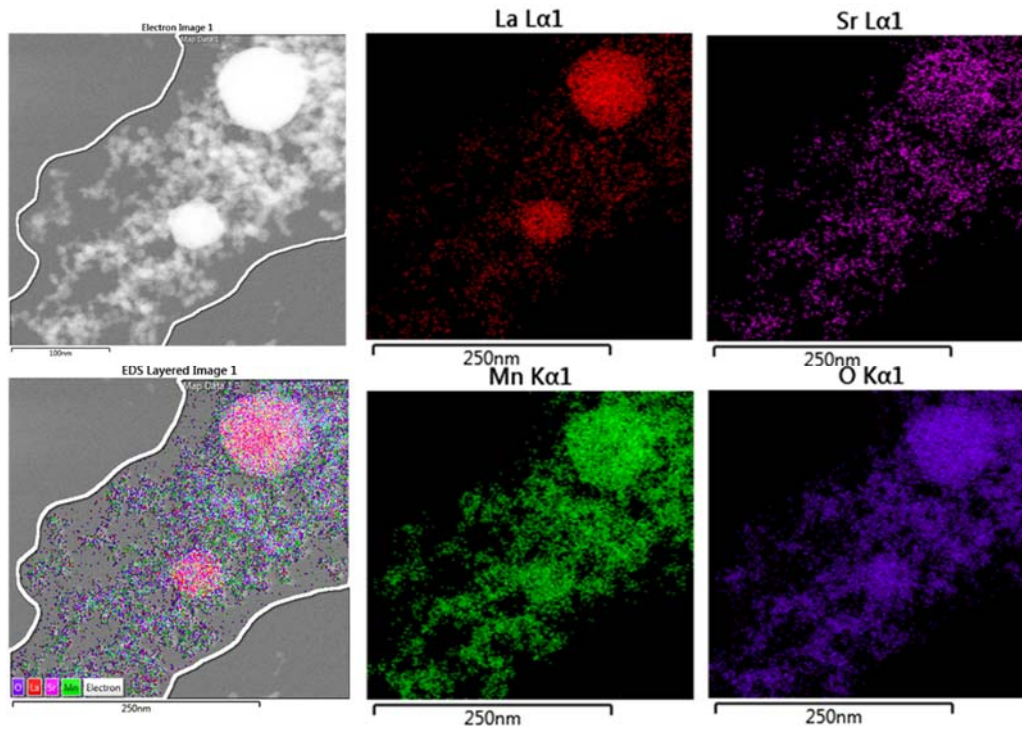


Abbildung 18: TEM Aufnahme und EDX Mapping der Probe #275.

Synthese G03 Test der Reproduzierbarkeit des Prozesses (Probe IUTA #274)

In weiteren Synthesen wurde Material bei identischen Bedingungen wie in G02 hergestellt und charakterisiert um die Reproduzierbarkeit des Prozesses beurteilen zu können. Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse eines EDX-Mappings über einen Bereich mit vielen kleinen und einem großen Partikel. Die eingebrachten Elemente sind in dieser Probe ebenfalls überall vorhanden, jedoch gibt es auch hier lokale Unterschiede, insbesondere zwischen großen und kleinen Partikeln. Tabelle 6 zeigt getrennt für kleine und große Partikel die quantifizierte Elementverteilung der Probe.

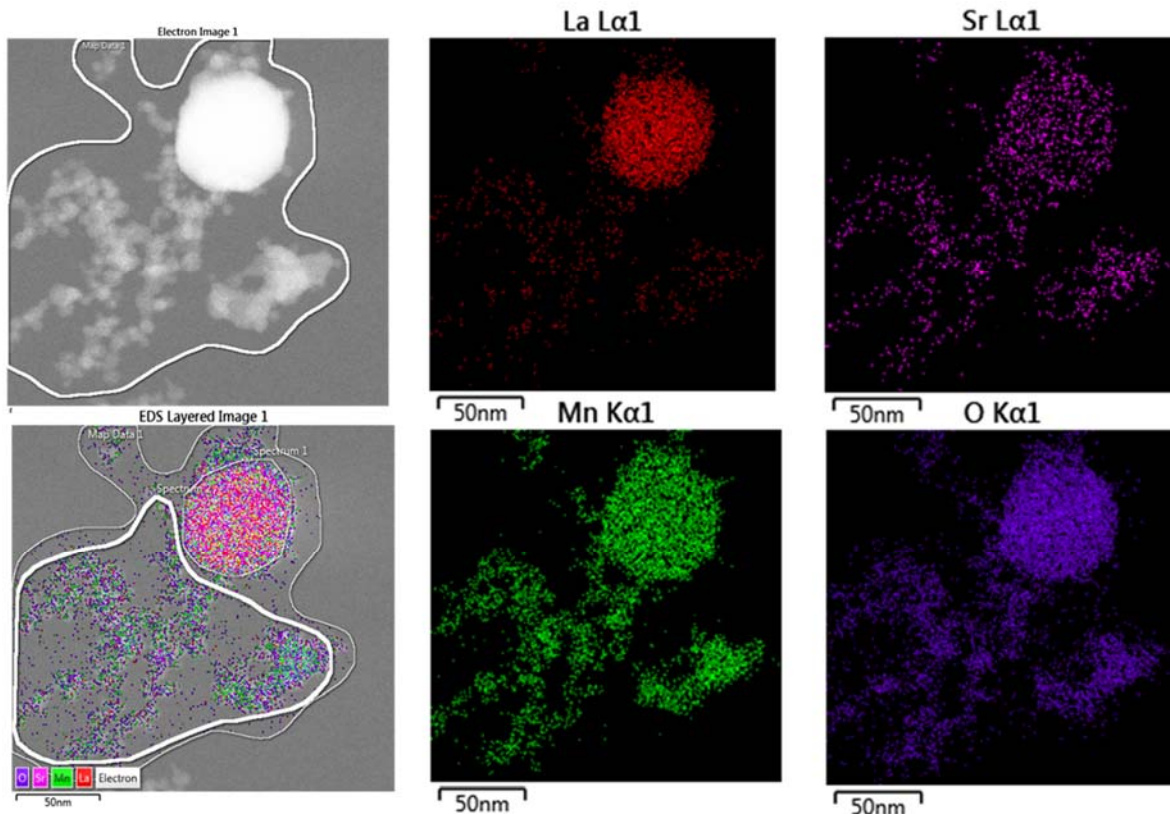


Abbildung 19 :TEM Aufnahme und EDX Mapping der Probe #274.

Tabelle 6 : Zusammensetzung der großen und kleinen Partikel in Probe #274.

Element [At%]	Gesamt	Großer Partikel	Kleine Partikel
O	69,9	67,2	73
Mn	15,2	12,2	19
La	11,5	18,3	3,6
Sr	3,4	2,3	4,3

Synthese G04-G11 Industrielle Verwertung (Probe IUTA #307/#321)

Nach einer Modifikation des Reaktorsystems (Präkursorhandling und Partikelabscheidung) wurde in 7 Einzelsynthesen eine größere Materialmenge hergestellt, um sie an das Unternehmen Kerafol für Produkttests auszuliefern. Die Syntheseparameter und Zusammensetzung des Präkursors entsprechen der Probe #275. Abbildung 20 zeigt Ergebnisse der EDX-Messungen am

ausgelieferten Material. Die Verteilung der Elemente ist farbig dargestellt, die quantifizierte Zusammensetzung von großen und kleinen Partikeln zeigt die Tabelle 7. Es zeigt sich auch bei dieser großen Charge eine ähnliche Verteilung der Elemente wie in den zuvor hergestellten Proben.

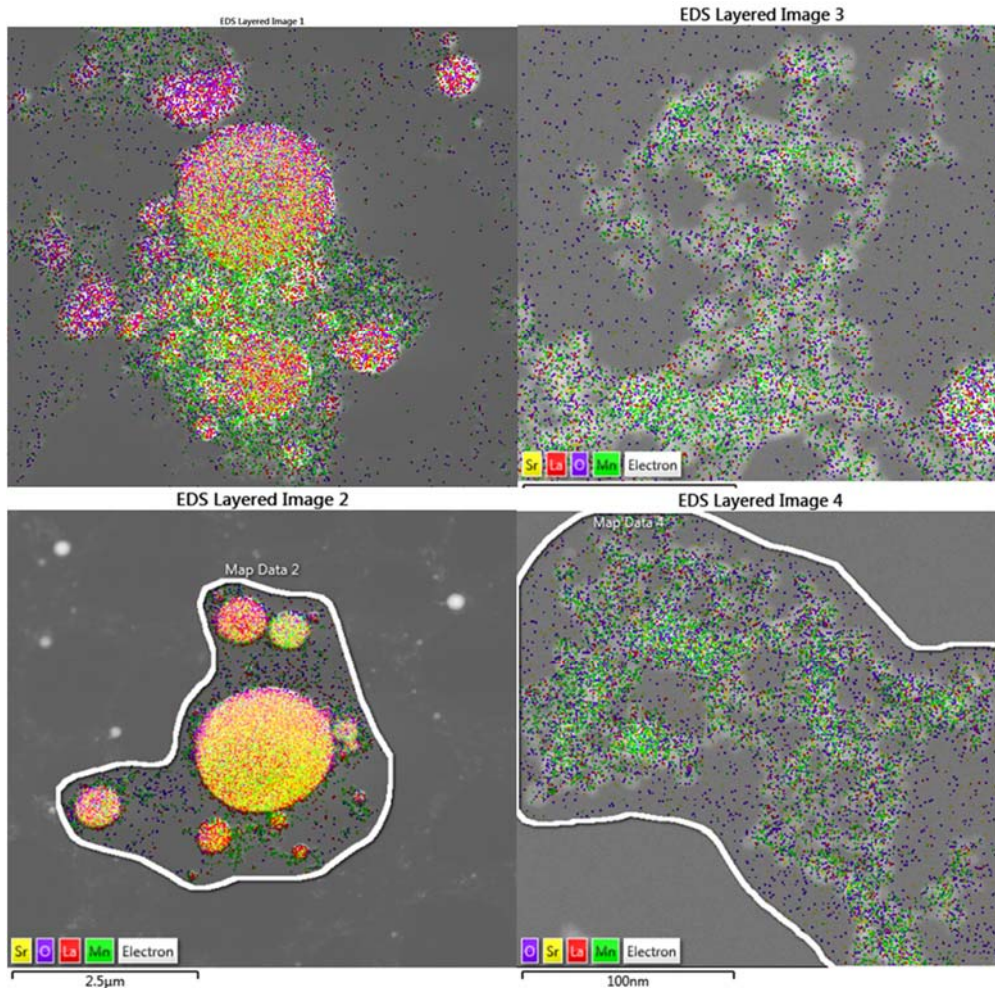


Abbildung 20: Elementverteilung (TEM EDX) für große Partikel (links) und kleine Partikel (rechts) der Probe #307 (an Kerafol ausgeliefert).

Tabelle 7 : Zusammensetzung der großen und kleinen Partikel im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung (Probe #307).

Element [At%]	Ideal laut Präkursor	Großer Partikel		Kleine Partikel	
		Bild oben	Bild unten	Bild oben	Bild unten
O	60,6	54,1	49,1	67,8	69,1
Mn	20,2	21,9	27,2	20,9	21,8
La	15,2	21,2	20,5	6,3	4,6

Sr	4,0	2,9	3,2	5,0	4,5
----	-----	-----	-----	-----	-----

Synthese G11 Untersuchung des Einflusses der Verbrennungstemperatur (Probe IUTA #322)

Es wurden weitere Synthesen durchgeführt um den Einfluss einer höheren Verbrennungstemperatur auf die Partikelbildung zu untersuchen. Es wurde zudem versucht durch eine Erhöhung der lokalen Temperaturen innerhalb der Flamme eine Homogenisierung der Elementkonzentration zu erreichen. In Abbildung 21 sind zwei EDX-Mappings aus dem TEM der Probe #322 dargestellt, die Verteilung der Elemente wird durch die verschiedenen Farben repräsentiert. Das rechte Bild zeigt die Elementverteilung in einem Bereich mit kleineren Partikeln, im linken Bild sind im untersuchten Bereich große Partikel vorhanden. Die quantifizierte Zusammensetzung dieser beiden Bereiche ist in Tabelle 8 aufgeführt. Man erkennt sehr gut, dass in diesem Falle die Zusammensetzung der kleinen Partikel sich von der Zusammensetzung der großen Partikel unterscheidet. Im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung ist Lanthan in den kleinen Partikeln deutlich weniger vorhanden und in den untersuchten größeren Partikeln liegt die Lanthan Konzentration dafür über der erwarteten Konzentration.

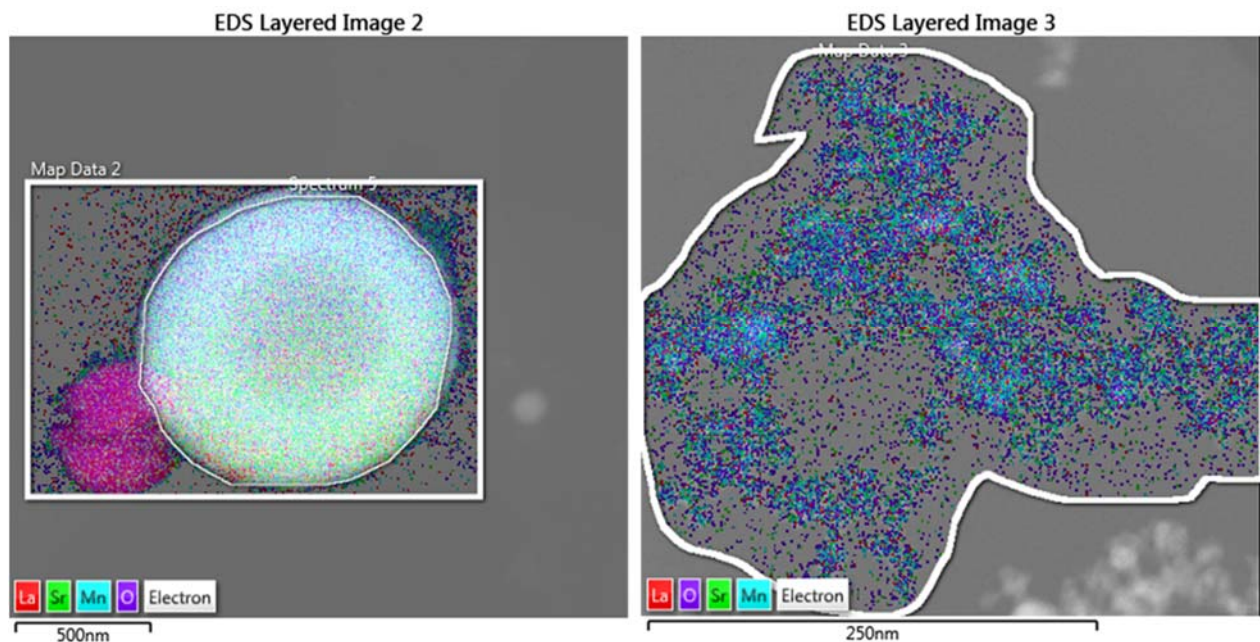


Abbildung 21: Elementverteilung (TEM EDX) großer Partikel und kleiner Partikel der Probe #322

Tabelle 8 : Zusammensetzung der großen und kleinen Partikel im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung in Probe #322.

Element [At%]	Ideal laut Präkursor	Große Partikel	Kleine Partikel
O	60,6	53,8	76,8
Mn	20,2	19	18
La	15,2	23,6	4
Sr	4,0	3,6	1,2

Vergleicht man die Zusammensetzung einiger größerer Partikel (Abbildung 22), so erkennt man, dass die Zusammensetzung allerdings stark schwankt, im Allgemeinen scheint es aber, dass Lanthan in den größeren Partikeln überrepräsentiert ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Aussagen über die Zusammensetzung von kleinen Partikeln.

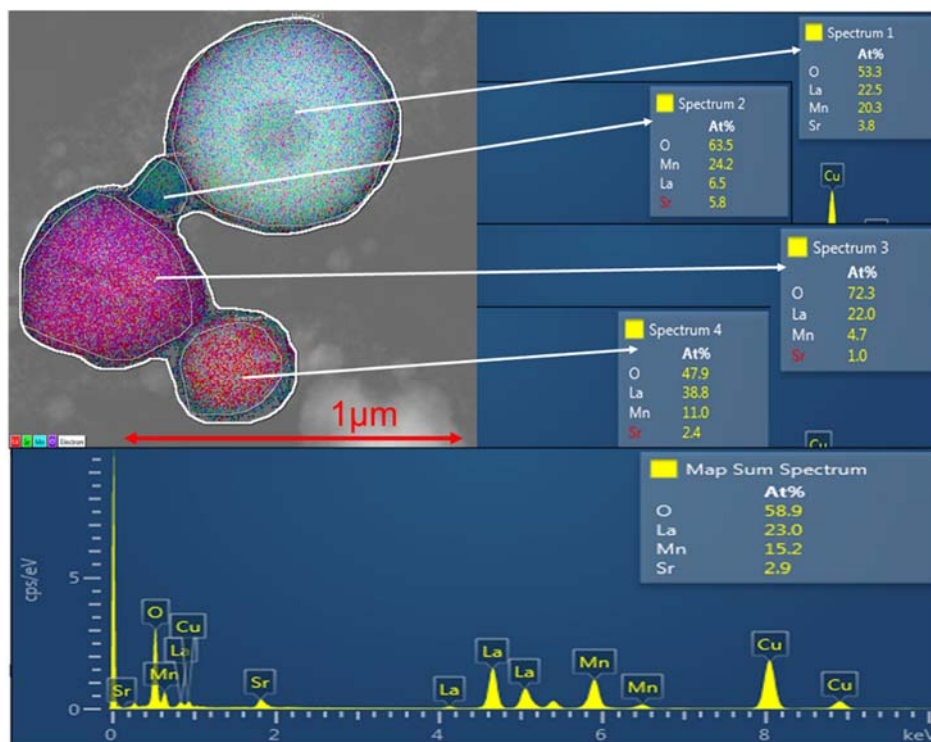


Abbildung 22: Elementverteilung (TEM EDX) zufällig ausgewählter großer Partikel der Probe #322.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Herstellung der Perowskitmaterialien hinsichtlich Ihrer Zusammensetzung gelungen ist und somit die Übertragung der Herstellbarkeit ternärer Systeme in den Pilotmaßstab gelungen ist.

Somit ist die Herausforderung der Skalierung der Synthese trotz der unterschiedlichen Reaktionskinetiken der Metalle gelungen. Insbesondere die unterschiedlich Weg-Zeit-Historie der einzelnen Atome in der aufskalierten Flamme unterscheidet sich erheblich zu den Experimenten im Labormaßstab. Es ist von einer längeren Verweilzeit der einzelnen Atome in der heißen Flamme auszugehen, so dass sich die Partikelbildung an sich, welche in der Regel oberhalb der Flamme stattfindet, deutlich verzögert. Eine vorherige Reaktion der einzelnen Metalle mit dem vorhandenen Sauerstoff zu singulären Metalloxiden, ist somit nicht erfolgt. Dies ist insbesondere der Prozessführung, welche zunächst auf die Zufuhr von Sauerstoff für die Flambildung ausgelegt ist, zu verdanken. Weitere Versuche für ternäre Systeme mit breiterem Materialspektrum sind somit in der Gasphase möglich.

Im Folgenden wird die Struktur der einzelnen Materialien genauer untersucht, um zu sehen inwieweit sich durch Variation der Ionenkonzentrationen unterschiedliche Strukturkonfigurationen bilden. Mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) wurde die Kristallstruktur der hergestellten Materialien untersucht.

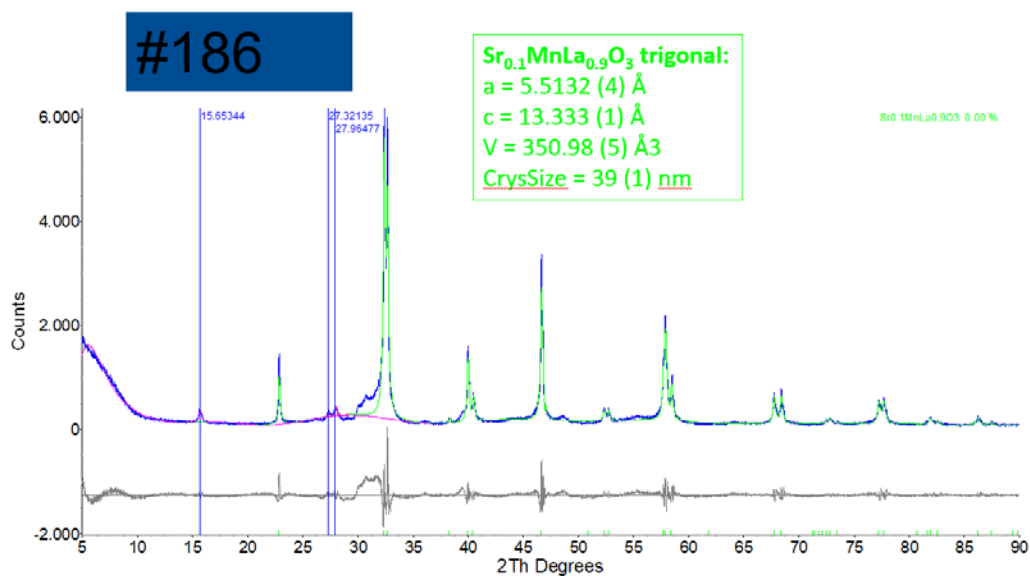


Abbildung 23: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe #186.

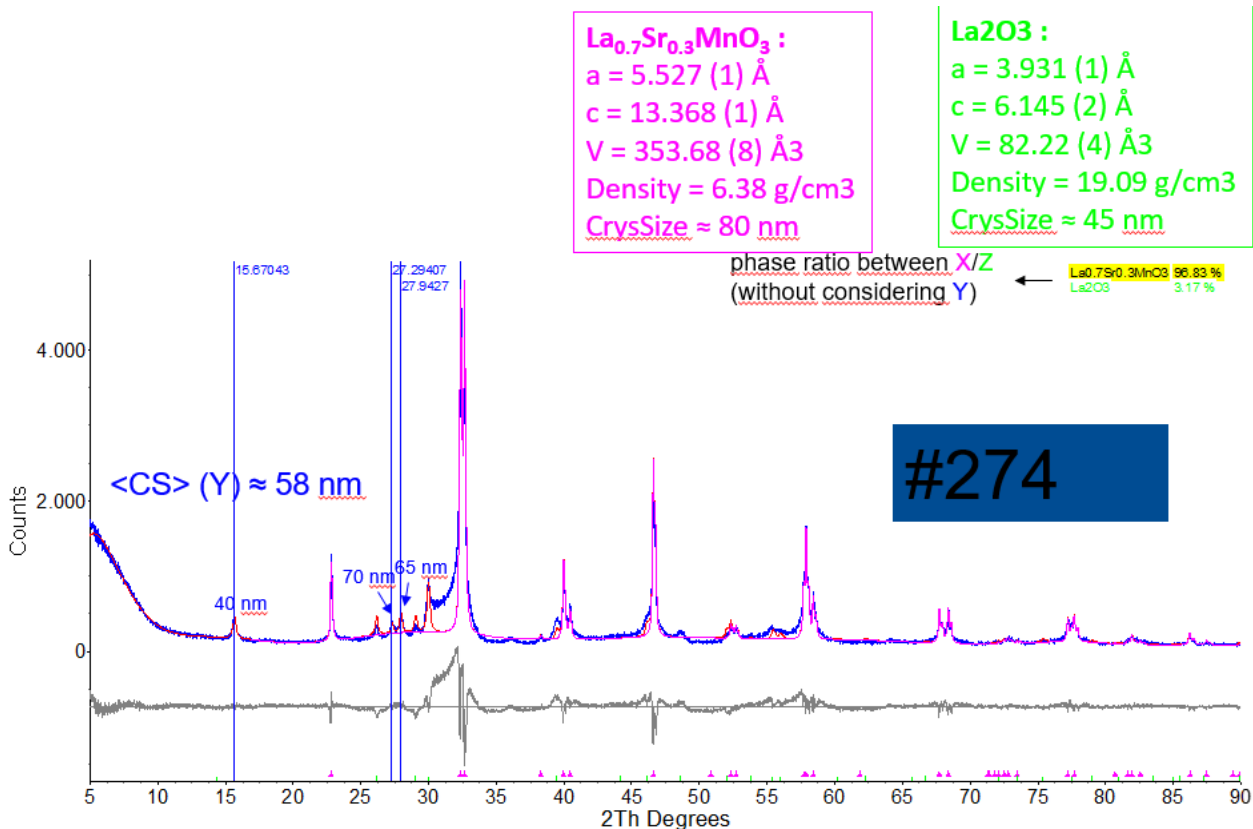


Abbildung 24: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe #274.

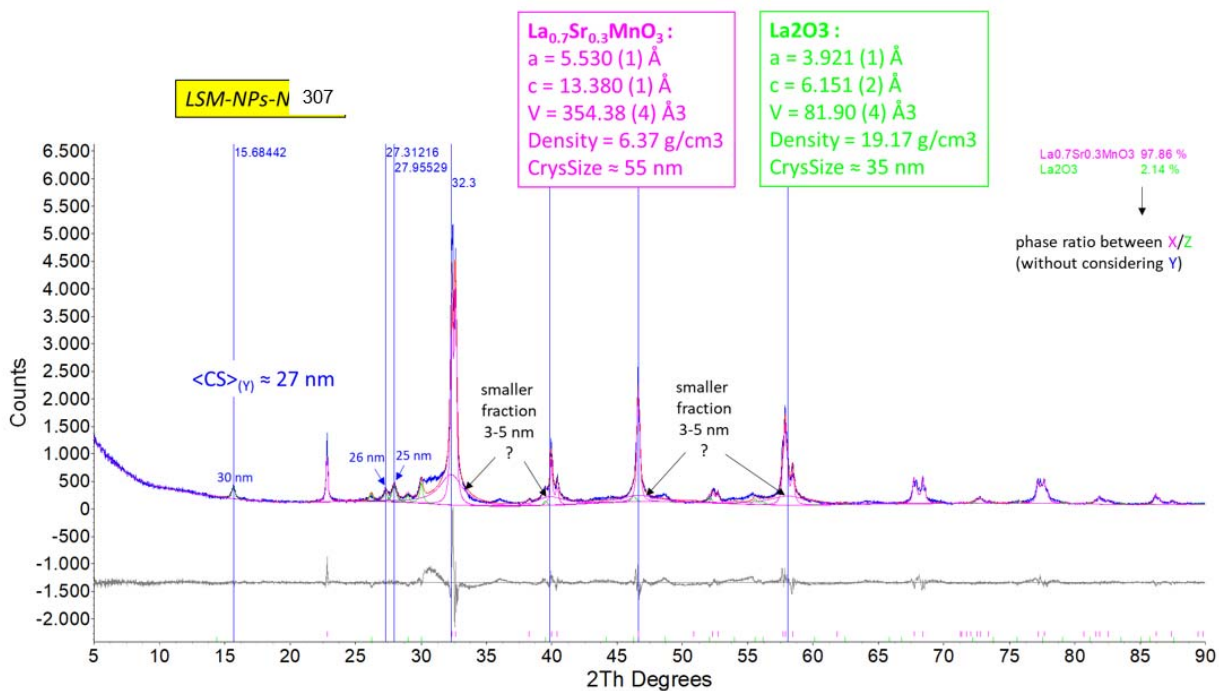


Abbildung 25: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe #307.

Die XRD Daten belegen insbesondere bei den letzten beiden Darstellungen die Bildung einer Sr_{0,3}La_{0,7}MnO₃. Dies entspricht im Wesentlichen der vorgelegten Ausgangslösung, so dass von einem vollen Umsatz ausgegangen werden kann, da insbesondere die Lanthanoxidphase nur einen geringen Anteil der Probe ausmacht. Insbesondere belegen auch die XRD Daten die erfolgreiche Reproduzierbarkeit des Materials auch innerhalb von mehreren Synthesen mit gleichen Prozessparametern.

3.4. Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der Materialien aus der Sprühflammsynthese

Die hergestellten Materialien zeigen eine verbesserte Katalyse der entscheidenden ORR (Abbildung 26) und wurden daraufhin iterativ optimiert. In der Folge wurden alle Chargen LSM im Sprühflammenreaktor hergestellt und analysiert (Abbildung 28). Es wird deutlich dass die LSM Materialien aus der Herstellung von FS1 unabhängig von der Charge vergleichbare katalytische Aktivität zeigen.

Neben des Potentials bei der ORR wurden außerdem TPR Messungen durchgeführt um einen weiteren Parameter der katalytischen Untersuchungen mit späteren Ergebnissen aus SOFC Zellen vergleichen zu können. Exemplarisch sind TPR Messungen von LSM in Abbildung 27 dargestellt. Auffällig ist dass das hergestellte Nanomaterial bereits bei niedrigen Temperaturen stark mit Wasserstoff reagiert. Das eingesetzte Material von Kerafol zeigt bei der gleichen Temperatur nur ein kleines Signal (294°C bzw. 297°C). Dies ist ein weiteres Indiz für ein leistungsfähiges Material.

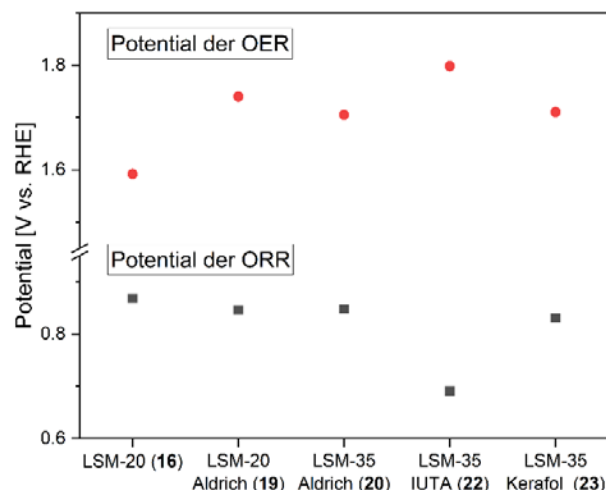


Abbildung 26: ORR und OER Potentiale der Referenzmaterialien gegen das Material #186 IUTA (22). Deutlich zu sehen ist das verbesserte Verhalten in ORR Reaktionen bei niedrigeren Potentialen.

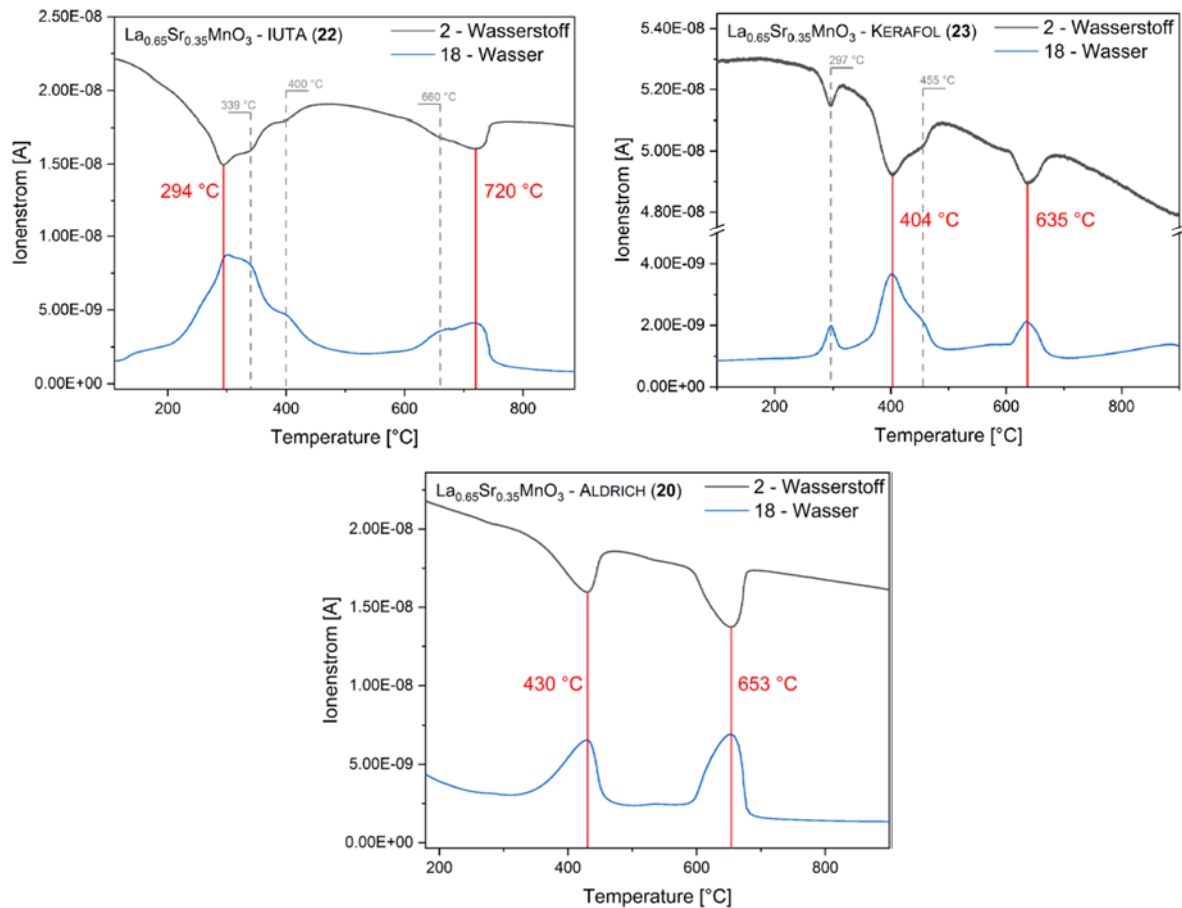


Abbildung 27: TPR Messungen des hergestellten LSM Materials #186 IUTA (22), LSM aus der Produktion von Kerafol (23) und Referenzmaterial von Sigma Aldrich (20).

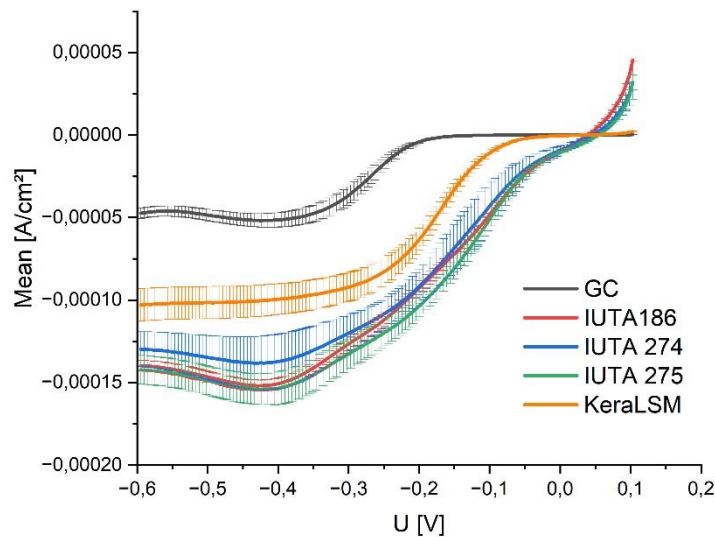


Abbildung 28: CV Experimente verschiedener Chargen von LSM aus der Produktion des IUTA im Vergleich. Alle Werte wurden durch eine 8-fach Bestimmung ermittelt. Ein klarer Unterschied zwischen Nanomaterialien und dem Material von Kerafol sind sichtbar.

Simulation des Sintervorgangs bei der Zellherstellung:

Zur Simulation möglicher Veränderungen der Element- und Phasenverteilung in den Materialien beim Sintervorgang während der Herstellung der SOFC Elemente wurden Sinterexperimente durchgeführt (sintern von Elektrolyt, Kathoden und Sperrschichten). Das Sintern fand bei 1200 °C für 4 Stunden statt. XRD Messungen zeigen dabei eine Homogenisierung der Phasen durch den Sinterprozess (weniger XRD Reflexe) und legt eine Homogenisierung der Perowskit Phase nahe.

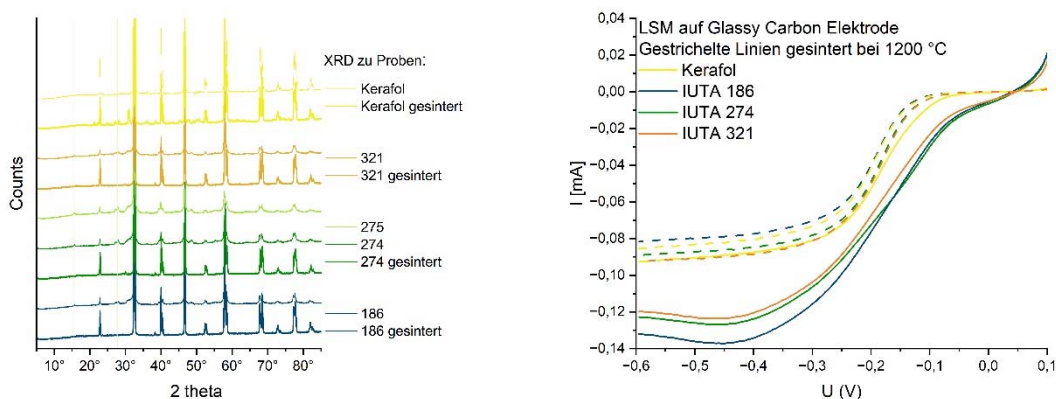


Abbildung 29 : XRD (links) und CV (rechts) Experimente verschiedener Chargen von LSM aus der Produktion der IUTA im Vergleich zur Kerafol Referenz.

Die CV Messungen zeigen tendenziell eine leichte Verschlechterung der ORR Performance, jedoch lediglich auf das Level der eingesetzten Referenzmaterialien der Firma Kerafol. Ein Einsatz als Additiv oder als Ausgangsmaterial in der Elektrodenherstellung wurde daher als sinnvoll erachtet. Mit den Materialien wurden auf Seiten der Industriepartner Sinterpasten hergestellt, Schwindungs- und Sinterexperimente durchgeführt und SOFC Zellen produziert die in Langzeitmessungen auf Leistung und Stabilität untersucht wurden. Die Daten der Industriepartner lagen bei Berichtstellung noch nicht vor.

Betrachtung LSCF: LSCF Materialien spielen ebenfalls eine große Rolle in den Produktionen von Kerafol und Sunfire, allerdings war die Synthese aus sicherheitstechnischen Gründen durch die Cobalt-Precursormaterialien nicht mehr möglich. Referenzmessung der Materialien welche in der Produktion der Industriepartner eingesetzt werden im Vergleich mit Referenzmaterialien von Sigma-Alrich.

Die XRD Messungen zeigen typische Perowskit-Signale ohne weitere Phasen. Die Reduktion in Wasserstoff zeigt zwei starke Signale bei 301 °C und 717 °C, und weniger intensive Signale bei 250 °C und 405 °C.

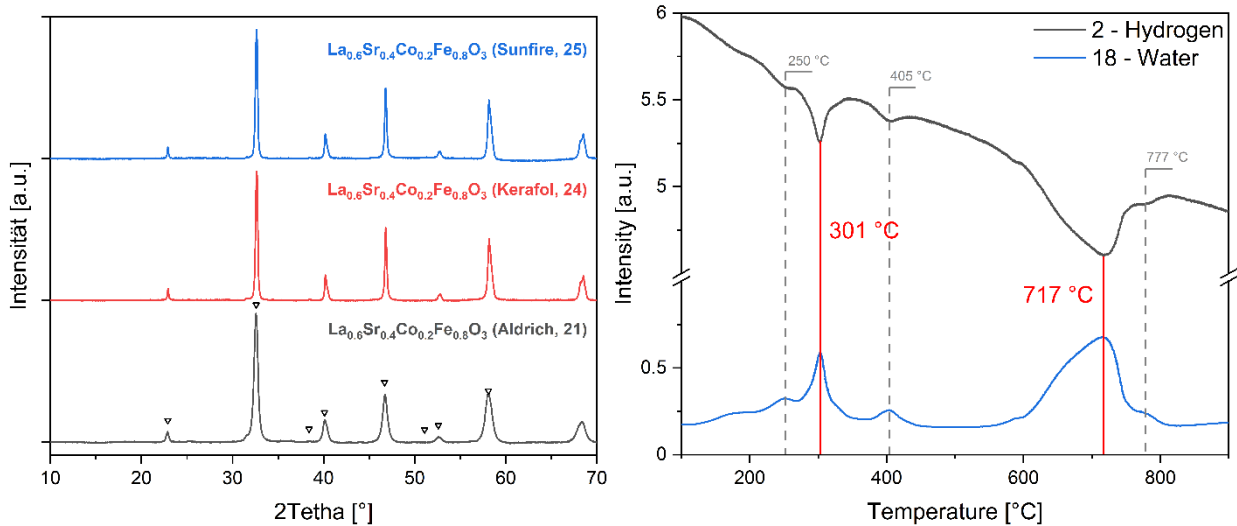


Abbildung 30: XRD Reflexe (links) und TPR Messung des Kerafol Materials (rechts).

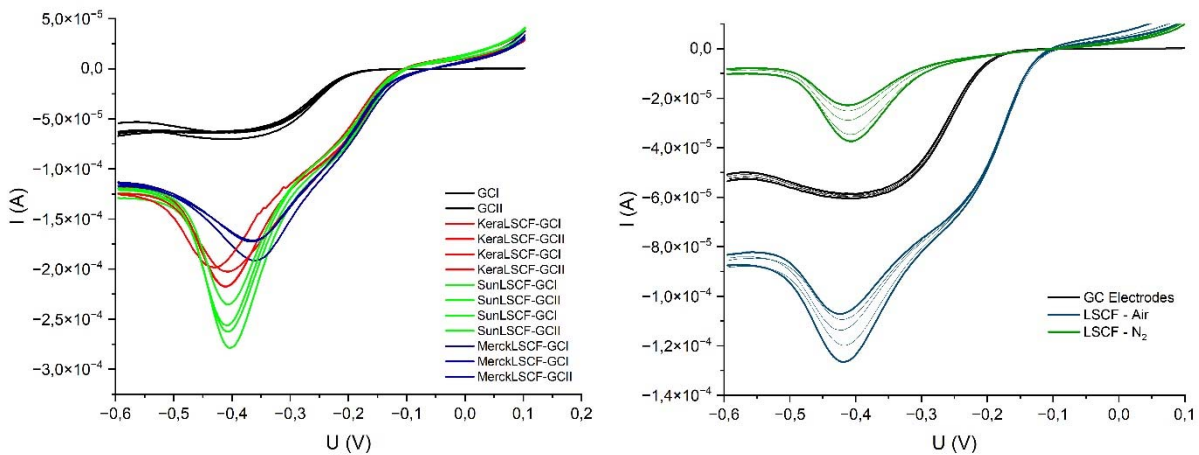


Abbildung 31: CV Messungen von Industrie- und Referenzmaterialien (links), sowie Kerafol Industriematerial in N₂ und Luft (rechts).

In den ORR CV Messungen zeigt LSCF ein deutliches Signal um -0,4 V, typisch für alle LSCF Materialien. Dieses Signal tritt in LSCF beschichteten Elektroden auch in Stickstoff Atmosphäre unabhängig von der Sauerstoff Reduktion (ORR) auf, was auf einen Prozess in der LSCF Beschichtung selbst deutet.

3.5. Experimente bei Industriepartnern für SOFC Anwendungen

Zuletzt wurden mit LSM Nanomaterial (#274) Sinterpasten hergestellt und Sinterexperimente durchgeführt. Die Rezeptur der Sinterpasten ist ein wichtiges Betriebsgeheimnis der Firmen

Kerafol und Sunfire und kann nicht an Projektpartner weitergegeben werden um Entwicklungsvorsprünge deuter Firmen nicht zu gefährden. Die Entwicklung einer Rezeptur für eine spezifische Sinterpaste berechnet das IKTS Dresden nach Aussage von Prof. M. Kusnezoff mit ca. 60.000 €. Aus diesem Grund wurden die Pastenherstellung und Schrumpfungsexperimente in den Laboratorien der Projektpartner durchgeführt.

Nach Erfolgreicher Herstellung definierter Schichten wurden die Experimentellen Materialien zu SOFC Elementen verarbeitet Die SOFC Elemente wurden im Vergleich mit Zellen aus der konventionellen Produktion Langzeit Tests (180 Stunden) unterzogen. Die Ergebnisse der gemessenen Leistungsparameter und Degradierungsraten werden derzeit durch die Firma Kerafol GmbH abschließend Analysiert bevor die Daten an die Forschungsinstitute weitergegeben werden können.

4. Gegenüberstellung der erzielten Ergebnisse zu den im Antrag dargestellten Zielen

Tabelle 9: Tabellarische Zusammenfassung der durchgeführten Arbeiten in der Projektlaufzeit.

Arbeitspaket 1a: Partikelsynthese und –Prozessierung (1.Generation) Die im Antrag gestellten Ziele wurden umgesetzt.	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Definition geeigneter Vorläufermaterialien und Lösungsmitteln.	Überarbeitung der Sicherheitsbetrachtung der Nanopartikelsyntheseanlage: Nachdem die Prozessierbarkeit in Flüssigkeiten von Co-haltigen Materialien als durchführbar evaluiert wurde, konnte bisher die Prozessierbarkeit zu Nanomaterialien aufgrund der toxischen Eigenschaften des Co nicht sichergestellt werden. Mit den Mitgliedern des PA wurde beschlossen zunächst die Fokussierung auf LSM Materialien zu legen.
Partikelsynthese Im Sprühflammenprozess.	Im Sprühflammenprozess wurden erfolgreich Perowskit Nanopartikel hergestellt. Dazu wurden die Nitrate der Metalle Sr, Mn und La suggestive in H ₂ O-VE gelöst und in den Flammenprozess eingedüst. Die nominelle Produktionsrate beträgt derzeit 11g/h. Für die Untersuchung der Auswirkungen der Präkursorkonzentration wurden unterschiedliche Metallsalzkonzentrationen eingestellt und prozessiert.
Arbeitspaket 1b: Partikelsynthese und –Prozessierung (2.Generation) Die im Antrag gestellten Ziele wurden teilweise umgesetzt. Es wurde auf Wunsch der Unternehmen eine industriell relevante Materialmenge erzeugt. Dadurch konnten weniger Materialvariationen umgesetzt werden.	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Für den Industriepartner Kerafol wurden Materialien für den industriellen Prozess hergestellt.	Der Industriepartner prozessiert die im Rahmen des Vorhabens hergestellten Materialien im Unternehmen.

Arbeitspaket 2: Strukturanalyse	
Die im Antrag gestellten Ziele wurden umgesetzt.	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Messung von XRD Reflexen	<p>Folgende Materialklassen wurden mittels XRD untersucht:</p> <ul style="list-style-type: none"> - LaCoO₃ (sowie dotiert mit Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb) - LaNiO₃ (sowie dotiert mit Yb) - LSCF (Labor + Referenzen Kerafol und Sunfire) - LSM (Referenz Kerafol, Sigma Aldrich) - LSM (IUTA Synthesen: #186/85/89 (24.06.2022), #274/98/99(28.06.2023), #275/97 (06.06.2023), #307/21 (10.01.-20.02.2024), #322 (26.04.2024)) <p>XRD-Daten für die Referenzsubstanzen der Industriepartner wie auch für die im Labor bzw. im Sprühflammenreaktor hergestellten Materialien zeigen die für eine Perowskit-Struktur erwarteten Reflexe, in einigen Fällen auch Anteile unerwünschter Phasen.</p> <p>Die durch Sprühflammsynthese hergestellten Materialien wurden jeweils mittels BET, XRD und EDX analysiert. Die Ergebnisse belegen die Bildung der Perowskitstruktur und die jeweils angestrebte chemische Zusammensetzung.</p>
Strukturanalyse via Raum- bzw. Tieftemperatur-Lumineszenzspektroskopie (FLNS)	<p>Messung der Lumineszenz aller Lanthanoid-haltigen Perowskite für eine erweiterte Strukturanalyse. Starke Emissionslöscheffekte verhindern jedoch bei den bislang evaluierten Ln-Dotanten eine effektive Auswertung der Raumtemperaturdaten sowohl im sichtbaren (z.B. Eu, Tb) sowie im NIR (z.B. Yb, Nd) Spektralbereich. Auch tieftemperatur-Lumineszenzspektroskopie konnte keine signifikante Verbesserung der Signalstärke erreichen.</p>
Strukturanalyse via TEM	<p>Analyse der Partikelgröße der im Sprühflammen-reaktor hergestellten LSM Proben. Die Analysen belegen heterogen Partikelgrößen, da einerseits viele kleine Partikel im Größenbereich < 20 nm gebildet wurden, jedoch auch wenige im Bereich von > 100nm.</p>
Elementaranalyse via HAADF-EDX	<p>Analyse der Elementverteilung in großen und kleinen Partikeln zeigt eine inhomogene stöchiometrische Zusammensetzung der beiden Partikelgruppen welche vermutlich im Zusammenhang mit der Bildungsdynamik steht.</p>

Spezifische Oberfläche	BET Isotherme für alle Sprühflammen- und Referenzmaterialien.
Analyse der O ² -Reaktivität via TPR	<p>Reaktion der Perowskite mit H₂ unter kontinuierlicher Erhöhung der Temperatur zur Evaluation der Mobilität der O²-Ionen im Perowskit Gitter. Messung aller bisher verfügbaren Proben und Referenzen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - LaCoO₃ (sowie dotiert mit Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb) - LaNiO₃ (sowie dotiert mit Yb) - LSCF (Kerafol, Sunfire, Sigma Aldrich) - LSM (Referenz Kerafol, Sigma Aldrich)
Oberflächenanalyse von SOFC Elementen aus der Produktion von Kerafol GmbH	REM, EDX, XRD Messungen in bi-lateraler Zusammenarbeit nach Projektende
<p>1.3 Arbeitspaket 3: Dispersionsherstellung</p> <p>Die im Antrag gestellten Ziele wurden umgesetzt.</p>	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Herstellung von verschiedenen Dispersionen zur Verwendung in Sinterprozessen	<p>Perowskitpartikel wurden in 0,1 m-% in wässriger Lösung Dispersionen überführt.</p> <p>Verwendung einer Ultraschallsonotrode (200W) bei unterschiedlichen Betriebsdauern</p> <p>Dispersionen zunächst nur im sauren Medium stabil: pH-Wertes = 3,3.</p> <p>Nach Partikelzugabe Anstieg auf pH= 7,8. Messung direkt nach US Behandlung</p> <p>Agglomeratdurchmesser ca. 200 nm</p>
Herstellung von verschiedenen Dispersionen zur Verwendung in Sinterprozessen durch Kerafol GmbH	Zusammensetzung der Sinterpasten ist wettbewerbsrelevantes Betriebsgeheimnis, daher hat Projektpartner Kerafol die Pastenherstellung und den Sinterprozess der hergestellten Materialien auf Basis bestehender Prozesse und Infrastruktur übernommen.

Arbeitspaket 4: Elektrokatalytischer Eigenschaften	
Die im Antrag gestellten Ziele wurden umgesetzt.	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Elektrodenherstellung	<p>Drei Generationen von Perowskit-Tinten zur Elektrodenherstellung mit folgenden Adaptionen:</p> <p>a) Vorheriger Ionenaustausch der Nafion-Lösung mit NaOH (H⁺ gegen Na⁺), um eine mögliche Reaktion mit den oxidischen Perowskiten zu vermeiden.</p> <p>b) Zugabe von Carbon Black in der Herstellung der Tinten um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern und damit vorrangig die Katalyse der Reaktion O₂ → 2O²⁻ im Messergebnis reflektiert ist.</p> <p>c) Optimierung des Verhältnisses zwischen Perowskit und Carbon Black.</p> <p>Etablierung einer Routine zur Auftragung (Stoffmenge, Drehgeschwindigkeit) und Trocknung der Elektrodenbeschichtung für eine optimale Reproduzierbarkeit der Messwerte.</p>
Messung Elektrodeneigenschaften	<p>Implementierung einer neuen leistungsstärkeren RDE (Rotating Disc Electrode; geldwerter Vorteil für das Projekt). Nachweis der Sauerstoffreduktion in alkalischer Lösung via RDE. Etablierung aller Messparameter (Konzentration, Rotationsgeschwindigkeit, Beschichtung der GC Elektroden, Spannungsvorschub und Messbereich, Inert- vs. O₂-Atomosphäre)</p>
Messung Elektrokatalytischer Eigenschaften	<p>Messung des O₂ → 2O²⁻ (ORR) Reduktionspotentials als wichtigen Parameter für die Evaluation aller bisher verfügbaren Perowskite für den Einsatz als Elektrodenmaterial in SOFC/SOEC.</p> <p>Vergleich zwischen allen hergestellten Materialien im Bezug auf den Reaktionsbeginn (Überspannung) als Marker für die katalytischen Eigenschaften des jeweiligen Perowskit Materials.</p> <p>Untersuchung des Einflusses von Sintervorgängen auf die katalytischen Eigenschaften der Materialien (insbesondere in Korrelation mit XRD und EDX Ergebnissen). Insbesondere für die industriell relevanten Materialien aus Sprühflammen-Synthesen: #189/85/89 (24.06.2022), #274/98/99(28.06.2023), #275/97 (06.06.2023), #307/21 (10.01.-20.02.2024), #322 (26.04.2024))</p> <p>Messung der Sauerstoffbildung (OER) als sekundären Parameter in alkalischer Lösung.</p>

Arbeitspaket 5: Sintern, Katalyse und optische Sensorik	
Die im Antrag gestellten Ziele wurden umgesetzt..	
Durchgeführte Arbeiten	Erzielte Ergebnisse
Herstellung von Referenzsubstanzen	Erfolgreiche Herstellung von Perowskiten als Referenzsubstanzen und Zugabe von Ln ³⁺ als mögliche Struktursonden: <ul style="list-style-type: none"> - LaCoO₃ (sowie dotiert mit Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb) - LaNiO₃ (sowie dotiert mit Yb)
Sintern von Perowskiten (Labor Synthesen)	Sintern der hergestellten Vorläufer-Materialien zur Herstellung von Perowskitstrukturen bei 800 °C.
Sintern von Perowskiten (Sprühflammen Synthesen)	Sintern der hergestellten Materialien LSM Referenz (Kerafol), LSM IUTA Synthesen: #186/85/89 (24.06.2022), #274/98/99(28.06.2023), #275/97 (06.06.2023), #307/21 (10.01.-20.02.2024), #322 (26.04.2024). Bestimmung der Elektrokatalytischen Eigenschaften und der Strukturänderung der Materialien.
Optoden-Messung des O ₂ Gradienten bei der ORR	Ortsabhängige Messung der O ₂ Konzentration an der Elektrode zur Bestimmung des O ₂ -Gradienten.

5. Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1 (IUTA)

- Einsatz wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
Es wurde wie geplant wissenschaftliches Personal im Umfang von 24,1 PM eingesetzt.
- Aufwendungen für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
wie beantragt wurde ein Gerät „Remote DRA“ der Firma Agilent beschafft. (Inkl. Sonderrabatt 7625,97 €)
- Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):
keine beantragt

Forschungseinrichtung 2 (UP Transfer)

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)
Wie beantragt wurde wissenschaftliches Personal im Umfang von 34 PM eingesetzt.
- Aufwendungen für Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)
keine beantragt
- Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):
keine beantragt

6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In beiden Forschungseinrichtungen wurde das eingesetzte Personal und die geleisteten Arbeiten entsprechend dem beantragten Arbeitsplan eingesetzt; die geleisteten Arbeiten waren somit angemessen und für den erzielten Projektfortschritt notwendig.

Die Kooperation der beiden beteiligten Forschungseinrichtungen verlief wie geplant.

Forschungseinrichtung 1 (IUTA)

Das bestehende Reaktorsystem wurde für die Synthese von Perowskiten befähigt, es wurden Synthesen bei zuvor ermittelten stabilen Betriebsparametern durchgeführt. Verschiedene Materialien wurden bei unterschiedlichen Parametern hergestellt und erfolgreich *ex situ* charakterisiert. Lediglich die LSCF Synthese konnte aufgrund von Sicherheitstechnischen Auflagen nicht umgesetzt werden.

Forschungseinrichtung 2 (UP Transfer)

Die Basis der Strukturuntersuchungen für Perowskitmaterialien besteht typischerweise aus XRD, HRTEM und ggf. Raman Spektroskopie. Darüber hinaus erlaubt die Messung von hochaufgelösten Emissionsspektren der eingebrachten Ln³⁺-Sonden zur Strukturanalyse eine schnelle und qualitative Strukturanalytik. Aus diesem Grund wurde diese Methode als sekundäre Analytik evaluiert. CV und TPR Messungen erlauben außerdem erste Aussagen zum Leistungsprofil der hergestellten Materialien, weswegen diese Techniken für katalytische Untersuchungen als Referenzexperimente durchgeführt wurde. Alle Materialien wurden gegen Referenzmaterialien aus der Produktion von Kerafol und Sunfire evaluiert.

Allgemeines

Insbesondere die Aufnahme von Materialien der Firmen Kerafol und Sunfire aus deren Brennstoffzellenfertigung sowie die Aufnahme von im Projekt hergestellten Materialien in die Fertigung von Zellen auf Seiten der Firmen stellt einen erheblichen Mehrwert für und die Forschung und den Erkenntnisgewinn der teilnehmenden KMU selbst dar. Dies zeigt sich auch in der Fortführung der wissenschaftlichen Zusammenarbeit auch nach Projektende.

Neben den o.g. Materialien auf Basis der Ausgangsmaterialien von Kerafol und Sunfire wurde im Vorgängerprojekt die Herstellung eines Ce_xGd_{1-x}O₂:Eu³⁺ (GDC:Eu) durch die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses angeregt und umgesetzt. In diesem (Folge-) Projekt lag der Fokus auf Wunsch der verarbeitenden KMU auf LSM und LSCF Materialien, welche laut Antrag Referenzmaterialien waren. Änderungen der Morphologie und Partikelgröße der Ausgangsmaterialien sind für die Hersteller bedeutende Parameter für firmeninterne Forschung.

7. Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse für KMU mit besonderem Augenmerk auf den innovativen Beitrag und die industriellen Anwendungsmöglichkeiten.

Sprayflammensynthese

Die Sprayflammen-gestützte Synthese stellt eine der kostengünstigsten Methoden zur Herstellung von Nanopartikeln aus der Gasphase dar und wird bereits großtechnisch (100 Tonnen/Jahr) von der chemischen Industrie (z.B. Evonik, Wacker Chemie) eingesetzt. Sowohl die Investition in Reaktoren mittleren Maßstabs sind für KMU technisch und finanziell realisierbar und wirtschaftlich interessant. Insbesondere für KMU bietet die Methode eine flexible Art der Partikelherstellung, sodass auf wechselnde Materialanforderungen reagiert werden kann. Die gezielte Herstellung von Perovskit-Nanomaterialien wurde etabliert, sodass auf dieser Materialbasis weitere Anwendungen in KMU realistisch sind. Ziel ist die weitere Skalierung der Materialherstellung und der Einsatz des nanoskaligen Materials in einer Endanwendung.

SOFC

Die Produktionskosten von SOFC Stapeleinheiten, auch durch die anspruchsvolle Konstruktion und Entwicklung von Hochtemperaturbauteilen, treiben die Stromgestehungskosten dieser Technologie generell in die Höhe und verlangen gleichzeitig einer hohen Lebensdauer der Komponenten. Obwohl sich die SOFC Technologie weiterhin in einer frühen Marktphase befindet, sind deren technologische Vorteile gegenüber der Verbrennung, vor allem bezüglich der erreichbaren elektrischen Wirkungsgrade, niedrigere Emissionen sowie Laufruhe, klar. Der Ergebnistransfer ergibt sich aus der Bereitstellung von Vorläufermaterialien and die Firma Kerafol GmbH mit spezifischen Eigenschaften, welche die F&E Aktivitäten der SOFC Hersteller unterstützt. Bisher sind nur Materialien mit Partikelgrößen auf der µm Skala verfügbar, wodurch Weiterentwicklungen der Morphologie der gesinterten Elektroden stark eingeschränkt sind. Die Materialien aus dem Projekt erlauben daher neuartige Entwicklungsarbeit bei den KMU Partnern. Die Langzeituntersuchungen mit Zellen hergestellt aus den im Projekt produzierten Materialien sind noch nicht abgeschlossen.

8. Einschätzung der Finanzierbarkeit einer anschließenden industriellen Umsetzung

Partikelsynthese

Als Beispiel für die industrielle Nutzung von Katalysatoren auf Basis von Nanopartikeln dient hier LSM. Dies wird derzeit kommerziell im Bereich zwischen 600 nm und 1200 nm je nach Beschaffenheit zwischen für bis zu ca. 6000 €/kg angeboten. Die Kosten für Aufbau und Inbetriebnahme eines Reaktorsystems mittleren Maßstabs zur Herstellung von hochspezifischen Nanomaterialien liegen voraussichtlich bei ca. 300 k€. Es ist anzunehmen, dass die Produktionskosten (ohne Investitionen) für die Nanopartikel bei rund 1000 € pro kg liegen. Je nach Zielmaterial (s.o.) können Preise von bis zu 10.000 €/kg erzielt werden (insbesondere bei Abgabe von Kleinstmengen).

Bei einer Produktionskapazität von 8 kg/d und einer Laufzeit von 180 Tagen pro Jahr ergibt sich eine Materialmenge von ~1500 kg/Jahr. Für einen ROI von 3 Jahren sind jährlich 100.000 € anzusetzen. Dazu sind generell rund 1000 €/kg auf die reinen Produktionskosten zu addieren, so dass sich Nanomaterialproduktionskosten bis 1100 €/kg ergeben. Die Wirtschaftlichkeit ist somit gegeben und die Produktion im mittleren Maßstab finanzierbar.

SOFC

Kostenschätzungen für Brennstoffzellen sind nur eingeschränkt möglich, da große Unterschiede zwischen konkurrierenden Designs bestehen. Aufgrund des modularen Aufbaus ermöglicht die Brennstoffzelle jedoch eine bessere Leistungsanpassung als ein Motor-BHKW. Dadurch lassen sich auch kleinere Leistungsklassen abdecken, was somit zu einer Vergrößerung der Marktchancen führt. In Deutschland werden etwa 18 Mio. Haushalte mit Erdgas versorgt und es werden jährlich etwa 600.000 Heizgeräte installiert. Der Absatzmarkt für SOFC wird auf 90.000 Brennstoffzellen-Heizgeräte in Deutschland und 500.000 Geräte in der EU geschätzt. Für eine detaillierte Abschätzung der Potenziale müssen zusätzlich die zukünftige Entwicklung konkurrierender Technologien und staatliche Förderungen berücksichtigt werden. Der angenommene Grenzwert, um auf dem Markt konkurrenzfähig sein zu können, liegt für komplette SOFC-Anlagen inklusive der Nebenaggregate bei 1.000 bis 2.000 kWel.

Wenn die Lebensdauer der SOFC-Stacks erhöht werden kann (Leistungsverlust Sunfire-Zellen bisher ca. 0.5%/1000 h) und gleichzeitig Wirkungsgrade und Materialeinsatz in der Konstruktion verbessert werden, wird das der SOFC-Technologie wichtige Impulse geben, die eine dynamische Marktentwicklung initiieren können.

9. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Publikationsverzeichnis

Bereits durchgeführte und zukünftig geplante Transfermaßnahmen wurden separat und tabellarisch zusammengefasst.

Die geleistete Arbeit entspricht dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Die Arbeiten wurden Personalbedingt besonders zu Beginn der Laufzeit in geringerem Umfang als geplant durchgeführt. Eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um ein Jahr wurde bewilligt. Die Kooperation der beiden beteiligten Forschungseinrichtungen und Industriepartnern verlief wie geplant.

- Durchgeführte Transfermaßnahmen im Berichtszeitraum

Durchgeführte Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse mit den Mitgliedern des PA	1. Vorstellung des Forschungsvorhabens und Diskussion des Weiteren Vorgehens.	14.09.2021
		2. Zwischenergebnisse und Definition der Zielmaterialien für einen Industriettransfer	27.10.22
		3. Abschlusstreffen	19.03.2024
Bilaterale Gespräche	Diskussion Mitarbeitenden der HSW Materials GmbH zur Herstellung Partikeln in der Sprühflamme.	Evaluierung von industriellen Produktionskapazitäten und Prozesstransfer in die Wirtschaft	06/2022 bis 12/2022
Bilaterale Gespräche	Koordinierung der Synthesen mit den Projektpartnern Kerafol und Sunfire	Lieferung von Vorläufermaterialien zur Produktion von Testzellen unter Variation der Partikelgröße	2023/24
Bilaterales Treffen	Empfang von Kerafol in Potsdam	Diskussion der Ergebnisse und zukünftiger Arbeiten	26/06/2024

▪ Geplante Transfermaßnahmen (auch nach Projektende)

Geplante Maßnahmen	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE Fortbildungsseminare (Teilnehmer aus Forschung, KMU und Industrie)	Quartal I 2025
Bericht	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE Newsletter/NanoEnergie und IUTA Tätigkeitsbericht (Auflage ca. 1500 bzw. 400)	Jährlich
Vortrag	Transfer der Ergebnisse bei internationalen Konferenzen	NRW-Nanokonferenz Successful R&I in Europe	Mai 2025 Februar 2025
Publikation	Veröffentlichung der Ergebnisse in intern. Fachzeitschriften	z.B. Experiments in Fluids, Chemical Engineering Science	Ab Herbst 2024
Internetpräsenz	Rasche / umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA und der UP Transfer GmbH	Ab Herbst 2024
Messkampagne	Testen der im Projekt hergestellten Materialien	Herstellung von Sinterpasten und Produktion von experimentellen Zellen	Quartal IV 2024

▪ Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

Geplante Maßnahmen	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Vortrag	Weiterbildung von KMU-Mitarbeitern	CENIDE-Fortbildungsseminar	Quartal I 2025
Ausstellung	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Nationale Messen (durch CENIDE)	Ab Herbst 2025
Publikation	Veröffentlichung der Ergebnisse in internationalen Fachzeitschriften	z.B. Experiments in Fluids, Chemical Engineering Science	Ab 2025
Internetpräsenz	Rasche & umfassende Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung auf den Seiten des IUTA und der UP Transfer GmbH	Ab Herbst 2025

10. Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts

Der Ergebnistransfer konnte bis zum Ende des Bewilligungszeitraums wurde wie geplant umgesetzt. Die Realisierbarkeit der weiter geplanten Transfermaßnahmen wird auf Basis der bisherigen Erfahrungen als hoch eingeschätzt. Ein Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses hat bereits die Synthese von Perowskiten in der Gasphase kommerzialisiert. Damit wurde die Basis für weitere industrielle Transfermaßnahmen gelegt.