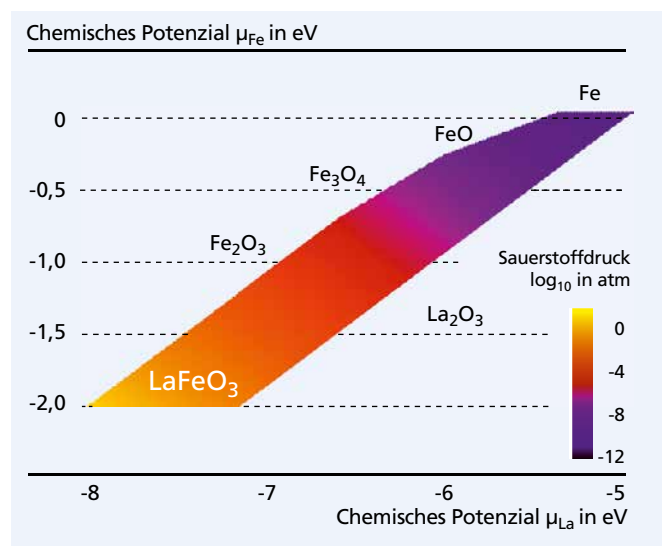


ATOMISTISCHE CHARAKTERISIERUNG VON ENERGIEMATERIALIEN

Die Ressourcenknappheit und der weltweit steigende Energiebedarf erfordern innovative Lösungen zur zukünftigen Sicherung der Energieversorgung. Um großtechnische Anlagen zur Gewinnung regenerativer Energie, die im Aufbau kosten- und ressourcenintensiv sind, effektiv zu nutzen, muss eine maximale Stromabnahme unabhängig von Tageszeit oder Wetterbedingungen gewährleistet sein. Den regenerativ erzeugten Überschussstrom für die Entwicklung und Inbetriebnahme von Festoxid-Elektrolysezellen nutzbar zu machen ist das Thema des BMBF-Kopernikus-Projekts »Power-to-X«. Diese Elektrolysezellen setzen Wasserdampf und Kohlendioxid in chemisches Synthesegas (Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid) um: durch atomare Ein- und Auslagerung sowie effektive Ladungstransferreaktionen in den Gasen an den Elektrodenoberflächen. Für die Effizienz dieser katalytischen Prozesse spielen atomare Defekte im Elektrodenmaterial eine zentrale Rolle. Mithilfe atomistischer Simulationen charakterisieren wir im Rahmen dieses Projekts die Eigenschaften von atomaren Defekten in der Perowskit-Materialklasse $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_3$ für die Sauerstoffelektroden.

Einfluss atomarer Defekte auf Materialfunktionalitäten

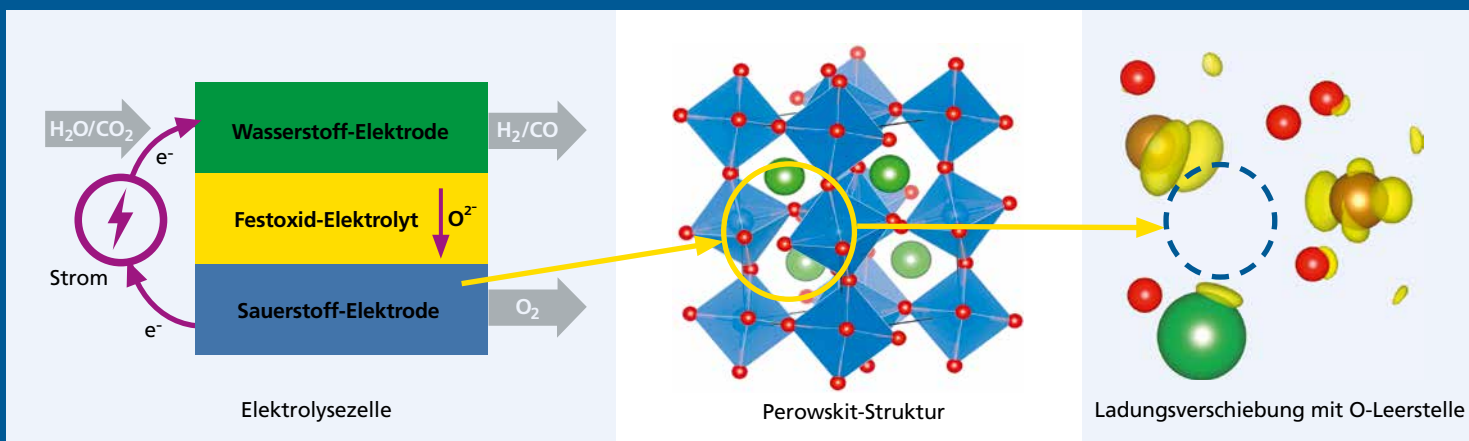
In jeder kristallinen Struktur liegen atomare Defekte oder »Punktdefekte« vor, die die Eigenschaften des Materials beeinflussen. Von technologischer Relevanz sind beispielsweise Fremdatom-Dotierungen in Halbleitermaterialien für Solarzellen, Gitterfehlstellen oder Zwischengitteratome in keramischen Elektrolyten für Festkörperionenbatterien, oder Sauerstoffleerstellen in Anoden für Brennstoff- und Elektrolysezellen. Mithilfe von auf der Dichtefunktionaltheorie DFT basierenden atomistischen Simulationsmethoden lassen sich Bildungsenergien und daraus Häufigkeiten aller denkbaren



1 Phasendiagramm von LaFeO_3 bei einer Temperatur der Sauerstoffatmosphäre von 1100 °C.



2 Konzentration x der atomaren Fehlstellendefekte V_{La} , V_{Fe} und V_{O} in LaFeO_3 im Stabilitätsbereich des Phasendiagramms von Abbildung 1.



3 Berechnung der elektronischen Eigenschaften defekthaltiger Materialien für Elektrolyse- und Brennstoffzellen.

Punktdefekttypen in beliebigen Verbindungen und Kristallstrukturen vorhersagen. Dabei werden neben der Temperatur die partiellen Gasdrücke der in der Verbindung vorliegenden Elementtypen berücksichtigt. Aussagen darüber, in welchem Bereich dieser Parameter die gewünschte Verbindung entsteht und ob Fremdphasen zu erwarten sind, können über das Phasendiagramm gewonnen werden, dessen Berechnung den Defektrechnungen vorausgeht. Über die Defektkonzentrationen sind schließlich die Stöchiometrieabweichungen innerhalb des Stabilitätsbereichs der Verbindung ermittelbar.

Im Rahmen der Fragestellungen zu Defekten in Anoden für Festoxid-Elektrolysezellen haben wir einen Simulations-Workflow entwickelt, der auf Kristalle beliebiger Struktur und Zusammensetzung anwendbar ist. Langjährige Erfahrung und Methodenkompetenz im Bereich atomistischer Simulationen in der Gruppe »Materialmodellierung« ermöglichen uns eine flexible Übertragung der Methodik auf andere Materialproblestellungen, bei denen Punktdefekte eine Rolle spielen.

Phasenstabilität und Defekte in LFO-Perowskiten

Das Phasendiagramm in Abbildung 1 zeigt den Stabilitätsbereich der Perowskit-Verbindung LaFeO_3 in Abhängigkeit von den chemischen Potenzialen ihrer Bestandteile Lanthan und Eisen. Diese sind auf die Werte ihrer strukturellen Grundzustände bezogen und können anschaulich als Energien der elementaren Reservoirs interpretiert werden, mit denen die Verbindung während ihrer Synthese im Gleichgewicht steht. Die reichhaltige Verfügbarkeit eines Elementtyps spiegelt sich in einem nahe bei Null liegenden Wert des chemischen Potenzials wider. Für Sauerstoff kann das chemische Potenzial durch den experimentell zugänglicheren Druckwert der Ofenatmosphäre bei einer Kalzinierung bei

1100 °C Umgebungstemperatur ausgedrückt werden. Um die Grenzlinien zu den Fremdphasen zu ermitteln, haben wir deren Bildungsenergien mittels DFT-Rechnungen bestimmt und zur Energie von LaFeO_3 in Beziehung gesetzt. An jedem Punkt innerhalb eines solchen Phasendiagramms können die Bildungsenergien atomarer Defekte berechnet werden. Daraus lassen sich schließlich zu einer gegebenen Temperatur die Häufigkeiten der Defekte abschätzen. Für LaFeO_3 ergibt sich beispielsweise unabhängig vom Atmosphärendruck eine stark erhöhte Tendenz zur leichteren Bildung von Leerstellen auf Eisen-Plätzen als auf Lanthan- oder Sauerstoff-Plätzen (siehe Abbildung 2). Diese Erkenntnis war für die Interpretation von Messergebnissen an synthetisierten LaFeO_3 -Proben unserer Projektpartner sehr hilfreich.

Die Konzentrationen der Defekte bestimmt die Stöchiometrie des Materials. Eine detaillierte Kenntnis darüber, wie diese von den experimentellen Herstellungsbedingungen abhängen, ist für die Entwicklung und Optimierung katalytisch aktiver Elektroden für Festoxid-Brennstoff- und Elektrolysezellen entscheidend. So beeinflussen die Zusammensetzung des Materials und das Vorliegen von Defekten die Ladungsstufen der Metallionen, deren Werte und Flexibilität für den Elektronenaustausch im Zellbetrieb entscheidend sind.

Dr. Daniel Mutter, Dr. Daniel Urban