

KERAMISCHE WERKSTOFFE FÜR DIE ENERGIETECHNIK

Autoren: Olivier Guillon¹, Robert Vaßen¹, Dietmar Koch², Ralf Kriegel³, Sanjay Mathur⁴, Gunnar Picht⁵, Eric Matte⁵, Piero Lupetin⁵

¹Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1): Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, Forschungszentrum Jülich;

²Institut für Bauweisen und Strukturtechnologie, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt; ³Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS; ⁴Institut für Anorganische Chemie, Universität Köln;

⁵Applied Research Materials, Corporate Research, Robert Bosch GmbH

In vielen Systemen der Energietechnik wie Gasturbinen, Hochtemperatur-Brennstoff- und Elektrolysezellen, Gastrennungsmodulen, Batterien sowie Anlagen zur elektrolytischen Wasserspaltung spielen Keramiken eine Schlüsselrolle. Dies liegt vor allem an ihren exzellenten thermomechanischen Eigenschaften sowie ihrer Korrosionsbeständigkeit und ihrem maßgeschneiderten elektrochemischen oder katalytischen Verhalten. Für solche Energiesysteme stellen die hohe Effizienz und die niedrigeren Degradationsraten bei Betriebsdauern von über 20 Jahren eine wichtige Voraussetzung dar.

Mit der „Energiewende“ hat Deutschland eine politische und gesellschaftliche Vorreiterrolle bei den globalen Anstrengungen zur Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien übernommen. Ein wesentliches Ziel ist die Verringerung der anthropogenen CO₂-Emissionen. Die zukünftige, zuverlässige und nachhaltige Energieversorgung erfordert die Entwicklung von neuen Materialien und Technologien, die die Kopplung verschiedener Energieträger zur bedarfsgerechten Energiebereitstellung auch bei der Fluktuation erneuerbarer Energien gewährleisten. Dabei ist ein hoher Wirkungsgrad der Gesamtprozesskette bei niedriger Degradation

erwünscht. Polygenerative Technologien wie Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen (stationäre Gasturbinen oder elektrochemische Energiewandler wie Brennstoffzellen) müssen deshalb mit elektrochemischen und stofflichen Energiespeichern sowie der Wärmeeinnutzung kombiniert werden.

Die folgende Aufstellung zeigt deutlich die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Hochleistungskeramiken in der Energietechnik. In den genannten Bereichen spielen keramische Werkstoffe eine wichtige Rolle, oft als Schlüsselkomponenten [1].

Hochtemperaturwerkstoffe für die Kraftwerkstechnik

In der Kraftwerkstechnik werden keramische Werkstoffe häufig als Beschichtungswerkstoffe eingesetzt, da sie aufgrund ihrer Hochtemperaturbeständigkeit höhere Betriebstemperaturen und damit verbesserte Wirkungsgrade primär in Gasturbinen ermöglichen. So werden metallische Strukturbauteile durch keramische Schichten geschützt, z.B. durch Wärmedämmschichten. Als Standardwerkstoff kommt hier 4-5 Mol-% Yttriumoxid teilstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) zum Einsatz. Dieses Material zeichnet sich durch eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, eine ausgezeichnete Hochtemperaturstabilität und gute Zähigkeit aus. Für noch höhere Anwendungstemperaturen oberhalb etwa 1300 °C

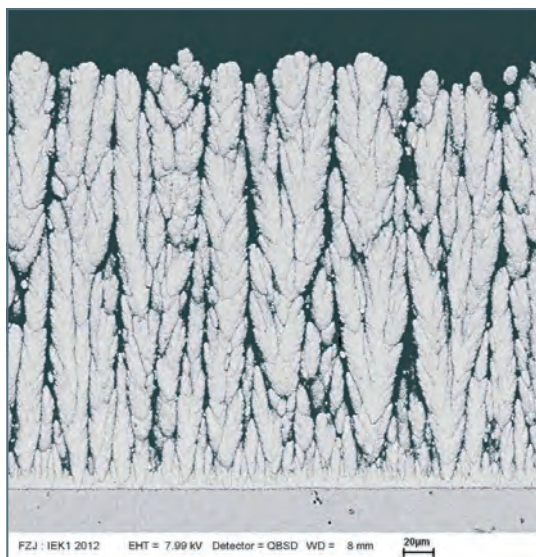


Abb. 1: Wärmedämmschichten aus YSZ (durch Plasma-Spray Physical Vapor Deposition abgeschieden, IEK-1, Forschungszentrum Jülich).

sind Pyrochlormaterialien wie Gadoliniumzirkonat attraktiv. Hergestellt werden die etwa 0,3 bis 1 mm dicken Wärmedämmschichten primär über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) oder Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) [2]. Auch Einlaufschichten, die für einen optimalen Dichtungsspalt zwischen Laufschaufeln und Gehäuse sorgen, sind im Bereich der Hochdruckturbine von Gasturbinen aus keramischen Materialien wie z. B. YSZ oder Spinell. Vielfach werden keramische Schichten auch gegen mechanischen Abrieb eingesetzt, wie etwa bei Verschleiß-, Fretting- und Erosionsschutzschichten. Typische verwendete Werkstoffe sind Carbide wie Wolfram- oder Chromcarbide mit metallischen Binderphasen oder Titancarbid und auch Aluminiumoxid. Aufgebracht werden solche Schichten über kinetische thermische Beschichtungsverfahren wie das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF). Im Bereich der Dampfturbine werden ebenfalls keramische Schichten auf Siliziumoxidbasis zur Verbesserung des Korrosions- und Erosionsverhaltens von Boilerkomponenten eingesetzt [3].

Für Anwendungen in der Energie- und Kraftwerkstechnik werden hochtemperatur- und korrosionsresistente Werkstoffe benötigt, die auch nach langen Belastungszyklen stabil und bruchzäh bleiben. Keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC) bieten für solche Anwendungen prinzipiell eine gute Option, allerdings befinden sich diese Materialien noch in der Entwicklung und müssen für alle Anwendungen maßgeschneidert werden. Nachdem in den 1990ern mit der Keramikbremse fürs Automobil ein erstes Großserienprodukt aus faserverstärkter Keramik auf den Markt kam, gibt es seit wenigen Jahren durch die erfolgreiche Markteinführung von Serienbauteilen für die Flugzeuggasturbine durch General Electric einen neuen Schub für diese Werkstoffe (s. auch Artikel „Faserverbundkeramik – Hochleistungsverbundwerkstoffe für extreme Anwendungen“ in diesem Heft). Die Faserverbundwerkstoffe besitzen eine hohe Bruchzähigkeit auch unter Wechselbeanspruchung und verfügen bei geeigneter Materialauswahl (oxidische oder nichtoxidische CMC) über eine hohe Oxidations- und Temperaturstabilität. Mit Beschichtungssystemen lassen sich die Eigenschaften noch weiter verbessern.

Wärmespeicher und -taucher, Absorber für Solarthermiekraftwerke

Wärmetauscher nutzen die Abwärme in industriellen bzw. Kraftwerksprozessen durch das Aufheizen von Prozessgasen durch heiße Abgase und erlauben so eine Wirkungsgradsteigerung der Prozesse. Materialien für Wärmetauscher müssen hochtem-

peraturbeständig und auch unter korrosiven/oxidierenden Bedingungen stabil sein sowie eine gute thermische Leitfähigkeit aufweisen. Für höchste Betriebsbedingungen oberhalb 850 °C kommen primär keramische Werkstoffe wie SiC und Al₂O₃ in Frage [4].

Auch für latente Wärmespeicher können keramische Materialien wie Granit oder Ton verwendet werden, obwohl sie im Vergleich zu den auch genutzten Metallen eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit dafür aber eine niedrigere Dichte und geringere Herstellungskosten aufweisen.

In Solarthermiekraftwerken können keramische Silikat oder Bauxit Werkstoffe in Partikel-Receivern eingesetzt werden. Als volumetrisches, poröses Receivermaterial spielt besonders Siliziumcarbid aufgrund seiner guten thermophysikalischen Eigenschaften und des hohen Absorptionsvermögens eine wichtige Rolle.

Keramische Gastrennmembranen

Im Rahmen einer nachhaltigen Synthese stofflicher Energieträger ist es notwendig, die benötigten Stoffströme zu steuern, zu reinigen und in ihrer Zusammensetzung auf das erwünschte Produkt gezielt einzustellen. Insbesondere müssen effiziente Verfahren zur Abscheidung von CO₂ aus den relevanten Prozessgasen entwickelt werden.

Membrantrennprozesse zeichnen sich häufig durch einen geringen Energieaufwand aus. Mischleitende keramische Membranen (MIEC-Mixed Ionic Electronic Conductor; Synonyme: ITM-Ion Transport Membranes, OTM-Oxygen Transport Membranes, Protonenleiter) ermöglichen außerdem eine unendliche Selektivität, da der bei hoher Temperatur (>650 °C, häufig 800-900 °C) ablaufende Trennprozess auf der gemischten Leitfähigkeit von Ionen (O²⁻, H⁺) und elektronischen Ladungsträgern (e⁻-Elektronen, h⁺-Defektelektronen) beruht. Die zugrundeliegenden Materialien basieren auf komplex zusammengesetzten Mischoxiden mit Perowskit (Barium/Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid, Strontiumtitanat als Sauerstoffionenleiter und Bariumcerat/zirkonat als Protonenleiter), Fluorit oder K₂NiF₄-Struktur. Für eine konkrete Anwendung sind angepasste Materialien und Membrankomponenten zu entwickeln.

Angestrebte Einsatzbereiche für H₂-MIEC-Membranen liegen vor allem im Bereich der H₂-Produktion aus Vergasung und Reformierungsprozessen, z. B. für IGCC-Kraftwerke, die Biomasse-Vergasung oder

für die Reformierung von Kraftstoffen (-> Brennstoffzelle). Da alternative H₂-Membranen (z.B. Pd-, Silica-Membranen) bei den Einsatzbedingungen dieser Prozesse nicht langzeitstabil sind, sind mischleitende keramische H₂-Membranen aus heutiger Sicht für eine zukünftige H₂-Wirtschaft nahezu unverzichtbar.

Der Einsatz von O₂-MIEC-Membranen in Membranreaktoren ermöglicht z.B. die Erzeugung von N₂-freiem Synthesegas aus Erdgas, die oxidative Kopplung (CH₄ -> C₂H₆) oder Dehydrierung (Alkane -> Alkene) von Kohlenwasserstoffen oder die Zersetzung von NO_x. Membrananlagen zur O₂-Produktion sind jedoch noch deutlich einfacher zu realisieren. Sie benötigen bei Beheizung mit Gas oder Abwärme weniger Strom als die kryogene Luftzerlegungsanlage ($\leq 0,38 \text{ kWh/Nm}^3 \text{ O}_2$) und können auch bei geringem O₂-Bedarf zur lokalen O₂-Bereitstellung eingesetzt werden [5]. Neben dem Einsatz des O₂ für Oxyfuel-Kraftwerke (CCS) können dadurch auch kleinskalige Verbrennungsprozesse energetisch optimiert (Einsparung von Primärbrennstoff, Wirkungsgradsteigerung von Motoren) oder aus diesen CO₂ abgetrennt (Carbon Capture and Storage) und für power-to-X-Prozesse (Carbon Capture and Utilization) genutzt werden. Erste Versuchsanlagen mit technisch relevanten O₂-Durchsätzen sind entsprechend **Abb. 2** im Bau.

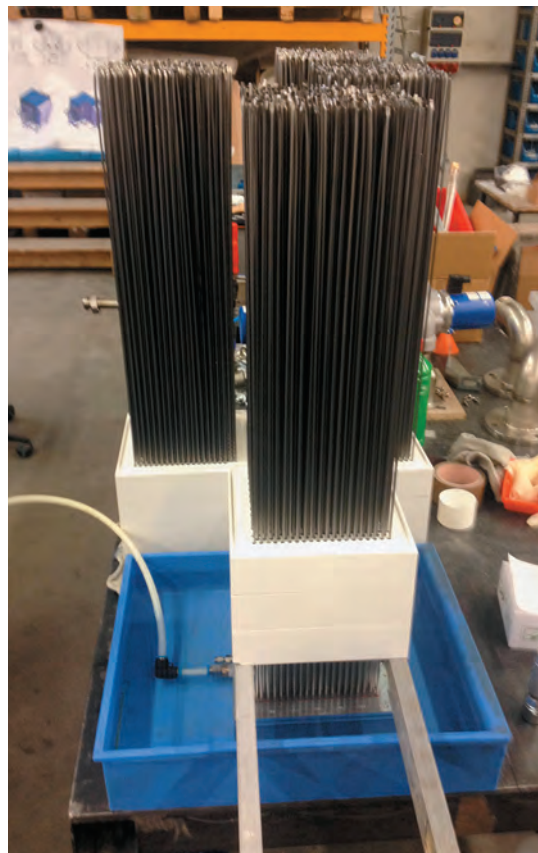


Abb. 2:

Membranmodule für einen O₂-MIEC-Generator (10 Nm³/h, < 0,5 kWh/Nm³ O₂) beim Drucktest [Fraunhofer IKTS/Tridelta-Thermprozess GmbH, Hermsdorf].

Festoxidbrennstoff- und Elektrolysezellen

SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) sind elektrochemische Systeme, in denen die chemische Energie eines Brennstoffgases über eine Redoxreaktion in elektrische Energie umgewandelt wird. Nach der ersten Demonstration moderner SOFCs im Jahr 1964 begannen in Japan, USA und Europa verschiedene Forschungsvorhaben [6]. Die Design Konzepte konzentrierten sich im Wesentlichen auf planare und tubulare Konzepte, die mechanisch von einer dickeren Keramikschiicht getragen wurden. In den 1990er Jahren wurde die Robustheit von SOFCs mit einem SOFC-Stack bewiesen, der eine Lebensdauer von 69 000h erreichte [7]. Aufgrund hoher Betriebstemperaturen von 600-1000 °C können verschiedene gasförmige Brennstoffe, z.B. dampfreformiertes Methan, Wasserstoff, Diesel oder LNG, eingesetzt werden. Im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen wird die elektrische bzw. Wärmeenergie in einer SOFC direkt erzeugt. Dabei können elektrische Netto-Wirkungsgrade von mehr als 60 %, bei stationären Anwendungen und kombinierter elektrischer Energie- und Wärmeezeugung von mehr als 80% erreicht werden [8].

Im Wesentlichen besteht eine SOFC aus einer Anode bzw. Kathode, welche durch einen Elektrolyten getrennt sind. Sowohl Anode als auch Kathode sind gasdurchlässig und besitzen eine gute Mischleitfähigkeit für Elektronen und Ionen. Der Elektrolyt hingegen besitzt eine hohe Ionenleitfähigkeit und blockiert den Elektronentransport. Die Redoxreaktion läuft dabei räumlich getrennt an den Grenzflächen zwischen Anode/Elektrolyt bzw. Kathode/Elektrolyt ab. An der Kathode wird molekularer Sauerstoff reduziert und diffundiert durch den Elektrolyt. An der Anode reagieren nun die zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen mit ionisierten Wasserstoffmolekülen zu Wasser unter Abgabe von Elektronen, thermischer Energie und den restlichen Verbrennungsprodukten. Alternativ führt auch die Zuführung von Kohlenstoffmonoxid (CO) beispielsweise aus reformiertem Methan zur gewünschten Redoxreaktion. Als kostengünstiger Feststoffelektrolyt findet hier Y-dotiertes Zirkoniumdioxid (Y:ZrO₂) in der kubischen Kristallmodifikation einen breiten Einsatz. Die Akzeptordotierung des ZrO₂ mit Y³⁺ hat das Entstehen von zweifach positiv geladenen Sauerstoffvakanz zur Folge, durch die die Sauerstoffionenleitfähigkeit generiert wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dabei von der Konzentration und der Mobilität der Defekte abhängig und besitzt bei ca. 8 mol% ein Maximum. Ein weiterer SOFC-Festkörperelektrolyt mit einer noch höheren Ionenleitfähigkeit und niedrigeren Arbeits-

temperaturen ($<700\text{ }^{\circ}\text{C}$) als Y:ZrO_2 ist Gadolinium dotiertes Ceriumdioxid (Gd:CeO_2 oder auch CGO). Aufgrund der höheren elektronischen Leitfähigkeit unter Anodenbedingungen wird jedoch oft eine weitere Y:ZrO_2 Schutzschicht verwendet. Aufgrund des sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruckes auf der Anodenseite werden hohe Anforderungen an die Phasenstabilität, katalytische Aktivität, elektronische Leitfähigkeit aber auch mechanische Festigkeit gestellt. Um diese Eigenschaften zu erreichen werden in der Regel Ni/Y:ZrO_2 oder Ni/Gd:CeO_2 Composite verwendet. Die Anodenreaktion findet dabei an den Drei-Phasengrenzen (TPB) statt. Die Eigenschaftsanforderungen an die Kathodenmaterialien beziehen sich auf eine hohe elektronische und Sauerstoffleitfähigkeit und eine hohe katalytische Aktivität für die Reduzierung des Sauerstoffs. Diese Anforderungen werden durch zwei verschiedene Materialklassen erreicht, dies sind **a**) Verbundwerkstoff aus Y:ZrO_2 und einem reinen elektronischen Leiter wie z.B. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ (LSM) oder **b**) elektronisch/ionische Mischleiter die auf komplexen Lanthan-Kobalt Oxiden z.B. $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ (LSCF) oder $(\text{La,Sr})(\text{Co})\text{O}_3$ (LSC) beruhen. Die Letzteren haben den großen Vorteil, dass sie die Kathodenreaktion nicht auf die TPB beschränken, was die elektrochemische Leistung signifikant erhöht. Aufgrund der geringeren Phasenstabilität von LSCF und LSC gegenüber Y:ZrO_2 wird jedoch eine zusätzliche CGO Schutzschicht benötigt. Der Aufbau einer modernen SOFC ist in **Abb. 3** dargestellt.

Ein wichtiger Schritt zur Verbesserung der SOFCs wurde mit der Entwicklung von anodengestützten Zellen (ASC) erreicht. Ein dünner Elektrolyt von wenigen zehn Mikrometern ermöglichte die Verringerung der Betriebstemperatur auf $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese niedrigen Temperaturen zusammen mit einem tieferen Verständnis und der Behebung der Degradationsmechanismen (z.B. Kathodenvergiftung durch Chrom) ermöglichten eine Steigerung der Lebensdauer auf 70000 Stunden mit Alterungs-raten $< 0,75\%/1000\text{ h}$ [9]. Die SOFC-Entwicklung konzentriert sich heute auf drei Bereiche: **(a)** Verbesserung der Leistung, **(b)** Verbesserung der Lebensdauer und **(c)** Abnahme der Herstellungskosten. Als mögliche Anwendungen sind unter anderem Systeme für die dezentrale Energieerzeugung, Kraft-Wärme-Kopplungs-Systeme und Range Extender für elektrische Fahrzeuge zu nennen.

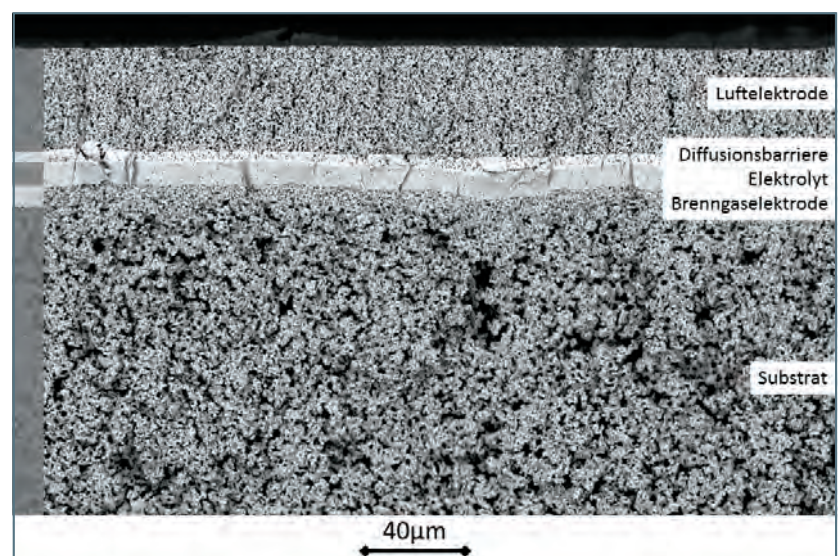
Festoxidbrennstoffzellen können im Elektrolysemodus betrieben werden, um Wasserstoff durch die Hochtemperaturelektrolyse von Wasserdampf zu erzeugen. Im Vergleich zur Niedertemperatur polymerbasierten Brennstoffzelle verringert sich der

Bedarf an elektrischer Energie durch den Einsatz von Wärme, die Kinetik ist schneller und es werden keine Edelmetalle benötigt. Degradationsphänomene scheinen ausgeprägter im Elektrolysemodus als im Brennstoffzellenmodus zu sein. Außerdem besteht ein ungenutztes Potenzial, CO_2 als Ausgangsprodukt zur Erzeugung von emissionsarmen Brenn- und Kraftstoffen und für Spezialchemikalien zu verwenden. Durch Ko-Elektrolyse von H_2O und CO_2 kann Synthesegas ($\text{CO}+\text{H}_2$ in variabler Zusammensetzung) produziert werden [10]. Synthesegas kann natürlich in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle reversibel verwendet und verstromt werden, ist aber auch einer der wichtigsten Bausteine der chemischen Industrie, da hieraus alle komplexeren Kohlenwasserstoffe aufgebaut werden können. Das Synthesegas wird derzeit durch partielle Oxidation oder Dampf-Reformierung von Kohlenwasserstoffen (in der Regel von fossilem Methan) und durch Vergasung von Kohle gewonnen. Pilotanlagen der power-to-X Technologien werden zurzeit entwickelt und getestet. Um den Gesamtwirkungsgrad der Wertschöpfungskette zu erhöhen, sollen Kosten gesenkt und der Wirkungsgrad erhöht werden.

Photokatalytische Wasserspaltung

Für die photokatalytische Wasserspaltung werden effiziente Katalysatoren benötigt, die einerseits einen Großteil des Sonnenlichtes absorbieren und die Energie für die Wasserspaltung zur Verfügung stellen und darüber hinaus möglichst langlebig, günstig und ungiftig sind, um großtechnisch eingesetzt werden zu können. Viele Materialien wie Perovskite, Hybrid- und Intermetallische-Materialien, die für Anwendungen in der Sensorik, Lithium-Ionen Akkumulatoren oder auch Solarzellen erforscht werden, genügen den Anforderungen, die an Halbleiterra-

Abb. 3: Bruchfläche einer anodegestützten Festoxidzelle (Forschungszentrum Jülich).



aterialien für die Photokatalytische Wasserspaltung gestellt werden, nicht. Damit an einer bestrahlten Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche die Spaltung des Wassers zu H_2 und O_2 stattfinden kann, müssen die Energieniveaus des Leitungsbandes und des Valenzbandes eine zum elektrochemischen Potenzial der H^+/H_2 und O_2/H_2O Paare passende Anordnung aufweisen.

Des Weiteren müssen sie in wässrigem Milieu bei unterschiedlichen pH-Werten und auch höheren Temperaturen eine lange Stabilität aufweisen, wodurch die Verwendung der in den letzten Jahren entwickelten Materialklassen in vielen Fällen eingeschränkt wird. Obwohl das Funktionsprinzip der photoelektrochemischen (PEC) Wasserspaltung bereits seit den 1970er Jahren erforscht wird [11], konnte diese Technologie bislang nicht großtechnisch umgesetzt werden, da die richtige Wahl des passenden Halbleitermaterials eine große Herausforderung für Forscher weltweit darstellt. Eine chemische Herangehensweise um nanoskalige Hochleistungskeramiken als Halbleiterelektrodenmaterialien darzustellen ermöglicht die Kontrolle über Korngröße, Zusammensetzung und Morphologie der Filme auf atomarer Ebene, wodurch Effizienz und Stabilität der Materialien beeinflusst wird. Zusätzlich ermöglicht der molekulare Aufbau der Materialien den Zugang zu neuartigen Materialien, welche auf konventionellen Wegen nicht herstellbar sind. Durch Nanostrukturierung, gezielte Dotierung sowie einen maßgeschneiderten Elektrodenaufbau ist es möglich, leistungsfähige und stabile Photoelektroden herzustellen, wobei hier keramische Materialien auf Grund ihrer strukturellen Vielfalt und Stabilität eine entscheidende Rolle spielen werden.

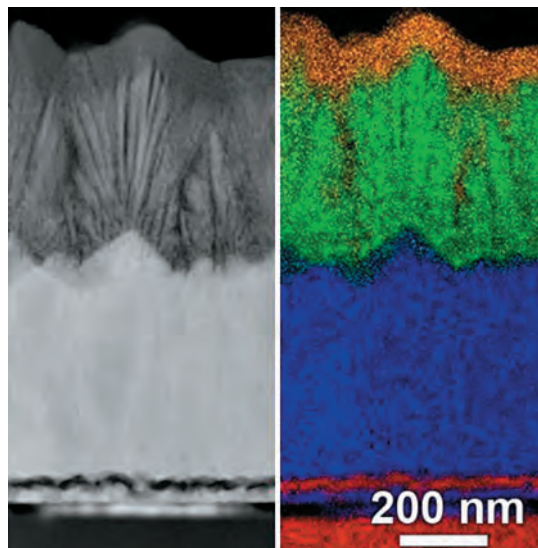


Abb. 4: TiO_2 und Fe_2O_3 Monolagen als effiziente Photoelektroden für die photoelektrochemische Aufspaltung des Wassers [12].

Niedrig- und Hochtemperatur-Batterien

Stärker als ursprünglich gedacht sind Speichertechnologien mit hoher Effizienz (d.h. mit wenigen Verlusten pro Lade-Entlade-Zyklus) unbedingt nötig, um die Stromüberschüsse aus regenerativen Technologien zeitversetzt nutzbar zu machen. Je nach Bedarf werden verschiedene Entladezeiten (von Sekunden bis Stunden) und Leistungsklassen (von kW bis einige MW) benötigt. Die vielfältigen Hochleistungskeramiken können hier zahlreiche Einsatzmöglichkeiten finden, so dass auf diesem Thema zurzeit intensiv geforscht wird.

Die kommerziell erhältlichen wieder aufladbaren Li-Ionen Batterien bieten die höchsten Energie- und Leistungsdichten von allen gängigen Technologien an. Aktive Kathodenmaterialien bestehen aus Oxid- oder Phosphatpulver auf Basis von Übergangsmetallen wie Eisen, Kobalt, Mangan etc. und selbstverständlich Lithium. In diesen Interkalationsmaterialien werden Lithium-Ionen ins Gitter ein- und ausgebaut. Dadurch entstehen Volumenänderungen und manchmal Phasenumwandlungen, sowie mikrostrukturelle Änderungen wie Risse. Als Anodenmaterialien werden Graphit aber auch Lithiumtitanat eingesetzt. Diese Pulver werden mittels etablierten Verfahren der keramischen Industrie als Schlicker auf Stromsammlerfolien gegossen, getrocknet und kalandriert.

Die herkömmlich flüssigen, organischen Elektrolyte sind giftig, gesundheitsgefährdend, mit der Luftfeuchte reaktiv und in einem begrenzten Temperaturbereich stabil. Brände in Elektroautos, Laptops und Handys finden oft ihren Ursprung in fehlerhaften Li-Ionen Zellen. Höhere Sicherheit könnte durch den Einsatz von keramikbasierten Separatoren und Festelektrolytschichten erreicht werden. Keramische und glaskeramische Ionenleiter zeigen hier durchaus Potenzial und können durch entsprechende Substitution und optimiertes Processing ionische Leitfähigkeitswerte von ca. 1 mS/cm bei Raumtemperatur erreichen [13]. Besonders interessant sind Lithium-Lanthan-Titanat (LLT), Lithium-Aluminium-Titanophosphat (LATP), Lithium-Lanthan-Zirkonat (LLZ) sowie die Li-Ge-P-Sulphid-Familie. Alle anorganischen Festkörperelektrolyten zeichnen sich durch eine hohe Selektivität aus, da nur Lithium-Ionen beweglich sind. Ebenso sind Na-ionenbasierte Festkörperrbatterien bei Raumtemperatur durchaus denkbar.

Als zusätzlicher Vorteil der Festelektrolyte können im Prinzip Hochkapazitätsanoden wie Li-Metalllegierungen mit Hochvoltkathodenmaterialien (> 5V gegenüber Li^+/Li) in einer Zelle kombiniert werden, so dass die Energiedichte noch erheblich gesteigert

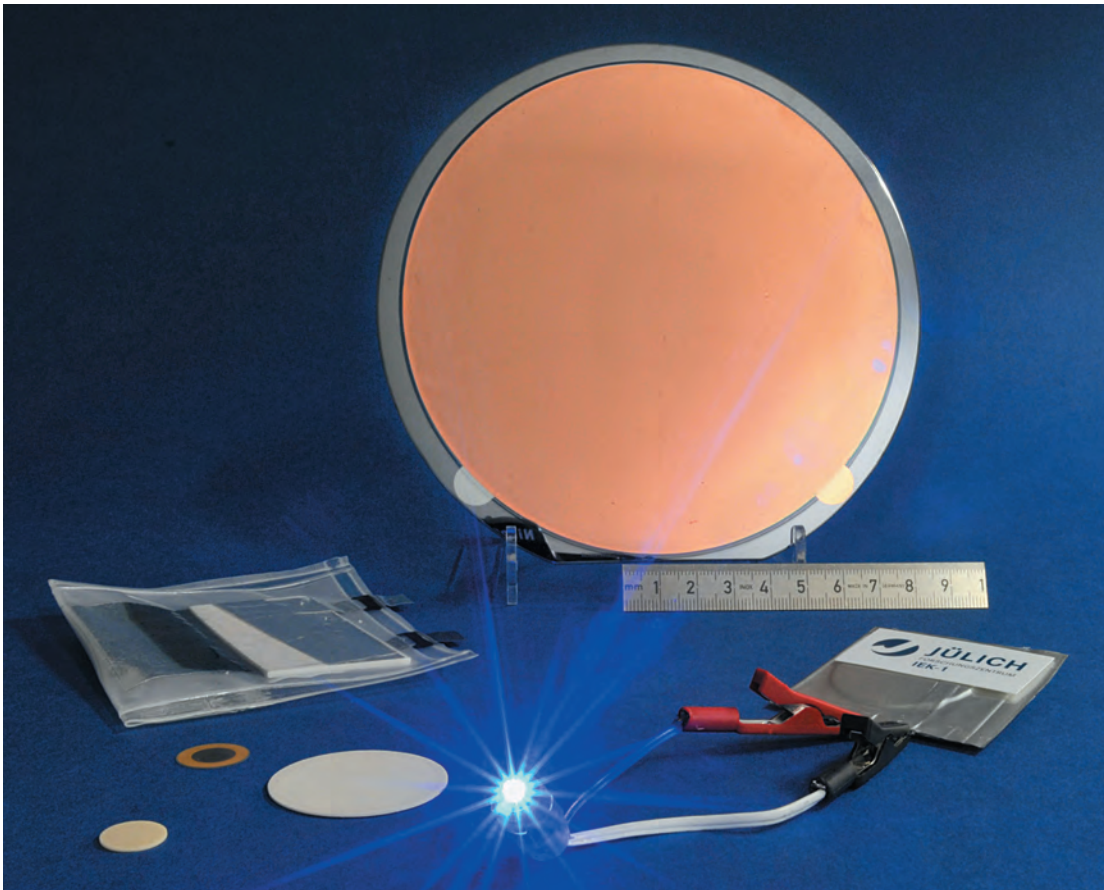


Abb. 5: Lithium-Ionen-Festkörperelektrolyte und Festkörperbatterien (IEK-1, Forschungszentrum Jülich).

wird (Abb. 5). Hier sind aber zahlreiche Herausforderungen zu meistern, von der Kompatibilität und Einsatz von Schutzschichten bis zu neuen, angepassten Herstellungsverfahren.

Neben Li-Ionen Akkumulatoren sind Na-Schwefel und Natrium-Nickelchlorid-Batterien für stationäre Anwendungen attraktiv. Zur Separation von Anode (flüssiges Natrium bei 300 °C) und Kathode werden keramischen Elektrolyten auf Basis von Na-beta-Aluminaten eingesetzt. Diese Technologien wurden bisher als Nischenmarkt gesehen. Einfachere Geometrien, Hochskalierung der Verfahren und Zellvolumen könnten aber zu einer wesentlichen Kostenreduktion und einer Verbreitung dieser Zellkonzepte führen. Detailliertere Informationen können aus dem Fachartikel in diesem Heft entnommen werden (M. Stelter, Keramische Energiespeicher).

Magnetwerkstoffe für die erneuerbare Stromerzeugung

Permanentmagnete werden für Generatoren in Windkraftanlagen in großen Mengen benötigt: In einer Drei-Megawatt-Windturbine stecken etwa 1,8 Tonnen Neodym-Eisen-Bor-Magnete. Der Einsatz von Dysprosium ermöglicht Einsatztemperaturen bis 200 °C.

Diese Seltenerd-magnete basieren aber auf kritischen Rohstoffen, deren Verfügbarkeit und Kosten stark fluktuieren. Daher steigt das Interesse für keramische Hartferritwerkstoffe in Motoranwendungen. Außerdem spielen Stromwandler bei regenerativen Stromerzeugungstechnologien wie Photovoltaik eine zentrale Rolle. Dort sind korrosionssichere keramische Weichferritkerne im Einsatz. Die Ferritmagnete haben niedrigere spezifische Energiedichten im Vergleich zu Seltenerd-magneten, aber sind deutlich billiger in der Massenproduktion. Sie können als eine ernsthafte Alternative berücksichtigt werden, wenn Gewicht und Trägheit eines Generatorrotors nicht die erste Priorität hat [14]. Durch Verbesserung von keramischen Hartferriten soll sich die Lücke zu den Seltenerd-magneten verringern. Verfolgte Strategien sind gezielte Substituierung, optimale Nutzung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Texturierung (Ausrichtung der Pulverpartikel bei der Formgebung, aber auch gerichtetes Kornwachstum beim Sintern).

Thermoelektrika

Thermoelektrische Generatoren, die Wärme direkt in nutzbare elektrische Energie umwandeln, sollen für die Nutzung der Abwärme von Verbrennungsmaschinen oder von industriellen Anlagen mittlerer

Größe eingesetzt werden [15]. Materialien mit thermoelektrischen Eigenschaften sind (Verbindungs-) Halbleiter mit einer herausragenden Kombination von Transporteigenschaften: Sie besitzen einen hohen Seebeck-Koeffizienten, d. h. eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit. Als geeignete Kandidaten werden u. a. Oxidkeramiken, wie $\text{Ca}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Ga-dotiertes ZnO , TiO_2 oder SrTiO_3 , in Betracht gezogen. Möglichst kleine Korngrößen in den Keramiken erhöhen dabei die Effizienz der thermoelektrischen Wandlung, da Nanostrukturen zwar die Wärmeleitfähigkeit dramatisch reduzieren, die elektrische Leitfähigkeit aber nicht beeinflussen. Durch den Einsatz von innovativen Herstellungsverfahren, wie FAST/SPS, ist es möglich, eine hohe Materialdichte bei gleichzeitigem Erhalt der Nano-Kristallinität zu erzielen. FAST/SPS sind folgerich-

tig Methoden der Wahl zur Verbesserung der thermoelektrischen Effizienz vieler Materialien [16].

Zusammenfassung

Keramiken sind Schlüsselwerkstoffe für eine sichere zukünftige Energieversorgung. Sie verfügen häufig über herausragende thermomechanische und elektrochemische Eigenschaften, die in weiten Bereichen angepasst und optimiert werden können. Dabei werden die Eigenschaften durch die Mikrostruktur und die Dimensionen der Einzelkomponenten wie Schichtdicken bestimmt, die wiederum von den Herstellungsverfahren sowie den gewählten Parametern abhängen. Die Überführung der entwickelten Materialien in funktionsfähige Komponenten stellt dabei einen kritischen und notwendigen Schritt im Hinblick auf die spätere Anwendung dar.

LITERATUR

1. Expertenstudie „Zukunftspotenziale von Hochleistungskeramiken“, 2014, DGM/DKG/VKI.
2. Thermal barrier coatings for more efficient gas turbines, MRS Bulletin, Vol. 37 (2012).
3. High-Temperature Ceramic Coating Protects Boiler Tubes from Slag Deposition and Corrosion, Material Matters, NACE International, Vol. 50, No.12 (2011) 16-18.
4. A. Sommers, Q. Wang, X. Han, C. T. Joen, Y. Park, A. Jacobi, Applied Thermal Engineering 30 (2010) 1277-1291.
5. R. Kriegel: DE102013107610A1, 17. 07. 2013
6. N. H. Behling, Fuel cells: Current technology challenges and future research needs/edited by Noriko Hikosaka Behling, Elsevier, Oxford, 2013.
7. S. C. Singhal (Ed.), Recent progress in tubular solid oxide fuel cell technology, 1997.
8. P. E. Dodds, I. Staffell, A. D. Hawkes, F. Li, P. Grünewald, W. McDowall, P. Ekins, International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 2065-2083.
9. L. Blum, L.G.J. de Haart, J. Malzbender, N. Margaritis, N. H. Menzler, Energy Technol. 4 (2016) 939-942.
10. S. Foit, R. Eichel, I. Vinke, L.G.J. de Haart, Angewandte Chemie Int. Ed. 2016.
11. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37-38.
12. A. Mettenböcker, Y. Gönüllü, T. Fischer, T. Heisig, A. Sasinka, C. Maccato, G. Carraro, C. Sada, D. Barreca, L. Mayrhofer, M. Moseler, A. Held, Mathur S. Nano Energy, 19 (2016) 415-427.
13. J. Janek, W. Zeier, Nature Energy, Vol. 1 (2016).
14. N A Bhuiyan, A McDonald, Power Electronics, Machines and Drives (PEMD 2016), 8th IET International Conference on, 19-21 April 2016, DOI: 10.1049/cp.2016.0300
15. K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Böttner, Adv. Energy Mat 1 (2011) 713-731.
16. O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Advanced Engineering Materials, Vol. 16 [7] (2014) 830-849.

KONTAKT

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH

Institut für Energie und Klimaforschung

IEK-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren

Prof. Dr.-Ing. Olivier Guillon

Wilhelm-Johnen-Straße

D-52428 Jülich

Tel.: +49 (0)2461 61-5181

o.guillon@fz-juelich.de

www.fz-juelich.de/iek/iek-1/