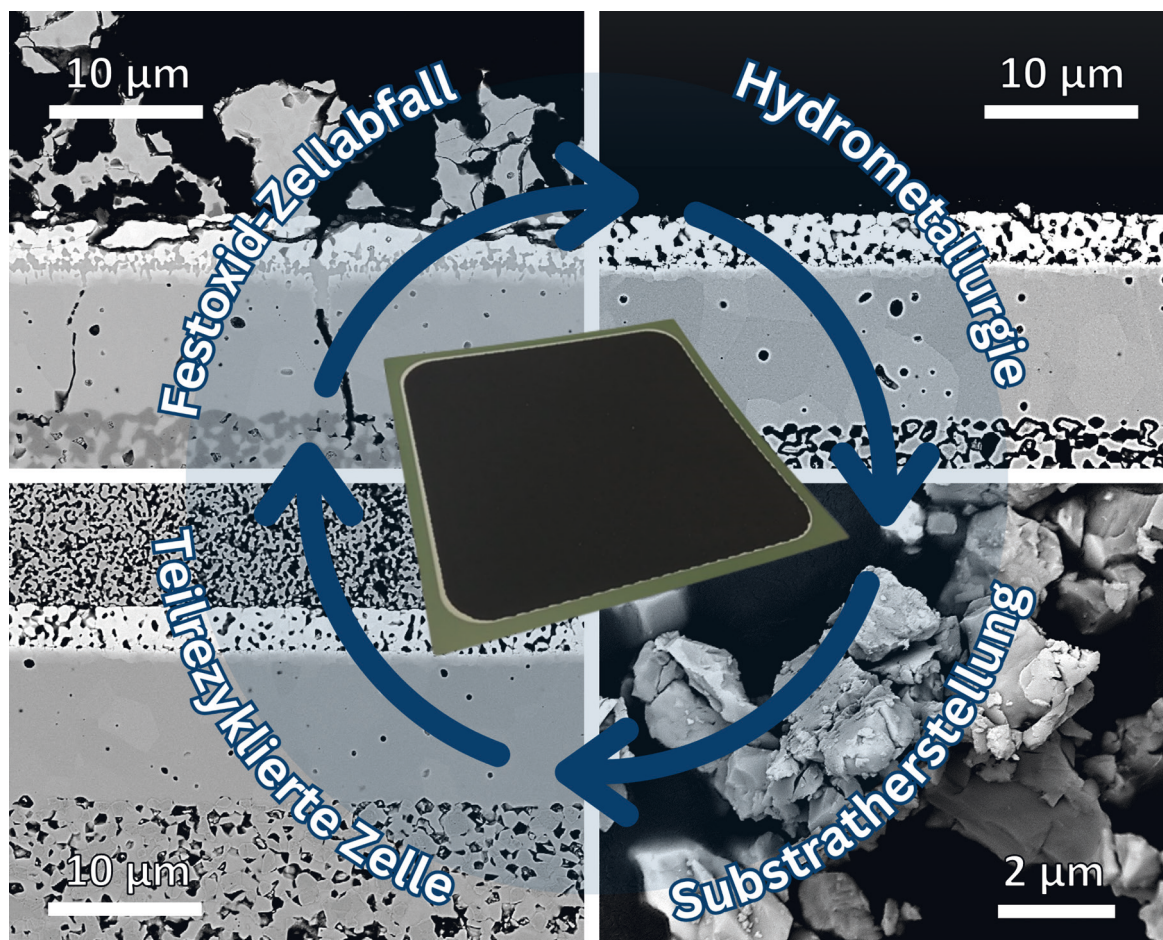




Recyclingmöglichkeiten für die Keramikkomponenten einer Festoxidzelle

Stephan Sarner

Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 660

ISBN 978-3-95806-816-2

Recyclingmöglichkeiten für die Keramikkomponenten einer Festoxidzelle

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Stephan Sarner, M.Sc.

Berichtende: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Olivier Guillon
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. (UA) Karl Bernhard Friedrich
Hon.-Prof. Dr.-Ing. Norbert H. Menzler

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy Materials and Devices (IMD)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IMD-2)

Recyclingmöglichkeiten für die Keramikkomponenten einer Festoxidzelle

Stephan Sarner

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 660

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-816-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2025

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 660

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2025)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-816-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT

The solid oxide cell is a high-efficient technology for the production and conversion of hydrogen into electricity. This technology is based on high-performance ceramics that contain a variety of strategically valuable and critical raw materials. In light of the growing global interest in low-CO₂ hydrogen, a significant market ramp-up of this technology is expected in the coming decade. To ensure sustainable and resource-efficient use, the development of economically viable recycling concepts for production scrap and returned materials is crucial, even at the early stages of commercialization.

This thesis presents a recycling concept that primarily focuses on preserving the main fraction of the cell material in a closed-loop system. The bulk material consists of yttria-stabilized zirconia and nickel, while smaller amounts of gadolinium-doped ceria and lanthanum-strontium-cobalt-ferrite are present in the cell composite. Accordingly, the recycling concept applies to fuel electrode-supported solid oxide cells and is demonstrated using cells manufactured at the Forschungszentrum Jülich. A key element of the process lies in the complete separation of the air-side perovskite components (here: lanthanum-strontium-cobalt-ferrite) from the rest of the cell composite, which was achieved through a wet chemical process using hydrochloric acid. The separation process was optimized to ensure that the perovskite compound is fully decomposed, while the main fraction of the cell remains as a stable solid phase. This undissolved solid residue is mechanically crushed and was partially reincorporated into the production of new cell material in the form of a substrate. Despite minor differences in the lateral shrinkage behavior during the sintering process, the functionality of the recycled substrate was maintained compared to a new, non-recycled standard. The closed-loop process achieved a material yield of approximately 97 %. Furthermore, the recovery of strategically valuable metals from the perovskite components, particularly lanthanum, was investigated in an open-loop approach. By direct oxalate precipitation, a large portion of the contained lanthanum was recovered with a chemical purity of over 98 %.

The results demonstrate the technical feasibility of integrating ceramic solid oxide waste into the manufacturing process and retaining the majority of the cell components (85–90 mass percentage) directly in a closed loop. The advantages and limitations of the process were considered in comparison with other studies in this emerging research field and discussed throughout this work.

KURZFASSUNG

Die Festoxidzelle ist eine hocheffiziente Technologie zur Erzeugung und Verstromung von Wasserstoff. Die Technologie beruht auf Hochleistungskeramiken, die eine Vielzahl an strategisch wertvollen und kritischen Rohstoffen enthalten. Angesichts des wachsenden globalen Interesses an CO₂-arm produziertem Wasserstoff wird in der kommenden Dekade ein deutlicher Markthochlauf dieser Technologie erwartet. Um eine nachhaltige und ressourcenschonende Nutzung zu gewährleisten, ist die Entwicklung wirtschaftlich tragfähiger Wiederverwertungskonzepte für Produktionsausschüsse und Rückläufermaterialien bereits in der frühen Vermarktungsphase von entscheidender Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Recyclingkonzept vorgestellt, das sich vor allem auf den Erhalt der Hauptfraktion des Zellmaterials, in einem geschlossenen Kreislauf fokussiert. Die Hauptmasse des Materials besteht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid und Nickel, während zu geringeren Anteilen Gadolinium-dotiertes Ceroxid und Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit im Zellverbund vorkommen. Das Recyclingkonzept ist demnach für brenngaselektroden-gestützte Festoxidzellen ausgelegt und wird exemplarisch anhand der am Forschungszentrum Jülich entwickelten Zellen demonstriert. Ein zentrales Element des Verfahrens ist die vollständige Trennung der luftseitigen Perowskitbestandteile (hier: Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit) vom restlichen Zellverbund, was durch einen nass-chemischen Prozess mit Salzsäure erreicht wurde. Der Trennungsvorgang wurde so optimiert, dass die Perowskitverbindung vollständig zersetzt wird, während die Hauptfraktion der Zelle als stabile Festphase erhalten bleibt. Diese nicht gelöste Festfracht wurde mechanisch zerkleinert und konnte anteilig in die Herstellung von neuem Zellmaterial, in Form eines Trägersubstrats, eingebunden werden. Trotz geringer Unterschiede im lateralen Schrumpfungsverhalten während des Sintervorgangs konnte die Funktionalität des recycelten Substrats im Vergleich zu einem neuen, nicht recycelten Standard erhalten bleiben. Der geschlossene Kreislauf wies dabei eine Materialausbeute von etwa 97 % auf. Darüber hinaus wird die Rückgewinnung strategisch wertvoller Metalle aus den Perowskitbestandteilen, insbesondere Lanthan, in einem offenen Kreislauf untersucht. Durch direkte Oxalatfällung konnte ein Großteil des enthaltenen Lanthans mit einer chemischen Reinheit von über 98 % zurückgewonnen werden.

Die Ergebnisse demonstrieren die technische Machbarkeit, Abfälle von keramischen Festoxidbestandteilen in den Herstellungsprozess einzubinden und den Hauptteil der Zellkomponenten (85–90 Massenprozent), direkt in einem geschlossenen Kreislauf zu erhalten. Die Vorzüge und Grenzen des Verfahrens wurden in Zusammenhang mit anderen Studien in diesem aktuellen Forschungsfeld betrachtet und im Verlauf der vorliegenden Arbeit diskutiert.

INHALTSVERZEICHNIS

ABSTRACT	I
KURZFASSUNG	II
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
1 EINLEITUNG	1
2 HINTERGRUND UND THEORIE	3
2.1 Festoxidzellen	3
2.1.1 Funktionsprinzip	3
2.1.2 Spannungsverluste	6
2.1.3 Systemkomponenten	9
2.1.4 Zellkomponenten	11
2.1.5 Zelldesigns	14
2.1.6 Zellherstellung	16
2.2 Kreislaufwirtschaft von Festoxidzellabfällen	20
2.2.1 Marktentwicklung von Festoxidzellen	22
2.2.2 Rohstoff- und Kostenabschätzung	23
2.2.3 Gesetzliche Regelungen in der EU	25
2.2.4 Literaturüberblick zum Recycling von Festoxidzellen	27
2.2.5 Recycling von analogen Materialien	31
2.2.6 Hydrometallurgie	33
3 EXPERIMENTELLE METHODEN	35
3.1 Überblick zum Probenmaterial	35
3.2 Analytische Methoden	36
3.2.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	36
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	38
3.2.3 Röntgenbeugung	39
3.2.4 Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse	39
3.2.5 Messung der spezifischen Oberfläche	40
3.2.6 Rheologische Messungen	40
3.2.7 Thermogravimetrie	41
3.2.8 Mechanische Festigkeitsuntersuchungen	41
3.2.9 Luftleckraten-Test	43
3.2.10 Einzelzell-Messungen	43
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	44
4.1 Recyclingkonzept	44
4.1.1 Geschlossener Kreislauf	46
4.1.2 Offener Kreislauf	48

4.2 Lösungsversuche	48
4.2.1 Löslichkeitsstudie mit diversen Säuren	48
4.2.2 Modellbasierte Löslichkeitsstudie mit Salzsäure und Salpetersäure	54
4.2.3 Löslichkeit anderer Perowskite	61
4.2.4 Untersuchung an betriebenen Zellbruchstücken	63
4.2.5 Selektive LSCF- und LCC10-Extraktion an EoU-Zellbruchstücken	65
4.3 Teilrezyklierte Substrate und Zellen	66
4.3.1 Pulveraufbereitung	67
4.3.2 Schlickerherstellung und Foliengießen	70
4.3.3 Charakterisierung des Substrats	72
4.3.4 Untersuchung der Vollzellen	80
4.4 Rückgewinnung der ausgelaugten Bestandteile	82
4.4.1 pH-abhängige Oxalsäurefällung	82
4.4.2 Kalzinierung der rückgewonnen Lanthanfracht	85
4.5 Prozessdaten	86
5 ZUSAMMENFASSUNG	88
6 AUSBLICK	90
6.1 Zukünftiges Recycling von Brenngaselektroden-gestützten Zellen	92
6.2 Recycling weiterer Festoxid-Zelltypen	93
TABELLENVERZEICHNIS	95
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	96
LITERATURVERZEICHNIS	99
ANHANG	117
DANKSAGUNG	121

BEREITS VERÖFFENTLICHTE TEILE DIESER ARBEIT

Sarner, S., et al., *Recycling Strategies for Solid Oxide Cells*. Advanced Energy Materials, 2022. 12(35): p. 2201805

Sarner, S., et al., *Recycling and Reuse Strategies for Ceramic Components of Solid Oxide Cells*. ECS Transactions, 2023. 111(6): p. 1369.

Sarner, S., et al., *Towards a Scalable Recycling Process for Ceramics in Fuel-electrode-supported Solid Oxide Cells*. Green Chemistry, 2025. 27 (8): p. 2252-2262.

KONFERENZ- UND TAGUNGSBEITRÄGE

Sarner, S., et al., *Recycling Possibilities for Solid Oxide Fuel and Electrolyzer Cells*. Poster präsentiert auf dem European Fuel Cell Forum (EFCF 2022), Luzern, Schweiz, 4.-8. Juli 2022.

Sarner, S., et al., *Recycling and Reuse Strategies for Ceramic Components of Solid Oxide Cells*. Vortrag auf dem 18th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC18), Boston, USA, 28. Mai-2. Juni 2023.

Sarner, S., et al., *(Semi-) Closed Loop Recycling of Solid Oxide Cells*. Vortrag auf der 9th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells (FDFC 2023), Ulm, Deutschland, 25.-27. September 2023.

Sarner, S., et al., *In-the-loop-recycling of fuel-electrode supported solid oxide cells*. Vortrag auf der 48th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2024), Daytona Beach, USA, 28. Februar-2. März 2024.

Sarner, S., et al., *Closing the Loop: Advancing Solid Oxide Cell Ceramics in the Circular Economy*. Vortrag auf der 14th International Conference on Materials and Chemical Engineering (CMCEE14), Budapest, Ungarn, 18.-22. August 2024.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

3YSZ	3 mol% Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
8YSZ	8 mol% Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid
AEL	engl. <i>alkaline electrolyzer</i> ; alkalischer Elektrolyseur
BBD	Box-Behnken-Design
BET	Brunauer-Emmett-Teller Methode
BoP	engl. <i>balance-of-plant</i> ; unterstützende Systemeinheiten
CE	engl. <i>circular economy</i> ; Kreislaufwirtschaft
CHP	engl. <i>combined heat and power</i> ; Kraft-Wärme-Kopplung
DMG	Dimethylglyoxim
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EoL	engl. <i>End-of-Life</i> ; Lebensende
EoU	engl. <i>End-of-Use</i> ; Ende der Nutzung
EU	Europäische Union
ESC	engl. <i>electrolyte-supported cell</i> ; Elektrolyt-gestützte Zelle
FESC	engl. <i>fuel electrode-supported cell</i> ; Brenngaselektroden-gestützte Zelle
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
ICP-OES	engl. <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> ; Opt. Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LE	engl. <i>leaching efficiency</i> ; Auslaugungseffizienz
LSC	Lanthan-Strontium-Kobaltit
LSCF	Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit
LSM	Lanthan-Strontium-Manganit
MIEC	engl. <i>mixed ionic electronic conductor</i> ; ionischer- und elektrischer Mischleiter
MSC	engl. <i>metal-supported cell</i> ; Metall-gestützte Zelle

OR	engl. <i>overall recovery</i> ; Gesamtrückgewinnung
PEMEL	engl. <i>proton exchange membrane electrolyzer</i> ; Protonen-Austausch-Membran-Elektolyseur
PSD	engl. <i>particle size distribution</i> ; Partikelgrößenverteilung
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RSM	engl. <i>response surface methodology</i> ; Reaktionsoberflächenmethode
TEC	engl. <i>thermal expansion coefficient</i> ; Thermischer Ausdehnungskoeffizient
TPB	engl. <i>triple phase boundary</i> ; Drei-Phasen-Grenzflächen
S/L	engl. <i>solid-liquid ratio</i> ; Feststoff-/Flüssigkeits-Verhältnis
SE	Sekundärelektronen
SOC	engl. <i>solid oxide cell</i> ; Festoxidzelle
SOEC	engl. <i>solid oxide electrolysis cell</i> ; Festoxidelektolysezelle
SOEL	engl. <i>solid oxide electrolyzer</i> ; Festoxid-Elektrolyseur
SOFC	engl. <i>solid oxide fuel cell</i> ; Festoxibd Brennstoffzelle
SRU	engl. <i>single repeating unit</i> ; wiederholende Einzeleinheit
TG	Thermogravimetrie
Y	engl. <i>yield</i> ; Ausbeute
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid

1 EINLEITUNG

Im Zuge der Energiewende ist die Bereitstellung von effizienten Energiespeicher- und Umwandlungssystemen eine dringliche Herausforderung unserer Zeit. Bis zum Jahr 2023 ist bereits ein Temperaturanstieg der Erdoberfläche von 1,1–1,2 °C, verglichen zum vorindustriellem Niveau, verzeichnet worden.^{1,2} Die wesentliche Triebkraft des anthropogen induzierten Klimawandels ist die Emission von Treibhausgasen, wobei der Energiesektor für über 70 % der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist.³ Um das anvisierte 1,5 °C-Ziel des Pariser Übereinkommens⁴ trotz des jährlich steigenden Energiebedarfs von 1–2 %⁵ umzusetzen, haben sich bereits 93 Staaten verpflichtet, das Netto-Null-Emissionsziel zu erreichen.¹ Für den Großteil der Nationen bedeutet das, bis zum Jahr 2050 eine Treibhausgasbilanz von „null“ zu erreichen, wobei die Emissionen von Treibhausgasen im Gleichgewicht zu Reduktionsmaßnahmen, sogenannten Negativemissionen, stehen müssen. Der Wandel wird vor allem durch die reduzierte Nutzung fossiler Energieträger und den stetigen Ausbau von erneuerbaren Energien vollzogen.⁶ Um die flexible Nutzung von erneuerbaren Energieerzeugern zu ermöglichen, sind Speichersysteme erforderlich. Der erneuerbare Strom (engl. *power*) soll dabei in eine speicherbare Form (*X*) überführt werden, weshalb die entsprechenden Technologien auch als „*Power-to-X*“ bezeichnet werden.

Im Kontext der sektorübergreifenden Dekarbonisierung wird Wasserstoff als vielversprechender Energieträger angesehen.^{7,8} Neben der Anwendung im Energie- und Wärmesektor kann Wasserstoff in zahlreichen nicht-elektrifizierbaren Prozessen eingesetzt werden, beispielsweise als Reduktionsmittel in der Metallurgie^{9–11} oder als Rohstoff für die Herstellung von Grundchemikalien wie Ammoniak.^{12–14} Auch hervorzuheben ist die Anwendung von Wasserstoff in der Petrochemie, insbesondere bei der Hydrodesulfurierung^{15,16} und für die Raffinierung von höhermolekularen Kohlenwasserstofffraktionen.^{17–19} Im Jahr 2022 betrug der globale Wasserstoffbedarf 95 Mt, mit einer jährlich steigenden Nachfrage von etwa 3 %.²⁰ Der Großteil des hergestellten Wasserstoffs stammt aus konventionellen Verfahren wie Dampfreformierung von Methan (~71 %) und Kohlevergasung (~27 %), wohingegen nur ein kleiner Anteil (2–5 %) über CO₂-arme Verfahren gewonnen wird.^{21–23} Für die skalierbare Erzeugung von erneuerbarem bzw. „grünem“ Wasserstoff gelten Wasserstoffelektrolyseure als reifste Technologie. Voraussetzung ist, dass der notwendige Strom für die Elektrolyse ausschließlich aus erneuerbaren Energien stammt. Die Kosten für die Herstellung von grünem Wasserstoff liegen, je nach eingesetzter Technologie, heutzutage drei bis sechs Mal höher im Vergleich zu konventionellen Verfahren.²⁴ Dennoch bestehen Ambitionen für den großangelegten Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur in der EU. Konkret angestrebt wird eine installierte Elektrolyseurkapazität von 44 GW bis zum Jahr 2030, veranlasst durch das EU-Klimaschutzpaket *Fit for 55*,²⁵ welches seit Oktober 2023 im Europäischen Klimagesetz verankert ist.²⁶ Primär wird die Vermarktung von drei unterschiedlichen Wasserstoffelektrolyseurtechnologien vorangetrieben. Dabei handelt es sich um Alkalische- (engl. *alkaline electrolyzers*, AELs), Protonen-Austausch-Membran- (engl. *proton exchange membrane electrolyzers*, PEMELs) und Festoxid-Elektrolyseure (engl.

solid oxide electrolyzers, SOELs). Jede der genannten Technologien birgt Vor- und Nachteile bezüglich des Einsatzgebiets, der Kosten und des technologischen Reifegrads (engl. *technology readiness level*, TRL). Der TRL beschreibt den Status der Technologie von der konzeptionellen Forschungsphase (TRL 1–3), über die Entwicklung (TRL 4–6), bis hin zur Demonstration auf Systemebene und dem kommerziellen Vertrieb (TRL 7–10). Während sowohl der AEL als auch der PEMEL bereits ein hoher technologischer Reifegrad zugesprochen wird (TRL 8–9), sind SOELs von einem kommerziellen Standpunkt aus weniger weit entwickelt (TRL 6–7).^{27–29} Um die Vermarktung der Wasserstoffelektrolyseure, insbesondere der SOEL voranzutreiben, ist die Senkung der Investitions- und der Betriebsausgaben von entscheidender Bedeutung. Zusätzlich sollte bereits in der frühen Vermarktungsphase die gesamte Wertschöpfungskette des Elektrolyseurs erfasst werden, welche auch die adäquate Handhabung des Produkts an dessen Lebensende umfasst. Bestenfalls lässt sich die Kostensenkung mit einem nachhaltigen, ressourcenschonenden Wirtschaften in Einklang bringen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zuge des deutschen Förderprojektes ReNaRe (Recycling – Nachhaltige Ressourcennutzung; Teil der Technologieplattform H2Giga) angefertigt und soll zur Integration von Festoxidzellen (engl. *solid oxide cells*, SOC) in eine Kreislaufwirtschaft beitragen. Dabei wird der Fokus auf die Wiedernutzung der keramischen Bauteile gelegt und ein Konzept für die Wiederaufbereitung vorgestellt. In Kapitel zwei werden grundlegende Eigenschaften der sauerstoffionenleitenden SOC vermittelt und es wird auf die derzeitige Studienlage sowie die Relevanz von möglichen Recyclingwegen eingegangen. Das dritte Kapitel liefert Informationen über die experimentelle Vorgehensweise, das Probenmaterial sowie die angewandte Messmethodik. In Kapitel vier wird das entwickelte Recyclingkonzept erläutert und die Ergebnisse des angewendeten Verfahrens werden dargelegt, speziell bezogen auf das am Forschungszentrum Jülich etablierte Zelldesign, sowie analoge Zellkonzepte. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit Bezug auf Energieverbrauch und Wirtschaftlichkeit eingeordnet.

2 HINTERGRUND UND THEORIE

In diesem Kapitel werden grundlegende Kenntnisse zum Aufbau, der Funktionsweise und der Herstellung von Festoxidzellen erläutert, insbesondere Bezug nehmend auf die, in dieser Arbeit praktizierten Verfahren der Aufbereitung und Rückgewinnung. Des Weiteren wird ein Überblick zur aktuellen Forschungslage zum Thema Festoxidzellrecycling verschafft.

2.1 Festoxidzellen

Festoxidzellen sind elektrochemische Energieumwandlungssysteme, die in zwei unterschiedlichen Betriebsmodi, innerhalb einer Einheit betrieben werden können. Während des Betriebs als Festoxidbrennstoffzelle (engl. *solid oxide fuel cell*, SOFC) wird das Brenngas zu elektrischer Energie umgesetzt, während im Betriebsmodus als Festoxidelektrolysezelle (engl. *solid oxide electrolysis cell*, SOEC) Wasser oder Kohlendioxid unter elektrischer Last in dessen Bestandteile zerlegt wird.

Im Vergleich zu anderen Elektrolyse-/Brennstoffzellen wie den Alkalischen- oder Protonenaustausch-Membran-Zellen arbeiten SOCs bei vergleichsweise hohen Betriebstemperaturen, typischerweise zwischen 600–900 °C.³⁰ Diese ermöglichen es, eine elektrische Effizienz von bis zu 65 % bei der Herstellung bzw. der Umsetzung von Brenngasen zu erreichen.³¹ Werden die Zellen im Zuge einer Kraft-Wärme-Kopplung (engl. *combined heat and power*, CHP) betrieben, so kann die elektrische Effizienz über 80 % betragen.³² Zudem werden aufgrund der hohen Betriebstemperatur und der Reaktionskinetik keine Edelmetalle wie Pt, Pd und Ru als Katalysatormaterialien benötigt. Ein weiterer Vorteil liegt in der Nutzung flexibler Brenngase – neben Wasser und Wasserstoff ist auch ein Betrieb mit Erdgas, Ethanol, Kohlenstoffdioxid und weiteren Kohlenwasserstoffen möglich.^{33–36} Namensgebend für die SOC ist der feste, oxidkeramische Elektrolyt, der die elektrochemischen Reaktionsräume voneinander trennt und nur den selektiven Transport bestimmter Ionen zulässt. Dabei wird zwischen sauerstoffionenleitenden und protonenleitenden SOCs unterschieden. Letztere befinden sich noch immer im Entwicklungsstadium (TRL 3)³⁷ und sind nicht Gegenstand dieser Forschungsarbeit.

2.1.1 Funktionsprinzip

Entgegen einem klassischen Verbrennungsprozess arbeiten Festoxidzellen nach dem Funktionsprinzip einer galvanischen Zelle. Für den Ablauf der elektrochemischen Reaktionen sind im Wesentlichen drei Funktionsschichten notwendig: Zwei poröse Elektroden, die von einer gasdichten Elektrolytschicht getrennt sind (**Abb. 1**). Die folgenden Informationen und Gleichungen wurden, sofern nicht anderweitig zitiert, aus dem Sammelband von Guillon (2019, S. 388 ff.)³⁸ sowie dem Lehrbuch von Kurzweil (2016, S. 17 ff.)³⁹ entnommen.

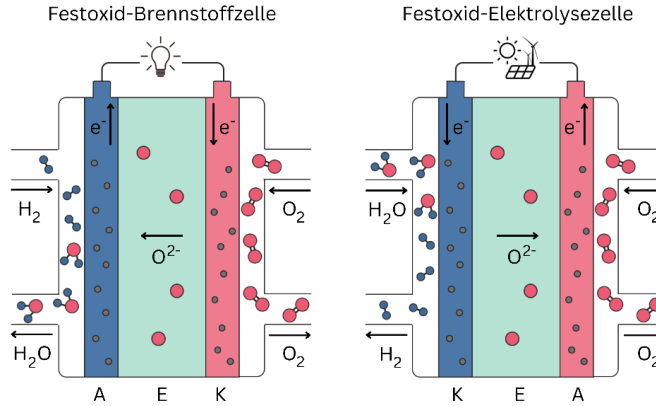
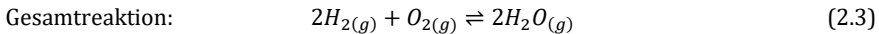
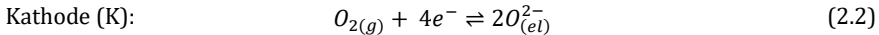
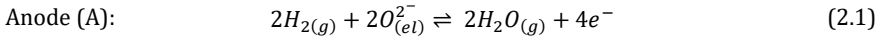


Abb. 1 Funktionsprinzip einer Festoxidzelle im Brennstoff- und Elektrolysezellbetrieb. A=Anode; E=Elektrolyt; K=Kathode.

Beim SOFC-Betrieb mit Wasserstoff kann die exotherme Gesamtreaktion anhand der Knallgasreaktion ausgedrückt werden. Im SOEC-Modus gilt die Umkehrreaktion, also die endotherme Aufspaltung von Wasser zu elementarem Wasserstoff und Sauerstoff. Nachfolgend wird das Funktionsprinzip speziell für den Betrieb als Brennstoffzelle erläutert. Die Teilreaktionen an den Elektroden sowie die resultierende Gesamtreaktion der SOFC sind in den Gleichungen (2.1–2.3) dargestellt.



Die Effizienz, mit der die elektrochemische Umwandlung von Wasserstoff/Wasser innerhalb der SOC vonstattengehen kann, wird über den theoretischen Wirkungsgrad η_{th} , entsprechend Gleichung (2.4) beschrieben. In der Thermodynamik wird der Wirkungsgrad durch die Gibbs-Energie ΔG (auch freie Reaktionsenthalpie) und die Reaktionsenthalpie ΔH des Systems bestimmt. Die Gibbs-Energie ist die maximal verfügbare Energie, die während der Reaktion zur Verfügung steht, während die Reaktionsenthalpie die theoretische Energiemenge umfasst, die für die Reaktion der entsprechenden Reaktanten gilt.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \text{ wobei } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG fasst einen Verlustterm – die nicht-reversible Volumenänderung an der Umgebung. Diese verrichtete Arbeit wird durch die Änderung der Entropie ΔS ausgedrückt, welche wiederum proportional zur Temperatur T ansteigt. Im Gegensatz zu einem klassischen Verbrennungsprozess einer

Kraftmaschine (Carnotprozess) sinkt der ideale Wirkungsgrad von Brennstoffzellen also bei zunehmender Temperatur. Für das Fallbeispiel der Knallgasreaktion befinden sich die umzuwandelnden Reaktanten aufgrund der hohen Betriebstemperatur in der Gasphase. Der theoretische Wirkungsgrad kann, entsprechend Gleichung (2.4), über die Änderung der freien Bildungsenthalpie ΔG^0 berechnet werden. Diese ergibt sich aus der Differenz der berechneten Bildungsenthalpie von Wasserdampf $\Delta G_{H_2O}^0$, sowie dessen Reaktionsenthalpie $\Delta H_{H_2O}^0$ bei Standardbedingungen (298,15 K, 101325 Pa). Der theoretische Wirkungsgrad beträgt somit etwa 94,5 %, belegt durch Gleichung (2.5):

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_{H_2O}^0}{\Delta H_{H_2O}^0} = \frac{-241,82 \frac{kJ}{mol} + 298,15 K \cdot 0,0444 \frac{kJ}{mol K}}{-241,82 \frac{kJ}{mol}} = 0,945 \quad (2.5)$$

Aus der freien Gibbs-Energie des umgesetzten Wasserstoffs zu Wasserdampf lässt sich das elektrochemische Potential der Zelle, auch theoretische Zellspannung U_{th} , berechnen. Dabei ist z die Anzahl der zu übertragenden Elektronen in der Redoxreaktion und F ist die Faraday-Konstante (96,485 C mol⁻¹). Der Zusammenhang des elektrochemischen Potentials und der Gibbs-Energie ist in Gleichung (2.6) beschrieben:

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (2.6)$$

Für das Fallbeispiel der Umsetzung von Wasserstoff zu Wasserdampf lässt sich die reversible Zellspannung bei Standardbedingungen, gemäß Gleichung (2.7), berechnen. Die Spannung entspricht der Differenz der Standard-Elektrodenpotentiale bei offenen Klemmen und ohne äußeren Stromfluss. Daher wird diese Spannung auch als Ruhespannung oder Leerlaufspannung U_L bezeichnet.

$$U_L = -\frac{-228,57 \frac{kJ}{mol}}{2 \cdot 96,486 \frac{C}{mol}} = 1,18 V \quad (2.7)$$

Im chemischen Gleichgewichtszustand kann ein Zusammenhang von der elektromotorischen Kraft der Zelle, in Abhängigkeit zu den Aktivitäten der beteiligten Spezies, sowie der Temperatur hergestellt werden. Die Zellspannung U_z lässt sich über die Abweichung vom Standardpotential, mit Hilfe der Nernst-Gleichung (2.8) beschreiben. Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), i die Stoffkomponente und v_i dessen stöchiometrischer Koeffizient.

$$U_z = U_L - \frac{RT}{nF} \ln \prod_{i=1}^k a_i^{v_i} \quad (2.8)$$

Da Festoxidzellen mit gasförmigen Reaktanten arbeiten, sind die Aktivitäten der Gase eng mit ihren Partialdrücken verbunden. Die Aktivität des Sauerstoffs kann für ideale Gase durch den Sauerstoffpartialdruck ersetzt werden. Der Partialdruck des Sauerstoffs wird auf der luftseitigen Elektrode durch den Systemdruck sowie die Zusammensetzung des Oxidationsmittels (Luft oder reiner Sauerstoff) bestimmt. Unter Normaldruck beträgt der Sauerstoffpartialdruck in Luft $p(\text{O}_2) = 209,5 \text{ hPa}$. Da SOCs in der Regel mit einem erheblichen Luftüberschuss betrieben werden, ändert sich der luftseitige Sauerstoffpartialdruck im Verlauf des Prozesses nur geringfügig. Bei der Wasserstoffoxidation, gemäß Gleichung (2.1), kann der anodenseitige Sauerstoffpartialdruck im Gleichgewicht durch das Verhältnis der Partialdrücke der Reaktionspartner Wasserstoff und Wasser ersetzt werden. Wird Wasserstoff als Brenngas eingesetzt, so kann die Nernst-Gleichung, gemäß Gleichung (2.9), umgeschrieben werden:

$$U_z = U_L - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{H}_2) p(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}}{p(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.9)$$

2.1.2 Spannungsverluste

Im realen Betrieb ist der elektrische Wirkungsgrad einer Einzelzelle niedriger als theoretisch erwartet. Dabei entspricht die thermodynamisch maximal nutzbare Spannung der reversiblen Zellspannung U_L , gemäß Gleichung (2.7). Sobald der äußere Stromkreis geschlossen wird, fließt ein Strom zum Ladungsausgleich für den elektrochemischen Stoffumsatz der beiden Teilreaktionen an den Elektroden. Dabei treten mehrere Mechanismen auf, die zu einem Verlust der Zellspannung, respektive der Zelleistung, führen können. Die Messung der Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte ist ein wichtiges Instrument zur Charakterisierung von SOCs. Umgangssprachlich wird die resultierende Messkurve als Strom-Spannungs-Kennlinie oder auch U-I-Kennlinie bezeichnet. In **Abb. 2** ist eine schematische Darstellung einer U-I-Kennlinie für den Betrieb im SOFC-Modus aufgetragen. Die auftretenden Verlustmechanismen sind unterschiedlicher Natur und treten verstärkt in Abhängigkeit vom Betriebspunkt, bzw. der Stromdichte während des Betriebs auf.

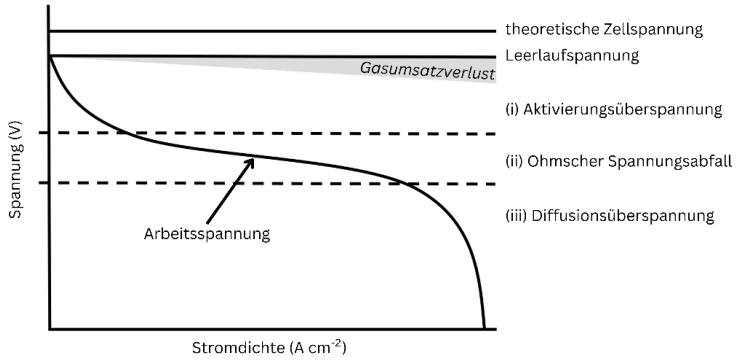


Abb. 2 Vereinfachte Darstellung einer Polarisationskurve für Brennstoffzellen, in Anlehnung an Zhou et al. (2011)⁴⁰. Der Kurvenverlauf der U-I-Kennlinie (Arbeitsspannung) ist in der eigenen Darstellung frei gewählt.

(i) Aktivierungsüberspannungen

Bei geringen Stromdichten wird der Abfall der Zellspannung vor allem durch die Kinetik der Elektrodenreaktionen bestimmt. Dieser Effekt wird als Aktivierungspolarisationsverlust bezeichnet. Die Reaktionsgase müssen an den Drei-Phasen-Grenzflächen (engl. *triple phase boundaries*, TPBs) der Elektroden herangeführt werden, wo Elektrode, Elektrolyt und Gasphase aufeinandertreffen und die Gase adsorbieren. Die anschließenden Teilreaktionen an den katalytisch aktiven Zentren sind umso intensiver, je größer die TPBs der Elektroden und je aktiver die Katalysatoren sind. Abschließend werden die Reaktionsprodukte an den TPBs desorbiert und Ionen sowie Elektronen abgeleitet. Der Aktivierungswiderstand wird somit durch die Adsorption, Reaktion, Desorption und den Ladungsdurchtritt zusammengefasst, und dessen Einfluss auf die Stromdichte wird gewöhnlich über die Butler-Volmer-Gleichung (2.10) beschrieben. Dabei steht i für den Strom durch die Zelle und i_0 für die Austauschstromdichte, definiert als der gleiche Vorwärts- und Rückfluss von Elektronen über die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche unter reversibler Zellspannung. Der Ladungsübertragungskoeffizient der entsprechenden Reaktionen (Reduktion/Oxidation) wird mit $\alpha_{1/2}$ abgekürzt und η_{act} bezeichnet die Aktivierungspolarisation der Elektrode. Wenn sich der Ladungsübertragungskoeffizient für die Brenngas- und Lufolektrode unterscheidet, muss die Aktivierungspolarisation separat für jede Elektrode berechnet werden. Eine Verringerung dieser Aktivierungspolarisation wird durch die Wahl aktiverer Katalysatormaterialien, sowie einer Anpassung der Mikrostruktur, bzw. eine volumenspezifische Erhöhung der TPBs erreicht.

$$i = i_0 \left(\exp \frac{\alpha_1 F \eta_{act}}{RT} - \exp \frac{\alpha_2 F \eta_{act}}{RT} \right) \quad (2.10)$$

(ii) Ohm'scher Spannungsabfall

Widerstandsüberspannungen treten aufgrund von ohm'schen Verlusten auf, die durch die elektrischen Widerstände der Elektroden und der Kontaktierung, sowie den Widerstand des Sauerstoffionentransports des Elektrolyten verursacht werden. Die Verluste wirken der Elektronenbewegung entgegen und führen zu einem Spannungsabfall entlang des elektrischen Pfads in der Zelle. Die Widerstände von Elektrolyt- und Elektrodenreaktionen werden als Innenwiderstand R_i der Zelle bezeichnet. Er kann unter Berücksichtigung des spezifischen Materialwiderstands ρ (ohm'scher Widerstand pro Einheitslänge), der Dicke der Schicht l und der Querschnittsfläche A , gemäß Gleichung (2.11), für eine einzelne Schicht berechnet werden. Der Betrag des Innenwiderstands im Schichtverbund einer SOC ist für die Elektrolytschicht am größten, weshalb bei der Materialauswahl des Elektrolytwerkstoffs eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit und bei der Zellherstellung eine geringe finale Dicke der Elektrolytschicht angestrebt wird.

$$R_i = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (2.11)$$

(iii) Diffusionsüberspannungen

Bei höheren Stromdichten nimmt der Einfluss der Diffusionsüberspannung auf die U-I-Kennlinie zu. In diesem Fall wird der Gastransport zum limitierenden Faktor für die schnelle elektrochemische Umsetzung der Edukte. Die Diffusionsüberspannung kann mittels Gleichung (2.12) formuliert werden. Die Größe i_{El} ist die Stromdichte an der Elektrode und i_z ist die Gesamtstromdichte der Zelle. Die Diffusionsüberspannung η_{diff} nimmt zu, wenn der Unterschied zwischen i_{El} und i_{zelle} größer wird, was auftritt, wenn die Elektrode nicht ausreichend mit Reaktanden versorgt wird, um mit der schnelleren Umsetzung über den Ladungstransfer Schritt zu halten. Es entsteht ein Konzentrationsgradient, der bewirkt, dass sich der Partialdruck des Edukt-Gases an den TPBs verringert, was gemäß Gleichung (2.9) zu einem direkten Spannungsabfall der Zelle führt.

$$\eta_{diff} = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{El}}{i_{El} - i_z}\right) \quad (2.12)$$

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Spannungsverlusten können in der Praxis weitere Beeinträchtigungen auftreten, die zu einer Abweichung von der reversiblen Zellspannung führen. Dazu gehören Gasleckagen im System, z.B. in der Dichtung oder in der Elektrolytschicht, eine ungleichmäßige Temperaturverteilungen entlang der aktiven Zellfläche oder eine unzureichende Gasverteilung und -versorgung. Der Gasumsatz ist eine hier messbare Größe, und dessen Verluste werden, zusammen mit Diffusionsüberspannungen, insbesondere bei höheren Stromdichten relevant (**Abb. 2**). Auch die chemische Zusammensetzung der Betriebsgase, die Betriebstemperatur und die Qualität der Kontaktierung nehmen Einfluss auf die gemessene Zellspannung im Realbetrieb.

2.1.3 Systemkomponenten

Der Begriff „Brennstoff- bzw. Elektrolysezelle“ umfasst neben dem eigentlichen Herzstück (der Zelle) eine Vielzahl an Bauteilen. Auf Systemebene betrachtet sind viele einzelne Zellen innerhalb eines Moduls verbaut. Die Zellen sind in mehreren Ebenen in einem metallischen Gehäuse montiert und elektrisch miteinander verbunden. Diese Anordnung wird als Stapel (engl. *stack*) bezeichnet. Für den Betrieb eines oder mehrerer Stacks werden weitere Systemkomponenten benötigt. Dazu zählen Luftversorgungssysteme, Wärmetauscher, elektrische Verkabelungen, Sensorik und Steuerungselektronik. Zusammengefasst werden diese oftmals als „Peripherie“ oder „Balance-of-Plant-Komponenten“, im Englischen abgekürzt als BoP. Je nach Einsatzgebiet kann die Größe der eingesetzten Module variieren, wobei die SOC aufgrund der hohen Betriebstemperatur primär für stationären Betrieb ausgelegt ist. Die dominierende Geometrie der Stacks und somit auch der Zellen fußt auf dem planaren (flachen) Konzept. Im Vergleich zu anderweitigen Stack-Geometrien überzeugt es vor allem durch seine höhere volumetrische Leistungsdichte und die geringeren Herstellungskosten.^{41–44} Der planare Stack ist so konzipiert, dass sich die Anordnung von metallischem Stromsammler (Interkonnektor), der keramischen Zelle samt grundlegenden Funktionsschichten, sowie dem nächst angrenzenden Interkonnektor wiederholt fortsetzt (**Abb. 3**). Eine solche Wiederholeinheit wird als SRU (engl. *single repeating unit*) bezeichnet. Der Gastransport im Stack wird üblicherweise über Strömungskanäle im Interkonnektor (luftseitig) oder metallische Netze (brenngasseitig) bewerkstelligt.

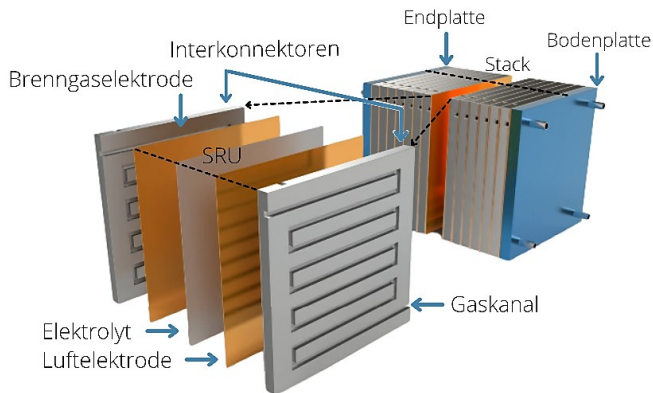


Abb. 3 Grundlegende Wiederholeinheit (SRU single repeating unit) innerhalb eines planaren SOC-Stacks.

Interkonnektoren

Die Materialwahl der Interkonnektoren ist maßgeblich von der Betriebstemperatur des Stacks abhängig und muss zugleich dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (engl. *thermal expansion coefficient*, TEC) der Zellkomponenten ähneln. Für typisch eingesetzte SOC-Keramiken liegt dieser im Bereich zwischen $10,5\text{--}12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, bei $30\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$.⁴⁵ Weitere technische Anforderungen an das Material beinhalten eine hohe Beständigkeit gegen Oxidation und Kriechen in oxidierender, sowie reduzierender Umgebung, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine Gasdichtigkeit zur Trennung der Reaktionsräume.⁴⁶ Je nach Betriebstemperatur fällt die Wahl entweder auf chrombasierte Legierungen (Cr-Anteil bis zu 95 %) oder spezielle Edelstähle mit Cr-Anteilen zwischen 22–25 %.⁴⁷ Im Hochtemperaturbetrieb oxidiert die Oberfläche des Interkonnektors in Anwesenheit von Wasserdampf oder Sauerstoff und das im Metall enthaltene Chrom sorgt für die Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Oxidschicht. Diese Cr-Passivierungsschicht schützt den Stahl vor weiterer Oxidation. Durch das komplexe Anforderungsprofil kommen vor allem speziell für SOC-Anwendungen entwickelte Werkstoffe zum Einsatz. Für eine höhere Betriebstemperatur ist die chrombasierte Legierung CFY (Plansee) hervorzuheben. Als ferritische Spezialedelstähle sind Crofer22APU und Crofer22H (ThyssenKrupp VDM), sowie ITM (Plansee) und Sanergy HT (Sandvik) gängig verwendete Stähle.⁴⁷ Da für die Ausbildung einer kontinuierlichen Chromoxidschicht nur etwa 15 % Cr im Stahl benötigt wird,⁴⁸ besteht die Bestrebung, kommerzielle Edelstähle wie AISI441 und AISI430 für SOC-Anwendungen einzusetzen.^{49,50}

Schutzschichten

Die Verwendung von Cr-haltigen Stählen führt zur Freisetzung flüchtiger Chrom(IV)-Spezies wie CrO_3 oder $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$,⁵¹ insbesondere in oxidierender Umgebung, welche an der luftseitigen Oberfläche des Interkonnektors herrscht. Diese volatilen Chromspezies können dann mit dem Elektrodenmaterial reagieren. Die entstehenden Chromphasen führen zu einem steilen Anstieg der Überspannungseffekte und einer damit verbunden geringeren Zelleistung. In der Literatur wird dieses Phänomen als Chromvergiftung bezeichnet. Um einer Abdampfung von Cr-Phasen entgegenzuwirken, werden die Interkonnektoren mit einer dünnen Schutzschicht versehen. Mangan-Kobalt-Spinelle gelten als besonders geeignete Materialien, da sie hohe elektrische Leitfähigkeiten von bis zu 225 S cm^{-1} bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen.⁵² Oftmals werden Übergangsmetall-Dotierungen wie Kupfer (Cu) und Nickel (Ni) dem Spinell-System zugesetzt, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen und sich dem TEC des Interkonnektors anzunähern.⁵³

Dichtungen

Um das elektrochemische Potential innerhalb einer SRU aufrecht zu erhalten, muss jede Reaktionskammer elektrisch voneinander getrennt und undurchlässig für die Prozessgase sein. Insbesondere für das planare Stack-Konzept sind dafür Dichtungen notwendig. Je nach Stack-Typ müssen die Interkonnektoren, metallische Rahmen und gegebenenfalls Zellkanten mit Dichtungselementen versehen werden. Als etablierte Materialklasse zur Abdichtung gelten sogenannte Glaslote, die in Form von Folien oder

Pasten auf den Bauteilen appliziert werden. Während des Fügeschritts, also des Aufeinanderstapelns der Bauteile und der thermischen Vorbehandlung, kristallisiert das Glaslot partiell aus und bildet eine formstabile Glaskeramik. Für SOC-Anwendungen werden Boro-Silikat-Gläser mit einem SiO_2 -Anteil von 45–55 mol% und B_2O_3 von 5–15 mol% empfohlen.⁵⁴ Als Netzwerk-Modifizierer sind BaO , MgO oder SrO im Bereich 20–30 mol% sowie Al_2O_3 , Y_2O_3 oder La_2O_3 mit 10–15 mol% üblich. Die Netzwerk-Modifizierer können durch weitere Oxide, substituiert werden, um die gewünschten Eigenschaften der Glaskeramik zu optimieren. Dabei kann beispielsweise eine Erhöhung der Adhäsion zu angrenzenden Werkstoffen durch eine Zugabe von NiO , CuO oder MnO , eine Förderung der Kristallisation durch TiO_2 , ZrO_2 , oder ZnO oder eine Anpassung bzw. Erhöhung des TECs durch Nd_2O_3 , CoO oder SrO , erreicht werden.⁵⁴

2.1.4 Zellkomponenten

Der Aufbau einer Zelleinheit beruht auf einem mechanischen Stützelement, welches als Träger für die funktionalen Schichten der Zelle dient. Das Zelldesign wird durch dieses mechanisch tragende Element klassifiziert, zum Beispiel als Elektrolyt- oder Elektroden-gestützte Zelle (Kapitel 2.1.5). Generell wird die Materialauswahl von zwei Hauptkriterien bestimmt/limitiert: Erstens müssen die TECs der Materialien vergleichbar sein, um Delamination und thermisch induzierte Risse bei hohen Betriebstemperaturen und während thermischer Zyklen zu verhindern. Zweitens ist die Auswahl dadurch begrenzt, dass nur wenige Materialien die erforderlichen Kriterien der Sauerstoffionenleitung, bei gleichzeitiger elektrischer Isolation, erfüllen. Daher spielt der Elektrolyt eine zentrale Rolle bei der Materialauswahl, wobei die anderen funktionellen Schichten an die Materialeigenschaften des Elektrolyten angepasst werden müssen. Alle Zellkomponenten sollten zudem eine langzeitstabile Mikrostruktur aufweisen, die während des Fertigungsprozesses, aber auch im Stack-Betrieb thermisch beständig bleibt (Thermozyklrierbarkeit). Im Folgenden werden die wesentlichen Materialanforderungen der spezifischen Zellkomponenten und die derzeitig industrierelevanten und verwendeten Werkstoffe aufgeführt.

Elektrolyt (sauerstoffionenleitend)

Als kommerziell erhältliche Elektrolytwerkstoffe gelten stabilisierte Zirkoniumoxide und dotierte Ceroxide. Für beide Materialien beruht der Mechanismus der Sauerstoffionenleitung auf Defekten im Kristallgitter. Diese Sauerstoffleerstellen werden hervorgerufen, indem Zirkonium(IV)-Ionen durch wahlweise Yttrium(III) oder Scandium(III),⁵⁵ bzw. Cer(IV)-Ionen durch Gadolinium(III) oder Samarium(III) ersetzt werden.⁵⁶ Dotierte Ceroxide weisen im Allgemeinen eine höhere ionische Leitfähigkeit als stabilisierte Zirkoniumoxide auf, allerdings auf Kosten einer zunehmenden elektrischen Leitfähigkeit bei steigender Betriebstemperatur und abnehmendem Sauerstoffpartialdruck.^{57,58} Dagegen setzt der Einsatz von stabilisierten Zirkoniumoxiden eine höhere thermische Aktivierung voraus. Unterhalb von etwa 750 °C ist ein starker Abfall der ionischen Leitfähigkeit festzustellen.⁵⁹ Daher werden Ceroxide präferiert für geringere Betriebstemperaturen eingesetzt, während

stabilisierte Zirkoniumoxide primär für den höheren Temperaturbereich ausgewählt werden. Der wohl am häufigsten eingesetzte Elektrolytwerkstoff ist Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ). Bei der Dotierung mit Yttrium ist zwischen hoher mechanischer Festigkeit (teilstabilisiert; Mischung aus tetragonaler und monokliner Phase mit 3 mol% Y_2O_3 , kurz 3YSZ) und hoher ionischer Leitfähigkeit abzuwägen (vollstabilisiert; kubische Phase mit 8 mol% Y_2O_3 , kurz 8YSZ).⁶⁰ Bei Dotierungsgraden oberhalb von 8 mol% Y_2O_3 kommt es zur Ausbildung von Sauerstoffleerstellenansammlungen, sodass die ionische Leitfähigkeit nicht verbessert werden kann bzw. sogar wieder sinkt.

Brenngaselektrode

Als Brenngaselektrode werden sogenannte Cermets, also ein Netzwerk bestehend aus einer ionisch leitfähigen Keramik und einem elektrisch leitfähigen Metall, eingesetzt. Üblicherweise handelt es sich dabei um ein Netzwerk aus Ni und YSZ bzw. GDC. Neben seiner ionischen Leitfähigkeit sorgt das keramische Netzwerk für einen Ausgleich des hohen TECs der metallischen Nickelphase ($\sim 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).⁶¹ Neben der elektrischen Leitfähigkeit fungiert das Ni zur elektrokatalytischen Aktivierung, wahlweise für die Oxidation von Wasserstoff (SOFC-Betrieb) oder die Reduktion von Prozesswasser (SOEC-Betrieb) an den TPBs. Obwohl der Einsatz von Ni mit bekannten Degradationsmechanismen, wie Ni-Vergrößerung im Brennstoffzellbetrieb,⁶² sowie Ni-Agglomeration und Ni-Migration im Elektrolysebetrieb³⁰ assoziiert ist, gilt es aufgrund seiner vergleichsweise geringen Kosten und guter Prozessierbarkeit noch immer als etablierter SOC-Werkstoff. Damit der Transport und die Umsetzung der Reaktionsgase möglichst effizient erfolgen kann, wird eine poröse Elektrodenmikrostruktur mit hoher Oberfläche angestrebt. Dafür ist ein optimales Volumenverhältnis von Ni : YSZ/GDC : Porenraum entscheidend. Die Ausbildung einer solchen Mikrostruktur wird erreicht, indem als Rohstoff bei der Zellherstellung Nickeloxid (NiO) verwendet wird. Durch die reduzierende (brenngasseitige) Atmosphäre, durchläuft das NiO im Stack-Betrieb eine Umwandlung zu metallischem Ni, was zu einer Volumenabnahme der Nickelphase von ca. 41 % führt.⁶³ Um einen Porenanteil von etwa 20 % im Gefüge zu erreichen, sollte das volumetrische Feststoffverhältnis idealerweise zwischen 50–60 NiO : 50–40 YSZ/GDC betragen.

Sauerstoffelektrode und Kontaktschicht

Für die luftseitige Sauerstoffelektrode werden üblicherweise Materialien verwendet, die sowohl über eine ionische als auch eine elektrische Leitfähigkeit verfügen. Diese Materialien werden als Mischleiter (engl. *mixed ionic electronic conductors*, MIECs) bezeichnet. Die Redoxaktivität von Mischleitern ist nicht auf den Bereich der TPBs beschränkt, sondern findet über die gesamte Oberfläche des Elektrodenmaterials statt. Als MIECs eignen sich in oxidierender Atmosphäre Keramiken in der $\text{ABO}_{3-\delta}$ -Perowskitstruktur, wobei δ das Anionendefizit angibt. Insbesondere werden Perowskite eingesetzt, bei denen der A-Platz durch Lanthan (La) und Strontium (Sr) und der B-Platz durch Kobalt (Co) und/oder Eisen (Fe) besetzt wird. Diese SOC-typischen Perowskite tragen die Bezeichnungen LSC ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$) und LSCF ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$). Beim Vergleich der Materialeigenschaften von LSC und LSCF

zeigt sich, dass eine höhere elektrochemische Leistung erzielt wird, je mehr Kobalt (Co) und je weniger Eisen (Fe) in der Struktur enthalten ist. Dies liegt daran, dass die katalytische Aktivität in LSC und LSCF mit dem Co(III)/Co(IV)-Redoxverhalten korreliert. Als Funktion des Co-Anteils in der Struktur steigt jedoch auch der TEC: Für die gängig verwendete LSCF-Komposition $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ beträgt dieser $17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und für die LSC Komposition $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ $20,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (jeweils bei 800°C).⁶⁴ Um die Übergangsleitfähigkeit zwischen der Lufterlektrode und dem Interkonnektor zu verbessern, wird oft eine zusätzliche Kontaktschicht auf der Lufterlektrode aufgetragen. Diese Schicht durchläuft keinen separaten thermischen Vorbehandlungsprozess, sondern entwickelt ihre poröse Mikrostruktur erst während des Fügevorgangs. Mit einem Durchmesser von etwa $100 \mu\text{m}$ ist diese Kontaktschicht deutlich dicker als die funktionale Lufterlektrode.⁶⁵ Dies ermöglicht es, fertigungsbedingte Höhenunterschiede der Zelle auszugleichen. Als häufig verwendete Werkstoffe für die Kontaktschicht gelten LSC, LSCF und weitere Perowskitverbindungen wie beispielsweise LCC10 ($\text{La}_1\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,35}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) oder LSM ($\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,29}\text{MnO}_{3-\delta}$). Bei hohen Betriebstemperaturen neigen die Perowskite dazu, chemisch mit dem Elektrolyten zu reagieren und isolierende Phasen wie Lanthan- und Strontiumzirkonatphasen zu bilden. Die Verbindungen sammeln sich an der Grenzfläche zwischen der Lufterlektrode und dem Elektrolyten und führen zu einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit.^{66–68} Diesem Phänomen wird entgegengewirkt, indem zuvor eine Zwischenschicht auf der Elektrolytschicht angebracht wird.

Diffusionsbarriere

Um die Wechselwirkung zwischen der mischleitenden Sauerstoffelektrode und dem YSZ-basierten Elektrolyten zu minimieren, wird auf der Elektrolytschicht eine chemisch inerte und zugleich ionenleitfähige Diffusionsbarriere aufgetragen. Durch seine hohe ionische Leitfähigkeit ist GDC ein hervorragend geeigneter Werkstoff.^{69–71} Dabei sollte die Barrierschicht eine möglichst geringe Dicke, sowie eine hohe Gasdichtigkeit und Kontinuität aufweisen. Zudem wurde gezeigt, dass die Beschaffenheit der sich bildenden GDC-YSZ-Interdiffusionszone wesentlichen Einfluss auf die Bildung von Strontiumzirkonatphasen nimmt.⁷² Die Qualität der Interdiffusionszone kann durch die Wahl oder die Anpassung geeigneter Applikationstechniken/Sinteremperaturen bei der Zellherstellung erreicht werden.

Mechanischer Träger

Ohne ein mechanisch-tragendes Element könnten die dünnen, funktionalen Schichten einer Zelle nicht ihre Integrität bewahren. Daher benötigt jedes Zelldesign ein unterstützendes Substrat, auf dem diese Schichten aufgebracht werden können. Die primäre Aufgabe des Substrats besteht darin, eine hohe mechanische Stabilität zu gewährleisten. Zusätzlich muss das Substrat eine ausreichend offen-poröse Mikrostruktur aufweisen, um den Gastransport zum elektrochemisch aktiven Zellbereich zu ermöglichen, und gleichzeitig den Transport von Elektronen sicherstellen. Das Trägermaterial muss an den TEC der übrigen Zellkomponenten angepasst sein und ist namensgebend für das angewandte Zellkonzept.

2.1.5 Zelldesigns

Die derzeitige Entwicklung und Vermarktung der SOC fußt im Wesentlichen auf drei unterschiedlichen Zelltypen: den Elektrolyt- (engl. *electrolyte-supported cells*, ESCs), den Brenngaselektroden- (engl. *fuel electrode-supported cells*, FESCs) und den Metall-gestützten Zellen (engl. *metal-supported cells*, MSCs). Für die ESC wird die mechanische Stabilität durch eine dicke Elektrolytschicht gewährleistet, welche zudem als funktionelle Einheit der Zelle fungiert. Bei der FESC und die MSC werden die funktionellen Schichten, brenngasseitig beginnend, auf einem tragenden Substrat – einem Cermet für die FESC, bzw. einem porösen Metall für die MSC appliziert. Die Zellkonzepte sind in **Abb. 4** dargestellt.

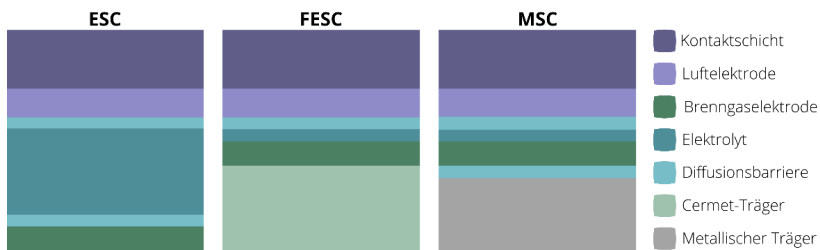


Abb. 4 Schematische Skizze der etablierten Festoxid-Zellkonzepte (Darstellung nicht maßstabsgetreu).

Jedes Zellkonzept birgt Unterschiede bezüglich seiner Anfertigung, des Betriebspunktes sowie der vom Hersteller eingesetzten Werkstoffe (**Tab. 1**). Die ESC ist das historisch älteste Zelldesign und zeichnet sich vor allem durch seine Robustheit (RedOx-Stabilität) und seine vergleichsweise einfachere Handhabung bei der Zellherstellung aus.^{73,74} Zudem erweisen sich ESCs als vorteilhaft hinsichtlich der gleichmäßigen Stromdichteverteilung über die gesamte Zellfläche.¹² Diese gleichmäßige Verteilung wirkt sich positiv auf die Lebensdauer der Zelle aus, da lokale Bereiche, die hohen Stromdichten ausgesetzt sind, minimiert werden. Ein entscheidender Nachteil der ESC ergibt sich jedoch aus der dicken Elektrolytschicht und den daraus resultierenden hohen ohm'schen Widerständen. Ansätze, um diesen Verlust auszugleichen liegen in höheren Betriebstemperaturen ($>800\text{ °C}$),⁷⁵ dem Einsatz von kostspieligen Materialien mit höherer ionischer Leitfähigkeit, z.B. ScSZ oder ScCeSZ anstelle von konventionellem 3YSZ, und der Reduktion der Elektrolytschichtdicke auf unterhalb von $100\text{ }\mu\text{m}$.^{76–78} Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das tragende Element der Zelle zu ändern – hin zu Elektroden-gestützten Zellkonzepten. Durch die Anpassung der Elektrolytschichtdicke auf wenige μm ($<10\text{ }\mu\text{m}$) wird es möglich die Betriebstemperatur zu erniedrigen ($500\text{--}700\text{ °C}$), während die Leistungsdichte der SOC erhalten bleibt oder sogar gesteigert wird.⁷⁹ Die eingesetzten Werkstoffe des FESC-Konzepts ähneln dabei denen der ESC (**Tab. 1**), allerdings wird als Elektrolytmaterial oftmals vollstabilisiertes 8YSZ verwendet. Die Verwendung eines typischen Ni/YSZ-Substrats birgt jedoch Herausforderungen: Bei der Herstellung und dem Betrieb gilt es, eine Balance aus RedOx-Stabilität, elektrischer Leitfähigkeit, mechanischer Stabilität und Porosität zu finden. Daher sind FESCs tendenziell

anfälliger für Ni-assoziierte Degradationsmechanismen.⁸⁰ Die MSC ist zwar noch weniger ausgereift als die ESCs und die FESCs, bietet aber den großen Vorteil der Materialverträglichkeit zwischen dem brenngasseitigen Träger und dem metallischen Interkonnektor. Außerdem sind die Startzeiten kürzer, da das Metall eine bessere Wärmeleitfähigkeit aufweist und die Zellen aufgrund des duktilen Trägers robuster sind. Der Hauptnachteil besteht in der aufwendigen Zellfertigung und darin, dass der metallische Träger degradieren bzw. korrodieren kann. Dadurch sind die Betriebstemperaturen auf unter 650 °C begrenzt, was wiederum den Betrieb mit reinen Betriebsgasen notwendig macht.⁷⁵

Tab. 1 Übersicht bekannter SOC-Hersteller und verwendete Werkstoffe in der Zellherstellung.

Hersteller	Land	Typ	*BG-Seite	Luftseite	Elektrolyt	Quelle
Sunfire	Deutschland	ESC	Ni/GDC	LSCF	YSZ	78
Kerafol	Deutschland	ESC	Ni/GDC	LSCF	YSZ, ScSZ, ScCeSZ	77
mPower	Deutschland	ESC	Ni/GDC	LSMM'/ScSZ	ScCeSZ	81
SOFCMAN	VR China	ESC	**n.a.	n.a.	ScSZ	82
		FESC	Ni/YSZ	LSCF/GDC	YSZ	
Nexeris	USA	ESC	Ni/GDC, Ni/YSZ	LSM/GDC	ScSZ	83
		FESC	Ni/YSZ	LSC	YSZ	
Bloom Energy	USA	FESC	Ni/YSZ, ScSZ	n.a.	YSZ, ScSZ	84–86
Fuel Cell Energy	Kanada/ USA	FESC	Ni/YSZ	n.a.	YSZ	87
Elcogen	Estland	FESC	Ni/YSZ	LSC	YSZ	88,89
Forschungszentrum Jülich	Deutschland	FESC	Ni/YSZ	LSCF	YSZ	90
Topsoe Fuel Cell	Dänemark	FESC	Ni/YSZ	LSC	YSZ	91
SolydEra	Italien/ Schweiz	FESC	Ni/YSZ	LSCF/GDC	YSZ	92
Fiaxell	Schweiz	FESC	Ni/YSZ	LSC, LSCF	YSZ	93
Ceres Power	Vereinigtes Königreich	MSC	Ni/GDC	n.a.	GDC/YSZ	94

*BG Brenngas; **n.a. nicht angegeben.

2.1.6 Zellherstellung

Die Herstellung von ganzheitlichen Vollzellen kann über eine Vielzahl von Herstellungsverfahren erreicht werden. Insbesondere für die ESC und die FESC erfolgt die Herstellung aus einer Kombination von Foliengießen und Siebdruck, sowie der anschließenden Verdichtung und Konsolidierung der Feststoffe (Sintern). Beide Formgebungsverfahren sind für die industrielle Massenfertigung geeignet und mit vergleichsweise niedrigen Kosten verbunden.⁹⁵ Auch am Forschungszentrum Jülich erfolgt die Standardzellfertigung über Foliengießen und Siebdruck. Da sich die vorliegende Arbeit mit der Einbindung von recyceltem Material in die am Forschungszentrum Jülich praktizierte Zellfertigung befasst, wird der Fokus auf die Beschreibung dieser Verfahren gelegt.

Foliengießen

Ein wichtiger Meilenstein für die standardisierte Herstellung des tragenden FESC-Substrats über das Foliengießverfahren, anstelle der damals angewandten Warmpressmethode, wurde im Rahmen der Dissertation von W. Schafbauer im Jahr 2010 gelegt.⁹⁶ Der Prozess beginnt mit der Vorbereitung einer fließfähigen keramischen Masse – einer Mischung aus feinen Ausgangspulvern (NiO und 8YSZ) und einem organischen Suspensionsmedium, welches wiederum aus mehreren Komponenten besteht. In seiner Gesamtheit wird diese Mischung als „Schlicker“ bezeichnet. Die organischen Komponenten erfüllen zwei wichtige Funktionen während der Fertigung. Zum einen dienen sie zur Formgebung während des Foliengießprozesses, zum anderen tragen sie zum Zusammenhalt der keramischen Partikel bei, indem sie als Bindemittel wirken und eine vorübergehende Verbindung zwischen den Partikeln herstellen. Auf diese Weise ermöglichen sie die gleichmäßige Verteilung der keramischen Pulver und helfen dabei, die gewünschte Form des finalen Bauteils beizubehalten. Erst während des Wärmebehandlungsprozesses wird das organische Material thermisch entfernt (Entbinderung) und die keramischen Pulver verbinden sich unter Abnahme des Porenvolumens miteinander (Sintern), um das endgültige Bauteil mit der gewünschten Mikrostruktur zu bilden. Dafür muss das Ausgangspulver eine gleichmäßige und optimierte Partikelgrößenverteilung, sowie eine definierte spezifische Oberfläche aufweisen. Auch die Pulverzusammensetzung ist von Bedeutung: Oxidkeramiken können aufgrund von Vorbehandlungsschritten oft ein elektrisches Potential entwickeln und neigen dazu, miteinander zu agglomerieren. Zu Beginn der Schlickerherstellung werden die Feststoffe in einem azeotropen Lösemittelgemisch aus Ethanol (EtOH) und Methylethylketon (MEK) suspendiert. Der Dampfdruck der Mischung ist so angepasst, dass eine bestimmte Abdampftrate der flüchtigen Bestandteile nach dem Abgießen erzielt wird.⁹⁷ Um eine Agglomeration des Ausgangspulvers zu verhindern, wird dem Gemisch frühzeitig ein organisches Dispergierhilfsmittel zugesetzt, welches eine sterische Stabilisierung der Partikel bewirkt.⁹⁸ Anschließend wird die Viskosität des Schlickers schrittweise durch die Zugabe von Bindemitteln und Weichmachern erhöht. Eine homogene Verteilung der Partikelgröße und der organischen Komponenten wird durch mehrere Zwischenmahlschritte erzielt. Die Wechselwirkungen der organischen Bestandteile sind beachtlich und die Abstimmung der eingesetzten Komponenten und

Mengenanteile mit langjähriger Forschungsarbeit verknüpft. Die Schlickerkomposition und der standardisierte Herstellungsprozess werden in Kapitel 4.3.2 dargelegt und fußen auf den Ergebnissen von W. Schafbauer.⁹⁶ Nachdem alle organischen Bestandteile vermengt wurden, erfolgt die Abtrennung der Mahlkugeln. Anschließend wird der Schlicker einer Vakuumbehandlung unterzogen, um sicherzustellen, dass beim Abgießen keine Defekte durch Luftblasen entstehen. Der vorbereitete Schlicker wird kontrolliert durch ein Sieb in einen sogenannten Gießschuh gegossen. Dieser wird während des Abgießens mit konstanter Geschwindigkeit über eine Kunststoffträgerfolie gezogen. Durch einen definierten Spalt im Gießschuh (engl. *Doctorblade*), kann die Höhe der abgegossenen Schicht und damit des resultierenden Bauteils angepasst werden. Zuletzt erfolgt die Abdampfung der flüchtigen Lösemittelbestandteile (EtOH und MEK). Die flexible Folie, bestehend aus keramischen Feststoffen und Bindemitteln, wird als Grünfolie bezeichnet. Durch Schneiden oder Stanzen können flache Bauteile mit beliebigen Dimensionen aus der Grünfolie herausgearbeitet und anschließend wärmebehandelt werden. Zur Veranschaulichung des Prozesses sind die wesentlichen Schritte schematisch in **Abb. 5** zusammengefasst.

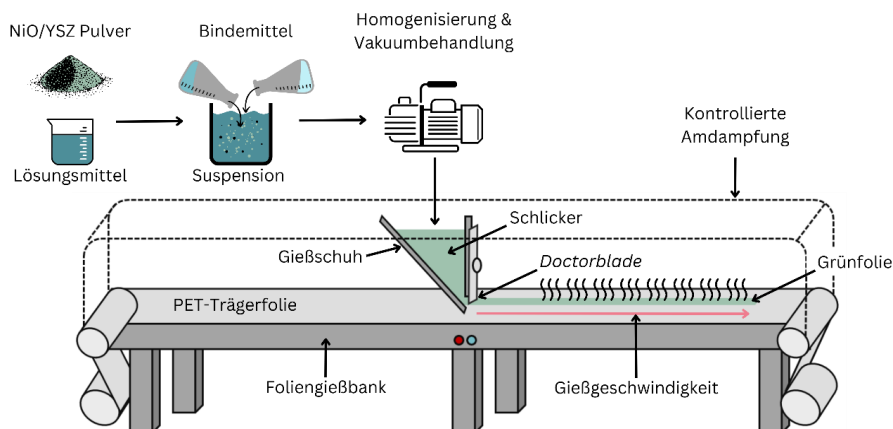


Abb. 5 Prozessschritte der Schlickervorbereitung und des Foliengießens, in Anlehnung an Schafbauer (2010)⁹⁶.

Siebdrucken

Das Siebdruckverfahren wird primär genutzt, um dünne Elektroden und andere Funktionsschichten auf flachen Bauteilen zu erzeugen. Durch Siebdrucken können finale Schichtdicken in der Größenordnung von wenigen Mikrometern bis zu etwa 100 Mikrometern aufgebracht werden.^{99,100} Das feinmaschige Metallgewebe des Siebs ist in einen Rahmen eingespannt und die nicht zu bedruckenden Bereiche sind durch eine verschweißte Kunststoffbeschichtung maskiert. Im Herstellungsprozess befindet sich das Sieb in einem definierten Abstand (Absprung) über dem zu beschichtenden Substrat. Nun wird eine keramische Paste auf dem undurchlässigen Teil des Siebs

aufgetragen und mit zwei beweglichen Rakeln über das offene Metallgewebe gezogen. Ähnlich wie beim Foliengießprozess beginnen die flüchtigen Bestandteile der Paste direkt nach dem Schichtabtrag abzukochen, während die verbleibende Organik die keramischen Partikel auf dem Substrat fixiert. Die Beschaffenheit der resultierenden Schicht ist dabei von mehreren Faktoren abhängig: die wohl anspruchsvollste Aufgabe ist die Anpassung der rheologischen Eigenschaften der Paste. Diese Eigenschaften werden vom Feststoffanteil und der Partikelgröße des keramischen Pulvers, sowie der Zusammensetzung der Organik – gewöhnlich einem Dispergiermittel, einem Binder und Lösemitteln bestimmt. Die Paste sollte ausreichend fließfähig sein und zugleich thixotrope Eigenschaften aufweisen, um nach dem Druckvorgang eine strukturelle Regeneration und somit eine Formstabilität der gedruckten Schicht zu erreichen. Ist beispielsweise der Binderanteil übermäßig hoch gewählt, so weist die Paste eine zu hohe Zähigkeit und Haftfähigkeit auf, was sich in einem unvollständigen Druckvorgang äußern könnte. Dagegen führt ein zu geringer Binderanteil zu einer verringerten Festigkeit des Partikelnetzwerks und wird häufig mit Rissbildung während der Trocknung assoziiert.⁹⁹ Die Eigenschaften einer Paste unter Beanspruchung werden gewöhnlich über den komplexen Schubspannungsmodul G^* definiert, welcher sich wiederum aus dem Speichermodul G' (elastisches Verhalten, reversible Deformation) und dem Verlustmodul G'' (viskoses Verhalten, irreversible Deformation) ergibt.¹⁰¹ Neben den viskoelastischen Eigenschaften der Paste können die Siebdruckeinstellungen, z.B. Maschengröße des Siebs, Rakeldruck und Absprung, angepasst werden. Vollständige Angaben zu empfohlenen Siebdruckeinstellungen diverser SOC-Pasten sind in der Arbeit von Somalu et al.⁹⁹ dargelegt.

Wärmebehandlung und Sintern

Im Anschluss an das Foliengießen und den Siebdruck folgt ein thermisches Ausbrennen der organischen Komponenten. Der Zusammenhalt des finalen Bauteils wird erst bei höheren Temperaturen erreicht und geht mit der Porenvolumenabnahme des Partikelnetzwerks (Schwindung) einher. Die Verdichtung des Bauteils wird per Definition weit unterhalb der Schmelztemperatur des Ausgangsstoffes erzielt und sorgt für die Ausbildung eines festen Gefüges. Grund dafür ist das thermodynamische Bestreben zum Erreichen eines Zustands geringster freier Enthalpie. Für die Herstellung dichter Schichten wird vorzugsweise ein Pulver mit geringer Partikelgröße und damit hoher Oberflächenenergie eingesetzt. In frühen Sinterstudien wird das Zusammenwachsen von zwei, miteinander in Kontakt stehenden Partikeln über ein Zwei-Kugel-Modell beschrieben (**Abb. 6**).¹⁰² Zu Beginn des Sinterprozesses wachsen die Partikel durch die Bildung eines Sinterhalses an den Kontaktstellen zusammen, wodurch die Gesamtoberfläche kontinuierlich verringert wird. Durch die Ausbildung eines Sinterhalses bildet sich eine konkave Struktur, wodurch der Massentransport in diese Richtung bevorzugt wird. Nach langer thermischer Behandlung erreichen die Partikel schließlich einen Gleichgewichtszustand, bei dem sie zu einer einzigen Kugel „verschweißen“, die einen Durchmesser hat, welcher 1,26-mal größer ist als der Durchmesser der Ausgangspartikel. Die angestrebte Korngeometrie im Endzustand nähert sich zuletzt der eines 14-seitigen Polyeders (gerundetes Oktaeder) an.¹⁰³

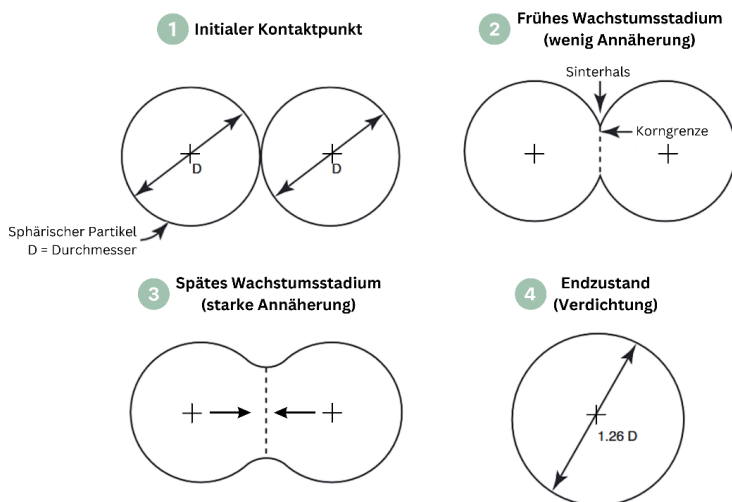


Abb. 6 Zwei-Kugel-Modell zur Veranschaulichung des Sinterprozesses, verändert nach German (2010)¹⁰².

Eine entscheidende Triebkraft für den Ablauf des Sinterprozesses ist die Temperatur, da sich die Mobilität von Atomen nahe dem materialspezifischen Schmelzpunkt zunehmend erhöht, was sowohl die Festkörperdiffusion als auch die Molekülbindung erleichtert. In der Praxis wird der Sintervorgang durch eine Vielzahl weiterer Faktoren beeinflusst, deren Relevanz je nach Material und Prozess variieren kann. Dazu gehören die Atmosphäre, die Heizrate und die Packungsdichte der Partikel, sowie deren Kornform und -orientierung im Grünkörper. In Abhängigkeit von der Packungsdichte, der Kornorientierung und der Anisotropie der Körner bestimmt der Flächenwinkel zwischen sekundären Partikeln, wie effektiv sich die Partikel beim Sintern verdichten. Ein optimaler Flächenwinkel erhöht die Kontaktfläche zwischen den Partikeln und fördert somit die Diffusionsmechanismen.

Für die Herstellung einer SOC sind die Sinterparameter optimiert, sodass das Trägersubstrat, die Elektroden und die Kontaktschicht nach der Wärmebehandlung ein ausreichend poröses Gefüge aufweisen, wohingegen der Elektrolyt und die Diffusionsbarriere eine möglichst dichte Mikrostruktur besitzen. Obgleich des weitverbreiteten Einsatzfeldes ist konventionelles Festphasensintern oft mit Interdiffusionseffekten – beispielsweise zwischen YSZ und GDC verbunden.^{72,104} Je nach Löslichkeit kann ein Material unterschiedlich viele Atome eines anderen Materials aufnehmen, abhängig von Ionenradius und Valenz der beteiligten Spezies. Liegt die Konzentration oberhalb der Löslichkeitsgrenze, kann eine neue (Sekundär-)Phase gebildet werden oder es kommt zu einer Änderung der Kristallstruktur.¹⁰⁵ Die Triebkraft ist der Konzentrationsgradient zwischen den zwei Materialien, und die Geschwindigkeit des Vorgangs wird über den Festkörperdiffusionskoeffizienten D^δ beschrieben.¹⁰⁶ Ein Fallbeispiel ist die lokale Mangananreicherung an den Korngrenzen der Elektrolytschicht, welche bis zu einem mechanischen Versagen der Zelle führen kann.¹⁰⁷

2.2 Kreislaufwirtschaft von Festoxidzellabfällen

Das Modell der Kreislaufwirtschaft (engl. *circular economy*, CE) zielt darauf ab, den Ressourcenverbrauch zu minimieren und Abfälle zu reduzieren, umgesetzt durch die Wiederverwendung, die Reparatur und das Recycling von Materialien. Im Gegensatz zum linearen Wirtschaften, bei welchem Rohstoffe gewonnen, Produkte hergestellt und nach der Nutzung entsorgt werden, strebt ein zirkuläres Wirtschaften den möglichst dauerhaften Erhalt der Materialien im Wirtschaftssystem an. Obwohl die eindeutige Definition des CE-Konzepts umstritten ist,^{108,109} gewinnt der Begriff zunehmend an Popularität: Im Jahr 2021 belief sich die Anzahl der Veröffentlichungen mit dem Term „circular economy“ auf ca. 13.000 Dokumente, wobei etwa 60 % dieser Artikel im Zeitraum von 2020–2021 erschienen.¹⁰⁹ Da der Begriff der CE ein komplexes Aufgabenfeld beschreibt, wurde in einer empirischen Studie von Kirchherr et al.¹⁰⁹ eine Einteilung in drei Subkategorien vorgenommen, mit welchen die CE allgemein assoziiert wird. In der ersten Kategorie wird auf die Ziele der CE eingegangen. Darunter fallen vor allem Zusammenhänge zu der Umweltverträglichkeit, der ökonomischen Entwicklung, dem Erhalt von Rohstoffen und der Minimierung von Rohstoffabfällen. Auch werden zunehmend Aspekte bezüglich sozialer Gerechtigkeit (z.B. den Rohstoffabbau betreffend) und die Auswirkungen auf zukünftige Generationen angesprochen. Die zweite Kategorie befasst sich mit den zur Umsetzung befähigten Parteien. Darunter fällt beispielsweise die Entwicklung von Geschäftsmodellen, der Einfluss der Versorger- und der Verbraucherseite, sowie der politische Rahmen. Die dritte Kategorie beschreibt die Kernprinzipien zur Umsetzung der CE, welche in der Literatur häufig mit dem sogenannten „4R-Prinzip“ in Zusammenhang gebracht werden. Das 4R-Prinzip dient als Leitfaden für ressourcenschonendes Wirtschaften und bietet eine hierarchische Abfolge von Strategien zur Umsetzung dieses Ansatzes:

- (i) **Reduce/Reduzieren:** Effiziente Nutzung von Materialien und Energie
- (ii) **Reuse/Wiederverwenden:** Reparatur, Aufarbeitung, direkte Wiedernutzung
- (iii) **Recycle/Recycling:** Rückgewinnung aus Rohstoffabfällen für neue Produkte
- (iv) **Recover/Verwerten:** Energetische oder stoffliche Verwertung von Abfällen

Auch für Festoxidzellen sollte die Einbindung in eine CE, unter Berücksichtigung des 4R-Prinzip angestrebt werden. Die Reduktion (i) fußt hier auf der Weiterentwicklung von Werkstoffen und den technologischen Verfahren der Stack-/bzw. Zellherstellung. Vor allem auf Stack-Ebene können erhebliche Materialeinsparungen durch den Einsatz leichter Bauformen erzielt werden. Rosner et al.¹¹⁰ ermittelten beispielsweise ein Kostenoptimum der Interkonnektorendicke von 1 mm, bei einer luftseitigen Gaskanalhöhe von 2 mm. Des Weiteren ergab eine Studie von Harboe et al.,⁶⁵ dass der kostensensitivste Faktor in der Stack-Leistungsdichte ruht und ein Umschwung von einem stationären (schweren), zu einem mobilen (leichten) Baukonzept mit vergleichbarer Leistungsdichte eine Kostenreduktion von bis zu 35 % bewirken könnte. Auf Zellebene sind die Dimensionen und die Schichtdicken hinsichtlich der

Leistungsdichte bereits weitgehend optimiert. Aufwändige Fertigungstechniken können lohnenswert sein, solange sie zu Materialeinsparungen und/oder zu höheren Leistungsdichten im Stack führen.⁶⁵ Laut einer Analyse der Strategic Analysis Incorporated¹¹¹ sind ca. 40 % der Stack-Herstellungskosten auf Wärmebehandlungsschritte zurückzuführen, ca. 10 % auf das Foliengießen und 5–10 % auf den Siebdruck. Daher können Einsparungen der Produktionsschritte von Vorteil sein, beispielsweise durch das Ko-Sintern mehrerer Funktionsschichten. Solche Einsparungen sind jedoch oftmals mit abnehmender Zelleistung verknüpft.^{112,113} Vor allem das Hochskalieren der Stack-Fertigung reduziert die Kosten der Herstellung signifikant – um ca. das 4,5-fache für ESC- und um ca. das 6-fache für FESC-basierte Stacks, jeweils für eine Hochskalierung von 25 MW auf 2 GW pro Jahr berechnet.¹¹¹ Ein weiteres Potenzial liegt in der Entwicklung und dem Einsatz alternativer Werkstoffe. Dazu zählt beispielsweise die Entwicklung nickelfreier Brenngaselektroden- oder der Einsatz alternativer, perowskitbasierter Lufterlektrodenmaterialien (Doppelperowskite und Ruddlesden-Popper-Phasen).³⁰

Das Wiederverwenden (ii) von SOC-Bauteilen beschränkt sich auf die BoP-Komponenten, sowie die metallischen Bestandteile des Stacks. Grund dafür ist, dass die Stack-Komponenten durch eine spröde Glasdichtung gefügt sind (Kapitel 2.1.4) und die einzelnen Zellen nicht ohne Aufwand entnommen oder ausgetauscht werden können. Selbst bei einer Zerlegung des Stacks können die Zellen mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht unbeschadet geborgen werden. Unter der direkten Wiederverwendung kann auch das Zweitleben einer Technologie fallen. Beispielsweise ist das Ende der Nutzphase (engl. *End-of-Use*, EoU) einer Batterie per Definition erreicht, wenn diese nur noch über eine Restkapazität von 70–80 % gegenüber deren Initialkapazität verfügt.^{114–116} Ein analoger Schwellenwert könnte sich auch für die SOC etablieren, welche im Laufe eines Lebenszyklus der stetigen Degradation unterliegt ($\sim 0,5 \text{ \% kh}^{-1}$ im SOFC-Betrieb und $\sim 0,6\text{--}1,5 \text{ \% kh}^{-1}$ im SOEC-Betrieb).^{117,118} Doch selbst wenn das Ende der Nutzphase durch ein Zweitleben verlängert wird, so erreicht die SOC über kurz oder lang zwangsläufig ein Stadium, in welchem sie nicht mehr betriebsfähig ist. Dieses Stadium wird als Lebensende (engl. *End-of-Life*, EoL) bezeichnet.

Spätestens zu diesem Zeitpunkt setzt das stoffliche Recycling (iii) oder, weniger erstrebenswert, die stoffliche Wiederverwertung (iv) ein. Eine Wiedernutzung durch Recycling kann auch zu einem frühen Zeitpunkt stattfinden, z.B. bei der Aufbereitung von Produktionsausschuss. Für die keramischen Bestandteile der SOC ist ein Recycling die wahrscheinlichste Möglichkeit Rohstoffe effizient rückzugewinnen und liegt daher im Fokus dieser Forschungsarbeit. Auch für den Begriff „Recycling“ und die Einordnung der Qualität recycelter Materialien kursieren in der Literatur verschiedene Definitionen.¹¹⁹ Im Rahmen der CE wird generell zwischen zwei Haupttypen von Recyclingprozessen unterschieden – dem geschlossenen Kreislauf (engl. *closed-loop*) und den offenen Kreislauf (engl. *open-loop*). Laut der Internationalen Organisation für Normung wird closed-loop Recycling als ein Prozess definiert, in welchem Material aus einem bestehenden Produktsystem im gleichen Produktsystem recycelt wird (ISO 14044).¹²⁰ Im Gegensatz dazu wird im open-loop Recycling das Material in einer

anderen Marktanwendung verwendet als in seinem vorherigen Lebenszyklus. Der open-loop wird oftmals mit einer stetig abnehmenden Qualität des Produkts assoziiert (engl. *Downcycling*). Dennoch existieren durchaus Anwendungsfälle, bei denen sich der offene Kreislauf als ressourcenschonendere Alternative erweist.^{121,122}

Die Güte eines Recyclingprozesses wird an zwei Hauptbewertungskriterien gemessen: Seiner Wirtschaftlichkeit und seinen Umweltauswirkungen. Aussagen zur Rentabilität und technische Aspekte des Verfahrens werden oftmals über eine Techno-ökonomische Bewertung (engl. *techno-economic assessment*, TEA) vorgenommen. Darunter fallen Prozesskosten, Investitionen, Produktqualität, Rückflussperioden und Risikobewertungen. Dagegen wird in der Ökobilanzierung (engl. *life cycle assessment*, LCA) der gesamte Lebenszyklus eines Produktes hinsichtlich der Umweltbelastung quantifiziert – von der Rohstoffgewinnung über die Herstellung und Nutzung, bis hin zur Handhabung an dessen Lebensende. Beide Bilanzierungsmethoden setzen eine Reihe von Forschungsdaten voraus. Für neuartige Prozesse, wie dem Recycling von keramischen SOC-Komponenten steht eine solche Datengrundlage oftmals nicht zur Verfügung. Stattdessen rücken grundlegende Fragestellungen in den Vordergrund, wie die Entwicklung eines geeigneten Konzepts und die Evaluierung der technologischen Machbarkeit, unter Berücksichtigung von Sicherheitsaspekten. In den folgenden Unterkapiteln soll das Recyclingpotential der SOC im Hinblick auf die Marktentwicklung, Rohstoffanteile bzw. Rohstoffkosten, gesetzlichen Rahmenbedingungen sowie den bereits bestehenden Konzepten und analogen Recyclingverfahren beleuchtet werden.

2.2.1 Marktentwicklung von Festoxidzellen

Globale Abschätzungen für den Aufbau einer Wasserstoffwirtschaft lassen vermuten, dass vorrangig der Ausbau von Elektrolyseursystemen in den kommenden Jahren vorangetrieben werden wird. In einer Studie von McKinsey¹²³ wird auf Grundlage der Ankündigungen von Technologieanbietern prognostiziert, dass die global installierte Elektrolyseurkapazität von 3,5 GW (2021) auf 45,0 GW (2025) ansteigen wird. Dagegen erlebt die Brennstoffzelle nur einen Anstieg von 11,0 GW (2021) auf 28,0 GW (2025). Die Prognose deckt sich mit einer Studie von BloombergNEF,¹²⁴ welche für Ende des Jahres 2023 eine global installierte Elektrolyseurkapazität von etwa 32,8 GW abschätzte. Von diesen 32,8 GW beträgt der Anteil der SOC etwa 2 GW (6,1%), während der Großteil durch PEMEL- und AEL-Technologien abgedeckt wird. In einer nationalen Prognose zeigen Kiemel et al.,¹²⁵ dass in Deutschland der Ausbau von SOEL-Systemen erst ab dem Jahr 2030 einen steileren Anstieg erleben wird. Die Autoren gehen von einer Aufteilung von 55 % AEL, 40 % PEMEL und 5 % SOEL im Jahr 2030 und 40 % PEMEL, 40 % AEL und 20 % SOEL im Jahr 2050 aus. Aufgrund der (vorgesehen) langen Betriebszeit der Systeme wird erst ab dem Jahr 2040 mit signifikanten Mengen an Rückläufern gerechnet. Jedoch könne ab diesem Zeitpunkt ein beachtlicher Teil des Materialbedarfs neuer Elektrolyseursysteme durch Sekundärrohstoffe gedeckt werden, die aus dem Recycling von EoL-Elektrolyseuren stammen. Bei einem Gleichgewichtszustand von neu hergestellten Produkten und Rückläufern könnte sich

dieser Anteil für die SOC auf etwa 30 % belaufen. Die Abschätzung von Kiemel et al.¹²⁵ bezieht sich allerdings nur auf die Wiederverwendung von Yttrium (Y) und Scandium (Sc).

2.2.2 Rohstoff- und Kostenabschätzung

Die Einordnung der Rohstoffmengen und Kosten wird am Fallbeispiel der am Forschungszentrum Jülich gefertigten FESC beschrieben. Für die Standardzellfertigung werden hier Materialien wie NiO, YSZ, GDC und LSCF bzw. LSC verwendet. Die Jülich-SOC ist aufgrund dieser konventionell eingesetzten Materialien ein sehr geeigneter Stellvertreter des FESC-Typs (vgl. **Tab. 1**). Sowohl die Rohstoffmengen als auch die Materialkosten können auf SOC-Stack-Ebene oder auf Zellebene betrachtet werden (**Abb. 7**). In der Arbeit von Harboe et al.⁶⁵ sind die Rohstoffmengen, bezogen auf eine Stack-Leistung von 5 kWel hochgerechnet. Die neuere Leichtbauvariante (CS^V-Design) besteht zu ca. 85 Gew% aus metallischen Komponenten, also den Interkonnektoren und den metallischen Rahmen, in denen die Zellen eingelassen sind. Die übrigen 15 Gew% werden unter den keramischen Vollzellen und sonstigen Komponenten aufgeteilt. Bei den sonstigen Komponenten handelt es sich um die glaskeramischen Dichtungselemente, Nickelnetze für die brenngasseitige Gasverteilung und die spinell-basierten Chromverdampfungsschutzschichten der Interkonnektoren. Die Rohstoffe der Zellen und der sonstigen Komponenten sind mit höheren Kosten pro Gewichtseinheit, verglichen mit den verwendeten Edelstählen Crofer22APU und Crofer22H, verknüpft. Daher liegt der Kostenanteil der Zellen am gesamten Stack bei etwa 14 % (CS^V-Design) und für die stationäre Bauausführung (F^{III}20-Design) bei etwa 5 %.

Auch die Zellkomponenten weisen Unterschiede im Mengen-Kosten-Verhältnis auf. Insbesondere das NiO/YSZ-basierte Substrat macht mit etwa 72 Gew% den höchsten Mengenanteil aus, was auf das Jülich FESC-Konzept zurückzuführen ist. Wenn die Mengenanteile (Studie Harboe et al.)⁶⁵ mit den aktuellen Rohstoffpreisen (Studie Buchheit et al.)¹²⁶ in Beziehung gesetzt werden, wird deutlich, dass der Kostenbeitrag der LSCF-Luftelektrode im Verhältnis zu ihrem Mengenanteil überproportional hoch ist. Dies lässt sich mit den hohen Einkaufspreisen von LSCF (und auch GDC) begründen. Weil die GDC-Schicht im Zellverbund jedoch sehr dünn ist, fällt hier der Unterschied im Rohstoffpreis kaum ins Gewicht. In der Gesamtheit entfallen die Hauptkosten der Zelle aufgrund seines hohen Mengenanteils auf das Substrat (~60 %), gefolgt von der Luftelektrode (~26 %) und schließlich dem Elektrolyten (~9 %), der Diffusionsbarriere (~3%) und der Brenngaselektrode (~2 %). Der Kostenanteil von LSCF kann sich zusätzlich weiter erhöhen, wenn eine Kontaktschicht gleichen Materials appliziert wird. Der Fokus im Zellrecycling sollte somit darin bestehen, die wertvollsten Bestandteile der Zelle zu erhalten – also weite Teile des Substrats und der Luftelektrode bzw. der Kontaktschicht. Es bleibt anzumerken, dass die Mengen- und Kostenanteile der keramischen Zelle am Stack stark vom betrachteten Stack-Design abhängen. Beispielsweise wurde in Biswas et al.¹²⁷ der kombinierte Kostenanteil von ZrO₂ und Ni auf ~38 % der gesamten Stack-Kosten (flach-tubulares Design) geschätzt.

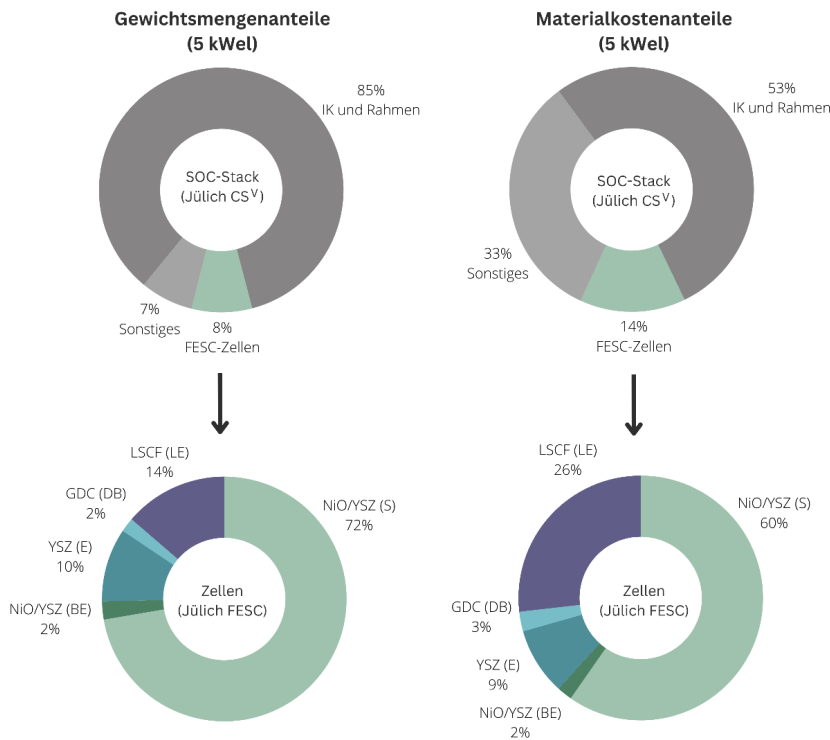


Abb. 7 Abschätzung der Rohstoffmengen- und Kostenanteile für am Forschungszentrum Jülich gefertigte SOC-Stacks, sowie den zugehörigen Zellenmaterialien. Die Angaben beziehen sich auf ein 5 kWel SOFC-System, modifiziert aus Harboe et al. (2020)⁶⁵, Rohstoffkosten für die Berechnung der Zellkostenanteile entnommen aus Buchheit et al. (2022)¹²⁶. IK=Interkonnektor; S=Substrat; BE=Brenngaselektrode; E=Elektrolyt; DB=Diffusionsbarriere; LE=Luftlektrode.

Im Hinblick auf die Rückgewinnung von SOC-Rohstoffen ist ausdrücklich zu vermerken, dass die Metallkomponenten derzeit den höchsten Beitrag der Stack-Kosten ausmachen. Ein Recycling von Zellkomponenten spielt, bezüglich der Kostenanteile, zunächst eine untergeordnete Rolle. Dennoch ist das Recycling der Keramik von wirtschaftlichem und politischem Interesse, da den Zellkomponenten eine Vielzahl an kritischen Rohstoffen innewohnen. Dazu zählen Nickel (Ni), Strontium (Sr), Kobalt (Co), Mangan (Mn), sowie die seltenen Erden Yttrium (Y), Lanthan (La), Cer (Ce) und Gadolinium (Gd), die aufgrund ihrer ökonomischen Bedeutung und/oder ihres Versorgungsrisikos im Jahr 2023 von der EU als kritisch, bzw. strategisch wertvoll eingestuft wurden.¹²⁸ Insbesondere ist die Abhängigkeit hinsichtlich der seltenen Erden hervorzuheben, wobei China etwa 60 % der weltweiten Produktion kontrolliert.¹²⁹ Für die Wiederverwertung kritischer Rohstoffe verschärfen sich zunehmend die gesetzlichen Rahmenbedingungen, sodass davon auszugehen ist, dass auch für die keramischen Komponenten der SOC zukünftig hohe Rückgewinnungsraten erzielt werden müssen.

2.2.3 Gesetzliche Regelungen in der EU

Die Entsorgung der SOC- und analogen Brennstoff-/Elektrolyseursystemen wird anhand von international geltenden Übereinkünften (z.B. EU-Richtlinien) und nationalen Umsetzungen (wie der deutschen Gesetzgebung) vorgenommen. Da sich ein SOC-System aus diversen Komponenten zusammensetzt (Kapitel 2.1.4) und der Anwendungsbereich von stationären Großanlagen bis zu kleineren mobilen Anwendungen erstreckt, können verschiedene Verordnungen zugleich in Kraft treten.

Generell erfolgt die Einstufung von Abfällen in der EU, anhand des Abfallverzeichnisses (neueste Überarbeitung im Dezember 2023).¹³⁰ Abfälle werden als gefährlich eingestuft, sobald sie negativ auf die Umwelt (z.B. ökotoxisch), die Gesundheit (z.B. ätzend oder reproduktionstoxisch) oder physikalisch (z.B. explosiv oder brandfördernd) wirken. Die SOC zählt allein aufgrund der Vielzahl an eingesetzten Übergangsmetallen zu den als „gefährlich“ deklarierten Abfällen. Für die gefährlichen Abfälle tritt in Folge die Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG in Kraft, welche über die Jahre bereits vier Mal angepasst wurde (neueste Anpassung im Februar 2024).¹³¹ Sie folgt dem Grundsatz der Abfallhierarchie – Vermeidung, Vorbereitung zur Wiederverwertung, Recycling, Verwertung und Entsorgung. Für die Vermeidung gilt zusätzlich die Richtlinie 2011/65/EU (RoHS-Verordnung).¹³² Diese sieht eine Beschränkung von gefährlichen Rohstoffen in der Herstellung von Elektro- und Elektronikgeräten vor, allerdings sind stationäre Großanlagen von dieser Verordnung ausgeschlossen. Die RoHS-Verordnung bezieht sich vor allem auf die maximal zulässige Bleikonzentration in diversen kleinen Anwendungen, fasst allerdings auch andere Gefahrstoffe wie Chrom(VI), welches durchaus in SOC-Systemen vorkommen kann. Die maximal zulässige Chrom(VI)-Konzentration ist hier auf 0,1 Gew% beschränkt. Auch die EU-Chemikalien-Richtlinie 1907/2006 (REACH-Verordnung)¹³³ ist für die grundlegende Materialauswahl von Bedeutung. Beispielsweise wird NiO in der REACH-Verordnung als besonders besorgniserregender Stoff klassifiziert und unterliegt besonderen Informationspflichten innerhalb der Lieferketten. Trotz der gesetzlichen Richtlinien zeigen sich keine sichtbaren Veränderungen bei der Anwendung der Abfallhierarchie. Aus der Datenerfassung des Europäischen Rechnungshofs (Eurostat-Daten) geht hervor, dass im Jahr 2010 etwa 36 % der gefährlichen Abfälle durch ein Recycling rückgewonnen und 10 % verwertet, wohingegen im Jahr 2020 etwa 35 % recycelt und 12 % verwertet werden konnten.¹³⁴ Über die Hälfte der als gefährlich eingestuften Abfälle werden noch immer beseitigt und werden in letzter Konsequenz auf Sondermülldeponien endgelagert. Die Entsorgung unterliegt dabei der Abfallverbringungsverordnung (neueste Anpassung im April 2024).¹³⁵

Für die besonders relevanten, gefährlichen Abfälle greifen darüber hinaus gesonderte Verordnungen. Die Richtlinie 2012/19/EU (WEEE-Verordnung) bezieht sich auf die Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten.¹³⁶ Seit dem 15. August 2018 gilt sie nicht mehr für den Einsatz von ortsfesten Großanlagen. Die WEEE ist vor allem für die BoP-Komponenten der SOC in kleineren Anwendungen relevant und sieht sowohl eine zu erreichende Sammelquote (>65 % des Durchschnittsgewichts) der Elektro- und Elektronikgeräte, als auch ein gewichtsabhängiges Recycling von 50–75 %, abhängig von der Gerätekategorie, vor. Vorgaben für die stoffliche Verwertung können hier bis

über 85 Gew% betragen. Auch für Altfahrzeuge besteht eine gesonderte gesetzliche Regelung, beschrieben in der Richtlinie 2000/53/EG (ELV-Verordnung), welche zuletzt im März 2023 angepasst wurde.¹³⁷ Laut dieser Verordnung müssen mindestens 85 Gew% des durchschnittlichen Fahrzeuggewichts recycelt werden. Sollten mobile Ausführungen von Brennstoffzellen im Transportsektor Einsatz finden, muss sich ebenfalls an diesen Vorgaben orientiert werden. Die wohl fortschrittlichste Handhabung von gefährlichen Abfällen liegt in der überarbeiteten Fassung der EU-Verordnung 2023/1542 (BATT2) zum Umgang mit Altbatterien.¹³⁸ Hier werden nicht bloß Zielvorgaben für die Wiedernutzung der Technologie im Hinblick auf dessen Gesamtgewicht getätigt, sondern explizite Mindestanteile von Einzelfractionen genannt, die es zu erhalten gilt (z.B. Pb, Co, Li, Ni). Auch die Herstellerrücknahme von Altbatterien ist nun gesetzlich geregelt. Beispielsweise muss ab dem Jahr 2028 eine Mindestsammelquote von 51 % für leichte Verkehrsmittelbatterien durch die Hersteller garantiert werden. Sowohl die leichten Verkehrsmittelbatterien als auch Industriebatterien mit einer Kapazität von über 2 kWh sollen ab dem Jahr 2027 über einen digitalen Gerätepass verfügen, welcher Informationen über das Batteriemodell beinhaltet. Um die EU-Richtlinien auf nationaler Ebene umzusetzen, gilt in Deutschland das Kreislaufwirtschaftsgesetz, welches seit dem Jahr 2012 in Kraft ist.

Auch wenn Brennstoff- und Elektrolyseursysteme nicht ausdrücklich in den EU-Richtlinien erwähnt werden, fallen sie dennoch unter die geltenden Abfallverordnungen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in der EU für die Vermeidung gefährlicher Materialien im Wesentlichen zwei Richtlinien (REACH und RoHS) und für die Entsorgung/das Recycling vier Richtlinien (Abfallrahmenrichtlinie, Abfallverbringungsverordnung, WEEE und ELV) greifen. Zu gegebener Zeit wäre die Einführung einer eigens an die Brennstoff- und Elektrolyseurtechnologie angelehnten Verordnung, ähnlich der Batterierichtlinie, ein sinnvoller Schritt. Eine solche Verordnung könnte Standards festlegen und Anreize für das Sammeln und die Wiederverwendung schaffen. Bevor jedoch eine spezielle Verordnung eingeführt werden kann, muss der Nachweis erbracht werden, dass technisch machbare und ökonomisch tragfähige Verfahren für das Recycling von SOC- und vergleichbaren Systemen existieren. Erst nach gründlicher Analyse der Recyclingfähigkeit und der Entwicklung einer Recyclinginfrastruktur können geeignete regulatorische Maßnahmen ergriffen werden, um die Umweltauswirkungen zu minimieren und die Kreislaufwirtschaft zu fördern.

2.2.4 Literaturüberblick zum Recycling von Festoxidzellen

Der Grundstein für ein zukünftiges Recycling der SOC wurde von Wright et al. in einem Konferenzbeitrag im Jahr 2007, sowie zwei anschließenden Veröffentlichungen im Jahr 2012 gelegt.^{139–141} In einer Fallstudie aus 2012 ermittelten die Autoren sowohl die Materialanteile und Kosten als auch die einhergehenden Umweltauswirkungen für die Herstellung eines planaren (Sulzer) und eines tubularen (Siemens-Westinghouse) SOC-Stacks. Mögliche Rückgewinnungsstrategien ordneten sie in einem legislativen Kontext ein. Erstmals wird erkannt, dass die metallischen Komponenten des Stacks das größte ökonomische und ökologische Potential für eine Wiedernutzung bieten. Für die Rückgewinnung der metallischen Komponenten werden hier hohe Recyclingraten angenommen, da diese in bereits existierende Abfallströme integriert werden können. Entsprechend wurde das Aufschmelzverhalten von EoL-Interkonnektorstählen (Crofer22APU, Jülich Stack-Design) in einer Studie von Lastam et al. untersucht.¹⁴² Werden die Interkonnektoren zuvor von den Nickelnetzen befreit und ggf. vorbehandelt, so besteht das Potential zu einer Wiedernutzung in der Edelstahlserie AISI 4xx, 2xx oder 3xx. Zugleich machen Wright & Rahimifard bereits früh darauf aufmerksam, dass auch die Rückgewinnung von YSZ und NiO lohnend sein kann, insbesondere für leichtere Stack-Bauformen. Für das metallische Recycling ist eine Zerlegung der Stacks und Trennung der grundlegenden Materialfraktionen also bedeutsam, für die Rückgewinnung der keramischen Fraktion ist die Demontage zwangsläufig erforderlich. Strategien zur Stack-Zerlegung und die damit verbundenen Herausforderungen wurden in einer Studie von Al Assadi et al. untersucht.¹⁴³ Aus der Fallstudie geht hervor, dass die vollautomatisierte Zerlegung von SOC-Stacks aufgrund nicht-standardisierter Stack-Designs technische Schwierigkeiten birgt und sich, durch die geringe zu erwartende Anzahl an Rückläufern, vorerst nicht als ökonomisch erweisen wird. Daher wird vorläufig eine halb-automatisierte Zerlegung der Stacks vorgeschlagen, die sowohl destruktive als auch nicht-destruktive Schritte beinhaltet. In der Studie erfolgt die Öffnung des Stacks durch ein mechanisches Aufbrechen der glaskeramischen Dichtungselemente in einer geschützten Umgebung bzw. einer Gasabsauganlage. Anschließend werden die keramischen Zellen von den metallischen Rahmen abgetrennt und als Bruchstücke zurückgewonnen.

Strategien zur Rückgewinnung von EoL-Brennstoff- und Elektrolyseurbauteilen, inklusive der keramischen Fraktionen wurden erstmals im Rahmen des EU-Projekts „HytechCycling“ (Laufzeit 2016–2019) diskutiert.¹⁴⁴ Dazu wurden zunächst die geläufig eingesetzten Materialien unterschiedlicher Brennstoff- und Elektrolyseurtypen identifiziert und in Bezug auf Materialgefährlichkeit, ökonomischen Wert und Kritikalität eingeordnet (**Abb. 8**). Für die SOFC wurden sowohl die Ni-haltigen Brenngaselektrodenkomposite, als auch die luftseitigen Perowskite als „gefährlich“ und die Materialien aller Zellkomponenten als „kritisch“ klassifiziert.¹⁴⁵ Der Umwelteinfluss der SOC-relevanten Rohstoffe wurde über die Jahre in diversen LCA-Studien geprüft, jedoch konnten ökonomische und ökologische Vorteile, welche sich aus einem Recycling der SOC-Komponenten ergeben könnten bislang nicht quantifiziert werden.^{146–149}

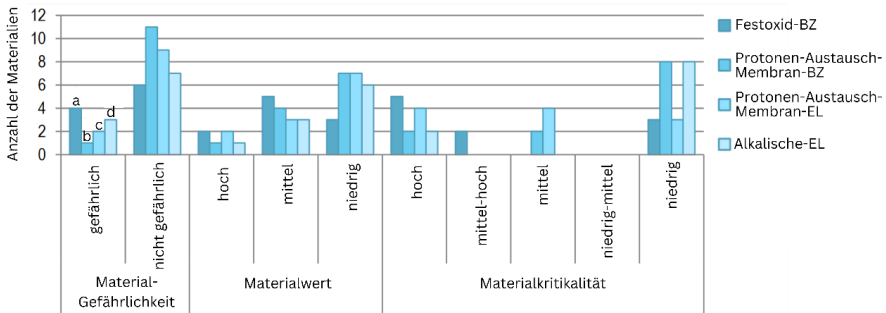


Abb. 8 Einordnung der Materialcharakteristika von etablierten Brennstoff- bzw. Elektrolyseur-technologie-Komponenten, verändert nach Lotrič et al. (2018) und Ferriz et al. (2017)^{145,150}. a= karzinogen Kategorie 1, reizend, schädlich; b= korrosiv; c= reizend, schädlich, giftig, krebserregend; d= ätzend, krebserregend. BZ Brennstoffzellen; EL Elektrolyseure.

In einem weiteren Bericht des HytechCycling-Projekts wurde ein Schema der Materialtrennung und möglichen Wiedernutzung vorgestellt.¹⁵¹ Für die keramischen Bestandteile wurde eine Trennung in gefährliche und nicht gefährliche Werkstoffe vorgeschlagen. Zur Rückgewinnung der YSZ-Elektrolytschicht wurde eine hydrothermale Aufbereitung nach dem Vorbild einer Studie von Kamiya et al.¹⁵² aus dem Jahr 2007 empfohlen. Das metallische Ni bzw. NiO soll über eine hydrometallurgische Rückgewinnung im closed-loop-Verfahren erzielt werden. Bestandteile des Substrats können laut den Autoren in einem open-loop-Verfahren rückgewonnen werden, wobei die genaue Methodik nicht spezifiziert wurde. Aufgrund fehlender Recyclingansätze für die perowskitische Fraktion wurde hier zunächst eine Abtrennung und Sondermüllentsorgung nahegelegt. Zwar wurden im Rahmen des HytechCycling-Projekts grundlegende Konzepte für den Umgang mit EoL-Brennstoffzell- und Elektrolyseursystemen vorgestellt, jedoch wurden keine spezifischen Methodiken zur Umsetzung entwickelt und entsprechend fehlen Angaben zu den erwartenden Recyclingraten. Die Berichte könnten bei einem fachfremden Leser den falschen Eindruck erwecken, dass die einzelnen Materialfraktionen bzw. Schichten in der keramischen Festoxidzelle mühelos voneinander zu trennen seien. Allerdings ist das keineswegs der Fall.

Für die Trennung und anschließende Wiedernutzung der keramischen Bestandteile sind Aufbereitungsschritte notwendig. Die Aufbereitung kann auf mechanischem oder auf hydrometallurgischem Wege vollzogen werden. Abgesehen von den eigenen Studien, deren Ansätze in Kapitel 4.1 dieser Arbeit vertieft werden, existieren in der Literatur vier weitere experimentelle Arbeiten, welche sich der Thematik der Aufbereitung und Wiedernutzung der keramischen SOC-Fractionen widmen. Diese Forschungsarbeiten wurden im Zeitraum von 2022 bis 2024 veröffentlicht und unterstreichen die zeitgemäße Relevanz des Themas. In allen Untersuchungen (inklusive der eigenen) wird die Abtrennung der perowskitischen Fraktion als erster Schritt im Recycling angestrebt.

In einer Fallstudie von Kaiser et al.¹⁵³ erfolgt die Separation auf mechanischem Wege. Mittels einer Ultraschall-Sonotrode, welche sich in definiertem Abstand zu einem Zellbruchstück im wässrigen Medium befindet, konnten Entschichtungseffizienzen von bis zu 100 % im Sonotrodenbereich erzielt werden. Eine chemische Analyse der rückgewonnenen Perowskitfracht zeigt dabei einen Verunreinigungsgrad zwischen 0,41–1,34 Gew%. Diese Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Ce und Gd, welche in der angrenzenden GDC-Diffusionsbarriere im Schichtverbund vorkommen. Während die von Kaiser et al. vorgeschlagene mechanische Abtrennung der Perowskit-Fraktion im Labormaßstab für einzelne Zellen durchführbar ist, stellt sie in größerem Maßstab eine Herausforderung dar und könnte möglicherweise die erforderlichen Reinheitsanforderungen nicht erfüllen, um die Hauptfraktion NiO/YSZ in einem closed-loop-Verfahren weiterzuverarbeiten.

Im Rahmen des EU-geförderten Projekts „Best4Hy“ (Laufzeit 2021–2023)¹⁵⁴ entwickelten Saffirio et al.^{155,156} ein Verfahren zur Rückgewinnung der Hauptgewichtsfracht in betriebenen FESCs (Elcogen) – also Ni(O) und YSZ. Die Zielsetzung im Projekt war es, mindestens 30 Gew% rezykliertes Material für die Herstellung neuer Vollzellen zu verwenden. In der Studie wurden die luftseitigen Perowskite und die darunter befindliche GDC-Barriere zuvor händisch entfernt/abgeschliffen und die verbliebende Festfracht wurde anschließend einem Mahlvorgang unterzogen. Durch die mechanische Beanspruchung des Materials während des intensiven Mahlprozesses trat dabei eine Änderung in der YSZ-Kristallstruktur, von der tetragonalen zur monoklinen Phase auf. Das erhaltene Pulver wurde gesiebt und in Anlehnung an Kamiya et al.¹⁵² einer hydrothermalen Zerkleinerung unterzogen. Zuletzt wurde die Ni-Fracht durch eine Behandlung mit 2,2 molarer Salpetersäure (HNO₃) in Lösung gebracht. Als Endprodukt wurde eine Mischung eines 3- bzw. 8 mol% YSZ-Pulvers, mit einer spezifischen Oberfläche von 17 m²g⁻¹ rückgewonnen. Das Pulver wies dabei Spuren von 0.8 At% Ni auf. Der von Saffirio et al. durchgeführte Prozess ist schematisch in **Abb. 9** illustriert.

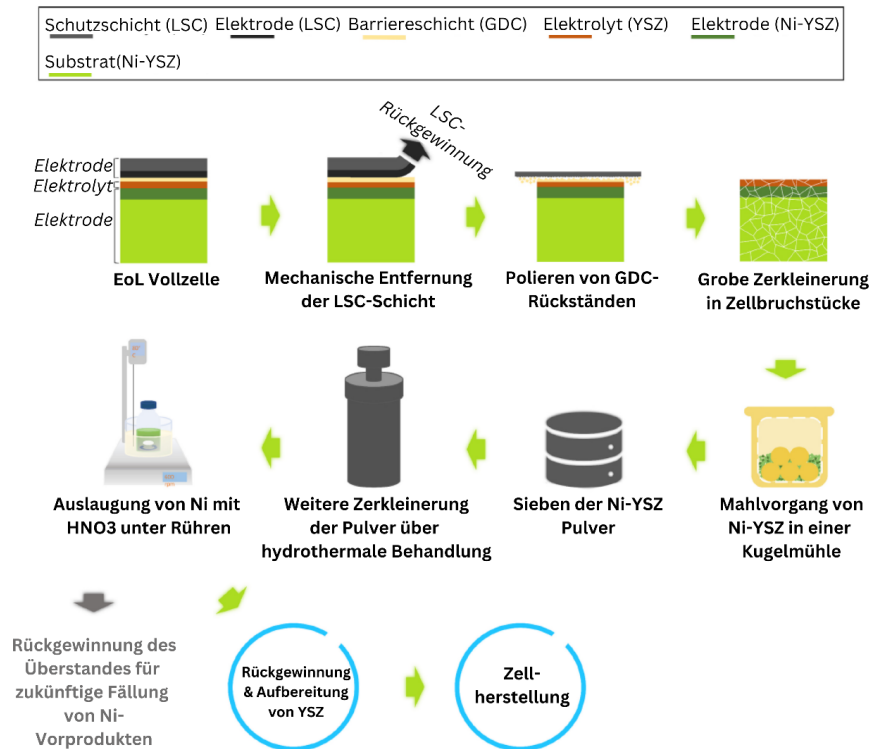


Abb. 9 Schematische Darstellung zum Aufbereitungsweg für die Rückgewinnung von YSZ aus EoL-SOCs, modifiziert nach Saffirio et al. (2022)¹⁵⁵.

Ein ähnlicher Ansatz wurde in einer Untersuchung von Yenesew et al. gewählt.¹⁵⁷ In dieser Studie wurden EoL-Zellen von zwei kommerziellen FESC Herstellern (Elcogen und Fiaxell) aufbereitet. Die Autoren erweiterten den Prozess von Saffirio et al. und gewannen die gelöste Ni-Fracht über Eindampfung und die anschließende thermische Zersetzung des Nickelnitrat-Hydrats als NiO zurück. Das NiO -Pulver wies dabei eine hohe Reinheit von $>99 \text{ At}\%$ auf. Aus dem rückgewonnenen YSZ-Pulver wurden Tabletten gepresst, die in einem langen Sinterschritt (1450°C , 10 h) verdichtet und anschließend hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit untersucht wurden. Die Tabletten aus recyceltem Material wiesen, aufgrund der Dotierstoffkonzentration (gemischtes $3/8 \text{ mol}\%$ YSZ), sowie Spurenkontamination von SiO_2 , eine geringere ionische Leitfähigkeit, verglichen mit neu hergestellten 8YSZ-Standards auf. Zuletzt gaben die Autoren eine Rückgewinnungseffizienz zwischen 90–92 %, für sowohl NiO als auch YSZ an. Die Hochskalierung der laborbasierten Untersuchungen von Saffirio et al. sowie Yenesew et al. wird dadurch erschwert, dass sowohl die Perowskit- als auch die GDC-Fraktion vor der Verarbeitung von der restlichen Fraktion abgetrennt werden müssen. Daher wurde in einer Folgestudie von Yenesew et al.¹⁵⁸ das Problem

der Perowskitseparation angegangen, indem sowohl die Perowskitfracht als auch das enthaltene Nickel simultan gelöst wurden. Anschließend wurde das Nickel durch Zugabe von Dimethylglyoxim (DMG) komplexiert und mit einer Reinheit von >99 At% zurückgewonnen. Die verbleibende Lösung wurde bei 500 °C eingedampft, um die Perowskitfracht zurückzugewinnen. GDC-Spuren konnten in allen drei Fraktionen (YSZ, NiO, LSC) nachgewiesen werden, insbesondere jedoch in der eingedampften LSC-Fracht. Neben der mechanischen oder hydrometallurgischen Separation könnte ein weiterer Ansatz darin liegen, Partikelfrachten zerkleinerter Zellkomponenten über deren unterschiedliche Oberflächenladungen zu trennen. In einer Studie von Ahn et al.¹⁵⁹ wurde dafür die Benetzbarkeit SOC-typischer Materialien mit jeweils einem kationischen und einem anionischen Tensid getestet, sowie die anschließende Partikelseparation in einer Emulsion vollzogen. Doch selbst bei der Verwendung von hochreinen und nicht miteinander gesinterten Pulvern ist die hier angewandte Methode nicht geeignet, um aus einer NiO-YSZ-Mischphase reine Einzelphasen rückzugewinnen. Zusammengefasst befindet sich die Entwicklung skalierbarer Methoden zur Rückgewinnung keramischer SOC-Komponenten noch in den Anfängen und bedarf weiterer Forschungsarbeit. Da Parallelen zu bereits angewandten Verfahren ähnlicher Materialienklassen bestehen, sollen diese im folgenden Unterkapitel beleuchtet werden.

2.2.5 Recycling von analogen Materialien

Das Recycling von Brennstoffzell- und Elektrolyseurbauteilen erfordert eine entsprechende Infrastruktur. Dazu gehören die Rückverfolgbarkeit der Produkte, Rücknahmesysteme oder Rücknahmeverpflichtungen der Hersteller, sowie die Einhaltung von Sicherheitsstandards für das Sammeln und den Transport von Altgeräten. Besonders wichtig sind Qualitätsanforderungen für Lagerung und Transport: Der Zustand und die Zusammensetzung der Altgeräte müssen bekannt und dokumentiert sein. Eine grundlegende Sortentrennung ist ebenfalls erforderlich, da sich Elektrolyseurtechnologien wie die PEMEL, die AEL und die SOEL in ihrer Zell- und Stack-Zusammensetzung grundlegend voneinander unterscheiden, sodass ein gemeinsames Recycling unwahrscheinlich wird. Weltweit gibt es Recyclingunternehmen, die sich auf die Zerlegung, Aufbereitung und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe aus gefährlichen Abfällen verschiedener Branchen spezialisiert haben. In einem Übersichtsartikel von Mrozik et al. werden führende Firmen aufgelistet, die bereits unter anderem Batterieschrott in großem Maßstab recyceln.¹⁶⁰ Viele dieser Einrichtungen haben ihren Hauptsitz in China. In Europa gehören Umicore (Belgien), Euro Dieuze (Frankreich) und Accurec Recycling (Deutschland) zu den größten Unternehmen in diesem Bereich. Nicht nur hinsichtlich der notwendigen Sortentrennung, doch auch für die Verfahren des stofflichen Recyclings bestehen gewisse Analogien zum Batterierecycling. Der Begriff „Batterie“ ist ebenso weitläufig gefasst wie der Begriff der „Elektrolyse-/Brennstoffzelle“, sodass dessen Verwendung leicht zu Missverständnissen führen kann. Ähnlich den Wasserstofftechnologien kann auch bei Batterien eine differenzierte Unterteilung/Klassifikation anhand von Kriterien wie dem Anwendungsgebiet, der Bauform und der chemischen

Zusammensetzung vorgenommen werden. Um das Batterierecycling zu ermöglichen, wird jede größere, in der EU vertriebene Batterie in Zukunft über einen digitalen Gerätepass verfügen (Kapitel 2.2.3). Ein Beispiel für die Unterteilung der Batterien und dessen Analogie zur Klassifizierung der Elektrolyse-/Brennstoffzelle ist in **Tab. 2** aufgetragen. Die Auflistung soll dabei lediglich zur Veranschaulichung der Analogien dienen und umfasst bei weitem nicht alle Klassen, Zelltypen und Rohstoffe.

Tab. 2 Analogien zur Unterteilung von Wasserstofftechnologien und Batterien: Ausgewählte Beispiele.

Unterteilung	Wasserstofftechnologie	Batterien ^{161,162}
Anwendung	stationär, mobil	Haushalt, Automobil, Industrie
Bauform	planar, tubular, monolithisch, segmentiert	zylindrisch, prismatisch, Knopfzellen, Pouch-Zellen
Funktionsart	Elektrolyseur Brennstoffzelle	Primärbatterien Sekundärbatterien
Klasse	SOEC, PEMEL, AEL SOFC, PEMFC, AFC	Alkaline-, Silber-Zink- Festkörper-, Lithium-Ionen-
Zelltyp (<i>Beispiel</i>)	SOEC/FC: FESC, ESC, MSC	<i>Festkörper-Batterien:</i> All-Solid-State-, Polymer-, Lithium-Metall-
Wertvolle Rohstoffe, Zellebene (<i>Beispiel</i>)	FESC: Y, Zr, Ni, La, Co, Sr, Mn	All-Solid-State: Li, Zr, Ni, La, Co, Cu, Mn
Herstellerunterschiede	Design, Fertigungstechnologien, Rohstoffe, Schichtdicken, Mikrostruktur, Lebensdauer	Design, Fertigungstechnologien, Rohstoffe, Schichtdicken, Mikrostruktur, Lebensdauer

Paradoxerweise offenbart sich, dass auf stofflicher Zellebene größere Ähnlichkeiten zwischen SOC's und bestimmten Batterietypen, wie den All-Solid-State-Festkörperbatterien bestehen, als bei einem Vergleich der SOC mit anderen Elektrolyseur- und Brennstoffzelltechnologien, wie der PEMEL/PEMFC. In All-Solid-State-Batterien werden als Elektrolytwerkstoffe häufig oxidische Verbindungen wie Lithiumgranate ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, kurz LLZO) und als Kathodenmaterialien oftmals Lithium-Kobaltoxid (LiCoO_2 , kurz LCO) oder Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (LiNiMnCoO_2 , kurz NCM) eingesetzt. Die oxidischen Bestandteile der Batterien werden konventionellerweise über hydrometallurgische Prozesse ausgelaugt und anschließend rückgewonnen. Alternativ wurde in einer Untersuchung von Kiyek et al. belegt, dass die Rückgewinnung von LLZO-Produktionsabfällen durch ein mechanisches Aufbereiten, sowie die Einbindung in den Foliengießprozess möglich ist und zu einem Elektrolytmaterial mit vergleichbarer ionischer Leitfähigkeit führen kann.¹⁶³ Beide Ansätze sind auch auf die Rückgewinnung von SOC-Keramiken übertragbar. Insbesondere das hydrometallurgische Auslaugen ist für die Separation der grundlegenden SOC-Funktionsschichten von Bedeutung und wird daher folgend vertieft.

2.2.6 Hydrometallurgie

Die Hydrometallurgie ist ein Zweig der Metallurgie und befasst sich mit der Rückgewinnung und Reinigung von Metallen aus Erzen und sekundären Ressourcen, wie Schrott. Generell bietet ein hydrometallurgisches Recycling Vorteile hinsichtlich der geringen Staubbefreiung, der effizienten Ausbeuten und der flexiblen Einsatzmöglichkeiten, unter anderem der selektiven Trennung von Materialien. Nachteilig sind vor allem der Verbrauch und die Entsorgung von Chemikalien und Wasser, sowie die Komplexität des Verfahrens, verglichen mit alternativen Ansätzen wie beispielsweise der Pyrometallurgie. Im Batterierecycling ist die Hydrometallurgie eine angewandte Praxis und weitläufig erforscht. Die Metalle oder Metalloxide werden zunächst durch den Einsatz von Säuren aufgeschlossen. Der Aufschluss kann über diverse anorganische Säuren wie Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO₃) und Schwefelsäure (H₂SO₄) oder organische Säuren wie Oxalsäure (H₂C₂O₄), Apfelsäure (C₄H₅O₆) und Weinsäure (C₄H₆O₆) erfolgen.¹⁶⁰ Insbesondere organische Säuren gelten als umweltfreundliche Alternative, da die Verwendung von mineralischen Säuren mit dem Ausstoß toxischer Gase, z.B. Chlorwasserstoffgas, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid verbunden ist. Für ein Auslaugen mit organischen Säuren wird häufig Wasserstoffperoxid (H₂O₂) im Bereich von 0,5–2 Vol% beigemischt.¹⁶⁴ Das H₂O₂ hat in saurer Umgebung ein hohes Redoxpotential von +1,77 V und kann, abhängig von der Oxidationsstufe der zu lösenden Spezies, sowohl als Oxidations- oder als Reduktionsmittel fungieren.^{165,166} Bereits oxidierte Spezies wie Co(III), Ni(II), Mn(IV) können durch Zugabe von H₂O₂ reduziert werden, was wiederum in einer höheren Löslichkeit resultiert. Die Effizienz des Extraktionsprozesses wird in der Literatur über die Auslaugungseffizienz (engl. *leaching efficiency*, *LE*), entsprechend Gleichung (2.13) angegeben. Hierbei wird die Masse des extrahierten Materials m_{Ex} im Vergleich zur Gesamtmenge des Feststoffes m_{Ges} betrachtet.

$$LE (\%) = \frac{m_{Ex}}{m_{Ges}} \cdot 100 \quad (2.13)$$

Die Löslichkeit eines Metalls oder eines Metalloxids hängt neben dem Oxidationszustand von weiteren Faktoren ab. Zum einen wird sie von der Beschaffenheit der zu lösenden Spezies bestimmt – dessen Kristallstruktur (Bindungsstärke, Defekte, Ionenradien und Oberflächenladung), der chemischen Zusammensetzung und der Partikelgröße/-oberfläche. Zum anderen sind die Eigenschaften des Lösungsmediums von Bedeutung. Hier wird die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich vom Säuretyp, dem Feststoff-/Flüssigkeits-Verhältnis (engl. *solid-liquid ratio*, *S/L*), der Säurekonzentration, der Temperatur, dem Druck und ggf. von Additiven wie H₂O₂ bestimmt. Durch die Vielzahl an Parametern, die für eine Extraktion entscheidend sind, werden die Lösungseffizienzen für spezifische Kompositionen oftmals experimentell erfasst. Mathematische Vorhersagen allein sind oft unzureichend, um die experimentell beobachteten Ergebnisse angemessen zu erklären und können von diesen abweichen, insbesondere in komplexen Systemen mit mehreren Komponenten. Trotzdem existieren in der Literatur eine Reihe von Modellen, die sich der Beschreibung der Löslichkeit von Feststoffen widmen.¹⁶⁷

In der Vergangenheit wurde bereits gezeigt, dass Perowskite wie LSCF oder LSM keine hohe Beständigkeit in mineralischen Säuren aufweisen. Beispielsweise können HCl und HNO₃ ein selektives Ablösen des LSCF und LSM vom Restbestand der Zelle bewirken.^{168–170} Allerdings wurde das Abtrennen solcher perowskitbasierten Elektroden bislang nur als pragmatische Maßnahme genutzt und die Parameter des Lösungsprozesses werden, wenn überhaupt, nur selten angegeben. Beispielsweise gaben die Autoren Chen et al. an, „manche“ ihrer applizierten Elektroden, darunter LSCF, mit 32-prozentiger HCl entfernt zu haben, um die darunter befindliche YSZ-Oberfläche weiter charakterisieren zu können.¹⁷¹ In zwei weiteren Studien von Fan et al. und Guo et al. wurde eine Erhöhung der katalytischen Aktivität von LSCF-Elektroden erzielt, indem das Pulver zuvor mit 0,2 molarer HNO₃ behandelt wurde.^{172,173} Weit detaillierter beschrieben ist das hydrometallurgische Auslaugen für ein Recycling von Batterien, Katalysatoren und anderem Elektroschrott. In diesem Zusammenhang stellten Benedetto Mas et al. eine Übersicht der in der Literatur angegebenen Lösungsbedingungen zusammen, die auf die vollständige Extraktion von La und/oder Co abzielten.¹⁷⁴ Die Autoren wollten somit einen Startpunkt für die hydrometallurgische Rückgewinnung dieser Elemente, in Anlehnung an SOC-Keramiken setzen. Es bleibt jedoch anzumerken, dass sich die meisten dieser untersuchten Oxidverbindungen von den La- und Co-haltigen Lufterlektrodenwerkstoffen der SOC, bzw. der ABO₃-Perowskitstruktur unterscheiden.

Nach der Auslaugung schließt sich die Reinigung und Rückgewinnung der gelösten Metallionen an, welche über verschiedene Verfahren vollzogen werden können, beispielsweise über Fällung, Elektrolyse, organische Lösungsmittelextraktion oder Ionentauscher. Alle dieser genannten Verfahren sind in chemischen Industrieanwendungen etabliert und werden häufig in Kombination verwendet. Um die Rückgewinnungsrate zu erfassen, wird in der Literatur häufig die Gesamtrückgewinnung (engl. *overall recovery*, *OR*), gemäß Gleichung (2.14) angegeben. Dabei wird die Menge der rückgewonnenen Metallfracht mit der Masse des Metalls im Ausgangsmaterial verglichen.

$$OR (\%) = \frac{m_{\text{Metall rückgewonnen}}}{m_{\text{Metall Ausgangsmaterial}}} \cdot 100 \quad (2.14)$$

Zusätzlich zur *OR* kann auch die Ausbeute (engl. *yield*, *Y*) angegeben werden. Die Ausbeute *Y* stellt eine übergeordnete Ebene zur *OR* dar, weil sie den gesamten Umwandlungsprozess des Ausgangsmaterials in nutzbare Endprodukte widerspiegelt, während sich die *OR* auf die Rückgewinnung von Metallen konzentriert.

$$Y (\%) = \frac{m_{\text{Endprodukte}}}{m_{\text{Ausgangsmaterial}}} \cdot 100 \quad (2.15)$$

Zusammengefasst bietet die hydrometallurgische Rückgewinnung für SOC-Keramiken ein hohes Potenzial, da die nasschemische Behandlung der toxischen Inhaltsstoffe mit geringem Sicherheitsrisiko verbunden ist. Jedoch sind geeignete Lösungsparameter für SOC-Werkstoffe bislang unzureichend untersucht.

3 EXPERIMENTELLE METHODEN

Das vorliegende Kapitel umfasst eine Beschreibung der grundlegenden Funktionsweise der angewandten Messmethodik sowie die, bei der eigenen Untersuchung angewandten Parameter. Zusätzlich wird eine Übersicht des verwendeten Probenmaterials gegeben.

3.1 Überblick zum Probenmaterial

In **Tab. 3** ist das verwendete Probenmaterial aufgeführt. Für die Experimente wurde überwiegend Material verwendet, das entweder am Forschungszentrum Jülich hergestellt oder von externen Herstellern bezogen und häufig intern weiterverarbeitet wurde. Zudem ist in der Tabelle der Untersuchungszweck für das jeweilige Probenmaterial und die dazu angewandte Messmethodik aufgeführt.

Tab. 3 Probenverzeichnis und analytische Methodik zur Untersuchung des Probenmaterials.

Probenzustand	Kommentar	Kürzel	Komposition	Hersteller Charge	Untersuchung	Charakterisierung
Pulver	Rohpulver	YSZ(RP)	8YSZ	Imerys	Schlickerherstellung	⁷ PSD, ⁸ BET, ⁹ V
	Rohpulver	NiO(RP)	NiO	Vogler	Schlickerherstellung	PSD, BET, V
	Rohpulver	LSCF(RP)	$\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3,5}$	FZJ SP276-2	Lösungsversuche	¹⁰ ICP-OES
	Rohpulver	LSC(RP)	$\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3,5}$	FZJ SP293-1	Lösungsversuche	ICP-OES
	Rohpulver	LCC10(RP)	$\text{La}_{0,99}\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,35}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3,5}$	FZJ SP321-2	Lösungsversuche	ICP-OES
	Rohpulver	LSM(RP)	$\text{La}_{0,99}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3,5}$	FZJ SP262	Lösungsversuche	ICP-OES
	gem. Rohpulver	SVZ(RP)	8YSZ, Ni, LSCF	Imerys, TOHO, FZJ	Lösungsversuche (⁶ RSM)	ICP-OES
Pulver verarbeitet	¹ BGE-Paste	-	8YSZ, NiO	TOSOH, Vogler, FZJ FL_22_01	Herstellung Vollzellen	-
	² E-Paste	-	8YSZ	TOSOH, FZJ EL_23_01	Herstellung Vollzellen	-
	³ DB-Paste	-	10GDC	Treibacher, FZJ BL_22_02	Herstellung Vollzellen	-
	⁴ LE-Paste	-	LSCF	FZJ CL_22_02 1	Herstellung Vollzellen	-
Zellen (Ausschuss, EoU)	ganze Zellen	CT/FZJ_01	3/8YSZ, NiO, LSCF, GDC, LCC10	CeramTec, FZJ	Lösungsversuche, Fällungsversuche, Substratreycling	PSD, BET, V, ¹¹ REM, ¹² DR, ¹³ XRD, ¹⁴ ZT, ¹⁵ TG
	ganze Zellen	CT/FZJ_02	3/8YSZ, NiO, GDC, LSCF	CeramTec, FZJ	Lösungsversuche, Substratreycling	PSD, BET, V, REM, XRD, ZT
	ganze Zellen	CT/FZJ_03	3/8YSZ, NiO, GDC, LSCF	CeramTec, FZJ	Lösungsversuche	ICP-OES, PSD, BET
Zellen (betrieben, EoL)	Bruchstück	F1004-113	⁵ HZ + LSCF/LSCF	FZJ F1004-113	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1002-183	HZ + LSCF/LCC10	FZJ F1002-183	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1004-117	HZ + LSCF/LCC10	FZJ F1004-117	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1002-197	HZ + LSCF/LSCF	FZJ F1002-197	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1002-199	HZ + LSCF/LSCF	FZJ F1002-199	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1004-132	HZ + LSC/LSCF	FZJ F1004-132	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1004-130	HZ + LSC/LSCF	FZJ F1004-130	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1004-115	HZ + LSC/LSCF	FZJ F1004-115	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1002-161	HZ + LSCF/LCC10	FZJ F1002-161	Lösungsversuche	ICP-OES
	Bruchstück	F1002-174	HZ + LSCF/LCC10	FZJ F1002-174	Lösungsversuche	ICP-OES

¹BGE Brenngaselektrode; ²E Elektrolyt; ³DB Diffusionsbarriere; ⁴LE Luftelektrode; ⁵HZ Halbzelle; ⁶RSM Reaktionsoberflächenmethode; ⁷PSD Particle Size Distribution; ⁸BET Brunauer-Emmett-Teller-Methode; ⁹V Viskositätsbestimmung; ¹⁰ICP-OES Optische Emissionsspektrometrie; ¹¹REM Rasterelektronenmikroskopie; ¹²DR Doppelringtest; ¹³XRD Röntgenbeugung; ¹⁴ZT Zelltest; ¹⁵TG Thermogravimetrie.

3.2 Analytische Methoden

In diesem Unterkapitel werden Informationen zur Messmethodik, sowie zu den angewandten Messparametern dargelegt.

3.2.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES), ist eine Analysemethode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der anorganischen Elementzusammensetzung. Es handelt sich um eine destruktive Messmethodik, da das Probenmaterial vor der Injektion in das Analysegerät in flüssiger Form vorliegen muss. Die Probenlösung wird in das ICP-System eingeführt, wo sie zu einem feinen Aerosol zerstäubt und anschließend in ein Argon-Plasma injiziert wird. Das Plasma entsteht in einem Hochfrequenzgenerator. Dieser erzeugt ein sich schnell wechselndes Magnetfeld, welches elektrische Ströme im Argongas induziert und es auf etwa 7000–8000 K erhitzt.¹⁷⁵ Das flüssige Probenaerosol wird durch das Plasma atomisiert und dessen Elektronen werden auf ein höheres Energieniveau angehoben. Kehren die Elektronen in ihre ursprünglichen Energieniveaus zurück so emittieren sie Licht mit charakteristischen Wellenlängen, die für jedes Element spezifisch sind. Die Photonen werden von einem Monochromator separiert und von einem geeigneten Detektor (z.B. einem CCD-Detektor) in ein elektrisches Signal umwandelt. Für die Quantifizierung ist das Gegenmessen mit einem bekannten Referenzstandard notwendig. Durch die Kalibrierung mit bekannten Konzentrationen von Elementen kann die Lichtintensität bei jeder spezifischen Wellenlänge in Beziehung zur Konzentration des betreffenden Elements gesetzt werden. Für die meisten Elemente liegt das Detektionslimit zwischen 0,1–100 ng pro mL und liefert bei der Verwendung von hochreinen Kalibrierstandards eine hervorragende Genauigkeit und Präzision.¹⁷⁵

Die eigenen ICP-OES-Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem ZEA-3 am Forschungszentrum Jülich durchgeführt, wobei der Gerätetyp iCAP 7600 (Thermo Fisher Scientific, Germany) verwendet wurde. Die Aufbereitungsmethode und der Aufschluss des Probenmaterials variierten je nachdem, ob das gesamte Vollzellmaterial, einschließlich des schwerlöslichen YSZ und GDC, aufgeschlossen werden sollte oder ein partielles Auslaugen der perowskitischen Bestandteile untersucht wurde. Für die Lösung von Vollzellmaterial werden 50 mg pulverisierte Probe mit 250 mg Lithiumborat versetzt und bei 1050 °C für 30 min aufgeschmolzen. Die Schmelze wird in 30 mL verdünnter HCl (5 %) gelöst und zuletzt mit deionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 50 mL aufgefüllt. Aus dieser Lösung werden anschließend 2–3 Parallelverdünnungen (50-fache oder 100-fache Verdünnung) angefertigt und mit der ICP-OES untersucht.

Bezieht sich die Lösung auf das partielle Auslaugen von Zellmaterial oder Rohpulver, so werden 50 mg Probe mit 3 mL des entsprechenden Lösungsmittels versetzt. Nach einem definierten Zeitpunkt wird die Reaktion gestoppt, indem die Lösung mit deionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 50 mL aufgefüllt wird. Anschließend wird sie durch einen Spritzenvorsatzfilter mit 0,45 µm Maschenweite

gepresst, sodass möglichst alle ungelösten Bestandteile herausgefiltert werden. Zuletzt werden 2–3 Parallelverdünnungen (50-fach oder 100-fach) angefertigt und mit der ICP-OES analysiert. Vor, während und nach der Analyse werden Referenzmessungen (Blindmessungen) durchgeführt. Diese dienen dazu, Hintergrundsignale oder eventuelle Verunreinigungen, z.B. in den Probenröhrchen zu erfassen, welche von den tatsächlichen Signalen der Probe abgezogen werden können. Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien für sämtliche Lösungsversuche sind in **Tab. 4** aufgetragen.

Tab. 4 Liste der für Lösungsversuche und ICP-OES-Analysen verwendeten Chemikalien.

Säure	Formel	Spezifikationen	Lieferant
L-Weinsäure	$C_4H_6O_6$	>99.5% ¹ rein. ² (t)	Emsure
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	>98.9% rein. (t)	AppliChem
DL-Apfelsäure	$C_4H_6O_5$	>99.0% rein. (t)	TCI chemicals
Zitronensäure	$C_6H_8O_7$	>99.5% rein. (t)	KMF optiChem
Salzsäure	HCl	37% ³ konz. ⁴ (aq)	Sigma-Aldrich
Salpetersäure	HNO_3	65% konz. (aq)	Sigma-Aldrich
Phosphorsäure	H_3PO_4	85% konz. (aq)	Sigma-Aldrich
Schwefelsäure	H_2SO_4	96% konz. (aq)	Sigma-Aldrich
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	30% konz. (aq)	Sigma-Aldrich
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	>99.0% rein. (t)	Sigma-Aldrich
Natronlauge	NaOH	1 M verdünnt (aq)	Sigma-Aldrich

¹rein. Reinheit, ²(t) trocken, ³konz. konzentriert, ⁴(aq) in Wasser gelöst.

Bei der Datenerhebung mittels ICP-OES ist zu beachten, dass die meisten der in dieser Forschungsarbeit untersuchten Metalle im oxidierten Zustand vorliegen. Um die Gewichtsanteile des Sauerstoffs zu ergänzen, müssen die Gewichtsanteile der Metalle mit einem Faktor multipliziert werden, welcher auf der molaren Masse des jeweiligen Oxids basiert. Die verwendeten Faktoren wurden aus dem Werk von Küster et al. (1955, S. 42 ff.)¹⁷⁶ entnommen und finden sich in Anhang (A).

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) fungiert als bildgebendes Verfahren zur umfassenden Charakterisierung von Oberflächenstrukturen sowie der chemischen Elementzusammensetzung von festen Proben. Elektronen werden im Hochvakuum aus einer Elektronenquelle emittiert und mittels eines elektrischen Feldes beschleunigt. Der resultierende Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische Linsen und Spulen gebündelt und zur Abtastung der Probenoberfläche genutzt, wobei es zu verschiedenen Wechselwirkungsprozessen der Primärelektronen mit dem Probenmaterial kommt (**Abb. 10**). Für die Bildgebung wird häufig der Austritt von Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuerelektronen (RE) genutzt. Die SE stammen aus oberflächennahen Bereichen der Probe und eignen sich besonders zur Abbildung der Oberflächentopografie. Im Gegensatz dazu bilden RE die Massenkонтaste ab, da ihre Anzahl proportional zur Ordnungszahl der Elemente in der Probe zunimmt. Neben den bildgebenden Verfahren kann auch die bei der Materialanregung emittierte charakteristische Röntgenstrahlung erfasst werden. Die Intensität dieser Strahlung, welche simultan über einen Detektor aufgezeichnet wird, erlaubt eine (semi-) quantitative Bestimmung der Elementkonzentrationen. Jedes Element erzeugt typischerweise mehrere Linien im Spektrum, welche den verschiedenen Übergängen der Elektronen in den Atomen entsprechen. Das Analyseverfahren wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet. Für die eigene Untersuchung wurde ein REM des Gerätetyps GeminiSEM 450 (Carl Zeiss AG, Deutschland) verwendet, ausgestattet mit einem ULTIMAX170-EDX-Detektor (Oxford Instruments, Großbritannien). Für die Bildgebung wurde eine Beschleunigungsspannung von 8 kV und ein Arbeitsabstand von 8,5 mm gewählt. Die Untersuchung der Porosität, Phasenanteile und Korngrößenverteilung erfolgt über eine Graustufenauswertung der REM-Abbildungen mittels der Bildbearbeitungsprogramme Fiji (ImageJ2) und Dragonfly.

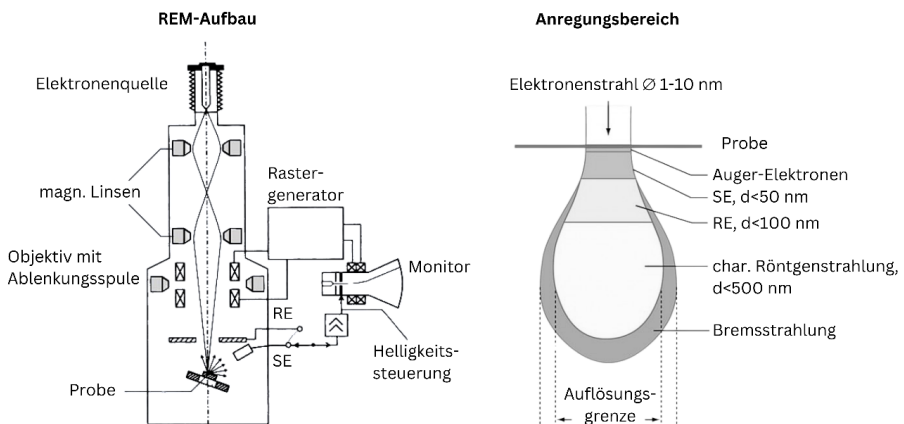


Abb. 10 Schaubilder zum Aufbau des Rasterelektronenmikroskops und dem Anregungsbereich des Elektronenstrahls mit auftretenden Wechselwirkungseffekten, modifiziert nach Rein (2010)¹⁷⁷.

3.2.3 Röntgenbeugung

Eine bewährte Methode zur Charakterisierung von kristallinen Phasen ist die Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*, XRD). In einer Röntgenröhre werden Elektronen aus einer beheizten Kathode emittiert und durch ein elektrisches Feld auf eine metallische Anode beschleunigt, wodurch unter anderem charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird. Die Röntgenstrahlung wird nun auf eine kristalline Probe gelenkt. Abhängig vom Einfallswinkel und der Probenorientierung wird die Strahlung an den Netzebenen des Kristallgitters gebeugt und folgt dabei einem bestimmten Prinzip – dem Bragg'schen Gesetz, gemäß Gleichung (3.1):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

Die Bragg-Gleichung besagt, dass unter einem Winkel θ eine konstruktive Interferenz von gebeugten Röntgenstrahlen auftritt, wenn der Abstand zwischen zwei Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches (n) der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung ist.¹⁷⁸ Daher werden während einer XRD-Messung sowohl die Strahlungsquelle als auch der Detektor über das Probenmaterial bewegt, um die Beugungsmuster aller Netzebenen der kristallinen Struktur abzubilden. Im Diffraktogramm wird die Intensität der Rückstrahlung über die Änderung des Beugungswinkels aufgetragen. Um die detektierten Reflexe einer bestimmten Stoffgruppe zuzuordnen, erfolgt ein Abgleich mit Referenzdaten hochreiner Standards, welche in umfangreichen Datenbanken hinterlegt sind. Die eigenen, qualitativen Untersuchungen wurden an einem D4 Endeavour-Diffraktometer (Bruker AXS, Deutschland), ausgestattet mit einer Kupfer $K\alpha$ -Strahlungsquelle, durchgeführt.

3.2.4 Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse

Die Bestimmung der Partikelgröße eines Pulvers und deren Verteilung kann über eine lasergranulometrische Messung erfolgen. Dabei werden die Partikel in einem flüssigen Medium suspendiert und durch den erweiterten Fokus eines Laserstrahls bewegt. Die Auswertung erfolgt anhand des Streuwinkels der detektierten Strahlung, der invers proportional zur Partikelgröße ist. Neben der Streuung können auch Beugungs- und Brechungsphänomene analysiert werden. Beugungsmuster, die bei ideal sphärischen Körpern kreisförmig sind, nehmen bei realen Partikelmorphologien unregelmäßige, jedoch punktsymmetrische Formen an. Die Auswertung kann anhand zweier Modelle erfolgen: dem Fraunhofer- oder dem Mie-Modell. Das Fraunhofer-Modell betrachtet opake Partikel und berücksichtigt daher nur Beugungsphänomene, ohne dass die optischen Eigenschaften bzw. die Brechungsindizes des Materials bekannt sein müssen. Für ausreichend große Partikel können damit plausible Ergebnisse erzielt werden. Bei Partikelgrößen nahe der Wellenlänge des verwendeten Lichts und abweichender Morphologie von der Kugelform werden jedoch Effekte wie Brechung, multiple Reflexion, Absorption und Emission relevant.¹⁷⁹ In solchen Fällen sind Kenntnisse über die optischen Eigenschaften des Materials und die Anwendung des Mie-Modells erforderlich, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Für die eigenen Untersuchungen wurde ein Partikelgrößenanalysator LA-950 V2 (Horiba, Ltd., Japan) verwendet. Laut Herstellerangaben können Partikelgrößen im Bereich von wenigen Nanometern bis drei Millimetern mit einer Genauigkeit von 0,6 % erfasst werden. Die Auswertung erfolgt nach Mie-Theorie in einem Wellenlängenbereich von 405–650 nm. Da überwiegend Mischungen von NiO/YSZ untersucht wurden, ist ein Brechungsindexintervall von 2,1–3,7i festgelegt worden.

3.2.5 Messung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche eines Materials kann durch die Bestimmung der Menge eines adsorbierten Gases auf seiner Oberfläche erfolgen. Dabei wird häufig die Brunauer-Emmett-Teller (BET) Methode angewendet. Die Grundidee hinter der BET-Methode ist, dass die Adsorption des Gases in mehreren Schichten auf der Oberfläche erfolgt, wobei jede Schicht eine unterschiedliche Adsorptionskapazität aufweist.¹⁸⁰ Die Gleichung basiert auf der Annahme einer physikalischen Multilagenadsorption, bei der die Adsorptionsschichten in einem Gleichgewichtszustand sind und nicht miteinander interagieren. Um die BET-Analyse durchzuführen, werden zunächst Adsorptionsisothermen (Menge des adsorbierten Gases gegen den Druck des Gasgemisches) bei verschiedenen Temperaturen gemessen und aufgetragen. Typischerweise zeigt eine BET-Isotherme einen charakteristischen Verlauf, welcher bei niedrigen Drücken eine steile Zunahme der Adsorption aufgrund der Monolagenbildung auf der Oberfläche des Materials aufweist. Bei höheren Drücken nähert sich die Adsorption einem Plateau, wenn die Mehrschichtenbildung einsetzt und die Oberfläche des Materials gesättigt wird. Aus den BET-Isothermen wird ein linearer Bereich ausgewählt und anschließend verwendet, um die spezifische Oberfläche A_s des Materials zu berechnen. Die Berechnung wird gemäß Gleichung (3.2) formuliert:

$$A_s = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m} \quad (3.2)$$

Dabei steht n_m für die Anzahl der Monolagen, L für die Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ_m für die molekulare Querschnittsfläche und m für die Masse des Adsorptionsmittels.¹⁸¹ Für die eigenen Untersuchungen wurde die spezifische Oberfläche durch eine Messung von N_2 -Adsorptionsthermen ($\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$) mit einem Areameter (ATREA-mat, Jung Instruments GmbH, Germany) durchgeführt. Die Isothermen wurden anschließend genutzt, um die spezifische Oberfläche der untersuchten Pulver, entsprechend Gleichung (3.2) zu bestimmen.

3.2.6 Rheologische Messungen

Für die rheologische Bewertung der vollaufbereiteten Substratschlicker wurde die dynamische Viskosität bei definierter Scherrate $\dot{\gamma}$ bestimmt. Die Messungen wurden in einem Scherratenbereich durchgeführt, welcher etwa der zu erwartenden Scherrate beim Foliengießprozess entspricht. Die erwartete Scherrate $\dot{\gamma}$ kann über die Beziehung

zur Gießgeschwindigkeit $v_x(z)$ und der Spaltweite der Doctorblade z , gemäß Gleichung (3.3) bestimmt werden:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_x(z)}{z} \quad (3.3)$$

In der Dissertationsschrift von Schafbauer⁹⁶ wurde die Scherrate in einem Bereich von $1\text{--}10\text{ s}^{-1}$ abgeschätzt, bestimmt bei einer Doctorblade-Spaltweite von $1,9\text{ mm}$ und Gießgeschwindigkeiten von $200\text{--}250\text{ mm min}^{-1}$. Für die eigene Untersuchung wurde ein MCR301-Rotationsrheometer mit einer Platte-Platte-Anordnung (Anton Paar, Österreich) verwendet. Die Viskositäten der Substratschlicker wurden in einem Scherratenbereich von $0,1\text{--}100\text{ s}^{-1}$ über einen Zeitraum von 2 min gemessen, bei einer Spaltweite des Platte-Platte-Aufbaus von $48\text{ }\mu\text{m}$.

3.2.7 Thermogravimetrie

Bei der thermogravimetrischen Analyse, auch als Thermogravimetrie (TG) bezeichnet, wird die zu untersuchende Probe in einem inerten Aluminiumoxidtiegel unter kontrollierter Stickstoff-Sauerstoff-Atmosphäre erhitzt. Durch mögliche Phasenumwandlungen kann es zu einer Massenänderung des Probenmaterials kommen, welche durch eine Feinwaage aufgezeichnet wird. Durch die Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften können Rückschlüsse auf das Oxidationsverhalten, wie beispielsweise die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung stattfindet, oder die Dauer des Prozesses, gezogen werden.¹⁸² In den Experimenten dieser Arbeit wurde ein STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Deutschland) verwendet. Für jede Messung wurden 100 mg Probenmaterial gewogen und mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} auf die zu untersuchende Temperatur erhitzt.

3.2.8 Mechanische Festigkeitsuntersuchungen

Die hergestellten keramischen Substrate wurden am IMD-1 des Forschungszentrums Jülich bezüglich ihrer mechanischen Festigkeiten untersucht. Die Ermittlung der charakteristischen Bruchspannung wird über einen sogenannten Doppelring-Biegeversuch vollzogen. Der Versuchsaufbau ist in **Abb. 11** dargestellt. Dazu werden kreisrunde Proben mit einem definierten Durchmesser von etwa $16,0\text{--}17,5\text{ mm}$ auf einem Stützring platziert und unter definierter Krafteinwirkung ($F_B=100\text{ N min}^{-1}$) bis zum Bruch belastet. Für die Bestimmung der Bruchspannung σ_B muss der Radius des Stützrings r_1 , des Lastrings r_2 und der Probe r_3 , sowie die Höhe der Probe h bekannt sein. Als Possionzahl ν wurde ein für Keramiken typischer Wert von $0,24$ angenommen. Die Berechnung der Bruchspannung wird mittels Gleichung (3.4) wie folgt berechnet:

$$\sigma_B = \frac{3(1+\nu)F_B}{2\pi \cdot h^2} \left[\ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2r_3^2} \right] \quad (3.4)$$

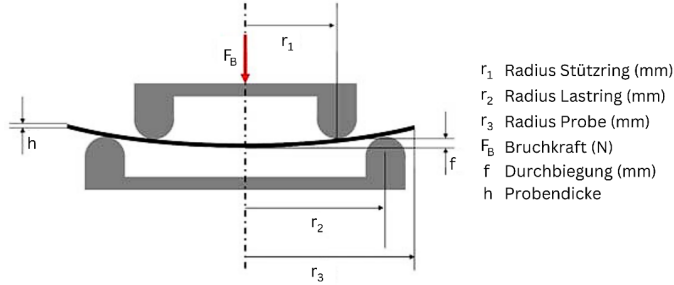


Abb. 11 Schematischer Versuchsaufbau des Doppelring-Biegetests, verändert nach Schafbauer (2010)⁹⁶.

Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zur DIN EN 1288,¹⁸³ wobei für die Messungen bei Raumtemperatur 20 Proben pro Probenreihe, und für die Messungen bei erhöhter Temperatur (800 °C) jeweils 5 Proben pro Serie gebrochen wurden. Die Biegeversuche wurden an einer Instron-Werkprüfmaschine (Instron 1362-DOLI, USA) durchgeführt. Aus der bekannten Geometrie des Versuchsaufbaus sowie der Proben konnte der E-Modul, entsprechend Gleichung (3.5) bestimmt werden. Dafür werden zusätzlich der Durchbiegungsbereich Δf , sowie der Kraftbereich ΔF benötigt.

$$E = \frac{3(1 - \nu^2) \cdot r_1^2 \cdot \Delta F}{2\pi \cdot \Delta f \cdot h^3} \cdot \left[\left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 - 1 - \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu} \right) \cdot \left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_3^2} \right) \cdot \left(\frac{r_2^2}{r_1^2} \right) \right] \quad (3.5)$$

Außerdem kann die Bruchdehnung ε aus der in Gleichung (3.6) formulierten Beziehung zur Bruchkraft σ_B und zum E-Modul E bestimmt werden:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_B}{E} \quad (3.6)$$

Um die Streuung der Bruchspannungsdaten zu erfassen, wird der Weibull-Modul jeder Probenreihe bestimmt. Dazu werden die Bruchspannungen in einer Weibull-Verteilungsfunktion aufgetragen. Die Einzelfestigkeiten werden der Größe nach sortiert, von 1-n nummeriert und einem Zählparameter Z zugeordnet. Der Zählparameter repräsentiert dabei die geschätzte Ausfallwahrscheinlichkeit F_i , wobei $Z=i-0.5/n$ gilt. Im Anschluss wird der natürliche Logarithmus von $\ln(\ln(1/(1-Z)))$ gegen den natürlichen Logarithmus der zugehörigen Bruchspannung aufgetragen. Die Steigung dieser linearen Regression entspricht dabei dem Wert des Weibull-Moduls. Final wird die charakteristische Bruchspannung aus der Exponentialfunktion des Quotienten der y-Schnittstelle und des Weibull-Moduls errechnet. Detaillierte Angaben zu den Berechnungen sind in den Studien von Malzbender bzw. Yan et al. aufgeführt.^{184–186}

3.2.9 Luftleckraten-Test

Am Forschungszentrum Jülich wird die Dichtigkeit von Halbzellen, die aus einem Substrat, einer Brenngaselektrode und einer Elektrolytschicht bestehen, durch einen Luftleckraten-Test überprüft. Bei der verwendeten Messapparatur handelt es sich um einen HTL 260 Messstand (Pfeiffer Vakuum GmbH, Asslar). Zur Durchführung des Dichtigkeitstests wird die Halbzelle mit der Elektrolytschicht nach unten gerichtet in eine quadratische Fassung eingelegt und durch eine Dichtungsvorrichtung abgeschlossen. Auf der Elektrolytseite wird ein Unterdruck durch ein angelegtes Vakuum erzeugt, welches mit einem Massenspektrometer verbunden ist. Anschließend wird auf der Substratseite ein Luftstrom eingespeist. Das Gas kann durch etwaige Defekte im Elektrolyten hindurchtreten und wird von dem Massenspektrometer detektiert. Die Leckrate L wird aus dem Gasvolumen V , welches bei einem bestimmten Druck p und in Abhängigkeit der Zeit t den Elektrolyten durchströmt, gemäß Gleichung (3.7) berechnet. Als hausinterner Standard gilt ein Schwellenwert von $8 \cdot 10^{-6} \text{ hPa dm}^3/\text{s cm}^2$. Überschreitet die gemessene Leckrate diesen Schwellenwert, wird die Halbzelle nicht mehr als „gasdicht“ deklariert.

$$L = \frac{d(p \cdot V)}{dt} \quad (3.7)$$

3.2.10 Einzelzell-Messungen

Die Einzelzellprüfungen wurden sowohl am Institute of Energy Technologies (IET-1) des Forschungszentrums Jülich als auch am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt. Dabei wurden Standardzellen ohne Recyclinganteil mit Zellen verglichen, die 25 bzw. 50 Gew% Recyclinganteil im Substrat enthielten. Die Leistungsfähigkeit der Zellen, die den elektrischen Strom pro Flächeneinheit beschreibt, wurde im Temperaturbereich von 650–850 °C bei einer konstanten Spannung von 0,7 V im SOFC-Betrieb verglichen. Als Testumgebung/Gehäuse wurde in beiden Fällen Al_2O_3 -Aufbau verwendet.

Am IET-1 wurden jeweils zwei $50 \times 50 \text{ mm}^2$ Vollzellen mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil im Substrat getestet. Die aktive Zellfläche betrug $40 \times 40 \text{ mm}^2$ (Luftelektrodenfläche). Auf der Brenngasseite wurden die Zellen mit einem Gemisch aus 80 % H_2 und 20 % H_2O bei einer Flussrate von 75 NI/h und auf der Luftseite mit 120 NI/h Luft versorgt. Zur Kontaktierung der Zellen diente anodenseitig ein Nickelnetz und kathodenseitig ein Platinnetz, wobei die Reaktionsräume durch eine 0,78 mm dicke Golddichtung getrennt wurden. Eine Beschreibung des Teststands und dem Probeneinbau finden sich in Wolf et al. (2022).¹⁸⁷

Am KIT wurden jeweils zwei $50 \times 25 \text{ mm}^2$ Vollzellen mit 0- und 50 Gew% Recyclinganteil im Substrat untersucht. Die aktive Zellfläche betrug hier $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Brenngasseitig kam ein Gemisch aus 50 % H_2 und 50 % H_2O zum Einsatz, während auf der Luftseite synthetische Luft mit 79 % N_2 und 21 % O_2 verwendet wurde. Die Flussrate wurde konstant auf 15 NI/h festgelegt. Zur Zellkontaktierung wurden auf der Brenngasseite ein Nickelnetz und auf der Luftseite ein Goldnetz eingesetzt. Weitere Angaben zum Teststand sind in Klotz et al. (2017) aufgeführt.¹⁸⁸

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem Kapitel werden das in dieser Arbeit angewandte Recyclingkonzept für die keramischen SOC-Komponenten, sowie die daraus erzielten experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Zugleich werden die Ergebnisse interpretiert und im Kontext der in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Recyclingansätze eingeordnet. Teile der hier vorgestellten Ergebnisse sind bereits in eigenen Studien veröffentlicht.^{189–191}

4.1 Recyclingkonzept

Bei der Entwicklung eines neuen Recyclingkonzepts müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden, die für die Entscheidungsfindung relevant sind. Hierbei ergeben sich folgende grundlegende Fragestellungen, die es vorab zu beantworten gilt:

- (i) **Materialpriorität:** Welche Materialien sollen erhalten werden, welche Materialfraktionen sind mit den höchsten Kosten verbunden?
- (ii) **Kreislaufwirtschaft:** Sind zirkuläre Prozesse sinnvoll und ergeben sich wirtschaftliche Vorteile? Wie hoch sind die Investitions- und Betriebskosten?
- (iii) **Technische Umsetzbarkeit:** Sind die Prozesse zuverlässig und technisch realisierbar? Ist eine Integration in bestehende Verfahren möglich?
- (iv) **Qualität der recycelten Materialien:** Ist die Qualität ausreichend hoch, um das Rezyklat in neuen Produkten einzusetzen oder gibt es Einschränkungen in Bezug auf Haltbarkeit oder Leistung?
- (v) **Skalierbarkeit:** Können Prozesse, die im Kleinlabormaßstab durchgeführt werden, auch auf einen größeren Maßstab übertragen werden?
- (vi) **Umwelt- und Gesundheitsaspekte:** Sind die Prozesse umweltfreundlich und minimieren sie die Emission von Schadstoffen? Werden potenzielle Gesundheitsrisiken für die Anwender minimiert und alle Sicherheitsstandards eingehalten?
- (vii) **Gesetzliche Rahmenbedingungen:** Werden alle gesetzlich relevanten Anforderungen erfüllt oder gibt es bestehende Vorschriften, die den Recyclingprozess beeinflussen könnten?

Die experimentellen Versuche dieser Forschungsarbeit orientieren sich am im Forschungszentrum Jülich vorherrschendem FESC-Zelldesign (vgl. **Tab. 1**), welches aufgrund der konventionell eingesetzten Materialien als repräsentativ für diesen Zelltyp betrachtet wird. Hier kann die Frage der Materialpriorität zunächst vergleichsweise leicht beantwortet werden: Die dominierende Fraktion im FESC-Typ, sowohl in Bezug auf die Menge als auch auf die Kosten, stellt die Ni/YSZ-Fraktion dar. Wenn die Gewichtsanteile des Substrats (Ni/YSZ), der Brenngaselektrode (Ni/YSZ) und des Elektrolyten (YSZ) aufsummiert werden, macht die Ni/YSZ-Fraktion einen

Anteil von etwa 84 % des Gesamtgewichts aus und deren Kostenanteil beläuft sich auf ca. 71 % (vgl. **Abb. 7**). Die zweitgrößte Bedeutung kommt der perowskitbasierten Lufterlektrode zu, die einen Gewichtsanteil von etwa 14 % und einen Kostenanteil von etwa 26 % aufweist (ohne Berücksichtigung einer Kontaktschicht). Die GDC-Fraktion spielt sowohl im Mengen- als auch im Kostenanteil eine untergeordnete Rolle. Grundlegend erscheint es sinnvoll Materialfraktionen, welche die gleiche oder eine ähnlich chemische Zusammensetzung aufweisen einem gemeinsamen Recyclingpfad zu unterziehen. Da Ni und YSZ sowohl in der Brenngaselektrode als auch im Substrat als Komposit zum Einsatz kommen, ist hier die Integration in einen geschlossenen Kreislauf durchaus denkbar und vermutlich mit Prozesskosteneinsparungen verbunden. Eine Voraussetzung ist jedoch, dass die perowskitbasierte Lufterlektrode und ggf. Kontaktschicht präzise vom restlichen Zellverbund abgetrennt werden kann. Im Unterschied zu den bereits veröffentlichten experimentellen Arbeiten^{153,155,157} (siehe Kapitel 2.2.4), soll die Separation der Luftseite in der eigenen Arbeit über ein nasschemisches Verfahren vollzogen werden, was entscheidende Vorteile mit sich bringt: Der wohl größte Vorteil besteht in der Skalierbarkeit, da große Mengen an Zellmaterial (Produktionsausschuss sowie betriebene Zellen) gleichzeitig einer Separation unterzogen werden können. Zudem birgt ein hydrometallurgisches Abtrennen geringere Sicherheitsrisiken, da der Prozess nicht mit dem Freisetzen giftiger Stäube wie Nickeloxid-, Kobaltoxid- und Chromoxidspezies verbunden ist. Bestenfalls kann der Prozess so optimiert werden, dass die Reinheit des verbleibenden Feststoffs (Ni/YSZ) nach der chemischen Behandlung hoch ist und ggf. sogar Fremdkontaminationen wie beispielsweise Schwefel- oder Kohlenstoffverbindungen, eingetragen durch verunreinigte Betriebsgase, mitgelöst werden. Die Bewertung der technischen Machbarkeit der Separation, sowie der anschließenden Prozessschritte muss aus den experimentellen Untersuchungen hervorgehen, ebenso wie die Beurteilung der Qualität des recycelten Materials.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Einsatzgebiet des Rezyklats. Die bisherigen experimentellen Studien von Saffirio et al.^{155,156} und Yenesew et al.^{157,158} zielen darauf ab, Nickel und YSZ als Einzelfraktion rückzugewinnen und die erhaltene YSZ-Fracht weiter zu Elektroden- oder Elektrolytmaterial aufzubereiten. Soll Ni/YSZ, dem eigenen Ansatz folgend, als Gesamtfraktion rückgewonnen werden, wird ein aufwändiger Trennungsschritt eingespart. Aufgrund der folgenden Überlegungen liegt es nahe, die Ni/YSZ-Fraktion im Substrat und nicht in der Brenngaselektrode wiedereinzusetzen: Das Substrat umfasst generell ein weniger komplexes Anforderungsprofil, verglichen mit den funktionellen Schichten der FESC. In erster Linie soll es die mechanische Stabilität der Zelle sicherstellen, eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen und durchlässig für den Transport der Reaktionsgase sein (siehe Kapitel 2.1.4). Die recycelten Materialien müssen bei der Aufbereitung keinem hochenergetischen Mahlschritt unterzogen werden, da sich die angestrebte Mikrostruktur bereits bei der Verwendung eines Ausgangspulvers mit gröberen initialen Partikelgrößen einstellen kann. Dies kann vorteilhaft sein, da bereits belegt wurde, dass sich die voll- oder teilstabilisierte YSZ-Kristallstruktur bei einem hochenergetischen Aufmahlen zur monoklinen Phase, mit einem weitaus geringeren TEC umwandeln kann.¹⁵⁵ Auch kann für die Substratherstellung, abhängig vom

Hersteller, sowohl 3YSZ als auch 8YSZ verwendet werden. Würde das Halbzellmaterial zu neuem Brenngaselektroden- oder Elektrolytmaterial aufbereitet werden, so bestünde das finale Endprodukt aus einer Mischung von 3YSZ und 8YSZ, ggf. mit GDC-Verunreinigungen, was eine abnehmende ionische Leitfähigkeit zur Folge hätte.^{104,157} Da die ionische Leitfähigkeit im Substrat eine untergeordnete Rolle spielt, ist eine solche Mischung nicht problembehaftet. Dieser Erkenntnis folgt, dass GDC nicht zwangsläufig vom Festbestand der wiederaufzubereitenden Ni/YSZ-Fraktion abgetrennt werden muss, solange die mechanische Stabilität der neu hergestellten Substrate gewährleistet wird. Bei zu hohem GDC-Anteil im Substrat könnte die mechanische Stabilität durchaus beeinflusst werden, da Ce(IV) im oxidierten Zustand einen deutlich kleineren Ionenradius aufweist als Ce(III) im reduzierten Zustand.¹⁹² Wenn ein Substrat mit hohem GDC-Anteil bei der Herstellung zunächst in oxidierender Atmosphäre gesintert und beim späteren Betrieb reduziert wird, könnte die GDC-Expansion Spannungen in der Zelle hervorrufen. Zuletzt ist hervorzuheben, dass sich die chemische Zusammensetzung der EoU/EoL-Zellen von der einer ungenutzten Zelle abweichen kann. Je nach Betriebspunkt und Alter der Zelle können Verunreinigungen auftreten, welche durch die Aufbereitungsschritte mehr oder weniger entfernt werden können. Hier ist zu betonen, dass solch mögliche Spurenelementkontaminationen im recycelten Substrat als „tolerabler“ anzusehen sind als in den funktionellen Schichten der Zelle.

Zusammenfassend bietet eine Aufbereitung von EoU/EoL Zellen zu neuem Substrat diverse Vorteile, hauptsächlich begründet durch das weniger anspruchsvolle Anforderungsprofil des Trägersubstrates. Das in dieser Arbeit vorgeschlagene Konzept sieht vor, die luftseitigen perowskitbasierten Fraktionen der Zelle hydrometallurgisch abzutrennen. Der Hauptmengenanteil, bestehend aus Ni, YSZ und GDC soll dabei in der Festphase stabil bleiben und direkt in den Herstellungspfad von neuem Trägersubstrat eingebunden werden (closed-loop). Die mengenmäßig geringere Fraktion, bzw. die abgetrennte Perowskit-Luftelektrode, sowie ggf. auch die Perowskit-Kontaktschicht soll als Einzel- oder Mischfraktion aus der Lösung rückgewonnen werden (open-loop). Sowohl der closed-loop- als der open-loop-Prozess werden folgend vertieft vorgestellt.

4.1.1 Geschlossener Kreislauf

Das FESC-Recyclingkonzept ist in **Abb. 12** dargestellt. Die Prozessschritte 1–6 beziehen sich auf die Rückgewinnung der Ni/YSZ-, sowie der GDC-Fracht in einem geschlossenen Kreislauf, während der Prozessschritt 7 die Rückgewinnung der Perowskitfracht in einem offenen Kreislauf darstellt.

Als Ausgangsbedingung gilt, dass eine Zerlegung des Stacks in seine grundlegenden Bauteile möglich ist und die keramischen Zellen ohne nennenswerte Anhaftungen anderer Stack-Komponenten zur Wiederaufbereitung verfügbar sind. Die Zellen liegen während des Stack-Betriebs brenngasseitig im reduzierten Zustand vor. Daher wird im zweiten Schritt der gesamte Stack mit Luft oder Sauerstoff geflutet, sodass das enthaltene Nickel zu Nickeloxid umgewandelt wird. Dieser Schritt muss nicht zwangsläufig zu Beginn des Recyclingprozesses erfolgen, bietet sich jedoch an dieser

Stelle an, um Prozesskosten zu sparen. Spätestens wenn das Rezyklat für die Schlickerherstellung genutzt wird (Schritt fünf), sollte das enthaltene Nickel im oxidierten Zustand vorliegen, da die poröse Mikrostruktur des Substrats durch den Sinterschritt in Luftatmosphäre erreicht wird (siehe Kapitel 2.1.4). Der dritte Prozessschritt befasst sich mit der hydrometallurgischen Abtrennung der Perowskit-Elektrode und ggf. der Kontaktschicht. Hier ist die Herausforderung, geeignete Laugungsparameter zu ermitteln, sodass allein die Perowskitfraktion in Lösung geht, wohingegen Ni(O), YSZ und GDC als stabile Festphase verbleiben. Diese Separation wird in Kapitel 4.2 dieser Arbeit behandelt. Nach der Abtrennung durchlaufen die festen Bestandteile einen Mahlvorgang (Schritt vier). Hier soll die Partikelgröße der Mischphase auf die der initial verwendeten Rohpulver angepasst werden. Aus dem recycelten Pulver wird nun ein Substratschlicker angefertigt. Der recycelte Schlicker wird anteilig mit neu hergestelltem Standardschlicker, welcher kein Rezyklat enthält vermischt und in den Foliengießprozess eingebunden (Schritt fünf). Aus den Folien werden Substrate vorgesintert, die anschließend mit neuen Standardpasten über das Siebdruck- und Sinterverfahren aufgebracht werden. Die Prozessschritte 4–6 werden in Kapitel 4.3 dieser Arbeit behandelt.

Im Idealfall können sowohl Produktionsausschüsse (Schneidreste, nicht betriebene Halb-, Vollzellen und gesinterte Zellreste), sowie bereits betriebene Zellen und Bruchstücke gemeinsam aufbereitet werden. Auch wird angestrebt, ein herstellerübergreifendes Recycling gleicher Zelltypen zu erreichen (hier: FESC-Typ). Daher werden in dieser Arbeit primär Vollzellen genutzt, deren Substratfolien von der Firma CeramTec gefertigt und in die am Forschungszentrum Jülich praktizierte Zellherstellung eingebunden wurden (vgl. **Tab. 3**).

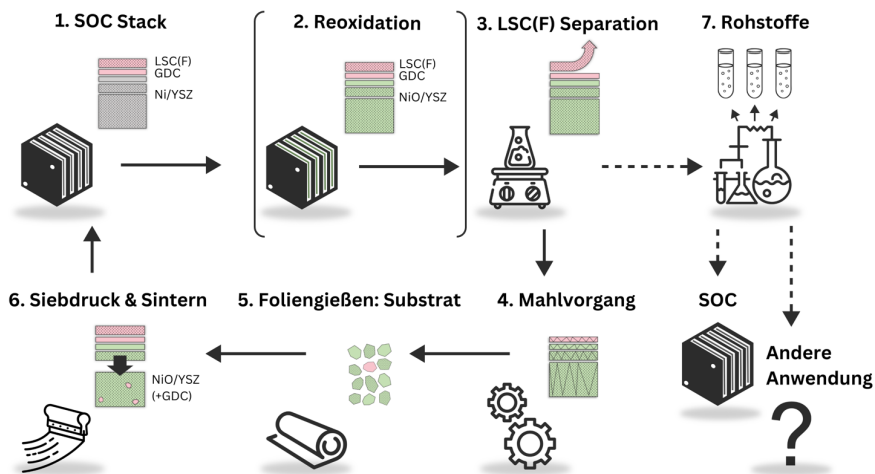


Abb. 12 Schematische Darstellung des Brenngaselektroden-gestützten Recyclingkonzepts.

4.1.2 Offener Kreislauf

Für den offenen Kreislauf wird sich in dieser Arbeit primär mit der Rückgewinnung des Lanthans befasst. Insbesondere bei Betrachtung von konventionellem LSCF bildet Lanthanoxid mit etwa 60 Gew% den Hauptmengenanteil der Perowskitfraktion und gilt darüber hinaus als der kritischste enthaltene Rohstoff. Ein praktikabler Ansatz ist die Fällung als Lanthanoxalat, da die Oxalate der seltenen Erden in saurer Umgebung eine sehr geringe Löslichkeit aufweisen.^{193–195} Neben der Fällung von Lanthan wird in Kapitel 4.4 die pH-abhängige Oxalatfällung der weiteren Perowskitbestandteile getestet. Für die Rückgewinnung von Metallen aus saurer Lösung besteht bereits eine Vielzahl angewandter und etablierter Verfahren. Daher liegt die Rückgewinnung der gelösten Fracht nicht im zentralen Fokus dieser Forschungsarbeit. Für die gelöste Fracht ist eine Einbindung in bereits existierende Recyclingströme am wahrscheinlichsten.

4.2 Lösungsversuche

Das Ziel der Untersuchungen besteht darin, ein optimales Zusammenspiel geeigneter Parameter zu identifizieren, die eine selektive Trennung der luftseitigen Perowskitschichten von den übrigen keramischen Bestandteilen ermöglichen. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Wahl geeigneter Säuremedien, deren Konzentration, der Lösungstemperatur und der Kontaktzeit. In den Experimenten wird das S/L-Verhältnis oftmals konstant gehalten, da für die anschließende ICP-OES-Analyse am ZEA-3 ein standardisiertes S/L von 1:60, also 50 mg Probe pro 3 mL Lösungsmittel, verwendet wird. Wird Probenmaterial in einem Gramm-Maßstab ausgelaugt, so wird das S/L auf ca. 1:30–1:35 der zu lösenden Fracht angepasst (Kapitel 4.2.5).

4.2.1 Löslichkeitsstudie mit diversen Säuren

Zunächst soll überprüft werden, welche Säuretypen sich für die selektive Lösung eines konventionell eingesetzten LSCF-Perowskits eignen. Für diese Untersuchung wurden fünf nicht-betriebene, oxidierte CeramTec/Jülich Vollzellen (10x10 cm²) mit einer LSCF-Luftelektrode in einem elektrischen Mörser (RM 200, Retsch, Deutschland) für 15 min gemahlen. Das Pulver weist nach dem Mahlvorgang eine spezifische Oberfläche von 1,14 m² g⁻¹ auf. Dieses Probenmaterial wird als CT/FZJ_03 abgekürzt (vgl. **Tab. 3**). Die chemische Zusammensetzung des Pulvers ist in **Tab. 5** aufgeführt, wobei ein Mittelwert von drei Analysen des gleichen Pulvers, mit jeweils zwei Parallelverdünnungen gebildet wurde. Die Elemente wurden entsprechend ihrer Materialfraktion in der Zelle zusammengefasst.

Tab. 5 ICP-OES-Analyse des Zellpulvers CT/FZJ_03 mit relativer Standardabweichung.

NiO (Gew%)	YSZ (Gew%)	GDC (Gew%)	LSCF (Gew%)	Spuren (Gew%)	Σ (Gew%)
52,61 ± 0,82	39,02 ± 0,55	0,96 ± 0,08	6,07 ± 0,64	0,11 ± 0,01	98,79

Es zeigt sich eine Abweichung zu der Materialmengenabschätzung von Harboe et al.,⁶⁵ in welcher die LSCF-Luftelektrode einen Gewichtsanteil von 11 % aufweist (vgl. **Abb. 7**). Die Lösungseffizienz (LE) wird für die folgenden Ergebnisse bestimmt, indem die Löslichkeit der jeweilig betrachteten Fraktion mit der chemischen Zusammensetzung des Zellpulvers (**Tab. 5**) verglichen wird.

Als Säuretypen wurden vier organische Säuren und vier anorganische/mineralische Säuren getestet (vgl. **Tab. 4**). Als organische Säuren wurden L-Weinsäure ($C_4H_6O_6$), Bernsteinsäure ($C_4H_6O_4$), D-L-Apfelsäure ($C_4H_6O_5$) und Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) ausgewählt. Die verwendeten mineralischen Säuren sind Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO_3), Phosphorsäure (H_3PO_4) und Schwefelsäure (H_2SO_4). Für die Auswahl der Säurekonzentration wurde sich an der Studie von Benedetto Mas et al.¹⁷⁴ orientiert. Die organischen Säuren wurden aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser als Lösungen mit einer 2 M-Konzentration und die anorganischen Säuren als Lösungen mit einer 6 M-Konzentration hergestellt. Eine Ausnahme bildet Bernsteinsäure, für die aufgrund der sehr geringen Wasserlöslichkeit von 58 g L^{-1} eine Lösung mit 0,5 M-Konzentration gewählt wurde. Der Einfluss des etablierten Lösungsadditivs Wasserstoffperoxid wurde untersucht, indem einige Lösungen kurz vor der Zugabe zum Probenmaterial mit 3 Vol% H_2O_2 versetzt wurden. Der Temperatureinfluss wurde bei Raumtemperatur (21 °C) und bei erhöhter Temperatur (80 °C) getestet. Die Kontaktzeit von der Säure mit dem Zellpulver wurde auf eine bzw. vier Stunden festgelegt.

Löslichkeit von LSCF im Verbund

In **Abb. 13** sind die Ergebnisse der LSCF-Löslichkeit dargestellt. Bei Verwendung organischer Säuren zeigt sich ein eindeutiges Muster: Die Löslichkeit nimmt mit erhöhter Temperatur und längerer Kontaktzeit zu. Auch der Zusatz von H_2O_2 führt generell zu einer verbesserten Gesamtlöslichkeit von LSCF. Der Effekt von H_2O_2 ist besonders bei DL-Apfelsäure ausgeprägt, wobei die LSCF-Löslichkeit von 21,5 % auf 37,5 % bei einer Temperatur von 80 °C und einer Kontaktzeit von vier Stunden ansteigt. Unter den untersuchten Bedingungen konnte mit keiner der verwendeten organischen Säuren eine vollständige Lösung der Perowskitfraktion erzielt werden. Die höchste Löslichkeitseffizienz von $48,1 \pm 5,1 \%$ wurde mit Weinsäure bei 80 °C einer Kontaktzeit von vier Stunden und dem Zusatz von H_2O_2 erreicht.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen zeigt sich bei der Anwendung von anorganischen Säuren eine deutlich höhere Lösungseffizienz der LSCF-Elektrode. Selbst bei Raumtemperatur und einer Kontaktzeit von einer Stunde überschreitet die Lösungseffizienz in den meisten Fällen 80 % der LSCF-Fracht. Insbesondere Salzsäure erweist sich als das stabilste Säuremedium, wobei unter Berücksichtigung des relativen Fehlers Lösungseffizienzen von bis zu 100 % unter allen Versuchsbedingungen erreicht werden können. Die Zugabe von 3 Vol% H_2O_2 beeinflusst die LSCF-LE für die Säuren HNO_3 , H_3PO_4 und H_2SO_4 bei Raumtemperatur negativ. Da dieser Effekt nicht bei der Verwendung von Salzsäure auftritt, lässt sich vermuten, dass die spezifischen Reaktionen zwischen H_2O_2 und diesen Säuren zu unerwünschten Nebenprodukten führen, die die Löslichkeit des LSCF-Materials beeinträchtigen (z.B.

Stickoxiden bei HNO_3 , schwerlöslichen Phosphaten bei H_3PO_4 und Strontiumsulfat bei H_2SO_4). Diese Phasen können sich auf der Oberfläche des LSCF-Materials ablagern und eine passivierende Schicht bilden, welche den weiteren Kontakt zwischen der Säure und dem Perowskit verhindert. Bei höherer Temperatur scheinen die passivierenden Phasen nicht länger stabil zu sein und werden erneut gelöst. Da bei der Verwendung von HCl keine derartigen negativen Effekte beobachtet werden, deutet dies darauf hin, dass die Reaktionsprodukte von HCl und H_2O_2 die Löslichkeit des LSCF-Materials nicht negativ beeinflussen. Die entstehenden Produkte, wie Chlorgas und Wasser, könnten sogar die Auflösung des Materials fördern. Diese Erkenntnisse zeigen, dass die Wahl der Säure und der Zusatzstoffe entscheidend für die Löslichkeitseffizienz von LSCF ist.

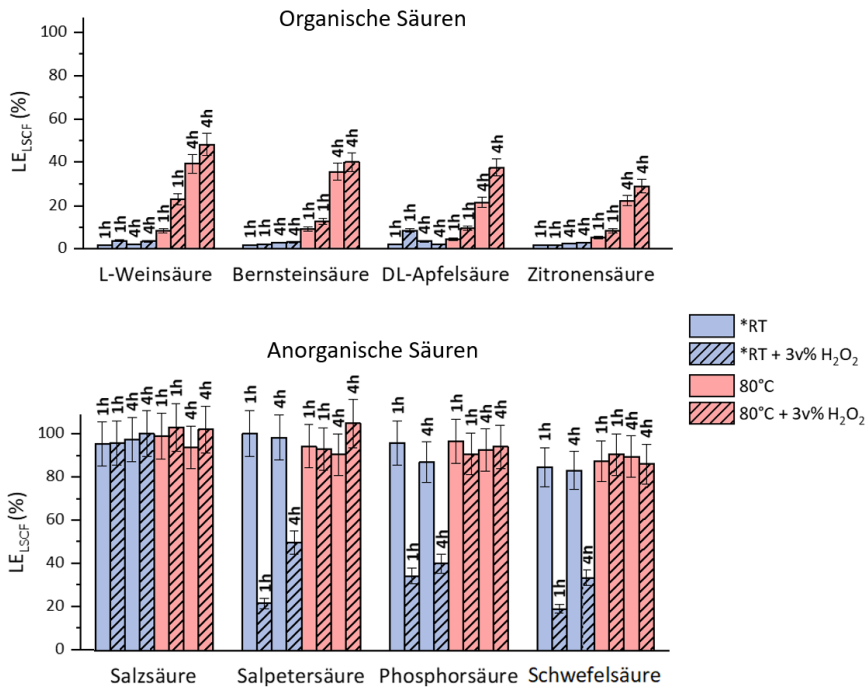


Abb. 13 LSCF-Löslichkeit in verschiedenen organischen (2 M) und anorganischen Säuren (6 M). Die Bernsteinsäurekonzentration beträgt 0,5 M. Das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis ist konstant auf 1 : 60 festgelegt. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.

Neben der Untersuchung der Gesamtlöslichkeit der LSCF-Fracht ist es auch von Interesse, welche Bestandteile des Perowskits selektiv aus dem Verbund gelöst werden bzw. welche Elementbestandteile zuerst ausgelaugt werden. Dies kann durch die Analyse der Elementverhältnisse in der gelösten Fracht im Vergleich zu den Elementverhältnissen im Ausgangsmaterial (CT/FZJ_CC03 Pulver) erfolgen. Lanthan, als Hauptbestandteil des Perowskits, wird hierbei mit den weiteren Komponenten Strontium, Kobalt und Eisen verglichen. Wenn sich alle Perowskitbestandteile gleich

schnell lösen, sollte das Verhältnis von La zu Sr, Co und Fe dem des Ausgangsmaterials entsprechen. In **Tab. 6** sind die gemittelten Verhältnisse aller in **Abb. 13** dargestellten Lösungsversuche gebildet und aufgetragen. Die Analyse der organischen Säuren zeigt einen deutlichen Unterschied im La/Sr- und im La/Co-Verhältnis im Vergleich zum vollständig aufgeschlossenen Ausgangsmaterial. In beiden Fällen ist das Verhältnis geringer, was darauf hindeutet, dass im Durchschnitt weniger Lanthan als Strontium bzw. Kobalt aus der Struktur gelöst wurde. Das La/Fe-Verhältnis entspricht ungefähr dem des Ausgangsmaterials. Daher wird Eisen in gleichem Maße wie Lanthan gelöst. Somit lässt sich zusammenfassen, dass Strontium und Kobalt empfindlicher für eine partielle Extraktion sind als Lanthan und Eisen.

Bei Verwendung der anorganischen Säuren wurde eine vollständige bzw. nahezu vollständige Lösung der Perowskitfracht erzielt. Für die Säuren HCl, HNO₃, sowie H₃PO₄ entspricht das Lanthan zu Sr/Co/Fe-Verhältnis daher in etwa dem des Ausgangsstoffes. Bei der Schwefelsäure ist eine deutliche Abweichung im La/Sr-Verhältnis zu verzeichnen (La/Sr=2,9), weshalb hier angenommen wird, dass es zur Ausbildung von schwerlöslichem Strontiumsulfatphasen kommt – entweder als Passivierungsschicht, verstärkt bei der Anwendung von H₂O₂, oder als nachträgliche Ausfällung aus der Lösung.

Tab. 6 Gemittelte Lanthanoxid-Verhältnisse bei der Extraktion mit diversen Säuretypen.

Säuretyp ↓ / La-Verhältnisse →	La/Sr	La/Co	La/Fe
Zellpulver CT/FZJ_03	2,4	6,4	1,6
L-Weinsäure	1,5	5,2	1,6
Bernsteinsäure	1,7	5,8	1,7
DL-Apfelsäure	1,7	5,5	1,7
Zitronensäure	1,5	5,4	1,6
Salzsäure	2,3	6,6	1,5
Salpetersäure	2,3	6,4	1,6
Phosphorsäure	2,3	6,3	1,5
Schwefelsäure	2,9	6,3	1,5

Um eine vollständige Extraktion von LSCF zu erzielen, sind die untersuchten organischen Säuren, bei den angewandten Parametern, nicht geeignet. Die Verwendung von H₂O₂ als Lösungsadditiv erhöht den Lösungsgrad hier signifikant. Im Gegensatz dazu sind die mineralischen Säuren HCl, HNO₃ und ggf. H₃PO₄ geeignet, um hohe Lösungsgrade von bis zu 100 % bei geringer Lösungszeit und Raumtemperatur zu erreichen, wobei HCl die zuverlässigsten Ergebnisse liefert. Der Einsatz von H₂SO₄ sollte vermieden werden, da die Lösung vermutlich mit der Ausbildung von schwerlöslichen Strontiumsulfatphasen verknüpft ist. Die Zugabe von H₂O₂ ist bei den mineralischen Säuren nicht förderlich, um den Lösungsgrad weiter zu erhöhen.

Löslichkeit von Nickeloxid im Verbund

Analog zur LSCF-Löslichkeit ist die Löslichkeit von NiO in **Abb. 14**, bei gleichen Versuchsbedingungen und Säuretypen dargestellt. Bei der Verwendung von organischen Säuren ist der NiO-Löslichkeitsgrad gering. Die höchste NiO-Löslichkeit wurde unter Anwendung von DL-Apfelsäure mit $1,8 \pm 0,1$ %, bei 80 °C, vier Stunden Kontaktzeit und der Zugabe von H₂O₂ verzeichnet.

Bei den anorganischen Säuren beträgt die maximale NiO-Löslichkeit $34,4 \pm 0,5$ %, gemessen bei der Anwendung von HCl, und ebenfalls bei den aggressivsten Lösungsbedingungen beobachtet. Auffällig ist, dass die NiO-Löslichkeit bei HCl mit der Zugabe von H₂O₂ zunimmt, während bei den Säuren HNO₃, H₃PO₄ sowie H₂SO₄ ein gegensätzliches Muster festgestellt wird. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen der LSCF-Löslichkeit und können ebenfalls mit dem unterschiedlichen Charakter der Säuretypen begründet werden. Generell zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der NiO-Lösung. Da eine vollständige LSCF-Extraktion bereits bei Raumtemperatur erreicht werden kann, jedoch die NiO-Löslichkeit stark temperaturgebunden ist, wird empfohlen, die selektive Extraktion von LSCF bei Raumtemperaturbedingungen zu vollziehen. Dadurch kann die Nickellösung weitestgehend minimiert und die Prozesskosten können weiter gesenkt werden.



Abb. 14 Nickeloxid-Löslichkeit in verschiedenen organischen (2 M) und anorganischen Säuren (6 M). Die Bernsteinsäurekonzentration beträgt 0,5 M. Das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis ist konstant auf 1 : 60 festgelegt. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.

Löslichkeit von YSZ im Verbund

Die Fluoritstruktur von YSZ sowie GDC ist im Allgemeinen sehr beständig gegenüber der Lösung mit Säuren. Bei den angewendeten Versuchsbedingungen ist die YSZ-Löslichkeit so gering, dass sie oftmals unterhalb der Nachweisgrenze der betreffenden Elemente liegt. Daher sind in **Tab. 7** nur die Lösungsgrade der längeren Kontaktzeit von vier Stunden aufgelistet. Für beinahe alle Versuchsbedingungen liegt die YSZ-LE weit unterhalb von 1 %. Eine Ausnahme bildet HCl, bei 80 °C und der Zugabe von H₂O₂: Hier beträgt die YSZ-LE $1,49 \pm 0,02$ %. Wenn also die selektive LSCF-Extraktion bei Raumtemperatur und moderaten Kontaktzeiten erfolgt, so wird die YSZ-Fracht in einem nur unbedenklichen Maß mitgelöst werden.

Tab. 7 YSZ-Löslichkeitseffizienz in diversen Säuren bei 4 h Kontaktzeit und einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 60. Fehlerwerte angegeben als relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.

Säure ↓ / Fraktion →	YSZ (Gew%)			
	*RT	RT, H ₂ O ₂	80 °C	80°, H ₂ O ₂
L-Weinsäure	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,59±0,01
Bernsteinsäure	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,08±0,01
DL-Apfelsäure	0,15±0,01	0,01±0,01	0,24±0,01	0,20±0,01
Zitronensäure	0,06±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01	0,10±0,01
Salzsäure	0,19±0,01	0,13±0,01	0,21±0,01	1,49±0,02
Salpetersäure	0,07±0,01	0,07±0,01	0,12±0,01	0,19±0,01
Phosphorsäure	0,15±0,01	0,14±0,01	0,47±0,01	0,37±0,01
Schwefelsäure	0,47±0,01	0,03±0,01	0,23±0,01	0,30±0,01

Löslichkeit von GDC im Verbund

Die Löslichkeit von GDC liegt für die meisten ausgewählten Versuchsbedingungen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Ergebnisse für vier Stunden Kontaktzeit sind in **Tab. 8** aufgetragen. Hier zeigt sich ein weniger konstantes Muster, verglichen mit der Löslichkeit von YSZ, wobei insbesondere der Zusatz von H₂O₂ Einfluss auf die GDC-LE nimmt. Der höchste Lösungsgrad wurde hier bei den Säuren HNO₃ und H₂SO₄, mit 46,33–48,52 % verzeichnet. Auch bei Raumtemperatur kann GDC, bei der Verwendung von anorganischen Säuren in einem signifikanten Maße stattfinden. Der höchste Lösungsgrad wurde hier bei der Verwendung von HNO₃ unter Zugabe von H₂O₂, mit $15,81 \pm 1,31$ %, festgestellt. Um GDC in der ungelösten Phase weitgehend zu erhalten, wird empfohlen, auf den Zusatz vom Lösungsadditiv H₂O₂ zu verzichten. Ebenfalls wird dazu geraten die Lösungstemperatur gering zu halten.

Tab. 8 GDC-Löslichkeitseffizienz in diversen Säuren bei 4h Kontaktzeit und einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 60. Fehlerwerte angegeben als relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.

Säure ↓ / Fraktion →	GDC (Gew%)			
	*RT	RT, H ₂ O ₂	80 °C	80 °C, H ₂ O ₂
L-Weinsäure	< nwg	< nwg	< nwg	6,91±0,57
Bernsteinsäure	< nwg	< nwg	< nwg	1,08±0,09
DL-Apfelsäure	< nwg	< nwg	< nwg	< nwg
Zitronensäure	< nwg	< nwg	< nwg	< nwg
Salzsäure	3,89±0,32	3,41±0,28	7,39±0,61	10,42±0,86
Salpetersäure	< nwg	15,81±1,31	< nwg	46,33±3,84
Phosphorsäure	< nwg	< nwg	< nwg	< nwg
Schwefelsäure	< nwg	< nwg	< nwg	48,52±4,02

< nwg unterhalb der ICP-OES-Nachweisgrenze.

4.2.2 Modellbasierte Löslichkeitsstudie mit Salzsäure und Salpetersäure

Aus den Ergebnissen von Kapitel 4.2.1 geht hervor, dass sich insbesondere die anorganischen Säuren HCl und HNO₃ für eine vollständige Extraktion von LSCF eignen. Diese Säuretypen sollen daher im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung untersucht werden.

Vorwort zum Versuchsmodell und den angewandten Faktorenräumen

Die wesentliche Stärke von statistischen Versuchsmodellen ist es, mit minimalem Versuchsaufwand eine Vielzahl an Faktoren, welche Einfluss auf das Lösungsverhalten nehmen, gleichzeitig zu bestimmen und über eine mathematische Auswertung, abhängig vom gewählten Versuchsmodell, lineare und/oder nicht-lineare Zusammenhänge zu identifizieren. Aus einem ökonomischen Blickwinkel betrachtet ist es sinnvoll, das Zusammenspiel aus Temperatur, Säurekonzentration und Kontaktzeit so zu erfassen, dass die LSCF-Fraktion mit geringstmöglichem Aufwand abgetrennt werden kann. „Geringstmöglich“ meint hier die Prozessoptimierung, also die Bereiche im Parameterraum, in welchen die Temperatur, Konzentration und Kontaktzeit gerade so gewählt sind, dass eine vollständige LSCF-Lösung ablaufen kann. Zu diesem Zweck nutzt die Reaktionsoberflächenmethode (engl. *response surface methodology*, RSM) die von der statistischen Versuchsplanung generierten Daten und stellt die Abhängigkeit der Reaktion (hier: Löslichkeit von LSCF, Ni, YSZ und GDC) zu den Einflussfaktoren (hier: Säurekonzentration, Temperatur und Kontaktzeit) her. Bei einer geringen Faktorenzahl von 3 bietet sich das Box-Behnken-Design (BBD) als Versuchsmodell an, um etwaige quadratische Zusammenhänge erfassen zu können. Die grafische Darstellung des 3-faktoriellen BBDs ist in **Abb. 15** illustriert.

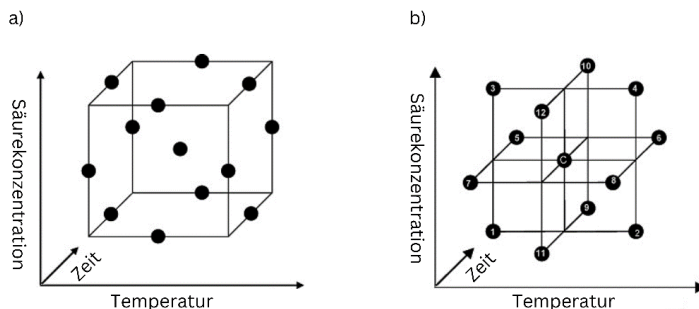


Abb. 15 Graphische Darstellung eines 3-faktoriellen Versuchsraums des Box-Behnken-Designs, modifiziert nach Ferreira (2007)¹⁹⁶. a) Anordnung der Versuchspunkte auf den Kanten des Box-Behnken-Designs. b) Kombination der 3×2^2 faktoriellen Anordnung des Versuchsraums mit Zentralpunkt C.

Für jeden Faktor wird eine Ober- sowie eine Untergrenze festgelegt, die den Umfang des Versuchsraums definiert. Im BBD werden die Parameter so variiert, dass jeweils zwei Faktoren an ihren Unter- und/oder Obergrenzen untersucht werden, während der dritte Faktor den Mittelwert zwischen seiner Unter- und Obergrenze bildet. Dadurch liegen alle Versuchspunkte, mit Ausnahme des Zentralpunkts, auf den Kanten eines „Versuchswürfels“ (**Abb. 15 a**). Daraus ergibt sich für jeden Faktor eine planare Versuchsebene (2^2 -Anordnung), bei der die Systemgrenzen dieses Faktors, unter Variation der zwei anderen Faktoren getestet werden (**Abb. 15 b**). Zusätzlich wird der Zentralpunkt, also der Mittelwert aus Unter- und Obergrenze jedes Faktors in den eigenen Experimenten dreifach gemessen. Somit ergeben sich pro Versuchsreihe 15 Messungen. Um den Einfluss von natürlichen Schwankungen, wie z.B. Temperaturschwankungen, Einwiegefehler oder der ICP-OES-Kalibrierung zu berücksichtigen, wird jede Versuchsreihe doppelt bestimmt und aus den Ergebnissen wird ein arithmetischer Mittelwert gebildet. Daher beläuft sich die Gesamtanzahl der Versuche auf 30 Proben pro Serie (HCl, HNO₃).

Die anschließende Auswertung der Reaktionen und Faktoreinflüsse erfolgt durch die Erstellung eines statistischen Modells, mit der Software Design Expert, V 3.0.8.0. Anhand eines Hypothese-Tests (p-Wert) und des Bestimmtheitsmaßes (R^2) errechnet die Software das am besten geeignete Beschreibungsmodell für den betrachteten Datensatz. Nach der Auswahl der geeigneten Beschreibungsfunktion wird vom Programm eine formale Identifikation einflussreicher Datenpunkte ermittelt. Datenpunkte, welche die Position der errechneten Regressionsgerade stark beeinflussen, können identifiziert werden, indem die Hebelwirkung, Residuen, der Cook-Abstand und andere Maßzahlen berechnet werden. Mit Hilfe der Software wird ersichtlich, welche Datenpunkte die Regressionsgerade erheblich beeinflussen. Diese werden als Ausreißer deklariert und können anschließend bei Bedarf manuell aus dem Datensatz entfernt werden. Für die Auswertung des Modells können die Anwender*innen individuell entscheiden, welche Reaktionen und Faktoren möglichst minimiert oder maximiert werden sollen. Das Optimum wird über eine numerische Optimierungsfunktion der Software erreicht. Als Ergebnis erfolgt eine Auflistung an

Kombinationen von Reaktionen und Faktoren, die entsprechend ihrer „Erwünschtheit“ aufgeführt werden. Die Natur solcher Erwünschtheitsfunktionen wird in einer Studie von Deming¹⁹⁷ ausführlich diskutiert. Diese Berechnungen dienen in erster Linie dazu, einen Bereich von Bedingungen zu finden, in welchem die eigenen gewünschten Zielvorgaben erfüllt werden. Für die Säuren HCl und HNO₃ wurden unterschiedliche Faktorenräume ausgewählt, welche in **Tab. 9** aufgeführt sind. Die Auswertung, bzw. die Optimierung wurde vorgenommen, indem die LSCF-Lösungseffizienz auf 99 % gesetzt und eine Minimierung der Säurekonzentration, Kontaktzeit, Temperatur und der Ni-Lösungseffizienz mit einer Priorität von „1“ festgelegt wurde.

Tab. 9 Faktorenräume für die statistischen Löslichkeitsuntersuchung von Festoxidzellpulver (SVG).

Faktor → Grenzen ↓	Säurekonzentration (%)	Kontaktzeit (min)	Temperatur (°C)	S/L-Verhältnis (g L ⁻¹)
HCl-Untergrenze	5	10	20	1:60
HCl-Obergrenze	20	120	80	1:60
HNO ₃ -Untergrenze	5	30	20	1:60
HNO ₃ -Obergrenze	65	480	80	1:60

Als Probenmaterial wurde für beide Untersuchungen ein synthetisches Vollzellpulver (SVZ, vgl. **Tab. 3**) eingesetzt. Dieses weist nach der Homogenisierung in der Planetenkugelmühle eine spezifische Oberfläche von 8,13 m² g⁻¹ auf. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers, eingeteilt in seine enthaltenen Fraktionen, ist in **Tab. 10** aufgelistet. Im Gegensatz zum anderweitig verwendeten Probenmaterial liegt das Nickel im reduzierten, bzw. metallischen Zustand vor. Somit entspricht die Pulverzusammensetzung in etwa der einer Zelle direkt nach dem Stack-Betrieb. Die Untersuchung soll somit ebenfalls feststellen, ob ein Reoxidationsschritt im zweiten Schritt des Recyclingprozesses zwingend erforderlich ist (vgl. **Abb. 12**), oder ob eine selektive LSCF-Extraktion unter Beibehaltung des Nickels im teilweise reduzierten Probenzustand vollzogen werden kann. Die Löslichkeitseffizienzen der Fraktionen wurden auf Basis der chemischen Gesamtzusammensetzung des Pulvers und unter Verwendung von Gleichung (2.13) errechnet.

Tab. 10 ICP-OES-Analyse des synthetischen Vollzellpulvers SVZ mit relativer Standardabweichung.

Ni (Gew%)	YSZ (Gew%)	GDC (Gew%)	LSCF (Gew%)	Σ (Gew%)
26,80 ± 0,50	40,82 ± 0,64	1,62 ± 0,03	29,43 ± 0,48	98,68

Ergebnisse des HCl-Lösungsmodells

Die Zusammenhänge der Faktoren und Reaktionen sämtlicher mit HCl erzielten Löslichkeitseffizienzen können bestmöglich mit einem quadratischen Versuchsmodell beschrieben werden. Angaben zur Modellgüte sind in **Tab. 11** aufgelistet. Das angepasste Bestimmtheitsmaß R^2 liegt in allen Fällen oberhalb von 0,97 und der sequenzielle p-Wert des Modells überschreitet den traditionellen Schwellenwert für die statistische Signifikanz von 0,05 nur im Falle der GDC-LE. Die Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Versuchsmodelle sind in Anhang (B) aufgeführt.

Tab. 11 Ausgewählte Versuchsmodelle und Modellgüteparameter der HCl Lösung.

Modell → LE ↓	ausgewähltes Versuchsmodell	Bestimmtheitsmaß R^2 (angepasst)	Hypothese-Test p-Wert (sequenziell)
LSCF	quadratisch	0,987	0,002
Ni	quadratisch	0,990	0,001
GDC	quadratisch	0,974	0,065
YSZ	quadratisch	0,986	0,005

In **Abb. 16** sind die Modellergebnisse der Löslichkeitseffizienzen zusammengefasst. Mit Hilfe einer 2D-Darstellung werden die LE-Linien exemplarisch bei der niedrigsten, sowie der höchsten Temperatur im Modell betrachtet. Zur Erreichung einer >99 % LE von LSCF können diverse Zusammenspiele aus Säurekonzentration, Kontaktzeit und Temperatur ausgewählt werden. Bei Raumtemperatur (**Abb. 16 a**) wird mindestens eine HCl-Konzentration von 15 % vorausgesetzt, um in 120 min die LSCF-Fracht vollständig zu lösen. Soll die Kontaktzeit reduziert werden, so muss eine Anpassung der Konzentration vorgenommen werden. Beispielsweise ist es möglich, die Kontaktzeit auf 60 min zu reduzieren, wenn die Säurekonzentration ca. 18,5 % beträgt. Zudem zeigt sich, dass die LSCF-LE nur leicht temperatursensitiv ist (**Abb. 16 b**). Bei zeitgleicher Betrachtung der Ni-LE (**Abb. 16 c–d**) wird deutlich, dass eine vollständige LSCF-Lösung nicht ohne eine signifikante Mitlösung von Ni erfolgen kann. Abhängig vom ausgewählten Lösungspunkt ist damit zu rechnen, dass mindestens 65 % der Nickelfracht verloren geht. Die Ni-LE ist dabei deutlich temperatursensitiver. Ein ähnliches Muster zeigt sich bei der Löslichkeit von GDC (**Abb. 16 e–f**). Bei vollständiger LSCF-LE liegt die GDC-Lösung oftmals oberhalb von 30 %. Im Gegensatz dazu ist die YSZ-LE sehr gering (**Abb. 16 g–h**). Eine Mitlösung der YSZ-Fracht ist zwischen 0.5 % bis etwa 1 % der Ausgangsfracht zu erwarten. Sowohl die GDC-LE als auch die YSZ-LE sind temperatursensitiv. Für eine optimale und vollständige LSCF-Lösung wird eine HCl-Konzentration zwischen 15–20 % und eine Kontaktzeit zwischen 45–120 min empfohlen. Im Gesamtkontext wird bei der Anwendung von HCl eine Extraktion bei Raumtemperatur empfohlen, um die Lösung von Nickel, GDC und YSZ weitestgehend zu begrenzen. Eine parallele und signifikante Mitlösung der Ni-Fracht kann allerdings bei keiner Parametervariation ausgeschlossen werden.

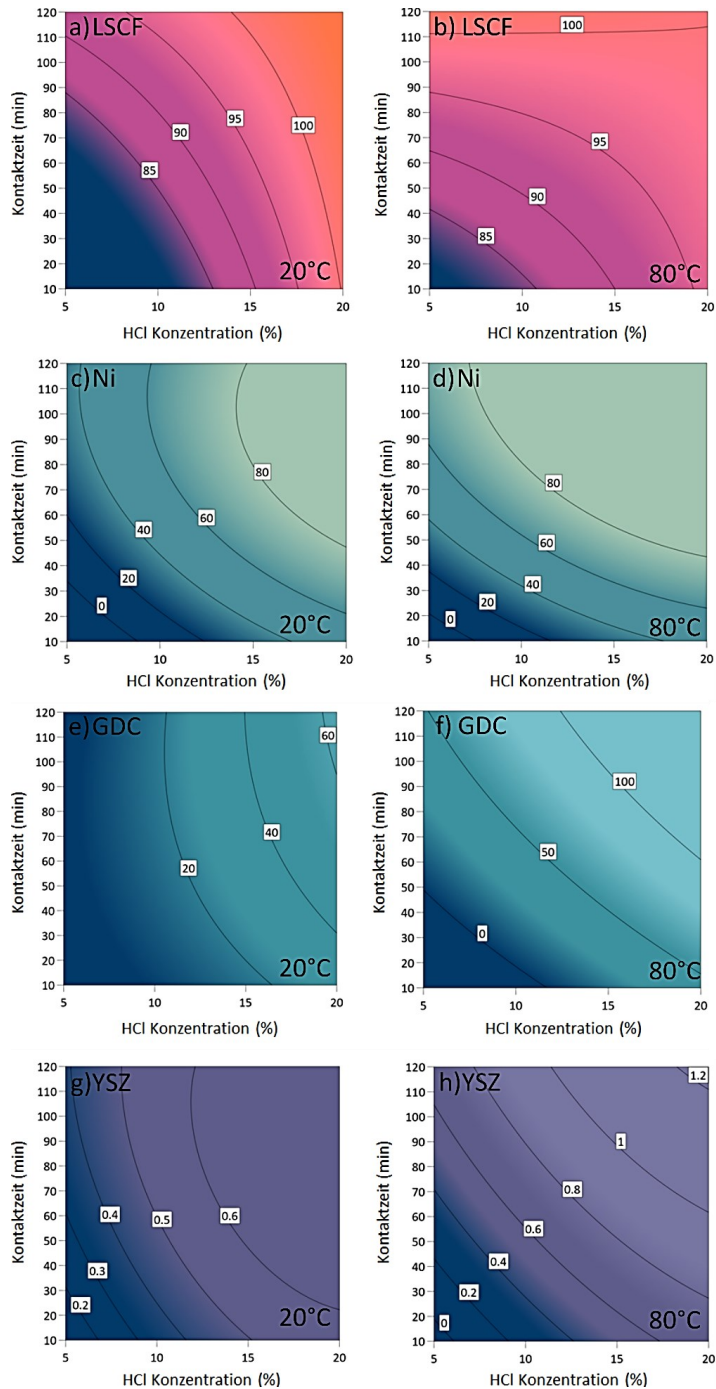


Abb. 16 Löslichkeitseffizienz-Linien von synthetischem Vollzellpulver (SVZ) in HCl-Kontakt bei 20 °C und 80 °C. a, b LSCF-Löslichkeit; c, d Ni-Löslichkeit; e, f GDC-Löslichkeit; g, h YSZ-Löslichkeit.

Ergebnisse des HNO_3 -Lösungsmodells

Die Ergebnisse der HNO_3 -Versuchsmodelle sind im Vergleich zu den HCl -Lösungsmodellen deutlich weniger zuverlässig und unterscheiden sich qualitativ (**Tab. 12**). Die höchste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Modellvorhersagen wurde bei der Analyse der Löslichkeitseffizienz von LSCF festgestellt. Hier liegen das angepasste Bestimmtheitsmaß und der sequenzielle Hypothese-Test in einem akzeptablen Bereich. Für die Ni-LE wurde ein lineares Modell verwendet, dessen angepasster R^2 lediglich 0,529 beträgt. Dies deutet auf eine begrenzte Erklärungsfähigkeit des Modells hin, weshalb die Ergebnisse vorsichtig interpretiert werden sollten. Für YSZ wurde ein zweifaktorielles Modell gewählt, bei dem sowohl das R^2 als auch die p-Werte in einem akzeptablen Bereich liegen, was auf eine angemessene Modellgüte hinweist. Die Löslichkeit von GDC konnte im Modell nicht adäquat erfasst werden, da für zahlreiche Messpunkte keine GDC-Lösungen nachgewiesen werden konnten. Die Regressionsgleichungen, die zur Beschreibung der Versuchsmodelle dienen, sind in Anhang (B) aufgeführt.

Tab. 12 Ausgewählte Versuchsmodelle und Modellgüteparameter der HNO_3 Lösung.

Modell → LE ↓	ausgewähltes Versuchsmodell	Bestimmtheitsmaß R^2 (angepasst)	Hypothese-Test p-Wert (sequenziell)
LSCF	quadratisch	0,976	0,057
Ni	linear	0,529	0,004
YSZ	zweifaktoriell	0,851	0,013

Die Ergebnisse der HNO_3 -Lösungsmodelle wurden analog zu den HCl -Modellen aufbereitet und sind exemplarisch zu zwei betrachteten Temperaturen in **Abb. 17** dargestellt. Für die LSCF-LE wurde für beide Temperaturen ein Lösungsoptimum bei moderaten HNO_3 -Konzentrationen von 20–45 %, bei einer Kontaktzeit von mindestens 200 min ermittelt (**Abb. 17 a–b**). Auch hier ist die LSCF-Lösung stark von der Kontaktzeit und weniger stark von der Temperatur beeinflusst. Für eine vollständige LSCF-Extraktion müssen jedoch sowohl eine deutlich höhere Säurekonzentration als auch eine längere Kontaktzeit im Vergleich zur HCl -Lösung gewählt werden. Das Ni-Lösungsmodell weist, unter Berücksichtigung des geringen R^2 , darauf hin, dass auch bei der Anwendung von HNO_3 mit erheblichen Nickelverlusten zu rechnen ist, wobei die Temperatur ebenfalls einen großen Einfluss auf die Löslichkeit hat. Es ist zu erwarten, dass mindestens 45 % der Nickelfracht bei vollständiger LSCF-Lösung verloren gehen (**Abb. 17 c–d**). Auch für die Verwendung von HNO_3 gilt, dass die Löslichkeitseffizienz von Nickel, sowie YSZ bei einer Temperaturerhöhung deutlich größer ausfällt (**Abb. 17 c–f**). Bei Raumtemperatur kann von YSZ-Verlusten unterhalb von 0,5 % ausgegangen werden. Die GDC-Fracht verbleibt vermeintlich stabil, was sich mit den GDC-Löslichkeitsergebnissen aus Kapitel 4.2.1 (vgl. **Tab. 8**) deckt.

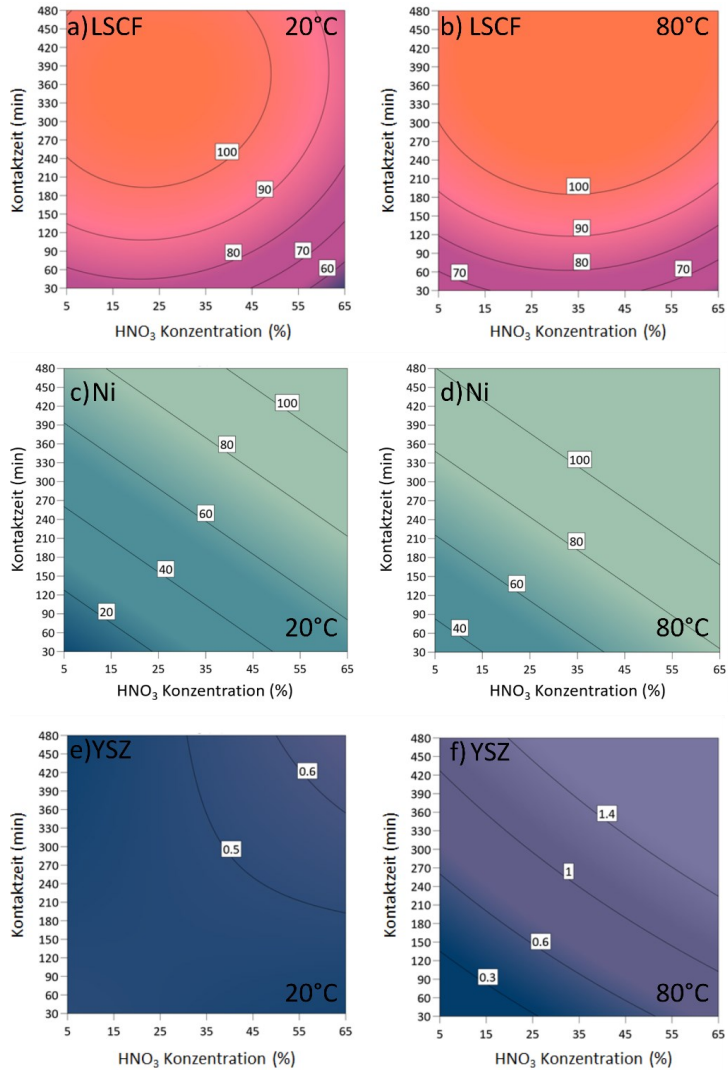


Abb. 17 Löslichkeitseffizienz-Linien von synthetischem Vollzellpulver (SVZ) in HNO₃-Kontakt bei 20 °C und 80 °C. a, b LSCF-Löslichkeit; c, d Ni-Löslichkeit; e, f YSZ-Löslichkeit.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der HCl- und HNO₃-Lösungsmodelle

Einhergehend mit den Ergebnissen der initial durchgeführten Lösungsexperimente aus Kapitel 4.2.1, wird in den detaillierteren Lösungsmodellen bestätigt, dass sich sowohl HCl als auch HNO₃ als geeignete Säuremedien erweisen, um die LSCF-Fraktion vollständig abzutrennen. Die Extraktion wird vor allem durch die Parameter der Säurekonzentration und der Kontaktzeit bestimmt: Für HCl ist eine Säurekonzentration zwischen 15–20 % und für HNO₃ zwischen 20–35 % bei Raumtemperatur zu verwenden, um ein Lösungsoptimum zu erreichen. Die Kontaktzeit muss der Säurekonzentration angepasst werden und liegt für die Verwendung von HCl etwa zwischen 40–120 min und für HNO₃ zwischen 200–240 min. Die Untersuchungen legen nahe, dass Nickel vor der Extraktion im oxidierten Zustand vorliegen sollte, da keine Lösungseinstellung gefunden werden konnte, bei der LSCF vollständig gelöst wird, ohne dass erhebliche Nickelverluste von mindestens 45–65 % auftreten. Aus ökonomischer Sicht empfiehlt sich der Einsatz von HCl anstelle von HNO₃, da HCl geringere Lösungszeiten und niedrigere Säurekonzentrationen erfordert, um LSCF vollständig abzutrennen. Ebenso ist es wirtschaftlich vorteilhaft, die Temperatur des Prozesses niedrig zu halten, was mit einer reduzierten Lösung von Ni, GDC und YSZ einhergeht. HNO₃ könnte bevorzugt eingesetzt werden, wenn eine Minimierung der GDC-Lösung angestrebt wird.

4.2.3 Löslichkeit anderer Perowskite

Neben LSCF kommen weitere Perowskitverbindungen bei der Zellherstellung zum Einsatz, entweder als Lufterktroden- und/oder als Kontaktierungsmaterial (siehe Kapitel 2.1.4, vgl. **Tab. 1**). In einer semi-quantitativen Untersuchung von konventionell eingesetzten Perowskiten soll ermittelt werden, ob Unterschiede im Lösungsverhalten bestehen. Bei den getesteten Perowskitmaterialien handelt es sich um hausintern hergestellte LSCF-, LCC10-, LSC- und LSM-Pulver. Die zugehörigen Fertigungschargen sind in **Tab. 3** aufgeführt. In Anlehnung an die Ergebnisse des HCl-Lösungsmodells aus Kapitel 4.2.2 wurden die Pulver in 15 % HCl für eine maximale Kontaktzeit von 150 min bei Raumtemperatur ausgelaugt.

Nach Abschluss des Experiments und der makroskopischen Inspektion der Probengefäße (**Abb. 18 a**) sind keine Rückstände der Perowskitpulver LSCF und LCC10 sichtbar. Die Lösungen erscheinen klar und zeigen einen gelben bis gelblich-grünen Farbton. LSC wurde nur teilweise gelöst, wobei geringe Rückstände am Boden der Gefäße verblieben sind. Die überstehende klare Lösung hat einen violetten Farbton. Die Auslaugung von LSM scheint am wenigsten fortgeschritten zu sein, weshalb die Lösung undurchsichtig ist und einen schwarzen Farbton aufweist, der typisch für alle Perowskitpulver ist. Die Farbwahrnehmung kann durch das Vorhandensein unterschiedlicher Übergangsmetallionen und deren Konzentration in der Lösung erklärt werden. Der gelbe Farbton der LSCF-Lösung wird durch das Vorhandensein von Fe(III) erklärt, während bei LCC10 Kupfer(II) und Kupfer(II)-Chlorid-Komplexe für den gelblich-grünen Farbton verantwortlich sind.¹⁹⁸ Der violette Farbton der LSC-Lösung ist auf das Vorhandensein von Co(II) zurückzuführen. Die

undurchsichtige, schwarze LSM-Lösung deutet darauf hin, dass der Lösungsvorgang nach 150 min Kontaktzeit nicht vollständig abgeschlossen wurde. Da weder Lanthan noch Strontium eine sichtbare Farbe in Lösung aufweisen sollten, wäre hier ein schwach rötlicher Farbton zu erwarten, der durch die Lösung von Mn(II) verursacht wird. Zusätzlich zu den makroskopischen Beobachtungen sind die errechneten Lösungseffizienzen der Pulver in **Abb. 18 b** dargestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Perowskite LCC10 und LSCF ein ähnliches Lösungsverhalten aufweisen. Bereits nach 30 min Kontaktzeit ist der Hauptbestandteil dieser Perowskite gelöst, und bei zunehmender Kontaktzeit nähert sich die Löslichkeitseffizienz 100 % an. Das Lösungsverhalten von LSCF steht dabei im Einklang mit den Ergebnissen des HCl-Lösungsmodells, das eine 99-prozentige LSCF-Extraktion nach 71 min Kontaktzeit vorhersagt. Geringfügige Abweichungen vom Modell können aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößen und -morphologien der Ausgangspulver auftreten. Im Gegensatz dazu zeigen die Perowskitmaterialien LSC und LSM deutliche Unterschiede im Lösungsverhalten. In beiden Fällen wird nach 150 min Kontaktzeit keine vollständige Lösung erreicht. Die maximale Lösungseffizienz beträgt für LSC $90,8 \pm 1,6$ % und für LSM $89,3 \pm 1,8$ %. Aufgrund der feinen Dispersion des LSM-Pulvers in der Lösung besteht die Vermutung, dass ein Teil des Pulvers durch den Filterspritzenvorsatz gelangt und irrtümlicherweise als primär gelöste Fracht bei der ICP-OES-Analyse erfasst wurde. Diese Möglichkeit könnte zu einer überbewerteten Einschätzung der LSM-Löslichkeit führen. Die geringere Löslichkeit von LSC und LSM im Vergleich zu LCC10 und LSCF kann durch eine Kombination aus stabilerer Kristallstruktur, stärkeren Bindungen, chemischer Zusammensetzung, weniger reaktiven Oberflächenmorphologien und langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten erklärt werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass LSCF und LCC10 ein ähnliches Löslichkeitsverhalten aufweisen, gefolgt von LSC. Das Material LSM weist mutmaßlich eine weitaus geringere Löslichkeit als LSC auf und wurde in der qualitativen Untersuchung mit etwa 89 % als zu hoch eingeschätzt.

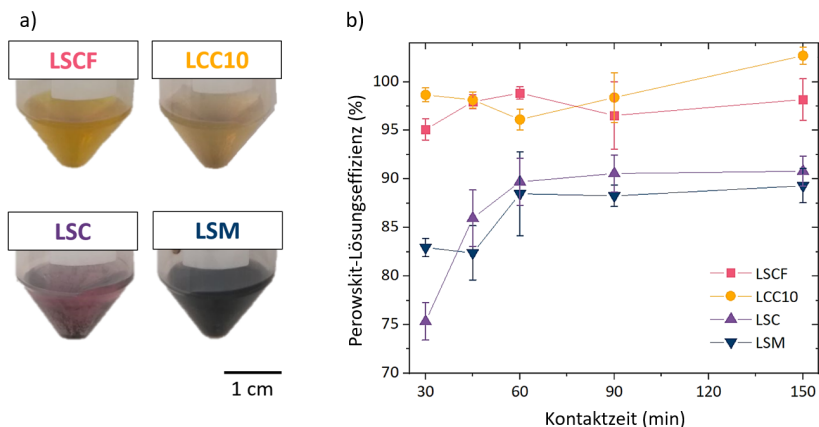


Abb. 18 Semi-quantitative Löslichkeitsuntersuchung verschiedener Perowskitpulver in 15 % HCl bei Raumtemperatur. a) Probengefäße mit gelöstem Pulverbestand nach maximal ausgewählter Kontaktzeit. b) Lösungseffizienz der Perowskitpulver in Abhängigkeit zur Kontaktzeit. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung.

4.2.4 Untersuchung an betriebenen Zellbruchstücken

Basierend auf den erzielten Ergebnissen an Pulvermaterialien (Kapitel 4.2.1-4.2.3) wurde für alle weiterführenden Lösungsuntersuchungen an Zellbruchstücken HCl als Lösungsmedium verwendet. Die Säurekonzentration wurde konstant auf 20 % bzw. etwa 6 M, und die Kontaktzeit auf 120 min festgelegt. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, um die gleichzeitige Lösung von Ni, GDC und YSZ zu minimieren. Die Wahl dieser Lösungsfaktoren übertrifft die erforderlichen Parameter, welche für die vollständige Extraktion von LSCF notwendig wären. Dies liegt zum einen daran, dass die Kontaktfläche zwischen Säure und Feststoff in Zellbruchstücken deutlich reduziert ist und die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Zum anderen wird angenommen, dass die Parameter ausreichend hoch gewählt sind, um eine vollständige Trennung von alternativen Perowskitmaterialien wie LSC zu gewährleisten. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden Zellbruchstücke aus unterschiedlich betriebenen Jülich-SOC-Stacks entnommen, bei 900 °C für 2 h in Luftatmosphäre reoxidiert und anschließend untersucht (vgl. **Tab. 3**). Zudem dient die Untersuchung dazu, etwaige Spurenelementkonzentrationen, welche durch den Stack-Betrieb auftreten können, zu identifizieren und zu quantifizieren.

Die durch ICP-OES detektierten Fremdionenkonzentrationen sind in **Abb. 19** dargestellt. In allen untersuchten Zellbruchstücken konnten geringe Mengen an Bariumoxid nachgewiesen werden. Dieses stammt vermutlich aus verunreinigten strontiumhaltigen Ausgangsmaterialien oder aus der Glaskeramik des Dichtungsmaterials. Die Stacks F1004-132 und F1004-161 waren aufgrund von Testzwecken nicht mit einer Chromverdampfungsschutzschicht auf den Interkonnektoren versehen, weshalb in den Zellen dieser Stacks Chromoxidanreicherungen festgestellt werden konnten. Zusätzlich wurden in vier Zellbruchstücken Kleinstmengen an Manganoxid detektiert, welches vermutlich auf die metallischen Interkonnektoren oder alternativ das Schutzschicht-Material zurückzuführen ist. Vereinzelt Spurenkontaminationen von Si, Zn, Cu und Mg wurden ebenfalls verzeichnet. Diese können entweder dem Dichtungsmaterial oder den BoP-Komponenten zugeordnet werden. Die Konzentration an Spurenelementen kann insgesamt als gering eingestuft werden und ist in den untersuchten Zellbruchstücken nicht zwangsläufig von der Betriebsdauer des Stacks abhängig. Die höchste Fremdionenkonzentration wurde im Stack F1002-197 mit $0,54 \pm 0,05$ % des Gesamtgewichts der Zelle festgestellt. In den meisten Fällen beträgt die Summe der Spurenelementverunreinigungen weniger als 0,2 Gew%. Da in der späteren Substratrückgewinnung nur ein Anteil des rezyklierten Pulvers zu neuem Substrat aufbereitet wird, ist der Einfluss der Fremdionenkonzentration zunächst als gering einzustufen. Es bleibt jedoch zu beachten, dass die Betriebszeiten der untersuchten Zellbruchstücke deutlich von den angestrebten Langzeitbetriebsdauern (>100.000 h) abweichen. Im Langzeitbetrieb kann durchaus ein Anstieg der Fremdionenkonzentration in den Zellen erwartet werden und sollte zukünftig verfolgt werden, um potenzielle Auswirkungen auf die Funktionalität und Qualität der recycelten Substrate zu bewerten. Nasschemische Untersuchungen von Zellmaterial in einem 100.000 h Betrieb wurden in einem Konferenzbeitrag von Menzler et al. dargelegt.¹⁹⁰

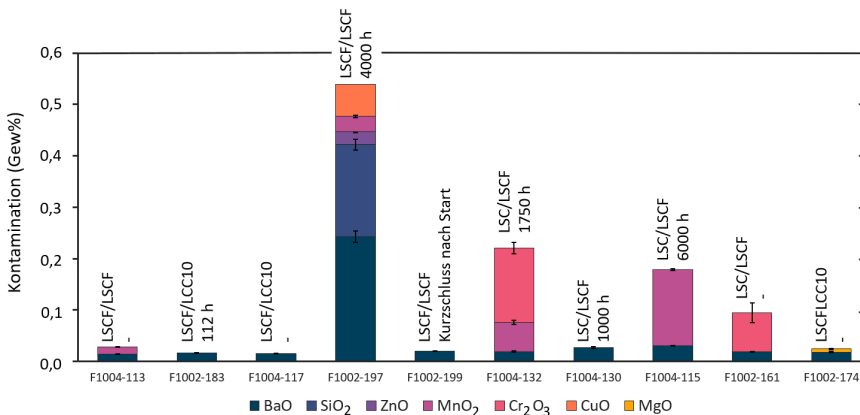


Abb. 19 ICP-OES-Analyseergebnisse zur Spurenelementkontamination in diversen reoxidierten Zellbruchstücken von am Forschungszentrum Jülich betriebenen SOC-Stacks. Vorhandene Informationen zu den Laufzeiten (Lastbetrieb) und den verwendeten Lufterlektroden-/Kontaktmaterialien der Vollzellen sind angegeben. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung.

Neben der Identifizierung von Fremdphasen sind die betriebenen Zellbruchstücke dem Perowskitextraktionsprozess unterzogen worden. Dabei wurde das Augenmerk auf die Perowskitrückstände in der verbleibenden Festfracht (**Abb. 20 a**) und die Mitlösung von Nickeloxid aus dem Zellverbund (**Abb. 20 b**) gelegt.

Die Perowskitfraktion in den Zellbruchstücken wurde vor und nach der Auslaugung quantifiziert. Nach dem Lösungsvorgang in HCl konnten, unabhängig von der Zusammenstellung aus Lufterlektroden- und Kontaktmaterial, nur geringe Perowskitspuren in der verbliebenen Festfracht nachgewiesen werden. Bei den meisten der untersuchten Zellbruchstücke beläuft sich dieser Anteil auf unterhalb von 0,10 Gew%. In zwei Ausnahmefällen (Zellbruchstücke des Stacks F1002-183 und des Stacks F1004-115) liegen die Verunreinigungen im Bereich zwischen 0,10–0,15 Gew%. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die angewendeten Lösungsbedingungen ausreichen, um die Perowskitfraktion vollständig aus dem festen Zellverbund abzutrennen. Die Kombination der Werkstoffe LSCF, LCC10 und LSC zur Bildung der Lufterlektroden- und Kontaktschicht scheint dabei keine signifikante Rolle zu spielen. Weiterhin belegen die Untersuchungen der gelösten Fracht, dass eine selektive Trennung der Perowskite möglich ist, wenn das Nickel zuvor in oxidischer Form vorliegt. Für die Zellbruchstücke des Stacks F1004-115 wurde eine maximale NiO-Mitlösung von $1,02 \pm 0,03$ Gew% verzeichnet. In den meisten Fallbeispielen liegt dieser Anteil sogar unterhalb von 0,4 Gew%. Aus den Ergebnissen lässt sich zusammenfassend ableiten, dass die gewählten Lösungsbedingungen sowohl für eine selektive Trennung diverser Perowskitkombinationen als auch für die Erhaltung der NiO-Fracht in der verbleibenden Festphase passend gewählt sind. Eine vollständige Auftragung der ICP-OES-Analyseergebnisse ist in Anhang (C) beigelegt.

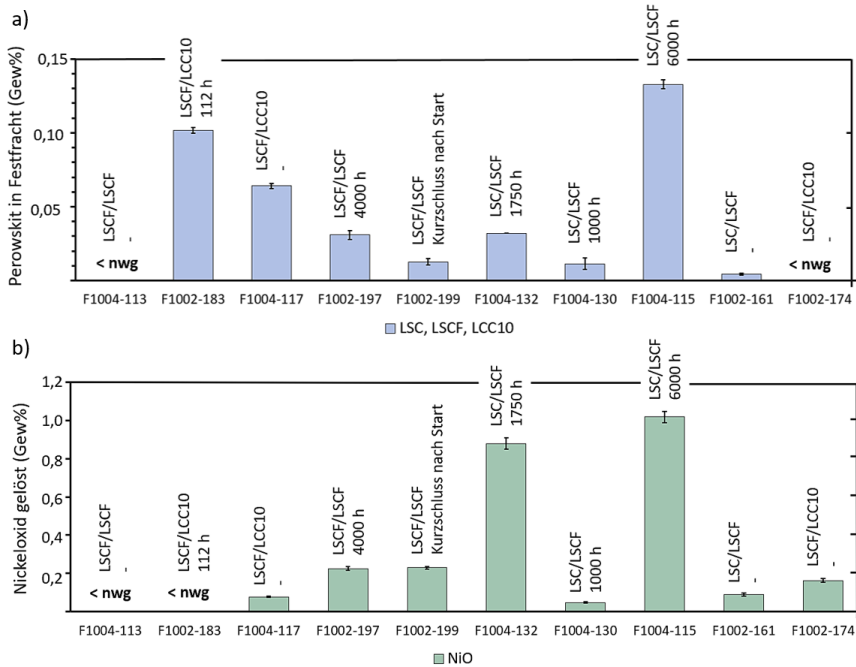


Abb. 20 ICP-OES-Analyseergebnisse des selektiven Extraktionsprozesses, untersucht an diversen reoxidierten Zellbruchstücken von am Forschungszentrum Jülich betriebenen SOC-Stacks. Vorhandene Informationen zu den Laufzeiten (Lastbetrieb) und den verwendeten Lufter Elektroden-/Kontaktmaterialien der Vollzellen sind angegeben. a) Perowskitrückstände in der Festfracht. b) NiO-Rückstände in der HCl-gelösten Fracht. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung. < nwg unterhalb der ICP-OES-Nachweisgrenze.

4.2.5 Selektive LSCF- und LCC10-Extraktion an EoU-Zellbruchstücken

Als Ausgangsmaterial für den closed-loop-Recyclingpfad (vgl. **Abb. 12**) wurden zwei Vollzellchargen (CT/FZJ_01 und CT/FZJ_02) verwendet. Aufgrund der geringen Materialverfügbarkeit und der Tatsache, dass die Spurenelementverunreinigung eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint (Kapitel 4.2.4), wurde anstelle von bereits betriebenen Zellmaterial auf oxidierte EoU-Vollzellen bzw. Produktionsausschuss ausgewichen. Dieses Probenmaterial dient in erster Linie dazu, den mechanischen Aufbereitungsweg zu demonstrieren. Die Zellen beider Chargen wurden dabei unabhängig voneinander in einem Säurebad ausgelaugt. In **Tab. 13** sind die ICP-OES Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials vor und nach der HCl-Auslaugung aufgetragen. Für die Charge_01 beläuft sich der Perowskitanteil in Summe auf etwa 14,5 Gew%, für die Charge_02 auf etwa 10,7 Gew%. Nach Abschluss des Verfahrens konnte kein Perowskitrückstand in der verbleibenden Feststofffraktion nachgewiesen werden und die chemische Zusammensetzung der Feststofffraktion beider Chargen zeigt nun eine hohe Übereinstimmung. Die Ergebnisse validieren, dass eine vollständige Perowskitseparation auch bei einem angepassten S/L von 1:35 (CT/FZJ_01) bzw. 1:30 (CT/FZJ_02) erzielt werden kann.

Tab. 13 Normierte, chemische Zusammensetzung von CeramTec/Jülich-Vollzellmaterial vor und nach dem Auslaugungsprozess in 20 % HCl für 120 min. Fehlerangabe als relative Standardabweichung.

Zellfraktion	Oxid	Ausgangsmaterial (Gew%)		Nach HCl-Laugen (Gew%)	
		CT/FZJ_01	CT/FZJ_02	CT/FZJ_01	CT/FZJ_02
Substrat, BG-Elektrode, Elektrolyt (NiO/YSZ)	ZrO ₂	33,24 ± 0,25	33,83 ± 1,30	37,51 ± 0,80	37,55 ± 0,95
	Y ₂ O ₃	3,35 ± 0,02	3,28 ± 0,08	3,65 ± 0,07	3,86 ± 0,12
	NiO	46,90 ± 0,25	51,29 ± 1,87	56,96 ± 1,02	57,26 ± 1,21
Barrierschicht (GDC20)	CeO ₂	1,49 ± 0,02	0,65 ± 0,04	1,47 ± 0,02	0,97 ± 0,08
	Gd ₂ O ₃	0,50 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,36 ± 0,02
Luftelektrode (LSCF)	La ₂ O ₃	2,03 ± 0,02	4,80 ± 0,37	< nwg	< nwg
	SrO	1,20 ± 0,01	2,06 ± 0,15	< nwg	< nwg
	CoO	0,32 ± 0,01	0,72 ± 0,05	< nwg	< nwg
	FeO	1,73 ± 0,01	3,11 ± 0,24	< nwg	< nwg
Kontaktschicht (LCC10)	La ₂ O ₃	6,35 ± 0,02	-	< nwg	-
	MnO ₂	1,33 ± 0,03	-	< nwg	-
	CoO	1,00 ± 0,01	-	< nwg	-
	CuO	0,57 ± 0,01	-	< nwg	-
Summe		100	100	100	100

< nwg unterhalb der Nachweisgrenze

4.3 Teilrezyklierte Substrate und Zellen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mechanischen Aufbereitung von recyceltem Probenmaterial, in Anlehnung an den closed-loop-Prozess (vgl. **Abb. 12**, Schritte 4–6), dargelegt und diskutiert. Dabei wird stets nicht-recyceltes Probenmaterial mit im Prozess rückgewonnenem Material verglichen. Zur Validierung des Prozesses werden die Aufbereitungsschritte an zwei separaten Fertigungschargen (CT/FZJ_01 und CT/FZJ_02, vgl. **Tab. 3** und **Tab. 13**) vollzogen. Der Aufbereitungsprozess gliedert sich in drei Hauptschritte: Die mechanische Zerkleinerung der zuvor partiell gelösten Vollzellbruchstücke zu Pulver (Kapitel 4.3.1), die Einbindung des recycelten Materials in den Foliengießprozess (Kapitel 4.3.2) und das Sintern der Grünfolien sowie die Untersuchung der resultierenden Substrate (Kapitel 4.3.3). Abschließend werden die recycelten Substrate mit neuen Funktionsschichten versehen und die Zelleistung wird exemplarisch an Vollzellen getestet (Kapitel 4.3.4).

4.3.1 Pulveraufbereitung

Die gelaugten Zellbruchstücke werden im Elektromörser (RM200, Retsch, Deutschland) für 15 min vorzerkleinert. Das Pulver soll anschließend weiter zerkleinert werden, sodass die Partikelgrößenverteilung (engl. *particle size distribution*, PSD) und die spezifische Oberfläche des Pulvers an die in einem Standardschlicker vorliegenden Pulvereigenschaften angepasst sind. Der Vorgang wurde innerhalb einer Mahlstudie im Taumelmischer untersucht (**Abb. 21**). Die Annäherung der PSD, im Vergleich zum Standardschlicker wurde erreicht, indem das recycelte Pulver in zwei Mahldurchgängen aufbereitet wurde. In beiden Durchläufen beträgt das Gewichtsverhältnis von keramischem Pulver, Ethanol und YSZ-Mahlkugeln 1:1,6:2 und die Geschwindigkeit des Taumelmischers 67 U/min. Im ersten Mahlschritt (24 h Mahldauer) beträgt der Durchmesser eines Drittels der Mahlkugeln 10 mm, während die restlichen zwei Drittel einen Durchmesser von 5 mm aufweisen. Im zweiten Mahlschritt (12 h Mahldauer) weisen alle Mahlkugeln einen Durchmesser von 3 mm auf. Die gesamte Mahldauer beläuft sich somit auf 36 h. Aus **Abb. 21** geht hervor, dass die Zerkleinerung des Pulvers anfangs schnell erfolgt (vgl. 2- und 4-stündige Mahldauer), während bei längeren Mahldauern im ersten Mahlschritt (vgl. 16- und 24-stündige Mahldauer) nur noch eine geringfügige Zerkleinerung festzustellen ist. Deshalb ist ein zweiter Mahlschritt mit kleineren Mahlkugeln notwendig, um die angestrebte PSD zu erreichen. Das Lösungsmittel der finalen Suspension wird für 24 h im Trockenschrank abgedampft. Nach jedem Mahldurchgang wurde ein Verlust von etwa 1 Gew% der Pulvermenge durch Anhaftung am Mahlgefäß und an der Abdampfschale festgestellt. Dieser Verlust könnte durch eine Hochskalierung und den Übergang zu einem einzigen Mahlschritt weiter reduziert werden. Auch der Wechsel von Ethanol zu destilliertem Wasser als Suspensionsmedium ist möglich, würde jedoch eine längere Abdampfzeit zur Folge haben.

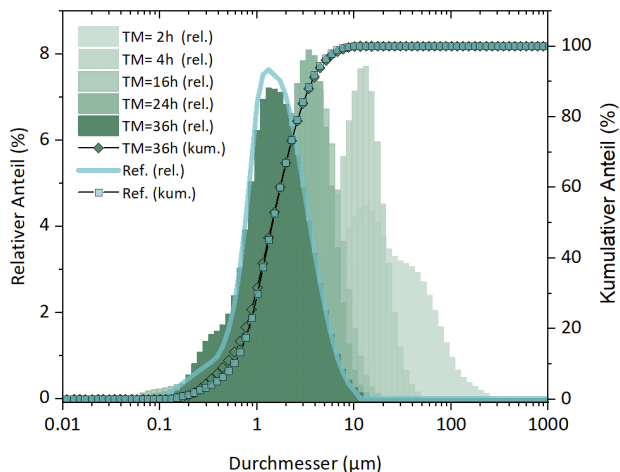


Abb. 21 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung von recyceltem Zellmaterial (CT/FZ]_01) nach dem Mahlvorgang im Taumelmischer (TM), in Referenz zur Partikelgrößenverteilung in einem Jülich Standardschlicker (Ref.); rel. relativer Anteil, kum. kumulativer Anteil.

Zur Qualitätskontrolle wurden die Ausgangspulver und recycelten Pulver nach dem Mahlvorgang sowohl optisch als auch bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche untersucht (**Abb. 22**). In den REM-Aufnahmen ist vor allem eine optische Übereinstimmung der recycelten Pulver (**Abb. 22 c, d**) mit dem 8YSZ-Ausgangspulver (**Abb. 22 b**) erkennbar. Neben den größeren 8YSZ-Partikeln, weist das recycelte Probenmaterial Anhaftungen kleinerer Partikel, vermutlich NiO-Partikel, auf. Diese führen zu einer höheren spezifischen Oberfläche von $2,77\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, verglichen mit der 8YSZ-Ausgangspulvers von $1,35\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Diese Beobachtung korreliert damit, dass das vorkalzinierte NiO-Ausgangsmaterial die höchste spezifische Oberfläche von etwa $4,08\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aufweist. Beim Vergleich des D50-Wertes der recycelten Pulver mit der NiO/YSZ-Rohpulvermischung im Schlicker zeigt sich eine gute Übereinstimmung, mit einer Abweichung von lediglich $0,02\text{ }\mu\text{m}$.

Bei einer typischen Mischung des NiO- mit dem 8YSZ-Ausgangspulver im Verhältnis 60 : 40 Gew% beträgt die spezifische Oberfläche des resultierenden Pulvers im Schlicker etwa $2,98\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Obwohl die spezifische Oberfläche der Ausgangspulver im Vergleich zu dem recycelten Pulver nicht identisch ist, liegt sie in einer vergleichbaren Größenordnung und wird als akzeptabel eingestuft. Da die PSD der Pulver, gemessen am D50-Wert, in einem sehr ähnlichen Bereich liegen, können die Unterschiede der spezifischen Oberfläche durch abweichende Partikelmorphologien erklärt werden.

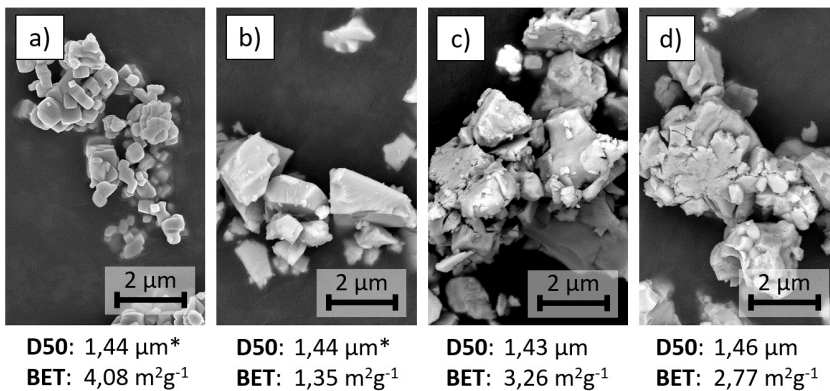


Abb. 22 Rückstreuелеlektronenbilder zur Betrachtung der Partikelmorphologie der Ausgangspulver und der recycelten Pulver, sowie D50-Wert und Angaben zur spezifischen Oberfläche nach BET-Auswertung. a) NiO-Rohpulver, b) 8YSZ-Rohpulver, c) recyceltes Pulver (CT/FZJ_01) d) recyceltes Pulver (CT/FZJ_02).

*D50-Wert festgestellt im gemischten NiO/YSZ-Schlicker.

Während des Aufbereitungsprozesses wurde die Kristallstruktur der Phasenbestandteile kontrolliert, indem das zu recycelnde Probenmaterial vor dem Start, also in seinem Ausgangszustand, nach der Säurebehandlung und nach dem Mahlvorgang im Taumelmischer miteinander verglichen wurde (**Abb. 23**). Da das Substratmaterial der CT/FZJ-Vollzellen zu einem großen Anteil aus teilstabilisiertem 3YSZ besteht und sich die Reflexe der vollstabilisierten (kubischen) und teilstabilisierten (tetragonalen) YSZ-Phase oftmals überschneiden, wurde im XRD-Diffraktogramm des Ausgangsmaterials überwiegend die tetragonale YSZ-Kristallstruktur identifiziert. Zudem konnte ein Vorhandensein der monoklinen YSZ-Kristallstruktur qualitativ nachgewiesen werden. Die XRD-Ergebnisse lassen darauf schließen, dass weder das partielle Ablösen der Perowskitbestandteile vom Zellverbund, noch der mechanische Einfluss des Mahlvorgangs eine signifikante Änderung der YSZ-Kristallstruktur zur Folge haben, so wie es in Saffirio et al.¹⁵⁵ beobachtet werden konnte. Somit kann in Bezug auf die Kristallstruktur eine gleichbleibende Qualität des recycelten Pulvers während der Aufbereitung und in seinem final gesinterten Endzustand erwartet werden.

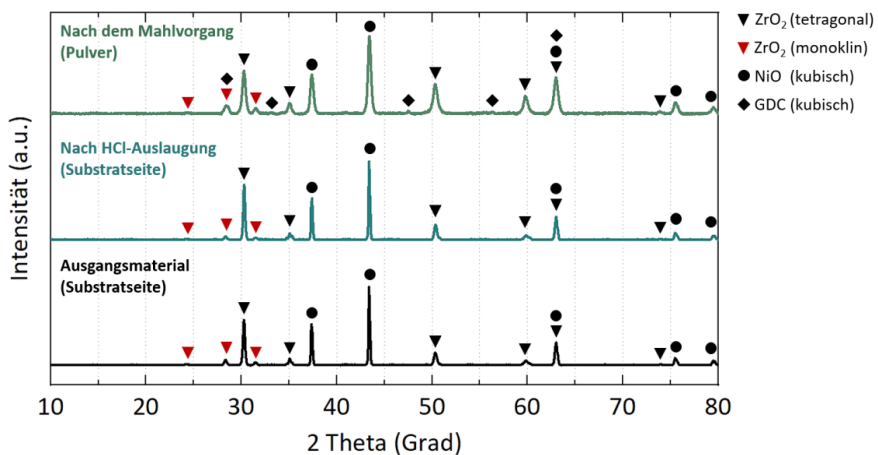


Abb. 23 XRD-Diffraktogramm von SOC-Vollzellmaterial (CT/FZJ_01) im Ausgangszustand, nach der Säurebehandlung und nach dem Mahlprozess. Die Reflexe sind auf die höchste Intensität innerhalb des Diffraktogramms jeder Probe normiert.

4.3.2 Schlickerherstellung und Foliengießen

Insgesamt wurden vier separate Substratschlicker hergestellt: zwei aus den üblicherweise verwendeten Rohpulvern (**Abb. 22 a, b**) und zwei aus den zurückgewonnenen Pulvern (**Abb. 22 c, d**). Die Mengenanteile der verwendeten organischen Bestandteile basieren auf den Forschungsergebnissen von Schafbauer⁹⁶ und wurden bis zum aktuellen Forschungspunkt intern angepasst. Die Standard-substratschlicker Ref. S1 und S2 wurden entsprechend dieser angepassten Mengenanteile (Sollanteile) hergestellt. Für die recycelten Schlicker wurde die gleiche Fertigungslinie verwendet wie für die Standardschlicker. Anstelle von separatem NiO- und 8YSZ-Rohpulver wurde recyceltes Material verwendet, welches sich bereits aus einer Mischung von NiO, YSZ, sowie GDC zusammensetzt (**Tab. 13**). Der Anteil an recyceltem Feststoff soll somit der Summe von NiO- und YSZ-Sollanteilen (=69,08 Gew%) entsprechen. Die Ergebnisse der tatsächlichen Feststoff- sowie organischen Bestandteile in den Substratschlickern sind in **Tab. 14** aufgelistet. Im Nachgang wurde das recycelte Schlickermaterial gewichtsanteilig mit den hergestellten Standardschlickern Ref. S1 bzw. Ref. S2 vermengt. Die Vermischung erfolgt nach Entfernung der Mahlkugeln auf der Rollenbank (Rollenmühle RM1s, Zoz GmbH, Deutschland) für 16 h und bei einer Geschwindigkeit von 70 U min⁻¹. Final ergeben sich zwei Fertigungsreihen der Schlicker S1 und S2, jeweils mit 0-, 25- und 50 Gew% Feststoff-Recyclinganteil.

Tab. 14 Kennwerte und Mengenanteile zu den hergestellten SOC-Substratschlickern.
Ref. Referenz/Standardschlicker; CT/FZJ_01/02-Substratschlicker basieren auf recyceltem Feststoff.

Aufgabe	Stoff, Hersteller	Sollanteil (Gew%)	Ref. S1 (Gew%)	CT/FZJ_01 (Gew%)	Ref. S2 (Gew%)	CT/FZJ_02 (Gew%)
Feststoff 1	NiO, Vogler	41,45	41,45	69,05	41,42	69,07
Feststoff 2	8YSZ, Imerys/UCM	27,63	27,64		27,63	
Binderpolymer	PVB B98, Sigma Aldrich	4,15	4,14	4,16	4,14	4,12
Dispergator	BYK-220 S, Altana	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Plastifizierer 1	PEG400, Sigma Aldrich	3,11	3,11	3,12	3,11	3,12
Plastifizierer 2	Solusolv S-2075, Solutia Inc.	3,11	3,11	3,12	3,11	3,11
Lösungsmittel 1	Ethanol (99,6%), VWR	6,87	6,87	6,87	6,90	6,87
Lösungsmittel 2	Methylethylketon (99,6), VWR	13,34	13,33	13,34	13,33	13,36

Vor dem Foliengießen wurde die Viskosität jedes Schlickersystems in Abhängigkeit von der Scherrate qualitativ untersucht (**Abb. 24 a**). Im für das Foliengießen interessanten Scherbereich von $1\text{--}10\text{ s}^{-1}$ lassen sich keine signifikanten Unterschiede des Fließverhaltens feststellen, unabhängig vom beigemischten Recyclinganteil. Folglich kann angenommen werden, dass das Ersetzen primärer Feststoffe durch recycelte Feststoffe die Schlickerviskosität nicht beeinflusst, solange die Summe der Feststoffanteile gleichbleibt und die Eigenschaften der Partikelgröße und der Partikelmorphologie in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Die Substratschlicker konnten erfolgreich auf der Foliengießbank zu intakten Grünfolien gefertigt werden. Die Folien weisen nach der Abdampfung der flüchtigen Lösungsmittelbestandteile keine Defekte auf und konnten zu verschiedenen Bauteilformen weiterverarbeitet werden. In **Abb. 24 b** sind exemplarische Grünfolienschnitte der späteren Vollzellherstellung abgebildet. Die Dichte aller Grünfolien ohne Lösungsmittelanteile wurde im Bereich von $2,96\text{--}2,98\text{ g cm}^{-3}$, bei einem maximalen relativen Fehler von 5,5 % bestimmt. Diese Nettodichte hängt dabei nicht vom Feststoff-Recyclinganteil in den Grünfolien ab, was auf eine ähnliche Packungsdichte der keramischen Partikel in allen Folien hindeutet. Allerdings nehmen die Grünfolien mit steigendem Recyclinganteil einen dunkleren Farbton an. Der Farbunterschied kann durch mehrere Faktoren erklärt werden – den GDC-Bestand im recycelten Pulver, die unterschiedlichen Partikelmorphologien von primärem Rohstoff und recyceltem Pulver sowie eine mögliche Nicht-Stöchiometrie, bzw. das Vorhandensein geringer Anteile von Ni(III) .¹⁹⁹ Sekundärphasen konnten im rezyklierten Pulver nicht festgestellt werden und können als Grund für eine Farbänderung ausgeschlossen werden (vgl. **Abb. 23**).

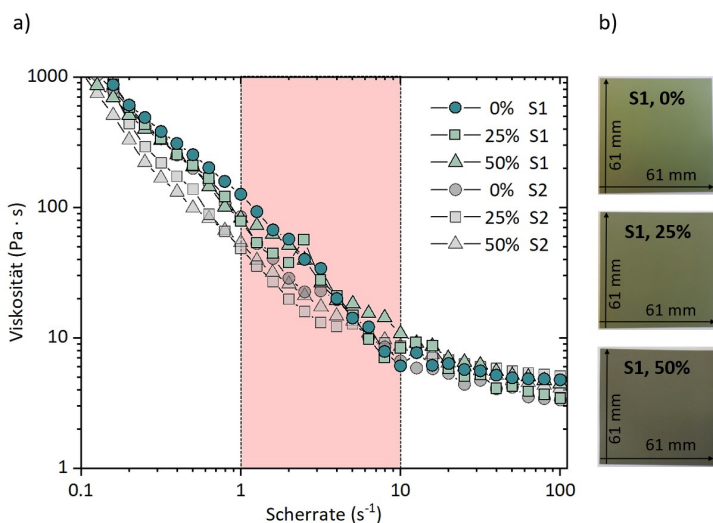


Abb. 24 Viskosität der untersuchten Substratschlicker und korrespondierende Grünfolie nach dem Foliengießen. a) Viskositätsverlauf von zwei untersuchten Substratschlickerreihen mit Feststoff-Recyclinganteilen von 0-, 25- und 50 Gew%. Der für das Foliengießen relevante Scherbereich ($1\text{--}10\text{ s}^{-1}$) ist in Rot hervorgehoben. b) $61\times 61\text{ mm}^2$ Grünfolienschnitte der Serie S1 nach dem Foliengießen und Abdampfen der flüchtigen Lösungsmittelbestandteile.

4.3.3 Charakterisierung des Substrats

Die Charakterisierung von reinen Substratproben gliedert sich in die Untersuchung der Mikrostruktur und in die mechanischen Festigkeitsuntersuchungen. Nach dem Zuschneiden werden die Grünfolien bei 1400 °C in Luftatmosphäre und 101325 Pa gesintert. Die gewählte Temperatur von 1400 °C entspricht dabei der Sinter-temperatur des Elektrolyten. Somit wird die höchste erreichende Temperatur während der Vollzellherstellung simuliert. Ein Teil des Probenmaterials wurde nach dem Sintervorgang bei einer Temperatur von 900 °C und einem Druck von 101325 Pa in 2,9 % H₂/Ar-Atmosphäre reduziert. Um die Phasenverteilung von Ni(O) und YSZ in den Substraten zu quantifizieren wurde ausschließlich oxidiertes Probenmaterial untersucht (**Abb. 25**), da sich NiO und YSZ aufgrund ihrer Massenktraste in den RE-Abbildungen deutlicher voneinander unterscheiden lassen als metallisches Ni und YSZ. In den RE-Abbildungen der Substrate zeigt sich ein Porositätsgradient: Generell nimmt die Porosität von der Folien- bzw. der Substratunterseite in Richtung der Luft-/Substratoberseite zu. Als mögliche Ursachen kommen sowohl der Sedimentationsprozess der Feststoffe als auch die Abdampfung der Lösungsmittelbestandteile in Richtung der Schlickeroberfläche während des Gieß-/Trocknungsprozesses infrage. Daher ist eine Quantifizierung der NiO/YSZ-Phasenverteilung sowie der Porosität nur möglich, wenn stets gleiche Probenbereiche der Substrate untersucht werden.

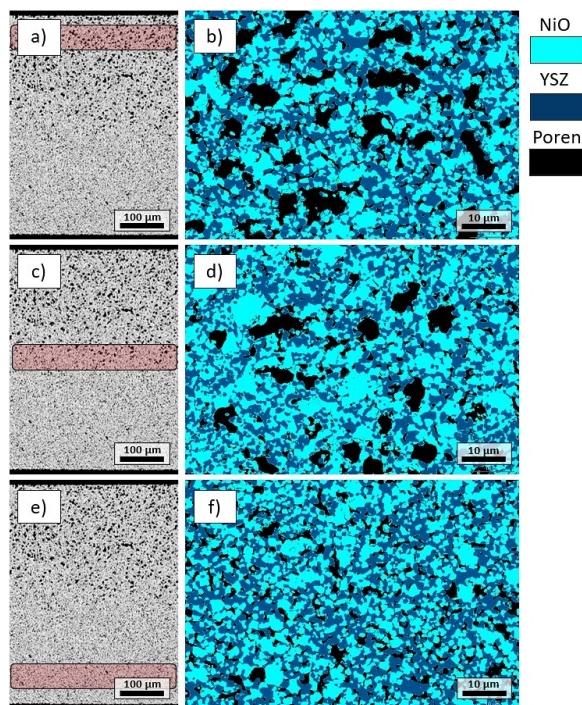


Abb. 25 Rückstreuelektronenbilder eines oxidierten SOC-Substrates mit 50 Gew% Recyclinganteil. a, c, e) Probenüberblick, untersuchte Bereiche in Rot hervorgehoben. b, d, f) Zugehörige Mikrostruktur und Phasenauswertung mittels Graustufenauswertung in Dragonfly.

In **Abb. 25** sind die untersuchten Probenbereiche, sowie die korrespondierenden Mikrostrukturen exemplarisch an einem 50 Gew% recyceltem Substrat im oxidierten Probenzustand dargestellt. Aus jeder Substratserie (0-, 25-, 50 Gew% Recyclinganteil) wurden drei Proben untersucht. Jeder Probenbereich wurde dabei sieben Mal abgebildet und ausgewertet. Pro Serie ergeben sich somit 21 REM-Abbildungen für jeden Probenbereich, auf welchen die quantitative Graustufenauswertung mittels Fiji (ImageJ) und Dragonfly basiert. Die Ergebnisse des oxidierten Probenmaterials sind in **Tab. 15** aufgetragen. Es zeigt sich, dass ein zunehmender Recyclinganteil mit einer Zunahme der Porosität einhergeht, unabhängig vom untersuchten Probenbereich. Zusätzlich sind gravierende Unterschiede zwischen den Substratserien CT/FZJ_01 und CT/FZJ_02 feststellbar. Diese Unterschiede sind bereits im Standardsubstrat (0 % Recyclinganteil) erkennbar, was darauf hindeutet, dass eine exakte Reproduzierbarkeit von der Schlickerherstellung bis zur finalen Sinterphase in dieser Fallstudie nicht erreicht werden konnte. Der Phasenbestand NiO und YSZ ist homogen über alle untersuchten Probenbereiche verteilt. Das Flächenverhältnis von NiO zu YSZ beträgt zwischen 56–59 NiO : 41–44 YSZ. Dabei lässt sich kein eindeutiger Zusammenhang zu dem Recyclinganteil im Substrat feststellen.

Tab. 15 Ergebnistabelle der Porositäten und NiO:YSZ-Verhältnisse in oxidierten SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil. Fehlerangabe als Standardabweichung.

Substrat	Recyclinganteil (%)	Probenbereich	Porosität 1 (%)	Porosität 2 (%)	NiO : YSZ
Ref_01 / CC/FZJ_01	0	Unten	6,32±0,79	6,74±0,70	58 : 42
		Mitte	9,20±1,07	9,45±1,12	59 : 41
		Oben	12,79±0,43	13,08±0,42	59 : 41
	25	Unten	14,18±0,49	14,59±0,49	58 : 42
		Mitte	9,06±0,70	9,95±0,72	58 : 42
		Oben	14,97±0,24	15,32±0,29	58 : 42
	50	Unten	13,54±0,27	14,10±0,33	57 : 43
		Mitte	11,90±1,58	12,54±1,51	57 : 43
		Oben	15,90±0,15	16,11±0,50	56 : 44
Ref_02 / CC/FZJ_02	0	Unten	8,55±1,32	8,87±1,19	58 : 42
		Mitte	6,66±0,42	8,08±0,22	59 : 41
		Oben	17,02±1,04	17,30±1,03	59 : 41
	25	Unten	10,16±0,76	10,45±0,76	57 : 43
		Mitte	10,69±3,50	11,46±3,32	59 : 41
		Oben	18,13±0,69	18,52±0,57	58 : 42
	50	Unten	14,62±0,59	15,19±0,76	57 : 43
		Mitte	16,23±2,13	17,35±2,40	59 : 41
		Oben	21,77±1,50	22,20±1,37	58 : 42

Porosität 1: Bildauswertung mit Fiji (ImageJ); **Porosität 2:** Bildauswertung mit Dragonfly;
NiO : YSZ: Bildauswertung mit Dragonfly.

Die Porositätszunahme lässt sich analog im reduzierten Endzustand des Substrats betrachten. In **Abb. 26** ist die Porosität in Abhängigkeit vom Recyclinganteil aufgetragen. Dabei werden die mittleren Substratbereiche (vgl. **Abb. 25**) miteinander verglichen. Zusätzlich wurden die Ergebnisse um einen Messpunkt aus der unveröffentlichten Masterarbeit von M. Hilger (2022) erweitert. Im Rahmen der Masterarbeit wurden Substrate aus 100 Gew% EoU-Halbzellmaterial hergestellt. Da sowohl der Aufbereitungsweg als auch das aufbereitete Zellmaterial zur eigenen Studie vergleichbar sind, können die Daten als sinnvolle Ergänzung zur eigenen Untersuchung herangezogen werden. Für die untersuchten Substratchargen S1 sowie S2 konnte ein linearer Zusammenhang, sowohl für die Schrumpfungsabnahme als auch die Porositätszunahme, in Abhängigkeit vom Recyclinganteil R , hergestellt werden. Der lineare Zusammenhang ist folgend in den Funktionen (4.1) beschrieben:

$$\begin{aligned}
 \text{Schrumpfung (S1)} &= -0,041 \pm 0,002 \cdot R + 17,58 \pm 0,07 \\
 \text{Schrumpfung (S2)} &= -0,041 \pm 0,001 \cdot R + 17,49 \pm 0,03 \\
 \text{Porosität (S1)} &= 0,113 \pm 0,009 \cdot R + 26,16 \pm 0,65 \\
 \text{Porosität (S2)} &= 0,093 \pm 0,035 \cdot R + 29,66 \pm 1,76
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Mittels dieser Regressionsgeraden können Vorhersagen getroffen werden, wie sich die Beimengung von Rezyklat auf die laterale Sinterschrumpfung der Grünfolien bzw. die zu erwartende Porosität der endgesinterten, reduzierten Substrate verhält. Die Regressionsgeraden der Serie S1 weisen sowohl für das Schrumpfungsverhalten als auch die Porositätsänderung eine gute Übereinstimmung von $R^2=0,996$, bzw. $R^2=0,987$ mit den experimentellen Daten auf (**Abb. 26 a**). Für die Serie S2 findet sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung der experimentellen Schrumpfungsdaten mit der linearen Anpassung von $R^2=0,997$, jedoch eine deutlich schlechtere Übereinstimmung bei Betrachtung der Porosität mit $R^2=0,778$ (**Abb. 26 b**). Eine mögliche Ursache liegt in der Verwendung des „konstanten“ Datenpunkts aus der Masterarbeit von M. Hilger, welcher eine bessere Übereinstimmung mit der Serie S1 als der Serie S2 zeigt. Unter Berücksichtigung der Fehlerwerte beträgt die Schrumpfungsabnahme in der Substratserie S1 zwischen 0,037–0,044 % pro Prozent Recyclinganteil in der Folie. Die Porositätszunahme beträgt hier zwischen 0,090–0,134 %. Für die Serie S2 kann eine Schrumpfungsabnahme zwischen 0,039–0,042 % und eine Porositätszunahme von 0,022–0,163 % pro Prozent Recyclinganteil angenommen werden. Die Vorhersagen der Sinterschrumpfung zeigen eine Übereinstimmung beider Substratserien, wobei deren Minima und Maxima in einem engen Bereich liegen. Für die Vorhersage der Porosität überlappen sich die Minima und Maxima beider Substratserien zwar, allerdings sind die Wertebereiche deutlich weiter gefasst, insbesondere für die Substratserie S2.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Sinterschrumpfung beider Substratserien mit hoher Präzision und Vergleichbarkeit vorhergesagt werden kann, während die Vorhersagen der Porosität aufgrund der breiteren Wertebereiche weniger präzise ausfallen. Die verminderte Schrumpfung und die daraus resultierende erhöhte Porosität von recycelten Substraten werden auf abweichende Partikelmorphologien der Pulver sowie auf die thermische Vorgeschichte des bereits zuvor gesinterten Materials zurückgeführt.

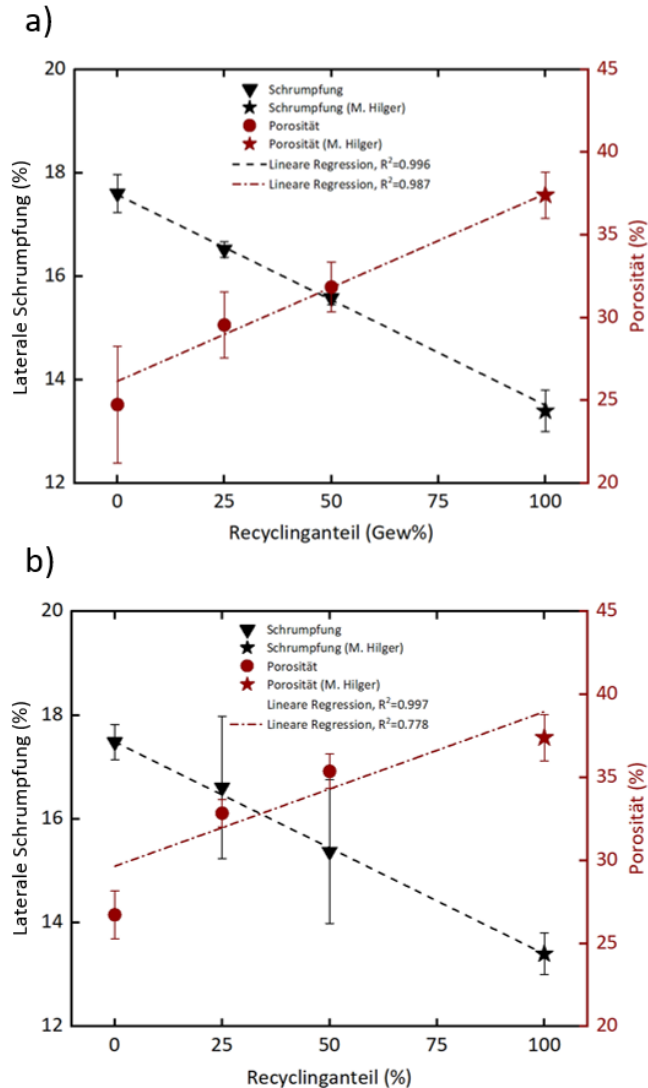


Abb. 26 Laterale Schrumpfung und Porosität von reduzierten SOC-Substraten mit 0-, 25-, 50- und 100 Gew% Recyclinganteil aus zwei unabhängigen Schlickerserien. a) Schlickerserie S1. b) Schlickerserie S2. Fehlerangaben als Standardabweichung.

Die Erhöhung der Porosität in keramischen Netzwerken korreliert mit einer erhöhten Anfälligkeit für Rissbildung und Rissausbreitung, da die Poren als lokale Spannungskonzentratoren wirken.^{200,201} Dies führt zu einer Reduzierung der mechanischen Festigkeit und des E-Moduls. Solche mechanischen Einbußen sind besonders kritisch in Anwendungen, bei denen die strukturelle Integrität von zentraler Bedeutung ist, also auch bei der Zellherstellung sowie dem späteren Einbau der Zellen in den Stack und der Stack-Fügung. Daher wurde die mechanische Festigkeit, anhand der Bruchspannung des Materials, in oxidierten (Zellherstellung und Zelleinbau) und reduzierten Proben (Stack-Betrieb) untersucht. Eine vollständige Auflistung aller bestimmten mechanischen Kennwerte, hervorgegangen aus den Doppelringbiegeversuchen ist in **Tab. 16** zusammengefasst.

Tab. 16 Ergebnisse der mechanischen Festigkeitsuntersuchungen von SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil. Die Berechnung der Kennwerte basiert den Ergebnissen der Doppelringbiegeversuche bei Raumtemperatur (RT) und bei 800 °C. Fehlerangabe als Standardabweichung. Fehlerangabe der Weibull-Module in einem 95 % Vertrauensintervall.

Kennwert → Zustand ↓	Rezyklat (%)	Bruchspannung (MPa)	E-Modul (GPa)	Bruchdehnung (%)	Weibull- Modul
Oxidiert (RT)	0	154±31	80±19	0,19±0,02	4,8 ^{6,1} _{3,3}
	25	154±22	89±22	0,17±0,03	7,7 ^{9,7} _{5,3}
	50	146±26	88±19	0,16±0,02	6,2 ^{7,8} _{4,3}
Oxidiert (800°C)	0	182±24	85±23	0,22±0,05	-
	25	185±31	95±14	0,20±0,04	-
	50	119±42	75±18	0,16±0,03	-
Reduziert (RT)	0	113±21	45±9	0,26±0,04	5,5 ^{7,0} _{3,8}
	25	100±18	37±8	0,28±0,04	6,2 ^{7,8} _{4,3}
	50	88±18	29±6	0,30±0,03	5,0 ^{6,3} _{3,5}
Reduziert (800°C)	0	103±6	17±3	0,64±0,11	-
	25	97±9	19±4	0,52±0,07	-
	50	79±25	12±5	0,67±0,07	-

In **Abb. 27** sind die Daten der Bruchspannung, in Abhängigkeit vom Recyclinganteil in einem Box-Plot-Diagramm abgebildet. Zusätzlich ist der Mittelwert der Bruchspannung für die Hochtemperaturmessungen bei 800 °C jeder entsprechenden Probenserie aufgetragen. Im Allgemeinen zeigen Proben im oxidierten Zustand geringere Bruchspannungswerte als im Vergleich zu den reduzierten Proben. Die Streuung der Bruchspannungswerte innerhalb gleicher Probenzustände (oxidiert/reduziert) ist dabei zu hoch, um statistisch signifikante Aussagen zu einer Korrelation mit dem Recyclinganteil herzustellen. Eine reine Betrachtung des Interquartilsabstands (IQR), welcher 50 % der Daten jeder Probenserie umfasst, deutet lediglich auf eine Tendenz zu abnehmenden Bruchspannungswerten mit zunehmendem Recyclinganteil für die reduzierten Proben hin. Der arithmetische Mittelwert der Hochtemperaturmessungen liegt jeweils innerhalb des Datensatzes der Bruchspannungen bei Raumtemperatur. Daher lässt sich vermuten, dass die Bruchspannung bei einer Erhöhung der Temperatur keine signifikanten Veränderungen zeigt.

Die ermittelten Bruchspannungswerte liegen insgesamt in einem akzeptablen Bereich, leicht unterhalb von Vergleichswerten anderer Forschungsstudien.^{113,202} Daher wird angenommen, dass die mechanischen Festigkeiten der recycelten Substrate den Anforderungen für die Herstellung von Zellen und die Implementierung in Stacks genügen.

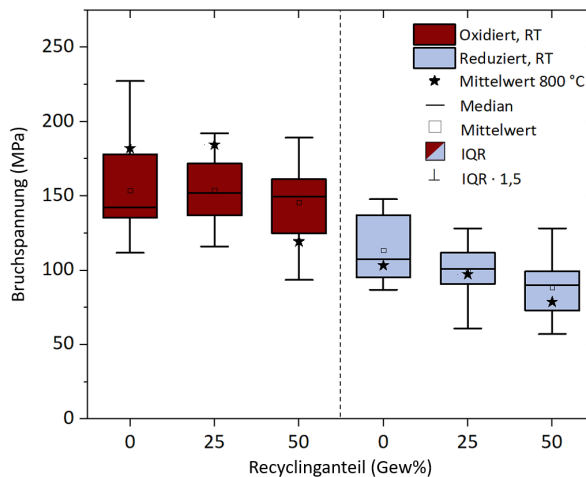


Abb. 27 Box-Plots zu den mechanischen Festigkeitsuntersuchungen von SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil. Die Proben wurden im oxidierten (rot) und reduzierten (blau) Probenzustand bei Raumtemperatur (RT) getestet. Die Bruchspannungen der Substrate bei 800 °C sind im Mittelwert angegeben (★).

Aus den ermittelten Bruchspannungsdaten konnten als zusätzliche Festigkeitskennwerte der E-Modul, die Bruchdehnung und das Weibull-Modul berechnet werden. Bei der Analyse des E-Moduls treten zwei wesentliche Phänomene auf: Erstens zeigt sich, dass der E-Modul bei oxidierten Proben im Allgemeinen höher liegt als bei reduzierten Proben. Zweitens hat ein steigender Recyclinganteil keinen merklichen Einfluss auf den E-Modul oxidierten Proben, während bei reduziertem Material eine Tendenz zu einem abnehmenden E-Modul beobachtet wird. Dieser Zusammenhang steht in Verbindung mit der Porosität: Während sich die Porosität oxidierten Proben nur geringfügig unterscheidet, werden die Unterschiede durch die Reduktion der metallischen Nickelphase im Substrat deutlicher sichtbar und wirken sich somit direkt auf den E-Modul aus. Diese Veränderung wird durch die Darstellung des E-Moduls in Abhängigkeit von der Porosität verdeutlicht (**Abb. 28**). Die Autoren Zimmermann und Rödel zeigten in einer Festigkeitsstudie an Aluminiumoxid-Keramiken einen ähnlichen Zusammenhang zwischen der theoretischen Dichte und dem E-Modul auf.²⁰¹

Im Gegensatz dazu weist das reduzierte Probenmaterial höhere Bruchdehnungswerte auf, was mit der Anwesenheit der duktileren, metallischen Nickelphase in Verbindung steht. Zusammengefasst können oxidierte Proben tendenziell höhere Spannungen vor dem Bruch aushalten, zeigen weniger elastisches Verhalten und die mechanischen Eigenschaften werden nicht vom Recyclinganteil beeinflusst. Im reduzierten Probenzustand zeigt sich eine Tendenz zu verringerter mechanischer Stabilität (Bruchspannung, E-Modul) mit zunehmendem Recyclinganteil im Substrat, begründet durch die deutlicheren Porositätsunterschiede. Diese Beobachtungen sollten allerdings, aufgrund der Datenstreuung, nur als Hinweis interpretiert werden. Auch drückt sich die Streuung in den niedrigen Werten der berechneten Weibull-Module aus, welche deutlich unter einem Wert von 10 liegen (**Tab. 16**). Die zugehörige Weibull-Verteilungsfunktion ist für jeden untersuchten Probenzustand und Recyclinganteil im Anhang (D) aufgetragen.

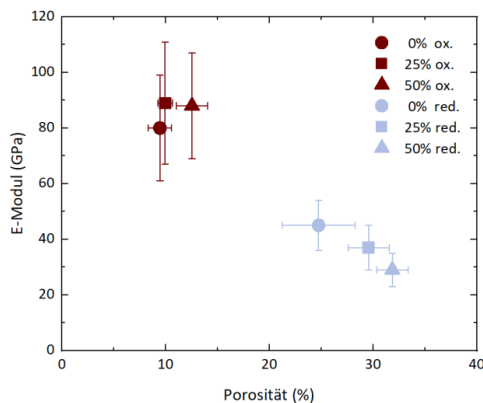


Abb. 28 Zusammenhang von mechanischer Festigkeit und Porosität in oxidierten (ox.) und reduzierten (red.) SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 % Recyclinganteil (Schlickerserie S1). Die gemittelten E-module wurden aus den Bruchspannungswerten bei Raumtemperatur errechnet. Die gemittelten Porositäten wurden anhand von REM-Bildauswertungen aus mittleren Probenbereichen bestimmt. Fehlerangabe als Standardabweichung.

Abgesehen von den Gefügeeigenschaften und der mechanischen Festigkeit sollten sich recycelte Substrate im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung durch zwei wesentliche Merkmale unterscheiden: Eine geringfügige Abweichung des NiO : YSZ-Verhältnisses und die Anwesenheit von GDC. Der Unterschied im NiO : YSZ-Verhältnis fällt allerdings so gering aus, dass er in der eigenen Untersuchung nicht quantitativ erfasst werden konnte (vgl. **Tab. 15**). Bei der Charakterisierung mittels REM-Abbildungen konnten keine Sekundärphasen, wie einzelne GDC-Partikel in den recycelten Substraten ausgemacht werden. Zur Untersuchung des Verhaltens der GDC-Fracht während des Sinterprozesses wurden daher gezielte EDX-Punktanalysen der dominierenden Hauptphasen durchgeführt. **Abb. 29 a** zeigt EDX-Punktanalysen der YSZ-Phase (P1–P4), mit einem exemplarisch ausgewählten EDX-Spektrum in **Abb. 29 b**. In sämtlichen Punktanalysen der untersuchten YSZ-Fracht konnten Spuren von Ce und Gd qualitativ nachgewiesen werden. Analog dazu wurden Punktanalysen der NiO-Phase (P 5–8) aufgenommen. Die EDX-Analysen der NiO-Phase belegen hier die Abwesenheit von Ce und Gd (**Abb. 29 c, d**). Daraus wird geschlossen, dass während des Sintervorgangs bei 1400 °C eine Phasenvermischung von YSZ und GDC stattfindet. Der geringe Anteil der GDC-Fracht ist über den gesamten Probenbereich verteilt, belegt durch die Präsenz von Gd und Ce in diversen EDX-Punktanalysen der YSZ-Hauptphase.

Da während des Sintervorgangs in der Substrat- und Vollzellerstellung keine Rissbildung oder Brüche des Materials beobachtet wurden, werden die geringen Anteile von GDC als unkritisch für den Herstellungsprozess bewertet. Es bleibt jedoch anzumerken, dass mehrere Recycling-Zyklen zu einer bemerkbaren Änderung des NiO-Verhältnisses sowie zu einer Anreicherung der GDC-Fracht im Substrat führen können. Entscheidend hierfür ist der Anteil der Rezyklat-Beimengung in der Substratherstellung. Dem Effekt der Nickelverarmung kann entgegengewirkt werden, indem das NiO zu YSZ-Verhältnis direkt bei der Rohstoffeinwaage angepasst wird.

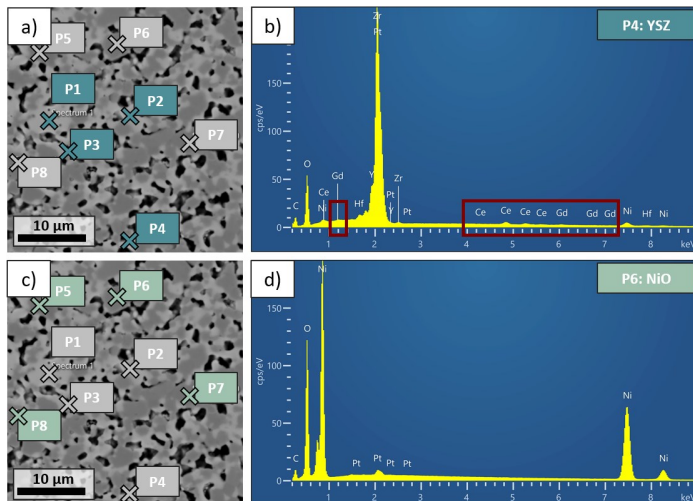


Abb. 29 EDX-Punktanalysen eines SOC-Substrates mit 50 Gew% Recyclinganteil. a, c) Position der Punktanalysen. b, d) Zugehörige EDX-Spektren einer ausgewählten Punktanalyse (P4, bzw. P6).

4.3.4 Untersuchung der Vollzellen

Die Vollzellherstellung folgt der aktuell praktizierten Standardzellfertigung am Forschungszentrum Jülich. Die Substrate werden zunächst bei einer Temperatur von 1230 °C vorgesintert und anschließend sukzessive mit Standardpasten bedruckt: zunächst der Brenngaselektrode, dann dem Elektrolyten, der Diffusionsbarriere und schließlich der Lufterlektrode. Die verwendeten Standardpasten sind in **Tab. 3** aufgeführt. Zwischen jedem Siebdruckschritt werden die Funktionsschichten in Luftatmosphäre gesintert. Die Sintertemperatur der Brenngaselektrode liegt bei 1000 °C, die des Elektrolyten bei 1400 °C, der Barrierschicht bei 1250 °C und der Lufterlektrode bei 1080 °C. Nach dem Sintern der Elektrolytschicht werden die Halbzellen einem Standard-Luftlecktest unterzogen. Die final hergestellten Vollzellen sind in **Abb. 30** veranschaulicht und die Mittelwerte der zugehörigen Lecktestergebnisse beigefügt. Sämtliche Proben weisen im Halbzellen-Zustand eine ausreichend geringe Luftdurchflussrate von unterhalb $8 \cdot 10^{-6} \text{ hPa dm}^3/\text{s cm}^2$ auf. Somit kann geschlossen werden, dass die verminderte Sinterschrumpfung des recycelten Substrates auch bei einem Anteil von 50 Gew% ausreicht, um die Elektrolytschicht während des Sintervorgangs bei 1400 °C zu verdichten.

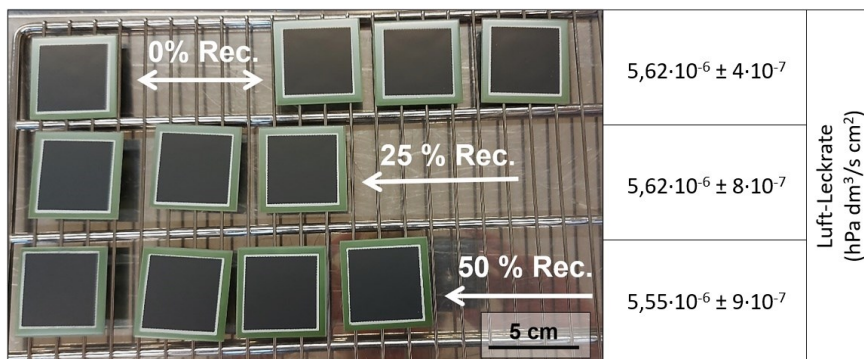


Abb. 30 Aufnahmen hergestellter 50x50 mm² SOC-Vollzellen mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil (Rec.) im Substrat und zugehörige Mittelwerte der Luft-Leckrate nach dem Sintern des Elektrolyten. Fehlerangabe als Standardabweichung.

Im Anschluss an die Herstellung wurden insgesamt 10 Vollzellen, deren Substrate überwiegend auf der Schlickerserie S2 basieren, im SOFC-Betrieb getestet. Die Ergebnisse der Einzelzellprüfung sind in **Abb. 31 a** (FZJ, IET-1), sowie in **Abb. 31 b** (KIT) dargestellt. Für die Ergebnisse der am IET-1 durchgeführten Einzelzellprüfungen zeigt sich ein kontroverses Bild: Zellen mit einem Recyclinganteil im Substrat von 0 % und 25 % weisen über den gesamten Temperaturverlauf eine ähnliche Stromdichte auf. Bei 750 °C liegt diese in einem akzeptablen Bereich von 1,2–1,5 A cm⁻². Im Gegensatz dazu weisen beide 50 % Zellen eine deutlich geringere Stromdichte, von etwa 0,5–0,7 A cm⁻², ebenfalls bei einer Temperatur von 750 °C.

Die am KIT durchgeführten Einzelzelltests zeigen wiederum, dass Vollzellen mit 50 % Recyclinganteil im Substrat vergleichbare, sogar leicht höhere Stromdichten verglichen zum Standardmaterial aufweisen. Die Stromdichten bei 750 °C liegen hier in einem Bereich von etwa 0,8–1,2 A cm⁻² und sind eher als gering einzustufen.

Die abweichenden Ergebnisse der Vollzellen mit einem Recyclinganteil von 50 % im Substrat, die in den separat durchgeführten Einzelzellprüfungen beobachtet wurden, lassen sich möglicherweise durch mehrere Faktoren erklären. Dazu zählt die Qualität der Einzelzellen, einschließlich potenzieller Verformungen, sowie Oberflächeninhomogenitäten oder unzureichendem Kontakt der Funktionsschichten. Zudem könnten technische Schwierigkeiten am Teststand selbst, wie mangelhafte Abdichtung oder unvollständige Kontaktierung der Zelle, eine Rolle spielen. Die Hypothese, dass die Verwendung von recyceltem Substrat keinen maßgeblichen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit oder die Zelleistung nehmen sollte, wird durch die vorliegenden Ergebnisse weder eindeutig validiert, noch widerlegt.

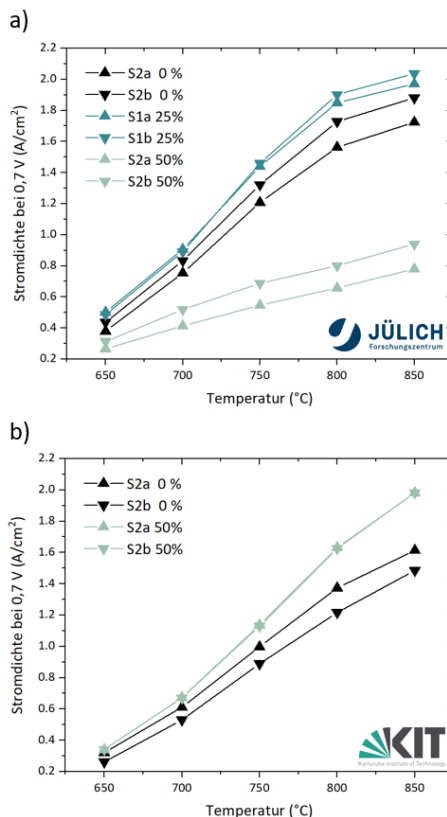


Abb. 31 Stromdichte von Standardvollzellen und Substrat-recyclten Vollzellen im SOFC-Betrieb bei 0,7 V und in Abhängigkeit zur Temperatur. S1 und S2 beziehen sich auf die Schlickeriserialen, aus denen das Substrat der Zellen im Herstellungsprozess gefertigt wurde. a) Einzelzellprüfung von 50x50 mm² Vollzellen am Forschungszentrum Jülich (IET-1). b) Einzelzellprüfung von 50x25 mm² Vollzellen am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

4.4 Rückgewinnung der ausgelaugten Bestandteile

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Rückgewinnung von gelösten Perowskitbestandteilen vorgestellt, welche sich auf den open-loop-Recyclingprozess (**Abb. 12**, Schritt 7) beziehen. Für die Rückgewinnung von Metallionen aus saurer Lösung existieren mehrere etablierte Verfahren. Industriell besonders relevant sind die Lösungsmittelextraktion,²⁰³ die Verwendung von Ionentauscherharzen,²⁰⁴ Elektrolysetechniken²⁰⁵ und verschiedene Fällungsmethoden.^{204,206} In der eigenen Studie wurde sich zunächst auf eine Untersuchung zur primären Rückgewinnung von Lanthan, über eine Oxalsäurefällung, beschränkt.

4.4.1 pH-abhängige Oxalsäurefällung

Der open-loop-Prozess wurde am Beispiel der gelösten Perowskitfracht (100 mL) des Probenmaterials CT/FZJ_01 durchgeführt, welche stellvertretend etwa 14,5 % der gesamten EoU-Zellmasse entspricht. Um die Rückgewinnung von Lanthan aus der sauren Lösung zu betrachten, das sowohl in Bezug auf Masse (ca. 60 Gew% der Perowskitfraktion) als auch Kosten den größten Anteil darstellt, erweist sich die Oxalatfällung als vorteilhafte Methode. Seltene Erden-Oxalate sind in sauren Lösungen hochgradig unlöslich, was die Abtrennung reiner Produkte bei niedrigem pH-Wert ermöglicht.^{193–195} Die Extraktion anderer einphasiger Oxalate aus Lösungen mit verschiedenen Metallspezies ist jedoch herausfordernd: Die Fällung von Oxalaten, einzeln oder in Kombination, hängt von Faktoren wie dem pH-Wert sowie der Anwesenheit, Menge und dem Valenzzustand der Metallionen in der Lösung ab.^{207–209} Insbesondere Übergangsmetalle wie Fe, Co oder Ni neigen dazu, löslichere Komplexe zu bilden, abhängig von ihrem Valenzzustand. Durch den Reoxidationsschritt im Recyclingprozess (**Abb. 12**, Schritt 2) wird davon ausgegangen, dass die Metallionen in einem oxidierten Zustand vorliegen. Sie können jedoch aufgrund der mild reduzierenden Eigenschaften der Oxalsäure Änderungen ihres Valenzzustands erfahren, was wiederum den Fällungspunkt und die Fällungseffizienz beeinflussen kann. Um einen Ausgangspunkt für zukünftige Rückgewinnungsverfahren einzelner oder mehrerer Rohstoffe aus perowskitischen Lösungen zu schaffen, wurde die pH-Abhängigkeit der Oxalsäurefällung bei Raumtemperatur untersucht. Dabei wurde ein stöchiometrisches Äquivalent von Oxalsäure von 2 Mol pro Mol Metallionen in der HCl-Lösung verwendet. **Abb. 32** zeigt die XRD-Spektren aller rückgewonnenen Fällungsprodukte bei unterschiedlichen pH-Werten. Da sich eine genaue Zuordnung aller vorkommenden Oxalatphasen-Reflexe, insbesondere bei gemischten Oxalaten als herausfordernd erweist, wurden nur die Hauptreflexe qualitativ identifiziert und mit vorhandenen Literaturdaten abgeglichen.^{209–216}

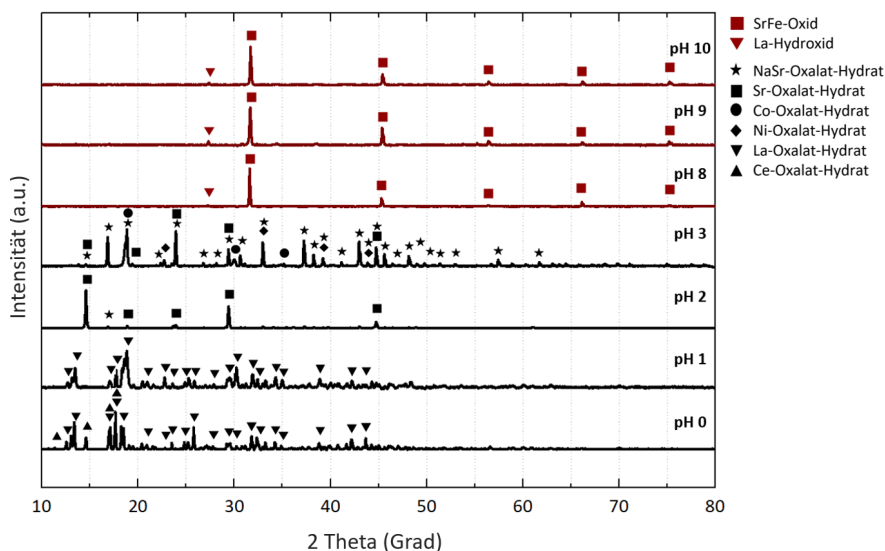


Abb. 32 XRD-Diffraktogramme von rückgewonnenen Oxalatphasen, in Abhängigkeit zum pH-Wert der Lösung. Die Reflexe sind auf die höchste Intensität innerhalb des Diffraktogramms jeder Probe normiert.

Im niedrigen pH-Bereich von 0-1 dominiert die Bildung von Oxalaten der seltenen Erden. Das bei pH 0 zurückgewonnene Lanthanoxalat-Hydrat weist eine Reinheit von 98,3% auf, wobei die Hauptverunreinigungen 0,6 % Sr, 0,5 % Ce und 0,3 % Gd umfassen. Diese Fraktion stellt bereits 51 % der Gesamtmasse aller Fällungsprodukte dar, wobei Unterschiede in den Wasseranteilen der Verbindungen von der Berechnung ausgeschlossen wurden. Bis zu einem pH-Wert von 2 setzt sich die Fällung von Lanthanoxalat fort, begleitet von zunehmenden Anteilen an Co, Cu, Mn, Ni und Sr. Nicht alle mit ICP-OES nachgewiesenen Verunreinigungen konnten im XRD-Diffraktogramm eindeutig identifiziert werden. Bei pH 2 wird die Fällung von Sr dominant, wobei Anteile von Mn, La und Na (pH-Erhöher) mittels ICP-OES nachgewiesen werden konnten. Von pH 2 bis 3 wird die Bildung gemischter Oxalate beobachtet, und Fe beginnt auszufallen. Ab einem pH-Wert von >3 ist die Löslichkeit der verbleibenden Metallionen in der Lösung (hauptsächlich Fe, Mn, Cu und Co) jedoch ausreichend hoch, um weitere Fällungen zu verhindern. Erst im höheren pH-Bereich von 8–10 werden Überstände von Fe, Sr und Mn als Hydroxide bzw. Oxide zurückgewonnen. Die theoretische Fällungseffizienz wurde mit 96,1 %, bestimmt, durch den Vergleich des gesamten Ionengehalts in der Restlösung mit dem in der Ausgangslösung (Tab. 17). Ein Überblick zu den gefällten Produkten ist in Anhang (E) beigefügt.

Tab. 17 Chemische Zusammensetzung der perowskitischen Säurelösung vor und nach der Fällung mit Oxalsäure und Natronlauge. Fehlerangabe als relative Standardabweichung.

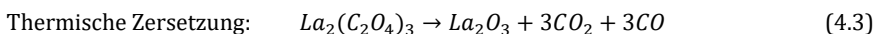
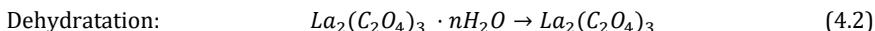
Zellfraktion	Element	Vor Fällung, pH=0 (mg)	Nach Fällung, pH=10 (mg)
YSZ, NiO	Zr	3,1±0,8	<0,1
	Y	0,5±0,3	<0,1
	Ni	9,8±0,1	3,0±0,3
GDC	Ce	< nwg	< nwg
	Gd	< nwg	< nwg
LSCF, LCC10	La	1154,3±13,6	<0,1
	Sr	255,0±1,6	1,0±0,1
	Co	168,9±1,0	37,7±1,2
	Fe	323,8±3,2	<0,1
	Cu	50,9±0,7	19,7±0,6
	Mn	101,6±1,0	20,0±1,2
Summe (mg)	-	2067,9	81,4
Summe (%)	-	100	3,9

< nwg unterhalb der Nachweisgrenze

Zusammenfassend könnte sich die direkte Oxalatfällung als geeignete Methode erweisen, um eine relativ reine Lanthanoxalatphase zurückzugewinnen, die als Vorläufermaterial für die Herstellung neuer Perowskite verwendet werden kann. Ohne Vorbehandlung sind die bei mittleren bis hohen pH-Werten zurückgewonnenen gemischten Oxalatphasen für SOC-Anwendungen jedoch ungeeignet. Eine weitere Optimierung des open-loop-Recyclings ist erforderlich, insbesondere hinsichtlich des pH-Bereichs, der Fällungstemperatur und des Verbrauchs an Oxalsäure. Aufgrund des vorteilhaften molaren Überschusses an Oxalsäure im Hinblick auf die Fällungsausbeute sollte auch die Rückgewinnung von Oxalsäure nach der Fällung in Betracht gezogen werden. Daher könnte das Recycling der perowskitreichen Lösung mit einem geeigneten Verfahren zur Rückgewinnung von Oxalsäure verknüpft werden, z.B. durch Kühlkristallisation, wie in einer Studie von Liu et al. vorgeschlagen.²¹⁷

4.4.2 Kalzinierung der rückgewonnenen Lanthanfracht

Final soll der Nachweis erbracht werden, dass eine Umwandlung der Oxalatphasen bei einer Kalzinierungstemperatur 800 °C erfolgen kann. Bei der Wahl der Temperatur wurde sich an der Studie von Balboul et al.²¹⁵ orientiert, in welcher eine vollständige Phasenumwandlung von Lanthanoxalat-Hydrat zu Lanthanoxid, bei einer Temperatur ab 710 °C ermittelt wurde. Die Ergebnisse der eigenen TG-Analyse sind in **Abb. 33** dargestellt. Der Umwandlungsprozess verläuft stufenweise und beginnt mit der Dehydratisierung des Pulvers bis zu einer Temperatur von etwa 360 °C (Gleichung (4.2)). Der Massenverlust Δm beträgt in diesem Bereich etwa 22 %, was auf einen maximalen Anteil von 9 Mol Kristallwasser pro Mol des rückgewonnenen Lanthanoxalats hindeutet. Im weiteren Verlauf folgt die thermische Zersetzung des Oxalats: Bis etwa 400 °C bildet sich Lanthanarbonat, das sich anschließend bis zu einer Temperatur von 780 °C stufenweise zu Lanthanoxid zersetzt. Während dieses Prozesses werden Kohlendioxid und Kohlenmonoxid freigesetzt, wie in Gleichung (4.3) beschrieben.



Der Massenverlust umfasst hier weitere 30 % und weicht somit von einem theoretisch erwarteten Δm von 39 % in diesem Temperaturbereich ab. Die Abweichung lässt sich dadurch begründen, dass ein Teil des Oxalats bereits bei Temperaturen von unterhalb 360 °C umgewandelt worden sein kann und fälschlicherweise als Kristallwasserverlust angenommen wurde. Auch kann das Vorhandensein von Spurenkontaminationen wie Sr, mit seiner geringeren molaren Masse, das Ergebnis verfälschen. Ebenso denkbar wäre eine unvollständige Zersetzung des Oxalats oder etwaige experimentelle Wiegefehler. Der vollständige Umwandlungsprozess geht mit einem Massenverlust von 52 % einher.

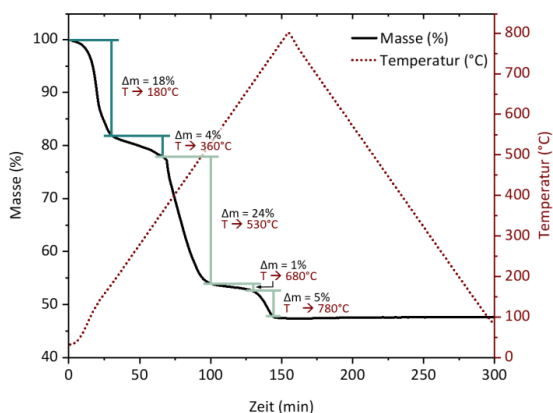


Abb. 33 Thermogravimetrische Untersuchung von rückgewonnenem Lanthanoxalat-Hydrat.

Um zu prüfen, ob die Zersetzung der Oxalatphase vollständig ablaufen konnte, wurde das rückgewonnene Lanthanoxid mittels XRD analysiert. **Abb. 34** zeigt das XRD-Diffraktogramm der kalzinierten Phase. Im Diffraktogramm lassen sich leichte Verunreinigungen von Sr und Co in der Oxidphase qualitativ nachweisen, jedoch sind keine Reflexe zu identifizieren, die eine Anwesenheit von Oxalat belegen würden. Bei der Rückgewinnung bzw. dem Einsatz von Lanthanoxid als Rohstoff bleibt zu vermerken, dass dieser Stoff stark hygroskopische Eigenschaften aufweist und entsprechende Lagerungsbedingungen getroffen werden sollten.

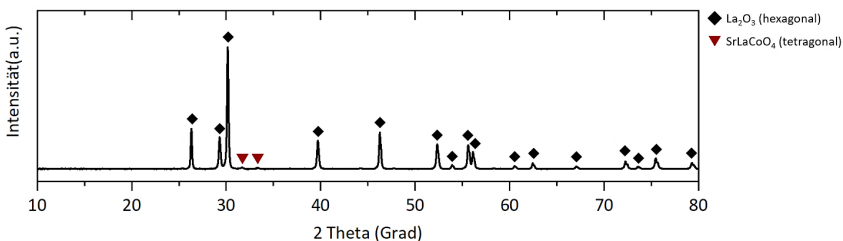


Abb. 34 XRD-Diffraktogramm von rückgewonnenem und bei 800 °C kalziniertem Lanthanoxalat-Hydrat.

4.5 Prozessdaten

Sowohl für den closed-loop- als auch den open-loop-Prozess wurden die Daten erhoben, welche als Grundlage für eine LCA und eine TEA dienen können: Darunter fallen der Energieverbrauch, der Chemikalienverbrauch und Verluste durch Mahl- und Lösungs- sowie Fällungsvorgänge. Die Energieverbräuche wurden mit einem Stromverbrauchsmesser aufgenommen. Eine Ausnahme stellen die Reoxidations- und Kalzinierungsschritte dar: Hier wurde der Energieverbrauch mit Hilfe der Software FactSage V8.3 ermittelt, indem die erforderliche Energiemenge, die für das Aufheizen des Materialverbunds bis auf die finale Temperatur notwendig ist, berechnet wurde. Daher werden das Aufheizen der Ofenatmosphäre und Dichtungsverluste in dieser Abschätzung nicht berücksichtigt. Als Mahlverluste wurde pro Mahlschritt ein Pulververlust von ca. 1 Gew% festgestellt. Die Prozessdaten im Labormaßstab wurden anschließend auf die Materialmengen eines 5 kW-Systems (Jülich F20-Stack) skaliert. Zu diesem Zweck wurde sich an den in Harboe et al.⁶⁵ dokumentierten Materialmengen orientiert. Die Prozessdaten sind in **Abb. 35** veranschaulicht. Zuletzt lässt sich aus den Daten eine erste Abschätzung der Recyclingausbeute Y , anhand des Zellmaterials CT/FZJ_01 vornehmen.

Die closed-loop-Ausbeute wurde im eigenen Prozess mit 97 % bestimmt, während die open-loop-Ausbeute bei etwa 60 % lag. Die Gesamtausbeute der kombinierten Prozesse beträgt 91 %. Die geringere Ausbeute des open-loop-Prozesses lässt sich darauf zurückführen, dass hier mit sehr kleinen Materialmengen gearbeitet wurde, wodurch Verluste wie beispielsweise Anhaftungen am Filterpapier oder Rückstände in den Probengefäßen einen stärkeren Einfluss auf die Ausbeute nehmen als es bei den größeren verarbeiteten Materialmengen des open-loop Recyclingprozesses der Fall ist.

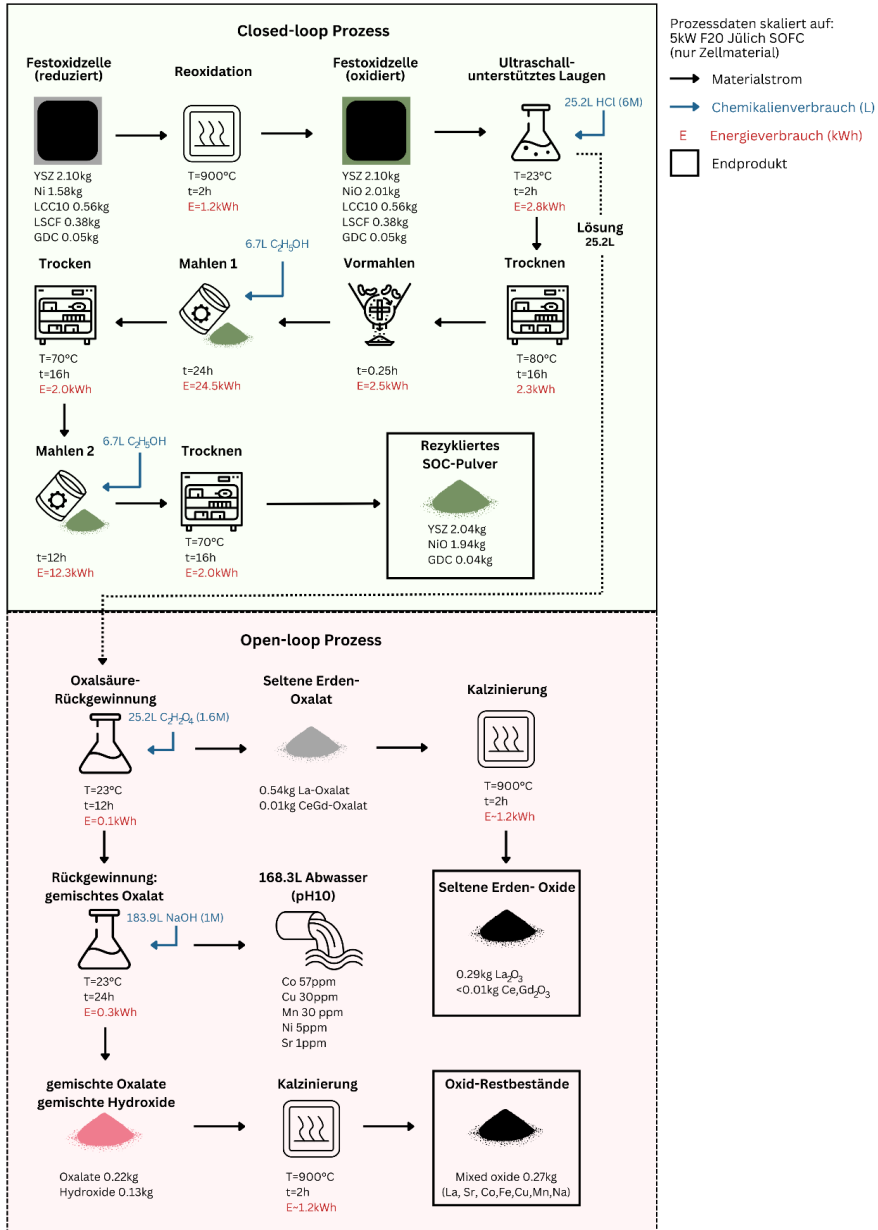


Abb. 35 Prozessdaten für das closed-loop- und das open-loop-Recycling von Jülich SOC-Vollzellmaterial (CT/FZJ_01). Der Ressourcenverbrauch ist in Einklang mit den veröffentlichten Daten aus Harboe et al. (2020)⁶⁵ auf ein 5 KW F20-Stacksystem skaliert.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Brennstoffzellen und insbesondere Elektrolysezellen wie die SOC, werden in den kommenden Jahren ein globales wirtschaftliches Hoch erleben. Dabei wird sich der Produktionsausschuss sowie die Anzahl an Stack-Rückläufern signifikant erhöhen. Bislang existieren für die keramischen Zellkomponenten eines Stacks, die sich am Ende ihrer Nutzungsdauer befinden, keine etablierten Wiederverwendungskonzepte, die ein nachhaltiges und profitables Wirtschaften im Sinne der Kreislaufwirtschaft ermöglichen. Als Ausgangspunkt für eine mögliche Wiederverwendung der keramischen Bestandteile wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals ein Recyclingkonzept für einen bestimmten SOC-Zelltyp – die Brenngaselektroden-gestützte Zelle – entwickelt und getestet.

Dem Konzept folgend wird der Hauptbestand des genutzten Zellmaterials wieder zu neuem Trägersubstrat aufbereitet und somit in einem geschlossenen Kreislauf wiedergenutzt. In der eigenen Studie ist diese Hauptfraktion aus den Komponenten 3YSZ, 8YSZ, GDC, und NiO aufgebaut und bildet etwa 85–90 % der Gesamtzellmasse. Die verbleibenden 10–15 Gew% bestehen aus perowskitischen Lufterlektroden-elementen wie La, Sr, Co, Fe, Cu, Mn, welche in einem offenen Kreislauf als Einzel- oder Mischfraktion zurückgewonnen werden.

Essenziell für eine Wiedernutzung der Hauptfraktion ist, dass die Perowskitbestandteile vollständig vom restlichen Zellverbund abgetrennt werden. Eine skalierbare Möglichkeit, welche geringe Sicherheitsrisiken birgt (z.B. die Freisetzung gesundheitsgefährdender Stäube), ist eine nasschemische Trennung mit Hilfe von Säuren. Von den getesteten organischen und anorganischen Säuren erweist sich Salzsäure als am besten geeignet. Über ein Reaktionsoberflächen-Modell wurden etliche Lösungspunkte im Bereich von Säurekonzentrationen zwischen 15–20 % und Kontaktzeiten von 45–120 min ermittelt, bei denen konventionelle Perowskitpulver wie LSC, LSCF und LCC10 vollständig gelöst werden, während NiO, YSZ und GDC weitestgehend als stabile Festfracht verbleiben. Für das partielle Auslaugen ganzer Vollzellbruchstücke wurden die Parameter angepasst: Hier eignet sich das Zusammenspiel aus 20-prozentiger Salzsäure, bei einer Kontaktzeit von 120 min und einem Feststoff- zu Flüssigkeitsverhältnis von etwa 1:30. Als vorteilhaft erweist sich eine thermische Vorbehandlung, bei der sämtliches metallisches Nickel zu Nickeloxid umgewandelt wird, um eine Nickel-Mitlösung beinahe vollständig zu unterdrücken. Der Lösungsvorgang selbst sollte bei Raumtemperatur vollzogen werden, da die Löslichkeit von sowohl Ni(O) als auch GDC besonders temperatursensitiv ist. Außerdem empfiehlt sich der unterstützende Einsatz eines Ultraschallbades, sollten ganze Zellbruchstücke anstelle von Pulver ausgelaugt werden.

Nach der Trennung wird die nicht gelöste Hauptfracht einer Zerkleinerung unterzogen, sodass die Pulvereigenschaften (Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche) denen der verwendeten Ausgangsrohstoffe ähneln. Die Zerkleinerung wurde über mehrfache Aufmahlschritte mit einem elektrischen Mörser bzw. einem Taumelmischer erreicht. Die recycelten Pulver konnten anschließend zu einem Substratschlicker aufbereitet werden, indem die dazu notwendigen organischen Komponenten in einem

gleichen Mengenverhältnis beigemischt wurden, wie es für einen standardisierten Substratschlicker am Forschungszentrum Jülich üblich ist. Teile des recycelten Schlickers wurden mit einem hergestellten Referenz-/Standardschlicker vermischt. Somit konnten Substratschlicker mit 0-, 25- und 50 % Feststoff- bzw. Recyclinganteil miteinander verglichen werden. Sowohl die viskosimetrischen Eigenschaften der Schlicker als auch die Packungsdichten der resultierenden Grünfolien waren, unabhängig vom Recyclinganteil, vergleichbar. Allerdings zeigte sich beim Sintervorgang der Grünfolien ein deutlicher Unterschied im Schrumpfungsverhalten: Die laterale Schrumpfung nimmt pro Prozent Recyclinganteil im Bereich von etwa 0,037–0,044 % linear ab. Die verminderte Schrumpfung korreliert dabei mit einer Porositätszunahme des Substrats. Dennoch wird die mechanische Stabilität der recycelten Substrate nicht wesentlich beeinflusst, sodass Vollzellen mit einem Recyclinganteil von bis zu 50 Gew% Feststoffanteil im Substrat, erfolgreich hergestellt werden konnten. Die Ergebnisse der Einzelzellprüfung lieferten kein einheitliches Bild, jedoch zeigen vier von sechs getesteten Zellen mit Recyclinganteil im Substrat (zwei mit 25 % und zwei mit 50 %) eine leicht verbesserte Stromdichte, im Vergleich zum Standardmaterial ohne Recyclinganteil. Die Ausbeute des geschlossenen Kreislaufprozesses belief sich in der eigenen Untersuchung auf 97 %. Diese Ausbeute ist auf den Feststoff bezogen, der potenziell für eine partielle Beimischung in der Substratherstellung genutzt werden kann.

Beim Recycling der gelösten Perowskitbestandteile lag der Fokus auf der Rückgewinnung der Lanthanfracht, welche aus Mengen- und Kostenperspektive als auch aufgrund des Versorgungsrisikos einen vorrangigen Stellenwert einnimmt. Eine skalierbare Rückgewinnungsrouten ist die direkte Oxalatfällung. Der Perowskitfracht wurde hier eine Oxalsäurelösung mit einem molaren Überschuss von 2:1 (Oxalsäure : Metallionen) beigemischt und die Fällung in einem pH-Bereich von 1-10 getestet. Als Primärfracht konnte ein Lanthanoxalat mit einer Reinheit von >98 % rückgewonnen werden, welches wiederum etwa 51 % aller gefällten Produkte ausmacht. Bei den übrigen 49 % handelte es sich um gemischte Oxalatphasen, überwiegend bestehend aus La, Sr, Co, Mn und Cu, sowie La-, Sr- und Fe-Hydroxiden im höheren pH-Bereich. Die ermittelte Rückgewinnungseffizienz des offenen Kreislaufs betrug etwa 96 % und die tatsächliche Ausbeute ca. 60 %, wobei hier der Verlust durch den Übertrag von Lösungen und Pulveranhaftungen an dem Filterpapier sowie an den Probengefäßen mitberücksichtigt wurde.

6 AUSBLICK

Es ist von großer Bedeutung, Recyclingaspekte bereits in der Produktentwicklung zu berücksichtigen. Ein recyclingfreundliches Produktdesign hat das Potenzial, die Betriebskosten (OPEX) eines Unternehmens erheblich zu senken, vorausgesetzt, das Recyclingmodell ist kosteneffizient umsetzbar und die gewonnenen Sekundärrohstoffe erfüllen die Anforderungen, welche zur Herstellung des Endprodukts notwendig sind. Bei der SOC-Produktentwicklung wurden solche Überlegungen bislang nicht getroffen und aktuell scheint es von untergeordnetem Interesse, den potenziellen Nutzen von Recycling angemessen zu berücksichtigen. Ein Grund dafür ist, dass Unternehmen bereits mit einem erheblichen Risiko konfrontiert sind, Vorhersagen über die Zuverlässigkeit der SOC-Stacks im Langzeitbetrieb zu treffen. Schwankungen der Produktqualität, welche aus der Wiederverwendung von Materialien resultieren könnten, erhöhen dieses Risiko weiter. Da der Produktionshochlauf der SOC voraussichtlich erst in der kommenden Dekade in vollem Umfang einsetzen wird ist zudem nicht auszuschließen, dass die nächste Generation von Zellen auf anderen Werkstoffen (z.B. GDC- anstelle von YSZ-Elektroden/Elektrolyten oder sogar nickelfreien Elektroden) fußen wird. Daher bleiben Überlegungen zum SOC-Materialrecycling vom heutigen Standpunkt aus spekulativ, nicht jedoch potentielle Methodiken.

Wann kann ein Recycling in den SOC-Herstellungsprozess integriert werden? Die Frage des „Wann“ kann zum einen beantwortet werden, sobald der Nutzen des Recyclingprozesses nachgewiesen ist. Hier sind die Kosten- und beispielsweise CO₂-Einsparungen vorzulegen, die durch den Recyclingprozess ermöglicht werden. Zum anderen schaffen gesetzliche Vorgaben, wie Herstellerrücknahmepflichten und zu erreichende stoffliche Recyclingquoten einen entscheidenden Anreiz, geeignete Verfahren in die Tat umzusetzen. Der dritte entscheidende Faktor ist die Marktentwicklung der SOC und die Anzahl an Stack-Rückläufern, die pro Zeiteinheit erwartet werden können. Bei großer Rückläuferzahl werden automatisierte und hochskalierte Prozesse deutlich profitabler und letztlich begünstigt. Die Versuchsergebnisse der eigenen Arbeit werden im Rahmen des deutschen Förderprojekts H2Giga (Laufzeit 2021–2025) weiter genutzt, um eine LCA sowie eine TEA des gesamten Recyclingprozesses, von der Stack-Demontage bis hin zur Wiedernutzung von Zellmaterial im Substrat, durchzuführen und somit die Frage nach dem „Wann“ zu beschleunigen.

Wie könnte das Recycling von SOC's zukünftig aussehen? Es wäre erstrebenswert, die SOC in ein kreislaforientiertes Wirtschaften einzubinden, indem bei der Herstellung von Zellen verstärkt Sekundärrohstoffe anstelle primärer Rohstoffe zum Einsatz kommen. Obwohl der Begriff „SOC“ eine Vielzahl von Stack- und Zelldesigns umfasst und zukünftige Rückgewinnungsprozesse stark variieren können, lässt sich eine allgemeine Strategie ableiten, wie in **Abb. 36** dargestellt. Neben EoU-/EoL-Keramiken fallen bereits während der Herstellung Produktionsausschüsse (Pulver, Schlicker, sowie grüne- und entbinderte Folien) an. Beide dieser Abfallarten sollten in jedem Fall für eine Wiederverwertung berücksichtigt werden.

Eine zentrale Voraussetzung für das Recycling von Zellmaterialien ist die Demontage der Stacks, sowie die Trennung der grundlegenden Materialklassen (z.B. Metalle, Keramiken und Dichtungen). Je nach Zelldesign kann die anschließende Zerkleinerung und Materialseparation durch mechanische und/oder hydrometallurgische Prozesse erfolgen. Dabei sollten die Aufbereitungsprozesse so gestaltet werden, dass sie möglichst einfach und im industriellen Maßstab anwendbar sind. Ein Appell an die Hersteller sollte lauten: Je einfacher Komponenten zu trennen sind (z.B. weniger Verschweißungspunkte im Stack-Bau) und je leichter Komponenten gemeinsam rückgewonnen werden können (z.B. Verwendung gleicher Lufterlektroden und Kontaktmaterialien), desto besser für das Recycling. Entscheidend für das „Wie“ ist der Informationsaustausch zwischen den beteiligten Akteuren, also den Herstellern, Lieferanten, Konsumenten und Recyclern, sowie eine umfassende Qualitätssicherung. Hier könnte die Einführung eines „Brennstoffzellen- und Elektrolyseurpasses“, ähnlich des baldig geltenden „Batteriepasses“ eine sinnvolle gesetzliche Maßnahme sein. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob offene Kreisläufe den geschlossenen Kreisläufen vorzuziehen sind, insofern sich diese aus ökonomischem und ökologischem Standpunkt als rentabler erweisen. Das kann beispielsweise eine verstärkte Einbindung in die Metallindustrie oder das Batterie-Recycling bedeuten. Abschließend muss ermittelt werden, welche Materialmengen ohne Qualitätseinbußen in die SOC-Produktion zurückgeführt werden können. Hier wären Grenzwerte zulässiger Spurenkontaminationen zu ermitteln und festzulegen. Zuletzt bleibt offen, wie oft ein geschlossener Recyclingkreislauf durchlaufen werden kann, ohne die Materialqualität negativ zu beeinflussen. Was passiert mit einer Keramik, wenn sie zum zehnten Mal dem Kontakt mit Säure ausgesetzt, anschließend aufgemahlen und neu gesintert wird? Wir wissen es noch nicht.

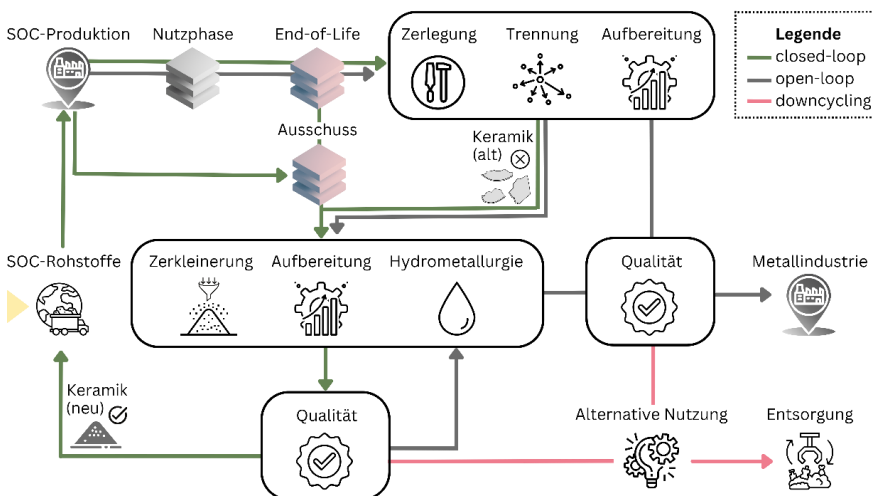


Abb. 36 Allgemeines Schema für ein kreislauforientiertes Wirtschaften von Festoxidzellen (SOCs).

6.1 Zukünftiges Recycling von Brenngaselektroden-gestützten Zellen

Das FESC-Design ist der einzige SOC-Zelltyp, für den experimentelle Recyclingprozesse in Forschungsstudien getestet wurden. Daher lässt sich für diesen Zelltyp besser abschätzen, wie sich zukünftige Recyclingansätze entwickeln könnten. Für das FESC-Design kann der SOC-Abfall in (i) Grünfolienausschuss, (ii) Substratausschuss, (iii) Halbzellreste und (iv) EoU/EoL Vollzellen unterteilt werden. In **Tab. 18** sind die möglichen und experimentell belegten Wiedernutzungswege dieser unterschiedlichen Abfallarten zusammengefasst.

Tab. 18 Anfallende Abfälle von Brenngaselektroden-gestützten Festoxidzellen, sowie mögliche Wiedernutzungswege. Die Buchstaben (A –D) stellen Optionen des Recyclings von Vollzellmaterial dar.

FESC-Abfall	Abfalltyp	Prozesse	Produkte	Quelle
Produktionsausschuss	(i) Grünfolienreste	Re-Suspendieren	Grünfolie	Schafbauer (2010) ⁹⁶ Hilger (2022)*
	(ii) Substratreste	Aufmahlen	Substratfeststoff	Hilger (2022)*
	(iii) Halbzellreste	Aufmahlen	Substratfeststoff	Hilger (2022)* Saffirio (2024) ¹⁵⁶
End-of-Use/End-of-Life	(iv) Vollzellen (A)	HCl-Lösen, Aufmahlen	Substratfeststoff, Perowskitsäurelösung	Sarner (2022) ¹⁸⁹ Sarner (2023) ¹⁹⁰
	(iv) Vollzellen (B)	Mech. Trennen HNO ₃ -Lösen, Aufmahlen	Perowskitfeststoff, YSZ-, NiO-Rohstoff	Saffirio (2022) ¹⁵⁵ Yenesew (2023) ¹⁵⁷
	(iv) Vollzellen (C)	HNO ₃ -Lösen, Ni-DMG-Fällung, Aufmahlen	YSZ-, NiO-Rohstoff, Perowskitsäurelösung	Yenesew (2024) ¹⁵⁸
	(iv) Vollzellen (D)	Ultraschall-Trennung	Substratfeststoff, Perowskitfestfracht	Kaiser (2024) ¹⁵³

*M. Hilger (2022), unveröffentlichte Masterarbeit, RWTH Aachen, Aachen.

Für den Produktionsausschuss (i–iii) ist eine interne Aufbereitung und Wiedernutzung der Hersteller am wahrscheinlichsten. Da das Material chemisch unverändert ist, sind hier geringe Komplikationen zu erwarten. Bei den Grünfolienabfällen (i) handelt es sich um Schneidreste und Randbereiche, die in der Produktion anfallen. Sie können durch Re-Suspendieren mit flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen zu neuem Substratschlicker aufbereitet werden. Die bereits gesinterten Keramiken (ii, iii) müssen einem angepassten Aufmahlvorgang unterzogen werden und können anschließend ebenfalls in die Schlickerherstellung eingebunden werden. Bei der Wiederverwendung gesinterner Halbzellen (iii) ist eine chemische Veränderung des Materials zu erwarten, da die GDC-Diffusionsbarriere ein integraler Bestandteil des neuen Substrats wird. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchung deuten darauf hin, dass geringe Spuren von GDC

keinen negativen Einfluss auf die mechanischen und funktionellen Eigenschaften des Substrats haben. Daher wird ein geringer GDC-Anteil im Substrat zunächst als unkritisch bewertet. Zukünftig sollten jedoch Grenzwerte bzw. Mengenanteile festgelegt werden, bei denen die mikrostrukturellen und funktionellen Eigenschaften der Keramik auch nach mehreren Recyclingzyklen erhalten bleiben.

Für die Aufbereitung von betriebenen Vollzellen (iv) stehen derzeit mehrere Optionen zur Auswahl. Die aus eigener Ansicht sinnvollsten Optionen liegen in der partiellen Säurelösung der Zellen (Option (A), eigene Forschungsarbeit) oder der nahezu vollständigen Säurelösung des gesamten Materials (Option (C), Yenesew et al. (2024)). Option (A) bietet die Möglichkeit mit geringem Zeit- und Kostenaufwand bereits einen hohen Anteil der Zellfraktionen für FESC-Substratanwendungen zur Verfügung zu stellen. Dafür ist das Verfahren weniger flexibel, da die YSZ-Fracht aus einer Mischung von 3YSZ, 8YSZ, NiO und GDC besteht. Die ionische Leitfähigkeit kann, je nach Beimengungsanteil im neuen Produkt, deutlich herabgesetzt werden und sollte daher nur im Substrat Anwendung finden. In der Zukunft wäre eine herstellereinterne Aufbereitung und Wiedernutzung der Festfracht denkbar, während die gelösten Bestandteile an ein externes Recyclingunternehmen weitergeführt werden. Option (C) ist vermutlich mit höherem Kostenaufwand verbunden, da für die selektive Nickelseparation organische Reagenzien benötigt werden. Vorteilhaft ist vor allem die Flexibilität des Prozesses: Je nach Güte des Produktes kann rückgewonnenes YSZ und NiO im Substrat, ggf. sogar als Elektroden oder Elektrolytwerkstoff (YSZ) verwendet werden. Auch alternative, nicht SOC-bezogene Anwendungen sind möglich.

6.2 Recycling weiterer Festoxid-Zelltypen

Neben dem FESC-Design sind das ESC- und das MSC-Design für den SOC-Markthochlauf von Bedeutung. Derzeit existieren in der Literatur keine experimentellen Arbeiten zum Recycling dieser Zelltypen. Es ist anzunehmen, dass sich die hier zu entwickelnden Prozesse mitunter stark von den vorgestellten Recyclingprozessen der FESC unterscheiden können.

Bei der ESC wird der Fokus vermutlich auf der Rückgewinnung des Elektrolytwerkstoffes liegen, da dieser als stützendes Zellelement sowohl den größten Mengen- als auch Kostenbeitrag einnimmt. Die Brenngaselektrode der ESC ist üblicherweise aus einem Ni-GDC-Komposit aufgebaut. Demnach ist der GDC-Anteil an der gesamten Zellfracht deutlich höher und die Separation von YSZ/ScSZ und GDC rückt in den Vordergrund. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Fluoritstruktur von GDC und YSZ eine generell hohe Stabilität gegenüber konventionellen Säuren wie HCl und HNO₃ aufweist, dennoch zeigen sich auch hier Unterschiede im Lösungsverhalten. Es besteht die Möglichkeit, dass GDC von YSZ chemisch getrennt werden können – diese Hypothese bedarf jedoch weiterer Forschungsarbeit. Da prinzipiell ähnliche Werkstoffe in der FESC und ESC zum Einsatz kommen, könnte sich für ein zukünftiges ESC-Recycling eine vergleichbare Methodik, also eine Trennung der Komponenten mit Säure und eine mechanische Aufbereitung

der gesinterten Festfracht, entwickeln. Auch wäre eine Überlappung zum FESC-Recyclingprozess durchaus vorstellbar.

Für die MSC sind solche Überlegungen eher abwegig. Das Substrat der MSC ist dem Namen nach ein Metall, das bei Kontakt mit Säure reagiert. Daraus folgt, dass große Mengen an Säure nötig wären, um einen vergleichsweise kleinen Bestandteil der Zelle (z.B. den GDC-Elektrolyten) als Festfracht zurückzugewinnen. Ein hydro-metallurgischer Recyclingansatz scheint wenig lohnend. Für das MSC-Recycling ist eine Aufstellung der Kosten und Kritikalität der Zellrohstoffe umso wichtiger, um ein geeignetes Recyclingkonzept zu entwickeln. Möglicherweise offenbart sich, dass das kosten- und ressourceneffizienteste Recycling zunächst darin besteht, Zelle samt Stack in die Metallschmelze zu überführen und ggf. über metallurgische Prozesse wertvolle Rohstofffraktionen zurückzugewinnen.

TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1 Übersicht bekannter SOC-Hersteller und verwendete Werkstoffe in der Zellherstellung.....	15
Tab. 2 Analogien zur Unterteilung von Wasserstofftechnologien und Batterien: Ausgewählte Beispiele.....	32
Tab. 3 Probenverzeichnis und analytische Methodik zur Untersuchung des Probenmaterials.....	35
Tab. 4 Liste der für Lösungsversuche und ICP-OES-Analysen verwendeten Chemikalien.....	37
Tab. 5 ICP-OES-Analyse des Zellpulvers CT/FZJ_03 mit relativer Standardabweichung.....	48
Tab. 6 Gemittelte Lanthanoxid-Verhältnisse bei der Extraktion mit diversen Säuretypen.....	51
Tab. 7 YSZ-Löslichkeitseffizienz in diversen Säuren bei 4 h Kontaktzeit und einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 60. Fehlerwerte angegeben als relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.....	53
Tab. 8 GDC-Löslichkeitseffizienz in diversen Säuren bei 4h Kontaktzeit und einem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 60. Fehlerwerte angegeben als relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.....	54
Tab. 9 Faktorenräume für die statistischen Löslichkeitsuntersuchung von Festoxidzellpulver (SVG).....	56
Tab. 10 ICP-OES-Analyse des synthetischen Vollzellpulvers SVZ mit relativer Standardabweichung.....	56
Tab. 11 Ausgewählte Versuchsmodelle und Modellgüteparameter der HCl Lösung.	57
Tab. 12 Ausgewählte Versuchsmodelle und Modellgüteparameter der HNO ₃ Lösung.....	59
Tab. 13 Normierte, chemische Zusammensetzung von CeramTec/Jülich-Vollzellmaterial vor und nach dem Auslaugungsprozess in 20 % HCl für 120 min. Fehlerangabe als relative Standardabweichung.....	66
Tab. 14 Kennwerte und Mengenanteile zu den hergestellten SOC-Substratschlickern. Ref. Referenz/Standardschlicker; CT/FZJ_01/02-Substratschlicker basieren auf recyceltem Feststoff.....	70
Tab. 15 Ergebnistabelle der Porositäten und NiO:YSZ-Verhältnisse in oxidierten SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil. Fehlerangabe als Standardabweichung.....	73
Tab. 16 Ergebnisse der mechanischen Festigkeitsuntersuchungen von SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil. Die Berechnung der Kennwerte basiert den Ergebnissen der Doppelring-Biegeversuche bei Raumtemperatur (RT) und bei 800 °C.	

Fehlerangabe als Standardabweichung. Fehlerangabe der Weibull-Module in einem 95 % Vertrauensintervall. 76

Tab. 17 Chemische Zusammensetzung der perowskitischen Säurelösung vor und nach der Fällung mit Oxalsäure und Natronlauge. Fehlerangabe als relative Standardabweichung. 84

Tab. 18 Anfallende Abfälle von Brenngaselektroden-gestützten Festoxidzellen, sowie mögliche Wiedernutzungswege. Die Buchstaben (A -D) stellen Optionen des Recyclings von Vollzellmaterial dar. 92

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1 Funktionsprinzip einer Festoxidzelle im Brennstoff- und Elektrolysezellbetrieb. A=Anode; E=Elektrolyt; K=Kathode. 4

Abb. 2 Vereinfachte Darstellung einer Polarisationskurve für Brennstoffzellen, in Anlehnung an Zhou et al. (2011)⁴⁰. Der Kurvenverlauf der U-I-Kennlinie (Arbeitsspannung) ist in der eigenen Darstellung frei gewählt. 7

Abb. 3 Grundlegende Wiederholeinheit (SRU single repeating unit) innerhalb eines planaren SOC-Stacks. 9

Abb. 4 Schematische Skizze der etablierten Festoxid-Zellkonzepte (Darstellung nicht maßstabsgetreu). 14

Abb. 5 Prozessschritte der Schlickervorbereitung und des Foliengießens, in Anlehnung an Schafbauer (2010)⁹⁶. 17

Abb. 6 Zwei-Kugel-Modell zur Veranschaulichung des Sinterprozesses, verändert nach German (2010)¹⁰². 19

Abb. 7 Abschätzung der Rohstoffmengen- und Kostenanteile für am Forschungszentrum Jülich gefertigte SOC-Stacks, sowie den zugehörigen Zellenmaterialien. Die Angaben beziehen sich auf ein 5 kWel SOFC-System, modifiziert aus Harboe et al. (2020)⁶⁵, Rohstoffkosten für die Berechnung der Zellkostenanteile entnommen aus Buchheit et al. (2022)¹²⁶. IK=Interkonnektor; S=Substrat; BE=Brenngaselektrode; E=Elektrolyt; DB=Diffusionsbarriere; LE=Lufttelektrode. 24

Abb. 8 Einordnung der Materialcharakteristika von etablierten Brennstoff- bzw. Elektrolyseur-technologie-Komponenten, verändert nach Lotrič et al. (2018) und Ferriz et al. (2017)^{145,150}. a= karzinogen Kategorie 1, reizend, schädlich; b= korrosiv; c= reizend, schädlich, giftig, krebserregend; d= ätzend, krebserregend. BZ Brennstoffzellen; EL Elektrolyseure. 28

Abb. 9 Schematische Darstellung zum Aufbereitungsweg für die Rückgewinnung von YSZ aus EoL-SOCs, modifiziert nach Saffirio et al. (2022)¹⁵⁵. 30

Abb. 10 Schaubilder zum Aufbau des Rasterelektronenmikroskops und dem Anregungsbereich des Elektronenstrahls mit auftretenden Wechselwirkungseffekten, modifiziert nach Rein (2010)¹⁷⁷. 38

Abb. 11 Schematischer Versuchsaufbau des Doppelring-Biegetests, verändert nach Schafbauer (2010) ⁹⁶	42
Abb. 12 Schematische Darstellung des Brenngaselektroden-gestützten Recyclingkonzepts.	47
Abb. 13 LSCF-Löslichkeit in verschiedenen organischen (2 M) und anorganischen Säuren (6 M). Die Bernsteinsäurekonzentration beträgt 0,5 M. Das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis ist konstant auf 1 : 60 festgelegt. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.....	50
Abb. 14 Nickeloxid-Löslichkeit in verschiedenen organischen (2 M) und anorganischen Säuren (6 M). Die Bernsteinsäurekonzentration beträgt 0,5 M. Das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis ist konstant auf 1 : 60 festgelegt. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung; *RT Raumtemperatur.....	52
Abb. 15 Graphische Darstellung eines 3-faktoriellen Versuchsraums des Box-Benken-Designs, modifiziert nach Ferreira (2007) ¹⁹⁵ . a) Anordnung der Versuchspunkte auf den Kanten des Box-Behnken-Designs. b) Kombination der 3×2 ² faktoriellen Anordnung des Versuchsraums mit Zentralpunkt C.....	55
Abb. 16 Löslichkeitseffizienz-Linien von synthetischem Vollzellpulver (SVZ) in HCl-Kontakt bei 20 °C und 80 °C. a, b LSCF-Löslichkeit; c, d Ni-Löslichkeit; e,f GDC-Löslichkeit; g, h YSZ-Löslichkeit.....	58
Abb. 17 Löslichkeitseffizienz-Linien von synthetischem Vollzellpulver (SVZ) in HNO ₃ -Kontakt bei 20 °C und 80 °C. a, b LSCF-Löslichkeit; c, d Ni-Löslichkeit; e, f YSZ-Löslichkeit.....	60
Abb. 18 Semi-quantitative Löslichkeitsuntersuchung verschiedener Perowskitpulver in 15 % HCl bei Raumtemperatur. a) Probengefäße mit gelöstem Pulverbestand nach maximal ausgewählter Kontaktzeit. b) Lösungseffizienz der Perowskitpulver in Abhängigkeit zur Kontaktzeit. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung.....	62
Abb. 19 ICP-OES-Analyseergebnisse zur Spurenelementkontamination in diversen reoxidierten Zellbruchstücken von am Forschungszentrum Jülich betriebenen SOC-Stacks. Vorhandene Informationen zu den Laufzeiten (Lastbetrieb) und den verwendeten Lufterlektroden-/Kontaktmaterialien der Vollzellen sind angegeben. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung.....	64
Abb. 20 ICP-OES-Analyseergebnisse des selektiven Extraktionsprozesses, untersucht an diversen reoxidierten Zellbruchstücken von am Forschungszentrum Jülich betriebenen SOC-Stacks. Vorhandene Informationen zu den Laufzeiten (Lastbetrieb) und den verwendeten Lufterlektroden-/Kontaktmaterialien der Vollzellen sind angegeben. a) Perowskitrückstände in der Festfracht. b) NiO-Rückstände in der HCl-gelösten Fracht. Die Fehlerbalken zeigen die relative Standardabweichung. < nwg unterhalb der ICP-OES-Nachweisgrenze.....	65
Abb. 21 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung von recyceltem Zellmaterial (CT/FZJ_01) nach dem Mahlvorgang im Taumelmischer (TM), in Referenz zur	

Partikelgrößenverteilung in einem Jülich Standardschlicker (Ref.); rel. relativer Anteil, kum. kumulativer Anteil.....	67
Abb. 22 Rückstreuелеktronenbilder zur Betrachtung der Partikelmorphologie der Ausgangspulver und der recycelten Pulver, sowie D50-Wert und Angaben zur spezifischen Oberfläche nach BET-Auswertung. a) NiO-Rohpulver, b) 8YSZ-Rohpulver, c) recyceltes Pulver (CT/FZJ_01) d) recyceltes Pulver (CT/FZJ_02). *D50-Wert festgestellt im gemischten NiO/YSZ-Schlicker.	68
Abb. 23 XRD-Diffraktogramm von SOC-Vollzellmaterial (CT/FZJ_01) im Ausgangszustand, nach der Säure-behandlung und nach dem Mahlprozess. Die Reflexe sind auf die höchste Intensität innerhalb des Diffraktogramms jeder Probe normiert.	69
Abb. 24 Viskosität der untersuchten Substratschlicker und korrespondierende Grünfolie nach dem Foliengießen. a) Viskositätsverlauf von zwei untersuchten Substratschlickerreihen mit Feststoff-Recyclinganteilen von 0-, 25- und 50 Gew%. Der für das Foliengießen relevante Scherbereich ($1-10 \text{ s}^{-1}$) ist in Rot hervorgehoben. b) $61 \times 61 \text{ mm}^2$ Grünfolienschnitte der Serie S1 nach dem Foliengießen und Abdampfen der flüchtigen Lösungsmittelbestandteile.	71
Abb. 25 Rückstreuелеktronenbilder eines oxidierten SOC-Substrates mit 50 Gew% Recyclinganteil. a, c, e) Probenüberblick, untersuchte Bereiche in Rot hervorgehoben. b, d, f) Zugehörige Mikrostruktur und Phasenauswertung mittels Graustufenauswertung in Dragonfly.....	72
Abb. 26 Laterale Schrumpfung und Porosität von reduzierten SOC-Substraten mit 0-, 25-, 50- und 100 Gew% Recyclinganteil aus zwei unabhängigen Schlickerserien. a) Schlickerserie S1. b) Schlickerserie S2. Fehlerangaben als Standardabweichung.	75
Abb. 27 Box-Plots zu den mechanischen Festigkeitsuntersuchungen von SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil. Die Proben wurden im oxidierten (rot) und reduzierten (blau) Probenzustand bei Raumtemperatur (RT) getestet. Die Bruchspannungen der Substrate bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sind im Mittelwert angegeben (★).....	77
Abb. 28 Zusammenhang von mechanischer Festigkeit und Porosität in oxidierten (ox.) und reduzierten (red.) SOC-Substraten mit 0-, 25- und 50 % Recyclinganteil (Schlickerserie S1). Die gemittelten E-module wurden aus den Bruchspannungswerten bei Raumtemperatur errechnet. Die gemittelten Porositäten wurden anhand von REM-Bildauswertungen aus mittleren Probenbereichen bestimmt. Fehlerangabe als Standardabweichung.....	78
Abb. 29 EDX-Punktanalysen eines SOC-Substrates mit 50 Gew% Recyclinganteil. a, c) Position der Punktanalysen. b, d) Zugehörige EDX-Spektren einer ausgewählten Punktanalyse (P4, bzw. P6).	79
Abb. 30 Aufnahmen hergestellter $50 \times 50 \text{ mm}^2$ SOC-Vollzellen mit 0-, 25- und 50 Gew% Recyclinganteil (Rec.) im Substrat und zugehörige Mittelwerte der Luft-Leckrate nach dem Sintern des Elektrolyten. Fehlerangabe als Standardabweichung.	80

Abb. 31 Stromdichte von Standardvollzellen und Substrat-recycelten Vollzellen im SOFC-Betrieb bei 0,7 V und in Abgängigkeit zur Temperatur. S1 und S2 beziehen sich auf die Schlickerserien, aus denen das Substrat der Zellen im Herstellungsprozess gefertigt wurde. a) Einzelzellprüfung von 50x50 mm ² Vollzellen am Forschungszentrum Jülich (IET-1). b) Einzelzellprüfung von 50x25 mm ² Vollzellen am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).....	81
Abb. 32 XRD-Diffraktogramme von rückgewonnenen Oxalatphasen, in Abhängigkeit zum pH-Wert der Lösung. Die Reflexe sind auf die höchste Intensität innerhalb des Diffraktogramms jeder Probe normiert.	83
Abb. 33 Thermogravimetrische Untersuchung von rückgewonnenem Lanthanoxalat-Hydrat.	85
Abb. 34 XRD-Diffraktogramm von rückgewonnenem und bei 800 °C kalziniertem Lanthanoxalat-Hydrat.....	86
Abb. 35 Prozessdaten für das closed-loop- und das open-loop-Recycling von Jülich SOC-Vollzellmaterial (CT/FZJ_01). Der Ressourcenverbrauch ist in Einklang mit den veröffentlichten Daten aus Harboe et al. (2020) ⁶⁵ auf ein 5 KW F20-Stacksystem skaliert.....	87
Abb. 36 Allgemeines Schema für ein kreislauforientiertes Wirtschaften von Festoxidzellen (SOCs).....	91

LITERATURVERZEICHNIS

1. IEA (2023), World Energy Outlook 2023 [Internet]. IEA. [zitiert 18. März 2024]. Verfügbar unter: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>
2. IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. [Internet]. First. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC); 2023 Juli [zitiert 18. März 2024]. Verfügbar unter: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr>
3. Ritchie H, Roser M. Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? Our World Data [Internet]. 28. Dezember 2023 [zitiert 18. März 2024]; Verfügbar unter: <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>
4. Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015. Addendum. Part two: Action taken by the Conference of the Parties at its twenty-first session. | UNFCCC [Internet]. [zitiert 18. März 2024]. Verfügbar unter: <https://unfccc.int/documents/9097>
5. Ritchie H, Rosado P, Roser M. Energy Production and Consumption. Our World Data [Internet]. 26. Februar 2024 [zitiert 18. März 2024]; Verfügbar unter: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>

6. IRENA (2023). Renewable capacity statistics 2023 [Internet]. [zitiert 19. März 2024]. Verfügbar unter: <https://www.irena.org/Publications/2023/Mar/Renewable-capacity-statistics-2023>
7. Sazali N. Emerging technologies by hydrogen: A review. *Int J Hydrog Energy*. 31. Juli 2020;45(38):18753–71.
8. Yue M, Lambert H, Pahon E, Roche R, Jemei S, Hissel D. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renew Sustain Energy Rev*. 1. August 2021;146:111180.
9. Liu W, Zuo H, Wang J, Xue Q, Ren B, Yang F. The production and application of hydrogen in steel industry. *Int J Hydrog Energy*. 8. März 2021;46(17):10548–69.
10. Chai X, Yue Q, Zhang Y, Wang Q. Analysis of Energy Consumption and Its Influencing Factors in Hydrogen Metallurgy Process. *Steel Res Int*. 2022;93(7):2100730.
11. Tang J, Chu M sheng, Li F, Feng C, Liu Z gen, Zhou Y sheng. Development and progress on hydrogen metallurgy. *Int J Miner Metall Mater*. 1. Juni 2020;27(6):713–23.
12. Zhang H, Wang L, Van herle J, Maréchal F, Desideri U. Techno-economic comparison of green ammonia production processes. *Appl Energy*. 1. Februar 2020;259:114135.
13. Lazouski N, Limaye A, Bose A, Gala ML, Manthiram K, Mallapragada DS. Cost and Performance Targets for Fully Electrochemical Ammonia Production under Flexible Operation. *ACS Energy Lett*. 12. August 2022;7(8):2627–33.
14. Ghavam S, Vahdati M, Wilson IAG, Styring P. Sustainable Ammonia Production Processes. *Front Energy Res* [Internet]. 29. März 2021 [zitiert 19. März 2024];9. Verfügbar unter: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.580808>
15. Saha B, Vedachalam S, Dalai AK. Review on recent advances in adsorptive desulfurization. *Fuel Process Technol*. 1. April 2021;214:106685.
16. Tanimu A, Alhooshani K. Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis. *Energy Fuels*. 18. April 2019;33(4):2810–38.
17. Jumah A bin, Tedstone AA, Garforth AA. Hydrocracking of virgin and post-consumer polymers. *Microporous Mesoporous Mater*. 1. Februar 2021;315:110912.
18. Neuwirth M, Fleiter T, Manz P, Hofmann R. The future potential hydrogen demand in energy-intensive industries - a site-specific approach applied to Germany. *Energy Convers Manag*. 15. Januar 2022;252:115052.

19. Nascimento da Silva G, Rochedo PRR, Szklo A. Renewable hydrogen production to deal with wind power surpluses and mitigate carbon dioxide emissions from oil refineries. *Appl Energy*. 1. April 2022;311:118631.
20. Global Hydrogen Review 2023 – Analysis [Internet]. IEA. [zitiert 20. März 2024]. Verfügbar unter: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>
21. Friedmann SJ, Fan Z, Tang K. Low-Carbon Heat Solutions for Heavy Industry: Sources, Options, and Costs Today.
22. Ajanovic A, Sayer M, Haas R. On the future relevance of green hydrogen in Europe. *Appl Energy*. 15. März 2024;358:122586.
23. Lagioia G, Spinelli MP, Amicarelli V. Blue and green hydrogen energy to meet European Union decarbonisation objectives. An overview of perspectives and the current state of affairs. *Int J Hydrog Energy*. 12. Januar 2023;48(4):1304–22.
24. Panchenko VA, Daus YuV, Kovalev AA, Yudaev IV, Littl YuV. Prospects for the production of green hydrogen: Review of countries with high potential. *Int J Hydrog Energy*. 8. Februar 2023;48(12):4551–71.
25. Pressemitteilung, European Green Deal: the Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions, 14 July 2021 [Internet]. European Commission. [zitiert 21. März 2024]. Verfügbar unter: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_21_3541
26. Regulation - 2021/1119 - EN - EUR-Lex [Internet]. [zitiert 21. März 2024]. Verfügbar unter: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2021/1119/oj>
27. Gailani A, Cooper S, Allen S, Pimm A, Taylor P, Gross R. Assessing the potential of decarbonization options for industrial sectors. *Joule*. März 2024;8(3):576–603.
28. Jolaoso LA, Bello IT, Ojelade OA, Yousuf A, Duan C, Kazempoor P. Operational and scaling-up barriers of SOEC and mitigation strategies to boost H2 production- a comprehensive review. *Int J Hydrog Energy*. 15. Oktober 2023;48(85):33017–41.
29. Ivanova ME, Peters R, Müller M, Haas S, Seidler MF, Mutschke G, u. a. Technological Pathways to Produce Compressed and Highly Pure Hydrogen from Solar Power. *Angew Chem Int Ed*. 2023;62(32):e202218850.
30. E. Wolf S, E. Winterhalder F, Vibhu V, Haart LGJ (Bert) de, Guillon O, Eichel RA, u. a. Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. *J Mater Chem A*. 2023;11(34):17977–8028.
31. He S, Zou Y, Chen K, Jiang SP. A critical review of key materials and issues in solid oxide cells. *Interdiscip Mater*. 2023;2(1):111–36.
32. Wang Y, Wehrle L, Banerjee A, Shi Y, Deutschmann O. Analysis of a biogas-fed SOFC CHP system based on multi-scale hierarchical modeling. *Renew Energy*. 1. Januar 2021;163:78–87.

33. Dewa M, Elharati MA, Hussain AM, Miura Y, Song D, Fukuyama Y, u. a. Metal-supported solid oxide fuel cell system with infiltrated reforming catalyst layer for direct ethanol feed operation. *J Power Sources*. 1. September 2022;541:231625.
34. Mori T, Wepf R, Jiang SP. Future prospects for the design of 'state-of-the-art' solid oxide fuel cells. *J Phys Energy*. Juli 2020;2(3):031001.
35. Su H, Hu YH. Progress in low-temperature solid oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Chem Eng J*. 15. Dezember 2020;402:126235.
36. Zheng Y, Chen Z, Zhang J. Solid Oxide Electrolysis of H₂O and CO₂ to Produce Hydrogen and Low-Carbon Fuels. *Electrochem Energy Rev*. 1. September 2021;4(3):508–17.
37. Le LQ, Meisel C, Hernandez CH, Huang J, Kim Y, O'Hayre R, u. a. Performance degradation in proton-conducting ceramic fuel cell and electrolyzer stacks. *J Power Sources*. 30. Juli 2022;537:231356.
38. Guillon O, Herausgeber. *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage* [Internet]. 1. Aufl. Elsevier Ltd.; 2019. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04078-8>
39. Kurzweil P. Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle. In: *Brennstoffzellentechnik* [Internet]. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; 2016 [zitiert 15. April 2024]. S. 17–52. Verfügbar unter: http://link.springer.com/10.1007/978-3-658-14935-2_2
40. Zhou XD, Singhal SC. Structure and bonding: solid oxide fuel cells. *Fuel Cells Hydrog Storage*. 2011;1–32.
41. Nagel FP, Schildhauer TJ, Biollaz SMA, Wokaun A. Performance comparison of planar, tubular and Delta8 solid oxide fuel cells using a generalized finite volume model. *J Power Sources*. 15. September 2008;184(1):143–64.
42. Li G, Gou Y, Qiao J, Sun W, Wang Z, Sun K. Recent progress of tubular solid oxide fuel cell: From materials to applications. *J Power Sources*. 30. November 2020;477:228693.
43. Singhal SC. Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochem Soc Interface*. 1. Dezember 2007;16(4):41.
44. Timurkutluk B, Timurkutluk C, Mat MD, Kaplan Y. A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev*. 1. April 2016;56:1101–21.
45. Tietz F. Thermal expansion of SOFC materials. *Ionics*. 1999;5(1–2):129–39.
46. Stanislawski M, Froitzheim J, Niewolak L, Quadackers WJ, Hilpert K, Markus T, u. a. Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings. *J Power Sources*. 10. Februar 2007;164(2):578–89.

47. Bianco M, Linder M, Larring Y, Greco F, Van herle J. Chapter 7 - Lifetime Issues for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects. In: Brandon NP, Ruiz-Trejo E, Boldrin P, Herausgeber. Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability [Internet]. Academic Press; 2017 [zitiert 30. April 2024]. S. 121–44. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081011027000076>
48. Wu J, Liu X. Recent Development of SOFC Metallic Interconnect. *J Mater Sci Technol.* 1. April 2010;26(4):293–305.
49. Goebel C, Berger R, Bernuy-Lopez C, Westlinder J, Svensson JE, Froitzheim J. Long-term (4 year) degradation behavior of coated stainless steel 441 used for solid oxide fuel cell interconnect applications. *J Power Sources.* 15. Februar 2020;449:227480.
50. Thublaor T, Wiman P, Siripongsakul T, Chandra-ambhorn S. Development of Annealed Mn–Co and Mn–Co–Cu Coated AISI 430 Stainless Steels for SOFC Interconnect Application. *Oxid Met.* 1. August 2021;96(1):93–103.
51. Hilpert K, Das D, Miller M, Peck DH, Weiß R. Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes. *J Electrochem Soc.* 1. November 1996;143(11):3642.
52. Tan KH, Rahman HA, Taib H. Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review. *Int J Hydrog Energy.* 22. November 2019;44(58):30591–605.
53. Park BK, Lee JW, Lee SB, Lim TH, Park SJ, Park CO, u. a. Cu- and Ni-doped Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ spinel coatings on metallic interconnects for solid oxide fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* 10. September 2013;38(27):12043–50.
54. Singh K, Walia T. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell. *Int J Energy Res.* 2021;45(15):20559–82.
55. Bogicevic A, Wolverton C. Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia. *Phys Rev B.* 17. Januar 2003;67(2):024106.
56. Arabaci A. Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria. *Ceram Int.* 1. Mai 2015;41(4):5836–42.
57. Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. *Solid State Ion.* 1. Januar 1996;83(1):1–16.
58. Mai A, Haanappel VAC, Tietz F, Stöver D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part II. Influence of the CGO interlayer. *Solid State Ion.* 15. Oktober 2006;177(19):2103–7.
59. Badwal SPS. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. *Solid State Ion.* 1. Mai 1992;52(1):23–32.

60. Luo J, Almond DP, Stevens R. Ionic Mobilities and Association Energies from an Analysis of Electrical Impedance of ZrO₂-Y₂O₃ Alloys. *J Am Ceram Soc.* 2000;83(7):1703–8.
61. Drożdż-Cieśla E, Wyrwa J, Pyda W, Rękas M. A new method of preparing Ni/YSZ cermet materials. *J Mater Sci.* März 2012;47(6):2807–17.
62. Tanasini P, Cannarozzo M, Costamagna P, Faes A, Van Herle J, Hessler-Wyser A, u. a. Experimental and Theoretical Investigation of Degradation Mechanisms by Particle Coarsening in SOFC Electrodes. *Fuel Cells.* 2009;9(5):740–52.
63. Shri Prakash B, Senthil Kumar S, Aruna ST. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 1. August 2014;36:149–79.
64. Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, Stöver D, Ahmad-Khanlou A. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ion.* 1. Dezember 2000;138(1):79–90.
65. Harboe S, Schreiber A, Margaritis N, Blum L, Guillon O, Menzler NH. Manufacturing cost model for planar 5 kWel SOFC stacks at Forschungszentrum Jülich. *Int J Hydrog Energy.* 18. März 2020;45(15):8015–30.
66. Choi MB, Singh B, Wachsman ED, Song SJ. Performance of La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} and La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ oxygen electrodes with Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ barrier layer in reversible solid oxide fuel cells. *J Power Sources.* 1. Oktober 2013;239:361–73.
67. Fan H, Keane M, Singh P, Han M. Electrochemical performance and stability of lanthanum strontium cobalt ferrite oxygen electrode with gadolinia doped ceria barrier layer for reversible solid oxide fuel cell. *J Power Sources.* 5. Dezember 2014;268:634–9.
68. Coddet P, Amany ML, Vulliet J, Caillard A, Thomann AL. YSZ/GDC bilayer and gradient barrier layers deposited by reactive magnetron sputtering for solid oxide cells. *Surf Coat Technol.* 15. Januar 2019;357:103–13.
69. Oh EO, Whang CM, Lee YR, Park SY, Prasad DH, Yoon KJ, u. a. Fabrication of thin-film gadolinia-doped ceria (GDC) interdiffusion barrier layers for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) by chemical solution deposition (CSD). *Ceram Int.* 2014;40(6):8135–42.
70. Railsback J, Choi SH, Barnett SA. Effectiveness of dense Gd-doped ceria barrier layers for (La,Sr)(Co,Fe)O₃ cathodes on Ytria-stabilized zirconia electrolytes. *Solid State Ion.* 2019;335:74–81.
71. Sønnderby S, Klemensø T, Christensen BH, Almtøft KP, Lu J, Nielsen LP, u. a. Magnetron sputtered gadolinia-doped ceria diffusion barriers for metal-supported solid oxide fuel cells. *J Power Sources.* 2014;267:452–8.

72. Szász J, Wankmüller F, Wilde V, Störmer H, Gerthsen D, Menzler NH, u. a. Nature and Functionality of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}/\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_{2-\delta}$ Interfaces in SOFCs. *J Electrochem Soc.* 2018;165(10):F898.
73. Zarabi Golkhatmi S, Asghar MI, Lund PD. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. *Renew Sustain Energy Rev.* 1. Juni 2022;161:112339.
74. Mendonça C, Ferreira A, Santos D. Towards the Commercialization of Solid Oxide Fuel Cells: Recent Advances in Materials and Integration Strategies. *Fuels.* Oktober 2021;2:393–419.
75. Menzler NH, Schäfer D, Kruse N, Peters R, Kunz F. Solid Oxide Cells for Hydrogen Generation and Usage: From Materials to Systems.
76. Han F, Lang M, Szabo P, Geipel C, Walter C, Costa R. Performance and Degradation of Electrolyte Supported SOECs with Advanced GDC Thin-film Layers in Long-term Stack Test. *ECS Trans.* 19. Mai 2023;111(6):2015.
77. KERAFOl, Thermal Management, Ceramic Tapes & Substrates, Filterkeramik, SOFC und Porzellanfolien - KERAFOl [Internet]. [zitiert 8. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://www.kerafol.com>
78. Nechache A, Hody S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. *Renew Sustain Energy Rev.* 1. Oktober 2021;149:111322.
79. Roehrens D, Han F, Haydn M, Schafbauer W, Sebold D, Menzler NH, u. a. Advances beyond traditional SOFC cell designs. *Int J Hydrog Energy.* 21. September 2015;40(35):11538–42.
80. Faes A, Hessler-Wyser A, Zryd A, Van Herle J. A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode. *Membranes.* 2012;2(3):585–664.
81. Riegraf M, Szabo P, Lang M, Costa R, Rothe S, Megel S, u. a. Electrochemical Analysis of an Electrolyte-Supported Solid Oxide Cell-Based MK35x Stack during Long-Term Electrolysis Operation. *J Electrochem Soc.* Mai 2024;171(5):054504.
82. Ningbo sofc Energy Technology Co., Ltd. [Internet]. [zitiert 8. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://sofc.com.cn>
83. FCM, fuelcellmaterials, a Nexceris company [Internet]. [zitiert 8. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://fuelcellmaterials.com>
84. DANA HULL | Bloomberg. Bloom Energy unveils its 'Bloom Box' fuel cell [Internet]. *The Mercury News.* [zitiert 8. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://www.mercurynews.com/2010/02/24/bloom-energy-unveils-its-bloom-box-fuel-cell>
85. Venkataraman S, Kalika V, Weingaertner D. SOFC hot box components [Internet]. *Google Patents*; 2015 [zitiert 14. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://patents.google.com/patent/US9190673B2/en>

86. Deepika P, Kumar MN, Sivasankar P. A review: bloom box–a solid oxide fuel cell. *Int Res J Eng Technol.* 2018;5:1562–7.
87. Zhou XD, Electrochemical Society, Electrochemical Society, Herausgeber. *Ionic and Mixed Conducting Ceramics 11 (IMCC 11).* Pennington, NJ, USA: ECS, the Electrochemical Society; 2017. 200 S. (ECS transactions Fuel cells, electrolyzers, and energy conversion).
88. Udomsilp D, Lenser C, Guillon O, Menzler NH. Performance benchmark of planar solid oxide cells based on material development and designs. *Energy Technol.* 2021;9(4):2001062.
89. Elcogen | Solid Oxide Fuel Cells and Stacks [Internet]. Affordable Green Hydrogen. [zitiert 8. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://elcogen.com>
90. Yu S, Zhang S, Schäfer D, Peters R, Kunz F, Eichel RA. Numerical Modeling and Simulation of the Solid Oxide Cell Stacks and Metal Interconnect Oxidation with OpenFOAM. *Energies.* 29. April 2023;16(9):3827.
91. Corre G, Brisse A. 9000 Hours Operation of a 25 Solid Oxide Cells Stack in Steam Electrolysis Mode. *ECS Trans.* 2. Juni 2015;68(1):3481.
92. Pagliari M, Montinaro D, Martelli E, Campanari S, Donazzi A. Experimental Analysis of the Effect of Cathodic CO₂ Supply to Industrial Solid Oxide Fuel Cells. *ECS Trans.* 19. Mai 2023;111(6):673.
93. Ihringer R. 2R-Cell: A Universal Cell for an Easy and Safe SOFC Operation. *ECS Trans.* 25. April 2011;35(1):393.
94. Leah RT, Bone A, Hammer E, Selcuk A, Rahman M, Clare A, u. a. Development Progress on the Ceres Power Steel Cell Technology Platform: Further Progress Towards Commercialization. *ECS Trans.* 30. Mai 2017;78(1):87.
95. Zakaria Z, Awang Mat Z, Abu Hassan SH, Boon Kar Y. A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature. *Int J Energy Res.* 2020;44(2):594–611.
96. Schafbauer W. Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen. Bd. 66. Forschungszentrum Jülich; 2010.
97. Besendörfer G, Roosen A, Modes C, Betz T. Factors influencing the green body properties and shrinkage tolerance of LTCC green tapes. *Int J Appl Ceram Technol.* 2007;4(1):53–9.
98. Böhnlein-Mauß J, Sigmund W, Wegner G, Meyer WH, Heßel F, Seitz K, u. a. The function of polymers in the tape casting of alumina. *Adv Mater.* 1992;4(2):73–81.
99. Somalu MR, Muchtar A, Daud WRW, Brandon NP. Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* August 2017;75:426–39.

100. Baharuddin NA, Rahman NFA, Rahman HA, Somalu MR, Azmi MA, Raharjo J. Fabrication of high-quality electrode films for solid oxide fuel cell by screen printing: A review on important processing parameters. *Int J Energy Res.* 1. September 2020;44(11):8296–313.
101. Mezger T. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations-und Oszillations-Rheometern.* 5., vollständig überarbeitete Auflage. Farbe Lack Bibl Hann Vincentz Isbn 9783866306332. 2016;
102. German RM. Thermodynamics of sintering. In: *Sintering of advanced materials.* Elsevier; 2010. S. 3–32.
103. Bjørk R, Tikare V, Frandsen HL, Pryds N. The sintering behavior of close-packed spheres. *Scr Mater.* 1. Juli 2012;67(1):81–4.
104. Tsoga A, Gupta A, Naoumidis A, Nikolopoulos P. Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology. *Acta Mater.* 2000;48(18–19):4709–14.
105. Yokokawa H, Sakai N, Kawada T, Dokiya M. Phase diagram calculations for ZrO₂ based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides. In: *Science and technology of zirconia V.* CRC Press; 2023. S. 59–68.
106. Gross R, Marx A. *Festkörperphysik.* Oldenbourg Wissenschaftsverlag Verlag; 2012.
107. Malzbender J, Batfalsky P, Vaßen R, Shemet V, Tietz F. Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode. *J Power Sources.* 1. März 2012;201:196–203.
108. Kirchherr J, Reike D, Hekkert M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resour Conserv Recycl.* 1. Dezember 2017;127:221–32.
109. Kirchherr J, Yang NHN, Schulze-Spüntrup F, Heerink MJ, Hartley K. Conceptualizing the Circular Economy (Revisited): An Analysis of 221 Definitions. *Resour Conserv Recycl.* 1. Juli 2023;194:107001.
110. Rosner F, Rao A, Samuelsen S. Economics of cell design and thermal management in solid oxide fuel cells under SOFC-GT hybrid operating conditions. *Energy Convers Manag.* 15. September 2020;220:112952.
111. James BD, Prosser JH, Das S. HTE Stack Manufacturing Cost Analysis [Internet]. Verfügbar unter: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2022-03/HTE%20Workshop-Strategic%20Analysis.pdf>
112. Dai H, Kou H, Tao Z, Liu K, Xue M, Zhang Q, u. a. Optimization of sintering temperature for SOFCs by a co-firing method. *Ceram Int.* 1. April 2020;46(5):6987–90.

113. Menzler N, Malzbender J, Schoderböck P, Kauert R, Buchkremer H. Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells*. 1. Juni 2014;14.
114. Martinez-Laserna E, Gandiaga I, Sarasketa-Zabala E, Badedo J, Stroe DI, Swierczynski M, u. a. Battery second life: Hype, hope or reality? A critical review of the state of the art. *Renew Sustain Energy Rev*. 2018;93:701–18.
115. Casals LC, García BA, Canal C. Second life batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis. *J Environ Manage*. 2019;232:354–63.
116. Martinez-Laserna E, Sarasketa-Zabala E, Sarria IV, Stroe DI, Swierczynski M, Warnecke A, u. a. Technical viability of battery second life: A study from the ageing perspective. *IEEE Trans Ind Appl*. 2018;54(3):2703–13.
117. Fang Q, Blum L, Stolten D. Electrochemical Performance and Degradation Analysis of an SOFC Short Stack Following Operation of More than 100,000 Hours. *J Electrochem Soc*. 16. Dezember 2019;166(16):F1320.
118. Nguyen VN, Fang Q, Packbier U, Blum L. Long-term tests of a Jülich planar short stack with reversible solid oxide cells in both fuel cell and electrolysis modes. *Int J Hydrog Energy*. 15. April 2013;38(11):4281–90.
119. Tonini D, Albizzati PF, Caro D, De Meester S, Garbarino E, Blengini GA. Quality of recycling: Urgent and undefined. *Waste Manag*. 1. Juni 2022;146:11–9.
120. ISO 14044:2006, Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines [Internet]. [zitiert 15. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://www.iso.org/standard/38498.html>
121. Geyer R, Kuczenski B, Zink T, Henderson A. Common Misconceptions about Recycling. *J Ind Ecol*. 2016;20(5):1010–7.
122. Andreasi Bassi S, Tonini D, Saveyn H, Astrup TF. Environmental and Socioeconomic Impacts of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Packaging Management Strategies in the EU. *Environ Sci Technol*. 4. Januar 2022;56(1):501–11.
123. Council H. Hydrogen Insights 2022—An updated perspective on hydrogen market development and actions required to unlock hydrogen at scale. *Hydrog Counc McKinsey Co*. 2022;
124. Flis G. CATF – Solid Oxide Electrolysis: A Technology Status Assessment [Internet]. Clean Air Task Force; 2023 Nov [zitiert 22. Oktober 2024]. Verfügbar unter: <https://www.catf.us/resource/solid-oxide-electrolysis-technology-status-assessment/>
125. Kiemel S, Smolinka T, Lehner F, Full J, Sauer A, Mieke R. Critical materials for water electrolyzers at the example of the energy transition in Germany. *Int J Energy Res*. 2021;45(7):9914–35.

126. Buchheit KL, Noring AA, Iyengar AKS, Hackett G. Solid Oxide Cell and Stack Manufacturing Cost Tool [Internet]. National Energy Technology Laboratory (NETL), Pittsburgh, PA, Morgantown, WV, and Albany, OR (United States); 2022 Jan [zitiert 17. Mai 2024]. Report No.: DOE/NETL-2022/3230. Verfügbar unter: <https://www.osti.gov/biblio/1842506>
127. Biswas S, Dhawale DS, Hosseini T, Kaur G, Giddey S, Haque N. A Review on Critical Metals Used in Solid Oxide Cells for Power ↔ X Applications and Materials Recyclability. ACS Sustain Chem Eng. 22. April 2024;12(16):6037–58.
128. European Commission, Directorate-General for Internal Market I Entrepreneurship and SMEs, Grohol M, Veeh C. Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report. Publications Office of the European Union; 2023.
129. Eikeng E, Makhsoos A, Pollet BG. Critical and strategic raw materials for electrolyzers, fuel cells, metal hydrides and hydrogen separation technologies. Int J Hydrog Energy. 19. Juni 2024;71:433–64.
130. Commission Decision of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste (notified under document number C(2000) 1147) (Text with EEA relevance) (2000/532/EC)Text with EEA relevance [Internet]. Dez 6, 2023. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/dec/2000/532/2023-12-06/eng>
131. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance)Text with EEA relevance [Internet]. Feb 18, 2024. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/2024-02-18/eng>
132. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast) Text with EEA relevance [Internet]. OJ L Juni 8, 2011. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/dir/2011/65/oj/eng>
133. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC (Text with EEA relevance)Text with EEA relevance [Internet]. Dez 1, 2023. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/2023-12-01/eng>
134. Statistics | Eurostat [Internet]. [zitiert 19. Mai 2024]. Verfügbar unter: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wastrt/default/table?lang=de

135. Regulation (EU) 2024/1157 of the European Parliament and of the Council of 11 April 2024 on shipments of waste, amending Regulations (EU) No 1257/2013 and (EU) 2020/1056 and repealing Regulation (EC) No 1013/2006 (Text with EEA relevance) [Internet]. Apr 11, 2024. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/reg/2024/1157/oj/eng>
136. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (recast) Text with EEA relevance [Internet]. OJ L Juli 4, 2012. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/dir/2012/19/oj/eng>
137. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles [Internet]. März 30, 2023. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/dir/2000/53/2023-03-30/eng>
138. Regulation (EU) 2023/1542 of the European Parliament and of the Council of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC (Text with EEA relevance) [Internet]. OJ L Juli 12, 2023. Verfügbar unter: <http://data.europa.eu/eli/reg/2023/1542/oj/eng>
139. Wright EI, Clegg AJ, Rahimifard S, Jones L. An Investigation Into End-of-Life Management of Solid Oxide Fuel Cells | SMART - Sustainable Manufacturing & Recycling Technologies [Internet]. [zitiert 22. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://www.centreforsmart.co.uk/publications/an-investigation-into-end-of-life-management-of-solid-oxide-fuel-cells>
140. Wright EI, Rahimifard S. Strategic Decision Making for End-of-Life Management of Fuel Cells. In: Dornfeld DA, Linke BS, Herausgeber. Leveraging Technology for a Sustainable World. Berlin, Heidelberg: Springer; 2012. S. 185–90.
141. Wright EI, Rahimifard S. Strategic Decision Making for End-of-Life Management of Fuel Cells. In: Dornfeld DA, Linke BS, Herausgeber. Leveraging Technology for a Sustainable World. Berlin, Heidelberg: Springer; 2012. S. 185–90.
142. Lastam J, Sergeev D, Grüner D, Müller M, Schwaiger R. Unlocking the Value of End-of-Life JÜLICH Solid Oxide Cell Stack Interconnect Assembly: A Combined Experimental and Thermodynamic Study on Metallic Resource Recyclability. Metals. April 2024;14(4):406.
143. Al Assadi A, Goes D, Baazouzi S, Staudacher M, Malczyk P, Kraus W, u. a. Challenges and prospects of automated disassembly of fuel cells for a circular economy. Resour Conserv Recycl Adv. 1. November 2023;19:200172.
144. HyTechCycling - New recycling and dismantling technologies [Internet]. HyTechCycling. [zitiert 21. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://hytechcycling.eu>
145. Lotrič A, Stropnik R, Mori M, Drobnič B, Jurjevčič B, Sekavčnik M. D2.1 Assessment of critical materials and components in FCH technologies [Internet]. 2018 [zitiert 21. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://hytechcycling.eu/wp->

- content/uploads/d2-1-assessment-of-critical-materials-den-components-in-fch-technologies.pdf
146. Mori M, Stropnik R, Sekavčnik M, Lotrič A. Criticality and Life-Cycle Assessment of Materials Used in Fuel-Cell and Hydrogen Technologies. *Sustainability*. Januar 2021;13(6):3565.
 147. Zapp P. Ganzheitliche Material-und Energiefluss-analyse von SOFC Hochtemperatur-brennstoffzellen. *Berichte - Forschungszentrum Jüli*. 1998;
 148. Häfele S, Hauck M, Dailly J. Life cycle assessment of the manufacture and operation of solid oxide electrolyser components and stacks. *Int J Hydrog Energy*. 2016;41(31):13786–96.
 149. Giraldi MR, François JL, Martin-del-Campo C. Life cycle assessment of hydrogen production from a high temperature electrolysis process coupled to a high temperature gas nuclear reactor. *Int J Hydrog Energy*. 2015;40(10):4019–33.
 150. Ferriz AM, Bernad A, Lorenzo CM. D2.5 Study on needs and challenges in the phase of recycling and dismantling [Internet]. 2017 [zitiert 21. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/D2.5-Study-on-needs-and-challenges-in-the-phase-of-recycling.pdf>
 151. Valente A, Iribarren D, Dufour J. D3.1 New end-of-life technologies applicable to FCH products [Internet]. 2018 [zitiert 21. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://hytechcycling.eu/wp-content/uploads/d3-1-report-on-new-recycling-technologies-applied-to-fch-products.pdf>
 152. Kamiya M, Mori Y, Kojima T, Sasai R, Itoh H. Recycling process for yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics using a hydrothermal treatment. *J Mater Cycles Waste Manag*. 1. März 2007;9(1):27–33.
 153. Kaiser C, Buchwald T, A. Peuker U. Ultrasonic decoating as a new recycling path to separate oxygen side layers of solid oxide cells. *Green Chem*. 2024;26(2):960–7.
 154. Best4HY [Internet]. best4hy. [zitiert 22. Mai 2024]. Verfügbar unter: <https://best4hy-project.eu>
 155. Saffirio S, Pylypko S, Fiorot S, Schiavi I, Fiore S, Santarelli M, u. a. Hydrothermally-assisted recovery of Yttria- stabilized zirconia (YSZ) from end-of-life solid oxide cells. *Sustain Mater Technol*. 1. September 2022;33:e00473.
 156. Saffirio S, Anelli S, Pylypko S, Rath MK, Smeacetto F, Fiorilli S. Recycling and reuse of ceramic materials from components of waste solid oxide cells (SOCs). *Ceram Int*. 15. September 2024;50(18, Part B):34472–7.
 157. Yenesew GT, Quarez E, La Salle ALG, Nicollet C, Joubert O. Recycling and characterization of end-of-life solid oxide fuel/electrolyzer ceramic material cell components. *Resour Conserv Recycl*. 2023;190:106809.

158. Yenesew GT, Nicollet C, Quarez E, Le Gal La Salle A, Joubert O. Scalable Recycling and Characterization of End-of-Life Solid Oxide Cell Ceramic Component Materials [Internet]. Rochester, NY; 2024 [zitiert 27. September 2024]. Verfügbar unter: <https://papers.ssrn.com/abstract=4733452>
159. Ahn S, Patil S, Rudolph M. Influence of surfactants on selective mechanical separation of fine active materials used in high temperature electrolyzers contributing to circular economy. *Ind Chem Mater*. 2024;2(3):469–80.
160. Mrozik W, Rajaeifar MA, Heidrich O, Christensen P. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2021;14(12):6099–121.
161. Sheth RP, Ranawat NS, Chakraborty A, Mishra RP, Khandelwal M. The lithium-ion battery recycling process from a circular economy perspective—a review and future directions. *Energies*. 2023;16(7):3228.
162. Ahuis M, Doose S, Vogt D, Michalowski P, Zellmer S, Kwade A. Recycling of solid-state batteries. *Nat Energy*. 2024;1–13.
163. Kiyek V, Hilger M, Rosen M, Gross JP, Mann M, Fattakhova-Rohlfing D, u. a. Waste minimization in all-solid-state battery production via re-lithiation of the garnet solid electrolyte LLZO. *J Power Sources*. 30. Juli 2024;609:234709.
164. Fan E, Yang J, Huang Y, Lin J, Arshad F, Wu F, u. a. Leaching Mechanisms of Recycling Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by a Malonic Acid-Based Leaching System. *ACS Appl Energy Mater*. 28. September 2020;3(9):8532–42.
165. Sinha MK, Purcell W. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*. 1. August 2019;187:168–86.
166. Nicol MJ. The role and use of hydrogen peroxide as an oxidant in the leaching of minerals. 1. acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2020;193:105328.
167. Faraji F, Alizadeh A, Rashchi F, Mostoufi N. Kinetics of leaching: A review. *Rev Chem Eng*. 2022;38(2):113–48.
168. Wang F, Nishi M, Brito ME, Kishimoto H, Yamaji K, Yokokawa H, u. a. Sr and Zr diffusion in LSCF/10GDC/8YSZ triplets for solid oxide fuel cells (SOFCs). *J Power Sources*. 2014;258:281–9.
169. Liu YL, Hagen A, Barfod R, Chen M, Wang HJ, Poulsen FW, u. a. Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs. *Solid State Ion*. 2009;180(23–25):1298–304.
170. Simrick NJ, Kilner JA, Atkinson A, Rupp JLM, Ryll TM, Bieberle-Hütter A, u. a. Micro-fabrication of patterned LSCF thin-film cathodes with gold current collectors. *Solid State Ion*. 2011;192(1):619–26.
171. Chen K, Li N, Ai N, Li M, Cheng Y, Rickard WD, u. a. Direct application of cobaltite-based perovskite cathodes on the yttria-stabilized zirconia electrolyte for

- intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Mater Chem A*. 2016;4(45):17678–85.
172. Fan L, Wang J, Huang Z, Yao X, Hou N, Gan T, u. a. Enhancement of the electrocatalytic activity of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} through surface modification by acid etching. *Catal Today*. 2021;364:97–103.
173. Guo W, Cui L, Xu H, Gong C. Selective dissolution of A-site cations of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite catalysts to enhance the oxygen evolution reaction. *Appl Surf Sci*. 1. November 2020;529:147165.
174. Benedetto Mas A, Fiore S, Fiorilli S, Smeacetto F, Santarelli M, Schiavi I. Analysis of Lanthanum and Cobalt Leaching Aimed at Effective Recycling Strategies of Solid Oxide Cells. *Sustainability*. Januar 2022;14(6):3335.
175. Hou X, Jones BT. Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry. Bd. 2000, *Encyclopedia of analytical chemistry*. John Wiley & Sons Chichester, UK; 2000.
176. Küster FW, Thiel A, Fischbeck K. Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker [Internet]. 65.–67. Aufl. Heidelberg: Walter De Gruyter & Co; 1955 [zitiert 17. Oktober 2024]. Verfügbar unter: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783111665023/html>
177. Rein H. Scanning electron microscopy, *DAZ*, Nr. 36. 9. September 2010;150:50–6.
178. Bragg WH. IX. Bakerian Lecture.— X-rays and crystal structure. *Philos Trans R Soc Lond Ser Contain Pap Math Phys Character*. Januar 1997;215(523–537):253–74.
179. Merkus HG. Particle size measurements: fundamentals, practice, quality. Bd. 17. Springer Science & Business Media; 2009.
180. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*. 1938;60(2):309–19.
181. Ambroz F, Macdonald TJ, Martis V, Parkin IP. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*. 1. November 2018;2(11):1800173.
182. Coats AW, Redfern JP. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*. 1. Januar 1963;88(1053):906–24.
183. DIN E. 1288 Bestimmung der Biegefestigkeit von Glas. 2000. DIN Dtsch Inst Für Norm EV Berl.
184. Yan G, Nonemacher JF, Zheng H, Finsterbusch M, Malzbender J, Krüger M. An investigation on strength distribution, subcritical crack growth and lifetime of the lithium-ion conductor Li₇La₃Zr₂O₁₂. *J Mater Sci*. 2019;54:5671–81.
185. Malzbender J, Steinbrech RW. Threshold fracture stress of thin ceramic components. *J Eur Ceram Soc*. 1. Januar 2008;28(1):247–52.

186. Malzbender Jür, Steinbrech RW, Singheiser L. Failure probability of solid oxide fuel cells. *Adv Solid Oxide Fuel Cells Ceram Eng Sci Proc.* 2005;26:293–8.
187. Wolf SE, Vibhu V, Tröster E, Vinke IC, Eichel RA, de Haart LGJ (Bert). Steam Electrolysis vs. Co-Electrolysis: Mechanistic Studies of Long-Term Solid Oxide Electrolysis Cells. *Energies.* Januar 2022;15(15):5449.
188. Klotz D, Weber A, Ivers-Tiffée E. Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta.* 10. Februar 2017;227:110–26.
189. Sarner S, Schreiber A, Menzler NH, Guillon O. Recycling Strategies for Solid Oxide Cells. *Adv Energy Mater.* 2022;12(35):2201805.
190. Sarner S, Menzler NH, Hilgers A, Guillon O. Recycling and Reuse Strategies for Ceramic Components of Solid Oxide Cells. *ECS Trans.* 19. Mai 2023;111(6):1369.
191. Sarner S, Menzler NH, Malzbender J, Hilger M, Sebold D, Weber A, u. a. Towards a scalable recycling process for ceramics in fuel-electrode-supported solid oxide cells. *Green Chem.* 2025;27(8):2252–62.
192. Bishop SR, Duncan K, Wachsmann ED. Thermo-Chemical Expansion of SOFC Materials. *ECS Trans.* 28. Juni 2006;1(7):13.
193. Chi R, Xu Z. A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid. *Metall Mater Trans B.* 1. April 1999;30(2):189–95.
194. Wang Y, Ziemkiewicz P, Noble A. A Hybrid Experimental and Theoretical Approach to Optimize Recovery of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage Precipitates by Oxalic Acid Precipitation. *Minerals.* Februar 2022;12(2):236.
195. Zhang W, Noble A, Ji B, Li Q. Effects of contaminant metal ions on precipitation recovery of rare earth elements using oxalic acid. *J Rare Earths.* 1. März 2022;40(3):482–90.
196. Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, u. a. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta.* 10. August 2007;597(2):179–86.
197. Deming SN. Multiple-criteria optimization. *J Chromatogr A.* 1. Januar 1991;550:15–25.
198. De Vreese P, Brooks NR, Van Hecke K, Van Meervelt L, Matthijs E, Binnemans K, u. a. Speciation of Copper(II) Complexes in an Ionic Liquid Based on Choline Chloride and in Choline Chloride/Water Mixtures. *Inorg Chem.* 7. Mai 2012;51(9):4972–81.
199. Propach V, Reinen D. Über die Farbe von „NiO“/The Different Colours of „NiO“. *Z Für Naturforschung B.* 1978;33(6):619–21.

200. Zimmermann A, Hoffman M, Flinn BD, Bordia RK, Chuang T, Fuller ER, u. a. Fracture of Alumina with Controlled Pores. *J Am Ceram Soc.* September 1998;81(9):2449–57.
201. Flinn BD, Bordia RK, Zimmermann A, Rödel J. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering. *J Eur Ceram Soc.* 1. Dezember 2000;20(14):2561–8.
202. Wei J, Osipova T, Malzbender J, Krüger M. Mechanical characterization of SOFC/SOEC cells. *Ceram Int.* 1. Juli 2018;44(10):11094–100.
203. Matthew Wilson A, J. Bailey P, A. Tasker P, R. Turkington J, A. Grant R, B. Love J. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chem Soc Rev.* 2014;43(1):123–34.
204. Krishnan S, Zulkapli NS, Kamyab H, Taib SM, Din MFBM, Majid ZA, u. a. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview. *Environ Technol Innov.* 1. Mai 2021;22:101525.
205. Siwal SS, Kaur H, Deng R, Zhang Q. A review on electrochemical techniques for metal recovery from waste resources. *Curr Opin Green Sustain Chem.* 1. Februar 2023;39:100722.
206. Chen Q, Yao Y, Li X, Lu J, Zhou J, Huang Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *J Water Process Eng.* 1. Dezember 2018;26:289–300.
207. Verma A, Kore R, Corbin DR, Shiflett MB. Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review. *Ind Eng Chem Res.* 28. August 2019;58(34):15381–93.
208. Park YM, Lim H, Moon JH, Lee HN, Son SH, Kim H, u. a. High-Yield One-Pot Recovery and Characterization of Nanostructured Cobalt Oxalate from Spent Lithium-Ion Batteries and Successive Re-Synthesis of LiCoO₂. *Metals.* August 2017;7(8):303.
209. Batti NR, Mandre NR. Recovery and Characterization of Nickel Oxalate and Oxide Obtained from Spent Methanation Catalysts. *Metall Mater Trans B.* 1. Juni 2020;51(3):1225–32.
210. Liu W, Feng L, Zhang C, Yang H, Guo J, Liu X, u. a. A facile hydrothermal synthesis of 3D flowerlike CeO₂ via a cerium oxalate precursor. *J Mater Chem A.* 2013;1(23):6942–8.
211. Fan B, Chen X, Zhou T, Zhang J, Xu B. A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Manag Res.* 7. März 2016;34.
212. Sahu K, Sahoo R, Beshra L, Mohapatra M. Facile synthesis of nickel oxalate@carbon as electrical double layer and its derived nickel oxide as pseudo-type supercapacitor electrodes. *Ionics.* 1. Februar 2021;27:1–14.

213. Minu C, Vimal G, Mani K, Jose G, Biju PR, Joseph C, u. a. Growth and characterization of Sm³⁺ doped cerium oxalate single crystals. *J Mater Res Technol.* 1. März 2016;5.
214. Bin Yousaf A, Imran M, Farooq M, Kasák P. Interfacial Phenomenon and Nanostructural Enhancements in Palladium Loaded Lanthanum Hydroxide Nanorods for Heterogeneous Catalytic Applications. *Sci Rep.* 12. März 2018;8.
215. A.A. Balboul B, El-Roudi AM, Samir E, Othman AG. Non-isothermal studies of the decomposition course of lanthanum oxalate decahydrate. *Thermochim Acta.* Mai 2002;387(2):109–14.
216. Bacce ED, Pires AM, Davalos MR, Jafelicci M. Thermal decomposition and rehydration of strontium oxalate: morphological evolution. *Int J Inorg Mater.* 1. September 2001;3(6):443–52.
217. Liu F, Peng C, Wilson BP, Lundström M. Oxalic Acid Recovery from High Iron Oxalate Waste Solution by a Combination of Ultrasound-Assisted Conversion and Cooling Crystallization. *ACS Sustain Chem Eng.* 21. Oktober 2019;7(20):17372–8.

ANHANG

(A) Ergänzende Tabelle zu Kapitel 3.2.1, S. 37

Faktoren zur Umrechnung von Elementen in Oxide aus Küster et al. (1955).¹⁷⁶

Element	Oxid	Faktor
Al	Al ₂ O ₃	1.890
B	B ₂ O ₃	3.219
Ba	BaO	1.116
Ce	Ce ₂ O ₃	1.171
Co	CoO	1.271
Cr	Cr ₂ O ₃	1.461
Cu	CuO	1.252
Fe	Fe ₂ O ₃	1.430
Gd	Gd ₂ O ₃	1.153
Hf	HfO ₂	1.179
La	La ₂ O ₃	1.173
Mg	MgO	1.658
Mn	MnO ₂	1.582
Na	Na ₂ O	1.348
Ni	NiO	1.273
S	SO ₄	2.996
Sc	Sc ₂ O ₃	1.534
Si	SiO ₂	2.139
Sr	SrO	1.183
Ti	TiO ₂	1.668
Y	Y ₂ O ₃	1.270
Zn	ZnO	1.245
Zr	ZrO ₂	1.351

(B) Ergänzende Modellberechnungen zu Kapitel 4.2.2, S. 57, 59

Regressionsgleichungen zur Beschreibung der Versuchsmodelle:

Linear: $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$

Zweifaktoriell: $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$

Quadratisch: $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$

Y = Lösungseffizienz (%)

X_1 = Temperatur (°C)

X_2 = Säurekonzentration (%)

X_3 = Kontaktzeit (min)

b_0 = Modellkonstante (y -Achsenschnittpunkt)

b_1, b_2, b_3 = Koeffizienten für lineare Terme

b_{12}, b_{13}, b_{23} = Koeffizienten für Interaktionsterme (zweifaktoriell)

b_{11}, b_{22}, b_{33} = Koeffizienten für quadratische Terme

Modellergebnisse **HCl-Lösung**, gerundet auf vier Nachkommastellen (quadratisch, $Y_{LSCF, Ni, GDC, YSZ}$):

$Y_{LSCF} = 29,0093 + (0,5251 X_1) + (4,0067 X_2) + (0,5643 X_3) + (-0,0248 X_1X_2) + (-0,0002 X_1X_3) + (-0,0155 X_2X_3) + (-0,0014 X_1^2) + (-0,0351 X_2^2) + (-0,0017 X_3^2)$
$Y_{Ni} = -74,2172 + (-0,4147 X_1) + (9,3995 X_2) + (1,3269 X_3) + (-0,0172 X_1X_2) + (0,0035 X_1X_3) + (-0,0111 X_2X_3) + (0,0065 X_1^2) + (-0,1581 X_2^2) + (-0,0060 X_3^2)$
$Y_{GDC} = 9,7864 + (-2,1503 X_1) + (1,7368 X_2) + (-0,0194 X_3) + (0,0398 X_1X_2) + (0,0116 X_1X_3) + (0,0168 X_2X_3) + (0,0146 X_1^2) + (0,0038 X_2^2) + (-0,0019 X_3^2)$
$Y_{YSZ} = 0,0070 + (-0,0160 X_1) + (0,0666 X_2) + (0,0045 X_3) + (0,0003 X_1X_2) + (0,0001 X_1X_3) + (-0,0001 X_2X_3) + (0,0001 X_1^2) + (-0,0016 X_2^2) + (-0,0001 X_3^2)$

Modellergebnisse der **HNO₃-Lösung**, gerundet auf vier Nachkommastellen (quadratisch, Y_{LSCF} ; linear, Y_{Ni} ; zweifaktoriell, Y_{YSZ}):

$Y_{LSCF} = 75,4238 + (-0,5152 X_1) + (0,4213 X_2) + (0,1852 X_3) + (0,0050 X_1X_2) + (0,0005 X_1X_3) + (0,0002 X_2X_3) + (0,0030 X_1^2) + (-0,0128 X_2^2) + (-0,0003 X_3^2)$
$Y_{Ni} = -12,0701 + (0,4460 X_1) + (0,7851 X_2) + (0,1505 X_3)$
$Y_{YSZ} = 1,04923 + (-0,0262 X_1) + (-0,0001 X_2) + (-0,0064 X_3) + (0,0001 X_1X_2) + (0,0002 X_1X_3) + (-0,0001 X_2X_3)$

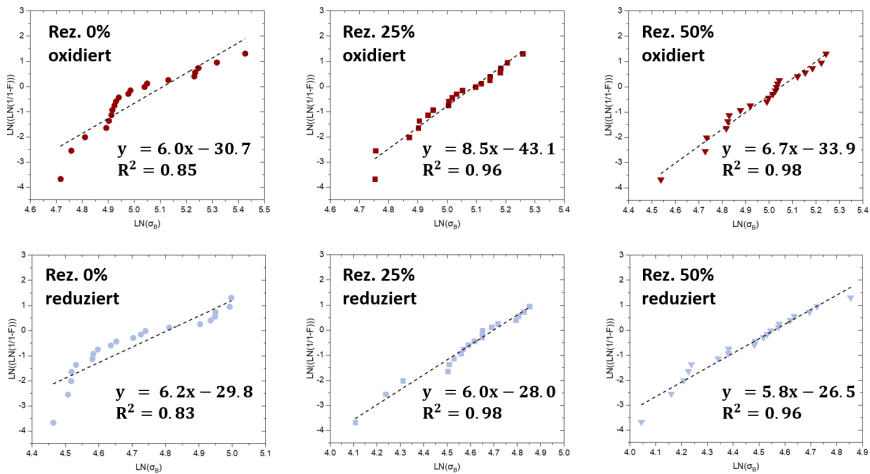
(C) Ergänzende Tabelle zu Kapitel 4.3.4, S. 64-65

ICP-OES-Analyse von betriebenen Festoxidzellmaterial am Forschungszentrum Jülich im Vollzellzustand, nach dem partiellen Auslaugen in HCl und von der HCl-Lösung.

Zustand	Bruchstück	YSZ (Gew%)	NiO (Gew%)	LSCF/LSC/LCC (Gew%)	GDC (Gew%)	Σ Spuren (Gew%)
Reoxidierte Vollzelle (Vollaufschluss)	F1004-113	29,80	44,81	16,96	1,41	0,03
	F1002-183	32,79	48,76	11,74	1,47	0,02
	F1004-117	33,40	48,63	10,34	1,69	0,02
	F1002-197	41,17	45,83	7,85	0,58	0,54
	F1002-199	42,08	45,19	11,82	0,56	0,02
	F1004-132	40,42	42,01	10,76	1,99	0,22
	F1004-130	43,63	47,10	5,34	0,59	0,03
	F1004-115	48,28	51,56	0,13	0,11	0,18
	F1002-161	37,21	56,01	5,19	0,80	0,09
	F1002-174	38,37	58,18	3,79	0,31	0,02
Festbestand nach HCl-Lösung (partiell gelöst)	F1004-113	28,64	42,52	-	1,26	0,01
	F1002-183	30,66	44,17	0,10	1,11	0,01
	F1004-117	32,75	48,37	0,06	1,90	0,04
	F1002-197	40,39	43,15	0,03	0,57	0,04
	F1002-199	39,09	42,65	0,01	0,48	0,02
	F1004-132	37,17	39,59	-	1,83	0,02
	F1004-130	42,48	45,57	0,01	0,57	0,06
	F1004-115	44,12	46,72	0,13	0,12	0,16
	F1002-161	34,71	53,98	0,00	0,63	0,07
	F1002-174	35,94	54,74	-	0,30	0,02
Gelöste Fracht	F1004-113	-	-	18,79	-	-
	F1002-183	-	-	13,29	-	-
	F1004-117	-	0,08	11,81	-	-
	F1002-197	0,05	0,23	7,21	-	-
	F1002-199	-	0,23	11,75	-	-
	F1004-132	-	0,88	13,16	-	0,16
	F1004-130	-	0,05	7,80	-	-
	F1004-115	-	1,02	2,63	-	0,01
	F1002-161	-	0,09	5,42	-	0,08
	F1002-174	-	0,16	3,95	-	-

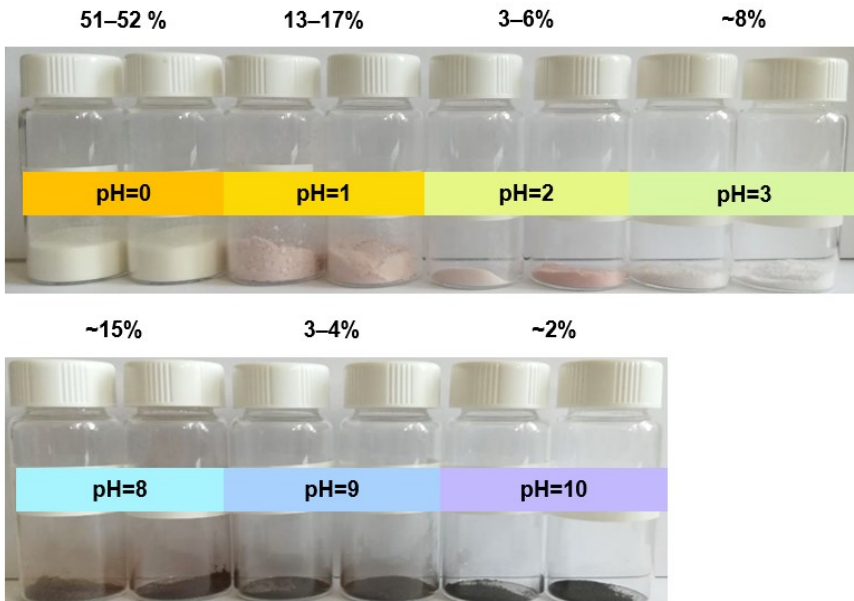
(D) Ergänzende Abbildung zu Kapitel 4.3.3, S78

Lineare Regression der logarithmierten Bruchspannungen zur Bestimmung des Weibull-Moduls von Festoxidzellsubstraten mit 0-, 25-, 50 Rezyklatanteil (Rez.) in oxidierten und reduzierten Proben.



(E) Ergänzende Abbildung zu Kapitel 4.4.1, S.83

Gefällte Oxalat-Hydrat- (pH 0–3) und gefällte Hydroxidproben (pH 8–10), mit den zugehörigen Massenanteile am Gesamtgewicht aller Proben.



DANKSAGUNG

Meine Promotionszeit am Forschungszentrum Jülich wurde von vielen Personen begleitet, die den Weg und den Ausgang meiner Arbeit geprägt haben. Ich möchte die Gelegenheit ergreifen, mich bei all diesen Menschen herzlich zu bedanken.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Olivier Guillon, danke ich für die Übernahme des Erstreferats und die hervorragende Betreuung. Trotz vollem Terminkalender ergab sich, wann immer nötig, die Gelegenheit, fachlich anregende Diskussionen zu führen und Fokuspunkte der Forschungsarbeit neu zu justieren. Zudem möchte ich mich dafür bedanken, dass mir die Teilnahme an diversen nationalen und internationalen Konferenzen ermöglicht wurde, die mich auf sozialer und wissenschaftlicher Ebene bereichert haben. Ich danke Prof. Dr. Bernd Friedrich herzlich für die Übernahme des Zweitreferats und den damit verbundenen Aufwand. Meinem Betreuer, Herrn Hon.-Prof. Dr. Norbert H. Menzler, danke ich für die Übernahme des Drittreferats. Vielen Dank für die offene Tür, die kreativen Ideen, Ratschläge und motivierenden Worte sowie die Möglichkeit, allerhand Dinge ohne Umwege zu besprechen.

Die Arbeitsatmosphäre am IMD-2 habe ich stets als angenehm empfunden und möchte mich bei allen Personen bedanken, die mich am Institut unterstützt haben. Bei Ralf Kauert und Jan-Philipp Treitz möchte ich mich für die Hilfe beim Foliengießen und Siebdrucken bedanken. Volker Bader danke ich für die Bedienung der Öfen, Dr. Doris Sebold für die tollen Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, Sigrid Schwartz-Lückge, Marie-Theres Gerhards und Andrea Hilgers für die Pulveruntersuchungen. Für die administrative Hilfe möchte ich mich bei Irmgard Mingers, Vicky Tirtsey, Ivonne Lichtenfeld und Stefan Weitz bedanken. Meinen Doktorandenkolleg*innen danke ich für die tolle Zeit - für Ratschläge und Hilfestellungen, aber auch die zwischenzeitlichen Ablenkungen und Zerstreuungen. Mein ganz besonderer Dank richtet sich an Martin Hilger für seine selbstlose und tatkräftige Unterstützung im Labor, das vorzügliche Essen (selbstgekocht und immer reichlich), die Autofahrten und die durchgeführten Nächte. Danke für deine Freundschaft, es hat mir immer Spaß gemacht!

Auch außerhalb des IMD-2 gab es tatkräftige Unterstützung: Ich möchte mich herzlich bei Nadine Wettengl vom ZEA-3 für die herausragende Zusammenarbeit und die zahlreichen ICP-OES-Analysen bedanken. Eine solche Schnelligkeit bei der Terminfindung durchzuführender Experimente und allgemeine Zuverlässigkeit habe ich selten erlebt. Bei Frau Tatjana Osipova und Herrn Dr. Jürgen Malzbender vom IMD-1 möchte ich mich für die mechanischen Festigkeitsuntersuchungen und die anschließenden Auswertungen bedanken. Der Arbeitsgruppe vom IET-1, Frau Claudia Tropartz, Frau Tanja Brambach und Herrn Dr. Bert de Haart danke ich für die Einzelzellmessungen. Auch bei Herrn Dr. André Weber vom Karlsruher Institut für Technologie möchte ich mich herzlich für die Einzelzellmessungen, sowie die zugehörigen Auswertungen bedanken.

Ein Dankeschön gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung und den Projektpartnern des Verbundprojektes „ReNaRe“ (Fördernummer: 03HY111J) für den konstruktiven Austausch.

Zuletzt danke ich von Herzen meinen engen Freunden Malte, Alex, Jan, Lena, Moritz, Aki, Maxi, Leni und Kevin, sowie meinen lieben Eltern und meinem Bruder für die Kraft, die Freude und den Halt im Leben. Danke auch meiner Freundin Levke – sich im Endspurt von unseren Abschlussarbeiten kennengelernt zu haben, war intensiv, aber auch intensiv schön, nicht wahr?

Band / Volume 647

Future Distribution Grids Using Geo-Referenced Synthetic Network Topologies

A. Bandam (2024), ix, 237 pp

ISBN: 978-3-95806-790-5

Band / Volume 648

Multi-scenario, high-resolution Lagrangian transport modeling for the analysis of the Asian tropopause aerosol layer

J. H. Clemens (2024), 143 pp

ISBN: 978-3-95806-792-9

Band / Volume 649

Prospektive Lebenszyklusanalysen von Power-to-Gas-Optionen

J. C. Koj (2024), XVIII, 197 pp

ISBN: 978-3-95806-794-3

Band / Volume 650

Assimilation of groundwater level and cosmic-ray neutron sensor soil moisture measurements into integrated terrestrial system models for better predictions

F. Li (2024), xvii, 172 pp

ISBN: 978-3-95806-796-7

Band / Volume 651

Integration of a rib-channel design to improve air-side contacting in solid oxide cell (SOC) stacks

Y. S. Ayhan (2024), 82 pp

ISBN: 978-3-95806-797-4

Band / Volume 652

Modelling Secondary Circulation in Convective Boundary Layer Using Large Eddy Simulation

L. Zhang (2024), 84 pp

ISBN: 978-3-95806-799-8

Band / Volume 653

Optionen zur Umsetzung der Klimaschutzziele im Verkehrssektor

S. Kraus (2025), XI, 317 pp

ISBN: 978-3-95806-802-5

Band / Volume 654

Modellierung der flächendifferenzierten Grundwasserneubildung für Schleswig-Holstein im Beobachtungszeitraum 1961 – 2021 und für Klimaszenarien bis 2100

I. McNamara, B. Tetzlaff, F. Wendland, T. Wolters (2025), 191 pp

ISBN: 978-3-95806-803-2

Band / Volume 655

Entwicklung alternativer Brenngaselektroden für die Hochtemperatur-Elektrolyse

F. E. Winterhalder (2025), vii, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-805-6

Band / Volume 656

Oxide-based All-Solid-State Batteries for and from Recycling Processes

V. M. Kiyek (2025), viii, 128 pp, xix

ISBN: 978-3-95806-806-3

Band / Volume 657

Investigation of current and future anthropogenic chemical regimes in simulation chamber experiments

M. Färber (2025), 213 pp

ISBN: 978-3-95806-809-4

Band / Volume 658

Dynamischer Betrieb von Polymer-Elektrolyt-Membran Wasserelektrolyseuren

E. Rauls (2025), XIV, 239 pp

ISBN: 978-3-95806-811-7

Band / Volume 659

Pore-scale reactive transport modeling in cementitious materials: Development and application of a high-performance computing code based on the Lattice-Boltzmann method

S. Rohmen (2025), X, 295 pp

ISBN: 978-3-95806-812-4

Band / Volume 660

Recyclingmöglichkeiten für die Keramikkomponenten einer Festoxidzelle

S. Sarner (2025), VIII, 122 pp

ISBN: 978-3-95806-816-2

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 660
ISBN 978-3-95806-816-2